



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU UTLAGGNINGSSKRIFT

89245

U (17) Patenttiyhdistys
Patent publicat 10 00 1993

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

B 01D 21/01, C 02F 1/52, G 01N 33/44

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	861723
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	24.04.86
(24) Alkupäivä - Löpdag	24.04.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	26.10.86
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.05.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
25.04.85 GB 8510496 P	03.07.85 GB 8516869 P

(71) Hakija - Sökande

1. Allied Colloids Limited, P.O. Box 38, Low Moor, Bradford, West Yorkshire BD12 0JZ,
United Kingdom, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Field, John Rodney, 2 Leyburn Avenue, Hipperholme, Halifax, West Yorkshire,
United Kingdom, (GB)
2. Farrar, David, 13 Greenfield Lane, Idle, Bradford, West Yorkshire, United Kingdom, (GB)
3. Flesher, Peter, "Little Beck", Beck Lane, Bingley, West Yorkshire, United Kingdom, (GB)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä polyelektrolyytin analysoimiseksi
Förfarande för analysering av en polyelektrolyt

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 3021269 (204-154), US A 3235490 (210-52),
CA 94:49437c

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Polyelektrolyytin ioniarvon X mittaus leikkauksen jälkeen esimerkiksi siipisekoittimella, ja/tai polyelektrolyytin ioniarvon Y mittaus ennen leikkausta, ja erityisesti arvojen X ja Y välinen ero antaa hyödyllisen viitteen polyelektrolyytin verkkoutumisasteesta ja sitä voidaan siten käyttää polyelektrolyytin valmistuksen valvontaan, esimerkiksi kuivausolosuhteiden valvontaan tai polyelektrolyytin varastoinnin tai käytön valvontaan, esimerkiksi sen sopivuuden tai annostelun valvontaan flokkulointiprosessissa.

Mätning av jonvärdet X hos en polyelektrolyt efter skärning med t.ex. ett roterande bland, och/eller mätning av jonvärdet Y hos en polyelektrolyt före skärning, och speciellt skillnaden mellan värdena X och Y ger en användbar indikation på polyelektrolytens grad av förnätning och den kan användas för styrning av polyelektrolytframställningen, t.ex. torkningsförhållandena eller lagringen eller användningen av polyelektrolyten, t.ex. dess lämplighet eller doseringsmängden i en flokkuleringsprocess.

Menetelmä polyelektrolyytin analysoimiseksi

Polyelektrolyyttejä käytetään vesiliuoksena tai -dispersiona eri systeemeissä, joissa polymeerin ominaisuu-
5 suudet tuottavat jonkin toivottavan vaikutuksen. Ominaisuu-
suudet johtuvat yleensä ioniryhmien ja muiden systeemin
komponenttien välisistä vuorovaikutuksista, joten on pys-
tyttävä analysoimaan polymeeri ioniryhmiensä suhteen,
jotta pystytään määrittämään sen koostumus ja aktiivi-
10 suus.

Polyelektrolyytit ovat yleensä kopolymeerejä, jotka on valmistettu kopolymeroituvista monomeereistä, esimerkiksi ionisesta monomeerista ja ionittomasta komono-
meerista. Vaikka polyelektrolyyttien tuotantoprosessin
15 lähtöaineitten suhteelliset määrät tunnetaan, ei ole eri-
syistä mahdollista tarkkaan ennustaa polyelektrolyytin
lopullista ioniaktiivisuutta. Yksi syy on se, että monomeeriväkevyys voi vaihdella eräkohtaisesti. Toinen syy on
se, että toinen monomeereista voi suhteellisesti todennä-
20 köisemmin pysyä polymeroitumattomana. Vielä yksi syy on
se, että kemiallista hajoamista voi esiintyä monomeereis-
sä ennen polymeroitumista tai sen aikana, tai polymeeri-
molekyylien ryhmissä polymeroinnin aikana tai varastoin-
nin aikana. Esimerkiksi esterit hydrolysoituvat helposti.

25 Julkaisussa GB 1 579 007 kationisten höytelöinti-
aineitten kationiset ryhmät määritetään käyttämällä anio-
nista pinta-aktiivista ainetta värin läsnäollessa. Saatua
arvoa on verrattu teoreettiseen arvoon, joka on laskettu
polymerointireaktoriin syötettyjen lähtöaineitten määrän
30 perusteella. Eron teoreettisten ja mitattujen arvojen vä-
lillä sanotaan liittyvän eri monomeeriyksikköjen jakautu-
misen säännöllisyyteen pitkin kutakin polymeeriketjua.

On tunnettua, että vesiliukoisten tai vedessä tur-
poavien polymeerien tuotannon aikana voi esiintyä ketjun
35 haarautumista tai muuta verkkoutumista johtuen joko har-

kitusti lisätyistä aineista tai polymeroinnin lähtöseok-
sessä läsnä olleista epäpuhtauksista. Tätä voi ilmetä po-
lymeroinnin aikana, kuivauksen aikana (jos polymeeri ote-
taan käyttöön kuivassa muodossa) tai varastoinnin aikana.

5 Olisi toivottavaa pystyä määrittämään tarkka ket-
jun haarautumisen tai verkkoutumisen määrä polymeerin
asianmukaisen valvonnan varmistamiseksi sen valmistuksen,
varastoinnin tai käytön aikana. Valitettavasti ei ole
ollut olemassa yksinkertaista menetelmää, jolla tämä voi-
10 daan tehdä.

 Nyt on havaittu, että tärkeä syy siihen, miksi mi-
tattu polyelektrolyytin ioniaktiivisuus voi erota teo-
reettisesta aktiivisuudesta, on se, että polymeerimole-
kyylit voivat haarautua tai verkkoutua reaktiossa kemial-
15 listen ryhmien kanssa molekyylin sisällä tai reagoimatto-
man monomeerin tai muun polymerointiseoksessa tai -tuot-
teessa olevan reaktiivisen aineen kanssa. Erityisesti on
ilmennyt, että tavanomaisissa menetelmissä ioniryhmien
pitoisuuden määrittämiseksi, esimerkiksi suurimolekyyli-
20 painoisten kationisten polymeerien kationisuuden määrit-
tämiseksi, on se rajoitus, että analyyttinen reagenssi
voi olla reagoimatta ioniryhmien kanssa steerisen esteen
takia. Siten ioniryhmät voivat kätkeytyä molekyylin si-
sään kiertymisen, oksastumisen ja/tai inter- tai intra-
25 molekulaaristen sidosten kuten kovalenttisten ristisidos-
ten, vetysidosten tai hydrofobisten vetovoimien takia.
Suurissa molekyyli-esteissä pääasiallinen steerinen este joh-
tuu kovalenttisesta verkkoutumisesta.

 On myös havaittu, että mitattua ionisuutta voidaan
30 muuttaa kohdistamalla polymeeriin leikkaus. Nämä havain-
not muodostavat perustan toivotulle yksinkertaiselle po-
lyelektrolyytin oksastus- tai muun verkkoutumisasteen to-
teamisen analyysimenetelmälle.

 Keksinnön mukaisesti polyelektrolyytti analysoi-
35 daan mittaamalla sen ioniarvo η ennen leikkausta, sekä

sen ioniarvo X sen jälkeen, kun se on leikattu riittävästi mitatun ioniarvon nostamiseksi, ja käyttämällä X:n ja Y:n välistä eroa polyelektrolyytin valmistuksen tai varastoinnin valvontaan, tai sen käytön valvomiseksi.

5 Polyelektrolyytin ioniarvo voidaan määrittää millä tahansa sopivalla analyttisellä laboratoriomenetelmällä, jolla pystytään saamaan luotettava osoitus käytettävissä olevista ioniryhmistä. Jos ryhmät ovat anionisia, niiden määrittämiseen käytetty reagenssi on normaalisti kationi-
10 nen ja jos ioniryhmät ovat kationisia, niiden määrittämiseen käytetty reagenssi on normaalisti anioninen.

 Ioniryhmät, jotka voidaan helpoimmin määrittää, ovat kationisia ryhmiä ja niinpä keksintöä parhaiten sovelletaan kationisten polyelektrolyyttien valmistukseen,
15 käyttöön tai analyysiin. Menetelmä on erityisen sopiva polyelektrolyyteille, jotka muodostetaan monomeereistä mukaan lukien dialkyyliaminoalkyyli(met)akrylaatin (tavallisesti kvaternäärisenä ammonium- tai mahdollisesti happoadditiosuolana) joko homopolymeerinä tai tavallisem-
20 min kopolymeerinä enintään noin 95 mooliprosentin, tavallisesti enintään 90 mooliprosentin kanssa ionitonta tai muuta sopivasti monoetyleenisesti tyydyttämätöntä monomeeriä, edullisesti akryyliamidia. Verkkoutus tällaisissa polymeereissä johtuu edullisesti polyetyleenisesti tyy-
25 dyttämättömistä komponenteista, jotka ovat läsnä sattumanvaraisina epäpuhtauksina tai harkittuina lisäyksinä.

 Tällaisen polyelektrolyytin kationisuus voidaan mitata julkaisussa GB 1 579 007 kuvatulla menetelmällä tai kolloidititrauksella (viimeksi mainittu on selitetty
30 Koch-Light Laboratories Limitedin julkaisussa 4/77 KLCD-1). Ionisuusmäärittämisessä käytetty liuos valmistetaan parhaiten muodostamalla polymeerin 1-%:inen liuos deioni-

soituun veteen, antamalla tämän seistä, esim. 2 tunnin ajan, ja sitten edelleen laimentamalla sitä 0,1-%:iseksi aktiivisen polymeerin suhteen.

5 Keksinnön mukaisen menetelmän täsmälliset olosuhteet eivät ole kriittisiä edellyttäen, että samoja olosuhteita käytetään kaikissa vertailevissa kokeissa, jotta voidaan suorittaa mielekäs vertailu.

10 Käytetyn leikkauksen pitäisi olla yhtäpitävä toistettavien tulosten saamiseksi. Joissakin menetelmissä, esimerkiksi merkittäessä X muistiin valmistusprosessin valvonnan varmistamiseksi, riittää, vaikka leikkausta ei suoritetaakaan tarpeeksi kauan X:n maksimiarvon saavuttamiseksi, edellyttäen, että kokeesta toiseen siirryttäessä leikkauksen kesto ja tapa pysyvät yhtäpitävinä. Yleensä
15 kuitenkin X:n suurin arvo määritetään, joka tarkoittaa X:n korkeinta arvoa, joka on saavutettavissa käyttämällä siipisekoittimen aikaansaamaa leikkausta, edullisesti alla kuvatulla yleisellä menetelmällä. Normaalisti X:n suurin arvo määritetään suorittamalla leikkausta, kunnes X:n
20 arvossa ei tapahdu enää muutosta, mutta vaihtoehtoisesti X:n suurin arvo voidaan arvioida mittaamalla ionisuus näytteistä, joille on suoritettu leikkaus vaihtelevan asteisella leikkauksella (tavallisesti piteneviä ajanjaksoja) ja esittämällä nämä graafisesti ja arvioimalla suurin arvo saadusta graafisesta esityksestä.
25

30 Leikkaus voidaan suorittaa esimerkiksi pakottamalla liuos aukon tai seulan läpi (esim. Silverson-sekoitin) ennalta määritellyllä nopeudella, mutta edullisesti se suoritetaan kohdistamalla ennalta määritellyyn liuostilavuuteen ennalta määritellyllä nopeudella ennalta määritellyn keston pyörivien ennalta asetettujen siipien vaikutus.

35 Sopivasti leikkaus kohdistetaan 200 ml:aan liuosta oleellisesti lieriömäisessä astiassa, jonka halkaisija on noin 8 cm ja jonka pohjaan on varustettu pyöritettävä

siipi halkaisijaltaan noin 6 cm, jonka toinen haara osoittaa ylöspäin noin 45 asteen kulmassa ja toinen alaspäin noin 45 asteen kulmassa. Siipi on noin 1 mm paksuinen ja sitä pyöritetään 16 500 kierrosta minuutissa astian pohjalla. Sopivia kaupallisia laitteita ovat esimerkiksi Moulinex-homogenoija, tai tavanomainen keittiösekoitin, kuten Kenwood-, Hamilton Beach-, Iona- tai Osterizer- sekoitin tai Waring-sekoitin.

Käytännössä täsmälliset leikkausolosuhteet eivät ole kriittiset, edellyttäen, että leikkausaste on samaa suuruusluokkaa kuin ilmoitettu, koska melko suuretkaan muutokset eivät suuresti X:ään vaikuta, esimerkiksi leikkauksen kestolla on vaikutusta ainoastaan pienillä leikkaustehoilla (esimerkiksi 1 minuutti/16 500 kierrosta minuutissa). Sopivasti sen vuoksi X:n arvo määritetään sinä ajankohtana, jolloin leikkauksen lisääminen tuottaa vain pienen tai ei lainkaan muutosta ionisuudessa. Tarvittava leikkauksen kesto on se, jolla saavutetaan X:n suurin arvo prosessin riippuessa suureksi osaksi polymeerimolekyylien verkkoutusasteesta (mukaan lukien ketjujen oksastumisen). Verkkoutusasteen ollessa alhainen riittää hyvin lyhytkestoinen leikkaus, esimerkiksi alle 1 minuutti, suurimman X:n arvon saavuttamiseksi. Enemmän verkkoutettu polymeeri voi tarvita 10 minuuttia ja usein 30 minuuttia leikkausta sekoittimessa.

Polymeeriliuoksen leikkauksen ajatellaan katkaisevan ristisidoksia, haarautumia ja minkä tahansa muun tyyppisiä inter- tai intramolekulaarisia sidoksia ja se voi myös katkaista joidenkin polymeeriketjujen runkoja. Tämän tapahtuessa paljastuu ioniryhmiä, jotka aikaisemmin ovat olleet molekyylin kätkössä ja suojassa analyysiin käytettyjen reagenssien vaikutuksilta. Nämä ioniryhmät pystyvät siis reagoimaan ionisuuden arviointiin käytettyjen reagenssien kanssa. Arvo X (leikkauksen jälkeen) on suurempi kuin arvo Y (ennen leikkausta) ja X:n suurin ar-

vo on osoitus polymeerin kokonaiskationisuudesta.

Määritettäessä tai käytettäessä X:n ja Y:n välistä eroa se ilmoitetaan parhaiten ionisuuden lisäyksenä IR (ionic regain):

5

$$IR = \frac{X - Y}{X} \times 100$$

10

IR antaa luotettavan ja toistettavan mitan verkkoutumiselle tai muulle molekyylien väliselle tai sisäisille sitoutumisille. Tämä keksintö on erityisen arvokas polymeereille, joiden IR -arvot ovat välillä 10 ja 90 %, erityisesti 15 - 80 %, tavallisesti arvosta 20 - 25 % aina arvoon 60 - 70 %.

15

Kun polymeerit valmistetaan vesiliukoisista monomeereistä, korkeammat IR-arvot ilmoittavat, että polymeerien liukoisuus veteen on vähentynyt ja ne voivat sen sijaan olla veteen liukenemattomia, mutta vedessä turpoavia. Ionisuuden mittaamiseksi muodostetut liuokset eivät silloin kokonaan olekaan todellisia vesiliuoksia, vaan lähinnä stabiileita turvonneen polymeerin vesidispersioita, jotka yleensä lisäksi sisältävät liuennutta polymeeriä.

20

25

Polymeerit voivat olla höytelöintiaineita ja keksintö on siten erittäin arvokas, koska verkkoutusaste voi määrittää höytelöintiaineen tehokkuuden missä tahansa ympäristössä ja/tai siinä ympäristössä tarvittavan höytelöintiaineen määrän. Polymeerit voivat olla johtavia hartseja ja tällöin keksintö on arvokas, koska on olennaista, että tällaisissa hartseissa on maksimimäärä varautuneita ryhmiä reagoimaan muitten varautuneitten hiukkasten kanssa ja keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan selvittää, onko ryhmiä käytettävissä. Polymeerit

30

voivat olla paksuntimia, joissa verkkoutusaste voi vaikuttaa reologiaan. Polymeerit voivat toimia erilaisissa muissa tarkoituksissa, esimerkiksi vettä pidättävinä apu-
5 aineina, koaguloivina aineina, absorboivina aineina, dispergoivina aineina ja verkkoutettuina akrylaattiliimoina.

Kun keksinnön mukaista menetelmää suoritetaan polyelektrolyytin valmistuksen tai varastoinnin aikana, voi olla riittävää määrittää Y , polyelektrolyytin ionisuus ennen leikkausta, s.o. kokeen suoritusajana olemassa
10 olevasta polymeeristä, kuitenkin ennen leikkauksen suorittamista. Monomeerin varauksen tuntemisesta ja/tai $Y:n$ arvon tuntemisesta (perustuen aikaisempaan kokemukseen), jonka pitäisi säilyä prosessin ajan, tämä arvo yksin voi antaa hyödyllisen viitteen siitä, onko ei-toivottua verk-
15 koutumista odotettavissa valmistuksen (polymeroinnin tai kuivaamisen) tai varastoinnin aikana.

$X:n$ arvo yksin voi olla hyödyllinen valmistettaessa polyelektrolyyttiä tapana varmistaa onko ioniryhmiä
20 tuhoutunut polymeroinnin aikana tai sitä voidaan käyttää tapana mitata prosessissa käytetyn polyelektrolyytin absoluuttinen ionipitoisuus, erityisesti prosessissa, johon liittyy leikkauksen kohdistaminen polymeeriin. Siten sitä voidaan käyttää tarvittavan polymeeriannoksen valvontaan. Useimmissa prosesseissa kuitenkin mitataan sekä X että Y ,
25 ja lasketaan eroa arvona IR .

Menetelmää voidaan käyttää pienimolekyylipainoisten polymeerien ominaisuuksien analysointiin, esimerkiksi
30 sellaistaisten, joiden molekyylipaino on vähintään 800, yleensä 3000 - 10 000. Keksintö on arvokkain analysoitaessa suurimolekyylipainoisia polymeerejä, esimerkiksi

sellaisia polymeerejä, joiden molekyylipaino on 50 000 ja edullisimmin yli 500 000 - 1 miljoona. Edullisesti polymeerin rajaviskositeetti (IV) on yli 2 dl/g ja tavallisesti yli 4 dl/g. Pienillä IR-arvoilla IV voi olla esimerkiksi 8 - 15, tai suurempi, esimerkiksi 20 - 30 tai jopa 40, mutta suurilla IR-arvoilla se voi olla pienempi. Tyypillisesti $IV = \frac{100}{a} - IR$, jossa a on välillä 4 - 20, edullisesti 6 - 14. ^a

Menetelmä on erityisen käyttökelpoinen näytteitten tutkimiseen suuremmista polymeerimääristä. Tuloksia voidaan käyttää polymeerin tuotannon, varastoinnin tai käytön manuaaliseen tai automaattiseen valvontaan.

Esimerkiksi sitä voidaan käyttää annos- tai jatkuvasta polymeroinnista saadun tuotteen tutkimiseen analysoimalla reaktioastiasta otetun tuotteen näyteliuos. Analyysin tuloksia voidaan käyttää prosessiolosuhteiden ja/tai syötettävän raaka-aineen lisäysnopeuden määrittämiseen, esimerkiksi automaattisella takaisinkytkentävalvontajärjestelmällä. Menetelmä on erityisen käyttökelpoinen sellaisissa polymeroinneissa, joissa syötettävä monomeeriraaka-aine on monomeeripitoisuuksiltaan tai koostumukseltaan vaihteleva, koska prosessia voidaan nyt valvoa niin, että voidaan valmistaa tasalaatuinen tuote.

Menetelmä on erityisen käyttökelpoinen valvottaessa kuivauksen vaikutusta polymeeriin kuivatun polymeerin tuotannossa. Jos kuivaus aiheuttaa hyväksyttäväksi kelpaamatonta nousua IR-arvossa (tai X:n pienenemistä), kuivauslämpötilaa voidaan alentaa automaattisesti tai manuaalisesti, kunnes saadaan hyväksyttävä IR.

Menetelmä on käyttökelpoinen valvottaessa polymeeriä varastoinnin aikana. Jos IR oireilee nousua, tai X pienenemistä, polymeeri pitäisi joko käyttää enempää varastoimatta tai varastointiolosuhteita pitäisi muuttaa (esim. lämpötilaa pitäisi laskea) IR:n lisänousun tai X:n pienenemisen vähentämiseksi tai lopettamiseksi. Vaihtoeh-

toisesti varastointia voidaan jatkaa, kunnes IR on nous-
sut optimiarvoonsa tiettyä käyttöä varten, ja polymeeri
käytetään saavuttaessaan tämän arvonsa.

Valvomalla olosuhteita kaikkien polymeerin tuotan-
5 to-, varastointi- tai käyttöprosessiaskeleitten aikana
koko prosessin tehokkuus voidaan maksimoida ja ionisen
monomeerin käyttö optimoida.

Muistiin merkittyjä arvoja, yleensä X:n ja Y:n vä-
listä eroa, voidaan käyttää sopivan polyelektrolyytin va-
10 litsemiseksi käytettäväksi missä tahansa tietyssä pro-
sessissa, esimerkiksi höytelöintiaineena. Siten, ellei
polyelektrolyyttiä käytettäessä muistiin merkitty arvo
ole tyydyttävä, polyelektrolyytti voidaan hylätä. Muis-
tiin merkittyä arvoa, yleensä IR, voidaan käyttää poly-
15 elektrolyytin käyttönopeuden valvontaan missä tahansa
tietyissä prosessissa, esimerkiksi valvottaessa höytelöi-
vän polymeerin annostelunopeutta. Esimerkiksi polymeerin
syöttöputki annostelupisteeseen voi sisältää näytteenot-
tolaitteen, joka on varustettu X:n ja tavallisesti myös
20 Y:n mittaamista varten.

Mikäli halutaan hajottaa höytelöintiaine leikkaa-
malla tasaisemman molekyylipainojakauman saamiseksi tai
verkkoutussidosten katkaisemiseksi, esimerkiksi niinkuin
kuvataan EP-patenttihakemuksessa 85302925.4 (ei julkaistu
25 tämän hakemuksen prioriteettipäivämääränä), IR voidaan
käyttää sen leikkausmäärän saamiseksi, joka pitäisi koh-
distaa höytelöimisaineeseen suurimman ionisuuslisäyksen
saavuttamisen varmistamiseksi.

Keksintö on erikoisen arvokas käytettäessä poly-
30 elektrolyyttihöytelöimisainetta prosesseissa, joita kuva-
taan FI-hakemuksissa 861722 ja 861724, koska X:n ja Y:n
välinen ero ja erityisesti IR on hyödyllinen parametri
höytelöintiaineen prosessiin sopivuuden määrittämiseksi.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä.

Esimerkki 1

Kopolymeeri, joka sisälsi 21 mooli-% metyylikloridin kanssa kvaternoitua dimetyyliaminoetyyliakrylaattia ja akryyliamidia, ja jonka rajaviskositeetti oli 10 dl/g, valmistettiin käänteisfaasipolymeroinnilla, jota seurasi atseotrooppinen tislauk. Se merkittiin polymeeriksi A ja käytettiin 50-%:isena dispersiona öljyssä. Käytetyt monomeerit olivat kaupallisesti puhtaita monomeerejä. Polymeeri B muodostettiin samalla menetelmällä, mutta 10 ppm:n MBA läsnäollessa, ja sen rajaviskositeetti oli 6,6 dl/g.

Polymerinäytteitten kationisuuslisäys merkittiin muistiin 1, 5 ja 10 minuutin leikkauksen jälkeen. Arvot on esitetty taulukossa 1.

15

Taulukko 1PolymeeriLeikkausaika

	1 min	5 min	10 min
A	5 %	9 %	9 %
B	21 %	42 %	42 %

20

Esimerkiksi polymeerin B ionisuus leikkauksen jälkeen on 100 yksikköä, kun ionisuus Y ennen leikkausta on 58 yksikköä.

25

Taulukosta 1 ilmenee, että ionisuus kasvaa aluksi nopeasti eikä sen jälkeen enää suuresti muutu.

30

Kationisuuden lisäysarvon merkitystä esitettiin käyttämällä kutakin tuotetta aktivoidun lietteen käsittelemiseksi kautta annosalueen ennen veden poistamista linakoamalla (laboratoriosentifugi). Annos (g/m^2) ja erottunut kiinteä aine (mg/l) käsiteltäessä sekä polymeerilla A ja polymeerilla B on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

	<u>Annos</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
	20	1148	1400
	30	1088	660
5	50	667	368
	60	1863	244
	70	2227	342
	80	2670	402
	100	4627	626
10	120	5372	726

Taulukosta 2 ilmenee, että optimiannos polymeerille A, jonka ionisuuden lisäys IR on 9 %, on tasolla 50 g/m³, kun taas optimiannos polymeerille B, jonka IR on 42 %, on 60 g/m³, mutta että polymeeri B tuottaa hyvin tyydyttävät tulokset paljon laajemmalla alueella, 30 - 120 g/m³, kuin on mahdollista polymeerillä A. Tämän mukaisesti IR-arvoa voidaan käyttää sen määrittämiseksi, kumpi polymeereistä A ja B on sopivampi käytettäväksi höytelöimisaineena veden poistamiseksi linkoamalla, ja lopullista kationisuutta X, tai edullisesti IR-arvoa, voidaan käyttää annosnopeuden valvomiseksi tässä käyttökohteessa, koska taulukko 2 esittää, että optimiannos vaihtelee IR:n mukana.

25 Esimerkki 2

Akryyliamidin kopolymerin 38 mooli-%:n kanssa MeCl kvaternoitua dimetyyliaminoetyyliakrylaattia (DMEA.MeCl) valmistettiin geelipolymeroinnilla. Geelinäytteitä lämmitettiin laboratoriuunissa 120 °C:ssa eri pituisia aikoja. Alkuperäisestä geelistä ja uunissa lämmitetyistä valmistettiin liuokset ja kationisuuslisäys (IR) mitattiin käyttämällä sekä Koch-Light -menetelmää että julkaisussa GB 1 579 007 kuvattua menetelmää. Geelistä valmistettiin lisää liuoksia ja niitä arvioitiin höytelöimisaineina sekoitetussa primääri/sekundäärimädä-

tetyssä viemäriveresilietteessä. CST:ää käytettiin osoittamaan veden poistumista höytelöidyistä lietenäytteistä. Arvon pitäisi olla niin pieni kuin mahdollista. CST (se-

5 kunteja) merkittiin muistiin polymeeriannoksilla 80 ja 100 g/m³ polymeerin sekoittamisen jälkeen 25 sekunnin ajan käyttäen mukailtua Triton sekoitinajastinta, tyyppi 131.

10	Lämmitysjakso (h)	Kationisuuden lisäys		CST-tasoilla	
		GB 1579007	Koch-Light	80 g/m ³	100 g/m ³
	0	2,15	5,36	15	11
	0,5	31,81	28,66	45	20
	1,0	21,09	29,03	72	26
	2,0	29,79	30,19	103	43
15	>18	72,00	71,50	500	602

Tulokset osoittavat, että tässä käyttösovellutuksessa, jossa veden poisto on pienileikkauksinen prosessi, on edullista käyttää höytelöintiainetta, jonka IR on hyvin pieni (osoituksena alhaisesta verkkoutusasteesta), ja

20 niin keksinnön mukainen menetelmä sallii sopivan höytelöintiaineen valitsemisen.

IR-mittauksia voidaan käyttää kuivausprosessin valvomiseen polymeerien tuottamiseksi, joilla on optimi-

25 verkkoutumisaste tiettyä loppukäyttöä silmällä pitäen. Esimerkiksi, jos IR-arvon todetaan olevan liian suuren tai Y:n liian pienen, kuivauslämpötila voidaan alentaa verkkoutustaipumuksen vähentämiseksi. Esimerkissä 1 käytetty suurileikkausmenetelmää varten veden poistamiseksi

30 linkoamalla olisi vähintään 30 %:n IR-arvoon kuivattu tuote sopivin, kun sen sijaan esimerkissä 2 kuvatussa tapauksessa (pieni leikkaus) IR-arvoltaan pienet tuotteet ovat sopivampia.

Esimerkki 3

Kationinen geeli, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 40,4 %, polymeerisuhde 37:63 akryyliamidi:DMAEA.MeCl, kuivattiin laboratoriossa eri lämpötiloissa. Kationi-
 5 pitoisuus määritettiin 0,1-%:isissa kuivatun geelin liuoksissa ennen ja jälkeen leikkauksen ja ionisuuden lisäys-% laskettiin. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

10	Kuivausläm- pötila (°C)	Ionipitoisuus (mol/kg)		Ionisuuden
		Ennen/jälkeen leikkauksen		lisäys(%)
	30	2,09	2,22	5,9
	60	2,07	2,25	8,0
	90	1,94	2,11	8,1
	120	1,34	2,07	35,3

15

Tämän mukaisesti optimilämpötila voidaan ylläpitää valvomalla IR.

Esimerkki 4

Kationinen geeli, jonka polymeerisuhde oli 37:63 akryyliamidi:DMAEA.MeCl, ja anioninen geeli, jonka polymeerisuhde oli 75:25 akryyliamidi:natriumakrylaatti, kuivattiin laboratoriossa 120 °C:ssa eripituiset ajat.
 20 Kationi/anionipitoisuus määritettiin 0,1-%:isissa kuivatun geelin liuoksissa ennen ja jälkeen leikkauksen ja ionisuuden lisäys-% laskettiin. Tulokset on esitetty seuraavissa taulukoissa.

<u>i) Kationinen geeli</u>				
30	Aika	Ionipitoisuus (mol/kg)		Ionisuuden
	(h)	Ennen/jälkeen leikkauksen		lisäys (%)
	½	2,58	2,76	6,5
	1	2,37	2,72	12,9
	2	2,27	2,68	15,3
	12	0,53	1,70	68,8

ii) Anioninen geeli

Aika	Ionipitoisuus (mol/kg)		Ionisuuden
<u>(h)</u>	<u>Ennen/jälkeen leikkauksen</u>		<u>lisäys (%)</u>
4	1,13	1,47	23,0
8	1,13	1,54	26,6
16	1,13	1,66	31,9
22	0,86	1,69	49,1
24	1,11	2,41	53,9

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä polyelektrolyytin analysoimiseksi, sen ketjun haarautumisen ja verkkoutumisen arvioimiseksi, t u n n e t t u siitä, että mitataan polyelektrolyytin ioniarvo Y ennen polyelektrolyytin leikkausta, jossa mitauksessa käytetään vesiliuoksessa olevaa polyelektrolyytin näytettä, jonka jälkeen polyelektrolyytti alistetaan leikkausvoimille, ja mitataan polyelektrolyytin ioniarvo X, eli ioniarvo leikkauksen jälkeen, ja lopuksi määritetään X:n ja Y:n välinen erotus.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että X:n ja Y:n välinen erotus ilmaistuna IR-arvona, eli yhtälöstä

$$IR = 100 (X - Y) : X$$

on 15 - 80 %.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesipitoinen polyelektrolyyttigeeli kuivataan ja kuivausprosessin aikana otetaan geelistä näyte, se liuotetaan veteen ja analysoidaan patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisella menetelmällä, ja X:n ja Y:n välistä erotusta käytetään geelin kuivausolosuhteiden kontrollointiin.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä käytettynä polyelektrolyytin soveltuvuuden arvioimiseksi höytelöintiprosessissa, t u n n e t t u siitä, että analysoidaan yksi tai useampi polyelektrolyyttinäyte patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisella menetelmällä ja yhtä tai useampaa X:n ja Y:n välistä erotusta käytetään höytelöintiprosessiin soveltuvan polyelektrolyytin valitsemiseksi tai tarvittavan polyelektrolyyttimäärän arvioimiseksi.

5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyelektrolyytti varastoidaan ja varastoinnin aikana analysoidaan polyelektro-

lyyttinäyte patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisella menetelmällä, ja X:n ja Y:n välistä erotusta käytetään polyelektrolyytin varastointiolosuhteiden kontrollointiin.

5 6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyelektrolyytin ioniarvo X mitataan polyelektrolyytin sellaisen leikkauksen jälkeen, joka on riittävä nostamaan mitattua ioniarvoa käytännöllisesti katsoen maksimiarvoonsa käytettäessä siipisekoitinta leikkausvoimien aikaansaamiseksi.

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyelektrolyytti on kationinen polyelektrolyytti.

15 8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyelektrolyytti on kationinen polyelektrolyytti, jonka molekyypipaino on yli 500 000.

20 9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyelektrolyytti on polymeeri, joka muodostuu dialkyyliaminoalkyyli(met)akrylaatista (mukaan lukien sen happoadditiosuolat ja kvaternääriset ammoniumsuolat) ja 0 - 95 mooli-%:sta ei-ionista monomeeria.

Patentkrav

1. Förfarande för analysering av en polyelektrolyt, för bestämning av dess kedjas förgrening och tvärbindning, k ä n n e t e c k n a t därav, att polyelektrolytens jonvärde Y mätes före polyelektrolytens skärning, vid vilken mätning användes ett prov av polyelektrolyten i vattenlösning, varefter polyelektrolyten underkastas skärande krafter, och polyelektrolytens jonvärde X mätes, dvs jonvärdet efter skärningen, och till slut bestämmas skillnaden mellan X och Y.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att skillnaden mellan X och Y, angivet som IR-värde, dvs enligt ekvationen

$$IR = 100 (X - Y) : X$$

är 15 - 80 %.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett vattenhaltigt polyelektrolytgel torkas och under torkningsprocessen tages ett prov på gelet, provet upplöses i vatten och analyseras enligt metoden enligt patentkravet 1 eller 2, och skillnaden mellan X och Y användes för kontrollering av gelets torkningsförhållanden.

4. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, använt vid värdering av polyelektrolytens användbarhet i en flockuleringsprocess, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett eller flera polyelektrolytprov analyseras enligt förfarandet enligt patentkravet 1 eller 2, och ett eller flera skillnader mellan X och Y användes för val av en lämplig polyelektrolyt för flockuleringsprocessen eller för bestämning av krävd polyelektrolytmängd.

5. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att polyelektrolyten lagras och under lagringen analyseras polyelektrolytprovet enligt förfarandet enligt patentkravet 1 eller 2,

och skillnaden mellan X och Y användes för kontrollering av polyelektrolytens lagringsförhållanden.

5 6. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att polyelektrolytens jonvärde X mätes efter en sådan skärning, vilken är tillräcklig att höja det mätta jonvärdet praktiskt taget till sitt maximivärde vid användning av en vingblandare för att åstadkomma skärningskrafter.

10 7. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att polyelektrolyten är en katjonisk polyelektrolyt.

15 8. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att polyelektrolyten är en katjonisk polyelektrolyt, vars molekylvikt överstiger 500 000.

20 9. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att polyelektrolyten är en polymer, vilken bildas ur dialkylaminoalkyl-(met)akrylat (inkl. dess syraadditionssalter och kvaternära ammoniumsalter) och 0 - 95 mol-% icke-jonisk monomer.