

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **028199**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

- | | |
|--|--|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента
2017.10.31</p> <p>(21) Номер заявки
201390920</p> <p>(22) Дата подачи заявки
2011.12.19</p> | <p>(51) Int. Cl. C08F 8/32 (2006.01)
C01B 21/14 (2006.01)
C08F 2/32 (2006.01)
C08F 20/02 (2006.01)
B01D 21/01 (2006.01)
C01F 7/06 (2006.01)
C08F 20/56 (2006.01)</p> |
|--|--|

(54) МИКРОДИСПЕРСИИ ГИДРОКСАМАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

- | | |
|--|--|
| <p>(31) 61/425,555</p> <p>(32) 2010.12.21</p> <p>(33) US</p> <p>(43) 2013.10.30</p> <p>(86) PCT/US2011/065718</p> <p>(87) WO 2012/087862 2012.06.28</p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
САЙТЕК ТЕКНОЛОДЖИ КОРП. (US)</p> <p>(72) Изобретатель:
Лэвеллин Моррис, Ротенберг Алан С.,
Чэнь Хаунн-Линь Тони, Маглиокко
Лино Г., Сасси Томас П. (US)</p> <p>(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)</p> | <p>(56) US-A-6020418
US-A-5405898
WO-A1-2012087863
US-B2-7007805
US-A-5302696</p> |
|--|--|

(57) Раскрыт способ получения микродисперсий, содержащих гидроксаматные полимеры, взаимодействием микроэмульсий вода-в-масле, содержащих виниловые полимеры, содержащие одну или несколько боковых функциональных групп, которые реагируют с гидроксиламином, со свободным основанием гидроксиламина, по существу не содержащим неорганическую соль и содержащим менее чем 500 ч/млн гидразина, а также полученные таким способом микродисперсии.

B1

028199

028199

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к микродисперсиям гидроксаматных полимеров и к способам их получения, а также к их применению в качестве флокулянтов, особенно в способе Байера.

Уровень техники

Полимеры, содержащие гидроксаматные группы, как известно, являются особенно полезными для флокуляции красных шлам, получаемых в способе Байера (см. патент США № 4767540). Патент США № 6020418 описывает получение таких гидроксаматных полимеров в виде микродисперсий вода-в-масле. Микродисперсии гидроксаматных полимеров представляют собой высокомолекулярные полимеры, в которых гидроксаматная функциональная группа введена за счет реакции подходящей реакционноспособной функциональной группы на полимере, обычно амида из звена акриламидного мономера в полимере, с солью гидроксилamina, обычно с сульфатом гидроксилamina, при высоком значении pH. Так как такой известный процесс требует использования основания для превращения соли гидроксилamina в свободный гидроксилamin, который вступает в реакцию с реакционноспособной функциональной группой на полимере, и достаточного количества воды для растворения побочного продукта, неорганической соли, полученная микродисперсия гидроксаматного полимера сильно разбавлена в сравнении с дисперсией полимера с исходной главной цепью. Есть необходимость получения более концентрированной дисперсии гидроксаматного полимера, что могло бы привести к более эффективному технологическому процессу с более высоким выходом полимера. Это также будет означать, что меньше материала будет необходимо для погрузки и транспортировки требуемого полимера, необходимого при применении. Другая проблема современной технологии с использованием соли гидроксилamina состоит в том, что дисперсия содержит достаточные количества побочного продукта, соли, которая, как правило, представляет собой сульфат натрия или хлорид натрия. Действительно, на одну гидроксаматную группу, присутствующую на полимере, образуется один эквивалент неорганической соли. Неорганические соли являются нежелательными примесями в способе Байера, которые вносят вклад в проблему образования накипи в таких установках и вносят вклад в коррозионную активность жидкости Байера. Такие примеси накапливаются, когда жидкость рециркулируют, и могут замедлять извлечение оксида алюминия из раствора, действовать как матрицы для кристаллизации алюмосиликатов, которые соосаждаются с тригидратом диоксида алюминия, вносить вклад в осаждение накипи на оборудовании (особенно в нагревателях, приводя к пониженной испарительной способности); и все это приводит к требованию увеличения размеров установки, чтобы компенсировать повышенную циркуляционную нагрузку.

Настоящее изобретение предлагает способ получения микродисперсий гидроксаматных полимеров и микродисперсий гидроксаматных полимеров, которые преодолевают такие проблемы.

Суть изобретения

Установлено, что такие проблемы могут быть исключены за счет использования свободного основания гидроксилamina вместо соли гидроксилamina. Под свободным основанием гидроксилamina понимают $\text{NH}_2\text{-OH}$. Свободное основание гидроксилamina является коммерчески доступным, например, в виде 50%-го водного раствора, но также может быть получено из соли с использованием ионного обмена. Однако установлено, что когда микродисперсию вода-в-масле полиакриламида вводят в реакцию с коммерчески доступным свободным основанием гидроксилamina, полученный гидроксаматный полимер показывает низкую вязкость раствора в воде, что делает гидроксаматный полимер неэффективным в качестве флокулянта в способе Байера. Для хороших рабочих характеристик при флокуляции красного шлама в способе Байера важно, чтобы гидроксаматный полимер имел высокую молекулярную массу в отсутствие значительного разветвления или поперечной сшивки для хорошей стабильности и удлинения цепи в растворе, что характеризуется высокой вязкостью раствора. Установлено, что примесь гидразина в растворе коммерчески доступного свободного основания гидроксилamina отвечает за возникновение пониженной вязкости раствора гидроксаматного полимера. Анализ различных партий 50%-х водных растворов свободного основания гидроксилamina показал, что содержание гидразина находится в интервале $500\text{-}1200\text{ ч/млн}^{-1}$ (ppm) в растворе или $1000\text{-}2400\text{ ч/млн}^{-1}$ из расчета на гидроксилamin. Не претендуя на какую-либо теорию, полагают, что при условиях реакции гидроксамации гидразин также реагирует с амидной функциональной группой и приводит к формированию пониженной вязкости раствора из-за поперечной сшивки.

Таким образом, настоящее изобретение относится к способу получения микродисперсии, содержащей по меньшей мере один гидроксаматный полимер, который включает взаимодействие: а) микродисперсии вода-в-масле, содержащей непрерывную фазу из масла и эмульгатора, и дисперсную водную фазу, содержащую виниловый полимер, имеющий одну или несколько боковых функциональных групп, которые будут реагировать с гидроксилaminом, с б) свободным основанием гидроксилamina, по существу не содержащим побочный продукт, соль и содержащим менее чем 500 ч/млн гидразина из расчета на гидроксилamin.

Способ в соответствии с настоящим изобретением дает возможность получать микродисперсии, содержащие гидроксаматный полимер, по существу не содержащий побочный продукт, соль. Настоящее изобретение, таким образом, относится к микродисперсии, содержащей по меньшей мере один гидроксаматный виниловый полимер и менее чем 1 экв. побочного продукта, соли, на эквивалент гидрокса-

матной группы, присутствующей на полимере, и к разным вариантам применения и способам использования микродисперсии.

Настоящее изобретение, кроме того, относится, в частности, к способу удаления суспендированных твердых веществ из процесса извлечения оксида алюминия, где используют микродисперсию гидроксаматного полимера в соответствии с изобретением или полученную в соответствии со способом изобретения.

Подробное описание изобретения

Типичными виниловыми полимерами в соответствии с настоящим изобретением являются полимеры, которые содержат боковые функциональные группы, которые будут реагировать с гидроксиламином, например, полимеры, полученные из виниловых мономеров, таких как ненасыщенные кислоты, такие как акриловая, метакриловая, кротоновая кислоты и т.д.; сложные эфиры кислот, такие как метилакрилат, этилакрилат, трет-бутилакрилат и соответствующие метакрилатные сложные эфиры; диметиламиноэтилметакрилат; диметиламиноэтилакрилат и их четвертичные соли; метилкротонат; полимеры малеинового ангидрида и его сложных эфиров; и подобных соединений; нитрильные полимеры, такие как полимеры, полученные из акрилонитрила и т.д.; амидные полимеры, такие как полимеры, полученные из акриламида, метакриламида и подобных соединений. Описанные выше виниловые мономеры также могут быть сополимеризованы друг с другом или с любым анионным, катионным или неионным мономером, или их смесью.

Предпочтительными виниловыми полимерами являются (со)полимеры акриламида, метакриламида, акриловой кислоты, метакриловой кислоты, акриловых сложных эфиров и/или сложных эфиров метакриловой кислоты. Определение (со)полимер, как подразумевается, означает гомополимеры, а также сополимеры упомянутых выше мономеров, а также сополимеры с другими мономерами, не содержащими боковые функциональные группы, которые будут реагировать с гидроксиламином, такие как, например, стирол. Наиболее предпочтительными являются (со)полимеры акриламида, акриловой кислоты и/или сложных акриловых эфиров. Особенно предпочтительными являются (со)полимеры акриламида. Полимеры, содержащие сложноэфирные группы, приемлемые для гидроксамации, также могут быть получены этерификацией карбоксильных групп алкилирующим агентом, таким как диметилсульфат или метилхлорид. Например, сложные акриловые эфиры могут быть введены или сополимеризацией или этерификацией после полимеризации остатков акриловой кислоты.

Виниловые полимеры по настоящему изобретению в способе в соответствии с изобретением обычно имеют высокую молекулярную массу. Предпочтительно виниловые полимеры имеют средневесовую молекулярную массу по меньшей мере 1×10^6 , более предпочтительно по меньшей мере 5×10^6 и наиболее предпочтительно по меньшей мере 10×10^6 .

Определение "микродисперсия", используемое в настоящем изобретении, как подразумевают, включает любые из таких форм, как микроэмульсии, эмульсии, микросуспензии.

В способе изобретения может быть использован любой эмульгатор, который является эффективным настолько, чтобы обеспечить соответствующий средний диаметр содержащих мономер микрокапель и препятствовать пагубной агломерации полученных, содержащих виниловый полимер микрокапель, размер которых обычно находится в интервале размеров среднего диаметра от приблизительно 0,02 до приблизительно 50 мкм, предпочтительно от приблизительно 0,1 до приблизительно 10 мкм и более предпочтительно от приблизительно 0,2 до приблизительно 5 мкм. Эти эмульгаторы являются такими, что гидроксаматный виниловый полимер остается свободно текучим, то есть не подвергается агломерации микрокапель раствора желированного полимера, так что он становится не способным течь, например в наиболее плохом сценарии, затвердевает в виде желированной массы.

Подходящие эмульгаторы для получения таких микродисперсий вода-в-масле виниловых полимеров, которые подвергают гидроксамации, включают этоксилированные жирные амины; алканоламиды жирных кислот; продукты реакции имидазол-жирная кислота; продукты конденсации алканоламин-жирная кислота; сорбитановые жирные эфиры, и подобные соединения.

Предпочтительные эмульгаторы выбирают, чтобы получить рецептуру и сохранить содержащие полимер микрокапли, имеющие размер в интервале от приблизительно 0,02 до приблизительно 50 мкм.

Может быть целесообразным добавлять дополнительные количества таких же или других эмульгаторов к эмульсии, которую подвергают гидроксамации, с тем, чтобы сохранить ее целостность во время операции гидроксамации, то есть, эмульсия должна быть удержана стабильной и свободной от геля во время и после реакции гидроксамации.

Любое известное углеводородное масло может быть использовано при формировании микродисперсии полимеров, которые подвергают гидроксамации, в том числе изопарафиновые, нормальные или циклические углеводороды, такие как бензол, ксилол, толуол, дизельное масло, керосин, уайт-спирит без постороннего запаха, а также их смеси.

Отношение водной фазы к углеводородной фазе в микродисперсиях предпочтительно находится в интервале приблизительно от 0,5 до 3,5:1, и более предпочтительно приближается к 2,5:1.

Методика формирования предшествующей микродисперсии винилового полимера хорошо известна

в данной области техники, и ее можно найти в любом из патентов США № 4521317 и 4147681, которые относятся к производству таких микродисперсий.

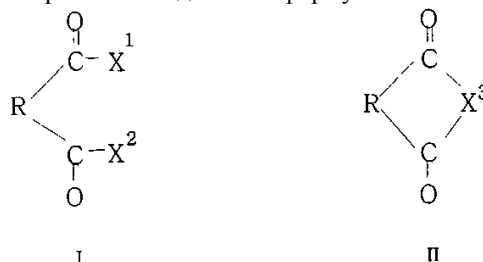
В способе получения микродисперсии, содержащей по меньшей мере один гидроксаматный полимер, свободное основание гидроксилamina обычно содержит менее чем 500 ч/млн гидразина, предпочтительно менее чем 200 ч/млн, более предпочтительно менее чем 100 ч/млн и наиболее предпочтительно менее чем 20 ч/млн. Особенно предпочтительным является гидроксилamin, по существу не содержащий гидразина. Количество гидразина указывают, исходя из общего количества гидроксилamina.

Свободное основание гидроксилamina, используемое в настоящем изобретении, обычно используют в форме водного раствора, обычно содержащего приблизительно 50 мас.% или менее свободного основания гидроксилamina.

Свободное основание гидроксилamina по существу не содержит побочный продукт, соль. Определение "побочный продукт, соль", как подразумевают, означает любую соль, полученную при нейтрализации солей гидроксилamina, таких как сульфаты, сульфиты, фосфаты, хлориды, ацетаты, пропионаты гидроксилamina и т.д., с помощью основания, такого как гидроксид натрия. Свободное основание гидроксилamina, как правило, содержит менее чем 0,5%, предпочтительно менее чем 0,1 мас.% соли.

Следовательно, растворы свободного основания гидроксилamina, содержащие свободное основание гидроксилamina, полученное путем нейтрализации солей гидроксилamina, таких как сульфат гидроксилamina или хлорид гидроксилamina, основанием, таким как гидроксид натрия, и где соли, образованные при такой нейтрализации, все еще присутствуют в растворе, из настоящего изобретения исключают.

Свободное основание гидроксилamina, используемое в способе в соответствии с изобретением, может быть получено или приобретено любыми способами. В соответствии с первым вариантом осуществления используют свободное основание гидроксилamina, которое получено обработкой свободного основания гидроксилamina, содержащего гидразин, поглощающим агентом, который проявляет значительную селективность для гидразина в присутствии больших количеств гидроксилamina. Поглощающий агент предпочтительно выбирают из таких реагентов, для которых продукт реакции поглощающего реагента и гидразина является стабильным при последующих условиях переработки гидроксилamina с тем, чтобы никакого гидразина не высвобождалось во время последующей переработки. Поглощающий агент более предпочтительно выбирают из соединений формулы I и/или II



где

X^1 и X^2 , каждый независимо, представляет собой H, OH, NR''_2 , OR''' , SH, галогенид или необязательно замещенную гидрокарбильную группу, при условии, что обе группы X^1 и X^2 не представляют собой OH группы, где каждый R'' по отдельности представляет собой H или необязательно замещенную гидрокарбильную группу,

R''' представляет собой необязательно замещенную гидрокарбильную группу, где две группы R''' также могут образовывать необязательно замещенную кольцевую систему; или R''' представляет собой щелочной металл (особенно Na) или NR^V_4 , где каждый R^V по отдельности представляет собой H или необязательно замещенную гидрокарбильную группу;

X^3 представляет собой O, NR' , S или PR' , где R' представляет собой H, OH, щелочной металл (особенно Na или K), NR^{IV}_2 или алкил, где каждый R^{IV} по отдельности представляет собой H или необязательно замещенную гидрокарбильную группу;

R представляет собой CR^1R^2 , где R^1 и R^2 , каждый независимо, представляет собой H или необязательно замещенную гидрокарбильную группу, где R^1 и R^2 также могут образовывать необязательно замещенное кольцо; или R представляет собой $R^3C=CR^4$, где R^3 и R^4 вместе образуют необязательно замещенное кольцо, предпочтительно необязательно замещенное ароматическое кольцо; или R представляет собой $R^5R^6C-CR^7R^8$, где R^5 и R^7 вместе образуют необязательно замещенное кольцо, и

R^6 и R^8 , каждый независимо, представляет собой H или необязательно замещенную гидрокарбильную группу, при условии, что R^1 может образовывать кольцевую систему с X^1 .

X^1 и X^2 , каждый по отдельности, предпочтительно представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 6 атомов углерода, более предпочтительно метил или этил; или OR''' , где R''' представляет собой алкильную группу, содержащую от 1 до 6 атомов углерода, более предпочтительно метил или этил, или две группы R''' могут быть соединены с образованием кольца; или NR''_2 , где каждый R'' по отдельности представляет собой H или алкильную группу, содержащую от 1 до 6, более предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода.

X^3 предпочтительно представляет собой O, NH или N-OH.

R предпочтительно представляет собой CR^1R^2 , где R^1 и R^2 , каждый независимо, представляет собой H или алкильные группы; или

$R^3C=CR^4$, где R^3 и R^4 вместе образуют необязательно замещенную ароматическую кольцевую систему.

R^1 , R^2 , R^6 и R^8 предпочтительно, каждый независимо, представляют собой H или алкильные группы, содержащие от 1 до 6, более предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода, в особенности метил и этил.

Предпочтительно R^3 и R^4 вместе образуют необязательно замещенную ароматическую кольцевую систему. Заместители на ароматическом кольце могут быть выбраны из алкильных групп, содержащих от 1 до 6 атомов углерода, нитрогрупп и имидных групп.

Под определением "гидрокарбил" подразумевают одновалентный радикал, полученный из углеводорода, то есть соединений, содержащих углерод и водород, и они включают алифатические углеводороды, такие как алкилы, алкенилы, а также циклические соединения, такие как алициклические соединения и ароматические соединения, а также их комбинации. Определение "замещенная", как подразумевается, означает в настоящем изобретении гидрокарбильные группы, где один или несколько атомов водорода или один или несколько атомов углерода замещены другим атомом или группой, такими как атом галогена, нитрогруппа, имидная группа, гидроксильная группа, атом кислорода, атом серы, карбоксильная группа, простая эфирная группа и др. Определение "необязательно замещенная", как подразумевается, означает как незамещенные, так и замещенные фрагменты.

Соединение формулы II предпочтительно представляет собой соединение, где R представляет собой $R^3C=CR^4$.

Поглощающий реагент предпочтительно выбирают из группы, включающей фталимид; замещенные фталимиды, несущие одну или несколько групп на ароматическом кольце, такие как 4-метилфталимид и 4-нитрофталимид; замещенные фталимиды, несущие алкильную или гидроксильную группу на атоме N, такие как N-гидроксифталимид, или соль фталимида, такую как калиевая или натриевая соль; 1,3-дикетоны, такие как ацетилацетон; 1,3-дикетоны с алкильным заместителем на 2 атоме углерода, такие как 3-метил-2,4-пентандион; сложные 1,3-кетоксины, необязательно замещенные во 2-м положении, такие как этилацетоацетат и этил-2-метилацетоацетат; пиромеллитовый диимид, фталевый ангидрид, фталоилхлорид и фталамовая кислота. Поглощающий реагент более предпочтительно выбирают из группы, включающей фталимид; замещенные фталимиды, несущие одну или несколько электронодонорных групп на ароматическом кольце, такие как 4-метилфталимид; N-замещенные фталимиды, такие как N-гидроксифталимид; 1,3-дикетоны с алкильным замещением на 2 атоме углерода, такие как 3-метил-2,4-пентандион; пиромеллитовый диимид. Наиболее предпочтительны фталимид, 4-метилфталимид, N-гидроксифталимид, 3-метил-2,4-пентандион и пиромеллитовый диимид.

В соответствии с другим вариантом изобретения используют свободное основание гидроксиламина, которое получено способом, в котором образование гидразина предотвращено или ограничено.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения используют свободное основание гидроксиламина, которое получено обработкой свободного основания гидроксиламина любым другим образом, чтобы исключить гидразин.

В способе в соответствии с изобретением свободное основание гидроксиламина предпочтительно используют в сочетании с основанием, таким как гидроксид калия, гидроксид натрия, аммиак и др., или любая их смесь. Предпочтительным основанием является гидроксид натрия. Количество используемого основания предпочтительно составляет по меньшей мере эквивалент к количеству (на молярной основе), необходимому для нейтрализации полученных групп гидроксамовой кислоты, присутствующих на гидроксаматном полимере. Более предпочтительно основание используют в избытке к количеству, необходимому для нейтрализации полученных групп гидроксамовой кислоты. Наиболее предпочтительно используют более чем приблизительно 5%-й избыток от минимально требуемого количества для нейтрализации полученных групп гидроксамовой кислоты.

Реакция гидроксамации может быть проведена при температуре от приблизительно 5 до приблизительно 90°C, предпочтительно от приблизительно 15 до приблизительно 60°C, более предпочтительно от приблизительно 15 до приблизительно 40°C.

Степень гидроксамации, то есть, концентрация гидроксаматных звеньев в полимерах, используемых в данном случае, может находиться в интервале от приблизительно 1 до приблизительно 100 мол.%, предпочтительно от приблизительно 5 до приблизительно 75 мол.%, и наиболее предпочтительно от приблизительно 10 до приблизительно 65 мол.% из расчета на все мономерные звенья. Остаток функциональных групп, которые могут вступать в реакцию с гидроксиламином, присутствующий на виниловом полимере, может не реагировать или может подвергаться дополнительной реакции, например, с основанием. Когда используют (со)полимеры акриламида, избыток основания приводит к гидролизу по меньшей мере части амидных групп так, что образуются карбоксилатные группы.

В предпочтительном варианте осуществления способа изобретения к свободному основанию гидроксиламина добавляют стабилизатор, подходящий для стабилизации винилового полимера из-за при-

сутствия гидросиламина. Подходящими стабилизаторами являются растворимые в воде тиосульфаты щелочного металла, щелочноземельного металла или аммония; 2-меркаптотиазолы; 2-меркаптотиазолины; тиурамдисульфиды; тиомочевины; меркаптоалканола.

В способе в соответствии с изобретением свободное основание гидросиламина, избыток основания и предпочтительно стабилизатор добавляют и вводят в реакцию с предшествующей микродисперсией винилового полимера в форме водного раствора или эмульсии. Предпочтительно соединения используют в форме раствора. Эмульсия может быть образована при добавлении водного раствора соединений к любому из масел, описанных выше, в присутствии эмульгатора, такого как эмульгаторы, описанные выше. Такой же эмульгатор, используемый для образования микродисперсии винилового полимера, который подвергают гидроксамации, может быть использован при формировании загрузки эмульсии гидросиламина. Также можно использовать другие эмульгаторы или смеси эмульгаторов. Предпочтительно, однако, чтобы присутствие эмульгатора(ов) было таким, чтобы раствор гидросиламина переходил в водную фазу предшествующей микроэмульсии и конечная дисперсия гидроксаматного винилового полимера была стабильной и свободной от геля. Гомогенизация водного раствора с помощью масла и эмульгатора предпочтительна; однако подходящие сырые эмульсии могут быть получены с помощью только простого перемешивания указанных компонентов. Альтернативно, гидросиламин, избыток основания и стабилизатор могут быть добавлены непосредственно к предшествующей микродисперсии винилового полимера, к которой могут быть добавлены дополнительные масло и эмульгатор, при перемешивании до тех пор, пока не будет достигнуто соответствие обсуждавшимся выше критериям. Кроме того, каждый отдельный компонент, то есть, гидросиламин, избыток основания и стабилизатор могут быть преобразованы в отдельные эмульсии и добавлены в том виде, как они есть, к предшествующей микродисперсии винилового полимера.

Степень гидроксамации контролируют с помощью отношения добавленного гидросиламинового реагента к реакционноспособным группам главной цепи предшествующего винилового полимера, как это известно в данной области техники. Рассматриваемый способ приводит к очень высокой конверсии гидросиламина. Степень гидроксамации может быть определена с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода-13 и указывается в мольных процентах.

Относительные молекулярные массы гидроксаматного винилового полимера могут быть оценены путем определения вязкости разбавленного полимерного раствора в одномолярном растворе хлориде натрия. Вязкость раствора (BP, SV), как это используется в данном случае, определяют на 0,1%-м, из расчета на предшествующий полимер, полимерном растворе в 1 М растворе NaCl при 25°C с использованием вискозиметра Брукфильда с UL-адаптером при 60 об./мин. UL-адаптер представляет собой адаптер, используемый с вискозиметром Brookfield LV, для низковязких текучих сред (<20 мПа·с); такой адаптер состоит из чашки и веретена, которое подогнано к чашке с просветом только приблизительно 1 мм, чтобы измерять вязкость. Предел для измерения вязкости при 60 об./мин составляет 10 мПа·с. Для тех полимеров, которые имеют BP более 10, измерения проводят при 30 об./мин и полученное значение преобразуют в то значение, которое будет при 60 об./мин, с использованием соотношения: $BP = \exp.\{\ln(\text{вязкость } 30 \text{ об./мин}) - 0,162\}$. BP записывают в мПа·с. Вязкость раствора представляет собой показатель, который связан с молекулярной массой гидроксаматного полимера. Соотношение между вязкостью раствора и молекулярной массой полимера может быть определено с помощью вытеснительной хроматографии, по рассеиванию света и других методик, известных специалисту в данной области техники. Способ в соответствии с изобретением дает возможность получать микродисперсии вода-в-масле гидроксаматного винилового полимера, имеющие вязкости раствора свыше приблизительно 2,0 мПа·с, в частности, по меньшей мере 10 мПа·с. Известно, что такие полимеры являются весьма эффективными флокулянтами, особенно в способе Байера. Полимеры также могут быть использованы в ряде других вариантов применения.

Способ в соответствии с изобретением позволяет получать микродисперсии вода-в-масле гидроксаматного винилового полимера, имеющие низкое содержание солей, в частности, менее чем 1 экв. побочной соли на эквивалент гидроксаматной группы, присутствующей на полимере. Способ в соответствии с изобретением позволяет получать микродисперсии вода-в-масле гидроксаматного полимера, имеющие низкий уровень солей, в частности менее чем 0,5 мас.%, например, менее чем 0,1 мас.%, побочной соли. Микродисперсии вода-в-масле по существу не содержат побочных солей, как определено в описании выше.

Способ в соответствии с изобретением позволяет получать микродисперсии вода-в-масле гидроксаматных виниловых полимеров, имеющие более высокие концентрации, чем микродисперсии вода-в-масле гидроксаматных виниловых полимеров, известных из предшествующего уровня техники, которые получали, начиная с солей гидросиламина.

Следовательно, настоящее изобретение также относится к микродисперсиям вода-в-масле гидроксаматных виниловых полимеров, доступных и полученных способом в соответствии с изобретением, как описано выше.

Настоящее изобретение, таким образом, относится к микродисперсиям вода-в-масле гидроксамат-

ных виниловых полимеров, содержащим по меньшей мере один гидроксаматный виниловый полимер и менее чем 1 экв. побочной соли на эквивалент гидроксаматной группы, присутствующей на полимере. Микродисперсии вода-в-масле виниловых полимеров обычно содержат менее чем 0,5 мас.%, например, менее чем 0,1 мас.% побочной соли. Микродисперсии вода-в-масле более предпочтительно по существу не содержат побочных солей, как это определено в описании выше.

Таким образом, настоящее изобретение относится к микродисперсиям вода-в-масле гидроксаматных виниловых полимеров, содержащим по меньшей мере 18% масс, предпочтительно по меньшей мере 20 мас.% полимера, рассчитанных, исходя из винилового полимера до гидроксамации. Массовый процент (% мас.) полимера в микродисперсиях вода-в-масле гидроксаматных виниловых полимеров рассчитывают, исходя из массы винилового полимера, используемого в синтезе, и общей массы всех других реагентов, соединений, масла и воды, добавленных к реакционной смеси.

Микродисперсии вода-в-масле гидроксаматных виниловых полимеров в соответствии с настоящим изобретением, как правило, имеют вязкости растворов свыше приблизительно 2,0 мПа·с, в частности, по меньшей мере 10 мПа·с.

Микродисперсии вода-в-масле гидроксаматных виниловых полимеров в соответствии с изобретением обычно представляют собой стабильные не содержащие геля микродисперсии масло-в-воде, включающие 1) непрерывную фазу углеродородного масла и эмульгатора, который является эффективным для предупреждения пагубной агломерации содержащих полимер микрокапель, и 2) дисперсную фазу, содержащую микрокапли, содержащие гидроксаматный виниловый полимер.

Другие характеристики микродисперсий описаны ранее в связи со способом изобретения. Предпочтительные гидроксаматные виниловые полимеры представляют собой (со)полимеры акриламида, более предпочтительно имеющие молекулярную массу свыше приблизительно 1000000. Содержание гидроксаматной группы полимера предпочтительно составляет по меньшей мере 5% мол. из расчета на мономерные звенья в полимере. Содержание гидроксаматной группы более предпочтительно составляет от 5 до приблизительно 75% мол. и наиболее предпочтительно от приблизительно 10 до приблизительно 65%.

Микродисперсии вода-в-масле гидроксаматных виниловых полимеров настоящего изобретения могут быть растворены непосредственно в воде с образованием водных растворов, которые могут быть использованы, например, в качестве флокулянтов. Кроме того, разрушитель-эмульгатор может быть добавлен к микродисперсиям или разбавляющей воде, к которой добавляют микродисперсию, чтобы помочь инвертировать микродисперсию и в результате улучшить характеристики растворения, если это необходимо или желательно. Кроме того, гидроксаматный виниловый полимер может быть выделен из микродисперсии в форме сухого порошка, например, путем осаждения в нерастворителе или путем сушки. Микродисперсии вода-в-масле гидроксаматных виниловых полимеров настоящего изобретения также могут быть использованы для получения микродисперсий вода-в-масле-в-воде, как описано в публикации WO 2006/093588.

Микродисперсия вода-в-масле гидроксаматных виниловых полимеров настоящего изобретения особенно полезна для применения в качестве флокулянта, в особенности в способе Байера. Настоящее изобретение также относится к способу флокуляции и отделения суспендированных твердых веществ из промышленного технологического потока, содержащего суспендированные твердые вещества, где используют микродисперсию гидроксаматного полимера в соответствии с изобретением или полученную в соответствии со способом изобретения. Микродисперсия гидроксаматного полимера может быть добавлена непосредственно в технологический поток или может быть вначале разбавлена или растворена в воде перед добавлением к технологическому потоку. Альтернативно, микродисперсия вода-в-масле-в-воде, которая описана в публикации WO 2006/093588, может быть получена и добавлена к технологическому потоку. Промышленный технологический поток может представлять собой любой поток, из которого необходимо отделить твердые вещества.

Предпочтительно такой технологический поток представляет собой поток способа Байера, например поток, содержащий твердые вещества красного шлама или тригидрата оксида алюминия.

Примеры

Приведенные ниже примеры демонстрируют уникальные свойства изобретения. В примерах данного изобретения используют следующие аналитические методы:

Содержание гидразина в свободном основании гидроксилamina определяют в соответствии со способом публикации G.W. Watt, J.D. Chrisp, *Analytical Chemistry*, 24, 2006 (1952). Используемый цветной реагент имеет следующий состав: п-диметиламинобензальдегид, 0,4 г; этанол, 20,0 мл; и концентрированная соляная кислота, 2,0 мл. Для анализа 50%-й раствор свободного основания обычно разбавляют 1:10. В мерную колбу объемом 10 мл помещают 2 мл цветного реагента и 50 мкл разбавленного раствора свободного основания гидроксилamina и деионизированную воду до метки. Колбу встряхивают и оставляют стоять в течение по меньшей мере 10 мин, чтобы гарантировать, что формирование цвета завершено. Измеряют поглощение при длине волны 454 нм и концентрацию гидразина рассчитывают на основе калибровочной кривой. Для получения нижнего предела гидразина приблизительно 1 ч/млн 25 мкл неразбавленного образца используют с 4 мл цветного реагента. Важно использовать достаточное количест-

во п-диметиламинобензальдегида, чтобы прореагировали как гидразин, так и гидроксилламин в образце, чтобы получить соответствующую цветную реакцию.

Степень гидроксамации может быть определена с помощью ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода-13 и приводится в мольных процентах.

Пример 1. Получение свободного основания гидроксилламина

Добавляют 1,0 г фталамовой кислоты (чистота 97%, Aldrich) к 20 г водного раствора, содержащего 50% свободного основания гидроксилламина (коммерчески доступен от Aldrich), включающего 650 ч/млн гидразина (то есть, 1300 ч/млн из расчета на гидроксилламин, ГА (НА)). Раствор перемешивают при 60°C в течение 4 ч. После обработки уровень гидразина в растворе свободного основания гидроксилламина, как определено, находится около 0 ч/млн.

Пример 2. Получение микродисперсии гидроксаматного полиакриламида с использованием свободного основания гидроксилламина, предварительно обработанного фталамовой кислотой

Обращенную микродисперсию вода-в-масле ультравысокомолекулярного (≥ 15 млн.) полиакриламида с содержанием 31,83% полимерных твердых веществ готовят, следуя методике патента США № 4587306 (Vio). Такую микродисперсию используют для получения микродисперсии гидроксаматного полимера, как описано далее. В реактор загружают 263,2 г микродисперсии полиакриламида, 31,5 г парафинового масла и 1,75 г этоксилированного жирного амина в качестве эмульгатора. Микродисперсию перемешивают, пока не будет получена гомогенная дисперсия. Одновременно раствор для гидроксамации полимера готовят в отдельном сосуде путем смешивания 16,65 г раствора предварительно обработанного свободного основания гидроксилламина, полученного в примере 1, 1,0 г деионизированной воды и 9,3 г тиосульфата натрия. В этот раствор медленно при перемешивании загружают 86,43 г 50%-го раствора гидроксида натрия. Во время добавления гидроксида натрия температуру контролируют на уровне ниже 30°C. Для проведения гидроксамации раствор гидроксилламина медленно добавляют в микродисперсию полиакриламида в реакторе в течение 16 мин. Через 15 мин после загрузки раствора гидроксамации загружают 3,4 г поверхностно-активного вещества, этоксилированного нонилфенола. Через 30 мин добавляют 2,5 г 30%-го раствора гидросульфида натрия и микродисперсию перемешивают еще один час для окончания реакции. Гидроксаматный полиакриламидный продукт имеет 20,15 мас.% полимерных твердых веществ (из расчета на полиакриламид). Полученная стабильная, не содержащая геля микродисперсия имеет вязкость раствора (BP, SV) 11,1 мПа·с через один день и 9,5 мПа·с через 1 неделю.

Эти примеры показывают, что стабильная микродисперсия высокомолекулярного гидроксаматного полимера с более чем 20 мас.% твердых веществ может быть получена при использовании обработанного фталамовой кислотой свободного основания гидроксилламина. Это значительно выше, чем в случае дисперсий гидроксаматного полимера, описанных в предшествующем уровне техники. Воспроизведен пример 3 патента США № 6020418 предшествующего уровня техники: дисперсия гидроксаматного полимера имеет 16 мас.% полимерных твердых веществ (из расчета на полиакриламид).

Сравнительный пример 3.

Проводят тот же способ, что и в примере 2. Отличие состоит только в том, что используют раствор необработанного свободного основания гидроксилламина вместо предварительно обработанного раствора гидроксилламина. Полученная стабильная, не содержащая геля микродисперсия имеет вязкость раствора 2,5 мПа·с через один день и 2,8 мПа·с через 1 неделю. Этот пример показывает, что без обработки свободного основания гидроксилламина с помощью эффективного поглотителя гидразина полученная микродисперсия гидроксаматного полиакриламида имеет существенно более низкое значение вязкости раствора.

Пример 4.

Водный раствор, содержащий 50% свободного основания гидроксилламина, содержащего приблизительно 688 ч/млн гидразина (1376 ч/млн из расчета на ГА), обрабатывают 0,1 г пиромеллитового диимида при комнатной температуре с перемешиванием. Через 1 ч и 15 мин содержание гидразина в растворе составляет 100 ч/млн (200 ч/млн из расчета на гидроксилламин).

Примеры 5 и 6.

При комнатной температуре и при перемешивании 20 г водного раствора, содержащего 50% свободного основания гидроксилламина (ГА), содержащего приблизительно 955 ч/млн гидразина (1910 ч/млн из расчета на ГА), обрабатывают разными реагентами в течение разных периодов времени, как показано в табл. 1. После обработки определяют количество гидразина.

Таблица 1

Реагент	Реагент (г)	Температура (°C)	Время, час	Гидразин, ч/млн по ГА
Бензоилацетон	1, 2	20	7, 5	490
Фталимид	0, 13	20	5, 25	26

Пример 7.

При условиях, показанных в табл. 2, 15 г 50%-го водного раствора свободного основания гидроксиламина (приобретен у BASF), содержащего 970 ч/млн гидразина (1940 ч/млн из расчета на ГА), обрабатывают фталимидом, чтобы оценить влияние стехиометрии из расчета на гидразин, времени и температуры на эффективность удаления гидразина. Результаты показаны в табл. 2.

Таблица 2

Фталимид (г)	Эквиваленты по гидразину	Температура (°C)	Время, мин	Гидразин, ч/млн по ГА
0.2445	3.66	20	15	156
0.2445	3.66	40	15	12
0.0815	1.22	20	45	292
0.0815	1.22	20	15	980
0.2445	3.66	20	45	14
0.0815	1.22	40	15	418
0.0815	1.22	40	45	50
0.2445	3.66	40	45	14

Примеры 8 и 9.

Повторяют пример 7 за исключением того, что фталимид заменяют соответственно на 3-метил-2,4-пентандион и фталамовую кислоту. Результаты представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

3-Метил-2,4-пентандион (г)	Эквиваленты по гидразину	Температура °C	Время, мин	Гидразин, ч/млн по ГА
0.190	3.66	20	15	440
0.190	3.66	20	45	172
0.063	1.22	40	15	982
0.190	3.66	40	15	310
0.063	1.22	40	45	1018
0.063	1.22	20	15	1214
0.190	3.66	40	45	310
0.063	1.22	20	45	1010

Таблица 4

Фталамовая кислота (г)	Эквиваленты по гидразину	Температура °C	Время, час	Гидразин, ч/млн по ГА
0.4	8	60	4	356
0.4	8	60	2	1170
0.8	16	20	4	1706
0.8	16	20	2	1688
0.4	8	20	4	1740
0.4	8	20	2	1734
0.8	16	60	4	12
0.8	16	60	2	330

Данные табл. 1, 2, 3 и 4 показывают, что используемые реагенты являются эффективными поглотителями гидразина, присутствующего в свободном основании гидроксиламина.

Примеры 10-24.

Повторяют пример 1 за исключением того, что фталамовую кислоту заменяют реагентами и условия обработки условиями, показанными в табл. 5. После обработки определяют остаточное количество гидразина.

Таблица 5

Пример	Обрабатывающий реагент	Концентрация реагента, % масс.	Условия обработки	Гидразин, ч/млн по ГА
	Нет	Н.О.	Н.О.	1300
1	Фталамовая кислота	4,9%	4 час при 60°C	<2
10	Цис-1, 2, 3, 6-тетрагидрофталимид	6,6%	6 час при 60°C	798
11	Ацетилциклопентанон	5,6%	6 час при 60°C	826
12	Ацетилацетон	4,5%	4 час при 60°C	2
13С	Сукцинимид	2,8%	2 час при 60°C	1374
14	Фталевый ангидрид	2,2%	1 час при 60°C	2
15	Этилацетоацетат	5,8%	6 час при 60°C	660
16	Этил-2-метилацетоацетат	6,6%	6 час при 60°C	192
17	Фталиимид	3,0%	3 час при 60°C	0
18	N-гидроксифталимид	6,1%	4 час при 60°C	6
19	4-метилфталимид	6,0%	4 час при 60°C	8
20	3-метил-2, 4-пентандион	4,3%	4 час при 60°C	38
21С	Фталевая кислота	5,0%	4 час при 60°C	1154
22С	2, 5-гександион	4,9%	4 час при 60°C	1248
23	Фталдиальдегид	4,9%	4 час при 60°C	858
24	Фталиимид, калиевая соль	4,0%	2 час при 60°C	8
25	Фталоилхлорид	3,6%	2,5 час при 5-60°C	2

Примечание: примеры 13С, 21С и 22С являются сравнительными примерами.

Примеры 26-42 и сравнительный пример 43.

Примеры 26-42 и сравнительный пример 43 представляют собой микродисперсии гидроксаматного полиакриламида, приготовленные, как описано в примере 2, за исключением того, что раствор промышленного свободного основания гидроксиламина (изначально содержащий 650 ч/млн гидразина в растворе, или 1300 ч/млн по гидроксиламину), предварительно обработанный с помощью реагентов и при условиях, описанных в табл. 6, используют вместо свободного основания гидроксиламина примера 1. Табл. 6 обобщает вязкости растворов полученных микродисперсий гидроксаматного полимера, измеренные через 1 день и через 1 неделю.

Таблица 6

Пример	Обрабатывающий реагент	Концентрация реагента, % масс.	Условия обработки	Гидразин, ч/млн по ГА	ВР, 1 день	ВР, 1 неделя
26	Фталиимид	3,0%	3 час при 50°C	<2	12,9	12,2
27С	Малеимид	5,0%	4 час при 60°C	NM	1,7	1,9
28	Цис-1, 2, 3, 6-тетрагидрофталимид	6,6%	6 час при 60°C	798	2,6	2,8
29	Ацетилциклопентанон	5,6%	6 час при 60°C	826	2,4	2,6
30	Ацетилацетон	4,5%	4 час при 60°C	2	7,5	8,1
31С	Сукцинимид	2,8%	2 час при 60°C	1374	2,1	2,2
32	Фталевый ангидрид	2,2%	1 час при 60°C	2	7,2	7,2
33	Этилацетоацетат	5,8%	6 час при 60°C	660	4,0	4,5
34	Этил-2-метилацетоацетат	6,6%	6 час при 60°C	192	7,7	7,8
35С	Малеиновый ангидрид	2,6%	16 час при 60°C	NM	3,8	3,4
36	N-гидроксифталимид	6,1%	4 час при 60°C	6	10,4	9,9
37	N-нитрофталимид	7,1%	4 час при 60°C	NM	10,3	9,9
38	4-метилфталимид	6,0%	4 час при 60°C	8	12,6	12,3
39	3-метил-2, 4-пентандион	4,3%	4 час при 60°C	38	12,1	13
40С	Фталевая кислота	5,0%	4 час при 60°C	1154	2,3	2,2
41С	2, 5-гександион	4,9%	4 час при 60°C	1248	2,3	2,2
42	Фталдиальдегид	4,9%	4 час при 60°C	858	3,1	3,2
43	Нет	Н.О.	Н.О.	1300	1,7	1,8

Примечание: примеры 27С, 30С, 35С, 40С и 41С являются сравнительными примерами.

Данные табл. 6 показывают, что свободное основание гидроксиламина, предварительно обработанное достаточным количеством строго селективных поглотителей, будет давать возможность получать вязкости растворов, которые являются высокими (>4 мПа·с, и предпочтительно >10 мПа·с). В таблице "Н.О." означает "не определено". Малеимид, сукцинимид и maleиновый ангидрид являются менее эффективными или непригодными поглотителями гидразина, и получены низкие вязкости растворов. Многие из других поглотителей гидразина не были использованы в достаточном количестве, чтобы обеспечить достаточно низкое содержание гидразина для получения высокой вязкости раствора >10 мПа·с, но

дают более низкое содержание гидразина, достаточное для получения вязкости раствора, которая больше, чем в случае, когда поглотитель не используют.

Пример 44.

Обращенную микродисперсию вода-в-масле высокомолекулярного (>15 млн.) полиакриламида с 31,83% полимерного твердого вещества готовят, как описано в примере 2. В отдельный сосуд добавляют 15,72 г раствора свободного основания гидроксиламина, предварительно обработанного 1% фталимида в течение 16 ч при комнатной температуре, 1,27 г деионизированной воды и 11,83 г тиосульфата натрия. К этому раствору медленно при перемешивании загружают 86,43 г 50%-го раствора гидроксида натрия, поддерживая температуру ниже 30°C. Этот раствор для гидроксамации медленно добавляют в микродисперсию полиакриламида в реакторе в течение 16 мин. После 15 мин перемешивания загружают 3,4 г поверхностно-активного вещества, этоксилированного нонилфенола. Через 30 мин добавляют 2,5 г 30%-го раствора гидросульфида натрия и микродисперсию перемешивают еще час для завершения реакции. Продукт гидроксаматного полиакриламида содержит 20,19% полимерного твердого вещества (из расчета на полиакриламид). Полученная стабильная не содержащая гель микродисперсия имеет вязкость раствора 13,3 мПа·с через один день и 12,8 мПа·с через три дня.

Пример 45.

Синтетическую жидкость Байера получают путем добавления 256 г алюмината натрия, 66 г гидроксида натрия и 40 г карбоната натрия в воду, получая в целом 1000 мл, и нагревания до 100°C. При испытании осаждения твердые вещества красного шлама (полученные из красного шлама, обычно отгружаемого в отходы при работе установки Байера) смешивают с синтетической жидкостью, обычно получая суспензию, содержащую приблизительно 40 г/л суспендированных твердых веществ. Разбавляющий реагент смешивают с суспензией, находящейся в мерном цилиндре, с использованием перфорированного плунжера, и измеряют время для осаждения установленного расстояния с тем, чтобы можно было рассчитать скорость осаждения флокулированных твердых веществ. Через 30 мин отбирают образец надосадочной жидкости и фильтруют; твердые вещества, собранные на фильтре, затем промывают и сушат, получают показатель прозрачности надосадочной жидкости.

Микродисперсию гидроксаматного полимера с высоким содержанием твердых веществ, полученную в примере 44, испытывают в суспензии синтетического красного шлама и сравнивают с микродисперсией гидроксаматного полимера с более низким содержанием твердых веществ (16,7% полимерных твердых веществ из расчета на главную цепь полиакриламида; получена способом, раскрытым в патенте США № 6608137 (Heitner, Ryles)), которая также содержит 3,35% сульфата натрия, образовавшегося при нейтрализации сульфата гидроксиламина с помощью гидроксида натрия. Результаты представлены ниже в табл. 7.

Таблица 7

Используемый гидроксаматный полимер	Порция, как есть (г/тест)	Скорость осаждения (м/час)	Слив твердых веществ (г/л)
Сравнительный (16,7% полимера)	32,1	4,9	1,5
	36,4	9,1	1,1
	43,0	14,9	0,8
Пример 44	26,8	6,4	1,0
	30,3	8,9	0,8
	35,7	12,7	0,7

Такие результаты показывают, что микродисперсии гидроксаматного полимера с высоким содержанием твердых веществ примера 44 дают пропорционально более высокие характеристики, чем сравнительный продукт с более низким содержанием твердых веществ.

Пример 46.

В примере 46 гидроксаматный полиакриламид получают, как описано в примере 2, за исключением того, что используют обращенную микродисперсию вода-в-масле ультравысокомолекулярного (>15 млн) полиакриламида с 36,9% полимерных твердых веществ. Такую микродисперсию полиакриламида получают за счет вакуумной отгонки микродисперсии полиакриламида, которая описана в примере 2, при 45°C в течение 5 ч. Гидроксамацию проводят, как описано в примере 2, за исключением того, что используют раствор свободного основания гидроксиламина, предварительно обработанного 0,6% фталимида в течение 2 ч при 40°C. Конечный продукт представляет собой стабильную микродисперсию гидроксаматного полимера с 22,5% полимерных твердых веществ (из расчета на полиакриламид) и ВР 10,5 мПа·с.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения микродисперсии, содержащей по меньшей мере один гидроксаматный поли-

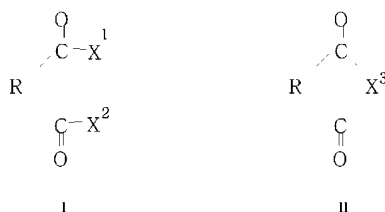
мер, включающий получение свободного основания гидроксиламина посредством обработки свободного основания гидроксиламина, содержащего гидразин, поглощающим агентом, который проявляет селективность для гидразина в присутствии гидроксиламина, и взаимодействие: а) микродисперсии вода-масле, содержащей непрерывную фазу из масла и эмульгатора и дисперсную водную фазу, содержащую виниловый полимер, содержащий одну или несколько боковых функциональных групп, которые будут реагировать с гидроксиламином, с б) свободным основанием гидроксиламина, не содержащим неорганической соли и содержащим менее чем 500 ч./млн гидразина из расчета на гидроксиламин.

2. Способ по п.1, где виниловый полимер выбирают из (со)полимеров акриламида, акриловой кислоты и/или сложных акриловых эфиров.

3. Способ по п.1 или 2, где свободное основание гидроксиламина содержит менее чем 20 ч./млн гидразина.

4. Способ по п.3, где свободное основание гидроксиламина свободно от гидразина.

5. Способ по п.1, где поглощающий агент выбирают из группы, включающей соединения формулы I и/или II



где X^1 и X^2 , каждый независимо, выбирают из H, OH, NR''_2 , OR''' , SH, галогенида или замещенной гидрокарбильной группы или незамещенной гидрокарбильной группы, при условии, что обе группы X^1 и X^2 не представляют собой OH группы, где каждый R'' независимо выбирают из H или замещенной гидрокарбильной группы или незамещенной гидрокарбильной группы,

R''' представляет собой замещенную гидрокарбильную группу или незамещенную гидрокарбильную группу, где две группы R''' также могут образовывать замещенную кольцевую систему или незамещенную кольцевую систему; или R''' представляет собой щелочной металл или NR^V_4 , где каждый R^V независимо выбирают из H или замещенной гидрокарбильной группы или незамещенной гидрокарбильной группы, причем гидрокарбильная группа выбрана из алкилов, алкенилов, алициклических соединений и ароматических соединений, и их комбинаций, причем замещенная гидрокарбильная группа содержит один или более атомов водорода или один или более атомов углерода, замещенных галогеном, нитрогруппой, имидной группой, гидроксильной группой, атомом кислорода, атомом серы, карбоксильной группой или простой эфирной группой,

X^3 представляет собой O, NR' , S или PR' , где R' представляет собой H, OH, щелочной металл, NR^{IV}_2 или алкил, где каждый R^{IV} независимо выбирают из H или замещенной гидрокарбильной группы или незамещенной гидрокарбильной группы;

R выбирают из CR^1R^2 , где R^1 и R^2 , каждый независимо, выбирают из H или замещенной гидрокарбильной группы или незамещенной гидрокарбильной группы, где R^1 и R^2 также могут образовывать замещенное кольцо или незамещенное кольцо,

$\text{R}^3\text{C}=\text{CR}^4$, где R^3 и R^4 вместе образуют замещенное ароматическое кольцо или незамещенное ароматическое кольцо; и

$\text{R}^5\text{R}^6\text{C}-\text{CR}^7\text{R}^8$, где R^5 и R^7 вместе образуют замещенное кольцо или незамещенное кольцо, и где R^6 и R^8 , каждый независимо, выбирают из H или замещенной гидрокарбильной группы или незамещенной гидрокарбильной группы; при условии, что R^1 может образовывать циклическую систему с X^1 .

6. Способ по п.1, где поглощающий агент выбирают из группы, включающей фталиимид; замещенные фталиимиды, несущие одну или несколько электронодонорных групп на ароматическом кольце; N-замещенные фталиимиды; 1,3-дикетоны с алкильным замещением на 2 атоме углерода и пиромеллитовый диимид.

7. Способ по любому из пп.1-6, где свободное основание гидроксиламина используют в сочетании с избытком основания, выбранного из гидроксида калия, гидроксида натрия, аммиака и их смесей.

