

(11) Patento numeris: **3965**

(51) Int.Cl.⁵: **C08F 20/00,**
C08F 2/32

(21) Paraiškos numeris: **IP1613**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 12 16**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 07 25**

(45) Patento paskelbimo data: **1996 05 27**

(60) SU duomenys: **SU 4742760, 1989 12 18**

(31,32,33) Prioritetas: **286078, 1988 12 19, US 428704, 1989 10 30, US**

(72) Išradėjas:
Joseph J. Kozakiewicz, US
David L. Dauplaise, US

(73) Patento savininkas:
AMERICAN CYANAMID COMPANY, One Cyanamid Plaza, Wayne, New Jersey 07470,
US

(74) Patentinis patikėtinis:
Reda Žabolienė, 7, UAB "Metida", Pilies g. 8/1-2, 2600 MTP Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:
Vandenyje tirpus polimeras ir jo gavimo būdai

(57) Referatas:

Gaunamos funkcinės grupės turinčio polimero mikrodalelės su dalelių skersmeniu 200-4000 Å ir naudojamos įvairiose srityse flokuliacijos pagreitinimui ir suspenduotų kietų medžiagų dispersijų sutirštėjimui.

Šis išradimas priklauso funkcionuoto (funkciškai pakeisto) vandenyje tirpaus polimero dalelėms ir jų gavimui.

5 Funkcionuoti vandenyje tirpūs polimerai gerai žinomi specialistams, ir jie naudojami įvairiausiose srityse. Pagrindinis daugelio funkcionuotų polimerų trūkumas - tendencija susisiūti, be to, ši problema vis sunkiau
10 išeikiama, didėjant kieto polimero kiekiui ir jo molekuliniam svoriui. Bandymai sumažinti tokių polimerų tendenciją susisiūti buvo daugiau negu nepatenkinami.

Pavyzdžiui gerai žinomi stambiamolekuliniai akrilamidiniai Manicho polimerai (PAM) naudojami įvairiuose variantuose, nusodinant dribsnius (flokuliacija). Pagrindinis Manicho PAM trūkumas yra tendencija susisiūti. Ši
15 problema vis sunkiau išsprendžiama, didėjant polimero kietam komponentui.

20 Paprastai, todėl tokius polimerus gauna praskiestais vandeniniais tirpalais, kad sumažintų tarppolimerinio susiuvimo greitį. Kieto komponento kiekis taip pat turi būti nedidelis, ypač stambiamolekulių Manicho PAM atveju, kadangi tokie polimerai gali padidinti vandens
25 klampumą. Tokiu atveju kieto labai stambiamolekulinio Manicho PAM komponento turinio kiekis paprastai turėtų būti mažiau 10 %, faktiškai 6 % arba mažiau, kad jų tirpalus galima būtų siurbti siurbliu ir būtų nesudėtinga juos naudoti.

30 Buvo bandyta keletą kartų išeikti nurodytus trūkumus. Vienas iš sprendimų - Manicho PAM gavimas jų vartojimo vietoje, atvirkštinės PAM emulsijos su dideliu kietų komponentų vandenyje kiekiu ir turinčios dialkilaminus
35 ir formaldehidą, inversijos būdu. JAV patente 4021394 ir JAV patente 4022741 aprašyti nepetraukiami Manicho PAM gavimo būdai, kurių esmė - atvirkštinės PAM emul-

sijos inversija reakcijos sraute,, turinčiam formaldehidą ir antrinį aminą, suteikiant srautui turbulentiškumą betarpiškai jį maišant, gaunant 1-15 %-ni Manicho PAM tirpalą. Tokio sprendimo trūkumas yra daugybės chemikalų saugojimo būtinumas cheminių reakcijų vyksmo vietoje. Pasiūlyto kito sprendimo esmė - sauso Manicho PAM (žiūr. JAV patentus 3864312, 3539535 ir 3790529) arba sausos PAM su sausais, žemamolekuliniiais, sudarančiais Manicho bazes, junginiais mišinių gavimas, kurie tirpdami vandenyje reaguoja, sudarydami Manicho PAM (žiūr. Europos patentą 210784). Pateiktiems variantams būdingos problemos, susijusios su susiuvimu, Manicho reakcijos grįžtamumu ir sunkumu stambiamolekulinių polimerų tirpimo trukme, ir kitomis problemomis. Dar vienas metodas yra PAM gavimas grįžtamose emulsijose (žiūr. JAV patentus 3979348, 4093542, 4010131). Tokiu būdu susidaro produktas su žymiai didesniu kieto komponento kiekiu, kurių dalelių vidutinis skersmuo 10000-20000 Å intervale, o todėl tūkstančių polimerinių grandinių susisiuvimas kiekvienoje dalelytėje panaikina produkto neefektyvumą. Susisiuvimo greitis gali būti truputį sumažintas, pridėjus pakankamai didelių stabilizatoriaus kiekius (žiūr. JAV patentus 4113685 ir 4073763), bet susisiuvimas tęsiasi, t.y. tokie produktai turi labai apibrėžtą saugojimo laiką.

Vandenyje tirpios glioksilintos akrilamidinės polimerinės medžiagos, suteikiančios tvirtumą makro būvyje, aprašytos JAV patente Nr. 3556932 (Coscia). Tokias, suteikiančias tvirtumą makro būvyje priemones gauna iš polimerų, kurių molekulinis svoris mažesnis 1000000, geriausiai mažesnis negu 25000. Polimerai reaguoja su glioksaliu praskiestame vandeniniame tirpale, sudarydami polimere funkcinę grupę - CONHCHOHCHO ir padidindami molekulinį polimero svorį dėka susiuvimo glioksaliu. Mažo molekulinio svorio polimerams ir praskies-

tiems tirpalams reikia sukurti bent 6 % funkcinių grupių - CONHCHOHCHO polimeruose be pastebimo susiuvimo ar gėlio susidarymo, priešingu atveju polimerai nenaudingi kaip priemonės, suteikiančios tvirtumą makro būvyje.

5 Dargi esant tokioms mažoms kieto komponento koncentracijoms (dėl praskiedimo) susiuvimas tęsiasi, o tai sumažina produkto saugojimo laiką. Pavyzdžiui, pramoniniai produktai, pateikiami 10 % kieto komponento tirpalais, kambario temperatūroje sudaro gėlį per 8 dienas.

10

Kitą vandeninyje tirpių polimerų, kuriems taip pat charakteringos problemos, susijusios su tarpmolekuliniu susiuvimu, klasę sudaro epoksipakeisti aminai, apimantys suteikiančius tvirtumą makro būvyje polimerus, aprašomi JAV patente 4233417 (aprašymo nuorodose), o taip pat prie patento pateiktose nuorodose. Gerai žinoma, kad tokie turintys funkcines grupes polimerai greitai susisluva, reaguojant amino grupei su epoksigrupėmis arba chlorhidrintomis grupėmis, susidarant neefektyviam geliui. Daliniam uždavinio sprendimui pasiūlyta keletas variantų, tarp jų: produkto praskiedimas po pagaminimo, pH reikšmės reguliavimas, dezaktyvuojant epoksigrupę ir polimero aminogrupės reakcija su epichlorhidrino pertekliumi, pilnai paverčiant ketvirtinėmis ir dezaktyvuojant visas aminogrupes. Tokių variantų trūkumai yra sumažintas aktyvaus kieto komponento kiekis produkte, padidėjusi apdirbimo savikaina, padidintas epichlorhidrino sunaudojimas ir t.t.

15

20

25

30 Kiti produktai, gaminami iš įvairių, turinčių funkcines grupes medžiagų ir detalčiau aptariami žemiau, taip pat susiję su susiuvimo problema ir susisluvimą sąlygojančiais sunkumais juos vartojant, taip, kad tokie produktai patenka į produktų, turinčių trūkumus, kurie gali būti likviduoti šiuo išradimu, skaičių.

35

Atitinkamai yra turinčių funkcines savybes vandenyje tirpių polimerų poreikis, kurie gali būti gauti su dideliu kieto komponento kiekiu arba dideliu molekulinio svoriu be intensyvaus polimerų susiuvimo, o todėl gali būti ekonomiškai naudingi be sunkumų transportuojant vartotojui ir be būtinumo juos gaminti tiesiogiai vartojimo vietoje. Tokie turintys funkcines grupes polimerai gali būti charakterizuoti ilgu saugojimo laiku ir yra reikšmingas indėlis žinomam technikos lygiui.

10

Nelauktai nustatyta, kad turinčios funkcinių grupių vandenyje tirpios polimerų pagrindu dalelės gali būti gautos kaip grįžtamos emulsijos arba mikroemulsijos, ir tokios polimerinės dalelės turi geriausias eksploatacines savybes pagal susisiuvimą, lyginant su prototipais. Skirtingai nuo žinomo technikos lygio gavimo būdų, kuriuose turintys funkcines grupes polimerai turi didelius polimero molekulių kiekius toje pačioje vandeninėje terpėje, šio išradimo turintys funkcines grupes polimerai išskiriami individualiu pavidalu arba esant tam tikram polimero molekulių skaičiui kiekvienoje vandinės emulsijos micelėje. Todėl labai didelė molekulių susisiuvimo, vykstančio tirpale arba žinomo technikos lygio produktų grįžtamoje emulsijoje, problema išsprendžiama gaunant polimerus, kurie nors ir susiuvami, tačiau juos galima naudoti tikslams, kuriems jie yra skiriami.

25

TRUMPA IŠRADIMO ESMĖ

30

Pagal šį išradimą siūlomas vandenyje tirpus polimero pagrindu polimeras, turintis galinčias susisiūti funkcines grupes, ir toks polimeras yra tokioje formoje, kurioje iš esmės yra visas polimeras 200-4000 Å skersmens diskretinių dalelių pavidalu.

35

Aukščiau nurodytą polimerą rekomenduojama gauti iš akrilamido, hidroksialkil(alk)akrilato, N,N-dialkilaminoalkil(alk)akrilato arba alilamino.

- 5 Pagal šią išradimą taip pat nurodomi polimerinių dalelių pagal aukščiau pateiktą apibrėžimą gavimo būdai. Viename iš variantų polimerinės dalelės gaunamos:

(a) sumaišant

10

(I) bent vieno monomero, galinčio sudaryti vandenyje tirpų polimerą, vandeninį tirpalą su bent vienu monomeru su dviguba jungtimi;

15

(II) aliejinį tirpalą, turintį bent vieną angliavandenilinį skystį;

(III) efektyvų paviršiaus aktyvios medžiagos arba paviršiaus aktyvaus mišinio kiekį, susidarant grįžtamai emulsijai arba mikroemulsijai.

20

(b) apdorojant stadijoje (a) gautą grįžtamą mikroemulsiją polimerizacijos sąlygose ir gaunant vandenyje tirpų polimerą su dalelių dydžiu 200-4000 Å.

25

(c) veikiant bent viena funkcinės grupės įvedančia priemone stadijoje

(b) gautą polimerinę emulsiją;

30

(d) reaguojant funkcinės grupės įvedančiai priemonei su vandenyje tirpiu polimeru.

Antrame variante polimerinės dalelės gaunamos:

35

(a) sumaišant

(I) vandeninį bent vieno monomero, galinčio sudaryti vandenyje tirpų polimerą, tirpalą (I),

(2) bent vieną funkcinę grupę įvedančią priemonę ir galbūt bent vieną kopolimerą (3) su dviguba jungtimi;

(II) aliejinį tirpalą, turintį bent vieną angliavandenilinių skystį;

(III) efektyvų paviršiaus aktyvios medžiagos arba paviršiaus aktyvaus mišinio kiekį, susidarant grįžtamai emulsijai arba mikroemulsijai;

(b) apdorojant stadijoje (a) gautą emulsiją polimerizacijos sąlygose ir įvedant funkcinę pakaitą, kad gautų vandenyje tirpaus polimeriniu pagrindu polimero 200-4000 Å skersmens dalelių emulsiją.

Trečiame variante polimerinės dalelės gaunamos:

(a) sumaišant

(I) bent vieno monomero, galinčio sudaryti vandenyje tirpų polimerą ir turinčio funkcinę grupę, tirpalą ir galbūt bent vieną komonomerą su dviguba jungtimi;

(II) aliejinį tirpalą, turintį bent vieną angliavandenilinių skystį;

(III) efektyvų paviršiaus aktyvios medžiagos arba paviršiaus aktyvaus mišinio kiekį, susidarant grįžtamai emulsijai arba mikroemulsijai;

(b) apdorojant stadijoje (a) gautą emulsiją polimerizacijos sąlygose, gaunant vandenyje tirpaus polimeriniu pagrindu polimero 200-4000 Å skersmens dalelių emulsiją.

Ketvirtame variante polimerinės dalelės gaunamos:

(a) sumaišant

5 (I) vandeninį tirpalą bent vieno monomero, turinčio grupę, galinčią pasikeisti į funkcinę grupę, ir galinčio sudaryti vandenyje tirpų polimerą 1) grynu pavidalu arba kartu su kitu monomeru arba 2) pasikeitus nurodytai grupei į funkcinę grupę;

10

(II) aliejinį tirpalą, turintį bent vieną angliavandenilinį skystį;

(III) efektyvų paviršiaus aktyvios medžiagos arba paviršiaus aktyvaus mišinio kiekį, susidarant grįžtamai emulsijai arba mikroemulsijai; (b) apdorojant stadijoje (a) gautą emulsiją polimerizacijos sąlygose ir pakeičiant, kad gautų vandenyje tirpaus polimeriniu pagrindu polimero 200-4000 Å skersmens dalelių emulsiją. Polimerizacija vykdoma, pridedant polimerizacijos iniciatoriaus arba veikiant grįžtamą mikroemulsiją ultravioletiniais spinduliais.

25 DETALUS IŠRADIMO APRAŠYMAS

25

Funkcines grupes turinčių vandenyje tirpių polimerų gavimas smulkios vandeninės grįžtamos emulsijos pavidalu arba lašelių pavidalu arba mikroemulsijos micelėmis pašalina didžiulę tarppolimerinio susiuvimo problemą, būdingą grįžtamų emulsijų su didelio dydžio dalelėmis sistemoms, o todėl gautas tirpalo pavidalu produktas yra efektyvus ir susisiuvant ir gali būti pagamintas su dideliu kieto polimero komponento kiekiu.

35

Šis išradimas apima vandenyje tirpias polimerines 200-4000 Å skersmens daleles, bent 0,5 sv. % pakeistas funkcinėmis grupėmis.

Vandenyje tirpūs polimerai, kurie gali būti šio išradimo polimerinių dalelių pagrindu, tai polimerai, galintys reaguoti su funkcines grupes įvedančia priemone, susidarant polimere funkcinėms grupėms, arba polimerai, jau turintys tokias funkcines grupes arba turintys grupes, galinčias pasikeisti į funkcines grupes, ir susisuviantys reaguodami su funkcines grupes įvedančia priemone, polimerizacijos, virsmo arba senėjimo metu. Tinkamų vandenyje tirpių polimerų pavyzdžiai apima polimerus, gautus iš tokių monomerų kaip akrilamidai, pavyzdžiui: akrilamidas ir metakrilamidas, N-alkilamidai, pavyzdžiui: N-metilakrilamidas, N-akrilakrilamidas, N,N-dialkilaminoalkil(alk)akrilamidai, pavyzdžiui: N,N-dimetilaminometilakrilamidas, N,N-dimetilaminopropilmetakrilamidas, hidroksialkil(alk)akrilatai, pavyzdžiui: hidroksietilakrilatas, hidroksietilmetakrilatas, N,N-dialkilaminoalkil(alk)akrilatai, pavyzdžiui: N,N-dimetilaminoetilakrilatas ir -metaktilatas, N,N-dietilaminoetilakrilatas ir -metakrilatas, nesočių pirminių, antrinių arba tretinių aminų, jų mišinių ir t.t.

Tokie vandenyje tirpūs polimerai gali būti gauti žinomais polimerizacijos būdais, aukščiau išvardintų monomerų polimerizacija grynu pavidalu arba derinyje su iki 99,5 sv. % (perskaičiuojant visai polimero masei) papildomo nejoninio, katijoninio arba anijoninio kopolimero, pavyzdžiui: akrilmorfolino, N-vinilpirolido, N-vinilformamido, N,N-dialkilakrilamidų, pavyzdžiui: N,N-dimetilamidas, N,N-dipropilakrilamidas, N,N-dialkilakrilamidai, pavyzdžiui: N,N-dimetilmetakrilamidas, N,N-dipropilmetakrilamidas, dialkildialkilamonio chloridai, druskos ir ketvirtiniai N,N-dialkilaminoalkil(alk)akrilamidų junginiai ir t.t., akrilo rūgštis, metakrilo rūgštis, fumaro rūgštis, itakono rūgštis, maleino rūgštis, 2-akrilamido-2-metilpropansulfonrūgštis, stirolsulfonrūgštis, šių rūgščių druskos ir t.t.

I aukščiau aptariamus pagrindinius monomerus gali būti įdėti iki 10 sv. % (perkaičiuojant visai polimero masei) netirpūs vandenyje kopolimerai. Tokie monomerai apima: stireną, akrilositrilą, metilakrilatą, metilmetakrilatą, vinilacetatą ir t.t.

Funkcinės grupės, kurias turi šio išradimmo polimerinės dalelės, gali būti sukurtos polimere 1) reaguojant vandenyje tirpiam polimerui su priemone, galinčia įjungti į polimerą funkcinę grupę, 2) monomerui, galinčiam sudaryti vandenyje tirpų polimerą, polimerizuojantis esant priemonei, galinčiai įjungti funkcinę grupę į galutinį polimerą arba 3) polimerizuojantis monomerui, jau turinčiam funkcinę grupę ir galinčios sudaryti grynu pavidalu arba kartu su kitu vandenyje tirpų polimerą, arba 4) polimerizuojantis monomerui, turinčiam grupę, galinčią pasikeisti į funkcinę grupę, ir galinčią sudaryti vandenyje tirpų polimerą 1) grynu pavidalu arba kartu su kitu monomeru arba 2) pasikeitus nurodytai grupei į funkcinę grupę.

Pirmu atveju vandenyje tirpus polimeras reaguoja su medžiaga, galinčia įjungti į ją funkcinę grupę. Pavyzdžiui, 1) akrilamidiniai polimerai gali reaguoti su tokiomis medžiagomis: aldehidais, pavyzdžiui: dioksaliu, formaldehidu, chloru, bromu ir t.t.; 2) 2-hidroksietilmetakrilatiniai polimerai gali reaguoti su tokiomis medžiagomis: epichlorhidrinu, glioksaliu, vandenyje tirpiaisiais diizocianatais ir t.t.; 3) N,N-dietilaminoetilmetakrilatiniai polimerai gali reaguoti su tokiomis medžiagomis: epichlorhidrinu, bichlormetilo eteriu, 1,4-dichlorbutenu-2 ir t.t.; 4) dialkilamino polimerai gali reaguoti su epichlorhidrinu, bichlormetilo eteriu, glioksaliu, α,α -dichlorksilenu ir t.t.

Kai dėl antro aukščiau aptariamo būdo, tai nurodyti reagentai gali būti įdėti į naudojamus polimerinių da-

lelių gavimui monomerus prieš arba polimerizacijos metu, įjungiant funkcinę grupę į galutinį produktą.

5 Trečiame būde iš pradžių gali būti įvykdyta su monomeru bet kuri iš aukščiau aprašytų reakcijų, po to monomeras su funkcinę grupe gali būti polimerizuotas žinomose sąlygose.

10 Ketvirtame gavimo būde polimerizuojamas monomeras turi arba į jį įjungiama grupė, galinti pasikeisti į funkcinę grupę. Pavyzdžiui, vinilacetatas kopolimerizuojamas su N-vinilpirolidonu, acetatinės grupės hidrolizuojamos į alkoholių grupes, kurios pakeičiamos į funkcinę grupę reakcija su glioksaliu, epichlorhidrinu ir t.t. Analogiškai, vinilformamidas gali būti
15 polimerizuotas, o po to hidrolizuotas, po to gali būti įjungtas į aukščiau aprašytas reakcijas, tas pats tinka ir alilamino monomerams.

20 Kiekvienoje iš aukščiau pateiktų metodikų gauti polimerai yra linkę susisiūti. Gaminant polimerus ne pagal šį išradimą, galima gauti kompozicijas, netinkamas nurodytiems tikslams dėl vykstančio susisiuvimo.

25 Kaip nurodyta aukščiau, polimerizacija grįžtamoje emulsijoje arba mikroemulsijoje sudaro 200-400 Å, geriausiai 300-2000 Å, o dar geriau 350-1000 Å skersmens dalelių polimerus.

30 Šio išradimo polimerinės dalelės gali būti panaudotos praskiestais vandeniniais tirpalais, pagamintais emulsijų inversija, galbūt, esant ardančiai paviršiaus aktyviai medžiagai arba išskiriant daleles iš emulsijų; pavyzdžiui nugarinant arba įdedant emulsiją į tirpiklį,
35 kuris nusodina polimerą, pavyzdžiui, izopropanolį; filtruojant susidariusį kietą produktą; išdžiovinant ir pakartotinai disperguojant vandenyje.

Be aukščiau aptartų reakcijų tarp monomerų, polimerų, funkcinės grupės įvedančių priemonių žemiau pateikiamos poros arba funkcinių grupių kombinacijos polimere gali nulemti susiūtus polimerus, ir jie patenka į sistemas, 5 įtrauktas į aprašymą:

- aminai - epoksidai;
- aminai - aktyvūs halogenai;
- aminai - aldehydai,
- 10 aminai - esteriai,
- aminai - silanai,
- aminai - izocianatai,
- aminai - rūgščių halogenanhidridai,
- aminai - β -nesotūs karboksiliniai junginiai,
- 15 hidroksimetilai - amidai,
- hidroksimetilai - aminai,
- hidroksilai - izocianatai,
- hidroksilai - esteriai,
- hidroksilai - aldehydai,
- 20 hidroksilai - epoksidai,
- hidroksilai - aktyvūs halogenai,
- hidroksilai - rūgščių halogenanhidridai,
- hidroksilai - silanai,
- aldehidai - amidai,
- 25 aldehidai - tioliai,
- tioliai - izocianatai,
- tioliai - rūgščių halogenanhidridai.

Polimerizacija mikroemulsijoje arba grįžtamoje emul-
 30 sijoje yra žinoma specialistams. P. Speiser 1976 m. ir 1997 m. pateikė sferinių "nanodalelių", kurių skersmuo mažesnis nei 800 Å gavimo būdą (1), soliubilizuojant monomerą, kaip pavyzdžiui: akrilamidą ir metilen-
 biakrilamidą ir kitas medžiagas, kaip pavyzdžiui vais-
 35 tai micelėse ir (2) polimerizuojant monomerus (žiūr. I. Pharm. Sa., 65 (12), 1763 (1976) ir JAV patentas

- Nr. 4021364. Tokių nanodalelių gavimui gali būti panaudotos vandens aliejuje sistemos, taip pat aliejaus vandenyje sistemos. Nors autorius specialiai ir nenau-
doja termino "polimerizacija mikroemulsijoje", tačiau
5 aprašytas metodas turi visus požymius, kurie dabartiniu metu naudojami polimerizacijos mikroemulsijoje apibrė-
žimui. Nurodyti darbai taip pat yra pirmieji akrilamido polimerizacijos mikroemulsijoje pavyzdžiai. Po to pasi-
rodė daugybė publikacijų, pranešančių apie vandenyje
10 tirpių polimerų polimerizaciją mikroemulsijoje, naudo-
jant fazes. Žiūr., pavyzdžiui, JAV patentus Nr. 4521317, 4681912 ir Didžiosios Britanijos patentą Nr. 216149A, pateikiamus šiame aprašyme nuorodose.
- 15 Paprastai polimerizacijos būdai realizuojami (1) mono-
mero mikroemulsijos gavimu, sumaišant vandeninį mono-
merų tirpalą su angliavandeniliniu skysčiu, turinčiu
atitinkamą paviršiaus aktyvią medžiagą arba paviršiaus
aktyvų mišinį, susidarant grįžtamai mikroemulsijai, su-
20 sidedančiai iš nedidelių vandeninio monomero lašelių,
disperguotų vientisoje aliejinėje fazėje, ir (2) poli-
merizuojant laisviems radikalams monomero mikroemul-
sijoje.
- 25 Grįžtamos mikroemulsijos gavimui paprastai būtina laky-
tis eilės ypatingų sąlygų, charakterizuojamų tokiais
pagrindiniais parametrais: paviršiaus aktyvios medžia-
gos koncentracija, paviršiaus aktyvios medžiagos arba
paviršiaus aktyvaus mišinio hidrofobinė-lipofilinė pu-
30 siausvyra (HLP), temperatūra, organinės fazės prigim-
timi, ir vandeninės fazės sudėtimi.

Tinkami monomerai yra anijoniniai, nejoniniai ir kati-
joniniai monomerai, apie kuriuos kalbėta aukščiau. Van-
35 deninis monomero tirpalas gali turėti bet kokius būti-
nus priedus. Pavyzdžiui, tirpalas gali turėti chelatus
sudarančią priemonę, sujungiančią polimerizacijos inhi-

bitorius, kinetinės grandinės nešėjus, pH regulatorius, polimerizacijos iniciatorius ir kitus įprastus priedus.

- 5 Esminiu, susidarant mikroemulsijai, kurią galima apibūdinti kaip skaidrią ir termodinamiškai stabilią emulsiją, susidedančią iš dviejų netirpių vienas kitame skysčių ir paviršiaus aktyvios paprastai 1000 Å ir mažiau micelių skersmens medžiagos, yra atitinkamos organinės
10 fazės ir paviršiaus aktyvios medžiagos parinkimas.

- Organinės fazės parinkimas turi svarbią įtaką minimaliai paviršiaus aktyvios medžiagos koncentracijai, būtinai mikroemulsijos susidarymui ir ši fazė gali būti
15 angliavandenilis arba angliavandenilių mišinys. Labiausiai rekomenduojami nebrangių sudėčių gavimui yra izoparafino angliavandeniliai arba jų mišiniai. Paprastai organinė fazė apima mineralinį aliejų, tolueną, skystą kurą, žibalą, bekvapį petrolio eterį, išvardintų produktų mišinius ir t.t.
20

- Vandens ir angliavandenilinės fazių masių kiekių santykis parenkamas kiek galima didesnis, todėl, kad po polimerizacijos būtų gauta mikroemulsija su dideliu
25 polimero kiekiu. Praktikoje šis santykis gali sudaryti intervalą, pavyzdžiui, nuo 0,5 iki 3:1; paprastai apytiksliai 1:1.

- HLP reikšmių intervale 8-12 gavimui naudojama viena
30 arba keletas paviršiaus aktyvių medžiagų. Už nurodyto intervalo ribų, paprastai, grįžtamos mikroemulsijos negaunamos. Greta atitinkamos HLP reikšmės turi būti ir optimali paviršiaus aktyvios medžiagos koncentracija, t.y. turi pakakti grįžtamos emulsijos susidarymui. Per
35 maža paviršiaus aktyvios medžiagos koncentracija nulemia grįžtamų emulsijų susidarymą, o per didelė koncentracija padidina sąnaudas be esminės naudos. Tipiškomis

paviršiaus aktyviomis medžiagomis, naudojamomis praktiškai šiame išradime, gali būti anijoninės, katijoninės arba nejoninės paviršiaus aktyvios medžiagos. Rekomenduojamos paviršiaus aktyvios medžiagos apima: sorbito monooleatą, polioksietilen(20)sorbito monooleatą, natrio dioktilsulfosukcinatą, olenmidopropildimetilaminą, natrio izostearil-2-laktatą ir t.t.

Mikroemulsijos polimerizacija gali būti realizuota specialistui žinomais būdais. Polimerizacijos inicijavimas gali būti sukeltas skirtingais terminais ir oksidaciniais-redukciniiais laisvų radikalų iniciatoriais, įskaitant peroksirus, kaip antai tretbutilperoksidas; azojunginius, kaip antai azobibutironitrilas; neorganinius junginius, kaip antai natrio persulfatas ir oksidacinėmis redukcinėmis poromis, kaip antai geležies (II) amonio sulfatas-amonio persulfatas. Polimerizacija taip pat gali būti inicijuota fotocheminiu spinduliavimu, pavydžiui, dėka ultravioletinio spinduliavimo arba jonizuojančio kobalto-60 kaip spinduliavimo šaltinio apšvietimo.

REKOMENDUOJAMŲ IŠRADIMO VARIANTŲ APRAŠYMAS

Žemiau pateikti pavyzdžiai iliustruoja šį išradimą, tačiau jų nereikia nagrinėti kaip išradimą apribojančių.

Tūrinis emulsijų klampumas (TK) nustatomas $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Brukfildo viskozimetru (modelis LVT) ašies (#2) sukimosi greičiui 12 aps/min.

Standartinis klampumas (SK) nustatomas, 50 g 0,2 vandeninio polimero tirpalo ir 5,84 g natrio chlorido, 5 minutes maišant gautą mišinį kol pilnai ištirpsta druska, nustatant pH 5 ir matuojant klampumą $25 \pm 1^\circ\text{C}$

Brukfildo viskozimetru (modelis LTV) su VL-perėjimu 60 aps/min.

5 Katijoninis ekvivalentas nustatomas (KEKV) pagal metodiką, aprašytą J. Chem. Ed., 62(7), 627(1985).

1 PAVYZDYS

10 Į priimtina reaktorių įdeda 96 g izoparafininio tirpiklio (IPT) su vir. temp. 207-254°C, 10,61 g polioksietilensorbito trioletu (POST) ir 6,37 g reakcijos dietilamino su oleino rūgštimi (ORD) produkto. Į skaidrų tirpalą prideda 28,61 g akrilamido (AMD), 5,05 g diolildimetililamonio chlorido (DADM), 0,017 g etilendiamintetraacto rūgšties (EDTR) dinatrio druskos, 0,034 g NaBrO₃ ir 46,32 g dejonizuoto H₂O ir maišant gaunama skaidri mikroemulsija. Pridedant sieros rūgšties, nustatomas pH 4 tirpale ir deguonies kiekio mikroemulsijoje sumažinimui iki dydžio mažesnio už 0,1 d/mln ji prapučiama azotu. Po to mikroemulsijos polimerizacijos inicijavimui į ją leidžiamas dujinis O₃. Emulsijos temperatūra palaikoma 25°C kol 96 % AMD ir 40 % DADM pasikeičia į polimerą. Gautas skaidrus produktas turi tūrinių klampumą 15 centipuazų, dalelių dydį apie 420 Å ir standartinę klampumą 2,9 centipuazų (MV3x10⁶) ir kieto komponento kiekį 17,39 %. Į 50 gautos mikroemulsijos pridedama 5,45 g 40 % vandeninio glioksalio tirpalo, kai pH 4. Palaikius kambario temperatūroje 17 ir 31 dieną atitinkamai dvi emulsijos porcijas, invertuojama pridedant dejonizuoto vandens, ir gautus tirpalus sudeda į popierinę pulpą 0,5 ir 1 % perskaičiuojant sausam pluoštui. Popierinio bandymo rezultatai pateikiami 1 lentelėje. Skirtingų medžiagų sutrumpinimai pateikti 1 pavyzdyje, taip pat tinkami ir kitiems pavyzdžiams, taip pat ir kiti apibūdinimai.

1 LENTELE

POPIERINIS TESTAS

Pavyzdys	1*	1
Tvirtumo riba tempiant (svaras/colis, perskaičiavimo į kg/cm^2 koeficientas = 0,07031)		
0,5 % masės		
17 dienų	3,1	3,5
31 diena	2,9	3,3
1 % masė		
17 dienų	4,0	4,6
31 diena	4,1	4,7

5

*Kontrolinis pavyzdys, kieto komponento kiekis 10 %, parduodamas produktas AMD/DADM/glioksalis, pagrindinis polimeras su molekulinio svoriu 10 000.

10

Iš pateiktų lentelėje tvirtumo šlapiame būvyje duomenų matyti, kad mikroemulsinis produktas AMD/DADM/glioksalis suteikia didelį tvirtumą šlapiame būvyje, palyginus su suteikiančiomis šlapiame būvyje tvirtumą priemonėmis, aprašomomis žinomam technikos lygyje ir

15

pateiktomis pardavimo pavyzdžiu AMD/DADM/glioksalis turi didelį kieto komponento kiekį ir jis gaunamas iš didesnio molekulinio svorio polimero.

2-6 PAVYZDŽIAI

20

2-6 pavyzdžiuose aprašyta eilė mikroemulsinių kompozicijų, gautų iš monomerų mikroemulsijų, turinčių AMD/DADM (90:10 pagal masę), tačiau skirtingi glioksalio kiekiai.

25

2 PAVYZDYS

Aliejinio tirpalo gavimui į 191,93 g IPT ištirpinama
 28,74 g POST, 6,74 sorbito nonooleato (SM) ir 0,071 g
 5 benzoinizobutilo eterio. Atskirai gaunamas vandeninis
 51,34 g AMD tirpalas, 5,68 g DADM, 14,2 glioksalio,
 0,028 g EDTR ir 89,27 g vandens ir pridedant 0,5n HCl
 nustatomas pH 3,5. Po to vandeninis monomero tirpalas
 supilamas į aliejinį tirpalą ir gaunama skaidri emul-
 10 sija, panaši į 1 pavyzdžio mikroemulsiją. Gauta mik-
 roemulsija prapučiama azotu ir monomerų polimerizacija
 inicijuojama UV-spinduliavimu 25°C. Polimerizacija vyk-
 doma apie pusę valandos ir gaunama skaidri stabili
 mikroemulsija, turinti glioksilintą kopolimerą AMD/DADM.
 15 Tūrinis mikroemulsijos klampumas 16 centipuazų.

3 PAVYZDYS

Aliejinio tirpalo gavimui į 191,93 g IPT ištirpinama
 20 28,74 g POST, 6,74 g SM ir 0,071 g benzoinizobutilo
 eterio. Atskirai gaunamas vandeninis 42,58 g AMD tir-
 palas, 4,74 g DADM, 23,66 g glioksalio, 0,028 g EDTR ir
 89,27 g vandens, kuriame pridedant 0,5 n HCl nustatomas
 pH 3,5. Po to vandeninis monomero tirpalas supilamas į
 25 aliejinį tirpalą ir gaunama skaidri mikroemulsija,
 panaši į 1 pavyzdžio mikroemulsiją. Gauta mikroemulsija
 prapučiama azotu ir polimerizacija inicijuojama kaip
 2 pavyzdyje. Glioksilinto kopolimero mikroemulsijos tū-
 rinis klampumas AMD/DADM 15 centipuazų.

30

4 PAVYZDYS

Aliejinio tirpalo gavimui į 191,93 g IPT ištirpinama
 31,51 g POST, 3,97 g SM ir 0,071 benzoinizobutilo
 35 eterio. Atskirai gaunamas vandeninis 36,5 g AMD tir-
 palas, 4,06 g DADM, 30,42 g glioksalio, 0,028 g EDTR ir
 89,27 g vandens, į kurią pridedant 0,5 HCl nustatomas pH

3,5. Po to vandeninis monomero tirpalas supilamas į aliejinį tirpalą, susidarant skaidriai mikroemulsijai, panašiai į 1 pavyzdžio mikroemulsiją. Atliekant polimerizaciją pagal 2 pavyzdžio metodiką gaunama skaidri
5 stabili mikroemulsija, turinti glioksilintą kopolimerą ADM/DADM su tūriniu 20 centipuaų klampumu.

5 PAVYZDYS

10 Aliejinio tirpalo gavimui į 191,93 g IPT ištirpinama 31,51 g POST, 3,97 g SM ir 0,071 g benzinizobutilo eterio. Atskirai gaminamas vandeninis 31,94 g AMD tirpalas, 3,54 g DADM, 35,48 g glioksalio, 0,028 g EDTR ir
15 89,27 g vandens, į kurią pridedant 0,5 HCl nustatomas pH 3,5. Po to vandeninis monomero tirpalas supilamas į aliejinį tirpalą ir gaunama skaidri mikroemulsija, panaši į 1 pavyzdžio mikroemulsiją. Gauta mikroemulsija prapučiama azotu ir pagal 2 pavyzdžio metodiką realizuojama polimerizacija, gaunant skaidrią stabilią
20 emulsiją, turinčią glioksilintą kopolimerą AMD/DADM su tūriniu 5 centipuaų klampumu.

6 PAVYZDYS

25 Aliejinio tirpalo gavimui į 191,93 g IPT ištirpinama 31,51 g POST, 3,97 g SM ir 0,071 g benzoinizobutilo eterio. Atskirai gaunamas vandeninis 28,4 g akrilamido tirpalas, 3,16 g DADM, 39,44 g glioksalio, 0,028 g EDTR ir 89,27 g vandens, į kurią pridedant 0,5 HCl nustatomas
30 pH 3,5. Po to vandeninis monomero tirpalas supilamas į aliejinį tirpalą ir gaunama skaidri mikroemulsija, panaši į 1 pavyzdžio mikroemulsiją. Gauta mikroemulsija prapučiama azotu ir atlikus pagal 2 pavyzdžio metodiką polimerizaciją gaunama skaidri stabili mikroemulsija,
35 turinti glioksilintą kopolimerą AMD/DADM su tūriniu 17,5 centipuaų klampumu.

7-9 PAVYZDŽIAI

7-9 pavyzdžiuose aprašyta eilė kompozicijų, gautų iš monomerų mikroemulsijų su skirtingais AMD/DADM santykiais, tačiau esant pastoviai 25 sv. % glioksalio koncentracijai.

7 PAVYZDYS

10 Aliejinio tirpalo gavimui į 95,95 g IPT ištirpinama
14,56 g POST, 3,18 g SM ir 0,0354 g benzoinizobutilo
eterio. Atskirai gaminamas vandeninis 22,71 g AMD
tirpalas, 5,68 g DADM, 7,1 g glioksalio, 0,014 g EDTR
15 ir 44,64 g vandens, į kuri pridedant 0,5 HCl nustatomas
pH 3,5. Po to vandeninis monomero tirpalas supilamas į
aliejinį tirpalą ir gaunama skaidri mikroemulsija,
panaši į 1 pavyzdžio mikroemulsiją. Gauta mikroemulsija
prapučiama azotu ir įvykdžius pagal 2 pavyzdžio me-
todiką polimerizaciją gaunama skaidri stabili mikro-
20 emulsija, turinti glioksilintą kopolimerą AMD/DADM.

8 PAVYZDYS

25 Aliejinio tirpalo gavimui į 95,95 g IPT ištirpinta
15,36 g POST, 2,38 g SM ir 0,0354 g benzoinizobutilo
eterio. Atskirai gaminamas vandeninis 19,87 g AMD tir-
palas, 8,52 g DADM, 7,1 g glioksalio, 0,014 g EDTR ir
44,64 g vandens, į kuri pridedant 0,5 HCl nustatomas pH
3,5. Po to vandeninis monomero tirpalas supilamas į
30 aliejinį tirpalą ir gaunama skaidri mikroemulsija, pa-
naši į 1 pavyzdžio mikroemulsiją. Polimerizacija at-
liekama pagal 2 pavyzdžio metodiką ir gaunama skaidri
stabili mikroemulsija, turinti glioksilintą kopolimerą
AMD/DADM.

9 PAVYZDYS

Aliejinio tirpalo gavimui į 95,95 g IPT ištirpinama 16,94 g POST, 0,97 g SM ir 0,0354 g benzoinizobutilo eterio. Atskirai gaunamas vandeninis 14,2 g AMD tirpalas, 14,2 g DADM, 7,1 g glioksalio, 0,014 g EDTR ir 44,64 g vandens, į kuri pridedant 0,5 HCl nustatomas pH 3,5. Po to vandeninis monomero tirpalas supilamas į aliejinį tirpalą ir gaunama skaidri mikroemulsija, panaši į 1 pavyzdžio mikroemulsiją. Atlikus pagal 2 pavyzdžio metodiką polimerizaciją, gaunama skaidri stabili mikroemulsija, turinti glioksilintą kopolimerą AMD/DADM.

15 10 PAVYZDYS

10 pavyzdys yra būdo, kuriame inicijavimui naudojama oksidacinė-redukcinė pora ir kuriame glioksalis pridedamas į polimerizuotą mikroemulsiją ADM/DADM, pavyzdys.

Aliejinio tirpalo gavimui į 96 g IPT ištirpinama 12,85 g POST ir 3,57 g SM. Atskirai gaunamas vandeninis 28,61 g AMD tirpalas, 5,05 g DADM, 0,017 g EDTR, 0,012 g 2,85 % natrio bromato tirpalo ir 44,6 g vandens, į kuri pridedant 1 N sieros rūgšties nustatomas pH 4. Po to vandeninis tirpalas supilamas į aliejinį tirpalą ir gaunama skaidri mikroemulsija, panaši į 1 pavyzdžio mikroemulsiją. Gauta mikroemulsija prapučiama azotu, po to polimerizacijos inicijavimui per mikroemulsiją 25°C burbuliuojamas dujinis SO₃. Burbuliavimas tęsiamas iki polimerizacijos pabaigos ir gaunama skaidri stabili mikroemulsija, turinti kopolimerą AMD/DADM. Į 50 g gautos mikroemulsijos pridedama 5,45 g 40% vandeninio glioksalio tirpalo prie pH 4. Susidariusi skaidri mikroemulsija turi glioksilintą kopolimerą AMD/DADM.

11-14 PAVYZDŽIAI

11-14 pavyzdžiai priklauso sistemos, kuriose akril-
amidas dalinai pakeistas kitu nejoniniu monomeru (N,N-
5 dimetilakrilamidu (DMA) arba N-vinil-2-pirolidonu (VP)).

11 PAVYZDYS

10 Aliejinio tirpalo gavimui į 95,96 g IPT ištirpinama
12,44 g POST, 5,3 g SM ir 0,0354 g benzoinizobutilo
eterio. Atskirai gaminamas vandeninis 12,73 g AMD
tirpalas, 12,78 g VP, 2,84 g DADM, 7,1 g glioksalio,
0,014 g EDTR, 1,42 g natrio acetato buferio ir 43,07 g
vandens (pH 5,5). Po to vandeninis monomero tirpalas
15 supilamas į aliejinių tirpalą ir gaunama skaidri mikro-
emulsija, panaši į 1 pavyzdžio mikroemulsiją. Gautos
mikroemulsijos polimerizacija pagal 2 pavyzdžio meto-
diką gaunama skaidri stabili mikroemulsija, turinti
glioksilintą tripolimerą AMD/VP/DADM.

20

12 PAVYZDYS

25 Aliejinio tirpalo gavimui į 95,96 g IPT ištirpinama
7,15 g POST, 10,50 g SM ir 0,0354 g benzoinizobutilo
eterio. Atskirai gaunamas vandeninis 5,68 g AMD tir-
palas, 19,88 g VP, 2,84 DADM, 7,1 glioksalio, 0,014 g
EDTR, 1,42 g natrio acetato buferio ir 43,07 g vandens
(pH 5,5). Po to vandeninis monomero tirpalas supilamas
į aliejinių tirpalą ir gaunama skaidri mikroemulsija,
30 panaši į pirmo pavyzdžio mikroemulsiją. Polimerizacija
pagal 2 pavyzdžio metodiką gaunama skaidri stabili
mikroemulsija, turinti glioksilintą tripolimerą
AMD/VP/DADM.

13 PAVYZDYS

Aliejinio tirpalo gavimui į 95,46 g IPT ištirpinama 2,96 g polioksietilensorbito monoleato (OPOS), 14,78 g
5 plioksietilensorbito heksoleato (HPOS) ir 0,0354 g benzoinizobutilo eterio. Atskirai gaunamas vandeninis 2,56 g AMD tirpalas, 23,09 g DAA, 2,84 g DADM, 7,1 g glioksalio, 0,014 g EDTR, 1,42 g natrio acetato buferio ir 43,07 g vandens (pH 5,5). Po to vandeninis monomero
10 tirpalas supilamas į aliejinį tirpalą ir gaunama skaidri mikroemulsija, panaši į 1 pavyzdžio mikroemulsiją. Polimerizacija pagal 2 pavyzdžio metodiką gaunama skaidri stabili mikroemulsija, turinti glioksilintą tripolimerą AMD/DAA/DADM.

15

14 PAVYZDYS

Aliejinio tirpalo gavimui į 95,96 g IPT ištirpinama 17,14 g HPOS, 0,6 g SM ir 0,0354 g benzoinizobutilo
20 eterio. Atskirai gaminamas vandeninis 12,78 g AMD tirpalas, 12,78 g DAA, 2,84 g DADM, 7,1 g glioksalio, 0,014 g EDTR, 1,42 g natrio acetato buferio ir 43,07 g vandens (pH 5,5). Polimerizuojant pagal 2 pavyzdžio metodiką, gaunama skaidri stabili mikroemulsija, tu-
25 rinti terpolimerą AMD/DAA/DADM.

15-22 PAVYZDŽIAI

15-22 pavyzdžiuose aprašytos eilės mikroemulsijų ir
30 standartinių grįžtamų emulsijų su skirtingo dydžio dalelėmis gavimas, nustatant dalelių dydžio įtaką skaidrumui šlapiame būvyje. Visi produktai gauti iš pradinių monomerų AMD/DADM (90:10) mikroemulsijų, į kurias pridėta 25 sv. % glioksalio (skaičiuojant
35 AMD/DADM).

15 PAVYZDYS

5 Aliejinio tirpalo gavimui į 95,96 g IPT ištirpinama 8,63 g POST, 2,02 g SM ir 0,0354 g benzoinizobutilo eterio. Atskirai gaunamas vandeninis 25,55 g AMD tirpalas, 2,84 g DADM, 7,1 g glioksalio, 0,014 g EDTR, 1,42 natrio acetato buferio ir 43,08 g vandens (pH 5,5). Po to vandeninis monomero tirpalas supilamas į aliejinių tirpalą ir gaunama skaidri mikroemulsija, 10 panaši į 1 pavyzdžio mikroemulsiją. Polimerizuojant pagal 2 pavyzdžio metodiką, gaunama skaidri stabili mikroemulsija, turinti glioksilintą kopolimerą AMD/DADM. Polimero dalelių dydis apytikriai 630 Å.

15 16 PAVYZDYS

Pakartota 15 pavyzdžio metodika, išskyrus tai, jog naudojama 28,75 g POST ir 6,74 g SM. Gaunamas glioksilintas kopolimeras AMD/DADM su dalelių dydžiu apie 310 Å.

20

17 PAVYZDYS

Pagal 15 pavyzdžio metodiką, bet naudojant 11,5 g POST ir 2,7 g SM gaunamas glioksilintas kopolimeras AMD/DADM su dalelių dydžiu apie 360 Å.

25

18 PAVYZDYS

30 Vėl pagal 15 pavyzdžio metodiką, bet naudojant 14,37 g POST ir 3,37 g SM gaunamas glioksilintas kopolimeras AMD/DADM. Gauta polimero dalelių dydis apie 360 Å.

19 PAVYZDYS (palyginamasis)

35 Į 70,71 g sumaišyto angiavandenilio tirpiklio (SAT) su vir. temp. 370–518°H (188–270°C) intervale ištirpinama 7,5 g ORD ir 1,25 g blokkopolimero A/B/A tipo su MM

apie 5000, kur A - grandys susideda iš palmitino rūgšties ir 12-hidroksostearino rūgšties (1:5), o B - grandys yra polietilenoksidas (MM 1500) (toliau trumpinama PGP). Atskirai gaunamas vandeninis 59,2 g AMD tirpalas, 6,58 g DADM, 16,45 g glioksalio, 0,039 g EDTR, 3,29 g natrio acetato buferio, 0,27 g natrio sulfato, 0,0822 g 2,2'-azobis(2-aminopropano)dichlorhidrato (ABDCh) ir 99,42 g vandens, į kurią pridedant 0,5 N HCl nustatomas pH 5,5. Po to vandeninis monomero tirpalas supilamas į aliejinį tirpalą ir emulguojamas. Susidariusi balta grižtama emulsija prapučiama azotu, po to inicijuojama 25°C UV-spinduliavimu. Polimerizacija vykdoma apie valandą ir gaunama grižtama glioksilinto kopolimero ADM/DADM emulsija su tūriniu 670 centipuazų klampumu. Polimero dalelių dydis apytiksliai 3260 Å.

20 PAVYZDYS (palyginamasis)

74,7 g SAT ištirpinama 3,97 g ORD, 0,79 g PGP ir 0,0822 g benzoinizobutilo eterio. Pagal 19 pavyzdžio metodiką, bet ne naudojant ABDCh gaunamas vandeninis tirpalas, į kurią pridedant 0,5 N HCl nustatomas pH 5,5. Po to vandeninio monomero tirpalas supilamas į aliejinį tirpalą ir emulguojama. Susidariusi balta grižtama emulsija prapučiama azotu ir po to inicijuojama UV-spinduliavimu. Polimerizacija vykdoma apie valandą, gaunant grižtą emulsiją, turinčią glioksilintą kopolimerą AMD/DADM su tūriniu 193 centipuazų klampumu. Emulsijų dalelių dydis apie 7820 Å.

21 PAVYZDYS

Atkartota 19 pavyzdžio metodika, bet vietoj ABDCh naudojant ekvivalentinį benzoinizobutilo eterį. Gauto polimero dalelių dydis 2090 Å.

22 PAVYZDYS

Aliejinio tirpalo gavimui į 95,96 g IPT ir 0,0354 g benzoinizobutilo eterio ištirpinama 15,49 g POST ir 2,29 g SM. Atskirai gaunamas vandeninis 18,4 g AMD tirpalas, 2,05 g DADM, 5,11 g glioksalio, 0,012 g EDTR, 1,02 natrio acetato buferio ir 53,41 g vandens, kuriame nureguliuojamas pH 5,5. Po to vandeninis monomero tirpalas supilamas į aliejinį tirpalą ir gaunama skaidri mikroemulsija. Gauta mikroemulsija prapučiama azotu ir inicijuojama 25°C UV-spinduliavimu. Polimerizacija vykdoma apie pusę valandos, gaunant skaidrią stabilią mikroemulsiją su tūriniu 30 centipuaų klampumu. Glioksilinto kopolimero AMD/DADM dydis 550 Å.

15

23 PAVYZDYS (palyginamasis)

Aliejinio tirpalo gavimui į 96 g IPT ištirpinama 52,59 g POST ir 31,56 g ORD. Atskirai gaminamas vandeninis 28,61 g AMD tirpalas, 5,05 g DADM g EDTR, 0,0034 g ABDCh ir 46,32 g vandens. Vandeninis monomero tirpalas supilamas į aliejinį tirpalą ir gaunama skaidri mikroemulsija, kuri prapučiama azotu ir inicijuojama 25°C UV-spinduliavimu. Polimerizuojant apie 2 valandas, gaunama skaidri stabili mikroemulsija, turinti AMD/DADM kopolimerą, su tūriniu 213 centipuaų klampumu ir polimero dalelių dydžiu 220 Å.

25

24 PAVYZDYS

30

Aliejinio tirpalo gavimui į 95,96 g SAT ištirpinama 71,78 g POST, 16,86 g SM ir 0,0354 g benzoinizobutilo eterio. Atskirai gaunamas vandeninis 25,55 g AMD tirpalas, 2,84 g DADM, 7,1 g glioksalio, 0,014 g EDTR, 1,42 g natrio acetato buferio ir 43,08 g vandens, į kurią pridedant 0,5 N HCl nustatomas pH 5,5. Po to monomero vandeninis tirpalas supilamas į aliejinį tirpalą

35

ir gaunama skaidri mikroemulsija, kuri apdorojama pagal 15 pavyzdžio metodiką, gaunant glioksilintą AMD/DADM kopolimerą su tūriniu 105 centipuaų klampumu ir polimerų dalelių dydžiu apie 300 Å.

5

25-44 PAVYZDŽIAI

Išradimo kompozicijų galimybių suteikti popieriui atsparumą šlapiame būvyje nustatymui 2-6 pavyzdžių (2 lentelė, skirtingos glioksalio koncentracijos), 7 ir 10 pavyzdžių (3 lentelė, padidintas DADM kiekis, inicijavimas oksiduojančia-redukuojančia pora, po to pridant glioksalio), 11 ir 13 pavyzdžių (4 lentelė, AMD/VP/DADM ir AMD/DAA/DADM tripolimerai) ir 15-24 ir 15 1 pavyzdžių (5 lentelė, polimero dalelių dydžio įtaka atsparumui) produktai naudojami tvirto šlapiame būvyje popieriaus, kuriam nustatomos galutinės savybės, gavimui.

20 Žemiau pateikiamas tvirto šlapiame būvyje popieriaus gavimo būdas. Į vandeninę 0,6 % konsistencijos ir pH 6,5 celiuliozę, susidarančią iš nubalintų Astracel/Albecelinių (minkštų ir kietų rūšių santykis 50:50 pagal svorį) pluoštų kraftpopieriaus gaminimui, susmulkintų 25 iki malimo laipsnio pagal Kanados standartą, apytiksliai 500 ml, pridedama katijoninė derva (viename iš pavyzdžių 0,1 % išplaktos emulsijos pavidalu), gaunant 0,5 % glioksilintą polimerą, skaičiuojant sausam pluoštų svoriui. Celiuliozės pH reikšmė atstatoma iki 30 pH 6,5, po to neilgam maišoma, kad pluoštai absorbuotų polimerą. Pluoštas formuojamas liejimo mašinoje Нэша į vandens turinčią drobę su pagrindo svoriu 50 svarų (22,7 kg) (žingsnis 25'' x 40''/500). Drobė nusausinama tarp susiurbiančių drėgmę elementų ir 1 minutę džiovinama ant laboratorinio būgninio besisukančio džiovinuvo, kai būgno temperatūra 240°H (116°C).

35

Tiesioginis gauto popieriaus atsparumas šlapiame būvyje nustatomas, jį nuplovus iš abiejų pusių su šepetiu 20°C ir pH 7.

- 5 Atsparumo šlapiame būvyje duomenys pateikti 2-5 lentelėse ir išreikšti įvairių nurodytų pavyzdžiuose polimerų veikimo procentais, lyginant su parduodamu 25 % glioksilintu AMD ir DADM polimeru (90:10).

10 2 LENTELE

Pavyzdys	Polimero pavyzdys	Poveikis betarpiškam atsparumui šlapiame būvyje, lyginant su parduodamu produktu, %	Glioksalio % (a)	AMD/DADM
25	2	118	25	90/10
26	3	120	50	— —
27	4	124	75	90/10
28	5	126	100	— —
29	6	124	125	— —

(a) % skaičiuojant monomerų ADM/DADM pakrovimui

15 3 LENTELE

Pavyzdys	Polimero pavyzdys	Poveikis betarpiškam atsparumui šlapiame būvyje, lyginant su parduodamu produktu, %	Glioksalio % (a)	AMD/DADM
30	7	106	25	80/20

- 20 2 lentelėje pateikti duomenys rodo, kad glioksalis gali būti panaudotas skirtingomis koncentracijomis, nurodant palankų veikimą betarpiškai gaunamiems polimerams lyginant su žinomu technikos lygiu. Iš 3 lentelės matyti,

kad šio išradimo privalumai pasiekiami, esant skirtingiems AMD/DADM santykiams (80:20 pagal svorį 30 pavyzdyje, 85:15 pagal svorį 31 pavyzdyje ir 90:10 pagal svorį 25 pavyzdyje iš 2 lentelės).

5

4 LENTELĖ

Pavyzdys	Polimero pavyzdys	Poveikis atsparumui šlapiame būvyje lyginant su parduodamu produktu, %	Popieriaus atsparumas šlapias/sausas (%)	Glikosalisio % (a)
32	13	103	19,1 ^b	25
			AMD/DAA/DADM=9/81/10	
33	11	111	20,1 ^c	25
			AMD/VP/DADM=45/45/10	

b - parduodamam produktui 14,3

c - parduodamam produktui 14,3

4 lentelėje išradimas iliustruojamas antrojo nejoninio monomero panaudojimo požiūriu (N,N-dimetilakrilamido ir vinilpirolidono), išskyrus akrilamidą. Kaip aiškiai matyti iš gautų rezultatų, betarpiškas atsparumas šlapiame būvyje gerėja, bet mažėjant atsparumui sausame būvyje dėl atsparumo santykio šlapiam/sausam būvyje didėjimo. 5 lentelė iliustruoja dalelių dydžio įtaką produkto veikimo optimizacijai. 34-37, 40, 41 ir 44 pavyzdžių kompozicijos aiškiai rodo rezultatų pagerėjimą, išreikštą šių kompozicijų poveikio padidėjimu 9-32 % šlapiame būvyje, lyginant su parduodamomis tos pačios pagrindo sudėties ir tų pačių koncentracijų kompozicijomis.

10

15

20

5 LENTELĖ

Pavyzdys	Polimero pavyzdys	Poveikis atsparumui šlapiamui būvyje, lyginant su parduodamu produktu, %	Dalelių dydis, Å	Pakrovimas į vandens fazę	AMD/DADM/glioksalis
34	15	123	630	44,4	90/10/25
35	16	118	310	-"	-"
36	17	123	520	-"	-"
37	18	120	360	-"	-"
38c	19	81	3260	-"	-"
39c	20	67	7820	-"	-"
40	21	109	2090	-"	-"
41	22	132	550	32,0	-"
42c	23	0	220	42,1	85/15/0
43	24	88	300	44,4	90/10/25
44	1	113	420	42,1	85/15/25

c - palyginamasis

d - transmisinė elektroninė mikroskopija

45 PAVYZDYS

Naudojama 1 pavyzdžio metodika, bet nepridedant į mišinių DADM monomerų. Gauta kompozicija, susidedanti iš susiūto glioksilinto homopolimerinio akrilamido dalelių, analogiška 1 pavyzdžio kompozicijai.

46-48 PAVYZDŽIAI

Atkartota 1 pavyzdžio metodika, bet vietoj akrilamido naudojant kaip monomerą 46) metakrilamidą, 47) N-metakrilamidą ir 48) N-metilmetakrilamidą. Analogiškai 1 pavyzdžiui susidaro glioksilintų katijoninių akrilamidinių kopolimerų mikrodalelės.

49-51 PAVYZDŽIAI

Atkartota 1 pavyzdžio metodika, bet vietoj DADM panaudojant: 49) metakriloksietiltrimetilamonio chloridą, 50) metakrilamidopropiltrimetilamonio chloridą, ir 51) akriloksietiltrimetilamonio chloridą. Gauti analogiški rezultatai.

52 PAVYZDYS

100 g vandeninio tirpalo (pH = 3,5), turinčio 42,3 akrilamido ir 0,02 g 2-hidroksietiletilendiaminotriacto rūgšties, persiurbama 4,4 ml/min greičiu į 150 g organinio tirpiklio, susidedančio iš 128,5 g izoparafininio tirpiklio (IPT) su vir. temp. 207-254°C, 21,9 polioksietilensorbito heksaoleato (HPOS) ir 7,8 g sorbito seskviolateo (SS). Gaunama skaidri monomero mikroemulsija.

Į turinčią monomerą mikroemulsiją, iš anksto prapūstą 40 minučių azotu, pridedama 0,0424 g 2,2'-azobis-4-metoksi-2,4-dimetilvaleronitrilo 2 ml etilacetato. Po-

limerizacija vykdoma 30°C temperatūroje. Gautas produktas yra skaidri stabili poliakrilamido mikroemulsija (PAM) su SK 3,8 centipuažų.

5 **N,N-dimetilaminoetanolio gavimas (DMAM)**

DMAM gaunamas iš lėto pridedant 7,7 g 95 % paraformaldehido į 100 ml kolbą, turinčią 27,5 g 55% vandeninio dimetilamino tirpalo ir 6,6 g dejonizuoto vandens. Filtruojant DMAM gautą tirpalą, gaunamas skaidrus tirpalas, turintis 53,2 g kieto DMAM.

Manicho PAM mikroemulsijos gavimas

15 Į priimtina reaktorių patalpinama 30 g aukščiau pateiktos PAM mikroemulsijos ir kaitinama iki 30°C. Po to į PAM mikroemulsiją 0,08 ml/min greičiu atsargiai maišant pridedama 10 g aukščiau aprašyto DMAM tirpalo. Gautą Manicho mikroemulsiją saugoma kambario temperatūroje iki panaudojimo momento. Po 24 valandų polimero KEKV reikšmė 5,75 mekv/g ir jo SK 2,5 centipuažų.

Laisvo tekėjimo išbandymas

25 Miesto nutekamųjų vandenų tipiškų nuosėdų nuriebalinimo efektyvumas nustatomas tokiu būdu. Į indus su užsukamais dangteliais atsveriami 200 g nuosėdų. Vandeniniai PAM Manicho tirpalai kaip flokuliantai gaunami pridedant mikroemulsiją (arba parduodama Manicho PAM tirpalą palyginamajame pavyzdyje) į vandenį iki polimero 0,2 sv. % koncentracijos. Į nuosėdų pavyzdžius pridedamos skirtingos polimero dozuotės, pripilamas vanduo iki pilnos 250 g masės, mišiniai maišomi 90 sekundžių, susidarę nuosėdų dribsniai perkeliama į Biuchnerio piltuvą, turintį filtruojantį audinį ir laisvas nutekėjimas nustatomas filtrato tūrio surinkto per

10 sekundžių matavimu. Gauti rezultatai pateikiami žemiau esančioje 6 lentelėje.

6 LENTELĖ

5

Manicho pavyzdžio PAM	Dozuotė (ml)	Filtratas (ml)
52	10	100
	12,5	152
	15	158
	17,5	160
	20	140
52c	10	60
	12,5	120
	15	140
	17,5	160
	20	140

C- parduodamas produktas

10 Iš pateiktų 6 lentelėje duomenų aišku, kad Manicho PAM mikroemulsija 52 pavyzdyje turi geriausią poveikį, lyginant su tipišku parduodamu Manicho PAM tirpalu.

53-58 PAVYZDŽIAI

15 53-58 pavyzdžiuose aprašytas PAM mikroemulsijų gavimas, kurios naudojamos eilės Manicho PAM mikroemulsijų paruošimui.

53 PAVYZDYS

20

Maišant 150 g organinio tirpalo, turinčio 128,5 g IPT, 21,9 g HPOS ir 7,8 g SS, lėtai pridedam 100 g van-

deninio tirpalo (pH 3,5), turinčio 42,3 g akrilamido ir 0,02 g N-(2-hidroksietil)etilentriaminotriacto rūgšties ir gauta skaidri monomero mikroemulsija prapučiama 40 minučių azotu. Po to pridedama 0,0424 g 2,2'-azobis-4-metoksi-2,4-dimetilvaleronitrilo, 2 ml etilacetato ir mikroemulsija polimerizuojama 30°C temperatūroje. Gautas produktas yra skaidri stabili PAM mikroemulsija su standartiniu klampumu (SK) 3,8 centipuaų ir vidutinių dalelių dydžiu 650 Å (vidutinės reikšmės gautos transmisinės elektroninės spektroskopijos pagalba).

54 PAVYZDYS

Pagal 53 pavyzdžio metodiką gauta poliakrilamido mikroemulsija su SK 3,7 cpz.

55 PAVYZDYS

PAM mikroemulsijos gavimui 55-57 pavyzdžiuose naudojama 53 pavyzdžio metodika, išskyrus emulgatoriaus kiekius (žiūr. žemiau pateiktą lentelę), norint pakeisti dalelių dydį galutinėje PAM mikroemulsijoje.

7 LENTELE

25

PAM mikroemulsija	HPOS (g)	SS (g)	Dalelių dydis (Å) ^a	SK (cpz)
55 pavyzdys	18,72	6,66	590	3,7
56 pavyzdys	15,60	5,55	710	3,5
57 pavyzdys	12,48	4,44	960	3,6

a - nustatyta elektroninės mikroskopijos pagalba

SK - standartinis klampumas

58 PAVYZDYS

58 pavyzdys iliustruoja PAM mikroemulsijos gavimą skirtingose emulguojančiose sistemose.

5

Maišant į 145 g organinio tirpalo, turinčio 120 g IPT, 14,82 g HPOS ir 11,12 g dietanolamino reakcijos su oleino rūgštimi (ORD) produkto, lėtai pridedama 100 g vandeninio tirpalo (pH 3,5), turinčio 42,3 g akrilamido ir 0,02 g N-(2-hidroksietil)etilendiamintriacto rūgšties. Gauta skaidri mikroemulsija 40 minučių prapučiama azotu, po to pridedama 0,0423 g 2,2'-azobis-4-metoksi-2,4-metoksi-2,4-dimetilvaleronitrilo ir mikroemulsija polimerizuojama 30°C temperatūroje. Gautas produktas yra skaidri stabili PAM mikroemulsija su SK 3,1 cpz.

59 PAVYZDYS

59 pavyzdyje aprašytas dimetilamino/formaldehido (DAA/CH₂O) aduktų gavimas, naudojamų Manicho PAM gavimui iš PAM 53, 54, 57 ir 58 pavyzdžių mikroemulsijų.

A. Į reakcijos indą, turintį 26,3 g 55 % vandeninio dimetilamino tirpalo, lėtai pridedama 10,08 g 95 % paraformo, egzoterminės reakcijos temperatūrą palaikant žemiau 45°C. Nufiltravus gautą produktą, gaunamas skaidrus tirpalas.

B. Į 30 g tirpalo, gauto 59A pavyzdyje, maišant pridedama 3,05 g 100 % dimetilamino, kintant DAA/CH₂O santykiui nuo 1:1 iki 1,25:1.

60-66 PAVYZDŽIAI

60-66 pavyzdžiuose aprašytas Manicho PAM mikroemulsijos gavimas, esant skirtingiems dimetilamino pakeitimo PAM

mikroemulsijų 53, 54, 57 pavyzdžiuose kiekiams ir 59 B DAA/CH₂O aduktams.

5 Į reakcijos indą kambario temperatūroje įdedama 30 g 53 pavyzdžio mikroemulsijos ir į ją lėtai maišant pridedama 11 g 59 B pavyzdžio DAA/CH₂O adukto, gaunama skaidri PAM Manicho mikroemulsija. Praėjus apytiksliai 24 val. mikroemulsija invertuojama į vandenį, gaunant Manicho PAM, turinčio SK 3,9 cpz ir KEKV 6,2 mckv/g. Ta 10 pati metodika panaudota Manicho PAM mikroemulsijų gavimui 61-66 pavyzdžiuose, besiskiriančių viena nuo kitos tiksliai pridedamų aduktų DAA/CH₂O ir PAM mikroemulsijų kiekiais (žiūr. 8 lentelę).

15 8 LENTELĖ

Pavyzdys	Aduktas DAA/CH ₂ O (g)	PAM mikroemulsija pavyzdžio Nr.	KEKV (mekv/g)	SK (cpz)
60	11,0	53 pvz.	6,2	3,9
61	6,6	53 pvz.	3,5	4,8
62	4,4	53 pvz.	3,3	4,6
63	2,2	53 pvz.	-	4,1
64	1,1	54 pvz.	-	2,7
65	1,5	54 pvz.	-	2,7
66	11,0	54 pvz,	-	4,1

67 PAVYZDYS

20 67 pavyzdys yra 59A pavyzdžio pakartojimas, išskyrus, kad adukto koncentracijos sumažinimui skaidrus tirpalas yra truputį praskiedžiamas.

25 Į indą turintį 57,78 g 55 % vandeninio dimetilamino tirpalo, lėtai pridedama 22,3 g 95 % paraformo, pa-

laikydami egzoterminės reakcijos temperatūrą žemesnę nei 45°C. Nufiltravus gautą tirpalą, gaunamas skaidrus tirpalas, į kurį po to pridedama 12,3 g dejonizuoto vandens.

5

68-70 PAVYZDŽIAI

68-70 pavyzdžiuose aprašyta Manicho PAM mikroemulsijų gavimas iš 53, 57, 58 pavyzdžių PAM mikroemulsijų ir DAA/CH₂O adukto (1:1).

10

68 PAVYZDYS

Į indą kambario temperatūroje įdedama 30 g 53 pavyzdžio PAM mikroemulsijos ir į indą lėtai maišant pridedama 10 g DAA/CH₂O 16 pavyzdžio adukto, gaunama Manicho PAM mikroemulsija. Praėjus apie 24 valandoms mikroemulsija invertuojama vandeniu ir gaunamas Manicho PAM tirpalas su SK 3,7 cpz ir KEKV 5,6 mekv/g. Identiška metodika panaudota 69-70 pavyzdžių Manicho PAM mikroemulsijų, pateiktų 9 lentelėje, gavimui, bet naudojant skirtingas PAM mikroemulsijas.

15

20

9 LENTELĖ

25

PAM MIKROEMULSIJA

Pavyzdys	DAA/CH ₂ O aduktas (g)	Pavyzdžio Nr.	KEKV (mekv/g)	SK (cpz)
69	10	58 pvz.	5,1	2,4
70	10	57 pvz.	5,4	3,3

71 PAVYZDYS

30

71 pavyzdyje aprašytas mikroemulsijos gavimas, naudojant oksiduojančią-redukuojančią porą.

Į 149,64 g organinio tirpalo, apimančio 128,5 g IPT, 21,9 g HPOS ir 7,8 g SS, lėtai maišant pridedama 100 g vandeninio tirpalo (pH 3), turinčio 42,3 akrilamido, 0,00428 g natrio bromato ir 0,02 g N-(2-hidroksi-
 5 etil)etilendiamintriacto rūgšties. Gauta skaidri monomero mikroemulsija prapučiama 40 min azotu, po to į mikroemulsiją burbuliuojamas dujinis SO₃, esant polimerizacijos temperatūrai 25°C. Gautas produktas yra skaidri stabili PAM mikroemulsija su SK 2,1 cpz.

10

72-73 PAVYZDŽIAI

72 ir 73 pavyzdžiai iliustruoja adukto morfolinas/formaldehidas ir Manicho PAM, sintetintą naudojant šį
 15 adukta, gavimą.

72 PAVYZDYS

Į reakcijos indą, turintį 27,84 g morfolino ir 15,45 g vandens, lėtai pridedama 10,08 g 95 % parafono, palaikant egzoterminės reakcijos temperatūrą žemiau 45°C. Nufiltravus gautą produktą, gaunamas skaidrus tirpalas.

20

73 PAVYZDYS

25

Į indą kambario temperatūroje įdedama 30 g 53 pavyzdžio mikroemulsijos ir į ją lėtai maišant pridedama 11,8 g 72 pavyzdžio adukto morfolinas/CH₂O, gaunama Manicho PAM skaidri mikroemulsija. Praėjus apytiksliai 17 dienų, mikroemulsija invertuojama vandeniui ir gaunamas Manicho PAM tirpalas su SK 1,4 cpz ir KEKV 3,1 mekv/g.

30

74 PAVYZDYS

74 pavyzdyje pateiktas Manicho PAM mikroemulsijos gavimo būdas, kuriame į PAM mikroemulsiją laipsniškai dedamas formaldehidas ir dietilaminas.

35

I indą kambario temperatūroje įdedama 30 g 54 pavyzdžio PAM mikroemulsijos ir į ją lėtai maišant pridedama 2,85 g 37,2 % vandeninio formaldehido tirpalo. Po to į mikroemulsiją maišant lėtai pridedama 2,56 g dietilamino ir gaunama šiek tiek drumsta Manicho PAM mikroemulsija. Po 24 val mikroemulsija invertuojama į vandenį, gaunant Manicho PAM tirpalą, turintį SK 3,58 cpz ir KEKV reikšmę 3 mekv/g.

10 75-76 PAVYZDŽIAI

75 ir 76 pavyzdžiuose pateiktas adukto dietilaminas/dimetilaminas/formaldehidas (0,5:0,5:1) gavimo būdas, o taip pat aprašyta tokio adukto pagrindu gauta Manicho PAM mikroemulsija.

75 PAVYZDYS

I reakcijos indą, turintį 12,83 g 56 % vandeninio dimetilamino tirpalo, 11,67 g dietilamino ir 8,32 g vandens, lėtai pridedama 10,08 g 95 % paraformo, palaikant egzoterminės reakcijos temperatūrą žemiau 45°C. Susidaręs tirpalas išsiskiria į du sluoksnius, iš kurių apatinis sluoksnis 32,6 g svorio pagal BMR duomenis yra grynas aduktas dietilaminas/dimetilaminas/formaldehidas (0,5:0,5:1). Sluoksnis atskiriamas ir naudojamas 76 pavyzdyje Manicho PAM mikroemulsijos gavimui.

76 PAVYZDYS

30

I indą kambario temperatūroje įdedama 30 g 54 pavyzdžio PAM mikroemulsijos ir į ją maišant lėtai pridedamas 75 pavyzdžio aduktas dietilaminas/dimetilaminas/formaldehidas ir gaunama skaidri Manicho PAM mikroemulsija. Praėjus apytiksliai 24 val mikroemulsija invertuojama vandeniu ir gaunama Manicho PAM su SK 2,8 cpz ir KEKV 4,04 mekv/g.

77-82 PAVYZDŽIAI

77-79 pavyzdžiuose aprašytas kopolimerų PAM mikroemulsijų gavimas, naudojant akrilo rūgštį (AR), 2-akrilamido-2-metilpropansulfoninę rūgštį (AMMPS) ir dialildimetilamonio chloridą (DADM) atitinkamai kaip komonomerus prie akrilamido. 80-82 pavyzdžiuose aprašytas Manicho PAM gavimas tokių sistemų pagrindu.

10 77 PAVYZDYS

I 299,3 g organinio tirpalo, turinčio 240 g IPT, 43,78 g HPOS ir 15,5 g SS lėtai maišant pridedama 200 g vandeninio tirpalo (pH 3,15), turinčio 80,38 g akrilamido, 4,29 g akrilo rūgšties ir 0,028 g N-(2-hidroksietil)etilendiamintriacto rūgšties. Gauta skaidri monomero mikroemulsija 40 min prapučiama azotu, po to pridedama 0,0424 g 2,2'-azobis-4-motoksi-2,4-dimetilvaleronitrilo į 2 ml etilacetato ir mikroemulsija polimerizuojama 30°C temperatūroje. Gautas produktas yra skaidri stabili kopolimero akrilamidas-akrilo rūgštis mikroemulsija su SK 3,48 cpz.

78 PAVYZDYS

25

I 150 g organinio tirpalo, turinčio 120 g IPT, 15 g HPOS ir 15 g SS, maišant pridedamas vandeninis tirpalas (100 g, pH 8,5), turintis 31,22 g akrilamido, 11,16 g AMMPS ir 0,02 g N-(2-hidroetil)etilendiamintriacto rūgšties. Gauta monomero mikroemulsija 40 min prapučiama azotu, po to pridedama 1 g 4,24 %-nio 2,2'-azobis(2,4-dimetilpentan)itrilo tirpalo etilacetate ir mikroemulsija polimerizuojama 50°C temperatūroje. Gautas produktas yra skaidri stabili kopolimero akrilamidas AMMPS mikroemulsija su SK 3 cpz.

35

79 PAVYZDYS

Į 137,1 g organinio tirpalo, turinčio 120 g dekaną,
14,2 g HPOS ir 2,9 g polioksietilensorbito monooleato
5 (OPOS), maišant lėtai pridedama 106,97 g vandeninio
tirpalo, turinčio 17,23 g akrilamido, 25,92 g DADM ir
0,02 g N-(2-hidroksietil)etilendiamintriacto rūgšties.
Gauta skaidri monomero mikroemulsija 40 min prapučiama
azotu, po to pridedama 0,0424 g 2,2'-azobis-4-metoksi-
10 2,4-dimetilvaleronitrilo ir mikroemulsija polimerizuo-
jama 30°C temperatūroje. Gautas produktas yra stabili
skaidri kopolimero akrilamidas-DADM mikroemulsija su SK
2,3 cpz.

15 80 PAVYZDYS

Į indą kambario temperatūroje įdedama 30 g 77 pavyzdžio
kopolimero akrilamidas-akrilo rūgštis mikroemulsijos ir
į ją maišant lėtai pridedama 67 pavyzdžio 9,5 g adukto
20 DAA/CH₂O tirpalas ir 0,36 g dimetilamino, gaunama
Manicho kopolimero akrilamidas-akrilo rūgštis mikro-
emulsija. Praėjus apytiksliai 24 val mikroemulsija in-
vertuojama į vandenį ir gaunamas Manicho kopolimeras su
SK 4,1 cpz ir KEKV 6,33 mekv/g.

25

81 PAVYZDYS

Į indą kambario temperatūroje įdedama 30 g 79 pavyzdžio
kopolimero akrilamidas-AMMPS mikroemulsija, į kurią
30 maišant lėtai pridedama 7,06 g 67 pavyzdžio adukto
DAA/CH₂O tirpalo, gaunamas Manicho kopolimeras akril-
amidas-AMMPS su SK 1,7 cpz ir KEKV 4,1 mekv/g.

82 PAVYZDYS

35

Į indą kambario temperatūroje įdedama 79 pavyzdžio
kopolimero akrilamidas-DAM mikroemulsijos, į kurią mai-

šant lėtai pridedama 4,06 g 67 pavyzdžio adukto DAA/CH₂O tirpalo ir 0,41 g dimetilamino, gaunama Manicho kopolimero akrilamidas-DADM mikroemulsija. Apytiksliai po 24 val mikroemulsija invertuojama į vandenį ir gaunamas kopolimeras su SK 2,3 cpz ir KEKV 6,7 mekv/g.

83-84 PAVYZDŽIAI

83-86 pavyzdžiuose aprašytas grįžtamų PAM emulsijų gavimas su dalelių dydžiu, 3600 Å, 6600 Å, 11400 Å ir 20500 Å, kurios po to keičiamos į Manicho PAM grįžtamas emulsijas, joms reaguojant su aduktais DAA/CH₂O (1,25:1 ir 1:1) 87-90 ir 91-94 pavyzdžiuose atitinkamai. Po to naudojami 68, 70 ir 91-94 pavyzdžių produktai dalelių dydžio įtakos flokuliaciniam veikimui nustatyti.

83-86 PAVYZDŽIAI

Bendra grįžtamų PAM emulsijų gavimo metodika. Aliejinio tirpalo gavimui į neturintį kvapo parafininį tirpiklį (IPT) ištirpinama ORD ir blokkopolimeras A/B/A tipo su MS apie 5000, kur A - grandinės turi palmitino rūgštį ir 12 -hidroksistearino rūgštį (1:5) ir B-grandinės yra polietilenoksidas (MS 1500), toliau sutrumpinta PGP. Monomero vandeninis tirpalas gaunamas ištirpinant 52 % vandeninio akrilamido tirpalą, etilendiamintetraacto rūgšties dinatrio druską (EDTR-2Na), 2,2'azobis(2-amidinopropano)chlorhidratą ir Na₂SO₄ vandenyje ir nustatant pH 3-3,5, pridedant 10 % sieros rūgšties. Po to vandeninis monomero tirpalas supilamas į aliejinį tirpalą ir emulguojama. Gauta grįžtama emulsija prapučiamą azotu ir po to inicijuojama 25°C temperatūroje C UV-spinduliavimu. Polimerizacija tęsiasi apie 3,5 valandos. Vidutinis dalelių dydis yra suvidurkintas dydis, gautas dalelių dydžio analizatoriaus "Bouba" pagalba.

Grižtamų emulsijų sudėtis ir galutinės charakteristikos pateikiamos žemiau esančioje 10 lentelėje.

10 LENTELĖ

5

Aliejinė fazė	83 pavyzdys	84(c) pavyzdys	85(c) pavyzdys	86c pvz.
DVB	70,8	70,8	70,8	70,8
ORD	7,5	7,5	7,5	7,5
PGP	1,25	1,25	1,25	1,25
Akrilamidas (52%)	86,6	86,6	86,6	86,6
EDTR-2 (10%)	0,23	0,23	0,23	0,23
Na ₂ SO ₄ (1,93%)	3,58	3,58	3,58	3,58
Vandeninė fazė				
Azo-kot. (2%)	0,45	1,13	2,25	2,25
Vanduo	94,5	93,8	92,7	92,7
Polimeras				
Konversija, %	97,4	96,0	97,8	98,5
SK, cpz.	3,7	3,6	3,1	3,8
Dalelių dydis, Å	3600	6600	11400	22500

* Visų komponentų kiekiai pateikiami gramais

SK - standartinis klampumas

C - palyginamasis

10

87-94 PAVYZDŽIAI

15

Žemiau pateikiamas bendras metodo, naudojamo Manicho PAM grižtamų emulsijų 87-94 pavyzdžiuose, gavimo aprašymas. Į indą kambario temperatūroje įdedama 30 g PAM grižtamos anksčiau pateiktų pavyzdžių emulsijos, į kurią maišant lėtai pridedamas adukto DAA/CH₂O tirpalas, gaunama stabili grižtama Manicho emulsija. Po keleto

5 dienų Manicho PAM grįžtama emulsija supilama į vandenį ir gaunamas Manicho PAM, kuriam nustatomos SK ir KEKV reikšmės. Polimerų kompozicijos ir galutinės charakteristikos pateikiamos žemiau esančioje 11 ir 13 lentelėse.

11 LENTELE

Pavyzdžio Nr.	Grižtama pavyzdžio Nr. emulsija	DAA/CH ₂ O santykis	DAA/CH ₂ O (g) masė	SK poli-mero (cpz.)	Polimero KEKV (mekv/g)
83	32	1,25	11,0	3,9(3 dienos)	5,7
84	33	1,25	11,0	3,8(3 dienos)	6,0
85	34	1,25	11,0	3,7(3 dienos)	6,3
86	35	1,25	11,0	3,9(3 dienos)	5,8
83	32	1,0	10,0	3,9(2 dienos)	5,2
84	33	1,0	10,0	3,8(2 dienos)	4,9
85	34	1,0	10,0	3,2(2 dienos)	5,5
86	35	1,0	10,0	3,9(2 dienos)	5,3

10 95 PAVYZDYS

60 pavyzdžio Manicho PAM mikroemulsijos veikimas išsiaiškinimas nuosėdų dehidratacijos metu laisvame ištekėjime, kurio esmė čia išaiškinama. Į indus su užsukamais dangteliais kruopščiai atsveriamo 200 g neapdorotų (neapdirbtų) nuosėdų, gautų iš nutekamų vandens valymo stoties Saneford St. Vandeniniai Manicho PAM tirpalai kaip flokulantai gaminami tokiu būdu, kad polimero koncentracija sudaro 0,2 %. Į nuosėdų pavyzdžius pridedamas tirpalas įvairiomis dozuotėmis, po to pripilamas vanduo iki pilno 250 g svorio, nuosėdos maišomos 90 sek, nusodintos dribsnių pavidalu nuosėdos perdedamos į Biuchnerio piltuvą, turintį filtruojantį audinį, ir nustatomas laisvas ištekėjimas, matuojant

filtrato tūrį, surinktą per 10 sekundžių. Iš pateiktų 12 lentelėje duomenų aiškiai matyti 9 pavyzdžio Manicho PAM mikroemulsijos veikimo pranašumai (saugojimo laikas 10 dienų), lyginant su parduodamu Manicho PAM.

5

12 LENTELE

Pavyzdžio Nr. Manicho PAM	Dozuotė (ml)	Filtratas (ml)
60	9,5	70
	10,5	108
	11,0	135
	12,5	125
	13,0	125
	15,0	105
60 C	11,5	65
	12,5	85
	13,0	85
	15,0	98
	16,5	120
	17,5	125
	20,0	120

C = parduodamas produktas

10

96 PAVYZDYS

15

Akivaizdi dalelių dydžio įtaka jų veikimui išaiškinama, atliekant bandymus su laisvu susendintų (saugojimo laikas 72 dienos) mikroemulsijų ir grįžtamų emulsijų (žiūr. žemiau esančią 13 lentelę) ištekėjimu. Bandymų rezultatai aiškiai rodo flokuliunto dozuotės padidėjimo būtinumą, didėjant dalelių dydžiui.

13 LENTELĖ

Pavyzdžio Nr.	Micelių dydis (A)	Susendinto polimero SK(cpz.)	Susendinto polimero KEKV (mekv/g)
68	650	1.2	5.5
70	960	1.1	5.4
91	3600	1.2	<0.2
92	6600	1.1	<0.2
93	10400	1.1	<0.2
94	20500	1.1	<0.2

	dozė (9 ml)	Filtratas (ml)
68	15	120
	17.5	160
	20	165
	22.5	160
70	15	90
	17,5	145
	20	170
	22.5	180
91	20	100
	22.5	135
	25	180
	30	180
92c	20	55
	30	100
	35	165
	37.5	180
	40	185

93c	30	128
	32.5	148
	35	175
	40	185
84c	30	98
	40	130
	50	175
c-palyginamasis		
	35	175
	40	185
	30	98
	40	130
	50	175

c-palyginamasis

97 PAVYZDYS

5

Vėl pakartota 52 pavyzdžio metodika išskyrus tai, kad Manicho PAM kvoternizacijai Manicho PAM mikroemulsija apdirbama dimetilsulfatu. Išskiriamas kvoternizuotas polimeras.

10

98 PAVYZDYS

Aliejinio tirpalo gavimui sumaišoma 60 g HPOS, 18,6 g SS ir 360 g IPT. Atskirai 15,6 g N,N-dimetilaminopropilakrilamido lėtai pridedama 25°C temperatūroje į 10 % (svor.) azoto rūgštį. Į monomero tirpalą įpilama viena porcija 9,25 g epichlorhidrino, po to pridedama 0,05 g benziltrimetilamonio chlorido ir mišinys 3 valandas maišomas 50 °C temperatūroje. Mišinys atšaldomas iki 25°C ir ekstrahuojama IPT. Ekstrahuotas vandeninis tirpalas supilamas į 94,8 g vandens ir 63,95 g AMD.

- Sumaišytas kopolimero tirpalas supilamas į aliejinių tirpalą ir gaunama skaidri mikroemulsija. Atskirai gaunama 0,124 g 2,2'-azobis(4-metoksi-2,4-dimetilvaleronitrilo) katalizatorius į 4 g etilacetato ir prapučiama azotu. Mikroemulsija prapučiama azotu, ir polimerizacija inicijuojama, pridedant katalizatoriaus ir kaitinant mišinį iki 30°C. Gauta epoksidinio kopolimero AMD-N,N-dimetilaminopropilakrilamido mikroemulsija turi turinį klampumą 4,7 cpz.
- 10 Gauta kopolimero per vieną standartinis klampumas (1) 1,8 cpz, ir po to su mikroemulsija atliekami bandymai pagal 25-44 pavyzdžių metodiką popieriaus atsparumui sausame/šlapiame būvyje, pridedant mikroemulsiją į šlapią popierių proceso pabaigoje, kaip pH 6,5. Esant 0,5 % dozuotėms, perskaičiuojant sausam pluoštui, atsparumui sausame būvyje buvo gauta 20,06 svaro/colį (1,41 kg/cm²) ir drėgnumui šlapiame būvyje 3,32 svaro/colį (0,25 kg/cm²).
- 20 Akivaizdu, polimeras suteikia popieriui priimtina atsparumą sausame/šlapiame būvyje.

99 PAVYZDYS

- 25 Aliejinio tirpalo gavimui į 96 g IPT ir 0,0354 g benzoinizobutilo eterio ištirpinama 13,72 g HPOS ir 4,22 g SM. Atskirai gaminamas vandeninis 31,93 AMD tirpalas, 3,55 g DADM, 0,071 g metilenbisakrilamido (MBA), 0,018 g EDTR ir 44,73 g vandens, kuriame nustatoma pH 5,5. Po to vandeninis monomero tirpalas supilamas į aliejinių tirpalą ir gaunama skaidri mikroemulsija, kuri prapučiama azotu ir inicijuojama 25°C temperatūroje UV-spinduliavimu. Po pusės valandos polimerizacijos gaunama skaidri stabili mikroemulsija su tūriniu klampumu 20 cpz ir tirpalo klampumu 1,5 cpz, kai koncentracija 2000 d/mln.
- 30
- 35

Gauta emulsija išbandoma pagal 98 pavyzdžio metodiką tiriant įtaką popieriaus atsparumui sausame/šlapiame būvyje. Atsparumui šlapiame būvyje gauta 0,8 svaras/colis ($0,056 \text{ kg/cm}^2$), o atsparumui sausame būvyje - 18,7 svaras/colis ($1,3 \text{ kg/cm}^2$).

Tiriant chloruoto polimero mikroemulsijos, kai saugojimo laikas keturios (4) dienos, tirpalo klampumas 1,01 įtaką atsparumui šlapiame/sausame būvyje atsparumui sausame būvyje gauta 21,4 prie 6 ir 21,8 prie pH 8,0 atsparumui šlapiame būvyje - 2,3 prie pH 6 ir 2,2 prie pH 8. Tai rodo, kad netgi susiūtas polimeras, o tai galima spręsti iš klampumo sumažėjimo, vis dėl to veikia patenkinamai.

15

100 PAVYZDYS

I 246,05 g organinio tirpalo, turinčio IPT (199,7 g), HPOS (31,6 g) ir SS (13,9 g), maišant lėtai pridedama 242,5 g vandeninio tirpalo (pH 3), turinčio akrilamidą (109,8 g), natrio bromatą (0,0055 g) ir N-(2-hidroksietil)-etilendiamintriacto rūgšties (0,1 g). Gauta šiek tiek drumzlina monomero mikroemulsija prapučiama 40 minučių azotu, po to burbuliuojamas į mikroemulsiją dujinis SO_2 , palaikant 55°C temperatūrą. Dujinis SO_2 gaunamas, praleidžiant azotą 0,5 % natrio metabisulfato tirpalą. Gautas produktas yra skaidri stabili poliakrilamido mikroemulsija su SK 2,7 cpz.

30

101 PAVYZDYS

A. Į tinkamą indą, turintį dimetilaminą (218,4 g), 60,4 % (vandeninį tirpalą), lėtai pridedamas paraformas (92,4 g, 95 %), palaikant egzoterminės reakcijos temperatūrą žemiau 45°C . Gautas tirpalas paliekamas atšalti maišant ir po filtravimo gaunamas skaidrus tirpalas.

35

B. Į 101 A pavyzdžio 70 g produkto pridedama 17,13 g dejonizuoto vandens.

5 C. Į 101 A pavyzdžio 190 g produkto pridedama 15,04 g dicianodiamido, 18,62 g natrio bisulfito ir 12,86 g dejonizuoto vandens ir po filtravimo gaunamas skaidrus tirpalas.

102 PAVYZDYS

10

Į reakcijos indą kambario temperatūroje įdedama 150 g 100 pavyzdžio PAM mikroemulsijos ir į ją maišant lėtai pridedama 62,7 g 101 B pavyzdžio adukto DAA/CH₂O, susidarant drumzlinokai Manicho PAM mikroemulsijai. Apytiksliai po 24 valandų mikroemulsija invertuojama vandeniui ir gaunamas Manicho PAM su SK 2,65 cpz ir KEKV 6,6 mekv/g.

103 PAVYZDYS

20

Į reakcijos indą kambario temperatūroje įdedama 150 g 100 pavyzdžio PAM mikroemulsijos, į kurią maišant lėtai pridedamas 101 C pavyzdžio adukto DAA/CH₂O ir gaunama skaidri Manicho PAM mikroemulsija. Apytiksliai po 24 valandų mikroemulsija invertuojama vandeniui ir gaunamas Manicho PAM su SK 2,65 cpz ir KEKV 3,2 mekv/g.

104 PAVYZDYS

30

Į sumontuotą ant kratytuvo autoklavą įdedama 75 g 103 pavyzdžio Manicho PAM mikroemulsija ir į ją kambario temperatūroje maždaug per 2 valandas pridedama 2,5 g metilchlorido, palaikant slėgį autoklave žemiau 30 psi (2,2 kg/cm²). Galutinis produktas yra skaidrus stabilus tetranizuotas Manicho PAM su SK 2,1 cpz.

35

105 PAVYZDYS

I sumontuotą ant kratytuvo autoklavą įdedama 50 g 103 pavyzdžio Manicho PAM mikroemulsijos ir į ją kambario temperatūroje maždaug per 2 valandas pridedama 4,5 g metilchlorido, palaikant slėgį autoklave žemiau 30 psi ($2,2 \text{ kg/cm}^2$). Galutinis produktas yra skaidrus stabilus tetranizuotas Manicho PAM su SK 2,2 cpz.

10 106 PAVYZDYS

I sumontuotą ant kratytuvo autoklavą įdedama 50 g 103 pavyzdžio Manicho PAM mikroemulsijos ir į ją kambario temperatūroje per 2 valandas pridedama 2,9 g metilchlorido, palaikant slėgį autoklave žemiau 30 psi ($2,2 \text{ kg/cm}^2$). Galutinis produktas yra skaidrus stabilus tetranizuotas Manicho PAM su SK 2,4 cpz.

107 PAVYZDYS

20

I sumontuotą ant kratytuvo autoklavą įdedama 50 g 102 pavyzdžio Manicho PAM mikroemulsija ir į ją kambario temperatūroje maždaug per 2 valandas pridedama 6 g metilchlorido, palaikant slėgį autoklave žemiau 30 psi ($2,2 \text{ kg/cm}^2$). Galutinis produktas yra skaidrus stabilus tetranizuotas Manicho PAM su SK 1,8 cpz.

108 PAVYZDYS

I reakcijos indą kambario temperatūroje įdedama 150 g 100 pavyzdžio PAM mikroemulsijos, į kurią maišant lėtai pridedama 101 C pavyzdžio 55,1 g adukto DAA/ CH_2O ir gaunama drumzlina Manicho PAM mikroemulsija. Maždaug po 24 valandų mikroemulsija invertuojama į vandenį ir gaunamas Manicho PAM su SK 2,65 cpz.

109 PAVYZDYS

Į sumontuotą ant kratytuvo autoklavą pridedama 50 g 108 pavyzdžio Manicho PAM mikroemulsijos ir į ją kambario temperatūroje maždaug per 2 valandas pridedama 2,7 g metilchlorido, palaikant slėgį autoklave žemiau 30 psi (2,2 kg/cm²). Galutinis produktas yra skaidrus stabilus tetranizuotas Manicho PAM su SK 1,4 cpz.

110 PAVYZDYS

104-107 ir 109 pavyzdžių Manicho tetranizuotų PAM įtaka išaiškinama dehidratuojant nuosėdas laisvame ištekėjime, apimančiam: į indus kruopščiai atsveriama po 200 g neapdorotų nuosėdų iš miesto nutekamų vandenų valymo stoties. Vandeniniai Manicho tetranizuotų PAM tirpalai gaminami tokiu būdu, kad polimetro koncentracija sudaro 0,3 %. Į nuosėdų pavyzdžius pridedami gauti tirpalai kaip flokulantai skirtingomis dozuotėmis, po to nuosėdos 5 sekundes maišomos pakabinamu maišikliu 300 aps/min greičiu, gautos dribsnių pavidalo nuosėdos perkeliamos į Biuchnerio piltuvą, turintį filtruojantį audinį, ir laisvas ištekėjimas yra nustatomas, matuojant filtrato kiekius (ml), surinktus per 10 sekundžių. Iš pateiktų lentelėje 14 duomenų akivaizdus tetranizuotų polimerų (TP) efektyvumas kaip flokulantų, kurie palyginami su parduodamais to paties krūvio katijoniniais flokuliantais.

14 LENTELE

Pvyzdžio Nr.	Dozuotė (kg/tonai)	Filtrato tūris
104	1,69	140
	2,53	155
	3,37	155

14 LENTELE (tęsinys)

Pvyzdžio Nr.	Dozuotė (kg/tonai)	Filtrato tūris
105	4,22	160
	1,69	140
	2,53	155
	3,37	155
	4,22	160
106	1,69	145
	2,53	155
	3,37	170
	4,22	165
	1,68	130
107	2,53	155
	3,37	165
	4,22	170
	1,69	48
	2,53	50
109	3,37	60
	4,22	95
	5,06	110
	5,91	115
	6,75	120
Kom.*	7,59	128
	0,84	125
	1,69	140
	2,67	148
	3,37	148

* Kom.-parduodamas kopolimeras akriamidas-akriloksime-tiltrimetilamonio chloridas.

5 Pagal aukščiau pateiktą medžiagą (110 pavyzdys), bet su nurodytomis modifikacijomis kaip flokuliantai išbandyti ir kiti ketvirtiniai polimerai, kuriuos apima šis išradimas. Gauti rezultatai pateikti žemiau esančioje 15 lentelėje.

10 15 LENTELĖ

Polimero KP	Dozuotė (kg/tonai)	Filtrato tūris (ml)	Kietos medžiagos
Nuosėdos # 2			
97 (sk=1,2) ¹	11,34	140	21,2
	12,47	148	21,0
	13,60	142	21,5
	14,74	136	21,1
Kom. ¹	10,21	114	19,7
	11,34	142	19,9
	12,47	134	20,6
	13,60	142	18,6
1-Maišoma 10 s. 300 aps./min greičiu.			
Nuosėdos # 3			
97 (SK=2,0) ²	18,14	130	10,5
	21,77	126	10,5
	25,40	128	10,7
97 (SK=1,2) ²	18,14	131	10,2
	21,77	134	10,8
	25,40	134	11,4

15 LENTELĖ (tęsinys)

Polimero KP	Dozuotė (kg/tonai)	Filtrato tūris (ml)	Kietos medžiagos
Kom. ²	10,89	125	9,1
	14,51	120	8,3
	18,14	108	8,8

2-Maišyklė nustatoma 10 s. prie 5 1/2 ir 20 s. 2 1/1.

Nuosėdos # 4

97 (SK=1,45)	0,64	14,xx	
	1,22	33	37,1
	1,86	65	41,4
	2,45	80	42,0
	3,08	90	41,3
Kom.	0,64	22	xx
	1,22	58	39,5
	1,86	45	32,9
	2,45	37	30,2

xx- negalima pamatuoti.

Nuosėdos # 5

97 (SK=2,0) ³	3,73	160	14,8
	5,60	205	15,3
	7,47	220	15,8
	9,33	230	16,5
	11,12	230	16,9
97 (SK=2,4) ³	3,73	130	14,2
	5,60	210	15,8
	7,47	220	16,0

15 LENTELE (tęsinys)

Polimero KP	Dozuotė (kg/tonai)	Filtrato tūris (ml)	Kietos medžiagos
Kom ³	9,33	235	16,5
	11,12	236	16,7
	3,73	160	14,1
	4,67	200	14,7
	5,60	208	15,0
	7,47	226	15,1
	9,33	214	14,7

3- maišoma 20 s. prie 350 aps/min.

Nuosėdos # 6

104 (SK=2,4)	2,86	134	22,5
	3,81	158	24,4
	4,76	152	23,4
	5,72	160	24,5
Kom. ^{xxx}	1,91	146	21,2
	2,40	143	21,2
	2,86	145	21,5
	3,81	138	21,1

xxx-maišoma 15 s. prie 300 aps./min.

Nuosėdos # 7

	Šlyties deformacija	Dozuotė		Filtratas
97 (SK=2,5)	300 aps/min/5 min	4,54	70	13,1
	300 aps/min/10 min	4,54	85	13,3
	300 aps/min/5 min	5,31	98	14,0
	300 aps/min/10 min	5,31	88	13,3

15 LENTELE (tęsinys)

	Šlyties deformacija	Dozuotė	Filtratas
	300 aps/min/10 min	6,03 95	14,0
	300 aps/min/10 min	6,80 100	14,6
Kom.	300 aps/min/8 min	3,04 82	12,8
	300 aps/min/15 min	3,04 70	13,0
	300 aps/min/5 min	3,76 70	12,3
	300 aps/min/10 min	3,76 85	13,0
	300 aps/min/15 min	3,76 82	13,9
	300 aps/min/15 min	4,54 95	13,8
	300 aps/min/15 min	5,31 92	12,6
	300 aps/min/30 min	5,31 89	14,1
Kom.	300 aps/min/8 min	6,7 82	12,8
	300 aps/min/15 min	6,7 70	13,0
	300 aps/min/5 min	8,3 70	12,3
	300 aps/min/10 min	8,3 85	13,0
	300 aps/min/15 min	8,3 82	13,9
	300 aps/min/15 min	10,0 95	13,8
	300 aps/min/15 min	11,7 92	12,6
	300 aps/min/30 min	11,7 89	14,1

5 Iš ankščiau pateikto detalaus aprašymo specialistui bus akivaizdus šio išradimo daugelis variantų. Pavyzdžiui, vietoj akrilamido kaip (alk)akrilamidinio monomero gali būti panaudotas metakrilamidas ir etakrilamidas. Šalia polimerizacijos inicijavimo UV-spinduliais arba oksidacinės-redukcinės poros dėka tuo pačiu tikslu gali būti

10 panaudotas bet koks žinomas būdas, pavyzdžiui, jonizuojantis spinduliavimas. Manicho reakcijoje gali būti panaudoti įvairiausi antriniai aminai, būtent: piperi-

dinas, dietanolaminas, dibutilaminas ir amidometilaminas, taip pat ir įvairiausi formaldehido dariniai, tame tarpe ir trioksanas.

- 5 Visas tokias akivaizdžias modifikacijas pilnai apima pridedama apibrėžtis.

10 Nors aukščiau pateiktas aptarimas pirmiausia nukreiptas į polimerų (met)akrilamido pagrindu, kurie iki funkci-
nių grupių įvedimo yra iš esmės linijiniai, panaudo-
jimą, taip pat galima panaudoti nežymiai susiūtus poli-
merus (met)akrilamido pagrindu, kurie gali būti gauti,
pridedant nedidelius kiekius susiuvančių monomerų, bū-
tent metilenbisakrilamidą ir pan. į vandeninį akril-
15 amido monomero tirpalą prieš polimerizaciją bet kuriame
iš aukščiau pateiktų būdų.

20

25

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Polimeras vandenyje tirpaus polimero pagrindu, turintis susiuvančias funkcines grupes, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad iš esmės visas polimeras yra diskretinių dalelių su 200-4000 Å skersmeniu pavidalu.
5
2. Polimeras pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad yra sausi milteliai.
10
3. Polimeras pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad yra koloidinis tirpalas.
4. Polimeras pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad yra mikroemulsija.
15
5. Polimeras pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad funkcinė grupė parenkama iš: amido, aldehido, amino, epoksigrupių, chlorhidrino, hidroksimetilo ir N-halogenamino.
20
6. Polimeras pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad vandenyje tirpus polimeras priklauso vinilo prijungimo polimerui.
25
7. Polimeras pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad vinilo prijungimo polimeras turi monomerines grandines, parinktas iš grupės, apimančios: akrilamidą, hidroksiakril(alk)akrilatą, N,N-dialkilaminoalkil(alk)akrilatą ir alilaminą.
30
8. Polimeras pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad dalelių skersmuo apima intervalą 300-2000 Å.
9. Polimeras pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad dalelių skersmuo apima intervalą 350-1000 Å.
35

10. Polimerinių dalelių pagal 1 punktą gavimo būdas,
b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apjungia: .

(a) sumaišymą

5

(I) bent vieno monomero, galinčio sudaryti vandenyje
tirpų polimerą, vandeninio tirpalo ir galimai vieno ko-
monomero su dviguba jungtimi;

10 (II) aliejinio tirpalo, apimančio bent vieną angliavan-
denilinių skystį;

(III) efektyvaus paviršiaus aktyvios medžiagos kiekio
arba paviršiaus aktyvaus mišinio, susidarant grįžtamai
15 emulsijai arba mikroemulsijai;

(b) stadijoje (a) gautos emulsijos polimerizaciją, su-
sidarant vandenyje tirpaus polimero emulsijai su da-
lelių dydžiu intervale 200-400 Å;

20

(c) bent vienos funkcines grupes įvedančios priemonės
pridėjimą į gautą stadijoje (b) polimerizuotą emulsiją;

(d) funkcines grupes įvedančios priemonės reakciją su
25 vandenyje tirpiu polimeru.

11. Polimerinių dalelių gavimo būdas pagal 1 punktą,
b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apjungia:

30 (a) sumaišymą

(I) bent vieno monomero, galinčio sudaryti vandenyje
tirpų polimerą, vandeninio tirpalo (1), bent vienos
funkcines grupes įvedančios priemonės (2) ir galimai
35 bent vieno komonomero su dviguba jungtimi;

(II) aliejinio tirpalo, apimančio bent vieną angliavandenilinių skystį;

5 (III) efektyvaus paviršiaus aktyvios medžiagos kiekio arba paviršiaus mišinio, susidarant grįžtamai emulsijai arba mikroemulsijai;

10 (b) stadijoje (a) gautos emulsijos apdorojimą polimerizacijos ir funkcinių grupių įvedimo sąlygose, gaunant polimero emulsiją vandenyje tirpaus polimero pagrindu su dalelių skersmeniu 200-4000 Å.

15 12. Būdas pagal 10 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad papildomai apima funkcines grupes turinčios polimerinės medžiagos mikroemulsijos inversijos stadiją (c).

20 13. Būdas pagal 11 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad papildomai apima funkcines grupes turinčios polimerinės medžiagos mikroemulsijos inversijos stadiją (c).

25 14. Būdas pagal 10 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad monomeras yra akrilamidas, hidroksialkil(alk)akrilatas, N,N-dialkilaminoalkil(alk)akrilatas arba alilaminas.

15. Būdas pagal 10 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad monomeras yra akrilamidas.

30 16. Būdas pagal 11 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad monomeras yra akrilamidas.

35 17. Būdas pagal 11 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad monomeras yra akrilamidas, hidroksialkil(alk)akrilatas, N,N-dialkilaminoalkil(alk)akrilatas arba alilaminas.

18. Polimerinių dalelių pagal 1 punktą gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apjungia:.

(a) sumaišymą

5

(I) bent vieno monomero, galinčio sudaryti vandenyje tirpų polimerą ir turintį funkcinę grupę, ir galimai bent vieną komonomero su dviguba jungtimi;

10 (II) aliejinio tirpalo, apimančio bent vieną angliavandenilinių skystį;

(III) efektyvaus paviršiaus aktyvios medžiagos arba paviršiaus aktyvaus mišinio kiekio, susidarant emul-
15 sijai arba mikroemulsijai;

(b) stadijos (a) emulsijos polimerizavimą, gaunant vandenyje tirpaus polimero pagrindu polimero emulsiją su dalelių dydžiu intervale 200-4000 Å.

20

19. Būdas pagal 18 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad monomeras yra akrilamidas.

20. Būdas pagal 18 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
25 tuo, kad monomeras yra akrilamidas, hidroksialkil(alk)akrilatas, N,N-dialkilaminoalkil(alk)akrilatas arba alilaminas.

21. Būdas pagal 10 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
30 tuo, kad funkcinės grupės įvedanti priemonė parenkama iš junginių, turinčių amidogrupę, aldehido grupę, amino grupę, epoksi grupę, chlorhidrino grupę, hidroksimetilą arba N-halogenamino grupę.

22. Būdas pagal 11 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
35 tuo, kad funkcinės grupės įvedanti priemonė parenkama iš junginių, turinčių aldehidinę grupę, amino grupę,

epoksi grupę, chlorhidrino grupę, amido grupę, hidroksimetilą arba N-halogenamino grupę.

23. Būdas pagal 18 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
5 tuo, kad funkcinė grupė yra amidas, aldehidas, aminos, epoksi grupė, chlorhidrinas, hidroksimetilaminas arba N-halogenamidas.

24. Būdas pagal 23 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
10 tuo, kad funkcinė grupė yra aldehidas.

25. Polimerinių dalelių pagal 1 punktą gavimo būdas, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad apjungia:

15 (a) sumaišymą

(I) bent vieno monomero vandeninio tirpalo, turinčio grupę, galinčią pasikeisti į funkcinę grupę, ir toks monomeras gali sudaryti vandenyje tirpų polimerą 1) pats
20 savaime arba jungdamasis su kitu monomeru arba 2) pasikeitus nurodytai grupei į funkcinę grupę;

(II) aliejinio tirpalo, apimančio bent vieną angliavandenilinių skystį;

25 (III) efektyvaus paviršiaus aktyvios medžiagos arba paviršiaus aktyvaus mišinio kiekio, susidarant grįžtamai emulsijai arba mikroemulsijai;

30 (b) gauto stadijoje (a) emulsijos apdorojimą polimerizacijos ir funkcinės grupės susidarymo sąlygose, gaudant vandenyje tirpaus polimero pagrindu polimero emulsiją su dalelių skersmeniu intervale 200-4000 Å.

35 26. Būdas pagal 25 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad monomeras yra akrilamidas, hidroksialkil(alk)ak-

rilatas, N,N-dialkilaminoalkil(alk)akrilatas arba alil-
aminas.

27. Būdas pagal 25 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
5 tuo, kad monomeras yra akrilamidas.

28. Būdas pagal 18 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad papildomai apima funkcines grupes turinčio po-
limero medžiagos mikroemulsijos inversijos stadiją (c).

29. Būdas pagal 25 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
10 tuo, kad papildomai apima funkcines grupes turinčio po-
limero medžiagos mikroemulsijos inversijos stadiją (c).

15