

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039927**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.03.29

(21) Номер заявки
201891155

(22) Дата подачи заявки
2016.11.14

(51) Int. Cl. **C08F 220/06** (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/56 (2006.01)
C09K 8/00 (2006.01)

(54) СОПОЛИМЕР, СОДЕРЖАЩИЙ МНОГОВАЛЕНТНЫЙ КАТИОН

(31) **62/255,898**

(32) **2015.11.16**

(33) **US**

(43) **2018.12.28**

(86) **PCT/EP2016/077515**

(87) **WO 2017/084986 2017.05.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:
**Адкинс Штефен Джон (GB),
Мисслитц Хольгер (DE), Кэтлинг
Митчель Луис (US)**

(74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY)

(56) **WO-A2-2012018514
WO-A1-2013112430**

(57) Описан сополимер, содержащий многовалентный катион, причем сополимер является водорастворимым и находится в виде частиц и сополимер получен из одной или более этилен-ненасыщенных кислот, при этом указанный сополимер имеет следующие характеристики: (a) характеристическая вязкость составляет по меньшей мере 3 дл/г при измерении в 1 М растворе NaCl при 25°C; (b) сополимер получен из мономерной смеси, содержащей этилен-ненасыщенную кислоту и по меньшей мере один сомономер, при этом количество присутствующей в мономерной смеси этилен-ненасыщенной кислоты составляет от 5 до 65 мас.%; и (c) содержание остаточного сомономера, представляющего собой акриламид, составляет менее 1000 ч./млн, причем сополимер в виде исходного раствора имеет содержание геля при измерении менее 50%, причем содержание геля определено путем фильтрования исходного раствора, полученного из 1,0 г полимера и 199 мл деионизированной воды перемешиванием смеси в течение 4 ч при температуре 25°C, через сито с размером ячейки 190 мкм, промывки остатка, задержанного фильтром, извлечения, высушивания при 110°C и взвешивания с последующим расчетом процентного отношения нерастворившегося полимера (масса сухого остатка, задержанного фильтром [г]/масса сухого полимера до фильтрации [г]), причем указанный по меньшей мере один сомономер выбран из акриламида и указанная этилен-ненасыщенная кислота выбрана из акриловой кислоты.

B1**039927****039927****B1**

Область изобретения

В соответствии с одним аспектом настоящее изобретение относится к сополимеру, содержащему многовалентный катион.

Известный уровень техники

При осуществлении способов обработки минеральных руд, угля или нефтеносных песков для добычи полезных ископаемых или, в случае обработки нефтеносных песков, для добычи углеводородов или для добычи угля в ходе процесса обогащения, как правило, помимо прочего, получают отходы производства. Зачастую такие отходы производства представляют собой водную густую суспензию или шлам, которые содержат минеральный материал в виде частиц, например глину, сланец, песок, угловато-зернистый гравий, хвосты нефтеносных песков, оксиды металлов и т.д. в смеси с водой.

В некоторых случаях отходы, такие как шахтные отходы, можно с легкостью утилизировать в шахте путем засыпки. Как правило, отходы, образующие засыпку, в значительной степени состоят из крупных частиц, а также из частиц меньшего размера. Такие отходы закачиваются в шахту в виде густой суспензии, в некоторых случаях с добавлением пуццолана, после чего в шахте из густой суспензии удаляют воду, а осаждаемые твердые вещества остаются на месте. Обычно с целью увеличения эффективности такого процесса используют флокулянты для флокуляции тонкодисперсного материала для повышения скорости оседания частиц. Тем не менее в этом случае крупные частицы осаждаются быстрее, чем флокулированный тонкодисперсный материал, в результате чего получают неоднородный осадок, состоящий из крупных и тонкодисперсных твердых частиц.

В других случаях может быть невозможно утилизировать отходы в шахте. В таких случаях обычно материал утилизируют путем закачивания густой суспензии в отстойники, отвалы или насыпи, после чего происходит постепенное обезвоживание материала путем седиментации, дренирования и испарения. В таких случаях, как правило, этот материал утилизируют на земной поверхности, или им заполняются карьеры, или из него строятся специальные дамбы или зоны локализации. Вначале отходы горных работ перемещаются в место сброса отходов в виде свободно текущей жидкости или в виде густой массы, или такой материал может подвергаться дальнейшей обработке для удаления большей части воды, чтобы он мог обрабатываться и утилизироваться в виде твердого материала. Затем из отходов горных работ происходит дальнейшее постепенное удаление воды путем седиментации, дренирования и испарения.

Например, в случае если хвосты подают в место сброса отходов в жидком или текучем виде, они удерживаются в отстойнике при помощи дамб или аналогичных конструкций типа хвостохранилищ. Хвосты могут подвергаться предварительной обработке путем добавления флокулянтов, а также может осуществляться их загущение в гравитационном сгустителе для удаления части содержащейся в них воды, однако общее содержание твердых веществ таково, что такой текучий материал не имеет предела текучести или имеет низкий предел текучести, таким образом при его размещении в месте сброса отходов материал по существу имеет свойства жидкости. Отстойники могут иметь относительно малую глубину или большую глубину в зависимости от условий их размещения, способа строительства хвостохранилищ, а также других геолого-технических факторов в зоне промплощадки. В зависимости от свойств твердых частиц в отходах зачастую может происходить постепенное осаждение частиц из водной густой суспензии и они могут образовывать плотный слой на дне хвостохранилища. Вода, которую высвободили из такой густой суспензии, может быть удалена путем откачивания или может попадать в атмосферу путем испарения или в грунтовые воды путем дренирования. Желательно удалять водную фазу из хвостов, чтобы массовое содержание воды было ближе к пределу текучести твердых веществ, содержащихся в хвостах, чтобы оставшиеся хвосты имели характеристики твердых или полутвердых веществ при осуществлении с ними операций. Для достижения этого можно использовать различные способы, наиболее распространенным из них является осаждение под действием собственного веса в хвостохранилище. Этот способ применяют, когда это позволяют свойства материала. При этом водопроницаемость твердых веществ в хвостах должна быть достаточной, чтобы осаждение происходило быстрее, чем заполнение дамбы, чтобы вода могла свободно отделяться от твердых веществ в хвостах. Если водопроницаемость твердых веществ в хвостах недостаточно высока для свободного отделения воды, то, как правило, в таких случаях используют полимерные добавки для повышения водопроницаемости, при этом хвосты становятся пригодными для осаждения под действием собственного веса. Со временем можно осуществлять вывоз твердых веществ, из которых удалили воду, когда они станут достаточно сухими и компактными. Тем не менее возможны случаи, когда твердые частицы слишком малы, чтобы происходило их полное осаждение с образованием плотного слоя, и, несмотря на то что с течением времени суспензия станет более густой и концентрированной, она лишь достигнет устойчивого равновесия, когда материал будет вязким, но при этом сохранит текучесть, что затрудняет вывоз твердых веществ. Известны способы обработки хвостов с использованием флокулянтов перед подачей хвостов в место сброса отходов, чтобы повысить скорость осаждения частиц и высвобождения воды для ее удаления или испарения.

В альтернативном способе утилизации может осуществляться дополнительное загущение хвостов, зачастую с использованием полимерных агентов для повышения предела текучести материала, чтобы из него могли образовываться отвалы или насыпи при его закачке в место сброса отходов. Для получения материала с необходимыми свойствами могут использоваться специализированные устройства для загу-

щения, такие как или пастовые сгустители, или крутоконусные сгустители. В качестве альтернативы к хвостовой пульпе могут добавляться полимерные агенты в ходе ее подачи или сброса в место сброса отходов для ее загущения и обеспечения необходимого предела текучести материала. При такой утилизации хвостов, когда формируются отвалы, обеспечивается более быстрое удаление воды и высушивание материала до твердой консистенции, так как при этом происходит быстрый сброс воды и дренирование, а уплотнение твердых веществ также происходит более быстро под действием веса твердого материала в отвале или в насыпи. В некоторых случаях осаждение твердых веществ осуществляется контролируемо, при этом формируются относительно узкие полосы отвалов, чтобы удаление воды происходило быстро путем испарения, до того как сверху добавляют новый слой обработанных отходов. Этот способ в течение долгого времени широко использовали для утилизации красного шлама, который образуется в глиноземном производстве. Естественная сушка хвостов может успешно использоваться в тех регионах, где этому способствуют условия окружающей среды и где имеется достаточно места, чтобы суспензия размещалась достаточно тонким слоем для обеспечения достаточной эффективности процесса. Если площадь испарения ограничена, для повышения эффективности процесса к хвостам могут добавляться полимеры. Добавление полимера способно увеличить проницаемость хвостов, при этом, как правило, может происходить дренирование ~20 мас.% воды, при этом еще 20% воды, как правило, находятся на поверхности частиц и могут удаляться путем испарения.

Зачастую желательно, чтобы хвостохранилище или дамба имели минимальный размер для снижения воздействия на окружающую среду. Кроме того, строительство больших хвостохранилищ является затратным из-за высокой стоимости земляных работ и расходов на строительство стен хвостохранилища. Дно таких хвостохранилищ имеет небольшой уклон, из-за этого вода, которую отделили от твердых веществ, собирается в одной зоне, после этого ее могут откачивать и может осуществляться ее повторное использование на предприятии. Частой проблемой является то, что объем образующихся при переработке минерального сырья хвостов превышает размер хвостохранилища или дамбы. Другой частой проблемой является то, что мелкие частицы твердых веществ уносятся со сточной водой, при этом происходит загрязнение воды и это негативно сказывается на возможности ее последующего использования.

Другой способ утилизации хвостов шахтных отходов - использование механических устройств, таких как фильтры и центрифуги, для удаления больших количеств воды из водной густой суспензии, содержащей частицы минералов, чтобы в месте сброса отходов при их осаждении материал сразу же имел консистенцию, близкую к консистенции твердых тел. Зачастую непосредственно перед этапом механического обезвоживания требуется подвергнуть хвосты обработке с использованием полимерных флокулянтов, чтобы обеспечить необходимую эффективность работы оборудования и достигнуть требуемую степень удаления воды.

Еще один способ утилизации шахтных отходов - фильтрация с помощью технологии Geotube®, при которой густую суспензию закачивают в проницаемый мешок из геоткани, в котором удерживаются твердые частицы, а через стенки мешка из геоткани происходит отделение воды путем фильтрации. В некоторых случаях, когда шахтные отходы изначально имеют низкую проницаемость, предпочтительно добавить флокулянт для повышения скорости фильтрации и для увеличения эффективности удержания мелких твердых частиц в геотекстильной трубе Geotube®.

Например, при обработке нефтеносных песков происходит переработка руды с получением фракции углеводородов, а остальной материал, включая технологический материал и пустую породу, составляет хвосты, подлежащие утилизации. При обработке нефтеносных песков основным технологическим материалом является вода, а пустая порода состоит в основном из песка с небольшим количеством ила и глины. В физическом смысле хвосты состоят в основном из части твердых веществ (песчаные отходы) и более или менее текучей части (шлам). Очевидно, что наиболее удобно утилизировать такие хвосты в имеющейся выработке в земле. Тем не менее было обнаружено, что объем только песчаных отходов, полученных при переработке одного кубического фута руды, занимает один кубический фут выработки. Количество шлама может варьироваться в зависимости от качества руды и технологических условий, однако в среднем его объем составляет около 0,3 кубических футов. Таким образом, хвосты занимают объем, превышающий объем выработки.

В ходе типичного процесса переработки минерального сырья или нефтеносных песков осуществляют отделение твердых отходов от минерального материала, представляющего промышленную ценность, с использованием водного процесса. Водные суспензии твердых отходов зачастую содержат глину и другие минералы; обычно такие суспензии именуются хвостами. Концентрацию таких твердых веществ осуществляют с использованием процесса флокуляции в гравитационном сгустителе с получением материала с более высокой плотностью и отделением некоторого количества технологической воды. Как правило, такой материал закачивают в наземный отстойник, который обычно именуется прудом-отстойником, или хвостовой дамбой, или более часто хвостохранилищем (в случае нефтеносных песков). После того, как такой материал размещен в наземном отстойнике, вода будет отделяться от водной суспензии, таким образом с течением времени будет происходить дальнейшее уплотнение твердых веществ в соответствии с описанием выше. После того как было собрано достаточное количество воды, она мо-

жет откачиваться, и может осуществляться ее повторное использование на горнообогастительном комбинате или на предприятии по переработке нефтеносных песков.

В рамках отрасли переработки нефтеносных песков выделяется несколько типов технологических потоков хвостов, для которых требуется обработка полимерными агентами. Одним из таких типов являются текучие мелкие хвосты (FFT), которые представляют собой мелкую фракцию (в основном, ил и глину), полученную из технологического потока, после отделения углеводородов, а также после отделения большей части фракции песка, как правило, путем обработки цельных хвостов (WT) в центробежном сепараторе. Содержание твердых веществ в текучих мелких хвостах может значительно варьироваться в зависимости от того, производилось ли загущение материала путем гравитационного осаждения.

Другим типом хвостов являются комбинированные хвосты (СТ), в которых присутствуют частицы любых размеров (песок, ил и глина). Это могут быть цельные хвосты до удаления песка или другие типы потоков хвостов, которые могут быть получены путем смешивания мелких хвостов с фракциями песка в различных пропорциях. Еще одним примером являются лежалые мелкие хвосты (MFT), которые образуются после хранения в хвостохранилище в течение нескольких лет текучих мелких хвостов или в некоторых случаях комбинированных хвостов.

В хвостохранилищах для хвостов, полученных в результате обработки нефтеносных песков, происходит естественное осаждение и разделение на слои частиц минералов, технологической воды, остаточных углеводородов. Верхний слой будет состоять преимущественно из воды, которая может повторно использоваться в процессе добычи в качестве технологической воды. Нижний слой может содержать осажденные остаточные углеводороды и минералы, представляющие в основном мелкую фракцию, как правило, глину. Такой нижний слой обычно называется лежалые мелкие хвосты. Известно, что уплотнение лежалых мелких хвостов происходит чрезвычайно медленно, для того чтобы была получена плотная масса твердых веществ, должны пройти сотни лет. Соответственно утилизация лежалых мелких хвостов и эксплуатация хвостохранилищ представляют сложную задачу в добывающей промышленности.

Состав лежалых мелких хвостов может варьироваться. Содержание минералов в верхнем слое может составлять около 10 мас.%, а в нижнем может достигать 50 мас.%. Считается, что такое варьирование в содержании твердых веществ обусловлено малой скоростью осаждения твердых веществ и долгой продолжительностью их уплотнения. Среднее содержание минералов в MFT может составлять около 30 мас.%. Характеристики MFT, как правило, определяются в основном свойствами глины, при этом твердая фракция MFT представляет собой скорее пластический, чем сыпучий материал, в отличие от песка с частицами более крупного размера.

MFT, как правило, содержат смесь песка, мелкодисперсного материала и глины. Как правило, термин "песок" может означать кремнийсодержащие частицы размером более 44 мкм, которые могут присутствовать в MFT в количестве до 15 мас.%. Остальная часть минералов, содержащихся в MFT, представляет собой смесь глины и мелкодисперсного материала. Как правило, термин "мелкодисперсный материал" означает минеральные частицы, размер которых не превышает 44 мкм. Термин "глина" может относиться к любому материалу, который традиционно именуется глиной на основании его минералогического состава, размер частиц в таком материале, как правило, не превышает 2 мкм. Обычно глины представляют собой смесь каолина, иллита, хлорита и разбухающих глин, таких как монтмориллониты. Дополнительные вариации в составе MFT могут быть обусловлены присутствием остаточных углеводородов, которые могут быть диспергированы в минерале или могут выделяться в промежуточные слои углеводорода. Состав слоев MFT в хвостохранилище изменяется в широком диапазоне от верхнего слоя к нижнему, однако в слоях могут случаться также вкрапления материала с другим составом в различных местах по всей площади хвостохранилища.

В любых случаях, кроме минерального материала в виде частиц хвосты, полученные в результате переработки нефтеносных песков, также содержат остаточные битумы (углеводороды), так как невозможно отделить все количество углеводородов из добытой необогащенной руды.

Известны способы обработки водных густых суспензий, таких как хвосты, с использованием полимерных флокулянтов. См., например, любые из следующих публикаций: EP-A-388108, WO 96/05146, WO 01/92167, WO 04/060819, WO 01/05712 и WO 97/06111.

В патенте Канады 2803904 [Sortwell (Sortwell #1)] описано применение высокомолекулярных анионных полимеров для агрегирования глины. В частности, Sortwell #1 относится к полимеру, который включает водорастворимый анионный акрилатный сополимер, содержащий многовалентный катион. В примере 1 Sortwell #1 указаны реагенты и методология, которые используют для получения сополимера диакрилата кальция неразветвленного типа с характеристической вязкостью 18 дл/г. Авторами настоящего изобретения была предпринята попытка воспроизвести этот полимер, однако в результате синтеза полимер с указанной характеристической вязкостью и с содержанием остаточного мономера менее 1000 ч./млн не был получен. Напротив, (i) авторы настоящего изобретения не смогли измерить характеристическую вязкость, так как продукт был практически нерастворим и (ii) содержание остаточного мономера в полученном продукте было значительно выше, что в условиях производства создает профессиональный фактор риска для здоровья.

В патенте Канады 2803025 [Sortwell (Sortwell #2)] описан полимер схожий с полимером, описанным

в Sortwell #1, с тем отличием, что Sortwell #2 обращает основное внимание на полимер с характеристической вязкостью менее 5 дл/г. При попытке воспроизвести такой же полимер авторы настоящего изобретения столкнулись с аналогичной проблемой относительно содержания остаточного мономера, как и в случае Sortwell #1, кроме того, характеристическая вязкость полученного авторами настоящего изобретения полимера составляла 7-10 дл/г вместо 5 дл/г, как заявлено в Sortwell #2.

Таким образом, несмотря на успехи, сделанные в этой области, существует необходимость в сополимере, содержащем многовалентный катион, полученном из одной или более этилен-ненасыщенных кислот, с необходимым балансом свойств и содержанием остаточного сомономера менее 1000 ч./млн.

Краткое изложение сущности изобретения

Таким образом, целью настоящего изобретения является предоставление решения, с помощью которого устраняются или уменьшаются вышеуказанные недостатки решений, известных из уровня техники.

Еще одной целью настоящего изобретения является предоставление нового сополимера, содержащего многовалентный катион, полученного из одной или более этилен-ненасыщенных кислот.

Таким образом, в соответствии с одним из аспектов настоящего изобретением предоставляется сополимер, содержащий многовалентный катион, причем сополимер является водорастворимым и находится в виде частиц и сополимер получен из одной или более этилен-ненасыщенных кислот, при этом указанный сополимер имеет следующие характеристики:

(a) характеристическая вязкость составляет по меньшей мере 3 дл/г при измерении в 1 М растворе NaCl при 25°C;

(b) сополимер получен из мономерной смеси, содержащей этилен-ненасыщенную кислоту и по меньшей мере один сомономер, при этом количество присутствующей в мономерной смеси этилен-ненасыщенной кислоты составляет от 5 до 65 мас.%; и

(c) содержание остаточного сомономера, представляющего собой акриламид, составляет менее 1000 ч./млн,

причем сополимер в виде исходного раствора имеет содержание геля при измерении менее 50%, причем содержание геля определено путем фильтрования исходного раствора, полученного из 1,0 г полимера и 199 мл деионизированной воды перемешиванием смеси в течение 4 ч при температуре 25°C, через сито с размером ячейки 190 мкм, промывки остатка, задержанного фильтром, извлечения, высушивания при 110°C и взвешивания с последующим расчетом процентного отношения нерастворившегося полимера (масса сухого остатка, задержанного фильтром [г]/масса сухого полимера до фильтрации [г]),

причем указанный по меньшей мере один сомономер выбран из акриламида и указанная этилен-ненасыщенная кислота выбрана из акриловой кислоты.

При использовании по тексту настоящего документа термин "сополимер, содержащий многовалентный катион" означает, что многовалентный катион является частью сополимера. Как правило, многовалентный катион представляет собой соль сополимера (например, термин "кальциевый сополимер" означает кальциевую соль сополимера). Такая соль сополимера существенно отличается от смеси сополимера и другого соединения многовалентного катиона, так как в такой смеси сополимера и многовалентного соединения эти два компонента являются раздельными с физической точки зрения, таким образом, в такой смеси сополимер не содержит многовалентный катион.

Многовалентный катион содержится в сополимере в значительном количестве относительно количества повторяющихся мономерных единиц кислоты сополимера, полученного из этилен-ненасыщенной кислоты. Как правило, мольное отношение многовалентного катиона к повторяющимся мономерным единицам кислоты составляет по меньшей мере 0,10:1. Соответственно мольное отношение может составлять 0,15:1-1,6:1, как правило 0,20:1-1,2:1, предпочтительно 0,25:1-1:1.

Термин "этилен-ненасыщенная кислота" или "этилен-ненасыщенные кислоты" означает любой этилен-ненасыщенный мономер, который несет кислотную группу или группу кислотного радикала в ионной ассоциации с многовалентным катионом. Как правило, это может быть этилен-ненасыщенная кислота, которая, по меньшей мере, частично нейтрализована многовалентным катионом. Типичные примеры этилен-ненасыщенных кислот включают соли щелочноземельных металлов или другие соли многовалентных металлов акриловой кислоты и метакриловой кислоты, например диакрилат кальция или магния.

Таким образом, сополимер, содержащий многовалентный катион, может быть получен путем сополимеризации этилен-ненасыщенной кислоты в ассоциации с многовалентным катионом, например, солей многовалентного катиона этилен-ненасыщенной кислоты, с сомономером.

Сополимер, содержащий многовалентный катион, может также содержать часть одновалентных катионов, таких как ионы натрия, калия или аммония. В случае присутствия таких одновалентных катионов, такие одновалентные катионы дополняют многовалентный катион. В целом, одновалентные катионы будут присутствовать в молярном количестве, которое не превышает эквивалентного молярного количества многовалентного катиона относительно количества вышеуказанных повторяющихся мономерных единиц кислоты сополимера.

При использовании по тексту настоящего документа термин "акриламид" означает акриламид, ме-

такриламид или N-замещенный акриламид, такой как N-метилакриламид. Тем не менее термин "акриламид" предпочтительно означает акриламид или метакриламид, более предпочтительно акриламид.

При использовании по тексту настоящего документа термин "около" означает интервал точности, который будет обеспечивать технический эффект соответствующего признака, как понятно специалисту в данной области. Как правило, этот термин относится к отклонению от указанного числового значения на $\pm 10\%$, предпочтительно на $\pm 5\%$.

Сополимер, содержащий многовалентный катион, по настоящему изобретению получен из мономерной смеси, содержащей этилен-ненасыщенную кислоту и по меньшей мере один сомономер, при этом количество этилен-ненасыщенной кислоты, присутствующей в смеси, составляет от около 5% до около 65 мас.%. Предпочтительно полимеризацию осуществляют путем реакции мономерной смеси с использованием окислительно-восстановительных инициаторов и/или термических инициаторов. Как правило, окислительно-восстановительные инициаторы включают восстановитель, такой как сульфит натрия, метабисульфит натрия, диоксид серы, и окислитель, такой как персульфат аммония или соответствующее пероксисоединение, такое как трет-бутилгидропероксид и т.д. При инициации окислительно-восстановительной реакции может быть использовано до 10 000 ч./млн (из расчета на массу водного мономера) каждого компонента окислительно-восстановительной пары. Тем не менее зачастую предпочтительно, если содержание каждого компонента окислительно-восстановительной пары составляет менее 1000 ч./млн, как правило 1-100 ч./млн, обычно 4-50 ч./млн. Отношение восстановителя к окислителю может составлять 10:1-1:10, предпочтительно 5:1-1:5, более предпочтительно 2:1-1:2, например около 1:1.

Полимеризацию мономерной смеси предпочтительно осуществляют с использованием термического инициатора в отдельности или в комбинации с другими инициаторными системами, например в комбинации с окислительно-восстановительными инициаторами. Термические инициаторы включают любые соответствующие инициаторные соединения, при использовании которых при повышенной температуре происходит высвобождение радикалов, например азосоединения, такие как азобисизобутиронитрил (AIBN), 4,4'-азо-(4-циановалериановая кислота) (ACVA). Как правило, термические инициаторы используют в количестве до 10000 ч./млн из расчета на массу водного мономера. Тем не менее в большинстве случаев термические инициаторы используют в количестве 100-5000 ч./млн, предпочтительно 200-2000 ч./млн, более предпочтительно 300-700 ч./млн, как правило около 400-600 ч./млн, из расчета на массу водного мономера.

Краткое описание чертежей

Варианты осуществления настоящего изобретения будут описаны со ссылкой на следующие чертежи, при этом для одних и тех же элементов используют одни и те же номера позиций:

на фиг. 1, 2 показаны результаты исследований полимеров, полученных в примерах 1-6, при обработке густой суспензии, представляющей собой лежалые мелкие хвосты (MFT);

на фиг. 3 показаны результаты исследований полимеров, полученных в примерах 8 и 9, при обработке густой суспензии, представляющей собой лежалые мелкие хвосты (MFT); и

на фиг. 4 показаны результаты исследований полимеров, полученных в примере 14, при обработке густой суспензии, представляющей собой лежалые мелкие хвосты (MFT).

Подробное описание предпочтительных примеров осуществления изобретения

Настоящее изобретение относится к сополимеру, содержащему многовалентный катион, причем сополимер является водорастворимым и находится в виде частиц, и сополимер получен из одной или более этилен-ненасыщенных кислот, при этом указанный сополимер имеет следующие характеристики:

(a) характеристическая вязкость составляет по меньшей мере 3 дл/г при измерении в 1 М растворе NaCl при 25°C;

(b) сополимер получен из мономерной смеси, содержащей этилен-ненасыщенную кислоту и по меньшей мере один сомономер, при этом количество присутствующей в мономерной смеси этилен-ненасыщенной кислоты составляет от 5 до 65 мас.%; и

(c) содержание остаточного сомономера, представляющего собой акриламид, составляет менее 1000 ч./млн,

причем сополимер в виде исходного раствора имеет содержание геля при измерении менее 50%, причем содержание геля определено путем фильтрования исходного раствора, полученного из 1,0 г полимера и 199 мл деионизированной воды перемешиванием смеси в течение 4 ч при температуре 25°C, через сито с размером ячейки 190 мкм, промывки остатка, задержанного фильтром, извлечения, высушивания при 110°C и взвешивания с последующим расчетом процентного отношения нерастворившегося полимера (масса сухого остатка, задержанного фильтром [г]/масса сухого полимера до фильтрации [г]),

причем указанный по меньшей мере один сомономер выбран из акриламида и указанная этилен-ненасыщенная кислота выбрана из акриловой кислоты.

Предпочтительные варианты осуществления такого сополимера могут включать любой из следующих признаков или любую комбинацию двух или более следующих признаков:

сополимер находится в виде кальциевого сополимера (термин "кальциевый сополимер" означает вышеуказанный сополимер, в котором многовалентным катионом является кальций; это может именоваться кальциевой солью сополимера; в этом случае кальциевый катион может частично или полностью

нейтрализовать кислотные группы сополимера);

сополимер находится в виде магниевого сополимера (термин "магниевый сополимер" означает вышеуказанный сополимер, в котором многовалентным катионом является магний; это может именоваться магниевой солью сополимера; в этом случае магниевый катион может частично или полностью нейтрализовать кислотные группы сополимера);

по меньшей мере один сомономер выбран из группы, состоящей из акриламида, метакриламида и любых их смесей;

по меньшей мере один сомономер представляет собой акриламид;

этилен-ненасыщенная кислота представляет собой акриловую кислоту;

этилен-ненасыщенная кислота, выбранная из акриловой кислоты, присутствует в количестве в диапазоне от 15 до 65 мас.%;

этилен-ненасыщенная кислота, выбранная из акриловой кислоты, присутствует в количестве в диапазоне от 20 до 65 мас.%;

этилен-ненасыщенная кислота, выбранная из акриловой кислоты, присутствует в количестве в диапазоне от 35 до 65 мас.%;

характеристическая вязкость находится в диапазоне от 4 до 25 дл/г при измерении в 1 М растворе NaCl при 25°C;

характеристическая вязкость находится в диапазоне от 4 до 20 дл/г при измерении в 1 М растворе NaCl при 25°C;

характеристическая вязкость находится в диапазоне от 5 до 15 дл/г при измерении в 1 М растворе NaCl при 25°C;

сополимер находится в виде частиц, которые имеют сферическую форму;

сополимер находится в виде порошка;

сополимер находится в виде гранул;

сополимер является неразветвленным;

сополимер является разветвленным;

сополимер является сшитым;

содержание остаточного сомономера, представляющего собой акриламид, составляет менее 500 ч./млн;

содержание остаточного сомономера, представляющего собой акриламид, находится в диапазоне от около 300 до около 500 ч./млн;

сополимер находится практически в чистом виде;

сополимер находится в изолированном виде;

содержание анионов в сополимере находится в диапазоне от 20 до 65 мас.%;

содержание анионов в сополимере находится в диапазоне от 25 до 65 мас.%;

содержание анионов в сополимере находится в диапазоне от 30 до 65 мас.%; и/или

содержание анионов в сополимере находится в диапазоне от 40 до 60 мас.%;

Сополимер, содержащий многовалентный катион, по настоящему изобретению является водорастворимым. Термин "водорастворимый" означает, что при измерении содержание геля в сополимере составляет менее 50%. Порядок измерения содержания геля описан ниже.

Предпочтительно сополимер, содержащий многовалентный катион, по настоящему изобретению используют в способе обработки водной суспензии, содержащей материал в виде частиц. Термин "обработка" употребляется в широком значении и включает загущение, седиментацию, обезвоживание, повышение плотности, консолидацию, коагуляцию, флокуляцию и другие подобные процессы. Предпочтительные варианты осуществления такого способа могут включать любой из следующих признаков или любую комбинацию двух или более следующих признаков:

способ включает этап контактирования водной суспензии с указанным сополимером, содержащим многовалентный катион;

способ включает этап контактирования водной суспензии с водным раствором, содержащим указанный сополимер, содержащий многовалентный катион;

водная суспензия содержит хвосты;

водная суспензия содержит лежальные мелкие хвосты (MFT);

водная суспензия содержит текучие мелкие хвосты (FFT);

водная суспензия содержит тонкодисперсные мелкие хвосты (TFT);

водная суспензия содержит цельные хвосты (WT);

в результате способа происходит загущение материала в виде твердых частиц;

в результате способа происходит седиментация материала в виде твердых частиц;

в результате способа происходит обезвоживание материала в виде твердых частиц;

в результате способа происходит увеличение плотности и/или консолидация материала в виде твердых частиц;

в результате способа происходит коагуляция материала в виде твердых частиц;

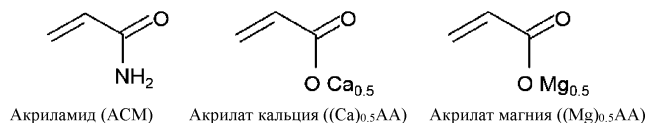
в результате способа происходит флокуляция материала в виде твердых частиц.

Далее предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения описаны более подробно со ссылкой на следующие примеры, при этом приведенные примеры не ограничивают объем изобретения и не влияют на его толкование.

Примеры

В примерах использовали следующие материалы.

Мономеры:



Для всех расчетов использовали (Ca)_{0,5}AA (сокращенно Ca-AA) вместо Ca(AA)₂ и (Mg)_{0,5}AA (сокращенно Mg-AA) использовали вместо Mg(AA)₂.

Химические вещества:

АСМ	Акриламид
Ca-AA	Акрилат кальция [(Ca) _{0,5} AA]
Mg-AA	Акрилат магния [(Mg) _{0,5} AA]
Na-AA	Акрилат натрия [Na AA]
Na-гипофосфит	гипофосфит натрия
	метабисульфит натрия
tBHP	<i>tert</i> -бутилгидропероксид
AIBN	Азобисизобутиронитрил
ACVA	4,4'-азобис-(4-циановалериановая кислота)
Trilon™ C	диэтиленetriаминопентаацетат

С полимерами проводили различные тесты с использованием следующих способов.

Определение содержания твердых веществ.

Около 1 г полимера взвешивают в алюминиевой чашке, а затем помещают в сушильную печь на 3 ч при 110°C. Определяют разность масс до сушки и после и производят расчет содержания твердых веществ в процентах. Эту процедуру повторяют дважды и производят расчет среднего значения для всех трех измерений.

Измерение IV (характеристической вязкости), визуальная оценка растворимости и определение содержания геля, включая получение раствора.

Получение исходного раствора.

В колбе взвешивают 1,0 г полимера и добавляют 199 мл деионизированной воды. Эту смесь перемешивают в течение 4 ч с помощью барабанного смесителя при обычной температуре (25°C).

Визуальная оценка растворимости.

Растворимость такого исходного раствора оценивают визуально на предмет возможного наличия нерастворившихся частиц полимера или частиц геля в растворе.

Определение содержания геля.

Содержание геля определяют путем фильтрования исходного раствора (процедура получения описана выше) через сито с размером ячейки 190 мкм. Остаток, задержанный фильтром, промывают, удаляют из него воду, высушивают (110°C) и взвешивают, затем производят расчет процентного отношения нерастворившегося полимера (масса сухого остатка, задержанного фильтром [г]/масса сухого полимера до фильтрации [г]). В соответствующих случаях таким образом можно получить количественное подтверждение визуальной оценки растворимости.

Получение разбавленных растворов для измерения характеристической вязкости.

Производят взвешивание 4,0, 8,0, 12,0 и 16,0 г соответственно исходного раствора (способ получения описан выше) в мерных колбах объемом 100 мл. С помощью пипетки добавляют 50 мл раствора хлорида натрия (2 М), затем колбу заполняют до отметки 100 мл деионизированной водой и эту смесь встряхивают в течение 5 мин до получения однородности.

Измерение характеристической вязкости.

Растворы полимера переносят в вискозиметр Ubbelohde и производят измерение характеристической вязкости (IV). Измерения производят при 25°C с помощью капиллярного вискозиметра Lauda iVisc.

Определение остаточного акриламида.

Химические вещества:

акриламид (стандартный, чистота >99,5%)

вода, деионизированная

ортофосфорная кислота (85 %)

изопропанол и

метанол (ВЭЖХ-качество)

Хроматографические условия:

устройство	жидкостные хроматографы высокого давления с ультрафиолетовыми детекторами с переменной длиной волны, Waters 2695 и 2487
колонка	Machery-Nagel Nucleosil 100-5 C ₁₈ , 250 x 4,6 м
размер колонки	250 x 4,6 мм
подвижная фаза	50 ч./млн ортофосфорная кислота в воде/метанол (94/6 об.%)
расход потока	0,8 мл/мин
температура колонки	комнатная температура
детекция	УФ = 210 нм
объем введенной пробы	5 мкл

Получение стандартных растворов акриламида.

20,0 мг Акриламида отвесили в мерную колбу объемом 100 мл. Затем до отметки 100 мл добавили смесь изопропанола и воды (70/30). С использованием этого исходного раствора получили несколько растворов для осуществления измерений путем серии разбавлений (например, 0,2, 1/50, 5/50, 10/50 и 15/50 мл).

Получение образца.

Производили взвешивание 1,00 г полимера в стеклянной колбе объемом 100 мл, затем добавили 50 мл смеси изопропанола и воды (70/30) и перемешивали в течение 2 ч. Эту смесь профильтровали (нейлоновый фильтр с размером пор 0,45 мкм) и поместили в вialу для ВЭЖХ.

Измерения.

ВЭЖХ-измерения осуществляли с использованием жидкостных хроматографов высокого давления с ультрафиолетовыми детекторами с переменной длиной волны (Waters 2695 и 2487). Сигналы стандартных растворов акриламида использовали для получения градуировочного графика с помощью программного обеспечения "Empower". С помощью этого градуировочного графика производили расчет значений остаточного акриламида в образцах.

Пример 1. Полимер диакрилата кальция, 40 мас.% (IV=15).

В реакционный сосуд добавили воду (1092,6 г) и ледяную акриловую кислоту (286,3 г). Затем к этой смеси при охлаждении и контроле значения pH медленно добавили 30 мас.% водной суспензии Ca(OH)₂ (~477 г) до тех пор, пока не было достигнуто значение pH 6,0±0,1. Добавили 51 мас.% водного раствора акриламида (1085,6 г), Trilon™ C (4,6 г), противовспенивающую добавку (Xiameter™ AFE-0400), 10 мас.% водного раствора Na-гипофосфита (0,45 г) и 4% ACVA в 5 мас.% раствора NaOH (22,5 г), затем снова производили регулирование значения pH с использованием уксусной кислоты до pH 6,0±0,1.

Затем добавили дополнительное количество воды до тех пор, пока содержание мономерных твердых веществ не составило 30,5% (при расчете учитывали ACM, Ca-AA и ненейтрализованный AA). Реакционную смесь охлаждали в ходе дегазации в течение 45 мин. После достижения температуры около -1°C к раствору мономера добавили 4% раствор AIBN в метаноле (22,5 г) и 1% водный раствор tBHP (1,5 г) и дегазацию продолжали в течение 10 мин.

Затем при температуре 0±1,0°C инициировали полимеризацию путем добавления 1% водного раствора метабисульфата натрия (3,0 г). После полимеризации влажный гель поместили в нагреваемый шкаф при 80°C на 2 ч. Затем влажный гель измельчили, высушили в сушилке в псевдоожиженном слое (65°C в течение 2 ч) и, наконец, размолотили с получением порошка белого/желтоватого цвета.

Полимер имел следующие характеристики:

ХВ: 15 дл/г

Содержание геля: 3 %

Визуальная оценка растворимости: хорошая

Содержание твердых веществ: 89%

Остаточный акриламид: 400 ч./млн

Пример 2. Полимер диакрилата кальция, 40 мас.% (IV=5).

В реакционный сосуд добавили воду (135,2 г) и ледяную акриловую кислоту (38 г). Затем к этой смеси при охлаждении и контроле значения pH медленно добавили 30 мас.% водной суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (~67 г) до тех пор, пока не было достигнуто значение pH $6,0 \pm 0,1$. Добавили 51 мас.% водного раствора акриламида (144 г), 5 мас.% водного раствора Trilon™ C (2,9 г), противовспенивающую добавку (Xiameter™ AFE-0400), 10 мас.% водного раствора Na-гипофосфита (0,6 г) и 4% ACVA в 5 мас.% раствора NaOH (3 г), затем снова производили регулирование значения pH с использованием уксусной кислоты до pH $6,0 \pm 0,1$.

Затем добавили дополнительное количество воды до тех пор, пока содержание мономерных твердых веществ не составило 30,5% (при расчете учитывали ACM, Ca-AA и ненейтрализованный AA). Реакционную смесь охлаждали в ходе дегазации в течение 45 мин. После достижения температуры около -1°C к раствору мономера добавили 4% раствор AIBN в метаноле (3 г) и 1% водный раствор tBHP (0,32 г) и дегазацию продолжали в течение 2 мин.

Затем при температуре $0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ инициировали полимеризацию путем добавления 1% водного раствора метабисульфата натрия (0,64 г). После полимеризации влажный гель поместили в нагреваемый шкаф при 80°C на 2 ч. Затем влажный гель измельчили, высушили в сушилке в псевдооживленном слое (65°C в течение 2 ч) и, наконец, размолотили с получением порошка белого/желтоватого цвета.

Полимер имел следующие характеристики:

ХВ: 5,7 дл/г

Содержание геля: не определено

Визуальная оценка растворимости: хорошая

Содержание твердых веществ: 81,6%

Остаточный акриламид: 259 ч./млн

Пример 3. Полимер диакрилата кальция, 40 мас.% (IV=11).

В реакционный сосуд добавили воду (135 г) и ледяную акриловую кислоту (38 г). Затем к этой смеси при охлаждении и контроле значения pH медленно добавили 30 мас.% водной суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (~66 г) до тех пор, пока не было достигнуто значение pH $6,0 \pm 0,1$. Добавили 51 мас.% водного раствора акриламида (144 г), 5 мас.% водного раствора Trilon™ C (2,9 г), противовспенивающую добавку (Xiameter™ AFE-0400), 10 мас.% водного раствора Na-гипофосфита (1,4 г) и 4% ACVA в 5 мас.% раствора NaOH (3 г), затем снова производили регулирование значения pH с использованием уксусной кислоты до pH $6,0 \pm 0,1$.

Затем добавили дополнительное количество воды до тех пор, пока содержание мономерных твердых веществ не составило 30,5% (при расчете учитывали ACM, Ca-AA и ненейтрализованный AA). Реакционную смесь охлаждали в ходе дегазации в течение 45 мин. После достижения температуры около -1°C к раствору мономера добавили 4% раствор AIBN в метаноле (3 г) и 1% водный раствор tBHP (0,2 г), и дегазацию продолжали в течение 2 мин.

Затем при температуре $0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ инициировали полимеризацию путем добавления 1% водного раствора метабисульфата натрия (0,40 г). После полимеризации влажный гель поместили в нагреваемый шкаф при 80°C на 2 ч. Затем влажный гель измельчили, высушили в сушилке в псевдооживленном слое (65°C в течение 2 ч) и, наконец, размолотили с получением порошка белого/желтоватого цвета.

Полимер имел следующие характеристики:

ХВ: 10,8 дл/г

Содержание геля: не определено

Визуальная оценка растворимости: хорошая

Содержание твердых веществ: 86,9%

Остаточный акриламид: 240 ч./млн

Пример 4. Гранулы полимера диакрилата кальция, 40 мас.% (IV=3).

600 г Масла селективной очистки D40, 5,0 г Span™ 80 и 1,4 г фенотиазина взвесили в реакторе с двойными стенками объемом 2 л и реактор нагревали до 35°C при промывке азотом в течение 90 мин.

В отдельной пробирке получили водную мономерную фазу. В частности, в пробирке взвесили 80 г воды и 40,7 г ледяной акриловой кислоты и по каплям при охлаждении добавили около 71,5 г гидроксида

кальция (водная суспензия, 30 мас.%) для нейтрализации акриловой кислоты до тех пор, пока не было достигнуто значение pH 6,0. Затем к смеси добавили 154,3 г акриламида (водный раствор, 51 мас.%), 0,6 г Trilon™ С и 0,9 г гипофосфита натрия (водный раствор, 10 мас.%). Значение pH повторно довели до 6,0 и добавили дополнительное количество воды (4,2 г) до тех пор, пока содержание твердого вещества не составило 35,7%. Кроме того, в мономерную фазу добавили 1,44 г V-50™ (10% водный раствор) и 2,88 г сульфата натрия (1% водный раствор).

Водную мономерную фазу и масляную фазу объединили в двустенном реакторе и скорость перемешивания отрегулировали до 350 об./мин. Для начала реакции добавили 5,76 г tBHP (1% водный раствор). После достижения температурного максимума смесь перемешивали в течение еще 30 мин. Воду удалили путем азеотропной дистилляции при 75°C и 50 мПа. Реакционную смесь охладил до 30°C, достали из реактора и отфильтровали гранулы полимера из маслянистой реакционной смеси, промыли ацетоном и высушивали в сушильной печи при 40°C в течение 6 ч с получением сухих полимерных гранул.

Полимер имел следующие характеристики:

ХВ: 2,9 дл/г

Содержание геля: не определено

Визуальная оценка растворимости: хорошая

Содержание твердых веществ: 84,1%

Остаточный акриламид: не определено

Пример 5. Полимер диакрилата кальция, 60 мас.% (IV=5).

В реакционный сосуд добавили воду (135 г) и ледяную акриловую кислоту (57 г). Затем к этой смеси при охлаждении и контроле значения pH медленно добавили 30 мас.% водной суспензии Ca(OH)₂ (~100 г) до тех пор, пока не было достигнуто значение pH 6,0±0,1. Добавили 51 мас.% водного раствора акриламида (96 г), 5 мас.% водного раствора Trilon™ С (2,9 г), противовспенивающую добавку (Xiameter™ AFE-0400), 10 мас.% водного раствора Na-гипофосфита (0,5 г) и 4 % ACVA в 5 мас.% раствора NaOH (3 г), затем снова производили регулирование значения pH с использованием уксусной кислоты до pH 6,0±0,1.

Затем добавили дополнительное количество воды до тех пор, пока содержание мономерных твердых веществ не составило 30,5% (при расчете учитывали ACM, Ca-AA и ненейтрализованный AA). Реакционную смесь охлаждали в ходе дегазации в течение 45 мин. После достижения температуры около -1°C к раствору мономера добавили 4% раствор AIBN в метаноле (3 г) и 1% водный раствор tBHP (0,2 г) и дегазацию продолжали в течение 2 мин.

Затем при температуре 0±1,0°C инициировали полимеризацию путем добавления 1% водного раствора метабисульфата натрия (0,40 г). После полимеризации влажный гель поместили в нагреваемый шкаф при 80°C на 2 ч. Затем влажный гель измельчили, высушили в сушилке в псевдоожиженном слое (65°C в течение 2 ч) и, наконец, размолотили с получением порошка белого/желтоватого цвета.

Полимер имел следующие характеристики:

ХВ: 4,4 дл/г

Содержание геля: не определено

Визуальная оценка растворимости: хорошая

Содержание твердых веществ: 84,3%

Остаточный акриламид: 80 ч./млн

Пример 6. Полимер диакрилата кальция, 60 мас.% (IV=11).

В реакционный сосуд добавили воду (135 г) и ледяную акриловую кислоту (57 г). Затем к этой смеси при охлаждении и контроле значения pH медленно добавили 30 мас.% водной суспензии Ca(OH)₂ (~99 г) до тех пор, пока не было достигнуто значение pH 6,0±0,1. Добавили 51 мас.% водного раствора акриламида (96 г), 5 мас.% водного раствора Trilon™ С (2,9 г), противовспенивающую добавку (Xiameter™ AFE-0400), 10 мас.% водного раствора Na-гипофосфита (0,8 г) и 4% ACVA в 5 мас.% раствора NaOH (3 г), затем снова производили регулирование значения pH с использованием уксусной кислоты до pH 6,0±0,1.

Затем добавили дополнительное количество воды до тех пор, пока содержание мономерных твердых веществ не составило 30,5% (при расчете учитывали ACM, Ca-AA и ненейтрализованный AA). Реакционную смесь охлаждали в ходе дегазации в течение 45 мин. После достижения температуры около -1°C к раствору мономера добавили 4% раствор AIBN в метаноле (3 г) и 1% водный раствор tBHP (0,2 г) и дегазацию продолжали в течение 2 мин.

Затем при температуре 0±1,0°C инициировали полимеризацию путем добавления 1% водного раствора метабисульфата натрия (0,40 г). После полимеризации влажный гель поместили в нагреваемый шкаф при 80°C на 2 ч. Затем влажный гель измельчили, высушили в сушилке в псевдоожиженном слое (65°C в течение 2 ч) и, наконец, размолотили с получением порошка белого/желтоватого цвета.

Полимер имел следующие характеристики:

ХВ: 11,7 дл/г

Содержание геля: не определено

Визуальная оценка растворимости: хорошая

Содержание твердых веществ: 87,4%

Остаточный акриламид: 160 ч./млн

Пример 7.

Производили исследование полимеров, полученных в примерах 1-6, на пригодность их использования в качестве флокулянтов при обработке и обезвоживании густой суспензии, представляющей собой лежалые мелкие хвосты (MFT), полученные в ходе операций добычи с нефтеносными песками. Общее содержание твердых веществ в использовавшемся образце MFT составило 33%, а общее содержание глины - 26%.

В ходе тестирования использовали следующий протокол.

Каждый из полимеров был получен в виде 0,5% мас./об. растворов в технологической воде, полученной в ходе операций добычи с нефтеносными песками. Как правило, эта вода имела химический состав, аналогичный водной фазе густой суспензии MFT.

Перед проведением исследований образец густой суспензии MFT должен быть перемешан с большим сдвиговым усилием для разрушения любых структур тиксотропного геля, которые могли образоваться в образце. Необходимая для этого продолжительность перемешивания может определяться путем контроля предела текучести материала при напряжении сдвига, и перемешивание должно продолжаться в течение соответствующего периода времени до тех пор, пока значение предела текучести не будет стабильным и не будет уменьшено до минимума.

Аликвоту густой суспензии MFT массой 300 г поместили в пробирку объемом 600 мл и перемешивали с большим сдвиговым усилием при скорости 500 об./мин с помощью вращающейся мешалки с плоской лопастью до достижения минимального значения предела текучести густой суспензии в соответствии с описанием выше. Скорость смешивающего устройства уменьшили до 320 об./мин и к густой суспензии MFT сразу же добавили требуемое количество раствора флокулянта. Перемешивание продолжали до тех пор, пока визуально не было определено, что для образца была обеспечена оптимальная флокуляция/чистое высвобождение воды (NWR), после этого перемешивание было остановлено. Регистрировали время, необходимое для достижения оптимальных условий, это время может варьироваться для различных типов полимеров и для различных дозировок.

Пробирку достали из перемешивающего устройства, любое количество густой суспензии, оставшееся на мешалке, соскребли и поместили обратно в пробирку. Сразу же регистрировали значение предела текучести с использованием соответствующего реометра (например, реометра Haake Rheometer с крыльчатым шпинделем).

Обработанный материал переместили в стандартный конус размером 2 дюйма, размещенный сверху сита с размером ячейки 1 мм, снабженного подложкой для сбора материала. Весь материал выскребали из пробирки, и твердое вещество добавляли в конус. Регистрировали общее количество твердых веществ и воды, которое поместили в сито из пробирки. Затем конус сняли и начали отсчет времени.

Через 24 ч после того как материал слежался, производили измерение и регистрацию объема высвободившейся воды, которую отделили от твердых веществ, а также измеряли значение предела текучести твердых веществ, оставшихся на сите.

Значение NWR (%) рассчитывали с использованием следующего уравнения:

$$NWR (\%) = \left[\frac{\text{Общий объем высвобожденной воды (мл)} - \text{объем добавленного раствора полимера (мл)}}{\text{Масса использовавшейся густой суспензии (г)} \times \left\{ 1 - \frac{\text{Содержание твердых веществ в густой суспензии MFT (мас. \%)} }{100} \right\}} \right] \times 100$$

Результаты.

В табл. 1 приведены результаты тестирования полимера диакрилата кальция, 40% (примеры 1-4), а в табл. 2 приведены результаты тестирования полимера диакрилата кальция, 60% (примеры 5 и 6). На фиг. 1 и 2 также графически представлены данные по NWR за 24 ч.

Результаты показывают, что полимеры диакрилата кальция могут эффективно использоваться для обработки, флокуляции и обезвоживания густой суспензии MFT, полученных при переработке нефтеносных песков.

Пример 8. Полимер диакрилата кальция, 21 мас.% (IV=10,1).

В реакционный сосуд добавили воду (140,4 г) и ледяную акриловую кислоту (20,3 г). Затем к этой смеси при охлаждении и контроле значения pH медленно добавили 30 мас.% водной суспензии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (~40 г) до тех пор, пока не было достигнуто значение pH $6,0 \pm 0,1$. Добавили 51 мас.% водного раствора

акриламида (188,9 г), 5 мас.% водного раствора Trilon™ С (2,9 г), противоспенивающую добавку (Xiameter™ AFE-0400), 1 мас.% водного раствора Na-гипофосфита (0,8 г) и 4% ACVA в 5 мас.% раствора NaOH (3 г), затем снова производили регулирование значения pH с использованием уксусной кислоты до pH 6,0±0,1.

Затем добавили дополнительное количество воды до тех пор, пока содержание мономерных твердых веществ не составило 30,5% (при расчете учитывали ACM, Ca-AA и ненейтрализованный AA). Реакционную смесь охлаждали в ходе дегазации в течение 45 мин. После достижения температуры около -1°C к раствору мономера добавили 4% раствор AIBN в метаноле (3 г) и 1% водный раствор tBHP (0,32 г), и дегазацию продолжали в течение 2 мин.

Затем при температуре 0±1,0°C инициировали полимеризацию путем добавления 1% водного раствора метабисульфата натрия (0,64 г). После полимеризации влажный гель поместили в нагреваемый шкаф при 80°C на 2 ч. Затем влажный гель измельчили, высушили в сушилке в псевдоожиженном слое (55°C в течение 2 ч) и, наконец, размолотили с получением порошка белого/желтоватого цвета.

Полимер имел следующие характеристики:

ХВ: 10,1 дл/г

Содержание геля: 0%

Визуальная оценка растворимости: хорошая

Содержание твердых веществ: 90,4%

Остаточный акриламид: 570 ч./млн

Пример 9. Полимер диакрилата магния, 19,5 мас.% (IV=10,2).

В реакционный сосуд добавили воду (130,7 г) и ледяную акриловую кислоту (20,5 г). Затем к этой смеси при охлаждении и контроле значения pH медленно добавили 20 мас.% водной суспензии Mg(OH)₂ (~41,4 г) до тех пор, пока не было достигнуто значение pH 6,0±0,1. Добавили 51 мас.% водного раствора акриламида (192 г), 5 мас.% водного раствора Trilon™ С (3 г), противоспенивающую добавку (Xiameter™ AFE-0400), 1 мас.% водного раствора Na-гипофосфита (0,8 г) и 4% ACVA в 5 мас.% раствора NaOH (3 г), затем снова производили регулирование значения pH с использованием уксусной кислоты до pH 6,0±0,1.

Затем добавили дополнительное количество воды до тех пор, пока содержание мономерных твердых веществ не составило 30,5% (при расчете учитывали ACM, Mg-AA и ненейтрализованный AA). Реакционную смесь охлаждали в ходе дегазации в течение 45 мин. После достижения температуры около -1°C к раствору мономера добавили 4% раствор AIBN в метаноле (3 г) и 1% водный раствор tBHP (0,24 г) и дегазацию продолжали в течение 2 мин.

Затем при температуре 0±1,0°C инициировали полимеризацию путем добавления 1% водного раствора метабисульфата натрия (0,48 г). После полимеризации влажный гель поместили в нагреваемый шкаф при 80°C на 2 ч. Затем влажный гель измельчили, высушили в сушилке в псевдоожиженном слое (55°C в течение 2 ч) и, наконец, размолотили с получением порошка белого/желтоватого цвета.

Полимер имел следующие характеристики:

ХВ: 10,2 дл/г

Содержание геля: 0,3%

Визуальная оценка растворимости: хорошая

Содержание твердых веществ: 87,2%

Остаточный акриламид: 565 ч./млн

Пример 10. Обработка MFT, полученных в ходе операций добычи с нефтеносными песками.

Производили исследование полимеров, полученных в примерах 8 и 9, на пригодность их использования в качестве флокулянтов при обработке и обезвоживании густой суспензии, представляющей собой лежалые мелкие хвосты (MFT), полученные в ходе операций добычи с нефтеносными песками. Использовали протокол, описанный выше в примере 7.

В табл. 3 приведены результаты тестирования полимеров диакрилата кальция и магния (примеры 8 и 9 соответственно). На фиг. 3 также графически представлены данные по NWR за 24 ч.

Результаты показывают, что полимеры диакрилата кальция и магния могут эффективно использоваться для обработки, флокуляции и обезвоживания густой суспензии MFT, полученных при переработке нефтеносных песков

Пример 11. Обработка хвостов, полученных в ходе операций добычи с минеральными песками.

Производили исследование полимера, полученного в примере 1, на пригодность использования в качестве флокулянта при обработке густой суспензии мелких хвостов (<53 мкм), полученных в ходе операций добычи с минеральными песками. Общее содержание твердых веществ в использовавшемся образце хвостов составило 38 мас.%

В ходе тестирования использовали следующий протокол.

Каждый из полимеров был получен в виде 0,25% мас./об. раствора в технологической воде, полученной в ходе операций добычи с минеральными песками, полимеры добавили к 280 мл густой суспензии хвостов, при этом производили перемешивание в пробирке для получения максимальной и оптимальной флокуляционной структуры (оценку производили визуально). Флокулированный материал затем поместили в стандартный конус, который затем удаляли, происходило оседание твердых веществ и высвобождение из них воды. Полученное в результате такого оседания количество твердых веществ использовали для определения значения предела текучести обработанных твердых веществ. Через 5 мин производили сбор воды, высвободившейся из обработанного материала, ее объем измеряли и полученное значение использовали для расчета чистого высвобождения воды в соответствии с описанием в примере 7 выше.

Результаты приведены в табл. 4 ниже.

Результаты показывают, что полимер диакрилата кальция по примеру 1 может эффективно использоваться для обработки, флокуляции и обезвоживания густой суспензии хвостов, полученных при переработке минеральных песков.

Пример 12. Получение полимера диакрилата кальция, 65 мас.% (IV=4,5), в соответствии с методологией, описанной в разделе "Примеры" публикации Sortwell #2 (CA 2803025).

В табл. 5 представлены реагенты и их количества, используемые в этом примере.

В примере Sortwell в отношении смеси этих реагентов указано следующее: "В результате быстрой реакции был получен гель. Характеристическая вязкость (IV) этого полимера составляла 4,5 дл/г (при измерении в 1 М растворе NaCl при 25°C)". Было отмечено, что инструкции в публикации Sortwell #2 не включают информацию в отношении способа получения полимера диакрилата кальция, исходной температуры реакции и в отношении того, использовали ли деоксигенацию перед началом реакции полимеризации. Кроме того, в публикации Sortwell #2 указано, что полученный полимер использовали для обработки MFT, полученных в ходе операций добычи с нефтеносными песками, без дальнейшей переработки водного полимерного геля в сухой порошок, что считается обычным и необходимым при коммерческом использовании доступных на рынке полимеров.

Были предприняты попытки получить аналогичный полимер на основании информации, указанной в публикации Sortwell #2. При том что прогнозируемая экзотерма реакционной смеси была около 45°C, авторами настоящего изобретения были выбраны следующие условия: температура около 9°C в соответствии с описанием для получения полимера в примере 13 ниже (согласно Sortwell #1).

Образец А. Добавляли 0,04% Trilon™ С (хелатирующего агента) к водному раствору мономера, затем осуществляли его дегазацию с использованием N₂ в течение 45 мин до инициации.

Образец В. Добавляли 0,04% Trilon™ С (хелатирующего агента) к водному раствору мономера, затем осуществляли его дегазацию с использованием N₂ в течение 45 мин до инициации. Температуру полученного водного геля поддерживали на уровне 80°C в течение 2 ч после завершения процесса полимеризации до какой-либо дальнейшей обработки.

Образцы С, D и Е были получены с использованием того же способа, что использовали для образца А.

В соответствии с публикацией Sortwell #2 первоначально осуществляли непосредственную характеризацию водного полимерного геля, а для более полной оценки часть каждого геля была переработана с получением сухого порошкообразного продукта (в соответствии с описанием в примерах 1-6, 8 и 9 выше). Во всех случаях независимо от того, использовали ли водный гель или сухой порошок, было обнаружено, что полученный полимер имел плохую растворимость. В целом потребовалось около 15 ч для завершения процесса растворения и для получения полимера, когда было можно соответствующим образом отделить достаточное количество растворимого полимера от нерастворимого остатка; было обнаружено, что диапазон значений предела текучести полимеров был 7-10 дл/г, что существенно выше, чем диапазон, заявленный в публикации Sortwell #2 (т.е. IV менее 5 дл/г). Было также обнаружено, что все полученные полимеры содержали большие количества остаточного мономера акриламида, таким образом гели можно классифицировать как опасные вещества (в соответствии с критериями Глобальной гармонизированной системы информации по безопасности химической продукции (GHS)), что делает их в целом непригодными для применения в промышленных процессах водоочистки и утилизации отходов (примечание: значения количеств статочного мономера регистрировали на основании общей массы водного геля или общей массы сухого порошка в зависимости от ситуации). Такие результаты исследований представлены в табл. 6.

Этот пример показывает, что в публикации Sortwell #2 предоставлено недостаточно информации в отношении получения описанного в заявке полимера и/или что описанный способ не может быть использован для получения этого полимера.

Пример 13. Получение полимера диакрилата кальция, 65 мас.% (IV=18), в соответствии с методологией, описанной в разделе "Примеры" публикации Sortwell #1 (CA 2803904).

В табл. 7 представлены реагенты и их количества, используемые в этом примере.

В разделе "Примеры" публикации Sortwell указано следующее: "Перед началом реакции значение pH было доведено до 6,5 с использованием HCl, затем осуществляли деаэрирование реагентов с исполь-

зованием N_2 , реакция инициировалась при $9^\circ C$ и проходила до завершения с получением неразветвленного сополимера диакрилата кальция с характеристической вязкостью 18 дл/г". Было отмечено, что в инструкциях, приведенных в публикации Sortwell #1, не содержится информация в отношении способа получения мономера диакрилата кальция, продолжительности или способа дегазации, в частности информация в отношении свойств растворителя и условий, использовавшихся для измерения характеристической вязкости. Также в публикации Sortwell #1 (пример 3) указано, что до того как полученный полимер использовали для обработки "густых суспензий глины в воде, содержащих 10% твердых веществ (преимущественно густых суспензий глин, насыщенных натрием)", "полимеры были высушены и размолоты"; под этим подразумевалось, что водный гель-полимер был переработан с получением сухого порошка, что является обычным способом при использовании коммерчески приемлемых полимерных флокулянтов.

Были предприняты попытки получить аналогичный полимер на основании информации, указанной в публикации Sortwell #1. Каждый гель был переработан с получением сухого порошкообразного продукта (в соответствии с описанием в примерах 1-6, 8 и 9 выше).

Образцы F и G. Добавляли 0,04% Trilon™ C (хелатирующего агента) к водному раствору мономера, затем осуществляли его дегазацию с использованием N_2 в течение 45 мин до инициации.

Образцы H и J. Добавляли 0,04% Trilon™ C (хелатирующего агента) к водному раствору мономера, затем осуществляли его дегазацию с использованием N_2 в течение 45 мин до инициации. Температуру полученного водного геля поддерживали на уровне $80^\circ C$ в течение 2 ч после завершения процесса полимеризации до какой-либо дальнейшей обработки.

Во всех случаях было обнаружено, что полученный полимер был в значительной степени нерастворимым. Таким образом, измерить характеристическую вязкость полимера представлялось невозможным. Были предприняты безуспешные попытки растворить сухой полимер в деионизированной воде, 1% растворе NaCl и 1 М растворе NaCl. Было также обнаружено, что все полученные полимеры содержали большие количества остаточного мономера акриламида. Таким образом, продукты можно классифицировать как опасные вещества (в соответствии с критериями GHS), что делает их в целом непригодными для применения в промышленных процессах водоочистки и утилизации отходов. Так как полученные таким образом полимеры были нерастворимыми, было невозможно оценить их эффективность при использовании для обработки и обезвоживании минеральной глины в соответствии с описанием далее в разделе "Примеры" публикации Sortwell #1. Такие результаты исследований представлены в табл. 8.

Этот пример показывает, что в публикации Sortwell #1 предоставлено недостаточно информации в отношении получения описанного в заявке полимера и/или что описанный способ не может быть использован для получения этого полимера.

Пример 14. Полимер диакрилата кальция, 20 мас.%, диакрилата натрия, 20 мас.% (IV=15).

В реакционный сосуд добавили воду (65 г) и ледяную акриловую кислоту (19 г). Затем к этой смеси при охлаждении и контроле значения pH медленно добавили 30 мас.% водной суспензии $Ca(OH)_2$ (~34 г) до тех пор, пока не было достигнуто значение pH $6,0 \pm 0,1$. Добавили 35% водного раствора акрилата натрия (68,6 г), 51 мас.% водного раствора акриламида (144 г), 5 мас.% водного раствора Trilon™ C (3,0 г), противовспенивающую добавку (Xiameter™ AFE-0400), 1 мас.% водного раствора Na-гипофосфита (0,2 г) и 4% ACVA в 5 мас.% раствора NaOH (3 г), затем снова производили регулирование значения pH с использованием уксусной кислоты до pH $6,0 \pm 0,1$.

Затем добавили дополнительное количество воды до тех пор, пока содержание мономерных твердых веществ не составило 30,5% (при расчете учитывали ACM, Ca-AA, Na-AA и ненейтрализованный AA). Реакционную смесь охлаждали в ходе дегазации в течение 45 мин. После достижения температуры около $-1^\circ C$ к раствору мономера добавили 4% раствор AIBN в метаноле (3 г), 1% водный раствор 2,2-азобис(2-(2-имидазолин-2-ил)пропан) дигидрохлорид (0,4 г) и 1% водный раствор tBHP (0,16 г) и дегазацию продолжали в течение 2 мин.

Затем при температуре $0 \pm 1,0^\circ C$ инициировали полимеризацию путем добавления 1% водного раствора метабисульфата натрия (0,32 г). После полимеризации влажный гель поместили в нагреваемый шкаф при $80^\circ C$ на 2 ч. Затем влажный гель измельчили, высушили в сушилке в псевдоожиженном слое ($55^\circ C$ в течение 2 ч) и, наконец, размолотили с получением порошка белого/желтоватого цвета.

Полимер имел следующие характеристики:

ХВ: 14,5 дл/г

Содержание геля: 0%

Визуальная оценка растворимости: хорошая

Содержание твердых веществ: 88,1%

Остаточный акриламид: 200 ч./млн

Пример 15. Обработка MFT, полученных в ходе операций добычи с нефтеносными песками.

Производили исследование анионного полимера, 40 мас.%, полученного в примере 14 и повторно

полученного в примере 1 (обозначен как пример 1А), на пригодность его использования в качестве флокулянта при обработке и обезвоживании густой суспензии, представляющей собой лежалые мелкие хвосты (МФТ), полученные в ходе операций добычи с нефтеносными песками. Использовали протокол, описанный выше в примере 7.

В табл. 9 приведены результаты тестирования для анионных полимеров, 40 мас.%; диакрилата кальция и комбинированного нейтрализованного акрилата натрия/кальция (пример 1А и 14 соответственно). На фиг. 4 также графически представлены данные по NWR за 24 ч.

Результаты показывают, что полимеры, полученные как путем частичной, так и путем полной нейтрализации этилен-ненасыщенной кислоты с использованием кальция, могут эффективно использоваться для обработки, флокуляции и обезвоживания густой суспензии МФТ, полученных при переработке нефтеносных песков.

При том что настоящее изобретение описывается со ссылкой на варианты осуществления, приведенные в качестве примера, такое описание не предполагает ограничения объема изобретения. Таким образом, специалистам будут понятны различные модификации приведенных в качестве примера вариантов осуществления изобретения, а также другие возможные варианты осуществления изобретения. Следовательно, предполагается, что формула изобретения включает также такие модификации вариантов осуществления, а также другие возможные варианты осуществления изобретения.

Все патенты, патентные заявки и публикации, упомянутые в настоящем описании изобретения, включены в настоящий документ в полном объеме посредством ссылки в той же степени, как если бы было специально и отдельно указано, что каждый патент, патентная заявка и публикация отдельно и независимо друг от друга включены в полный объем в настоящий документ посредством ссылки.

Таблица 1

Полимеры диакрилата кальция, 40 мас.%

МФТ, полученные при обработке нефтеносных песков, обработанные	Доза полимера (г/т)	Время подготовительной обработки (с)	Начальный предел текучести (Па)	NWR через 24 ч (%)	Предел текучести 24 ч (Па)
Пример 1 Полимер @ 0.5%	1266	19	133	13.9	542
	1421	66	133	17.2	949
	1539	91	131	19.5	1011
	1574	140	147	21.7	1105
	1635	162	165	21.4	875
	1732	215	136	25.5	1261
	1815	264	149	21.1	1035
	1942	343	112	15.3	633
Пример 2 Полимер @ 0.5%	2043	438	NA	11.7	559
	1020	5	88	16.5	873
	1172	7	125	22.4	841
	1220	6	141	22.1	1257
	1278	7	134	23.0	1039
	1375	7	124	20.3	781
	1525	6	121	17.3	806
Пример 3 Полимер @ 0.5%	1115	9	116	15.7	423
	1272	25	143	23.8	930
	1369	36	135	23.3	848
	1427	54	172	28.8	1260
	1528	52	165	27.8	996
	1769	112	137	18.2	911
Пример 4 Полимер @ 0.5%	1355	10	101	13.0	695
	1445	6	113	12.1	828
	1556	4	131	9.3	749
	1706	3	125	10.8	1085
	1775	3	124	9.4	830
	2044	4	89	5.6	731

Таблица 2

Полимеры диакрилата кальция, 60 мас. %

МГТ, полученные при обработке нефтеносных песков, обработанные	Доза полимера (г/т)	Время подготовительной обработки (с)	Начальный предел текучести (Па)	NWR через 24 ч (%)	Предел текучести 24 ч (Па)
Пример 5 Полимер @ 0.5%	1325	16	48	1.6	UR
	1542	6	110	8.0	537
	1688	8	184	14.0	1219
	1775	8	168	14.2	1041
	1871	8	187	12.6	870
	2037	8	146	12.0	1406
Пример 6 Полимер @ 0.5%	1375	8	138	4.1	277
	1559	11	139	15.0	549
	1781	18	132	7.6	527
	1947	41	163	14.3	943
	2037	50	189	12.5	840
	2283	101	179	12.4	876

Таблица 3

Полимеры диакрилата кальция и магния

МГТ, полученные при обработке нефтеносных песков, обработанные	Доза полимера (г/т)	Время подготовительной обработки (с)	Начальный предел текучести (Па)	NWR через 24 ч (%)	Предел текучести 24 ч (Па)
Пример 8 Полимер @ 0.5%	1019	12	54.1	6.6	128.0
	1129	13	68.5	8.7	151.0
	1320	15	69.4	17.5	307.2
	1430	17	64.3	17.9	360.0
	1520	18	77.0	21.0	356.8
	1735	36	126.9	22.1	744.0
Пример 9 Полимер @ 0.5%	1241	12	70.5	19.1	392.0
	1337	4	78.2	20.6	465.5
	1441	19	74.0	22.1	444.8
	1534	20	72.8	23.5	566.4
	1747	41	130.8	24.0	787.2
	1845	55	97.7	22.0	760.0

Таблица 4

Полимер диакрилата кальция

Хвосты, полученные при обработке минеральных песков, обработанные	Доза полимера (г/т)	Расчетный предел текучести (Па)	NWR через 5 мин (%)
Пример 1 Полимер @ 0.25%	138	54	35
	173	54	34
	208	63	35
	234	98	40
	260	184	39

Таблица 5

Реагенты, использовавшиеся в примере 12

Реагент	Массовый %
Диакрилат кальция	13.0
Акриламид	7.0
Деминерализованная вода	79.99
2,2'-азобис [2-(имидазолин-2-ил)пропан] дигидрохлорид	0.0018
трет-бутилгидропероксид	0.0063
Бисульфат натрия	0.0023

Таблица 6

Характеристики продукта (пример 12)

Образец	Водный гель-полимер			Сухой порошковый полимер		
	Растворимость	АСМ (ч./млн)	IV (дл/г)	Растворимость	АСМ (ч./млн)	IV (дл/г)
A	Нерастворимый	5700	Тестирование не проводили	Нерастворимый	8500	Тестирование не проводили
B	Нерастворимый	1760	Тестирование не проводили	Нерастворимый	5500	Тестирование не проводили
C	Плохая	Тестирование не проводили	7.6	Тестирование не проводили	Тестирование не проводили	Тестирование не проводили
D	Плохая	Тестирование не проводили	9.7	Тестирование не проводили	Тестирование не проводили	Тестирование не проводили
E	Плохая	Тестирование не проводили	6.6	Тестирование не проводили	Тестирование не проводили	Тестирование не проводили

Таблица 7

Реагенты, использовавшиеся в примере 13

Реагент	Мас. %
Диакрилат кальция	15.6
Акриламид	8.4
Деминерализованная вода	75.99
Персульфат аммония	0.0009
Бисульфит натрия	0.0014
2,2:азобис (2-амидинопропан) дигидрохлорид	0.0001

Таблица 8

Характеристики продукта (пример 13)

Образец	Сухой порошковый полимер		
	Растворимость	АСМ (ч./млн)	IV (дл/г)
F	Нерастворимый	26,800	Тестирование не проводили
G	Нерастворимый	40,000	Тестирование не проводили
H	Нерастворимый	50,400	Тестирование не проводили
J	Нерастворимый	33,400	Тестирование не проводили

Таблица 9

Анионные полимеры, 40%					
МФТ, полученные при обработке нефтеносных песков, обработанные	Доза полимера (г/т)	Время подготовительной обработки (с)	Начальный предел текучести (Па)	NWR через 24 ч (%)	Предел текучести 24 ч (Па)
Пример 1А Полимер @ 0.5%	1125	16	83	16.3	254
	1232	13	0	17.9	611
	1338	17	92	19.5	584
	1433	22	96	20.4	934
	1525	88	91	23.3	1032
	1636	97	108	22.2	1059
Пример 14 Полимер @ 0.5%	1130	13	98	16.9	565
	1233	21	80	19.5	872
	1330	63	92	20.9	830
	1434	120	95	22.0	998
	1532	223	110	21.9	1144
	1649	282	127	22.6	1157

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Сополимер, содержащий многовалентный катион, причем сополимер является водорастворимым и находится в виде частиц и сополимер получен из одной или более этилен-ненасыщенных кислот, при этом указанный сополимер имеет следующие характеристики:

(а) характеристическая вязкость составляет по меньшей мере 3 дл/г при измерении в 1 М растворе NaCl при 25°C;

(б) сополимер получен из мономерной смеси, содержащей этилен-ненасыщенную кислоту и по меньшей мере один сомономер, при этом количество присутствующей в мономерной смеси этилен-ненасыщенной кислоты составляет от 5 до 65 мас.%; и

(с) содержание остаточного сомономера, представляющего собой акриламид, составляет менее 1000 ч./млн,

причем сополимер в виде исходного раствора имеет содержание геля при измерении менее 50%, причем содержание геля определено путем фильтрования исходного раствора, полученного из 1,0 г полимера и 199 мл деионизированной воды перемешиванием смеси в течение 4 ч при температуре 25°C, через сито с размером ячейки 190 мкм, промывки остатка, задержанного фильтром, извлечения, высушивания при 110°C и взвешивания с последующим расчетом процентного отношения нерастворившегося полимера (масса сухого остатка, задержанного фильтром [г]/масса сухого полимера до фильтрации [г]),

причем указанный по меньшей мере один сомономер выбран из акриламида и указанная этилен-ненасыщенная кислота выбрана из акриловой кислоты.

2. Сополимер по п.1, представляющий собой кальциевый сополимер.

3. Сополимер по п.1, представляющий собой магниевый сополимер.

4. Сополимер по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что этилен-ненасыщенная кислота, выбранная из акриловой кислоты, присутствует в количестве в диапазоне от 15 до 65 мас.%.

5. Сополимер по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что этилен-ненасыщенная кислота, выбранная из акриловой кислоты, присутствует в количестве в диапазоне от 20 до 65 мас.%.

6. Сополимер по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что этилен-ненасыщенная кислота, выбранная из акриловой кислоты, присутствует в количестве в диапазоне от 35 до 65 мас.%.

7. Сополимер по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что его характеристическая вязкость находится в диапазоне от 4 до 25 дл/г при измерении в 1 М растворе NaCl при 25°C.

8. Сополимер по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что его характеристическая вязкость находится в диапазоне от 4 до 20 дл/г при измерении в 1 М растворе NaCl при 25°C.

9. Сополимер по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что его характеристическая вязкость находится в диапазоне от 5 до 15 дл/г при измерении в 1 М растворе NaCl при 25°C.

10. Сополимер по любому из пп.1-9, находящийся в виде частиц, которые имеют сферическую форму.

11. Сополимер по любому из пп.1-9, находящийся в виде порошка.

12. Сополимер по любому из пп.1-9, находящийся в виде гранул.

13. Сополимер по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что содержание остаточного сомономера,

представляющего собой акриламид, составляет менее 500 ч./млн.

14. Сополимер по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что содержание остаточного сомономера, представляющего собой акриламид, находится в диапазоне от 300 до 500 ч./млн.

15. Сополимер по любому из пп.1-14, находящийся в чистом виде.

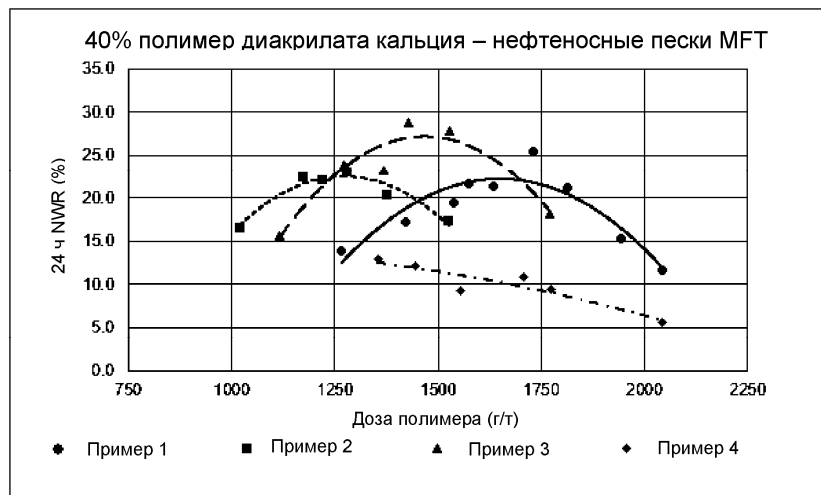
16. Сополимер по любому из пп.1-14, находящийся в изолированном виде.

17. Сополимер по любому из пп.1-16, отличающийся тем, что содержание анионов в сополимере находится в диапазоне от 20 до 65 мас.%.

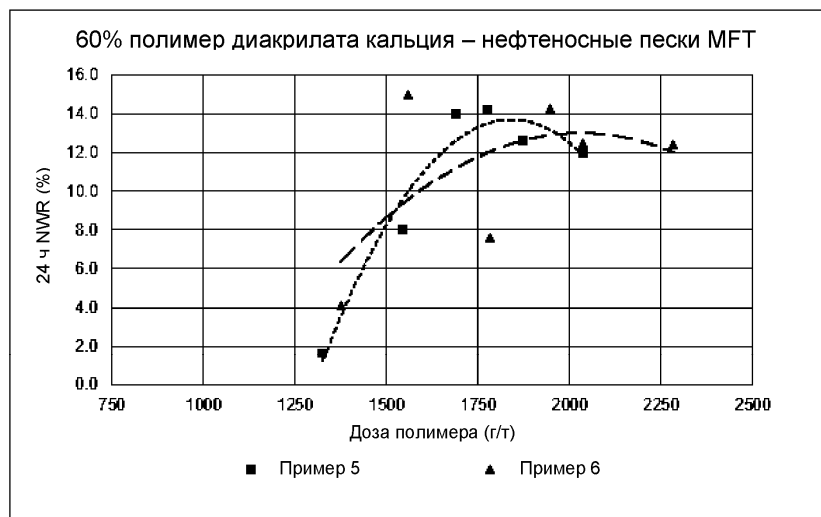
18. Сополимер по любому из пп.1-16, отличающийся тем, что содержание анионов в сополимере находится в диапазоне от 25 до 65 мас.%.

19. Сополимер по любому из пп.1-16, отличающийся тем, что содержание анионов в сополимере находится в диапазоне от 30 до 65 мас.%.

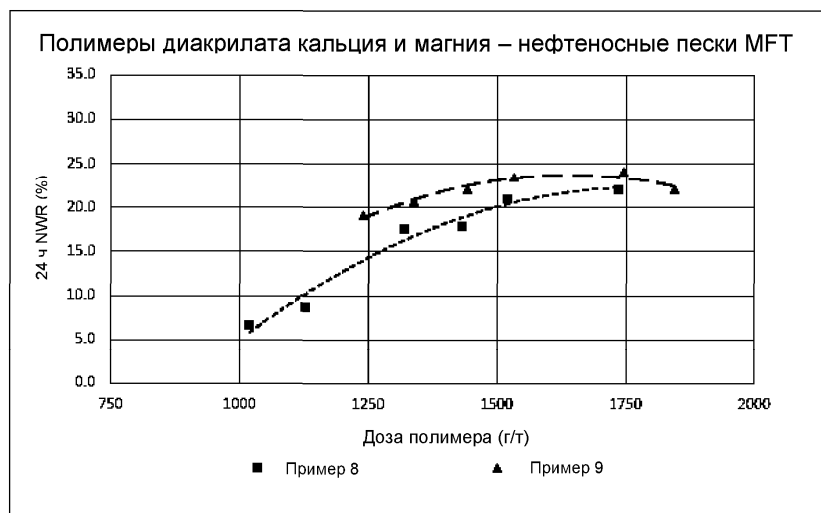
20. Сополимер по любому из пп.1-16, отличающийся тем, что содержание анионов в сополимере находится в диапазоне от 40 до 65 мас.%.



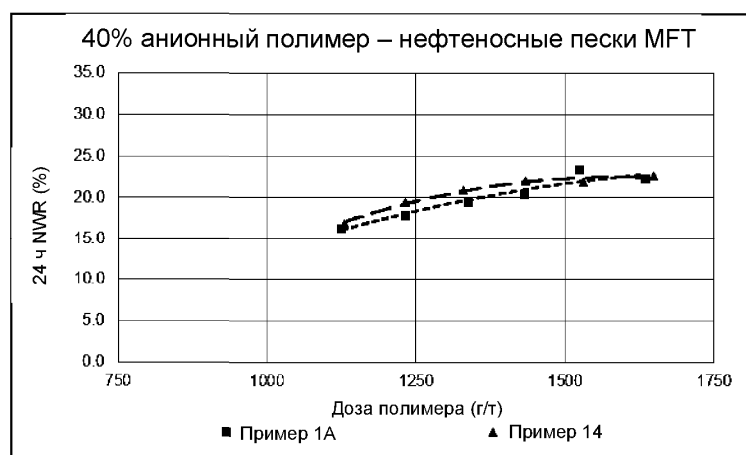
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2