



## SUOMI-FINLAND

(FI)

### Patentti- ja rekisterihallitus Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT

87576

C (13) Patentti myönnetty  
Patent publiciert 05 01 1988

(51) Kv.lk.5 - Int.cl.5

C 08F 20/58 // E 21B 43/22

(21) Patentihakemus - Patentansökning	871957
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	04.05.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	08.09.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	04.05.87
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.10.92
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	PCT/US86/01844
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
10.09.85 US 774269 P	

(71) Hakija - Sökande

1. The Lubrizol Corporation, 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, Ohio 44092, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Sopko, Thomas M., 190 Orton Road, Painesville, Ohio 44077, USA, (US)  
2. Lorentz, Richard E., 231 E. 216th Street, Euclid, Ohio 44123, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä amidosulfonihappoa sisältävien monomeerien ja niiden suolojen polymeerien ja kopolymerien valmistamiseksi**  
**Förfarande för framställning av polymer och kopolymerer av amidosulfonsyra innehållande monomerer och deras salter**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 4404111 (E 21B 43/22), US A 4487897 (C 08F 2/02)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmä homopolymeerien ja kopolymerien valmistamiseksi amido-sulfonihappoa tai -suolaa sisältävistä monomeereistä suuritehoisen mekaanisen sekoittamisen yhteydessä käyttämällä polymeroinnin loppuvaiheen lämpötilaa, joka on noin 93 °C:sta (200 °F) monomeerin degradaatiolämpötilan alapuolelle. Menetelmällä saadaan kiinteätä homopolymeeriä tai kopolymeriä, joita voidaan käyttää nestehukkaa vähentävinä aineina.

Förfarande för framställning av homopolymerer och kopolymerer ur monomerer, som innehåller amido-sulfonsyra eller -salt, under utnyttjande av högenergimekanisk omrörning och en temperatur i polymerisations Slutskedet, som ligger ca 93°C (200°F) nedan om monomerens degradationstemperatur. Genom förfarandet erhålls fast homopolymer eller kopolymer, som kan användas för minskning av vätskeförlust.

Menetelmä amidosulfonihappoa sisältävien monomeerien ja niiden suolojen polymeerien ja kopolymeerien valmistamiseksi

5                   Keksinnön tausta

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää käyttää suuritehoista mekaanista sekoittamista amidosulfonihappomonomeereistä tai niiden suoloista muodostettujen homopolymeerien ja kopolymeerien saamiseksi. Lähemmin määriteltynä esillä oleva keksintö koskee tällaisten polymeerien valmistamista käyttämällä hyväksi korkeata polymeroinnin loppuvaiheen lämpötilaa samoin kuin polymeerin kuivausta ennen sen oleellista jäädyttämistä.

Aikaisempi tekniikan taso

15                   Patzeltin et al. nimiin myönnetty US-patentti

3 663 158 koskee menetelmää akryyliamidipolymeerien valmistamiseksi muodostamalla ainakin yhden monomeerin ja katalyysaattorin liuos, valmistamalla siitä ohut kalvo, kuumentamalla mainittua muodostettua ohutta kalvoa lämpötilassa, joka on riittävä polymeroinnin saattamiseksi alulle, ja saattamalla tällainen polymerointi alulle ja ylläpitämällä polymerointilämpötilaa siksi kunnes polymeroituminen on tapahtunut oleellisesti täydellisesti.

25                   Svarz'n nimiin myönnetty US-patentti 3 732 193 koskee jatkuvaa polymerointimenetelmää, jossa vesiliukoisena, tyydyttämättömän monomeerin vesiliuos polymeroidaan kuumennetulla, jatkuvasti liikkuvalla hihnalla kuivan ohuen kalvon muodostamiseksi. Polymeeri on yleensä polyakryyliamidi.

30                   Murfinin et al. nimiin myönnetty US-patentti

3 478 091 koskee 2-amido-2-alkeenisulfonaattien valmistusta saattamalla ketoni, jossa on ainakin yksi vetyatomi jokaisessa alfa-asemassa, reagoimaan nitriilin ja rikkihapon kanssa.

35                   Fleetwoodin nimiin myönnetty US-patentti 3 503 941 koskee kuivien akryylipolymeerien valmistusta, valmistet-

tuina polymeroimalla akryylihapon vesiliuos paineen alaisessa, kuumennetussa reaktiovyöhykkeessä ja suulakepuristamalla sen jälkeen polymeeri kuituisen, hauraan nauhan saamiseksi.

5 Hoke'n nimiin myönnetty US-patentti 3 666 810 koskee N-3-aminoalkyylipropionamidien valmistusta ja näiden polymeerejä saattamalla analogiset N-3-oksohiilivetysubstituoidut amidit reagoimaan amiinin kanssa pelkistävän aineen läsnäollessa.

10 Millerin nimiin myönnetty US-patentti 4 034 001 koskee bis-amidoalkaanisulfonihappojen ja niiden suolojen valmistusta.

Landoltin nimiin myönnetty US-patentti 4 138 539 koskee monivaiheista menetelmää suurimolekyyllipainoisen, helppoliukoisen jauheen muodossa olevan, vesiliukoisen synteettisen polymeerin valmistamiseksi, jossa menetelmässä käytetään vesiliukoisia, etyleenisesti tyydyttämättömiä monomeerejä ja vesipitoista redoksi-initiaattorijärjestelmää.

20 Smileyn nimiin myönnetty US-patentti 4 208 329 koskee akrylonitriilimonomeerin puhdistamista poistamalla siitä oksatsoli.

Perriconen ja muiden nimiin myönnetty US-patentti 4 283 517 koskee jatkuvaa menetelmää akryyliamidin liuos polymeraation suorittamiseksi kuumentamalla nopeasti monomeerien yhdessä faasissa olevaa, korkean kiintoainepitoisuuden omaavaa vesiliuosta polymeroinnin alkamislämpötilaan välittömästi ennen sen levittämistä tasaiseksi kerrokseksi, samoin kuin polymeraation initiaattorin liuosta, liikkuvalla pinnalla, jossa reaktioseoksen pintaa kuumennetaan vain siinä tapauksessa, että se on välttämätöntä polymeraatiolämpötilan estämiseksi alenemasta oleellisesti polymeraation käynnistymislämpötilan alapuolelle.

30 Lucasin et al. nimiin myönnetty US-patentti 4 293 427 koskee akryyliamidoalkyyli-sulfonihapon tai sen alkalimetallisuolan ja akryyliamidin tai N-alkyyliakryyli-

amidin kopolymerin käyttämistä vesipitoisena porausneste-koostumuksena.

Lucasin et al. nimiin myönnetty US-patentti 4 309 329 koskee terpolymeeriä, joka koostuu oleellisesti alkalimetalliakrylaattiyksiköistä, hydroksialkyyliakrylaattiyksiköistä ja akryyliamidista, suotautumisen säätöaineena vesipitoisessa porausnesteessä.

Bi'n et al. nimiin myönnetty US-patentti 4 404 111 koskee N,N-dimetyyliakryyliamidi-2-akryyliamido-2-metyyllipropaanisulfonihappokopolymeriä.

Hughesin nimiin myönnetty US-patentti 4 032 701 koskee jatkuvaa menetelmää kuivan, kiinteän polyakryyliamidin valmistamiseksi polymeroimalla kuumalla pyörivällä levyllä.

GB-patentti nro 777 306 koskee menetelmää akryylihapon suolojen polymeroimiseksi suihkuttamalla niistä yhden tai useamman monomeerin vesiliuosta alkalimetalli- tai ammoniumpersulfaatin läsnäollessa kuumaan kaasumaiseen väliaineeseen.

Matsudan artikkeli "Akryyliamidin yksinkertaistettu valmistus" ("Acrylamidi Production Simplified") Chemtech, 9.5.1977, sivut 306 - 308, selostaa katalyyttistä hydraus-menetelmää nitriilien muuttamiseksi amideiksi.

Polhin et al. artikkeli "Akryyliamidin adiabaattinen polymerointi käyttämällä persulfaatti/bisulfiittiredoksiparia" ("Adiabatic Polymerization of Acrylamide Using a Persulfate-Bisulfite Redox Couple", Journal of Applied Polymer Science, vol 26, sivut 611 - 618 (1980), selostaa tuloksia, jotka on saatu tutkimalla reaktionopeuksia erilaisissa olosuhteissa sen seikan osoittamiseksi, miten nopeus riippuu monomeeristä samoin kuin initiaattorin konsentraatiosta.

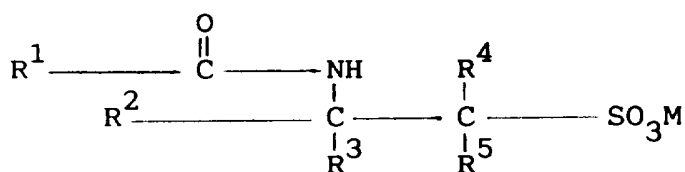
Yhteenveto keksinnöstä

Esillä olevan keksinnön eräänä piirteenä on aikaansaada menetelmä homopolymerin valmistamiseksi amidosulfo-

nihappoa tai -suolaa sisältävistä monomeereistä. Eräs toinen keksinnön piirre koskee menetelmää kopolymeerien valmistamiseksi amidosulfonihappoa tai -suolaa sisältävistä monomeereistä samoin kuin vinyylikomoneereista, jotka sisältävät nitro- ja/tai happiryhmän. Kiinteitä polymeerejä, jotka sisältävät suhteellisen alhaisia vesimääriä, valmistetaan edullisesti vesiliuoksen kautta suuritehoisen mekaanisen sekoittamisen yhteydessä, joille polymeereille suoritetaan edullisesti kuivaus ennen niiden oleellista jäädytystä.

Edullisia suoritusmuotoja

Esillä olevan keksinnön mukaisia, amidosulfonihappoa tai -suolaa sisältäviä monomeerejä voidaan kuvata seuraavalla tavalla:



20

jossa R<sup>1</sup> on hydrokarbyyliryhmä, jossa on 1 - 11 hiiliatomia. R<sup>1</sup> on erityisemmin alifaattinen tai olefiininen ryhmä, joissa on 1 - noin 4 hiiliatomia, ja tällöin vinyyliryhmä on edullinen. R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> ja R<sup>5</sup> voivat riippumattomasti olla vety tai hydrokarbyyli sillä edellytyksellä, että hiiliatomien kokonaislukumäärä on 8 tai pienempi. R<sup>2</sup> ja R<sup>4</sup> ovat erityisesti vety tai alempi alkyyli, jossa on 1 - 8 hiiliatomia. R<sup>2</sup> ja R<sup>3</sup> ovat edullisesti metyyli. R<sup>4</sup> ja R<sup>5</sup> ovat erityisesti, riippumattomasti vety tai alkyyli, jossa on 1 - 8 hiiliatomia, ja tällöin vety on edullinen. M on H, ammoniumkationi, metallikationi tai näiden seos. Metallikationi voi yleensä olla mikä tahansa metallikationi ja erityisesti kalium, magnesium, kalsium, litium, rauta, sinkki, natrium tai vastaava. Natrium ja kalium ovat erityisen edullisia. Monomeerejä käytetään tyypillisesti suolan muodossa. Eräs erityisen edullinen monomeeri joko

35

homopolymeerin tai kopolymeerin valmistamiseksi on 2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonihappo tai sen suola.

Amidosulfonihappoa tai -suolaa sisältävän monomeerin varastointi samoin kuin sen polymerointi tapahtuu yleensä liuottimen läsnäollessa. Vesi on edullinen liuotin amidosulfonihappoa tai -suolaa sisältävien monomeerien sekä homopolymeerien että kopolymeerien valmistukselle monomeerien rajoitetun liukoisuuden johdosta useimpiin orgaanisiin liuottimiin. Muita sopivia, joskin vähemmän toivottavia liuottimia ovat dimetyyliformamidi, metanoli, dimetyylisulfoksidia ja muut polaariset liuottimet. Amidosulfonihappoa tai -suolaa sisältävän monomeerin tai tällaisten erilaisten monomeerien yhdistelmien määrä liuottimessa on yleensä välillä noin 15 paino-% - noin 100 paino-% laskettuna monomeerin ja liuottimen painosta. Yleensä käytetään määrä, joka on pienempi kuin monomeerin kyllästyspainomäärä liuottimessa. Kysymyksen ollessa vesiliuoksesta monomeerin määrä on yleensä välillä noin 40 - 70 paino-%, erityisesti välillä noin 40 paino-% - suunnilleen vesiliuoksen kyllästymispiste, edullisesti välillä noin 50 paino-% - suunnilleen vesiliuoksen kyllästymispiste, edullisemmin välillä noin 50 paino-% - noin 60 paino-% ja erittäin edullisesti välillä noin 55 - noin 60 paino-% laskettuna mainitun monomeerin ja mainitun vesiliuoksen painosta. Monomeerin tällaiset korkeat painomäärät ovat toivottavia siinä suhteessa, että sen polymeroinnissa saadaan korkeampia saantoja, suurempi molekyylipaino, parempia suorituskykyominaisuuksia sekä helpompi käsiteltävyys.

Esillä olevan keksinnön mukaan voidaan valmistaa hyvin monenlaisia kopolymeerejä käyttämällä sopivia komonomeerejä. Komonomeeri on yleensä sellainen, että kokonaiskopolymeeri on liukoinen liuottimeen ja edullisesti liukoinen veteen. Itse komonomeeri on usein vesiliukoinen. Erilaiset komonomeerit sisältävät yleensä vinyyliryhmän samoin kuin nitro- ja/tai happimolekyylin. Tällöin voidaan käyttää hyväksi erilaisia akryyliamideja, erilaisia vinyyl-

lipyrrolidoneja, erilaisia vinyylikaprolaktaameja, erilaisia akrylaatteja, erilaisia akrylonitriilejä, erilaisia maleiinihappoja ja maleiinihappoanhydridejä, samoin kuin erilaisia akryylihappoja. Termillä "erilainen" tarkoitetaan tällä alalla ja kirjallisuudessa tunnettuja erilaisia yhdisteitä, niiden johdannaisia tai suoloja. Akryyliamideja tarkasteltaessa ovat monomeerien erityisesimerkkejä metakryyliamidi, N,N-dimetyyliakryyliamidi, diasetoniakryyliamidi, dimetyyliaminopropyylimetakryyliamidi, t-butyyliaakryyliamidi, akryyliamidi ja näiden kaltaiset. Esimerkkejä sopivista pyrrolidoneista ovat N-vinyylipyrrolidoni ja tämän kaltaiset. Erilaisia kaprolaktaameja ovat N-vinyylikaprolaktaami ja tämän kaltaiset. Sopivia akrylaatteja ovat t-butyyliaakrylaatti, metyyliakrylaatti, dihydrodisyklopentadienyliakrylaatti, 4-butaanidiolimonoakrylaatti, dietyyliaminoetyyliakrylaatti, metyylimetakrylaatti ja näiden kaltaiset. Esimerkkejä erilaisista akrylonitriileistä ovat akrylonitriili, klooriakrylonitriili, metakrylonitriili ja näiden kaltaiset. Maleiinihappoanhydridin tai -hapon ohella voidaan käyttää näiden erilaisia johdannaisia ja suoloja. Akryylihapon lisäksi voidaan käyttää sen erilaisia johdannaisia, kuten metakryylihappoa ja näiden happojen suoloja. Esillä olevan keksinnön mukaisia edullisia komonomeerejä ovat N-vinyylipyrrolidoni, N,N-dimetyyliakryyliamidi, diasetoniakryyliamidi, akryyliamidi, N-vinyylikaprolaktaami ja t-butyyliaakryyliamidi, ja tällöin N,N-dimetyyliakryyliamidi on erittäin edullinen.

Komonomeereillä on edullisesti hyvä liukoisuus liuottimeen. Ellei komonomeeri ole hyvin liukoinen, niin tällöin on toivottavaa käyttää pientä määrää jotain muuta liuotinta, kuten alkoholia, esimerkiksi metanolia, komonomeerin saamiseksi liukoiseksi liuottimeen, kuten veteen. Käytetyn komonomeerin määrä vaihtelee yleensä riippuen käytetystä komonomeerin tyypistä samoin kuin toivotusta kopolymeerin tyypistä. Yleensä se vaihtelee välillä noin 0,1 paino-% - noin 30 paino-%, edullisesti välillä noin 1

paino-% - noin 15 paino-%, edullisesti välillä noin 3  
paino-% - noin 8 paino-% laskettuna kaikkien monomeerien  
kokonaispainosta.

5 Esillä olevan keksinnön eräänä tärkeänä piirteenä  
on suuritehoisen mekaanisen sekoittamisen kohdistaminen  
polymeroitaviin monomeereihin katsomatta siihen valmiste-  
taanko homopolymeeriä vai kopolymeeriä. Toisin sanoen  
hyvä sekoittaminen on toivottua. Eri tyyppisiä suuritehoi-  
sia mekaanisia sekoituslaitteita ovat 2-telainen valssain,  
10 suulakepuristin, jatkuvatoiminen sekoitin ja näiden kal-  
taiset. Myöskin otetaan mahdollisena huomioon se, että  
staattisia sekoittimia voidaan myös käyttää, joissa suuri  
energia kohdistetaan pumpun avulla. Mikäli polymerointi-  
seos pyrkii olemaan viskoosia ja/tai tahmaista, on sel-  
lainen laite toivottava, joka pyrkii pyyhkimään itsensä.  
15 Suulakepuristimet ovat edullisia, koska komonomeerit ja  
muut lisäaineet voidaan syöttää syöttösuppilon, jolloin  
polymeroitu tuote saadaan sopivana säikeenä, nauhana tai  
näiden kaltaisena. Kaksoisruuvisuulakepuristin on erit-  
tään toivottava, koska se on itsensä puhdistava, mikä  
20 merkitsee sitä, että se pyyhkii itsensä vapaaksi kaikesta  
jäljellä olevasta ei viskoosista polymeeristä.

Polymeroinnin aikana kuumennetaan eri monomeerit  
tai komonomeerit sopivaan polymerointilämpötilaan. Kuumen-  
25 nus on yleensä asteittaista koko kuumennusjakson ajan  
katsomatta siihen minkä tyyppistä suuritehoista mekaanista  
sekoituslaitetta käytetään, olipa se kaksitelavalssain,  
suulakepuristin tai näiden kaltainen. Mikäli suulakepuris-  
tinta käytetään, ei ruuvin konfiguraatio ole tärkeä ja  
30 tällöin yleensä voidaan käyttää minkä tahansa tyyppistä  
ruuvin konfiguraatiota. Sikäli kuin polymeraatioreaktio on  
eksotermisen, osallistuu itse reaktio lämpötilan kohotta-  
miseen. Lämpötilan kohottamisnopeus ei yleensä ole kriit-  
tinen ja erilaisia monomeerejä ja lisäaineita voidaan  
35 aluksi lisätä ympäristön lämpötilassa. Lämpöä kohdistetaan  
asteittain siksi kunnes polymerointilämpötila saavutetaan.



Suulakepuristimessa voidaan eri vyöhykkeitä kuumentaa sopivan polymeeraatioreaktiolämpötilan samoin kuin polymeeraatioreaktion loppulämpötilan saavuttamiseksi. Jos esimerkiksi käytetään 3-vyöhykkeistä suulakepuristinta, voidaan  
5 ensimmäinen vyöhyke kuumentaa lämpötilaan, joka on noin 32 °C (90 °F) - 82 °C (180 °F), toinen vyöhyke lämpötilaan, joka on noin 66 °C (150 °F) - noin 116 °C (240 °F), jolloin kolmas vyöhyke kuumennetaan lämpötilaan, joka on noin 93 °C (200 °F) - noin 149 °C (300 °F). On kuitenkin selvää, että  
10 voidaan käyttää monia muun tyyppisiä kuumennusvyöhykkeitä tai -järjestelyjä suulakepuristimen kautta tapahtuvan reaktion yhteydessä.

Esillä olevan keksinnön mukaan on eräs tärkeä piirre käyttää korkeata loppuvaiheen polymeeraatiolämpötilaa  
15 polymeerin kuivauksen helpottamiseksi. On huomattu, että muutoin on seuraavaksi suoritettu kuivaaminen vaikeata ja sopivan homopolymeerin tai kopolymeerin tuotanto vähenee. Se, että voitiin käyttää korkeata viimeisen vaiheen polymeeraatiolämpötilaa, oli odottamatonta, koska ajateltiin,  
20 että molekyylipaino saattaisi huonontua eli pienetä. Esillä olevan keksinnön mukaisen homopolymeerin tai kopolymeerin toivottava lopullinen polymeeraatiolämpötila on noin 93 °C:sta (200 °F) hiukan alimmassa lämpötilassa degratoituvan monomeerin hajoamislämpötilan alapuolelle, edullisesti noin 140 °C:sta (220 °F) juuri mainitun hajoamislämpötilan alapuolelle, edullisesti välillä noin 110 °C  
25 (230 °F) - noin 149 °C (300 °F), jolloin erittäin edullinen lämpötila on välillä noin 116 °C (240 °F) - noin 138 °C (280 °F). Termillä "hiukan hajoamislämpötilan alapuolella"  
30 "tarkoitetaan lämpötilaa, joka on noin 0,55 °C (1 °F) - noin 11 °C (20 °F) mainitun hajoamislämpötilan alapuolella. "Lopullisella polymeeraatiolämpötilalla" tarkoitetaan korkeatehoisen mekaanisen sekoituslaitteen loppupäässä valitsevaa lämpötilaa, mikä useimmiten on poistumislämpötila.  
35

Esillä olevan keksinnön mukaan tuotetaan kiinteä homo- tai kopolymeeriä. Sen lisäksi, että viimeinen eli polymeraation päätevaihe suoritetaan korkeassa lämpötilassa, on tärkeätä, että homo- tai kopolymeeri kuivataan oleellisesti ennen kuin homo- tai kopolymerin lämpötilassa tapahtuu oleellinen aleneminen. Täten homo- tai kopolymerin lämpötila ei saa alentua ympäristön lämpötilaan ja edullisesti se pidetään lämpötilassa, joka on vähintään 93 °C (200 °F) ja edullisesti vähintään 116 °C (240 °F), ennen kuin sille suoritetaan kuivaus. Vaikkakin homo- tai kopolymeeriä voidaan pitää tai varastoida kohotetussa lämpötilassa, on usein toivottavaa aloittaa sen kuivaus välittömästi polymeraation jälkeen. Mitä tahansa tavanomaisista tai yleistä kuivaustapaa voidaan käyttää, kuten säteilytystä, esimerkiksi infrapunasäteilyä, konvektiolämpöä ja näiden kaltaisia. Katsomatta siihen, mitä suuritehoista mekaanista laitetta käytetään monomeerien polymerointiin, siirretään homo- tai kopolymeeri sopivaan astiaan kuivattavaksi. Eräs toivottava kuivaustapa on polymerin siirtäminen suulakepuristimesta liikkuvalle kuljetinhihnalle, jossa taloudellisista syistä, voidaan käyttää hyväksi infrapunakuumennusta liuottimen poistamiseksi. Kuivauslämpötila standardiolosuhteissa on vähintään käytetyn liuottimen kiehumispisteestä noin 316 °C:seen (600 °F). Edullisessa suoritussuodossa, jos käytetään vettä, kuivauslämpötila on noin 100 °C:sta (212 °F) noin 316 °C:seen (600 °F), edullisesti noin 177 °C:sta (350 °F) noin 288 °C:seen (550 °F), ja edullisesti noin 204 °C:sta (400 °F) noin 260 °C:seen (500 °F). Kuivaus voidaan myös toteuttaa käyttämällä tyhjää, ilman kuumentamista tai kuumentamalla lämpötiloihin, jotka ovat ympäristön lämpötilasta edellä esitettyihin lämpötiloihin. Kuivausta jatketaan siksi kunnes enin osa liuottimesta on poistunut. Liuottimen, kuten veden, kiinteässä polymerissä jäljellä oleva määrä on erityisesti 20 paino-% tai pienempi, mie-

luummin 10 paino-% tai pienempi tai pienempi ja edullisesti 3 paino-% tai pienempi. Kuiva tuote on hyvin toivottava kaupallisista syistä, joita ovat esimerkiksi koon pienene-

5 mistä aiheutuva helppous, käsittelyn helppous, varastointi edut ja näiden kaltaiset.

Polymerointi suoritetaan yleensä emäksisessä väliaineessa, jossa voidaan käyttää erilaisia polymeraation apuaineita. Vaikkakin voidaan usein käyttää initiaattoreita, voidaan polymerointi suorittaa ilman initiaattoreita, kuten inertin atmosfäärin, esimerkiksi typen läsnäollessa. Polymerointi voidaan sitä paitsi suorittaa happamassa väliaineessa ja jopa ilman kuumentamista, vaikkakin kuumentaminen on toivottavaa. Yleensä käytetään initiaattoreita vesipitoisessa järjestelmässä, kuten peroksiedeja,

10 persulfaatteja, persulfaatti-sulfiitteja, erilaisia redoksijärjestelmiä ja näiden kaltaisia. Tällaiset initiaattorit ovat hyvin tunnettuja tällä alalla ja kirjallisuudessa. Eräs edullinen initiaattori on ammoniumpersulfaatti.

Esillä olevan keksinnön vielä eräs piirre koskee ko-katalysaattorin käyttämistä, jota lisätään polymeraatioreaktioon vain aluksi, mutta ei läpi koko reaktioajan. Tällaiset initiaattorit ovat yleisesti hyvin tunnettuja tällä alalla samoin kuin kirjallisuudessa. Eräs esimerkki tällaisesta edullisesta initiaattorista on natriummetabisulfiitti. Koska tällaiset initiaattorit pyrkivät vaikuttamaan haitallisesti polymeerin molekyyllipainoon, niitä ei käytetä suurissa määrissä aina kun toivotaan suuria molekyyllipainoja. Initiaattorin kokonaismäärä on yleensä 0 -

25 noin 5 paino-osaa 100 paino-osaa kohti monomeeriä, toivottavasti noin 0,05 - 0,5 paino-osaa ja edullisesti 0,2 -

30 noin 0,3 paino-osaa. Kuten mainittiin, ko-katalysaattoria lisätään ainoastaan polymeraatioprosessin alussa.

Esillä olevan keksinnön mukaan valmistetun homopolymeerin tai kopolymeerin likimääräinen painokeskimääräinen

35 molekyylipaino on välillä noin 100 000 - noin

9 000 000, toivottavasti välillä noin 500 000 - 6 000 000 ja edullisesti välillä noin 1 000 000 - noin 3 000 000. Molekyylipaino voi luonnollisestikin vaihdella riippuen toivotun lopputuotteen käytöstä, kuten sellaisista kuin  
5 jäljempänä esitetään. Heti sen jälkeen kun homopolymeeri tai kopolymeeri on valmistettu ja kuivattu, voidaan se jauhaa jauheeksi jollakin tavanomaisella jauhatuslaitteella.

Esillä olevan keksinnön mukaan valmistetut polymeerit ja kopolymeerit ovat käyttökelpoisia moniin käyttötarkoituksiin. Niitä voidaan käyttää esimerkiksi dispergoimisaineina vedessä ruosteen, kattilakiven tai alluvisten kerrostumien poistamiseen, ehkäisyyn tai valvontaan, polymeerisinä pinta-aktiivisina aineina maaleissa,  
15 polymeerisinä tuikeaineina, polymeereinä piilolasien valmistamiseen, kosmeettisissa aineissa, sumentumista ehkäisevinä optisina pinnoitteina, nesteen sakeuttimina vesipitoisissa hydraulisissa nesteissä ja näiden kaltaisissa. Vielä eräs toivottava käyttö on nestevuodon ehkäisyaineena  
20 käytettynä öljynporausrei'issä läpäisemättömän kerroksen muodostamiseksi porausreiän seinämän tiivistämiseksi.

Keksintö käy paremmin ymmärrettäväksi seuraavien esimerkkien avulla.

#### Esimerkki 1

25 Monomeeriseosta, joka sisältää 3,0 paino-% N,N-dimetyyliakryyliamidia, 56,3 paino-% natrium-2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonaattia ja 40,7 paino-% vettä ja jonka pH on 9,0 - 9,5, syötetään 10,16 cm:n (4 tuumaa) Baker Perkins'in kaksoisruuvisuulakepuristimeen nopeudella  
30 31,8 kg (70 naulaa)/tunti. Juuri ennen suulakepuristimeen johtamista kuumennetaan monomeerisyöttöä kierrosnopeudella 100 - 110 kierrosta minuutissa. Initiaattoriliuosta, joka sisältää 8,4 paino-% ammoniumpersulfaattia ja 91,6 paino-% vettä, syötetään suulakepuristimeen nopeudella 0,6 kg  
35 (1,3 naulaa)/tunti. Sekä monomeeriliuos että initiaattori-

liuos syötetään suulakepuristimeen sen etupuolella. Käynnistyksen yhteydessä lisätään noin 0,6 kg (1,3 naulaa)/tunti liuosta, joka sisältää 7,1 paino-% natriummetabisulfiittia ja määrä vähennetään asteittain nolnaan 30 minuutin kuluessa. Materiaalin lämpötilaa valvotaan suulakepuristimen kolmessa eri kohdassa ja suulakepuristimen suulakkeen kohdalla. Materiaalin lämpötilat suulakepuristimen ensimmäisessä kolmanneksessa, toisessa kolmanneksessa ja viimeisessä kolmanneksessa ovat 68,5 - 74 °C (155 - 165 °F), 99 - 104 °C (210 - 220 °F) ja 107 - 113 °C (225 - 235 °F). Materiaalin lämpötila suulakepuristimen suulakkeen kohdalla on 124 - 129,5 °C (255 - 265 °F). Temporoitua vettä syötetään suulakepuristimen vaippoihin näiden lämpötilan ylläpitämiseksi. Viipymisaika suulakepuristimessa on 3 - 5 minuuttia. Muodostunut polymeeri suulakepuristetaan säikeiden muodossa, joiden halkaisija on 0,953 cm (3/8-tuumaa), infrapunakuivauslaitteen hihnakuljettimelle. Polymeeri liikkuu kuivauslaitteen läpi nopeudella 53,34 - 56,4 cm (1,75 - 1,85 jalkaa)/minuutti. Kuivauslaitteessa polymeeri kuivataan 1 - 2 paino-%:n vesipitoisuuteen. Polymeerin lämpötila kohoaa kuivauslaitteessa välille 232 - 260 °C (450 - 500 °F). Viipymisaika kuivauslaitteessa on 8 - 12 minuuttia. Kuivauslaitteen päässä polymeeri putoaa purkauslaitteeseen, jossa se murskataan sopivan kokoiseksi. Valmistettu kopolymeeri on toivottu tuote.

#### Esimerkki 2

Esimerkin 1 menetelmä toistetaan, paitsi että 8,4 % initiaattoriliuosta syötetään suulakepuristimeen nopeudella 0,79 kg (1,75 naulaa)/tunti. Materiaalin lämpötilat suulakepuristimessa ja kuivauslaitteessa pysytetään sellaisina kuin ne ovat esimerkissä 1. Valmistettu kopolymeeri on toivottu tuote.

#### Esimerkki 3

Esimerkin 1 menetelmä toistetaan, paitsi että suulakepuristimeen syötetään 8,4 paino-% initiaattoriliuosta

nopeudella 0,34 kg (0,75 naulaa)/tunti. Lukuunottamatta materiaalin lämpötilaa suulakepuristimen ensimmäisessä kolmanneksessa, pysytetään lämpötilat suulakepuristimessa ja kuivauslaitteessa sellaisina kuin ne ovat esimerkissä 1. Materiaalin lämpötila suulakepuristimen ensimmäisessä kolmanneksessa on 79,5 - 85 °C (175 - 185 °F). Valmistettu kopolymeeri on toivottu tuote.

#### Esimerkki 4

Esimerkin 1 menetelmä toistetaan, paitsi että monomeeriseosta, joka sisältää 2,6 paino-% N,N-dimetyyliakryyliamidia, 48,7 paino-% natrium-2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonaattia ja 48,7 paino-% vettä, syötetään suulakepuristimeen nopeudella 36,7 kg (80,9 naulaa)/tunti. Initiaattoriliuoksen väkevyys ja syöttönopeus pysytetään sellaisina kuin esimerkissä 1 on mainittu. Materiaalin lämpötilat suulakepuristimen ensimmäisessä kolmanneksessa, toisessa kolmanneksessa ja viimeisessä kolmanneksessa ovat 60 - 66 °C (140 - 150 °F), 37,8 - 99 °C (100 - 210 °F) ja 104 - 110 °C (220 - 230 °F). Materiaalin lämpötila suulakepuristimen suulakkeessa on 121 - 127 °C (250 - 260 °F). Kuivauslaitteessa polymeeri kuivataan 1 - 2 paino-%:n vesipitoisuuteen. Valmistettu kopolymeeri on toivottu tuote.

#### Esimerkki 5

Esimerkin 1 menetelmä toistetaan, paitsi että monomeeriliuosta, joka sisältää 58 paino-% natrium-2-akryyliamido-2-metyylipropaanisulfonaattia ja 42 paino-% vettä, syötetään suulakepuristimeen nopeudella 31,8 kg (70 naulaa)/tunti. Initiaattoriliuosta, joka sisältää 8,4 paino-% ammoniumpersulfaattia ja 91,6 paino-% vettä, syötetään suulakepuristimeen nopeudella 0,36 kg (0,8 naulaa)/tunti. Materiaalin lämpötila suulakepuristimen ensimmäisessä kolmanneksessa, toisessa kolmanneksessa ja viimeisessä kolmanneksessa on 57 - 63 °C (135 - 145 °F), 93 - 99 °C (200 - 210 °F) ja 93 - 99 °C (200 - 210 °F). Materiaalin lämpötila suulakepuristimen suulakkeessa on 93 - 99 °C

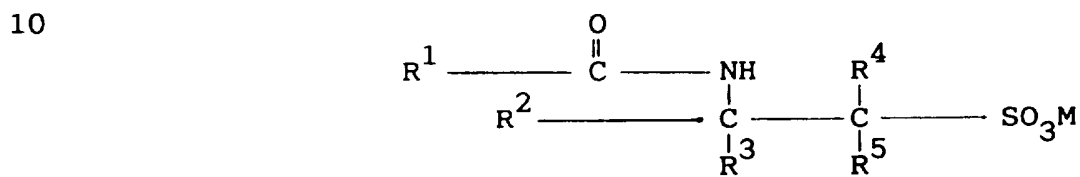
(200 - 210 °C). Saatu polymeeri kuivataan 0 - 1 paino-%:n vesipitoisuuteen. Lopuksi saadun kuivatun homopolymeerin painokeskimääräinen molekyylipaino on 900 000.

5 Vaikkakin esillä olevan keksinnön mukainen edullisen suoritusmuodon paras tapa on selostettu yksityiskohdallisesti, ei keksintö ole rajoitettu siihen, vaan sen määrittelevät oheisten patenttivaatimusten puitteet.

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä amidosulfonihappoa tai sen suolaa sisältävän homopolymeerin valmistamiseksi, t u n n e t t u  
5 siitä, että

lisätään amidosulfonihappoa tai sen suolaa sisältävää monomeeriä astiaan, jolloin amidosulfonihappoa tai sen suolaa sisältävällä monomeerillä on kaava:



15 jossa  $\text{R}^1$  on hiilivetyryhmä, jossa on 1 - noin 11 hiiliatomiä,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  ja  $\text{R}^5$  ovat toisistaan riippumatta vety tai hiilivetyryhmä sillä ehdolla, että  $\text{R}^2$ :n,  $\text{R}^3$ :n,  $\text{R}^4$ :n ja  $\text{R}^5$ :n hiiliatomien kokonaislukumäärä on 8 hiiliatomiä tai pienempi, ja M on H, ammonium, metallikationi tai näiden  
20 seos;

polymeroidaan amidosulfonihappoa tai sen suolaa sisältävä monomeeri suuritehoisen mekaanisen sekoituksen läsnäollessa, ja

25 suoritetaan polymeroinnin viimeinen vaihe lämpötilassa, joka on noin 93 °C:sta (200 °F) mainitun monomeerin hajoamislämpötilan alapuolelle.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u  
30 siitä, että  $\text{R}^1$  on olefiininen ryhmä ja  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  ja  $\text{R}^5$  ovat toisistaan riippumatta vety tai alempi alkyyli, jossa on 1 - noin 8 hiiliatomiä.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u  
sittä, että monomeeri on liuoksessa ja monomeerin määrä on välillä noin 15 paino-% - noin 100 paino-% laskettuna monomeerin ja liuoksen kokonaispainosta.

35 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u  
sittä, että homopolymeeri kuivataan ennen sen



oleellista jäähtymistä, jolloin homopolymeeri sisältää kuivauksen jälkeen vettä 20 paino-% tai vähemmän, ja jolloin mainittu metallikationi on kalium, magnesium, kalsium, litium, sinkki, rauta, natrium tai näiden seos.

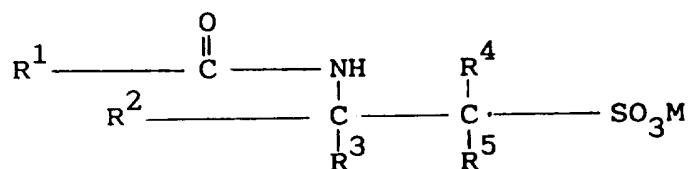
5            5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suuritehoinen mekaaninen sekoitus suoritetaan staattisessa sekoituslaitteessa tai suulakepu-  
ristimessa.

10            6. Nestehukkaa vähentävä aine, t u n n e t t u siitä, että se sisältää patenttivaatimuksen 1 mukaista homopolymeeriä.

7. Menetelmä amidosulfonihappoa tai sen suolaa sisältävän kopolymerin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

15            lisätään amidosulfonihappoa tai sen suolaa sisältävää monomeeriä ja vähintään yhtä kopolymeroituvaa komonomeeriä reaktioastiaan, jolloin amidosulfonihappoa tai sen suolaa sisältävällä monomeerillä on kaava

20



25

jossa  $\text{R}^1$  on hiilivetyryhmä, jossa on 1 - noin 11 hiiliatomia,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  ja  $\text{R}^5$  ovat toisistaan riippumatta vety tai hiilivetyryhmä sillä ehdolla, että  $\text{R}^2$ :n,  $\text{R}^3$ :n,  $\text{R}^4$ :n ja  $\text{R}^5$ :n hiiliatomien kokonaislukumäärä on 8 hiiliatomia tai pienempi, ja kopolymeroituvan komonomeerin määrä on välillä

30

noin 0,1 % - noin 30 % laskettuna amidosulfonihappoa tai sen suolaa sisältävän monomeerin ja kopolymeroituvien kopolymerien kokonaispainosta, ja M on H, ammonium, metallikationi tai näiden seos; ja

35

polymeroidaan amidosulfonihappoa tai sen suolaa sisältävä monomeeri ja kopolymeroituva komonomeeri suuritehoinen mekaaninen sekoituksen läsnäollessa, ja suurite-

taan polymeroinnin viimeinen vaihe lämpötilassa, joka on noin 93 °C:sta (200 °F) mainitun monomeerin tai komonomeerin hajoamislämpötilan alapuolelle.

5           8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että amidosulfonihappoa tai sen suolaa sisältävä monomeeri ja mainittu komonomeeri ovat vesiliuoksessa, jolloin monomeerin ja komonomeerin määrä vesiliuoksessa on välillä noin 15 paino-% - noin 100 paino-% laskettuna monomeerin, komonomeerin ja vesiliuoksen kokonaispainosta, ja jolloin komonomeerin määrä on välillä 10   noin 1 paino-% - noin 15 paino-% laskettuna komonomeerin ja amidosulfonihappoa tai sen suolaa sisältävän monomeerin kokonaispainosta, ja jolloin kopolymerin massakeskimääräinen moolimassa on välillä noin 100 000 - noin 15   9 000 000.

          9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että amidosulfonihappoa tai sen suolaa sisältävän monomeerin metallikationi valitaan ryhmästä, johon kuuluvat natrium, kalium, kalsium, sinkki, rauta, 20   magnesium, litium ja näiden seokset, ja jolloin polymeroitu kopolymeeri kuivataan ennen sen oleellista jäähtymistä niin, että kopolymerin vesipitoisuus on noin 20 paino-% tai pienempi.

          10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, 25   t u n n e t t u siitä, että  $R^1$  on olefiininen ryhmä ja  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  ja  $R^5$  ovat toisistaan riippumatta vety tai alempi alkyyli, jossa on 1 - noin 8 hiiliatomia, komonomeeri valitaan ryhmästä, johon kuuluvat erilaiset akryyliamidit, erilaiset vinyylipyrrolidonit, erilaiset kaprolaktaamit, 30   erilaiset akrylaatit, erilaiset akrylonitriilit, erilaiset akryylihapot ja niiden suolat, erilaiset maleiinihapot ja näiden suolat, erilaiset maleiinihappoanhydridit, sekä näiden yhdistelmät, ja metallikationi on natrium, kalium tai näiden seos.

35           11. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suuritehoinen mekaaninen se-

koitus suoritetaan suulakepuristimessa, kaksivalssimyllyssä tai staattisessa sekoittimessa.

5 12. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lisätään 0,1 - noin 1,0 paino-osaa katalysaattorijärjestelmää 100 paino-osaa kohti monomeerejä.

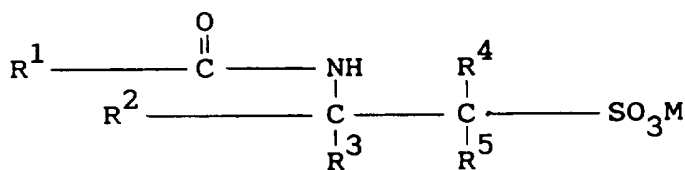
13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että katalysaattorijärjestelmä sisältää ko-katalysaattorin.

10 14. Nestehukkaa vähentävä aine, tunnettu siitä, että se sisältää patenttivaatimuksen 7 mukaista kopolymeeriä.

## Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en homopolymer, som innehåller en amidosulfonsyra eller ett salt därav, k ä n n e t e c k n a t därav, att man i ett kärl inför en monomer, som innehåller en amidosulfonsyra eller ett salt därav, varvid monomeren, som innehåller en amidosulfonsyra eller ett salt därav, har formeln

10



15

vari  $\text{R}^1$  är en kolvätegrupp med 1 - ca 11 kolatomer,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  och  $\text{R}^5$  självständigt betecknar väte eller en kolvätegrupp, med villkor att totalantalet kolatomer i  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  och  $\text{R}^5$  är 8 kolatomer eller mindre, M är H, ammonium, en metallkatjon eller en blandning av dessa;

20

polymeriserar monomeren, som innehåller en amidosulfonsyra eller ett salt därav, i närvaro av mekanisk högerenergiblandning, och

25

utför slutsteget i polymerisationen vid en temperatur från 93 °C (200 °F) till en temperatur lägre än monomerenens sönderdelningstemperatur.

30

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att  $\text{R}^1$  är en olefinisk grupp och  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  och  $\text{R}^5$  självständigt är väte eller lägre alkyl med 1 - ca 8 kolatomer.

35

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att monomeren införts i en lösning och att mängden av monomeren är mellan ca 15 och ca 100 vikt-%, baserat på totalvikten av monomeren och lösningen.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att homopolymeren torkas före någon väsentlig avkylning av denna, varvid homopolymeren efter

torkningen innehåller vatten 20 vikt-% eller mindre, och varvid nämnda metallkatjon är kalium, magnesium, kalcium, litium, zink, järn, natrium eller en blandning av dessa.

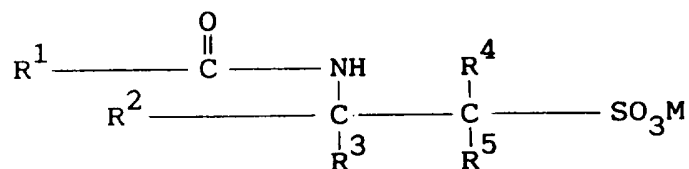
5. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e -  
5 t e c k n a t därav, att den mekaniska högerenergiblandningen utförs i en statisk blandningsanordning eller i en extruder.

6. Vätskeförlustreducerande medel, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att det innehåller en homopolymer  
10 enligt patentkravet 1.

7. Förfarande för framställning av en sampolymer, som innehåller en amidosulfonsyra eller ett salt därav, k ä n n e t e c k n a t därav, att man

15 i ett reaktionskärl inför en monomer, som innehåller en amidosulfonsyra eller ett salt därav, och åtminstone en sampolymeriserbar sammonomer, varvid monomeren, som innehåller en amidosulfonsyra eller ett salt därav, har formeln

20



25

vari R<sup>1</sup> är en kolvätegrupp med 1 - ca 11 kolatomer, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> och R<sup>5</sup> självständigt betecknar väte eller en kolvätegrupp, med villkor att totalantalet kolatomer i R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> och R<sup>5</sup> är 8 kolatomer eller mindre, och mängden sampolymeriserbar sampolymer är mellan ca 0,1 och ca 30 %, baserat  
30 på totalvikten av monomeren, som innehåller en amidosulfonsyra eller ett salt därav, och de sampolymeriserbara sampolymererna, och M är H, ammonium, en metallkatjon eller en blandning av dessa; och

35

polymeriserar monomeren, som innehåller en amidosulfonsyra eller ett salt därav, och den sampolymeriserbara sammonomeren i närvaro av mekanisk högenergibland-

ning, och utför sultsteget i polymerisationen vid en temperatur från 93 °C (200 °F) till en temperatur lägre än monomerens eller sammonomerens sönderdelningstemperatur.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e -  
5 t e c k n a t därav, att monomeren, som innehåller en  
amidofosforsyra eller ett salt därav, och nämnda sammono-  
mer föreligger i vattenlösning, varvid mängden monomer och  
sammonomer i vattenlösningen är mellan ca 15 och 100  
vikt-%, baserat på totalvikten av monomeren, sammonomeren  
10 och vattenlösningen, och varvid mängden sammonomer är mel-  
lan ca 1 och 15 vikt-%, baserat på totalvikten av sammono-  
meren och monomeren, som innehåller en amidofosforsyra  
eller ett salt därav, och varvid molmassans massamedelvär-  
de hos sampolymeren är mellan ca 100 000 och 9 000 000.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e -  
15 t e c k n a t därav, att metallkatjonen i monomeren, som  
innehåller en amidofosforsyra eller ett salt därav, väljs  
bland natrium, kalium, kalcium, zink, järn, magnesium,  
litium och blandningar av dessa och varvid den polymerise-  
20 rade sampolymeren torkas före väsentlig avkylning av den-  
samma så, att sampolymeren har en vattenhalt av ca 20  
vikt-% eller mindre.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e -  
25 t e c k n a t därav, att  $R^1$  är en olefinisk grupp och  $R^2$ ,  
 $R^3$ ,  $R^4$  och  $R^5$  självständigt betecknar väte eller lägre alkyl  
med 1 - ca 8 kolatomer, sammonomeren väljs bland olika  
akrylamider, olika vinylpyrrolidoner, olika kaprolaktamer,  
olika akrylater, olika akrylonitriler, olika akrylsyror  
och salter därav, olika maleinsyror och salter därav, oli-  
30 ka maleinsyraanhydrider, och kombinationer av dessa, och  
metallkatjonen är natrium, kalium eller en blandning av  
dessa.

11. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e -  
35 t e c k n a t därav, att den mekaniska högenergibland-  
ningen utförs i en extruder, i en tvåvalskvarn eller i en  
statisk blandare.

12. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att man tillsätter 0,1 - ca 1,0  
viktdelar av ett katalysatorsystem per 100 viktdelar av  
monomererna.

5           13. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att katalysatorsystemet innehåller  
en samkatalysator.

10           14. Vätskeförlustreducerande medel, k ä n n e -  
t e c k n a t därav, att det omfattar en sampolymer en-  
ligt patentkravet 7.