

①

LATVIJAS REPUBLIKAS
PATENTU VALDE

⑪ LV 11330 B

⑤ Int.Cl. ⁶ C08J3/24
C08F20/06Latvijas patents uz izgudrojumu
1995.g. 30.marta Latvijas Republikas likums

⑫

Īsziņas

②① Pieteikuma numurs: P-93-977

②② Pieteikuma datums: 30.06.1993*

④① Pieteikuma publikācijas datums: 20.06.1996

④⑤ Patenta publikācijas datums: 20.12.1996

③① Prioritāte:

285,933	19.12.1988	US
285,940	19.12.1988	US

⑦③ Īpašnieks(i):
AMERICAN CYANAMID COMPANY;
One Cyanamid Plaza, Wayne, NJ 07470-8426,
US

⑦② Izgudrotājs(i):
Roger Edgar NEFF (US),
Joseph Jacinto PELLON (US),
Roderick Glyn RYLES (US)

⑦④ Pilnvarotais vai pārstāvis:
Vladimirs ANOHINS,
Aģentūra "TRIA ROBIT",
p/k 4, Rīga LV-1080, LV

⑤④ Virsraksts: **Augsti efektīvu polimēru flokulantu iegūšanas paņēmieni un ūdens atdalīšanas paņēmieni no suspendēto cieto daļiņu dispersijas**

⑤⑦ Kopsavilkums: Ūdenī šķīstošus sazarotus augstmolekulāros polimēros flokulantus, kuri ir spējīgi pilnībā parādīt savu potenciālu bez bīdes deformācijas, iegūst polimerizējot monomērus ar divkāršo saiti un sazarozošo līdzekli kinētiskās ķēdes pārnēsēja klātbūtnē. Polimērus var izmantot ūdens atdalīšanai no suspendēto cieto vielu dispersijām.

* pieteikums pieņemts ievērojot LR Ministru Padomes 1992. gada 28. februāra lēmumu Nr. 72 (PSRS pat. piet. Nr. 4742651, iesniegšanas datums 18.12.1989)

IZGUDROJUMA FORMULA

1. Ūdenī šķīstoša, sazarota katjonā polimērā flokulanta, kurš nav bijis pakļauts bīdes deformācijai un šķīdumā raksturojas ar viskozitāti ne zemāku kā 1,8 mPa, mērot ar Brukfilda viskozimetru ar VL-pāreju pie 25°C, pie polimēra koncentrācijas 0,1 masas % 1 M NaCl un 60 apgr./min., iegūšanas paņēmiens, kas a t š ķ i r a s ar to, ka veic viena vai vairāku katjonu ūdenī šķīstošo monomēru ar divkāršo saiti polimerizāciju, ar vismaz vienu sazarozošo līdzekli, ņemot 4-80 tā molu daļas uz miljonu, rēķinot uz monomēra sākotnējo saturu, vismaz viena kinētiskās ķēdes pārneseja klātbūtnē, tādā daudzumā, kurš ir pietiekams, lai sazarotajam polimērajam flokulantam veidotu šķīdības koeficientu lielāku par 30%.

2. Paņēmiens, saskaņā ar 1. punktu, kas a t š ķ i r a s ar to, ka polimērais flokulants ir polimērs, kuru iegūst no viena vai vairākiem monomēriem ar divkāršo saiti, kurus izvēlas no tādiem kā akrilamīds, metakrilamīds, N-alkilakrilamīds, N,N-dialkilakrilamīdi, N-vinilmetilacetamīds, N-vinilmetilformamīds, vinilacetāts, N-vinilpirolidons, N,N-dialkilaminoalkilakrilāti vai -metakrilāti un to ceturtējie sāļi vai sāļi ar skābēm, N,N-dialkilaminoalkilakrilamīdi vai -metakrilamīdi un to ceturtējie sāļi vai sāļi ar skābēm, vai dialkildimetilamonija sāļi ar skābēm.

3. Paņēmiens, saskaņā ar 1. punktu, kas a t š ķ i r a s ar to, ka polimērais flokulants ir polimērs, kuru veido akrilamīds kopā ar vismaz vienu katjono monomēru.

4. Ūdens atdalīšanas paņēmiens no suspendēto cieto daļiņu dispersijas, kas a t š ķ i r a s ar to, ka (a) dispersijai pieliek uz miljons dispersijas cieto vielu daļām 0,1-50000 daļas sazarotā, ūdenī šķīstošā, katjonā, polimērā flokulanta, kurš nav bijis pakļauts bīdes deformācijai un kuram šķīdumā viskozitāte ne zemāka kā 1,8 mPa, mērot ar Brukfilda viskozimetru ar VL-pāreju pie 25°C, pie polimēra koncentrācijas 0,1 masas % 1 M NaCl un 60 apgr./min., šķīdības koeficienta ap 30% un sazarozošā līdzekļa satura 4-80 molu daļas uz miljonu, rēķinot uz monomēra sākotnējo daudzumu, un (b) atūdeņo suspendēto cieto daļiņu dispersijas un polimērā flokulanta maisījumu.

5. Paņēmiens, saskaņā ar 2. punktu, kas a t š ķ i r a s ar to, ka polimērais flokulants ir polimērs, kuru veido viens vai vairāki monomēri ar divkāršo saiti, kurus izvēlas no tādiem kā akrilamīds, metakrilamīdi, N-alkilakrilamīdi, N,N-dialkilakrilamīdi, N-vinilmetilacetamīds, N-vinilmetilformamīds, vinilacetāts, N-vinilpirolidons, N,N-dialkilaminoalkilakrilāti vai -metakrilāti un to ceturtējie sāļi, vai sāļi ar skābēm, N,N-

dialkilaminoalkilakrilamīdi vai -metakrilamīdi un to ceturtējie sāļi vai sāļi ar skābēm, vai dialkildimetilamonija sāļi ar skābēm.

6. Ūdenī šķīstoša sazarota nejonu polimērā flokulanta, kurš nav bijis pakļauts bīdes deformācijai, kurā ietilpst vismaz viens nejonu monomērs ar divkāršo saiti un kurš satur sazarozošo līdzekli 4-80 molu daļas uz miljonu, rēķinot uz monomēra sākotnējo daudzumu, iegūšanas paņēmieni, kas a t š ķ i r a s ar to, ka vienu vai vairākus ūdenī šķīstošus nejonu monomērus ar divkāršo saiti polimerizē ar vismaz vienu sazarozošo līdzekli, ņemot 4-80 tā molu daļas uz miljonu, rēķinot uz monomēra sākotnējo daudzumu, vismaz viena kinētiskās ķēdes pārnēsēja klātbūtnē, tādā daudzumā, kurš ir pietiekams, lai sazarotajam polimērajam flokulantam šķīdumā veidotos vismaz 1,9 mPa liela viskozitāte, mērot ar Brukfilda viskozimetru ar VL-pāreju pie 25°C, pie polimēra koncentrācijas 0,1 masas % 1 M NaCl un 60 apgr./min..

7. Paņēmieni, saskaņā ar 6. punktu, kas a t š ķ i r a s ar to, ka polimērais flokulants ir polimērs, kurš veidojas no viena vai vairākiem nejonu monomēriem ar divkāršo saiti, kurus izvēlas no tādiem kā akrilamīds, metakrilamīdi, alkilakrilamīdi, N,N-dialkilakrilamīdi, N-vinilpirolidons vai to maisījumi.

8. Suspendēto cieto daļiņu dispersijas flokulācijas paņēmieni, kas a t š ķ i r a s ar to, ka (a) dispersijai pieliek 0,1-100 daļas uz miljonu ūdenī šķīstoša sazarotā, polimērā nejonu flokulanta, kurš nav bijis pakļauts bīdes deformācijai, kurā ietilpst vismaz viens nejonu monomērs ar divkāršo saiti, kurš satur sazarozošo līdzekli 4-80 daļas uz miljonu, rēķinot uz monomēra sākotnējo daudzumu, un kura viskozitāte šķīdumā ir vismaz 1,8 mPa, mērot ar Brukfilda viskozimetru ar VL-pāreju pie 25°C, pie polimēra koncentrācijas 0,1 masas % 1 M NaCl un 60 apgr./min. un (b) atūdeņo suspendēto cieto daļiņu dispersijas un polimērā flokulanta maisījumu.

9. Paņēmieni, saskaņā ar 4. vai 8. punktu, kas a t š ķ i r a s ar to, ka dispersija satur bioloģiski apstrādātas dūņas.

10. Ūdenī šķīstoša anjonā, sazarotā, polimērā flokulanta, kurš nav bijis pakļauts bīdes deformācijai un kuram šķīdumā viskozitāte ir vismaz 3 mPa, mērot ar Brukfilda viskozimetru ar VL-pāreju pie 25°C, pie polimēra koncentrācijas 0,1 masas % 1 M NaCl un 60 apgr./min., iegūšanas paņēmieni, kas a t š ķ i r a s ar to, ka vienu vai vairākus ūdenī šķīstošus anjonos polimērus ar divkāršo saiti polimerizē ar vismaz vienu sazarozošo līdzekli, ņemot 4-80 tā molu daļas uz miljonu, rēķinot uz monomēra sākotnējo saturu, vismaz viena kinētiskās ķēdes pārnēsēja klātbūtnē.

11. Paņēmiens, saskaņā ar 10. punktu, kas attiecas ar to, ka polimērais flokulants ir polimērs, kuru veido viens vai vairāki monomēri ar divkāāršo saiti, kurus izvēlas no tādiem, kā (met)akrīlskābes, sulfoalkil(met)akrīlskābes, sulfurēti stiroli, nepiesātinātas dikarbonskābes, sulfoalkil(met)akrilamīdi, norādīto skābju sāļi un tamlīdzīgi.

12. Paņēmiens, saskaņā ar 11. punktu, kas attiecas ar to, ka polimērais flokulants ir polimērs, kurš veidojas no viena vai vairākiem nejonu monomēriem, kurus izvēlas no tādiem kā akrilamīds, N-alkilakrilamīdi, N,N-dialkilakrilamīdi, metakrilamīdi, vinilacetāts, alkil(met)akrilāti, akrilnitrils, N-vinilmetilacetāmīds un N-vinilpirolidons.

13. Ūdens atdalīšanas paņēmiens no suspendēto cieto vielu dispersijas, kas attiecas ar to, ka (a) suspensijai pieliek uz miljona suspensijas cieto vielu daļām 0,1-50000 daļas ūdenī šķīstošā sazarotā anjonā polimērā flokulanta, kurš nav bijis pakļauts bīdes deformācijai un kuram šķīdumā viskozitāte ir vismaz 3 mPa, mērot ar Brukfilda viskozimetru ar VL-pāreju pie 25°C, pie polimēra koncentrācijas 0,1 masas % 1 M NaCl un 60 apgr./min., kurš satur 4-80 daļas sazarozošo līdzekli uz miljonu, rēķinot uz monomēra sākotnējo daudzumu, un (b) atūdeņo suspendēto cieto daļiņu dispersijas un anjonā polimērā flokulanta maisījumu.

14. Paņēmiens, saskaņā ar 13. punktu, kas attiecas ar to, ka polimērais flokulants ir anjonais polimērs, kuru iegūst no viena vai vairākiem monomēriem ar divkāāršo saiti, kurus izvēlas no tādiem kā (met)akrīlskābes, sulfoalkil(met)akrīlskābes, sulfurēti stiroli, nepiesātinātas dikarbonskābes, sulfoalkil(met)akrilamīdi, norādīto skābju sāļi un tamlīdzīgi.

15. Paņēmiens, saskaņā ar 13. punktu, kas attiecas ar to, ka polimērais flokulants ir anjonais polimērs, kuru iegūst no tādiem kā akrilamīds, N-alkilakrilamīdi, N,N-dialkilakrilamīdi, metakrilamīdi, vinilacetāts, alkil(met)akrilāti, akrilnitrils, N-vinilmetilacetāmīds un N-vinilpirolidons.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ФЛОККУЛЯНТОВ И СПОСОБЫ ОТДЕЛЕНИЯ ВОДЫ ОТ ДИСПЕРСИИ СУСПЕНДИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

Описание

Настоящее изобретение относится к неподвергавшимся сдвиговой деформации высокомолекулярным высокоразветвленным водорастворимым полимерам, более конкретно, к способу получения таких полимерных композиций и их применению в качестве флокулянтов.

Предпосылки создания изобретения

Осаждение в виде хлопьев (флоккуляции) является одной из форм разделения жидкой и твердой фаз, способствующих удалению мельчайших частиц из жидкости путем агломерации суспендированных частиц с увеличением их размеров, и она часто используется для придания отходящему потоку требуемой прозрачности. Флоккуляция может быть осуществлена с помощью химических средств, напр., добавлением флокулянта.

Синтетические органические полимерные флокулянты нашли применение в промышленности уже в 50-ых годах. Специалистами отмечено, что особо полезными в качестве флокулянтов являются высокомолекулярные полимеры, растворимые в воде. Специалистам известны многие водорастворимые высокомолекулярные полимерные флокулянты.

С некоторым успехом для обработки избыточного ила в качестве флокулянтов использовались линейные водорастворимые полимеры. Однако современный подход к охране окружающей среды, стоимость сжигания и транспортировки ила настоятельно требует улучшения эффективности обычных линейных флокулянтов и создания флокулянтов, обеспечивающих образования коагулята с большим содержанием твердых частиц.

Настоящим изобретением предлагается способ получения нового высокоразветвленного высокомолекулярного водорастворимого флокулянта применением полифункционального мономера, такого как: метиленбисакриламид, диметакрилат полиэтиленгликоля, винилакриламид и т. п. в качестве разветвляющего средства. Ранее описано несколько попыток получения высокомолекулярных разветвленных водорастворимых полимеров. В патенте США 4059522 на имя Zweigle описано применение разветвляющего средства с получением полностью сшитой системы, однако, полученные этим способом флокулянты в воде не растворимы, вследствие чего неэффективны. В патенте США 3698037 на имя Morgan и др. описаны разветвленные катионные гомополимеры, полученные введением полифункционального

разветвляющего средства при отсутствии регулирования молекулярного веса или переносчика кинетической цепи. Специалистам хорошо известно, что молекулярный вес таких катионных гомополимеров ограничен, но одновременно могут образоваться более высокомолекулярные полимеры при сополимеризации катионных мономеров с акриламидами. В вышеприведенных патентах ничего не сказано о молекулярном весе продуктов.

В патенте Франции 2589145 на имя Pech описан разветвленный сополимер, полученный полимеризацией в растворе в присутствии высокоактивного переносчика кинетической цепи. Однако, описанные в патенте полимеры имеют молекулярный вес менее 1 миллиона при вязкости раствора 2200–360 мПа при концентрации полимера 20%, что указывает на то, что на самом деле эти полимеры являются низкомолекулярными сополимерами. Обладающий самым низким молекулярным весом полимер настоящего изобретения имеет гораздо более высокий молекулярный вес (свыше 1 миллиона), о чем свидетельствует вязкость раствора полимера.

В прочих описаниях патентов приводятся способы применения сдвиговой деформации сшитых полимерных цепей с целью достижения необходимой растворимости в воде. В патенте США 4705640 на имя Whittaker описана сдвиговая деформация полимерного геля, нерастворимого в воде, с его физическим разрушением до такой степени, что он становится водорастворимым. Рекомендуемый способ разрушения относится к механическому типу при высокой степени воздействия разрушающего типа, к примеру, действием на разбавленные растворы полимера вращающихся со скоростью до 20000 об./мин лопастей. Разрушение, как заявлено, улучшает флокуляционную способность за счет повышения эффективной ионности полимера. Рост эффективной ионности характеризует количественно измерением роста ионности (РИ): $РИ = (ИПР - ИДР) / ИПР \times 100$, где ИПР — ионность после разрушения и ИДР — ионность до разрушения. Ионность может быть определена коллоидным титрованием, описанным в том же патенте, а также согласно патенту США 4720346 на имя Heshner и др., в котором описан способ флокуляции водных суспензий твердых веществ использованием полимерного материала в виде небольших частиц, а не в виде истинного раствора. В патенте на имя Heshner и др. указано также на необходимость подвергать сдвиговой деформации сшитый полимерный материал с тем, чтобы значение роста ионности полимера достигало 15–70%, поскольку полимеры со слишком низким значением РИ не дают должного выигрыша. Heshner с сотр. определяют сдвиговую деформацию как деформацию, создаваемую при аналитическом придании полимерам таких свойств как РИ с последующей

возможностью применения полимеров в данном изобретении. На стр. 11, строки 3–10 Heskер с сотр. также указывают на необходимость более высоких концентраций иногда более чем на 20% выше флокулянта для достижения оптимальной стабильности флокуляционного осадка по сравнению с обычными водорастворимыми линейными полимерами. Heskер указывает, что разветвленные сополимеры могут быть получены при использовании переносчиков кинетической цепи, таких как: изопропанол и меркаптоэтанол в сочетании со сшивающими средствами. Однако, никаких примеров не приводится, и кажется совсем невероятным, что Heskер открыты композиции, соответствующие композициям, заявленным настоящим изобретением, которые превосходят материалы Heskер'a и более просты в употреблении.

В патенте США 4759856 на имя Farrar на стр. 6, строки 1–6 также указано на необходимость подвергать сдвиговой деформации с целью превращения, сшитые полимеры (которые в противном случае следовало бы отклонить или для которых следует ожидать слабые флокулирующие свойства) в формы, обладающие очень хорошими флокулирующими свойствами. В патенте указана такая сдвиговая деформация, при которой полимер получает значение роста ионности по меньшей мере в 15%, предпочтительно по меньшей мере 30%, обычно по меньшей мере 50% в результате действия сдвиговой деформации с целью превращения в действенный полимерный флокулянт.

Нами неожиданно найдено, что высокомолекулярные высокоразветвленные водорастворимые полимерные флокулянты могут быть получены без использования сдвиговой деформации на повышенном уровне, и не зависят от значений роста ионности. Полимерные флокулянты, полученные способом настоящего изобретения, подвергают только минимальной сдвиговой деформации, достаточной лишь для того, чтобы вызвать сольбилизацию полимера при отсутствии или незначительном его разрушении. Кроме того неионные и катионные полимерные флокулянты настоящего изобретения имеют значения РИ в интервале от 0 до 70%, так что улучшенная эффективность этих полимеров не возрастает за счет повышения эффективности ионности, напротив они проявляют себя также хорошо при значениях ионности, охватываемых известным уровнем техники, а также и в отсутствии ионности. Полимерные флокулянты настоящего изобретения превосходят флокулянты известного уровня техники, создавая в кеке высокое содержание твердых веществ часто при более низких собственных концентрациях. Помимо этого полимерные флокулянты настоящего изобретения и их смеси более удобны и более дешевы в употреблении по

сравнению с флокулянтами известного уровня техники, требующими со стороны потребителя применения перед употреблением оборудования для создания сдвиговой деформации с целью достижения необходимого оптимального флокулирующего действия, что повышает время и стоимость операции.

Настоящее изобретение позволяет получать истинные водорастворимые высокоразветвленные высокомолекулярные полимеры, оказывающиеся особенно полезными в качестве химических флокулянтов. Полимеры настоящего изобретения получают применением разветвляющего средства в присутствии переносчика кинетической цепи с получением высокоразветвленного и водорастворимого продукта. Кроме того полимеры изобретения не требуют применения регулируемой сдвиговой деформации для достижения оптимальной эффективности, что служит снижению их стоимости. Настоящее изобретение, как найдено, особенно применимо в случае использования разветвленных сополимеров, включающих акриламид и по меньшей мере один анионный, катионный или неионный мономер с двойной связью.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В соответствии с настоящим изобретением получают не подвергавшийся сдвиговой деформации катионные водорастворимые разветвленные полимерные флокулянты, причем вязкость растворов полимерных флокулянтов по меньшей мере 1,8 мПа при измерении в вискозиметре Брукфилда с VL -- переходником при 25 °С, концентрации полимера 0,1% масс в 1 М NaCl, 60 об./мин, коэффициенте растворимости выше 30% и содержании разветвляющего средства 4–80 молярных частей на миллион в пересчете на начальное содержание мономера. Рекомендуются, чтобы катионные полимерные флокулянты имели коэффициент растворимости выше чем 40%, содержание разветвляющего средства составляло 80–20 молярных частей на миллион в пересчете на начальное содержание мономера и вязкость в растворе составляла по меньшей мере 2,4 мПа при измерении в вискозиметре Брукфилда с VL-переходником при 25°С, концентрации полимера 0,1% в 1 М NaCl и 60 об./мин. В описании настоящего изобретения, а также в сопутствующей формуле изобретения термин "не подвергавшийся сдвиговой деформации" не исключает обычного перемешивания, применяемого для диспергирования полимера. К примеру перемешивание с помощью магнитной мешалки, описанное ниже, не приводит к "подвергавшемуся сдвиговой деформации" полимеру, но полимер даже после 2-х часового перемешивания будет "не подвергавшимся сдвиговой деформации" полимером в объеме

притязаний изобретения.

Настоящим изобретением предлагается способ получения не подвергавшемуся сдвиговой деформации водорастворимого разветвленного полимерного флокулянта согласно вышеприведенному определению, заключающийся в полимеризации одного или нескольких анионных, неионных или катионных мономеров с двойной связью с по меньшей мере одним разветвляющим средством в качестве 4–80 молярных частей на миллион в пересчете на начальное содержание мономера в присутствии по меньшей мере одного переносчика кинетической цепи. При использовании катионного мономера передатчик кинетической цепи применяют в количестве, достаточном для придания получаемому флокулянту коэффициента растворимости выше 30%.

Рекомендуется, чтобы в таком способе разветвляющее средство добавлялось в количестве 80–20 молярных частей в пересчете на начальное содержание мономера. Разветвленный катионный полимерный флокулянт имеет коэффициент растворимости выше 40% и вязкость в растворе по меньшей мере 2,4 мПа при измерении в вискозиметре Брукфилда с VL-переходником при 25°C, концентрации полимера 0,1% масс, в 1 M NaCl, 60 об./мин при получении полимера использованием указанного рекомендуемого количества разветвляющего средства.

Настоящим изобретением также предлагаются неионные водорастворимые высокоразветвленные полимерные флокулянты, состоящие из одного или нескольких неионных мономеров с двойной связью, причем полимерные флокулянты вязкость в растворе по меньшей мере 1,9 мПа, предпочтительно по меньшей мере 2,4 мПа при измерении в вискозиметре Брукфилда с VL-переходником при 25°C, концентрации полимера 0,1% масс. в 1 M NaCl, 60 об./мин, содержании разветвляющего средства 4–80 молярных частей на миллион в пересчете на начальное содержание мономера, а также способ получения такого полимерного флокулянта.

Кроме того настоящим изобретением дается способ получения не подвергавшихся сдвиговой деформации водорастворимых разветвленных анионных полимерных флокулянтов согласно вышеприведенному определению, заключающийся в полимеризации одного или нескольких анионных мономеров с двойной связью с по меньшей мере одним разветвляющим средством в количестве 4–80 молярных частей на миллион в пересчете на начальное содержание мономера в присутствии по меньшей мере одного переносчика кинетической цепи.

Настоящим изобретением предлагаются способы флокуляции

дисперсией суспендированных твердых веществ, таких как необработанный осадок, заключающийся в: (а) добавлении к дисперсии не подвергавшегося сдвиговой деформации водорастворимого разветвленного полимерного анионного, катионного или неионного флокулянта в количестве 0,1–50000 частей на миллион и (b) обезвоживании дисперсии суспендированных твердых веществ и полимерного флокулянта.

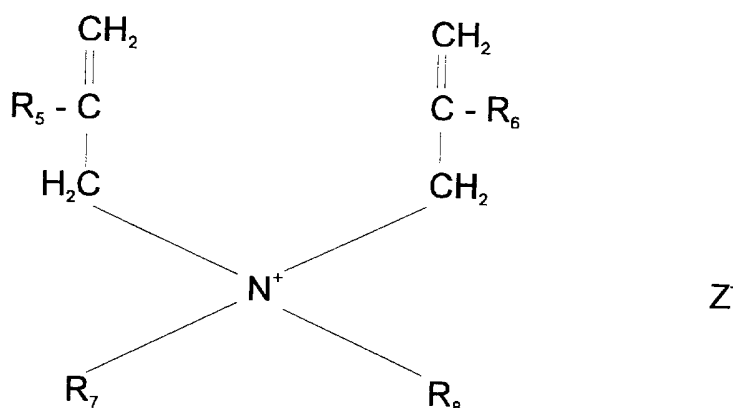
Подробное описание изобретения

Высокомолекулярные не подвергавшиеся сдвиговой деформации высокоразветвленные водорастворимые полимерные флокулянты получают полимеризацией анионных, катионных и/или неионных мономеров с двойной связью в чистом виде или с сомономерами в присутствии в оптимальных соотношениях разветвляющего средства и переносчика кинетической цепи.

Применяемые в настоящем изобретении катионные мономеры включают: диаллилдиметиламмонийхлорид, акрилоксиэтилтриметиламмонийхлорид, (мет)акрилаты N,N-диалкиламиноалкильных соединений, а также четвертичные соединения и их соли, такие как метилхлоридная соль N,N-диметиламиноэтилакрилата, мономеры типа N,N-диалкиламиноалкил (мет)акриламидов, их соли и четвертичные соединения, такие как: N,N-диалкиламиноэтилакриламиды, метакриламидопропилтриметиламмонийхлорид, 1–металкрилоил–4–иетилпиперазин и т. п. Катионные мономеры могут быть представлены следующими общими формулами:



где R₁ водород или метил, R₂ -- водород или низший C₁–C₄–алкил, R₃ и/или R₄ -- водород, C₁–C₁₂–алкил, арил или гидроксиэтил, R₂ и R₃ или R₂ и R₄ могут совместно образовать цикл с одним или несколькими гетероатомами, Z представляет сопряженное к кислоте основание, X — кислород или -NR₁ -, где R₁ принимает вышеуказанные значения, и A — C₁–C₁₂–алкилен, или



где R_5 и R_6 -- водород или метил, R_7 -- водород, C_1 – C_{12} –алкил или бензил и R_8 -- водород, C_1 – C_{12} –алкил, бензил или гидроксиэтил и Z принимает вышеуказанное значение.

Применимые в настоящем изобретении неионные мономеры, как правило, включают: акриламид, метакриламид, N-алкилакриламиды, такие как N-метилакриламид, N,N-диалкилакриламиды, такие как N,N-диметилакриламид, метилакрилат, метилметакрилат, акрилонитрил, N-вилиацетамид или –формаид, N-вилиацетат или винилпирролидон и т. п.

Анионные мономеры настоящего изобретения выбирают из анионных соединений, имеющих двойную связь. Как правило, эти соединения включают: (мет)акриловые кислоты, сульфоалкил(мет)–акриловые кислоты, сульфированные стиролы, ненасыщенные дикарбоновые кислоты, сульфоалкил(мет)акриламиды, соли перечисленных кислот и т. п.

Такие содержащие двойную связь мономеры могут быть также сополимеризованы с получением анионных, катионных или неионных сополимеров. Рекомендуется неионный мономер, такой как акриламид сополимеризовать с анионным, неионным или катионным сомономером с образованием сополимера. Катионные, анионные и/или неионные сополимеры, применимые в настоящем изобретении, включают 1–99 частей по массе, напр., акриламидного мономера и 99–1 часть по массе анионного, неионного или катионного сомономера. Рекомендуется, чтобы сополимер включал 10–99 частей по массе акриламидного мономера и 90–1 часть по массе анионного, неионного или катионного сомономера.

Полимеризацию мономера проводят в присутствии полифункционального разветвляющего средства с образованием разветвленного гомополимера или сополимера. Полифункциональное разветвляющее средство включает соединение с по меньшей мере двумя двойными связями, с двойной связью и реакционноспособной группой или двумя реакционноспособными группами. Полифункциональные разветвляющие

средства должны обладать по меньшей мере некоторой растворимостью в воде. Примеры таких соединений, содержащих по меньшей мере две двойные связи, включают: метиленбисакриламид, метиленбиометакриламид, диакрилат полиэтиленгликоля, диметакрилат полиэтиленгликоля, N-винилакриламид, дивинилбензол, триаллиламмониевые соли, N-метилаллилакриламид и т. п. Полифункциональные разветвляющие средства, содержащие по меньшей мере одну двойную связь и по меньшей мере одну реакционноспособную группу, включают: глицидилакрилат, акролеин, гидроксиметилакриламид, и т. п. Полифункциональные разветвляющие средства с по меньшей мере двумя реакционноспособными группами включают альдегиды, такие как глиоксаль, диэпоксипроизводные, эпихлоргидрин и т. п.

Разветвляющие средства следует применять в количестве, достаточном для гарантированного получения высокоразветвленного продукта. Рекомендуется количество разветвляющего средства составляет 4–80 молярных частей на миллион в пересчете на начальное содержание мономера, которые добавляют с целью вызвать достаточное разветвление полимерной цепи.

При осуществлении настоящего изобретения существенную роль играет добавление в оптимальной концентрации модифицирующего молекулярный вес переносчика кинетической цепи с целью регулирования строения и растворимости полимера. В отсутствие переносчика кинетической цепи введение разветвляющего средства даже в чрезвычайно малых количествах, напр. 5 частей на миллион может вызвать сшивание полимера и его нерастворимость в воде. Однако, настоящим изобретением получают растворимые высокоразветвленные сополимеры при использовании в оптимальных количествах переносчика кинетической цепи в сочетании с разветвляющим средством. Специалисту известны многие такие переносчики кинетической цепи, которые включают: спирты, меркаптаны, тиокислоты, фосфиты и сульфиты, такие как: изопропиловый спирт и гипофосфит натрия, но могут быть использованы и другие переносчики кинетической цепи.

Для получения высокоразветвленного водорастворимого продукта чрезвычайно важно применение переносчика кинетической цепи в оптимальной концентрации. При добавлении переносчика кинетической цепи в очень небольших количествах образуется нерастворимый полимерный продукт, а при избытке переносчика кинетической цепи образуется продукт со слишком низкой вязкостью в растворе, т. е. низким молекулярным весом.

В случае катионных полимеров оптимальное содержание переносчика кинетической цепи определяют измерением коэффициента растворимости. В

настоящем изобретении коэффициент растворимости определяется как общий мольный % катионности полимера, определенный способом связывания аниона (CEQ), напр. коллоидным титрованием, деленный на общую катионность, определенную аналитическим способом, не зависящим от связывания аниона, напр. с помощью ядерного магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии или химическим анализом, частное от деления умножают на 100. Катионность определяют измерением CEQ так, как описано в Journal of Chemical Education, т. 62, Т 7, стр. 627 — 629, июль 1985 г., при этом определяют катионность раствора с помощью коллоидного титрования с целью определения растворимости в воде. Применение переносчика кинетической цепи в концентрации, при которой коэффициент растворимости меньше 30%, приводит к нерастворимым продуктам. Только в случае использования оптимальных концентраций, обеспечивающих коэффициент растворимости выше 30%, полимеры обладают требуемыми показателями растворимости. Таким образом, растворимые катионные полимеры изобретения во всех случаях имеют минимальный коэффициент выше 30%, предпочтительно выше 40% и наиболее предпочтительно выше 50%. Многие полимеры имеют коэффициент растворимости выше 90%.

В случае неионных и анионных полимеров переносчик кинетической цепи добавляют в количестве, достаточном для получения полимеров с вязкостью в растворе соответственно по меньшей мере 1,9 мПа и по меньшей мере 3 кПа при измерении в вискозиметре Брукфилда с VL-переходником при 25°C, концентрации полимера 0,1% масс в 1 М NaCl, 60 об./мин, и в результате достигают требуемую вязкость.

Полимеризация на практике может быть осуществлена полимеризацией в геле или полимеризацией в эмульсии (суспензии). Оба способа хорошо известны специалистам.

Полимеризация в эмульсии включает приготовление двух фаз. Водная фаза содержит мономер—(ы), разветвляющее средство и переносчик кинетической цепи в растворе дионизированной воды, а также и другие хорошо известные специалистам добавки, такие как: стабилизаторы и регуляторы pH. Масляная фаза представляет собой нерастворимый в воде раствор поверхностно—активных веществ—(а) в углеводороде. Водную и масляную фазы затем смешивают и гомогенизируют в обычном оборудовании до получения частиц размером около 1 микрона и достижения необходимой вязкости всей массы. Затем эмульсию переносят в приемлемый сосуд, в котором эмульсию перемешивают и продувают около

тридцати минут азотом. Чтобы начать полимеризацию в раствор затем непрерывно добавляют инициатор полимеризации, такой как метабисульфит натрия. Температуру полимеризации повышают за счет собственного тепла до необходимого уровня и поддерживают на этом уровне путём охлаждения до момента, когда охлаждения больше не требуется. Конечный эмульсионный продукт охлаждают до 25°C.

По обычной методике полимеризации в геле мономер- (ы), разветвляющее средство и переносчик кинетической цепи, растворяют в деионизированной воде и устанавливают необходимое значение pH. Раствор помещают в полимеризационный сосуд и при температуре около 6°C раствор продувают азотом. Затем добавляют инициатор с повышением температуры за счет тепла полимеризации до максимального значения. После достижения максимальной температуры смесь помещают примерно на 8 часов в печь при 70°C. Полученный гель размельчают в гранулы в виде червяков, сушат на воздухе и размельчают в порошок.

Для стабилизации водной и масляной фаз могут быть использованы любые обычные добавки. Приемлемые добавки включают: сульфат аммония, этилендиаминотетрауксусную кислоту (динатриевую соль) и диэтилентриаминопентаацетат (пентанатриевая соль). См. Современную энциклопедию пластмасс / 88, МакГроу Хил, октябрь 1987, стр. 147-148.

Чтобы начать полимеризацию могут быть использованы любые известные инициаторы. Для настоящего изобретения приемлемы в качестве инициаторов азоби бутиронитрил, сульфит натрия, метабисульфит натрия, 2,2' - азобис (2-метил-2-амидино-

пропан) дихлоргидрат, персульфат аммония, гексагидрат железа(II)-аммонийсульфат и т. п. Для полимеризации содержащих двойную связь мономеров могут быть применены органические перекиси. В настоящем изобретении полезной оказывается гидроперекись трет-бутила. См. Современную энциклопедию пластмасс/88, МакГроу Хил, октябрь 1987, стр. 165–8.

Полученный в результате продукт представляет собой не подвергавшийся сдвиговой деформации высокомолекулярный высокоразветвленный водорастворимый анионный, катионный или неионный полимер, особенно применимый в качестве химического флокулянта и не требующий использования регулируемой сдвиговой деформации для достижения оптимальной эффективности.

Стадии флокуляции и обезвоживания настоящего изобретения с целью отделения воды от дисперсии суспендированных твердых веществ проводят добавлением к суспензии раствора не подвергавшегося сдвиговой деформации высокомолекулярного водорастворимого анионного, катионного или неионного полимерного флокулянта, после чего в обычном оборудовании для отделения воды отделяют воду от суспензии с получением кристально прозрачного отходящего потока.

Продукты настоящего изобретения применимы в самых различных операциях по разделению твердых веществ и жидкости с оптимизацией таких операций. Полимерные флокулянты могут быть применены для обезвоживания суспендированных твердых веществ и других промышленных осадков, для осушения целлюлозных суспензий, например, получаемых в производстве бумаги, а также для отстаивания различных неорганических суспензий.

Описание предпочтительных вариантов осуществления изобретения

Ниже следуют примеры, иллюстрирующие изобретение. Приведенные примеры ни в коей мере не предназначены для ограничения изобретения.

Примеры 1–9

Катионный акриламидный полимер получают полимеризацией эмульсии. Водную фазу готовят растворением 87 г продажного кристаллического мономера акриламида, 210,7 г 75%-го акрилоксиэтилтриметиламмоний-хлорида, 4,1 г сульфата аммония, 4,9 г 5%-ной этилендиаминотетрауксусной кислоты (динатриевая соль), 3,68 г 1,5%-го 2-пропанола в качестве переносчика кинетической цепи, 1 г 0,245%-го (10ч/млн) метиленбисакриламида в качестве разветвляющего средства (пример 5B) и 2,56 г гидроперекиси трет-бутила в качестве инициатора полимеризации в 189,3 г

деионизированной воды. Добавлением серной кислоты устанавливают pH 3,5 (+0,1).

Масляную фазу получают растворением в 173,4 г неимеющем запаха вазелиновом масле 12 г моноолеата сорбита.

Водную фазу и масляную фазу смешивают и гомогенизируют до получения частиц размером около 1 микрона.

Эмульсию переносят в трехгорлую круглодонную колбу на один литр, снабженную мешалкой, подводящей азот трубкой, линией подачи метабисульфита натрия (активатор) и термометром.

Затем эмульсию перемешивают, продувают азотом и устанавливают температуру 25°C ($\pm 1^\circ\text{C}$). После продувания азотом в течение 30 минут со скоростью 0,028 мл/мин добавляют 0,8%-ый раствор метабисульфита натрия (МБН). Полимеризация протекает с выделением тепла, и температуру регулируют ледяной водой. После того как необходимость в охлаждении для поддержания нужной температуры отпадает скорость прибавления 0,8%-го раствора МБН увеличивают и для поддержания необходимой температуры применяют обогревательную рубашку. Полное время полимеризации 4–5 часов. Полученный эмульсионный продукт затем охлаждают до 25°C. Опыт повторяют с изменением количества изопропилового спирта (ИПС) и метиленабисакриламида (МБА) по отношению к базовому мономеру. Определяют вязкость раствора и коэффициент растворимости, результаты определений приведены в нижеследующей Таблице 1. Вязкость раствора и коэффициент растворимости (SEQ %) определяют на основе приготовленных водных эмульсионных растворов. Водный 0,2%-ый раствор эмульсионного продукта получают диспергированием в литровом химическом стакане 1,7 г 34%-го эмульсионного продукта в 298 г деионизированной воды и 0,2 г деэмульгирующего поверхностно-активного вещества. Дисперсию перемешивают со скоростью 250 об./мин 2 часа на магнитной мешалке с помощью магнитного стержня длиной 6 см и диаметром 1 см. Затем раствор разбавляют до концентрации 0,1%, при которой определяют вязкость раствора и значение SEQ в отсутствии сдвиговой деформации.

Для сравнения также получают 0,1%-ый раствор, подвергнутый сдвиговой деформации. Полученный в отсутствии сдвиговой деформации 0,1%-ый раствор (разбавлением 0,2%-го раствора, см. выше) переносят в смеситель Уаринга на 30 унций (0,9л) с внутренним диаметром около 7 см и четырьмя вращающимися лопастями диаметром около 4 см, причем две лопасти направлены вверх под углом около 30°C, а две лопасти направлены вниз под углом 30°C. Толщина лопастей 1 мм, и они вращаются 2 часа со

скоростью 1100 об./мин. В течение этих двух часов действия сдвиговой деформации температуру раствора поддерживают при 25°C или ниже.

Вязкость раствора определяют после добавления в подвергавшийся или не подвергавшийся сдвиговой деформации 0,1%-ый раствор полимера (100 г) 5,84 г хлористого натрия и медленного перемешивания в течение 15 минут. Вязкость определяют в вискозиметре Брукфилда, модель LVT с VL-переходником при 25°C (0,1°C) и 60 об./мин.

Коэффициент растворимости (CEQ %) определяют измерением катионности раствора с помощью коллоидного титрования по методике, приведенной для определения CEQ в Journal of Chem. Ed. т. 62, N 7, июль 1985, стр. 627–629. Примененные композиции и полученные результаты приведены в Таблице 1.

ТАБЛИЦА 1. Растворимость и вязкость растворов катионных сополимеров акриламид/ Q-9

Пример	Q-9 %мол.	ИПС %	МБА		В.Р. мПа	CEQ %	CEQ(C) %	РИ %
			ч/млн (масс.)	ч/млн (мол.)				
1A*	40	0	5	3,9	1,81	18,0	76,8	76,6
1B*	40	0	10	7,8	1,71	16,0	66,0	75,8
1C*	40	0	20	15,6	1,55	16,2	69,0	76,5
1D*	40	0	30	23,4	1,39	11,8	42,9	72,5
1E*	40	0	50	39,0	1,41	6,5	25,6	97,0
1F*	40	0	100	78,0	1,26	4,1	12,6	67,5
2A*	40	0,125	20	15,6	1,49	13,7	56,1	75,6
2B*	40	0,25	20	15,6	1,78	29,5	96,9	69,6
3A*	40	0,5	0	0	3,67	85,6	94,3	9,2
3A	40	0,5	5	3,9	1,98	79,9	98,5	18,9
3B	40	0,5	10	7,8	3,53	66,4	97,0	31,5
3C	40	0,5	15	11,7	2,75	54,6	92,2	40,8
3D	40	0,5	25	19,5	1,80	30,6	93,7	67,3
4A*	40	1,0	0	0	2,94	90,0	93,7	3,9
4A	40	1,0	5	3,9	3,19	84,1	92,5	8,4
4B	40	1,0	10	7,8	3,34	87,1	94,0	7,3
4C	40	1,0	15	11,7	2,71	53,7	95,2	4,4
4D	40	1,0	25	19,5	1,92	31,5	94,0	62,5
4B*	40	1,0	50	39,0	1,48	16,3	76,5	78,7

5A*	40	1,5	0	0	2,12	95,8	97,0	1,2
5A	40	1,5	5	3,9	2,76	93,4	94,6	1,3
5B	40	1,5	10	7,8	2,74	91,6	95,2	3,8
5C	40	1,5	20	15,4	3,01	92,8	94,3	1,6
5B*	40	1,5	50	39,0	1,74	27,0	90,4	70,1
5C*	40	1,5	100	78,0	1,46	14,1	72,9	80,7
6A*	40	2,0	0	0	2,24	97,5	98,8	1,3
6A	40	2,0	5	3,9	2,36	97,6	97,6	0
6D	40	2,0	10	7,8	2,45	92,8	94,3	1,6
6C	40	2,0	15	11,7	2,44	96,4	97,3	0,9
6D	40	2,0	25	19,5	2,50	97,6	97,6	0
6E	40	2,0	50	39,0	2,81	92,8	94,3	1,6
7A	40	4,0	25	19,5	1,90	96,9	97,6	0,7
7B	40	4,0	50	39,0	2,18	92,7	94,6	2,0
7C	40	4,0	100	78,0	1,92	54,0	95,5	43,5
8A*	20	0	10	6,2	2,01	21,4	73,8	71,0
8B*	20	0	25	15,5	1,43	10,3	37,3	72,4
8A	20	1,5	10	6,2	2,69	79,8	83,2	4,1
8B	20	1,5	25	15,5	3,20	65,0	70,7	19,4
9A*	60	0	10	9,4	1,89	15,5	79,1	80,4
9B*	60	0	25	23,5	2,46	8,8	62,2	85,9
9A	60	1,5	10	9,4	2,49	83,5	88,3	5,4
9B	60	1,5	25	23,5	2,46	82,7	85,3	3,0

* -- Контрольный образец

(C) — подвергнутый сдвиговой деформации раствор полимера

Q-9 -- акрилоксиэтилтриметиламмонийхлорид

ИПС — изопропиловый спирт (переносчик кинетической цепи)

МБА — метиленбисакриламид (разветвляющее средство)

В. Р. — вязкость раствора

РИ — /SEQ(C) -- SEQ/:SEQ(C)

ч/млн(масс.) — части на миллион по массе

ч/млн(мол.) — части на миллион в молях

Из Таблицы 1 видно, какой огромный выигрышный эффект на растворимость в растворе катионного разветвленного сополимера оказывает добавление переносчика кинетической цепи при получении сополимера с введением бифункционального мономера в полимерную цепь. Наблюдаемая катионность (SEQ) является непосредственной мерой растворимости

сополимера. Растворимые сополимеры имеют коэффициент выше 30%, сополимеры, у которых коэффициент растворимости ниже 30%, нерастворимы. Вязкость в растворе является мерой молекулярного веса сополимера, и она показывает, что все растворимые сополимеры имеют очень высокие молекулярные веса, превышающие 1 миллион.

Пример 1 ясно показывает, что введение даже очень небольших количеств (5 ч/млн (масс.) разветвляющего средства является причиной нерастворимости сополимера в отсутствие переносчика кинетической цепи. Однако, растворимые высокоразветвленные продукты с высоким молекулярным весом могут быть легко получены при добавлении в оптимальных количествах переносчика кинетической цепи (ИПС).

Примеры 2А и 2В показывают, что полимеры, выпадающие из объема настоящего изобретения, образуют при использовании методик, рекомендуемых применение небольших количеств переносчика кинетической цепи.

Необходимо отметить, что использование сдвиговой деформации не влияет существенно на растворимость полимеров при оптимальной концентрации переносчика кинетической цепи (см. напр., образцы 4А, 4В, 5А, 5В, 5С, 6А, 6В, 6С, 6Д, 6Е, 7А, 7Б, 8А, 9А и 9В). Однако, данные для $SEQ(C)$ из Таблицы 1 согласуются с известным утверждением о том, что сдвиговая деформация может превратить нерастворимые полимеры в растворимые, о чем шла речь выше. Необходимо отметить, что в Таблице 1 $PI = [SEQ(C) - SEQ]:SEQ(C)$ и является мерой роста ионности. Полимеры с высоким значением PI не обязательно не растворимы, как утверждалось ранее, т. е. PI не являются мерой растворимости, а являются просто мерой ионности, выявленной в ходе наложения сдвиговой деформации. Полученные в соответствии с настоящим изобретением полимеры имеют PI в широком интервале значений, но их растворимость не является функцией значений PI . Такие полимеры, как представленные образцами 6А и 6Е, имеют $PI = 0$, а их коэффициент растворимости равен 97,6%.

Опыты 10, 11

Разветвленные полимеры получают по методике примера 1 за исключением того, что в качестве разветвляющего средства вместо МБА применяют диметакрилат полиэтиленгликоля ($MW=600$). Определены вязкости в растворе и растворимости подвергавшихся и не подвергавшихся сдвиговой деформации полимеров и полученные результаты приведены в ниже-следующей Таблице 2.

Таблица 2
Вязкости растворов и растворимости сополимеров Q9-АМД(40:60)
полученных при участии ДМАПЭГ

Пример	ИПА %	ДМАПЭГ		В. Р. мПа	CEQ %	CEQ(C) %	РИ %
		ч/млн (масс.)	ч/млн (мол.)				
10	1,5	49,4	7,8	2,93	76,5	89,5	14,5
11	1,5	132,4	19,5	1,88	45,0	90,4	50,2

АМД — акриламид

См. примечание к Таблице 1

Таблица 2 показывает, что не подвергавшиеся сдвиговой деформации высокоразветвленные высокомолекулярные полимеры в соответствии с настоящим изобретением могут быть получены и при использовании альтернативных разветвляющих средств.

Пример 12

Катионный акриламидный сополимер получают полимеризацией в геле (сухой порошок). В 412,33 г деионизированной воды растворяют 89,98 г акриламида, 218,2 г 75%-го акрилоксиэтилтриметиламмонийхлорида, 0,2 г 10%-го диэтилентриаминпентаацетата (пентанатриевая соль), 15 г адициновой кислоты, 1,1 мл 20%-ной серной кислоты, 2,54 г 1%-го гипофосфита натрия (100 ч/млн на мономер) и 1 г 0,254%-го метиленбисакриламида. Приготовленный раствор мономера помещают в полимеризационный сосуд на одну кварту (0,95 л), снабженную трубкой для продувания азотом, термометром и отверстием и для подачи активатора. Раствор продувают 30 минут азотом при температуре 6°C (1°C). После продувания добавляют 10 мл 2%-го дихлоргидрата 2,2-азобис(2-метил-2-амидинопропана), 0,8 мл 0,25%-го персульфата аммония и 0,8 мл 0,25%-го гексагидрата железо(II)аммонийсульфата (активаторы). После загустевания мономерного раствора трубку для продувания азота поднимают в верхнюю часть полимеризационного сосуда. Температура смеси повышается за счет тепла полимеризации до максимального уровня (теплоизолирующий контейнер), после чего сосуд помещают на 8 часов в нагретую до 70°C печь. Полученный вязкий гель размельчают в виде червячков до размера 1/8 дюйма (0,33 см), сушат 2 часа на воздухе при 65°C и затем размельчают в порошок с размером частиц 9–20 меш. Растворимости и вязкости в растворе определяют по методике примера 1, полученные результаты приведены в нижеследующей Таблице 3.

Q-9АМД (40:60), сополимеризация в геле

Пример	ГИП ч/млн	МБА		В. Р. мПа	CEQ %	CEQ(C) %	РИ %
		ч/млн (масс.)	ч/млн (мол.)				
12A*	0	5	3.9	(i)	-	-	-
12B*	0	25	19.5	(i)	-	-	-
12C*	75	25	19.5	(i)	-	-	-
12A	100	5	3.9	2.83	84.6	87.7	1.2
12B	100	10	7.8	2.88	87.0	92.5	1.1
12C	100	25	19.5	2.98	86.8	89.8	1.1

* -- контрольный образец

ГИП — гипофосфит натрия

ч/млн(мол.) — части на миллион в молях

(i) -- не растворим

Из Таблицы 3 видно, что настоящее изобретение может быть использовано для получения в геле не подвергавшихся сдвиговой деформации растворимых высокоразветвленных высокомолекулярных сополимеров и что может быть использован любой переносчик кинетической цепи, если только он применяется в оптимальной концентрации.

Примеры 13–17

Испытаны различные полимерные продукты в качестве средств для отделения воды от необработанного (сырого) осадка при нескольких различных дозировках с целью получения в кеке оптимального содержания твердых веществ. В химическом стакане на 400 мл смешивают заданные количества 2%—го раствора сополимера в воде с 200 г необработанного осадка и перемешивают с помощью трехлопастной турбинной мешалки 3 минуты при 750 об./мин. Выпавший хлопьями осадок оставляют на 3 минуты для свободного обезвоживания в трубке размером 8 см, содержащей фильтрующую среду. Затем поверх кека помещают еще один кусок фильтрующей среды и применением поршневого пресса в общей сложности на 6 минут создают давление по следующему графику: 0,1 мин при 10 psi (0,7 ат), 0,1–2 мин при 20 psi (1,4 ат), 2–3 мин при 30 psi (2,1 ат) и 3–6 мин при 40 psi (2,8 ат). Кек отделяют от фильтрующей среды, взвешивают, сушат 16 часов при 95 °C, перевзвешивают и определяют процентное содержание в кеке твердых веществ. С целью сравнения получены также подвергавшиеся сдвиговой

деформации полимеры, которые испытаны в качестве средств для отделения воды от необработанного осадка. Подвергавшиеся сдвиговой деформации полимеры получают действием в смесителе Сильверсона 12Р сдвиговой деформации на 0,1% масс. растворы различных не подвергавшихся сдвиговой деформации полимеров. Смеситель Сильверсона имеет квадратное отверстие, создающий высокую сдвиговую деформацию экран и ротор диаметром 3 мм, вращающийся со скоростью 3000 об./мин в течение 15 минут. Для поддержания температуры раствора в пределах 22°C в ходе всех 15 минут наложения сдвиговой деформации используют охлаждающую баню. Такой способ наложения сдвиговой деформации является типичным для известного уровня техники и описан в Европейском патенте 0201237 на стр. 11, строки 17–19. Полученные результаты приведены в нижеследующей Таблице 4.

Из Таблицы 4 ясно видно, что полимеры настоящего изобретения устойчиво дают кеки с более высоким содержанием твердых веществ по сравнению полимерами прототипов и действуют при значительно низких дозировках нежели подвергавшиеся сдвиговой деформации нерастворимые разветвленные полимеры. Более того, хотя и подтверждено, что сдвиговая деформация повышает эффективность нерастворимых полимеров, тем не менее их действие уступает действию неподвергавшихся сдвиговой деформации сополимеров изобретения. Другое преимущество сополимеров настоящего изобретения заключается в образовании кека с высоким содержанием твердых веществ в широком интервале применяемых дозировок сополимера.

Примеры 18–21

Воспроизведена методика примера 13 с применением осадков различного типа. В примерах 18 и 19 применяют альтернативный способ смешивания. Вместо использования трехлопастной турбинной мешалки полимер и необработанный осадок встряхивают в сосуде на 1 кварту (0,95 л) в течение 3 минут и при 45 об./мин. Определяют процентное содержание веществ в кеке, полученные результаты приведены в нижеследующей Таблице 5.

И в этом случае полимеры настоящего изобретения превосходят нерастворимые разветвленные полимеры и подвергавшиеся сдвиговой деформации полимеры при более низких дозировках. Как очевидно, способ смешивания не оказывает существенного влияния на эффективность полимерных флокулянтов настоящего изобретения.

Таблица 4. Обезвоживание осадка (Гринвин, СТ 1°/2°)

Пример	13A	13B	13C(S)	14A	14B	14C(S)	15A	15B(S)	16(m)*	16(p)*
Предыдущий пример	5B	1B*	1B*(S)	1C	1C*	1C*(S)	1*	1*(S)		
Материал										
АМД, %	60	60	60	60	60	60	60	60	-	-
Q-96:	40	40	40	40	40	40	40	40	-	-
ИПС, %	1,5	0	0	1,5	0	0	0	0	-	-
МБА, ч/млн(масс)	10	10	10	20	20	20	100	100	-	-
ч/млн(мол)	7,8	7,8	7,8	15,6	15,6	15,6	78,0	78,0	-	-
Свойства										
В. Р., мПа	2,74	1,71	-	3,01	1,55	-	1,26	-	-	-
В. Р. (S) мПа	-	-	1,70	-	-	1,62	-	1,31	-	-
CEQ, %	*91,6	18,0	-	92,8	16,2	-	4,1	-	-	-
CEQ(S), %	-	-	19,6	-	-	14,5	-	39,0	-	-

Твердые вещества									
кека, %									
6.7, Lb/ton	28,6			27,9				23,2	20,0
7.8, Lb/ton	30,3			29,2				28,4	22,9
9.0, Lb/ton	30,6			30,3				28,4	31,0
10.1, Lb/ton	30,7	A	A	31,1	A	A		21,1	25,2
11.2 Lb/ton	29,0	A	A	27,9	A	A			
15,6 Lb/ton		A	27,4		A	28,0			
17,9 Lb/ton		22,8	29,9		A	29,0			
20,1 Lb/ton		25,7	29,7		A	29,4			
22,3 Lb/ton		28,8	30,8		21,8	32,0			
24,6 Lb/ton					-	29,6			
26,8 Lb/ton					28,8				

Предыдущий									
пример									
31 Lb/ton				28,5	X	X	X		
35,7 Lb/ton				28,3		A	A		
120,7 Lb/ton						22,1	27,1		
136,8 Lb/ton						27,1	29,0		

(S) -- подвергавшийся сдвиговой деформации полимер
* -- контрольный образец, 16 (m) и 17 (p) представляются собой не применяемые для настоящих целей полиакриламиды
АМД — акриламид
Q-9 -- акрилоксиэтилтриметалламонийхлорид
ИПС — изопропиловый спирт
МБА — метилбензакриламид
В. Р. — вязкость раствора
Lb/ton — фунты истинного полимера на тонну сухого осадка (1 фунт = 0,45 кг)
А — не образуют кека

ТАБЛИЦА 5.

Обезвоживание осадка (Станфорд, СТ 1°/2°), влияние перемешивания

Пример	Предыдущий пример	Перемешивание	ИПС, %	МБА		Твердые вещества кека, 0%					
				ч/млн (масс)	ч/млн (мол)	6,2**	8,2**	12,4**	16,4**	24,6**	32,8**
18A	5B	T	1,5	10	7,8	23,9	24,4	25,5	25,1	25,4	23,8
18B	1B*	T	0	10	7,8	A	21,6	21,8	—	24,7	21,6
18C(S)	1B*(S)	T	0	10	7,8	A	22,0	24,1	23,6	24,1	22,8
19A	5C	T	1,5	20	15,6	22,9	24,9	—	24,6	26,5	26,3
19B	1C*	T	0	20	15,6		A	—	20,0	24,6	22,8
19C(S)	1C*(S)	T	0	20	15,6		A	—	21,9	24,4	21,6
20A	5B	Tг	1,5	10	7,8		24,5	25,7	27,4	25,8	27,6
20B	1B*	Tг	0	10	7,8		A	24,9	24,4	25,6	19,5
20C(S)	1B*(S)	Tг	0	10	7,8		A	24,3	23,6	25,3	21,9
21A	5C	Tг	1,5	20	15,6		24,9	25,8	28,2	24,7	25,4
21B	1C*	Tг	0	20	15,6		A	21,5	23,3	25,2	24,9
21C(S)	1C*(S)	Tг	0	20	15,6		A	23,4	23,7	25,2	24,0

* — контрольный образец, ** — дозировка в фунтах истинного полимера на тонну сухого осадка (1 фунт = 0,45 г)

T — перемешивание с помощью поршня

Tг — перемешивание с помощью лопастной турбинной мешалки

A — кека не образуется

ТАБЛИЦА 6. Обезвоживание осадка (1°/2°) влияние катионности

Пример	Предыдущий пример	ИПС, %	МБА		Q-9 мол. %	Оса-док	Твердые вещества кека, %			
			ч/млн (масс)	ч/млн (мол)			11,11**	16,67**	22,22**	23,33***
22A	8B	1,5	25	15,5	20	st	21,4	21,2	22,3	22,0
22B	8B*	0	25	15,5	20	st	A	-	21,0	21,7
22C	8B*(S)	0	25	15,5	20	st	A	-	22,1	23,3

Пример	Предыдущий пример	ИПС, %	МБА		Q-9 мол. %	Оса-док	Твердые вещества кека, %			
			ч/млн (масс)	ч/млн (мол)			6,3**	7,4**	8,4**	9,5**
23A	9A	1,5	10	9,4	60	-	27,2	29,8	30,0	31,0
23B	9A*	0	10	9,4	60	-				
23(S)	9A*(S)	0	10	9,4	60	-				

* -- контрольный образец

** — дозировка в фунтах истинного полимера на тонну сухого осадка (1 фунт = 0,45 кг)

st -- осадок Стемфорд, СТ

— — осадок Гринич, СТ

A — кека не образует

(S) -- подвергавшийся сдвиговой деформации

ТАБЛИЦА 7.

Обезвоживание осадка (Станфорд, СТ 1°/2°), влияние разветвляющего средства

Пример	Предыдущий пример	ИПС, %	Разветвляющее средство		Твердые вещества кека, %									
			ч/млн (мас)	ч/млн (мол)	Тип	6,4**	8,6**	10,8*	12,9**	15,1*	17,2**	21,5*	25,8*	30,2**
24*	2А*	0,125	20	15,6	МБА				24,4	—	—	27,2	28,1	25,0
25*	2В*	0,25	20	15,6	МБА		25,5	—	27,0			27,1		
26	5С	1,5	20	15,6	МБА	27,7	29,6	29,5	28,8	27,5				
27	4С	1,0	15	11,7	МБА	26,1	28,1	29,6	31,1	28,0	27,4			
28	4В	1,0	10	7,8	МБА	28,6	27,8	27,8	27,8	27,9	26,5			
29	10	1,5	49,4	7,8	ДМАПЭГ		28,5	30,4	27,9 э	29,8	28,8			
10	11	1,5	123,4	19,5	ДМАПЭГ		27,0	—	29,9	—	29,2	29,2	28,0	

* —сравнительный пример

** — дозировка в фунтах истинного полимера на тонну сухого осадка (1 фунт = 0,45 кг)

МБА — метиленисакриламид

ДМАПЭГ — диметакрилат полиэтиленгликоля

ТАБЛИЦА 8. Обезвоживание осадка (Станфорд, СТ 1°/2°)

Пример	Предыду- щий пример	ИПС, %	МБА	Твердые вещества кека, %											
			ч/млн (масс)	ч/млн (мол)	12,2*	15,2*	13,3*	21,3*	24,4*	27,4*	30,5*	36,6*	42,7*	48,8*	62,0*
31A	3B	0,5	10	7,8	A		31,7	32,8	32,9						
31B	3C	0,5	15	11,7	A		31,7	-	34,4	34,1	35,4				
31C	3D	0,5	25	19,5			A	-	33,9	32,2	32,1				
32A	4A	1,0	5	3,9	A	-	31,2	33,0	31,0	-	29,6				
32B	4B	1,0	10	7,8	A	-	31,6	33,2	30,4						
32C	4C	1,0	15	11,7					A	32,5	3,2	34,8	34,9	33,3	
32D	4D	1,0	25	19,5					30,8	-	34,9	32,6	32,7		
33	5B	1,5	10	7,8	31,9	31,3	32,3	32,3	31,3		31,6				
34A	6B	2,0	10	7,8					30,8	-					
34B	6D	2,0	15	11,7	29,1	-	30,0	-	29,1	29,7					
34C	6C	2,0	25	19,5	28,9	-	31,2	-	29,8	29,5					
34D	6E	2,0	30	39,0	A	-	29,8	-	27,3	26,5					
					17,8*	22,3*	26,7*	31,2*	35,6*	44,5*					
35A	7A	4,0	25	19,5	29,0	30,1	32,8	30,4							
35B	7B	4,0	50	39,0	30,9	-	31,4	31,8	32,0						
35C	7C	4,0	100	78,0	A	29,2	30,8	33,8	34,5	32,7					

* -- дозировка в фунтах истинного полимера на тонну сухого осадка (1 фунт = 0,45 кг)

A — кека не образуется

Примеры 22 и 23

Воспроизведена методика примера 13 с изменением значений катионности и применением осадков двух типов. Полученные результаты приведены в нижеследующей Таблице 6.

Не подвергавшийся сдвиговой деформации разветвленный растворимый сополимер настоящего изобретения превосходит как нерастворимые, так и подвергавшиеся сдвиговой деформации сополимеры, с образованием кека с более высоким процентным содержанием твердых веществ при более низких дозировках.

Примеры 24-30

Воспроизведена методика примера 13, но с изменением концентрации и типа разветвляющего средства. Полученные результаты приведены в нижеследующей Таблице 7.

Из Таблицы 7 легко видеть улучшение обезвоживающее действие настоящего изобретения и при использовании альтернативного разветвляющего средства. Полученный кек содержит большее количество твердых при использовании более низких дозировок.

Примеры 31-35

Воспроизведена методика примера 13 с применением различных концентраций ИПС и МБА. Полученные результаты приведены в нижеследующей Таблице 8.

Пример 36

С целью сравнения приведен анализ обладающего самым низким молекулярным весом сополимер настоящего изобретения с определением вязкости в массе при низкой концентрации и низкомолекулярных разветвленных сополимеров по патенту Франции 2589145 (Pech). Полученные результаты приведены в нижеследующей Таблице 9.

ТАБЛИЦА 9. Вязкость полимера в массе

Пример 7C

Пример	Преды- дущий пример	Q-9 мол. %	ИПС, %	МБА		Конц. полиме- ра, %	Вязкость в массе ¹ , мПа
				ч/млн (масс)	ч/млн (мол)		
36A	7C	40	4,0	100	78,0	1,00	1,168
36B	7C	40	4,0	100	78,0	1,66	2,240
36C	7C	40	4,0	100	78,0	2,32	5,570

¹ Вискозиметр Брукфилда (N2 веретенный) 30 об/ мин, 25°C

Полимеры настоящего изобретения имеют гораздо более высокий молекулярный вес по сравнению с полимерами, описанными в патенте Ресч'a, обладающими вязкостью 2200–3600 мПа при концентрации 20% масс.

Полимеры настоящего изобретения имеют вязкость 5570 при значительно более низкой концентрации (2,3% масс.), т. е. молекулярный вес этих полимеров гораздо выше.

Для сравнения по методике примера 13 получены подвергавшиеся и не подвергавшиеся сдвиговой деформации полимерные флокулянты, обладающие по существу одинаковыми растворимостями и вязкостными показателями. Подвергавшийся сдвиговой деформации полимерный раствор (37B*) получают в смесителе Сильверсона действием сдвиговой деформации в течение 60 минут при 5 000 об./мин. Обезвоживание проводят способом встряхивания образцов осадков (Гринвии, СТ. 1°/2°). Характеристики раствора полимера и результаты обезвоживания приведены в нижеследующей Таблице 10.

Выход в Таблице 10 является мерой выхода сухого осадка после обработки на ленточном прессе. Оценка кека представляет собой качественную характеристику физических свойств кека, где оценка 5 соответствует самому худшему варианту, т. е. как очень липок и с трудом отделяется от материала фильтр-пресса, что приводит к загрязнению фильтра. Оценка 0 соответствует наилучшему варианту, при котором как легко отделяется от материала пресса, остающегося чистым без остаточных частиц осадка.

Из Таблицы 10 видно, что хотя подвергавшийся сдвиговой деформации полимер, обладающий одинаковой растворимостью и вязкостными показателями с полимером настоящего изобретения, дает при одинаковых дозировках как с одним и тем же процентным содержанием твердых веществ, выход осадка и качественные показатели кека не сравнимы. Высокий выход сухого осадка желателен с экономической точки зрения, а неналипающий, легко удаляемый кек желателен с точки зрения простоты очистки фильтра, следовательно и продления срока его службы. В примерах 37A и 37B представлены полимеры, имеющие одинаковые вязкостные показатели в растворе с подвергавшемся сдвиговой деформации полимером (37B*), причем полимер примера 37A имеет несколько более низкое значение CEQ%, а полимер примера 37B имеет несколько более высокое значение CEQ. Также видно, что сдвиговая деформация не приводит к заметному повышению вязкости полимера. Образец примера 37B* подвергают сдвиговой деформации в течение часа при 5000 об./мин, что соответствует обычной практике известного уровня техники. Как уже указывалось, эта дорогостоящая и отнимающая время стадия не является необходимой для полимерных флокулянтов настоящего изобретения, которые получают в готовом к употреблению виде.

ТАБЛИЦА 10.

Свойства и способность обезживать осадок подвергавшихся и не подвергавшихся сдвиговой деформации сополимеров Q-9-АМД (40:60)

При- мер	Предьду- -щий пример	ИПС, %	МБА	В.Р. мПа	SEQ %	Дози- ровка фунт/т	Кака твердые вещест- ва, %	Выход, %	Оцен ка кека
		ч/млн (масс)		ч/млн (мол)					
37A*	1B*	0	10	7,8	1,71	16,0	31,9	A	A
							39,8	14,6	93,6
							47,8	23,1	90,6
37B*	1B*(3)	0	10	7,8	1,88	45,8	27,9	25,2	84,9
							31,9	24,5	96,2
							35,8	26,3	88,0
37A	3B	0,5	25	19,5	1,80	30,6	27,9	24,2	92,2
							31,9	23,8	91,2
							35,8	25,6	98,4
37B	7C	4,0	10	78,0	1,92	54,0	27,9	24,4	96,2
							31,9	26,4	99,0
							35,8	24,7	95,2

ИПС — изопропиловый спирт (переносчик кинетической цепи),

МБА — метиленисакриламид (разветвляющее вещество),

** — дозировка в фунтах истинного полимера на тонну сухого осадка (1 фунт = 0,45 кг), A — кека не образует, Q-9 --

акрилоксиэтилтриметиламмонийхлорид, В. Р. — вязкость раствора, ч/млн (масс) — частиц на миллион по массе,

* — контрольный образец, ч/млн (мол) — части на миллион в молях

Примеры 38–40

Разветвленные гомополимеры акриламида получают в присутствии переносчика кинетической цепи способом эмульсионной полимеризации, описанным в примере 1. Для сравнения также получают подвергавшиеся и не подвергавшиеся сдвиговой деформации гомополимеры акриламида без добавления переносчика кинетической цепи. Сдвиговую деформацию продолжают 15 минут при 3000 об./мин. Получаемые полимеры затем испытывают в качестве флокулянтов на примере осаждения окиси кремния. Методика осаждения окиси кремния заключается в обработке водной смеси 150 г окиси кремния (–200 меш), диспергированных в одном литре воды с 0,027 фунта/г (0,0123 кг/т) полимера. Полученные результаты и информация о составе приведены в нижеследующей Таблице 11.

Таблица 11

Флокуляция окиси кремния с помощью гомополиакриламида

Пример	ИПС%	МБА		В. Р. мПа	Скорость осаждения см/сек
		ч/млн (масс)	ч/млн (мол.)		
38	1.0	7.5	3.5	3.28	0.618
38A*	0	7.5	3.5	1.85	0.452
38A(S)*	0	7.5	3.5	1.66	N.F.
39	1.0	15	7.0	2.88	0.511
39A*	0	15	7.0	1.55	0.382
39A(S)*	0	15	7.0	1.51	N.F.
40	1.0	25	11.5	2.02	0.470
40A*	0	25	11.5	1.29	N.F.
40A(S)*	0	25	11.5	1.28	N.F.

* — Контрольный образец

(S) -- Подвергавшийся сдвиговой деформации полимер

В. Р. — Вязкость раствора

ИПС — Изопропиловый спирт

МБА — Метиленбисакриламид

N.F. -- Хлопья не образуются.

Как можно видеть из приведенной Таблицы 11, не подвергавшийся сдвиговой деформации гомополиакриламид настоящего изобретения обладает характеристиками, перечисленными в прилагаемой формуле изобретения, и превосходит гомополиакриламиды, полученные без добавки переносчика кинетической цепи. Обращаем внимание на то, что подвергавшиеся сдвиговой

деформации гомополиакриламиды не пригодны для флокуляции окиси кремния.

Примеры 41–43

Полимеризацией в эмульсии по методике примера 1 получены в присутствии переносчика кинетической цепи различные разветвленные катионные сополимеры акриламида. Для сравнения катионные сополимеры акриламида получены и без переносчика кинетической цепи. Полученные результаты приведены в нижеследующей Таблице 12.

Таблица 12

Получение разветвленных катионных сополимеров

Пример	Катион- ный мономер	Мол. %	ИПС %	МБА		В. Р. мПа
				ч/млн (масс.)	ч/млн (мол.)	
41	A	40	1.5	25	25.4	2.10
41*	A	40	0	25	25.4	1.80
42	B	10	1.5	25	14.2	2.24
42*	B	10	0	25	14.2	1.45
43	C	10	1.5	25	13.0	2.17
43*	C	10	0	25	13.0	1.50

Из Таблицы 12 видно, что могут быть получены и другие сополимеры с показателями, определенными в прилагаемой формуле изобретения.

Пример 44

Полимеризацией в эмульсии по методике примера 1 получают в присутствии переносчика кинетической цепи разветвленный катионный гомополимер соли диметиламиноакрилатметилхлорида. Для сравнения также получены без участия переносчика кинетической цепи подвергавшиеся и не подвергавшиеся сдвиговой деформации разветвленные гомополимеры акрилоксиэтилтриметиламмонийхлорида (0–9). Сдвиговую деформацию осуществляют в течении 15 минут при 3000 об./мин. По вышеприведенной методике проводят обезвоживание осадка. Полученные результаты, а также данные по составу приведены в нижеследующей Таблице 13.

ТАБЛИЦА 13.

Обезвоживание необработанного осадка (Гринвич, СТ *)
с помощью гомополимеров Q-9

При- мер	ИПС, %	МБА	Р. В. мПа	СЕQ, %	Дози- ровка фунты/т	Выход , %	Твер- дые вещес- т-ва кека, %
		ч/млн (масс)	ч/млн (мол)				
44	1,0	35	44,1	2,0	39.1	21,9	84,3
						25,5	89,0
						29,2	98,0
						32,8	93,2
44*	0	25	31,5	1,84	26,5	21,9	A
						25,5	A
						29,2	81,0
						32,8	89,7
44(S)*	0	25	31,5	-	-	21,9	85,9
						25,5	86,1
						29,2	81,6
						32,8	95,2

* -- Контрольный образец

фунты/т — фунты истинного полимера на тонну сухого необработанного осадка
(1 фунт = 0,45 кг)

A — Твердого кека не образуется

(S) -- Подвергавшийся сдвиговой деформации полимер

Из вышеприведенной Таблицы 13 видно, что катионные гомополимеры Q-9 имеют показатели, определенные в прилагаемой формуле изобретения, и обладают лучшей общей флокулирующей способностью по сравнению с подвергавшимися и не подвергавшимися сдвиговой деформации гомополимерами 0-9, полученными без добавления переносчика кинетической цепи.

Примеры 45–47

По методике примера 44 также получены гомополимеры из: 45) метакрилокситриметиламмонийхлорида, 46) метакриламидопропилтри-метиламмонийметасульфата и 47) диаллилдиметиламмонийхлорида. В результате получены высокомолекулярные разветвленные водорастворимые полимеры.

Примеры 48–51

По методике примера 28 неионные разветвленные водорастворимые высокомолекулярные гомополимеры получены из: 48) N-метилакриламида, 49) N,N-диметилакриламида, 50) N-винилпирролидона и 51) N-винилметил-

ацетамида. Во всех случаях получены прекрасные результаты.

Примеры 52–55

По методике примера 1, но при замене акриламида 52) N-метилакриламидом и 53) N-винилметилформамидом получены аналогичные сополимеры.

Вышецитированные патенты и публикации введены в данное описание в виде ссылок.

В свете вышеприведенного описания для специалиста очевидны многие видоизменения настоящего изобретения. Например, в качестве разветвляющего средства вместо метиленбисакриламида может быть использовано любое полуфункциональное мономерное соединение, в том числе: глицидилакрилат, диальдегиды, такие как глиоксаль и т. п. Вместо изопропилового спирта может быть использован широкий спектр переносчиков кинетической цепи, таких как: гипофосфит натрия, меркаптаны, сульфиты и т. п.

Примеры мономеров могут включать любые имеющие двойную связь акриловые или виниловые мономеры. Примеры других применимых мономеров включают: акрилат натрия, 2-акриламидометилпропансульфонат, винилацетат и т. п. Также возможны видоизменения способов полимеризации и обезвоживания.

Все такие очевидные модификации охватываются всем объемом прилагаемой формулы изобретения.

Пример 46

Получение высокомолекулярного разветвленного растворимого диметиламинометилполиакриламида и его четвертичного производного

К 378 частям базового полиакриламида примера 39 добавляют к смеси не имеющего запаха парафинового растворителя (106 частей) и моноолета сорбита (9 частей). Затем при температуре 30°C и перемешивании в течении 0,5 часа прибавляют предварительно полученную смесь 60%-го водного диметиламина (39 частей) и 37%-го водного формальдегида. Затем для завершения реакции смесь нагревают 204 часа при 40°C. После этого прибавляют 5,2%-ый нитрат гуанидина (30 частей) с получением диметиламинометилованного полиакриламида с содержанием твердого полимера 22,7% и значением CEQ выше 30%.

В выдерживающий давление реактор в течение 2-х часов к 238 частям вышеописанного диметиламинометилованного полиакриламида добавляют метилхлорид (54 части), после чего смесь нагревают 3 часа при 38°C до полного завершения образования четвертичного соединения. Полученное четвертичное производное диметиламинометилованного полиакриламида имеет значение CEQ выше 30%.

Высокомолекулярные высоразветвленные растворимые диметиламинометилированные полиакриламиды и их четвертичные производные являются флокулянтами и обезвоживающими добавками.

Примеры 57–59

Полимеризацией в эмульсии получают анионный сополимер аммонийакрилат–акриламид. Родную фазу получают растворением в 107 г деионизированной воды 291,1 г продажного мономерного акриламида (50%), 64 г акриловой кислоты, 2,1 г изопропилового спирта в качестве переносчика кинетической цепи, 1,5 г 0,209%-го метиленбисакриламида в качестве разветвляющего средства, 0,6 г динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты в качестве хелатного средства и 1,3 г 20%-го гидроперекиси трет–бутила в качестве инициатора полимеризации. Добавлением 4,49 г гидроксида аммония устанавливают рН 6,5.

Масляную фазу получают растворением в 178,5 г не обладающем запахом парафиновом масле 17,5 г моноолеата сорбита.

Водную и масляную фазы смешивают и гомогенизируют до образования частиц размером около микрона.

Затем эмульсию в литровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, трубкой для продувания азотом, линией подачи метабисульфита натрия (активатор) и термометром.

Эмульсию перемешивают, продувают азотом и устанавливают температуру 25°C (1°C). После продувания в течение 30 минут со скоростью 0,028 мл/мин прибавляют 0,8%-ый раствор метабисульфита натрия (МБН). Полимеризация протекает с выделением тепла, и температуру реакции регулируют охлаждением ледяной водой. Когда потребность в охлаждении отпадает, скорость прибавления 0,8%-го раствора МБН увеличивают и для поддержания температуры используют нагревательную оболочку. Вся полимеризация протекает в течение 4–5 часов. Полученный эмульсионный продукт затем охлаждают до 25°C. Опыт повторяют с изменением количества изопропилового спирта (ИПС) и метиленбисакриламида (МБ) по отношению к базовому мономеру. Определяют вязкость раствора, полученные результаты приведены в нижеследующей Таблице 14. Вязкость раствора определяют для приготовленного эмульсионного раствора. Водный 0,2%-ый раствор эмульсионного продукта получают диспергированием 1,7 г 34%-го эмульсионного продукта в литровом химическом стакане, содержащим 298 г деионизированной воды и 0,2 г разбивающего поверхностно–активного вещества. Дисперсию перемешивают со скоростью 250 об./мин на магнитной мешалке с помощью магнитного стержня длиной 6 см и диаметром 1 см. Затем

раствор разбавляют водой до концентрации 0,1%.

Для сравнения также получают 0,1%–ый подвергавшийся сдвиговой деформации раствор. Неподегавшийся сдвиговой деформации 0,1%–ый раствор, полученный из 0,2%–го раствора (см. выше) переносят в стеклянный сосуд смесителя Уаринга на 30 унций (0,9 л) с внутренним диаметром около 7 см и четырьмя вращающимися лопастями диаметром около 4 см, причем 2 лопасти направлены под углом 30° вниз, а 2 лопасти направлены под углом 30° вверх. Толщина лопастей 1 мм, и они вращаются со скоростью 12100 об./мин в течение двух часов. В течение всего двухчасового периода действия сдвиговой деформации температуру раствора поддерживают при 25°C или ниже.

Определяют вязкость раствора, приготовленного добавлением 5,84 г хлористого натрия к 100 г 0,1%–го подвергавшегося и не подвергавшегося сдвиговой деформации раствора полимера и медленным перемешиванием 15 минут. Затем определяют вязкость в вискозиметре Брукфилда модель LVT с VL-переходником при 25°C (1°C) и 60 об./мин.

Затем испытывают анионный сополимер на способность осаждать глину по следующей методике. В литровом градуированном цилиндре 2 часа вымачивают 20 г глины (каолинит) в 800 г деионизированной воды. По вышеприведенной методике получают 0,2%–ый истинный раствор сополимера натрийакрилат–акриламид. В 300 г деионизированной воды диспергируют 1 г 0,2%–го водного раствора полимера и затем смешивают с 800 г суспензии глины с помощью перфорированного поршня при возвратно–поступательном движении поршня в течении четырех секунд. Отмечают время, необходимое для опускания поверхности раздела флокулированной глины от отметки 1000 мл градуированного цилиндра до отметки 600 мл (14,1 см).

Скорость осаждения (см/сек) рассчитывают делением расстояния осаждения (14,1 см) на зарегистрированное время. Полученные результаты, а также данные по составу приведены в нижеследующей Таблице 14.

Таблица 14

Флокуляция глины с помощью сополимера аммоний–акрилат–акриламид					
Пример	МБА	ИПС %	В. Р. мПа	В. Р. (С) мПа	Скорость осаждения, см/сек
	ч/млн (масс.)	ч/млн (мол.)			Без сдв. Со сдв.

57A	15	6.9	0	2.39	2.92	0.147	0.290
57B	15	6.9	1.0	3.09	—	0.979	—
57C	15	6.9	1.5	4.21	—	1.240	—
58A*	25	11.6	0	1.95	2.11	0.130	0.160
58B*	25	11.6	1.0	2.14	—	0.376	—
58B	25	11.6	1.5	3.55	—	0.691	—
59A*	50	23.2	0	1.64	1.51	0.112	0.111
59B*	50	23.2	1.0	1.53	—	0.152	—
59C*	50	23.2	1.5	1.91	—	0.224	—

МБА — метиленбисакриламид

ч/млн(масс) — части на миллион по массе

ИПС — изопропанол

В. Р. — вязкость раствора

(С) — подвергавшийся сдвиговой деформации

* — контрольный образец

ч/млн.(мол) — части на миллион в молях

Из Таблицы 14 видно, что растворимые анионные высокоразветвленные сополимеры флокулянты могут быть получены без применения громоздкого и дорогостоящего оборудования для создания сдвиговой деформации. Более того, из Таблицы четко следует, что не подвергавшиеся сдвиговой деформации анионные высокоразветвленные сополимерные флокулянты настоящего изобретения превосходят подвергавшиеся сдвиговой деформации анионные полимеры известного уровня техники, ускоряя осаждение суспендированных твердых веществ при более низких дозировках.

Примеры 60–68

Воспроизведена методика примера 57 с заменой аммонийакрилата другими мономерами: 60) акриловая кислота, 61) метакриловая кислота, 62) натрийсульфоэтилметакрилат, 63) натрийметакрилат, 64) итаконовая кислота, 65) натрийитаконат, 66) натриевая соль 2-акриламидо-2-метилпропан сульфоната, 67) натриевая соль сульфопропилакрилата и 68) смесь натрийакрилата с акриловой кислотой применяют в качестве анионных мономеров. Полученные не подвергавшиеся сдвиговой деформации водорастворимые разветвленные анионные полимерные флокулянты, аналогичны флокулянтам примера 57.

Примеры 69–74

Воспроизведена методика примера 57 с заменой акриламида различными неионными мономерами. Используют следующие неионные мономеры: 69) 0 метакриламид, 70) N-винилметакриламид, 71) N-

винилтемилформамид, 72) винилацетат, 73) N-винилпирролидон и 74) смесь акриламида с метакриламидом. Получены не подвергавшиеся сдвиговой деформации водорастворимые разветвленные анионные полимерные флокулянты, аналогичные флокулянтам примера 57.

Примеры 75–77

Воспроизведена методика примера 57 с применением ионных мономеров. Используют следующие анионные мономеры: 75) натрийакрилат, 76) акриловая кислота и 77) смесь натрийакрилата с акриловой кислотой. Получены не подвергавшиеся сдвиговой деформации водорастворимые разветвленные анионные гомополимерные флокулянты с отличной стабильностью.

Примеры 78–84

Воспроизведена методика примера 57 с варьированием разветвляющего средства. Вместо метиленбисакриламида используют следующие соединения: 78) метиленбисметакриламид, 79) диакрилат полиэтиленгликоля, 80) димеакрилат полиэтиленгликоля, 81) N-винилакриламид, 82) глицидилакрилат, 83) глиоксаль и 84) акролеин. Получены не подвергавшиеся сдвиговой деформации водорастворимые разветвленные анионные полимерные флокулянты, аналогичные флокулянтам примера 57.

Пример 85

Воспроизведена методика примера 57 с применением в качестве переносчика кинетической цепи вместо изопропилового спирта гипофосфита натрия. Получен не подвергавшийся сдвиговой деформации водорастворимый разветвленный полимерный анионный флокулянт.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения не подвергавшегося сдвиговой деформации водорастворимого разветвленного катионного полимерного флокулянта, характеризующегося вязкостью в растворе по меньшей мере 1,9 мПа при измерении в вискозиметре Брукфилда с переходником при 25°C, концентрации полимера 0,1% масс. в 1 М NaCl и 60 об./мин, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что осуществляют полимеризацию одного или нескольких катионных водорастворимых мономеров с двойной связью, с по меньшей мере одним разветвляющим средством в количестве 4–80 молярных частей на миллион в пересчете на начальное содержание мономера в присутствии по меньшей мере одного переносчика кинетической цепи в количестве, достаточном для придания разветвленному полимерному флокулянту коэффициента растворимости выше 30%.

2. Способ по п. 1, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что полимерный флокулянт представляет собой полимер, полученный из одного или нескольких мономеров с двойной связью, выбранных из: акриламида, метакриламида, N-алкилакриламида, N,N-диакриламида, N-винилметаилацетамида, N-винилметилформамида, винилацетата, N-винилпирролидона, N,N-диакриламиноалкилакрилатов или –метакрилатов и их четвертичных солей или солей с кислотами, N,N-диалкиламиноалкилакриламидов или –метакриламидов и их четвертичных солей или солей с кислотами или диалкилдиметиламмониевых солей с кислотами.

3. Способ по п. 1, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что полимерный флокулянт представляет собой полимер, образованный акриламидом в сочетании с по меньшей мере одним катионным мономером.

4. Способ отделения воды от дисперсии суспендированных твердых веществ, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что осуществляют (а) добавление к дисперсии 0,1–50000 частей на миллион частей твердых веществ дисперсии, не подвергавшегося сдвиговой деформации разветвленного водорастворимого катионного полимерного флокулянта, имеющего вязкость в растворе по меньшей мере 1,8 мПа при измерении в вискозиметре Брукфилда с МД-переходником при 25°C, концентрации полимера 0,1% масс. в 1 М NaCl и 60 об./мин, коэффициент растворимости около 30% и содержание разветвляющего средства 4–80 молярных частей на миллион в пересчете на начальное количество мономера, и (в) обезвоживание смеси дисперсии суспендированных твердых веществ и полимерного флокулянта.

5. Способ по п. 2, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что полимерный

флоккулянт представляет собой полимер, образованный одним или несколькими мономерами с двойной связью, выбранными из: акриламида, метакриламидов, N-алкилакриламидов, N,N-диалкилакриламидов, N-винилметаилацетамида, N-винилметилформамида, винилацетата, N-винилпирролидона, N,N-диакрил-аминоалкилакрилатов или –метакрилатов и их четвертичных солей или солей с кислотами, N,N-диалкиламиноалкилакриламидов или –метакриламидов и их четвертичных солей или солей с кислотами или диаллидиметиламмониевых солей с кислотами.

6. Способ получения не подвергавшегося сдвиговой деформации водорастворимого разветвленного неионного полимерного флоккулянта, включающего по меньшей мере один неионный мономер с двойной связью и содержащего разветвляющего средства в количестве 4–80 молярных частей на миллион в пересчете на начальное количество мономера, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что осуществляют полимеризацию одного, или более водорастворимого, неионного мономера с двойной связью и по меньшей мере одноразветвляющего средства в количестве от 4 до 80 молярных частей на миллион в пересчете на начальное количество мономера в присутствии по меньшей мере одного переносчика кинетической цепи и количестве, достаточном для придания разветвленному полимерному флоккулянту вязкости в растворе по меньшей мере 1,9 мПа при измерении в вискозиметре Брукфилда с VL-переходником при 25°C, концентрации полимера 0,1% масс. в 1 М NaCl и 60 об./мин.

7. Способ по п. 6, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что полимерный флоккулянт представляет собой полимер, образованный одним или несколькими неионными мономерами с двойной связью, выбранными из: акриламида, метакриламидов, алкилакриламидов, N,N-диалкилакриламидов, N-винилпирролидона или их смесей.

8. Способ флокуляции дисперсии суспендированных твердых веществ, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что осуществляет (а) добавление к дисперсии 0,1–100 частей на миллион не подвергавшегося сдвиговой деформации водорастворимого разветвленного полимерного неионного флоккулянта, включающего по меньшей мере один неионный мономер с двойной связью и содержащего разветвляющее средство в количестве 4–80 частей на миллион в пересчете на начальное количество мономера, имеет вязкость в растворе по меньшей мере 1,8 мПа при измерении в вискозиметре Брукфилда с VL-переходником при 25°C, концентрации полимера 0,1% масс. в 1 М NaCl и 60 об./мин. и (в) обезвоживание смеси дисперсии суспендированных твердых

веществ и полимерного флокулянта.

9. Способ по п. 4 или 18, отличающийся тем, что дисперсия биологически обработанный ил.

10. Способ получения не подвергавшегося сдвиговой деформации водорастворимого анионного разветвленного полимерного флокулянта, имеющего вязкость в растворе по меньшей мере 3 мПа при измерении в вискозиметре Брукфилда с VL-переходником при 25°C, концентрации полимера 0,1% масс. в 1 М NaCl и 60 об./мин, отличающийся тем, что осуществляют полимеризацию одного или нескольких водорастворимых анионных мономеров с двойной связью с по меньшей мере одним разветвляющим средством в количестве 4–80 молярных частей на миллион в пересчете на начальное содержание мономера, в присутствии по меньшей мере одного переносчика кинетической цепи.

11. Способ по п. 10, отличающийся тем, что полимерный флокулянт представляет собой полимер, образованный одним или несколькими мономерами с двойной связью, выбранными из: (мет)–акриловых кислот, сульфоалкил(мет)акриловых кислот, сульфированных стиролов, ненасыщенных дикарбоновых кислот, сульфоалкил(мет)акриламидов, солей указанных кислот и т. п.

12. Способ по п. 11, отличающийся тем, что полимерный флокулянт представляет собой полимер, образованный одним или несколькими неионными мономерами, выбранными из: акриламида, N-алкилакриламидов, N,N-диалкилакриламидов, метакриламидов, винилацетатов, алкил(мет)акрилатов, акрилонитрила, N-виниметилацетамида и N-винилпирролидона.

13. Способ отделения воды от дисперсии суспендированных твердых веществ, отличающийся тем, что осуществляется (а) добавление к суспензии 0,1–50000 частей на миллион частей твердых веществ суспензии не подвергавшегося сдвиговой деформации водорастворимого разветвленного анионного полимерного флокулянта, имеющего вязкость в растворе по меньшей мере 3 мПа при измерении в вискозиметре Брукфилда с VL-переходником при 25°C, концентрации полимера 0,1% масс. и 1 М NaCl и 60 об./мин и содержащего разветвляющее средство в количестве 4–80 частей на миллион в пересчете на начальное количество мономера, и (в) обезвоживание смеси дисперсии суспендированных твердых веществ и анионного полимерного флокулянта.

14. Способ по п. 13, отличающийся тем, что полимерный флокулянт представляет собой анионный полимер, полученный из одного или

нескольких мономеров с двойной связью, выбранных из: (мет)акриловых кислот, сульфоалкил(мет)акриловых кислот, сульфированных стиролов, ненасыщенных дикарбоновых кислот, сульфоалкил(мет)акриламидов, солей указанных кислот и т. п.

15. Способ по п. 13, отличающийся тем, что полимерный флокулянт представляет собой анионный полимер, полученный из: акриламида, N-алкилакриламидов, N,N-диалкилакриламидов, метакриламидов, винилацетатов, алкил(мет)акрилатов, акрилонитрила, N-винилметилацетамида и N-винилпирролидона.

РЕФЕРАТ

Водорастворимые разветвленные высокомолекулярные полимерные флокулянты, способные проявить полностью свой потенциал без сдвиговой деформации, получают полимеризацией мономеров с двойной связью и разветвляющего средства в присутствии переносчика кинетической цепи. Полимеры применимы для отделения воды от дисперсий суспендированных твердых веществ.