

84. 4. 29 正
年 月 日

公告本

325438

申請日期	83.09.07
案 號	83108254
類 別	108-700

中文說明書修正本(84年4月)

A4

C4

Int. Cl.

325438

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	多型乳液及其製法
	英 文	"MULTIMODAL EMULSIONS AND PROCESSES FOR PREPARING MULTIMODAL EMULSIONS"
二、發明 創作人	姓 名	1. 陳 煥 林 2. 詹姆士·V·奇克奇洛 3. 黃 森 一 4. 瑟夫·J·克撒凱威克斯 5. 理察·F·瑞斯 6. 路易士·羅沙提 7. 保羅·S·瓦特曼
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1. 美國康聶特提庫特·達令恩市拜頓路8號 2. 美國紐萊布克市·海彌亞凡尼路23號 3. 美國康聶特提庫特·史丹佛·新英格蘭路106號 4. 美國康聶特提庫特出布爾市巴恩斯瓦洛路54號 5. 美國康聶特提庫特·史丹佛市安多佛路5號 6. 美國紐南莎倫市西路30號 7. 美國康聶特提庫特雪爾頓市瑟夫卡特路15號
	姓 名 (名稱)	美商聶特科技股份有限公司
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德拉瓦州威明頓市1300區北馬奇克街1105號
三、申請人	代 表 人 姓 名	麥可·J·開利

裝

訂

線

325488

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權
1993.11.24. 08/157,764

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明()

發明背景發明範疇

本發明有關一種多型乳液及包含至少一種微乳液之多型乳液之製法。本發明另外有關一種由至少一種微乳液及至少一種第二種乳液組成之安定摻合物。

背景技藝

乳液係製造及運送合成聚合絮凝劑(尤其是高分子量聚合物)所需之媒液。乳液聚合物廣受歡迎之原因之一係與以往之溶液聚合物比較,可產生之聚合物固體含量較高且可實質節省成本。如USP 4,956,399 ; 4,956,400 ; 5,037,863 ; 5,132,023 及 5,037,881 所教示者,微乳液因為固體含量高、有害之交聯少且具優越性能,故即使處于乳液條件下,(例如Mannich(烷基)丙烯醯胺聚合絮凝劑),仍具有優于特性不符所需之聚合物的優點。雖然許多市售聚合物皆係粉狀,但粉末有粉塵問題,而將乾燥固體溶解于水性介質中之程序極為費時。

儘管使用乳液聚合物具有上述優于溶液及粉末聚合物之處,但是,實際上,乳液及微乳液因為具有安定性問題、沈降傾向及本體粘度高等使操作困難且昂貴之問題,故尚未廣泛使用。此類問題大致上已于USP 4,619,967 及 4,565,836 中緩解,其揭示一種于具有兩種不同水滴粒徑分佈之水相中含有單一水溶性聚合物之逆乳液。然而,該專利權人所教示製備該安定乳液之方法包括于乳液之特定部位施加不同切應速率以產生兩種不同水滴粒徑分佈之艱

五、發明說明()

難步驟。

本發明者意外地發現一種可更簡單、更有效地製造具有二或多種不同水滴粒徑分佈或型態之安定逆乳液的方法。本發明方法除了提供固體含量高且本體粘度低且某些聚合物具優越絮凝性能之雙型或多型乳液外，亦使製法簡化且可變通，更易控制分散相或水滴之大小，且可製備含有二或多種不同聚合物之乳液摻合物。就組合兩種不同水溶性聚合物以進行水處理之已知優點而言，最後一個優點特別重要。

日本專利 20-09500 揭示一種混合物含陽離子性聚合物之逆乳液與含陰離子性聚合物之逆乳液的方法。形成之乳液混合物據說各于絮凝性能及製紙特性方面產生改良。但並未教示混合二或多種不同乳液(其中一種係微乳液)製造本體粘度低且固體含量高之所需多型乳液之方法，如本發明所完成者。

USP 5,213,693 描述同時以陽離子性凝聚聚合物及陽離子性絮凝聚合物處理廢水所得之效能及操作優點。其中使用含有絮凝聚合物珠粒及絮凝聚合物珠粒之微粒混合物將淤泥懸浮液脫水。該珠粒之粒徑通常介于約 70 至 1000 微米間，且製法係逆相懸浮聚合後乾燥並由液體回收該乾燥珠粒。雖然該專利權人指出該微粒組合物可係逆相乳液，或更佳之含兩種聚合物之逆相"實質乾燥"分散液，但未述及微乳液之用法，亦未教示組合二或多種具有水滴粒徑分佈不同之含聚合物水相之逆乳液的方法。該專利權人所揭

五、發明說明()

示之乳液或分散液中水滴粒徑最大僅達10微米。亦未指出乳液物性之改良。相對地，本發明方法摻合至少兩種具有平均水滴粒徑不同之水滴粒徑分佈的乳液，其中一種係微乳液所產生者。顯然，本發明方法所用之微乳液及第二種乳液中之不同液滴大小持續至形成之乳液中。形成之雙型及多型乳液(總稱為"多型乳液")粘度低。來自微乳液且仍持續至最終多型乳液之較小液滴特別適于採用易交聯之水潤脹性或水溶性聚合物，諸如(例如)US 4,956,399所揭示之Mannich(烷基)丙烯鹽胺聚合物；此情況下，藉雙型乳液中較小液滴將大規模交聯之不利影響減至最少。

USP 4,916,812('812專利)揭示一種摻合含有水溶性陰離子性聚合物之油包水乳液與含有水溶性陽離子性聚合物之油包水乳液，而形成充作牆壁覆層所用之粘著劑組合物之乳液混合物的方法。摻合兩乳液後，形成之乳液于高切應力下產生介于約2至5微米間之所需粒徑。但未並教示摻合兩種水滴粒徑分佈完全不同之乳液，亦未提及用于製備多型乳液之微乳液。根據'812專利所製備之乳液混合物無法產生本發明之優點，且本發明優點未描述于'812專利中。

如Rubber World, 138, 877(1958)所述，發現具有至少兩種不同粒徑分佈之多型系統的粘度低。平均顆粒直徑950埃(Å)、1710Å及3250Å之乳膠係單獨濃縮或于各種小、中及大顆粒摻合比例下濃縮。然而，該非水溶性苯乙烯-丁二烯乳膠與本發明乳液聚合物相當不同，應用不同

五、發明說明 ()

且問題不同，且具連續水相而非逆乳液。

相同地，USP 4,456,726 揭示一種製造缺少結構粘性之濃縮、雙型合成樹脂分散液之方法。該樹脂于製備及使用條件下需係非水溶性，且樹脂分散液具有連續水相；因此與本發明所用之聚合物完全不同。

USP 5,100,951 ('951專利)教示含高分子量陽離子性聚合物之逆乳液可與低分子量陽離子性聚合物組合。該專利第9及10欄揭示製造聚合物組合物之不同觀念，其包括添加油及表面活性劑並施加強力機械攪拌而乳化該溶液聚合物。經乳化之液體聚合物再與市售乳液聚合物摻合，此時亦需強力機械攪拌。本發明製造安定多型乳液時不需該種強力攪拌。'951專利亦未揭示摻合二或多種具有不同滴徑分佈之乳液(諸如微乳液及粗乳液(macroemulsion))之方法。'951專利未揭示雙型乳液。'951之專利權人教示于將液態混合成乳液之前，添加額外油及表面活性劑，得到安定摻合物。本發明方法亦避免使用額外油及表面活性劑，以免大幅增加成本。

與已知法比較，本發明多型乳液提供一種可製備低粘度油包水乳液(可包含多于一種聚合物)之簡便、可變通之方法。例如，可結合兩種不同離子電荷之兩種聚合物以得到具有所需中間電荷之系統。因此，本發明方法所製之逆乳液優于技藝界乳液，因為其不僅本體粘度低且固體含量高，亦可容納多于一種聚合物。

本發明另一項優點係可藉著簡單地變動聚合微乳液與第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

二種乳液之特定混合比例，或藉著改變微乳液聚合物相對於第二種乳液中聚合物之比例而輕易調整多型乳液摻合物之性質。就經濟觀點而言，此性質特別符合所需，因其可變通形成適于處理特定水性分散液之特定雙型或多型乳液。例如，可調整視特定需求摻合之兩乳液比例，簡單地混合兩乳液得到最佳雙型乳液；此法比先前技藝所用之方法簡單地多。

另一項本發明中提出一種包含由至少兩種乳液組成之摻合物及醛去除劑之安定組合物具有優越之絮凝性能。該乳液摻合物係使用包含以水溶性聚合物為主且具有可持續交聯之官能基之聚合物的微乳液所製備。更佳微乳液中聚合物係四級二甲基胺甲基(烷基)丙烯醯胺。微乳液與第二種乳液摻合，較佳係含有以(烷基)丙烯醯胺為主之聚合物的粗乳液，較佳係陽離子性。

與本發明較佳安定乳液摻合物有關之背景技藝有1993年2月12日所申請之美國專利申請案08/018,858，其揭示于水性酸性條件(pH介於約3.6至4.8間)下以甲醛去除劑處理，然後在約40至80℃溫度下加熱約3至20小時之四級二烷基胺甲基(Mannich)丙烯醯胺聚合(PAM)微乳液。該加熱處理解決逆轉及老化之問題。該熱處理藉著使該聚合物對pH及溫度之依存性降低，改善該聚合物充作絮凝劑之性能及效率，並延長該經季鹼化Mannich PAM之適用期及安定性。

結果，當經熱處理之經季鹼化Mannich PAM微乳液與第

五、發明說明 ()

二種粗乳液摻合時，形成之多型乳液仍保持經熱處理經季鹼化 Mannich PAM 微乳液所特有之逆轉及長期安定性。然而，經安定化之經季鹼化 Mannich PAM 微乳液與安定聚合粗乳液組合時，形成之低粘度多型乳液雖然具原始安定性，但性能易隨時間變差。此問題使由經季鹼化 Mannich PAM 微乳液製造多型乳液摻合物者之希望破滅，並與技藝界之教示背道而馳。例如，日本專利申請案 63-218246 揭示一種用于製造兩性聚合物乳液之陰離子性聚合物乳液與陽離子性聚合物乳液之混合物。在許多以丙烯醯胺為主之聚合物中，該陽離子性聚合物乳液可含 Mannich 改質產物。雖不添加安定劑亦不調整 pH，但是據記錄該兩性聚合物乳液具有“優越之相對於時間的安定性”。但是，當特定聚合物微乳液（諸如 Mannich(烷基)丙烯醯胺聚合微乳液）與包含以丙烯醯胺為主之聚合物的乳液摻合時（如本發明），則無該項效果。

雖然本發明者不欲受限于本文所述之任何科學理論，但推論當含有經官能化聚合物（較佳經季鹼化 Mannich PAM）之逆微乳液與第二種乳液摻合時，諸如含經官能化聚合物之微乳液（例如 Mannich PAM 微乳液）中之醛等化合物意外地向第二種乳液之水相移動，與其中之（烷基）丙烯醯胺為主之聚合物反應。已發現于乳液摻合物中添加醛去除劑可產生更長期之安定性。得到安定之乳液摻合物不需加熱或鹼性調節。

另外令人意外的是包含至少兩種乳液之摻合物的本發明

五、發明說明()

安定組合物可由含有以(烷基)丙烯醯胺為主之聚合物之第二種乳液與含有未于酸性條件下預先以醛去除劑處理並如1993年2月12日申請之美國專利申請案08/018,858所教示般地加熱的含四級Mannich(烷基)丙烯醯胺之微乳液製備。而係于摻合物中添加安定量之本發明醛去除劑使該兩種乳液之摻合物安定化。

使用本發明所定義之微乳液形式經官能化聚合物若未能克服溶液形式或逆粗乳液形式之經官能化聚合物所特有之大規模不利之交聯問題，亦可減輕之。結果，經官能化聚合物保持在脫水懸浮固體中充作有效絮凝劑之優越性能。

就此言之，本發明安定乳液于各種絮凝應用中具有比單獨使用製備安定乳液摻合物所用之乳液時優越之性能。此外，具有陽離子性(或陰離子性)電荷之安定乳液摻合物通常優于技藝界中具相同電荷之相同聚合微乳液或粗乳液。

發明概述

本發明提出一種製備雙型或多型(統稱為"多型")逆乳液之方法，其包括下列步驟：(a)製備包含液滴型含水潤脹性或水溶性聚合物之不連續相的逆微乳液；(b)製備包含液滴型含水潤脹性或水溶性聚合物之不連續相的第二種逆乳液，該液滴之體積平均直徑大于與彼結合之微乳液中液滴之體積平均直徑；及(c)摻合微乳液及第二種乳液。本發明亦包括上述逆微乳液與第二種逆乳液之摻合物之組合物。微乳液中聚合物可用于或異于第二種乳液所用之聚合物。

五、發明說明 ()

本發明另一實例係包含由至少兩種逆乳液所組成之摻合物的安定組合物，其中該兩種乳液中至少有一者係于其不連續相中含有經官能化水潤脹性（較佳水溶液）之聚合物，而該摻合物中兩乳液之第二者含有水潤脹性（較佳水溶性）以（烷基）丙烯醯胺為主之聚合物及摻合物安定量之醛去除劑。

本發明亦提出各種使用多型乳液及本發明安定乳液摻合物使懸浮固體于分散水溶液中絮凝之方法。

發明詳述

已發現包含液滴型含聚合物不連續相之逆微乳液可與包含液滴型含聚合物不連續相之第二種逆乳液結合成多型逆乳液。第二種乳液可係粗乳液或微乳液，先決條件係第二種乳液中液滴之體積平均直徑大于與彼摻合之微乳液中液滴之體積平均直徑。微乳液、粗乳液及第二種乳液于本文中稱為逆（油包水）乳液。已發現形成之乳液保持兩乳液不同之液滴大小，故形成之混合物之不連續水相中至少有兩種不同液滴大小分佈。兩種或多種不同液滴大小分佈產生雙型或多型乳液（即具有二或多種形式或液滴大小分佈之乳液），而已發現此者因為基本上可適用于更多聚合物固體、可包含多于一種聚合物且具有大幅低于用于摻合製備多型乳液之微乳液及第二種乳液之預期平均粘度，故優于習用乳液。在許多情況下，尤其是當微乳液及第二種乳液粘度相近時，多型乳液摻合物之粘度會低于用以製備該多型乳液之微乳液或第二種乳液。

五、發明說明 ()

因為本發明乳液摻合物可包含多于一種聚合物，故可含有不同之水潤脹性（較佳水溶性）聚合物之多種組合物諸如高分子量聚合物及低分子量聚合物，陽離子性聚合物及陽離子性聚合物或高電荷陽離子性聚合物與低電荷陽離子性聚合物組成具適當電荷之聚合乳液。不同水潤脹性或水溶性聚合物之任何一種組合物皆可用于微乳液及第二種乳液中，以摻合製備本發明多型乳液。本發明所用之微乳液及第二種乳液中之聚合物可能有任何一種相異，包括電荷相異，或共聚單體用量相異或可能有化學上之差異，諸如具有不同之官能基。本發明所用之聚合物組合物包括（但不限于）二或多種不同之陽離子性聚合物，二或多種不同之陰離子性聚合物、陽離子性與陰離子性聚合物、陽離子性與非離子性聚合物、陰離子性與非離子性聚合物，二或多種不同之非離子性聚合物及以溶液聚合物形式混合時一般不相容之聚合物。亦可包括兩性聚合物。

除了相異外，微乳液中之聚合物可與第二種乳液中之聚合物相同。較佳係于微乳液與第二種乳液中皆採用四級 Mannich（烷基）丙烯醯胺（PAM）或兩烯醯胺與（甲基）丙烯氧乙基三甲基銨化氯之共聚物。然而，微乳液中聚合物異于第二乳液中聚合物更佳。

適用於本發明方法中之微乳液及第二種乳液之聚合物種類廣泛包括各種水潤脹性或水溶性聚合物，如技藝界中所用者，包括陽離子性、陰離子性、非離子性或兩性聚合物。水溶性聚合物顯然較佳。本發明方法所用之微乳液及第

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 ()

二種乳液中所用之聚合物係由水溶性烯鍵未飽和單體或單體摻合物之乳液聚合所形成。

摻合形成安定多型乳液之聚合微乳液及第二種乳液製法中適用之水溶性單體包括可輕易進行加成聚合者。較佳陽離子性單體有(甲基)丙烯酸二烷基胺烷酯及二烷基胺基(甲基)丙烯醯胺，包括其酸加成鹽或季銨鹽，二烯丙基二烷基銨鹵化物，乙烯基苄基三烷基銨鹽，由表鹵醇或二鹵烷及胺間反應所形成之聚合物等。諸如將(烷基)丙烯醯胺或聚(烷基)丙烯醯胺官能化所製之四級N-三甲基胺甲基丙烯醯胺等經季鹼化Mannich或二烷基胺基經甲基化(烷基)丙烯醯胺聚合物特佳。較佳陽離子性單體之詳例有N-二甲基胺甲基丙烯醯胺；丙烯氧乙基三甲銨化氫；二烯丙基二甲銨化氫；3-丙烯醯胺-3-甲基丁基三甲銨化氫，2-丙烯醯胺-2-甲基丙基三甲銨化氫，2-異丁烯醯氧乙基三甲銨硫酸甲酯化物，2-異丁烯醯氧乙基三甲銨化氫，3-異丁烯醯-2-羥基丙基三甲銨化氫，3-丙烯醯胺丙基二甲胺基-(3-三甲基-2-羥丙銨化氫)，二甲胺乙基丙烯酸酯，二甲胺乙基異丁烯酸酯或前述者中任一者之混合物。上述陽離子性單體中之任一者與製備陽離子性共聚物所用之丙烯醯胺或(甲基)丙烯醯胺之混合物係本發明中可用之較佳者。本發明亦針對上述陽離子性單體之均聚物，以及上述陽離子性單體或下述陰離子性或非離子性單體中任一者之共聚物。

用于製備本發明微乳液及/或第二種乳液之較佳陰離子性單體通常係乙烯基陰離子性單體且包括丙烯酸、異丁烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

酸、乙基丙烯酸及其鹼金屬或銨鹽、乙烯磺酸、2-丙烯醯胺-2-烷基磺酸(其中烷基含有1至6個碳原子)，諸如丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸或前述者與其鹼鹽中任一者之混合物。陰離子性單體可與(烷基)丙烯醯胺(較佳丙烯醯胺或異丁烯醯)共聚。丙烯醯胺與(甲基)丙烯酸之鹽之共聚物亦可藉丙烯醯胺水解製備，但焦點應針對於使用可承受高pH條件之適當表面活性劑系統。特佳之陰離子性單體有丙烯酸鹽及2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸鹽。

製備本發明所用微乳液及/或第二種乳液所用之較佳稀鍵不飽和非離子性單體選自丙烯醯胺；異丁烯醯胺；二烷基胺甲基丙烯醯胺；N,N-二烷基丙烯醯胺；N-烷基丙烯醯胺；N-乙基乙醯胺；N-乙基甲醯胺；N-乙基吡咯啉酮及其混合物。特佳有丙烯醯胺及異丁烯醯胺。

本發明所用之較佳兩性聚合物包括一或多種前述陰離子性單體及一或多種上述陽離子性稀鍵不飽和單體或同時含有陰離子性及陽離子性官能基之單體的共聚物。而且，本發明所用之微乳液或第二種乳液中所採用之聚合物中可包含少量疏水性共聚單體，諸如苯乙烯、異丁烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、含1至16個碳之(甲基)丙烯酸酯、乙酸乙烯酯及高級酯、丙烯腈、乙烯氯等。已知本發明不限于上述單體、共聚單體、聚合物及共聚物。

用于製備本發明多型聚合乳液之微乳液中所包含之較佳水潤脹性或水溶性聚合物係陽離子性聚合物，較佳係含有選自下列者之單體單元的陽離子性聚合物：四級二烷基胺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

甲基(烷基)丙烯醯胺；二烷基胺甲基(烷基)丙烯醯胺；四級二烷基胺烷基(甲基)丙烯酸酯；二烷基胺烷基(甲基)丙烯酸酯；四級二烷基胺烷基(甲基)丙烯醯胺；二烷基胺烷基(甲基)丙烯醯胺；二烯丙基二烷基銨鹵化物及丙烯醯胺或異丁烯醯胺與前述單體單元之共聚物。較佳之陽離子性聚合微乳液係與第二種乳液摻合，一般係含有包含選自下列者之單體單元之陽離子性聚合物的粗乳液：四級二烷基胺甲基(烷基)丙烯醯胺；二烷基胺甲基(烷基)丙烯醯胺；四級二烷基胺烷基(甲基)丙烯醯胺；二烷基胺烷基(甲基)丙烯醯胺；四級二烷基胺烷基(甲基)丙烯酸酯；二烷基胺烷基(甲基)丙烯酸酯二烯丙基二烷基銨鹵化物；及丙烯醯胺或異丁烯醯胺與前述單體單元之共聚物。本文所用之“含單體單元之聚合物”包括二或多種乙烯基單體之產物及經官能化之均聚物。

通常，較佳乳化聚合物組合物係視欲處理之受質及該多型乳液之應用而定。例如，使都市污濁或紙漿中之懸浮固體絮凝時，較佳係組合包含四級二烷基胺甲基(Mannich)聚丙烯醯胺(PAM)之聚合微乳液與陽離子性聚合粗乳液，較佳粗乳液包含由(甲基)丙烯氧乙基三甲銨鹵化物所製之聚合物或丙烯醯胺與(甲基)丙烯氧乙基三甲銨鹵化物之共聚物，形成低粘度雙型乳液。處理來自煤渣之濁漿時，較佳係組合陰離子性聚合微乳液與陰離子性聚合粗乳液。

微乳液及第二種乳液中所用之離子性聚合物亦可具不同電荷。例如，該聚合物可具廣泛之電荷密度，每個單體由

五、發明說明 ()

數莫耳百分比陽離子性或陰離子性官能基至100莫耳百分比陽離子性或陰離子性官能基。微乳液中所含之陽離子性四級Mannich PAM可(例如)與含陰離子性以(烷基)丙烯鹽胺為主之聚合物之第二種乳液(較佳係粗乳液)摻合。

微乳液及第二種乳液中所用之聚合物的分子量在本發明中不嚴格，可由數十萬至超過仟萬。需要高分子量聚合物與低分子量聚合物之組合物時，較佳係于微乳液中採用高分子量聚合物且于第二種乳液中採用低分子量聚合物，尤其是第二種乳液係粗乳液時為然。技藝界中已知在許多可使用乳液摻合物之絮凝應用中，聚合物活性受分子量影響。

製備本發明多型安定乳液時，在足以于合理時間內摻合乳液之攪拌下摻合至少一種聚合微乳液與至少一種第二種乳液。不需要強力機械攪拌或剪切。但是，若使用強力機械攪拌，只要所用乳液中至少一者係微乳液，則此摻合方法亦為本發明範圍。

組合一或多種微乳液與至少一種第二種乳液時，組合乳液之比例不嚴格。通常，至少1百分比微乳液應與至少1百分比第二種乳液組合。可在由相對於第二種乳液由99至1份微乳液至相對於第二種乳液由1至99份微乳液之任一種比例下組合二或多種乳液；微乳液相對於第二種乳液之更佳比例係相對於第二種乳液由95至5份微乳液至相對於第二種乳液5至95份微乳液。重點係欲摻合之乳液中至少一者係微乳液；其與粗乳液明顯相異。

五、發明說明()

為得到低粘度多型乳液，即使用技藝界所用之任一種方法測量並比較時具有至少兩種不同液滴大小分佈（例如測量數量平均液滴直徑或體積平均液滴直徑）之乳液，應組合至少兩種不同之乳液。本發明多型乳液中液滴大小分佈不需有特定之定量差異，但一或多個液滴大小分佈之最大值通常相差至少約 150 Å，較佳至少約 300 Å，更佳至少約 1000 Å 且最佳至少約 2000 Å（以體積平均液滴直徑測量）。但是，欲得到多型乳液，需組合二或多種具有不同液滴大小之乳液。詳言之，以體積平均液滴大小表示之微乳液液滴大小分佈需與第二種乳液相異。體積平均液滴直徑係用于區分欲摻合之微乳液與第二種乳液。雖然有許多測定體積平均直徑之方法，但本發明所用之體積平均液滴直徑係使用下列方程式藉透射電子顯微鏡所得之值，其係應用足以達到表示液滴大小分佈之精確統計值的液滴計數：

$$V_a = \sqrt[3]{\frac{\sum X_i^3}{\sum N_i}}$$

其中：

X_i = 直徑值

N_i = 各直徑值之液滴數

V_a = 體積平均液滴直徑

進行本發明方法時，重點是與微乳液組合之第二種乳液的體積平均液滴直徑大于微乳液中液滴之體積平均直徑。

五、發明說明 ()

較佳第二種乳液中液滴比微乳液中液滴大至少約 150 Å，較佳大至少約 300 Å，更佳大至少約 1000 Å，最佳大至少約 2000 Å。

本發明微乳液通常定義為包含兩種彼此不互溶之液體或相與表面活性劑或表面活性劑混合物之熱力安定性組合物。含有連續油相及含聚合物之不連續相（通常係水性）之聚合逆微乳液係由熱力安定性單體微乳液製備，逆微乳液之液滴大小分佈狹窄且通常（並非始終）透光。微乳液之不連續含聚合物相形成液滴或微膠粒，其通常係水性且體積平均液滴直徑通常小于約 2500 Å，較佳小于約 2000 Å，最佳小于於 1000 Å。有些微乳液可具有高達約 3000 Å 之體積平均液滴直徑。

用于製備本發明組合物之第二種乳液定義為含有連續油相及不連續相（其係液滴或微膠粒形式，水性較佳）及表面活性劑之微乳液或粗乳液。本發明所用之粗乳液定義為非熱力安定性且包含兩種彼此不相溶之液體或相與表面活性劑或乳化劑之乳液；本發明所用之粗乳液包含液滴型或微膠粒型之不連續含聚合物相，水性較佳。

當第二種乳液係粗乳液時，可藉習用粗乳液乳化聚合法形成。若需多型乳液，則第二種乳液可係藉下述微乳化聚合技術製備之微乳液，先決條件係該技術經改良以製造具有體積平均直徑大于欲與彼摻合之微乳液中液滴之體積平均直徑的水性液滴之微乳液。而且，第二種乳液（微乳液）中液滴之較佳體積平均直徑通常應比與彼組合之微乳液

五、發明說明()

中液滴體積平均直徑大至少約150 Å，較佳至少約300 Å，更佳至少約1000 Å，最佳至少約2000 Å。

製備乳液摻合物所用之方法中所用之微乳液包含連續油相（其通常包含水不溶混惰性有機液體及表面活性劑或表面活性劑混合物）及不連續相（較佳係水性，其含有水潤脹性、較佳係水溶性聚合物）。水相對油相之比例應儘可能地高，使水相為油相之約0.5至約3:1份。較佳比例約1:1。最佳微乳液包含約1至約50重量%水相（基于微乳液之總重）。微乳液不連續相中聚合物含量亦應儘可能達最高，但通常係為水相總重之數百分比至約100%（重量百分比）。因此，不連續相可含100%聚合物及0%水。用于描述本發明微乳液之“水性液滴”包括含高達100%聚合物之液滴。

用于製備本發明安定組合物之微乳液中所用之聚合物係藉特定水溶性烯鍵不飽和單體或單體摻合物微乳化聚合而形成。可採用習用微乳化聚合技術，如（例如）USP 5,037,881；5,037,863；4,681,912；4,521,317所揭示者，在此供作參考。

通常，微乳化聚合係(i)製備含單體之微乳液，步驟係混合單體水溶液與含適量表面活性劑或表面活性劑混合物之烴液，形成包含有分散于連續油相中之液滴的油包水微乳液，及(ii)使含單體之微乳液處于聚合條件下。雖然接受剪切力作用之本文所製微乳液亦包含于本發明範圍內，但是並非必需施加能量（例如剪切力）于乳液才能得到小型

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

液滴。

逆微乳液之形成視適當選擇之表面濃度及表面活性劑或表面活性劑混合物之親水性－親脂性平衡(HLB)而定。溫度、油相性質及水相組成亦影響逆微乳液之形成。

所選擇之一或多種表面活性劑應產生介于約8至約12之HLB值。視單體性質、共聚單體(若存在)之性質和比例及油相性質而定，所需HLB可偏離該值。除適當HLB範圍外，表面活性劑濃度需足以形成逆微乳液。表面活性劑濃度太低時無法形成微乳液，而濃度太高時，增加成本且無明顯之優點。用于製備本發明微乳液之一般表面活性劑包括陰離子性、陽離子性及非離子性表面活性劑。較佳表面活性劑有聚氧化乙烯山梨醇脂肪酸、山梨糖倍半油酸酯、聚氧化乙烯山梨糖三油酸酯、山梨糖單油酸酯、聚氧化乙烯(20)山梨糖單油酸酯、二辛基磺基琥珀酸鈉、油鹽胺丙基二甲基胺，異硬脂基-2-乳酸鈉、聚氧化乙烯山梨醇單油酸酯或其混合物等。

有機相之選擇基本上會影響得到逆微乳液所需之最小表面活性劑濃度且可由烴或烴混合物組成。異鏈烷烴或其混合物最適于得到平價之配方。有機相一般包含無機油、甲苯、燃料油、煤油、無異味之無機精油、前述任一者之混合物等。

微乳液之聚合可循任何一種技藝界已知之方式進行。可使用各種熱及氧化還原自由基起始劑起始反應，包括過氧化物，例如第三丁基過氧化氫；偶氮化合物，例如偶氮雙

五、發明說明 ()

異丁腈；無機化合物，諸如過硫酸鉀及氧化還原偶，諸如硫酸亞鐵銨 / 過硫酸銨。可在實際開始聚合前之任何一個時間添加起始劑。亦可藉感光化學輻射法進行聚合，諸如紫外光輻射或來自鈷60之離子化輻射。

一般係預先混合表面活性劑和油並添加于含有上述單體及視情況使用之共聚單體和任一種習用添加劑（諸如，但不限于，螯合劑，諸如乙二胺四乙酸，鏈轉移劑，雙官能基單體，諸如伸甲基雙（丙烯醯胺），pH調節劑，起始劑等）之水溶液中。一旦該水溶液及油溶液結合，即形成逆微乳液，而不需剪切。

已發現交聯或可交聯之聚合物，諸如具有可在環境條件下持續交聯之官能基的以水溶性聚合物為主之聚合物，包括二烷基胺甲基（Mannich）聚丙烯醯胺PAM，存于微乳液中時優于存于第二種乳液者。微乳液係該聚合物之較佳媒液，因為微乳液中較小之水滴易減少因聚合物交聯所致之缺點。此者保持聚合物性能，同時保持低本體粘度及高固體含量。

詳言之，本發明較佳實例中，包含任一種水潤脹性或水溶性聚合物之第二種乳液與包含具可交聯官能基之以水溶性聚合物為主之聚合物之微乳液摻合。此類聚合微乳液述于USP 4,956,400及5,037,863中，該揭示供作參考。

可構成該聚合物之基質的水溶性聚合物係可與官能化劑反應以使其本身具官能基者或含有可轉變成官能基之基團且與聚合中、轉變中或老化中與官能化劑交聯者。亦包括

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 ()

由含官能基之單體製備之聚合物。適當水溶性聚合物實例包括由下列單體所製備者，諸如丙烯醯胺及異丁烯醯胺之丙烯醯胺類；

N-烷基丙烯醯胺類，諸如N-甲基丙烯醯胺，

N-辛基丙烯醯胺；

N,N-二烷基烷基(烷基)丙烯醯胺，諸如N,N-二甲胺甲基丙烯醯胺，

N,N-二甲胺丙基異丁烯醯胺；(烷基)丙烯酸羥烷酯，諸如丙烯酸羥乙酯，異丁烯酸羥乙酯；

(烷基)丙烯酸N,N-二烷基烷酯，諸如丙烯酸及異丁烯酸N,N-二甲胺乙酯，丙烯酸及異丁烯酸N,N-二乙胺乙酯；不飽和一級、二級及三級胺，諸如烯丙胺、二烯丙胺、N-烷基二烯丙胺、其混合物等。較佳聚合物係製自(烷基)丙烯醯胺；(烷基)丙烯酸羥烷酯；(烷基)丙烯酸N,N-二烷基烷酯；或烯丙胺。

用于製備含官能基聚合物之水溶性聚合物可經已知聚合方法聚合上述單體，該單體係單獨或與最多佔聚合物總重之約99.5重量%之其他非離子性、陽離子性或陰離子性共聚單體組合，諸如丙烯醯嗎啉；N-乙烯基吡咯啉酮；N-乙烯基甲醯胺；N,N-二烷基丙烯醯胺，諸如N,N-二甲基丙烯醯胺，N,N-二丙基丙烯醯胺；N,N-二烷基烷基丙烯醯胺，諸如N,N-二甲基異丁烯醯胺，N,N-二丙基異丁烯醯胺；二烯丙基二烷基銨化氯；N,N-二烷基烷基(烷基)丙烯酸酯之鹽及季鹼化物，N,N-二烷基烷基(烷基)丙烯醯胺等；丙烯酸；

五、發明說明 ()

異丁烯酸；反丁烯二酸；衣康酸；順丁烯二酸；2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸；苯乙烯磺酸，其鹽等。

基質聚合物中亦可包含高達約10重量%（相同基底）之水溶性共聚單體（例如苯乙烯；丙烯腈；丙烯酸甲酯；異丁烯酸甲酯；乙酸乙烯酯等）。

使本發明所用之聚合物具有官能基之方法有（1）水溶性聚合物與可添加官能基于彼者之試劑反應或（2）于可添加官能基于形成之聚合物上之試劑存在下聚合可形成水溶性聚合物之單體，或（3）聚合已具有官能基且可（單獨或與另一種單體一起）形成水溶性聚合物之單體；或（4）聚合含有可轉化成官能基之基團且可形成水溶性聚合物之單體，（1）單獨或與其他單體組合，或（2）該基已轉變成官能基後。

第一種情況中，水溶性聚合物與可添加官能基于彼者之材料反應。例如，（1）丙烯醯胺聚合物可與諸如醛類（例如乙醛、甲醛）；鹵素（例如氯、溴等）等材料反應。（2）異丁烯酸2-羥乙酯聚合物可與表氯醇；乙醛；水溶性二異氰酸酯等材料反應（3）異丁烯酸N,N-二甲胺乙酯聚合物可與諸如表氯醇；雙氯甲基醚；1,4-二氯丁烯-2等材料反應；（4）二烯丙胺聚合物可與表氯醇，雙氯甲基醚；乙醛；a,a-二氯二甲苯等材料反應。

上述第二種方法中，上述反應物可在聚合前或期間添加于用以製備聚合物之單體中，于形成之聚合物上添加官能基。

五、發明說明 ()

第三種方法中，可先于單體上進行上述任一個反應，形成之經官能化單體可于已知條件下聚合。

第四種製法中，欲聚合之單體含有(或使之含有)可轉變官能基之基團。例如，乙酸乙烯酯可與N-乙烯基吡咯啉酮共聚，乙酸酯基水解成醇基，其藉與乙醛、表氯醇等材料反應轉化成官能基。同理，乙烯基甲鹽胺可聚合，然後于水解後如前與烯丙胺單體反應。

除了前述單體、聚合物、官能化劑等材料間之反應外，聚合物上所含之下列官能基組合可產生易交聯且落于本發明較佳系統範圍中之聚合物：

胺：環氧化物

胺：反應性鹵素

胺：醛

胺：酯

胺：矽烷

胺：異氰酸酯

胺：酸鹵化物

胺：a, b-不飽和羰基化合物

羥甲基：鹽胺

羥甲基：胺

羥基：異氰酸酯

羥基：酯

羥基：醛

羥基：環氧化物

五、發明說明 ()

羥基：反應性鹵素

羥基：酸鹵化物

羥基：矽烷

醛：醯胺

醛：硫醇

硫醇：反應性鹵素

硫醇：異氰酸酯

硫醇：酸鹵化物

含有官能基之較佳聚合物包括經乙醛酸化之聚(烷基)丙烯醯胺，及四級或三級 Mannich 聚(烷基)丙烯醯胺。

藉上述四種方法之任一者製備之含官能基聚合物應係水潤脹性或較佳之水溶性，若否，則應與適當取代基反應得到水潤脹性或水溶性。形成之聚合物(較佳係經至少約 0.5 重量百分比之官能基取代)可進行交聯，隨著時間之經過此現象可能損及聚合物之性能。然而，當微乳液採用此聚合物時，即使未克服交聯之損害，仍使之明顯減少。結合包含有含官能基之聚合物之微乳液及具有特定總電荷之第二種聚合乳液所形成之多型乳液在淤泥脫水中充作絮凝劑之性能優于包含具相同電荷之聚合物之單一乳液(例如粗乳液)，如實例 114 所示。

另一個本發明較佳實例中，製備包含二烷基胺甲基化(Mannich) (烷基)丙烯醯胺或其季鹼化衍生物之微乳液，以與包含任何一種水潤脹性或水溶性聚合物之第二種乳液摻合。較佳 Mannich (烷基)丙烯醯胺係經至少約 1 莫耳百

五、發明說明 ()

分比三級胺甲基取代之丙烯醯胺聚合物，而其四級衍生物更佳。第二種乳液（較佳粗乳液）中，較佳使用陽離子性聚合物，更佳係以（烷基）丙烯醯胺為主之陽離子性聚合物，包括（但不限于）含有選自下列者之單體單元之陽離子性聚合物，四級二烷基甲基（烷基）丙烯醯胺；二烷基胺甲基（烷基）丙烯醯胺；四級二烷胺烷基（甲基）丙烯醯胺；二烷基胺烷基（甲基）丙烯醯胺及其與丙烯醯胺或（甲基）丙烯醯胺與選自下列者之單體之共聚物；（甲基）丙烯酸四級二烷胺烷酯，（甲基）丙烯酸二烷胺烷酯及二烯丙基二烷胺鹵化物。其中，丙烯醯胺與（甲基）丙烯酸四級二烷胺烷酯之共聚物特佳，而丙烯醯胺與異丁烯醯氧乙基三甲銨鹽（包括鹵化物及亞硫酸鹽）之共聚物最佳，尤其是基于單體具有1至60莫耳百分比陽離子性官能基者，而1-20莫耳百分比更佳。視情況，可于聚合前于單體溶液中摻入雙官能基單體（諸如伸甲基雙丙烯醯胺等）。第二種乳液中可採用任何一種基于單體含有約1-60莫耳百分比（最佳1-20莫耳百分比）陽離子性官能基之陽離子性聚合物。含陽離子性聚合物（較佳經季鹼化或三級Mannich PAM，更佳係基于單體含約20至約100莫耳百分比（更佳約60至約90莫耳百分比）之陽離子性官能基之聚合物）可與包含任何一種水潤脹性或水溶性聚合物（包括上述較佳陽離子性以（烷基）丙烯醯胺為主之聚合物）之第二種乳液組合。雖然最佳情況係微乳液包含四級Mannich（烷基）丙烯醯胺聚合物，但未季鹼化之Mannich丙烯醯胺聚合物亦係本較佳實例之範圍。

五、發明說明()

本發明最佳實例有一種包含兩種乳液之摻合物的組合物，其一係不連續相中含有經季鹼化 Mannich PAM 之微乳液，其二(較佳係粗乳液)係不連續相含有丙烯醯胺與(烷基)丙烯酸四級二烷胺烷酯(諸如(甲基)丙烯醯氧乙基三甲基銨鹽，包括鹵化物及亞硫酸鹽)之共聚物者。經季鹼化之 Mannich PAM 應具有異于丙烯醯胺/(甲基)丙烯醯氧乙基三甲基銨鹽之陽離子電荷之陽離子電荷。通常，較佳摻合物包含基于單體含有約20至約100莫耳百分比陽離子性官能基(更佳約60至約90莫耳百分比)之四級 Mannich PAM，而摻合之第二種乳液(較佳係粗乳液)包含基于單體含約1至約60莫耳百分比陽離子性官能基(較佳係約1至約20莫耳百分比陽離子性官能基)之丙烯醯胺/(甲基)丙烯醯氧乙基三甲基鹽共聚物。例如，可摻合不同比例之具75%陽離子性電荷之四級 Mannich PAM 微乳液與具10%陽離子性電荷之(烷基)丙烯醯胺/(甲基)丙烯醯氧乙基三甲基鹵化物共聚物粗乳液之組合物，並摻入醛去除劑，產生具有各種中間電荷之安定乳液摻合物，諸如基于單體具有55%、35%及20%總陽離子性官能基之聚合物組合物。與合成具有55%、35%或20%陽離子性電荷之單一聚合乳液相反地，循此方式製備該雙型乳液可得到對成本極為有利之優點。而且，形成之聚合乳液摻合物具有即使不高于含有具相同陽離子性電荷之相同聚合物之單一微乳液、粗乳液或溶液，亦與之相等之絮凝性能。

另一個本發明實例中，微乳液 Mannich PAM 及其季鹼化

五、發明說明 ()

衍生物與第二種乳液組合，該第二種乳液較佳係粗乳液且含有任何一種水潤脹性（較佳係水溶性）陰離子性聚合物，最佳係以（烷基）丙烯醯胺為主之陰離子性聚合物，最佳係選自下列者之一或多種陰離子性單體之陰離子性聚合物及其與（烷基）丙烯醯胺之共聚物：丙烯酸，異丁烯酸，丙烯酸酯及其鹼金屬或銨鹽；及（甲基）丙烯酸，丙烯酸，乙烯基磺酸；丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸；丙烯醯胺-烷磺酸或其鹼金屬鹽之均聚物。本發明所用微乳液中所用之較佳陰離子性聚合物基于單體含有約1至約60莫耳百分比之陰離子性官能基，較佳係基于單體約1至約20莫耳百分比之陰離子性官能基。

本發明範圍內亦包括包含聚合微乳液（較佳四級 Mannich PAM 微乳液與含有任一種非離子性水溶性聚合物（諸如丙烯醯胺或異丁烯醯胺）之第二種乳液（較佳係粗乳液）之乳液摻合物。

廣義言之，本發明範圍亦包括組合任何一種下列水溶性聚合乳液：陽離子性聚合微乳液，較佳係四級 Mannich PAM，與非離子性或陰離子性聚合第二種乳液，及組合非離子性或陰離子性聚合微乳液與陽離子性，陰離子性或非離子性聚合（較佳係以（烷基）丙烯醯胺為主之聚合）第二種乳液。

含 Mannich 丙烯醯胺聚合物之微乳液係藉摻合包含丙烯醯胺單體之水溶液與含有適當表面活性劑（諸如聚乙稀山梨醇脂肪酯與山梨糖倍半油酸酯之混合物）之液態烴（諸

五、發明說明 ()

如低異味之石蠟油)而製備。上述混合物可視情況另外添加乙烯基共聚單體(諸如上述者)且可另外添加聚合觸媒。形成之摻合物形成油包水之微乳液，其處于聚合條件下，與有效量之甲醛及二級胺，或由甲醛和二級胺形成之錯合物反應形成胺基甲基化聚丙烯醯胺或 Mannich PAM。

用于製備 Mannich 丙烯醯胺聚合物之甲醛化合物係選自甲醛、三聚甲醛、三噁烷或甲醛水溶液等。所用之二級胺通常選自含2至8個碳原子且係脂族、環狀、直鏈、支鏈或經取代者。較佳二級胺有二甲胺、甲基乙胺、二乙胺、戊基甲胺、二丁胺、二苳胺、六氫吡啶、嗎福啉、乙醇甲胺、二乙醇胺或其混合物。

較佳胺基甲基化之方法包括其中甲醛包含嗎福啉且二級胺包含二甲胺。亦可採用甲醛-二級胺錯合物，諸如N,N-二甲胺甲醇。甲醛相對於胺之莫耳比例不嚴格且各由約10:1至1:10。但是，實際上之較佳莫耳比接近1:1。胺基甲基化需要足量之胺及甲醛，或其錯合物，使(烷基)丙烯醯胺聚合物具有三級胺甲基，較佳係賦予至少1莫耳百分比之三級胺甲基。Mannich PAM可藉技藝界已知方法季鹼化，諸如使Mannich PAM聚合物與季鹼化劑(諸如甲基氯、硫酸二甲酯、苳基氯等)在已知條件下反應。

胺基甲基化或Mannich反應較佳進行法係于微乳液單體聚合後，藉添加甲醛及二級胺于聚合物，而于聚合物主幹上形成三級胺甲基取代基。亦可于逆微乳液單體聚合之各個步驟進行Mannich反應。例如，在逆乳液形成前且單體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

聚合前使(烷基)丙烯醯胺單體與甲醛及二級胺反應。另一種方式係于聚合前添加甲醛及二級胺于水溶液，接著同時聚合(烷基)丙烯醯胺單體及進行 Mannich 反應。但是，此類代用法皆遜于在逆微乳液單體聚合完全後添加甲醛及二級胺者。Mannich 丙烯醯胺聚合物及其經季鹼化衍生物之製法詳述于 USP 5,037,881 中，在此供作參考。

經季鹼化 Mannich (烷基)丙烯醯胺聚合物在與第二種乳液摻合前，先以微乳液形式經熱處理較佳。熱處理方式如同 1993 年 2 月 12 日所申請之美國專利申請案 08/018,858 所述者，在此供作參考。通常，熱處理方式係 (a) 在攪拌下，于未經處理之經季鹼化 Mannich PAM 微乳液中添加含有酸之水溶液，使形成之經季鹼化 Mannich PAM 微乳液之 pH 範圍介于約 3.6 至約 4.8 間；較佳係約 3.8 至約 4.6，並添加甲醛去除劑，(b) 將水相之聚合物含量調至約 10 至約 45 重量百分比，較佳約 20-40 重量百分比，及 (c) 將步驟 (b) 所得之經季鹼化 Mannich PAM 聚合物微乳液加熱至約 40 至約 80℃ 經約 3 至約 20 小時。

該熱處理步驟可使用任何一種水溶性酸。所用酸之較佳形式係水溶液且較佳係包含 (i) 足以使形成之乳液 pH 達約 3.6 至約 4.8 之量的有機羧酸、無機酸或其組合物；(ii) 基于經季鹼化 Mannich PAM 微乳液之總莫耳數由約 0.01 至約 30 莫耳百分比之甲醛去除劑；及 (iii) 視需要添加之水，其用量係使形成之水相含有約 10 至約 45 重量百分比之經季鹼化胺基甲基化 PAM 微乳液。

五、發明說明 ()

使用足量酸(較佳有機羧酸、無機酸及/或其組合物)使形成之微乳液pH約3.6至4.8,較佳3.8-4.6。經安定化溶液中各酸或酸組合物之用量藉各酸性組份之酸度(pKa)決定。本發明實際使用之酸總量可為微乳液中所含聚合物總莫耳數之約1至約40莫耳百分比。所用酸之唯一限制係對微乳液系統中所含之組份(即乳化劑、聚合物、油及其他一般使用之組份)呈惰性。

可用于本發明之酸有(但不限于)單及多官能基羧酸,諸如乙酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、甲酸、丙烯酸、琥珀酸、乳酸、檸檬酸等;無機酸,諸如亞硫酸、磷酸、亞磷酸及硫酸和該酸之鹽類,諸如亞硫酸之鹼鹽、硫酸鋁、氯化鋁、硫酸鈉等。可採用上述酸之任一組合物,只要經季鹼化之Mannich PAM微乳液在添加安定劑溶液後之pH範圍介于上述範圍內。

用于安定化微乳液之甲醛去除劑係具有與甲醛反應之能力之水溶性化合物。本發明經季鹼化Mannich(烷基)丙烯醯胺聚合物微乳液中甲醛來源理論上係來自未反應之甲醛或釋出甲醛之易變性甲醛組份。本發明中甲醛去除劑之用量介于微乳液中聚合物莫耳數之約0.01至約30莫耳百分比,較佳約0.6至約15莫耳百分比。

一般醛去除劑係技藝界已知者,包括(但不限于)脲、經取代之脲,諸如伸乙基脲、胍鹽、二氫二胺、亞硫酸及其任何一種鹼金屬鹽,諸如亞硫酸氫鈉、偏亞硫酸氫鈉等,以及亞磷酸及前述任一種混合物。

五、發明說明 ()

安定劑溶液中較佳水含量係經選擇使形成之微乳液水相中含有水相總重之約10至約45重量百分比之聚合物，較佳約15-40重量百分比。

然後在混合下將前述甲醛去除劑及酸（較佳係水溶液形式）添加于微乳液中。形成之微乳液加熱至介于約40至約80℃之溫度經約3至約20小時。加熱步驟可于添加酸、去除劑及/或水後即時進行，但是，亦可延遲加熱至使用微乳液充作絮凝劑所需時間。

加熱步驟後所得之經安定化經季鹼化Mannich PAM微乳液不論所用水之溫度或pH為何，在添加于水時皆可成功地逆轉。上述熱處理步驟有利于用于製備乳液摻合物之包含四級Mannich（烷基）丙烯醯胺聚合物之微乳液，但非必要。未進行熱處理時，乳液摻合物之逆轉與pH及溫度之依存性較高。當用于製備乳液摻合物之微乳液不含甲醛（其他聚合物如舊）時，則不需進行上述熱處理步驟。

另一個較佳實例係針對於包含至少兩乳液之摻合物之多型乳液及經安定化之乳液摻合物，其中至少一種乳液係含有以潤脹性或水溶性經乙二醛化（烷基）丙烯醯胺之微乳液。

含經乙二醛化（烷基）丙烯醯胺聚合物之微乳液係技藝界已知者且與其製法共同揭示于USP 4,954,538，該揭示在此供作參考。

循本發明乙醛酸化之（甲基）丙烯醯胺聚合物係由下列單體製備：（甲基）丙烯醯胺單體，諸如丙烯醯胺；異丁烯醯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

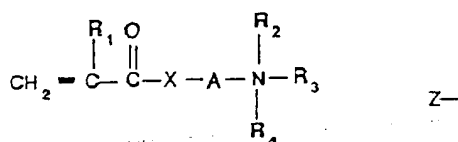
線

五、發明說明 ()

胺本身；N-烷基丙烯醯胺，諸如N-甲基丙烯醯胺；N-丁基丙烯醯胺等；N-烷基異丁烯醯胺，諸如N-乙基異丁烯醯胺等。含有經乙二醛化(甲基)丙烯醯胺之聚合物應(1)具有足以交聯之乙二醛-反應性醯胺取代基及-CHOHCHO取代基，該-CHOHCHO取代基過量約0.5重量百分比，且(2)液滴直徑介於約.02至約.3 μ 。較佳-CHOHCHO取代基過量約1.0重量百分比，最佳過量約5.0重量百分比。較佳液滴直徑約.03 μ 至約.2 μ ，更佳約.035 μ 至約.1 μ 。

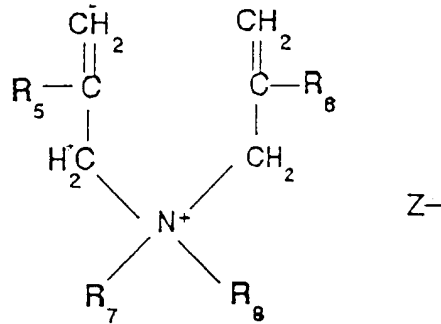
較佳經乙二醛化聚合物視情況亦具有某些陽離子性，使其于水性懸浮液中對纖維素纖維具有自身直接性(self-substantive)。陽離子性基團比例較小較佳，通常係聚合物之10莫耳百分比，但可視需要採用較大之比例。

適用於製備經乙二醛化聚合物之陽離子性單體包含下式之陽離子性、烯鍵不飽和單體：



其中R₁係氫或甲基，R₂係氫或C₁至C₄低烷基，R₃及/或R₄係氫，C₁至C₁₂之烷基，芳基，羥乙基且R₂及R₄或R₂及R₃可結合成含有一或多個雜原子之環，且Z係酸之共軛鹼，X係氧或-NR₁，其中R₁係如前定義，且A係C₁至C₁₂之伸烷基；或

五、發明說明()



其中 R_5 及 R_6 係氫或甲基， R_7 係氫， C_1 至 C_{12} 烷基或苄基，且 R_8 係氫， C_1 至 C_{12} 之烷基，苄基或羥乙基；且 Z 係如前定義。

較佳陽離子性單體有二烯丙基二烷銨氯化物，1-甲基丙烯醯基-4-甲基哌嗪；(甲基)丙烯酸 N, N -二烷胺烷酯； N, N -二烷胺烷基(甲基)丙烯醯胺，其鹽，季鹼化物及混合物。

此外，最高約85莫耳百分比之含(甲基)丙烯醯胺聚合物可包含可與彼共聚之水溶性、非離子性、烯鍵不飽和共聚單體諸如 N -乙烯基吡咯啉酮； N, N -二烷基(甲基)丙烯醯胺，包括 N, N -二甲基丙烯醯胺；(甲基)丙烯酸羥烷酯； N -乙烯基甲醯胺等。

此外，可用于本發明之含(甲基)丙烯醯胺聚合物可含少量(即最高約10莫耳百分比)之其他可共聚單體，諸如丙烯酸甲酯；異丁烯酸甲酯；丙烯腈；乙酸乙烯酯；苯乙烯等。

經乙二醛化之(甲基)丙烯醯胺聚合物可循各種方式製備。其中一者係製備含(甲基)丙烯醯胺及視情況存在之陽離

五、發明說明()

子性及 / 或其他單體之逆微乳液，並使之處於聚合條件下。聚合完全後，添加乙二醛于聚合介質中並于含聚合物之水性液滴中與聚合物反應。乙二醛與聚合物之反應速率可由溫度及 pH 控制。可使用介于約 10℃ 至約 90℃ 間之溫度及約 2 至約 7 之 pH。反應速率隨著溫度及 pH 之增加而增加。

第二種方法係製備含有(甲基)丙烯醯胺 / 乙二醛及視情況使用之陽離子性或其他單體之逆微乳液並使彼同時處於聚合及乙二醛化之條件下。水性液滴中之乙二醛與(甲基)丙烯醯胺單體或形成之聚合物或二者反應產生經乙二醛化聚合物(如前述者)。此二法皆產生具有含經乙二醇化(甲基)丙烯醯胺聚合物之水性液滴的逆微乳液。

另一個本發明實例中，提出一種包含至少一種微乳液、至少一種第二種乳液及摻合安定量之醛去除劑的經安定化組合物。通常，當乳液摻合物含有：1)可與任一種醛化合物反應之聚合物(一般係以(烷基)丙烯醯胺為主之聚合物)，及2)經官能化之聚合物(本發明之定義係含有、產生或可產生可與乳液摻合物中之以(烷基)丙烯醯胺為主之聚合物反應之化合物的任何一種以(烷基)丙烯醯胺為主之聚合物)時，添加摻合物安定量之醛去除劑。此類化合物通常係醛，諸如(例如)甲醛、乙醛、乙二醛或高級醛。一般，此類醛化合物可來自殘留之未反應醛或(例如)于製備微乳液中經官能化聚合物(包括聚合及任何後續反應，諸如 Mannich 反應或乙二醛化)之過程中產生。經官能化聚合物應係以潤脹性，較佳係水溶性。經官能化聚合物較佳包

五、發明說明()

括經季鹼化 Mannich PAM，Mannich PAM 及經乙二醛化聚(烷基)丙烯醯胺(PAM)及該聚合物之改質物，其中(烷基)丙烯醯胺主幹上所進行之 Mannich 或乙二醛化反應低于 100 百分比取代。進行方法揭示于 1993 年 2 月 12 日申請之 USP 08/018,858 及 USP 4,956,399 及 4,956,400，其揭示供作參考。通常四級 Mannich PAM(諸如四級 N,N,N-三甲基胺甲基丙烯醯胺)較佳，而基于單體含約 20 至約 100 莫耳百分比(更佳 60 至 90 莫耳百分比)之陽離子性官能基之四級 Mannich PAM 更佳。Mannich 及經乙二醛化(烷基)丙烯醯胺聚合物之主幹亦可包含最高約 90 百分比之與上述任一種水溶性烯鍵不飽和陽離子性或非離子性共聚單體共聚之(烷基)丙烯醯胺及較少量之陰離子性共聚單體，而仍被認定係經官能化聚合物。

適于製備微乳液所用經官能化聚合物之陽離子性共聚單體有(甲基)丙烯酸二烷胺烷酯及二烷胺烷基(甲基)丙烯醯胺，包括其酸加成鹽或銨鹽，二烯丙基二烷銨鹵化物及乙烯基苄基三烷銨鹽。

用于製備本發明所用經官能化聚合物之較佳陰離子性共聚單體通常係乙烯基陰離子性單體，包括丙烯酸、異丁烯酸、乙基丙烯酸、反丁烯二酸、巴豆酸、順丁烯二酸及其鹽；乙烯磺酸，2-丙烯醯胺-2-烷基磺酸，其中烷基含有 1 至 6 個碳原子，諸如 2-丙烯醯胺 2-甲基-1-丙烷磺酸、苯乙烯磺酸或任何一個前述者及其鹽之混合物。

用于製備本發明所用經官能化聚合物之較佳烯鍵不飽和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

非離子性單體係選自丙烯醯胺；異丁烯醯胺；二烷基胺甲基丙烯醯胺；N,N-二烷基異丁烯醯胺；N-烷基丙烯醯胺；N-乙基吡咯啉酮，異丁烯酸羧烷酯；N-乙基-乙醯胺；N-乙基甲醯胺等及其混合物。特佳者係丙烯醯胺及(甲基)丙烯醯胺。安定組合用中所用之微乳液或第二種乳液之聚合物可含有少量疏水性共聚單體，諸如苯乙烯、異丁烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、含1-16個碳原子之(甲基)丙烯酸酯、乙酸乙烯酯及高級酯、丙烯腈、乙烯氯等。

第二種乳液中所採用之以(烷基)丙烯醯胺為主之聚合物係藉水溶性(烷基)丙烯醯胺或以(烷基)丙烯醯胺為主之單體(視情況與共聚單體聚合)乳化聚合而形成。適于製備該聚合物之水溶性單體有(烷基)丙烯醯胺，諸如丙烯醯胺、(甲基)丙烯醯胺、乙基丙烯醯胺等；四級二烷基胺甲基(烷基)丙烯醯胺；二烷基胺甲基(烷基)丙烯醯胺；四級二烷基胺烷基(甲基)丙烯醯胺；二烷基胺烷基(甲基)丙烯醯胺及丙烯醯胺或異丁烯醯胺與任何一個前述單體單元或選自下列者之單體單元之共聚物：(甲基)丙烯酸二烷基胺酯、(甲基)丙烯酸四級二烷基胺酯、二烯丙基二烷基胺鹵化物、丙烯醯胺-烷基磺酸及其鹽，諸如2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸及(甲基)丙烯酸。上述單體可均聚或共聚並進行技藝界已知之後續反應，諸如胺甲基化(Mannich)反應或乙二醛化。任何一種上述單體皆可與任何一種上述水溶性烯鍵不飽和陽離子性或非離子性或陰離子性共聚單體共聚。上述單體可與少量疏水性單體共聚。第二種乳液中之以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

(烷基)丙烯醯胺為主之聚合物因此可具陽離子性、陰離子性或非離子性電荷。

當四級 Mannich Pam、Mannich PAM或經乙二醛化 PAM 微乳液與包含任何一種以(烷基)丙烯醯胺為主之聚合物之第二種乳液摻合時使用醛去除劑更佳，較佳聚合物含有選自二烷基胺甲基(烷基)丙烯醯胺；四級二烷基胺甲基(烷基)丙烯醯胺；四級二烷基胺烷基(甲基)丙烯醯胺，二烷基胺烷基(甲基)丙烯醯胺；丙烯醯胺-2-烷基磺酸中之單體單元者，或丙烯醯胺或異丁烯醯胺與任何一個前述單體或選自(甲基)丙烯酸四級二烷基胺烷酯、(烷基)丙烯酸 N,N-二烷基胺烷酯；經季鹼化烷基(戊基)鹵化物；二烯丙基二烷基鹵化物；及(甲基)丙烯酸、丙烯酸及其鹽中之單體形成之共聚物。

含有經官能化聚合物之微乳液與含有以(烷基)丙烯醯胺為主之聚合物之第二種乳液組合時，較佳聚合物組合物視欲處理之基質及形成之經安定化乳液之用途而定。例如，欲處理來自煤渣之淤泥時，較佳係組合包含陰離子性官能化之聚合物的微乳液與包含以烷基-丙烯醯胺為主之陰離子性聚合物之粗乳液。上述較佳組合，諸如經季鹼化 Mannich 丙烯醯胺微乳液與包含(甲基)丙烯氧乙基二甲基銨鹽或丙烯醯胺與(甲基)丙烯氧乙基三甲銨鹽之共聚物之粗乳液摻合，可用于製備本發明安定組合物。

本文所用之“醛去除劑”意指具有與任何一種醛(諸如甲醛、乙醛、乙二醛等，較佳係甲醛)反應之能力之化合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

，較佳係水溶性化合物。此種醛化合物存于與第二種乳液摻合產生經安定化之組合物之微乳液中或由彼生成，理論上會形成未反應之醛或形成會釋出醛之組份。適當醛去除劑包括技藝界已知者，包括(但不限于)經取代之脲，諸如伸乙基脲、胍鹽、二氰胺、戴美酮(dimedone)(5,5-二甲基-1,3-環己烷二酮)、亞硫酸及其任一種鹼金屬鹽，諸如亞硫酸氫鈉、偏亞硫酸氫鈉等，以及亞磷酸，及前述任一者之混合物。脲、經取代脲及戴美酮及其混合物較佳。

"摻合物安定量"通常係使乳液摻合物安定化所需之醛去除劑用量，即，保持乳液摻合物中聚合物活性之性能。

"摻合物安定量"之較佳定義係減少聚合物降解(例如經由交聯或其他方式)(主要係以(烷基)丙烯醯胺為主之聚合物)所需之醛去除劑用量。提供該用量之方式係于乳液摻合物中添加組合物總重之約0.1至約10重量百分比之醛去除劑。下文描述于摻合物中添加醛去除劑之三種方法。本發明醛去除劑之用量通常低至經安定化組合物重量之約0.1重量百分比，較佳係至少為經安定化組合物重量之約0.7重量百分比。通常可使用最高達經安定化組合物重量之約10.0重量百分比，較佳高達5.0重量百分比的用量。雖然亦可使用更高量之醛去除劑，但基于成本之考慮並不希望如此。本發明所用醛去除劑之摻合物安定量較佳介于經安定化組合物總重之約0.7至約5.0重量百分比。但是，此量可如下述般地視所用之微乳液而定。摻合物安定量醛去除劑可就其原狀添加或可就水溶液(通常約40至60重量百

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

分比之溶液)形式添加。

本發明經安定化組合物(包含有至少兩乳液之摻合物)可藉三種不同方法製備。其製法係：

- (a) 製備含有水潤脹性或水溶性經官能化聚合物之微乳液；
 - (b) 製備含有水潤脹性或水溶性以(烷基)丙烯醯胺為主之聚合物之第二種乳液；
 - (c) 摻合微乳液及第二種乳液形成乳液摻合物；及
 - (d) 于乳液摻合物中添加摻合物安定量之醛去除劑。
- 或者，不添加醛去除劑于乳液摻合物中，而藉下述方法製備本發明經安定化多型乳液：

- (a) 製備包含水潤脹性或水溶性經官能化聚合物之微乳液；
- (b) 製備包含水潤脹性或水溶性之以(烷基)丙烯醯胺為主之聚合物及摻合物安定量之醛去除劑的第二種乳液；及
- (c) 摻合微乳液及第二種乳液。

製備本發明安定多型乳液之第三種方法係：

- (a) 製備包含水潤脹性或水溶性經官能化聚合物之微乳液；
- (b) 製備包含水潤脹性或水溶性之以(烷基)丙烯醯胺為主之聚合物之第二種乳液；
- (c) 于來自步驟(a)之微乳液中添加摻合物安定量之醛去除劑化合物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

(d) 摻合步驟(c)所得之微乳液和第二種乳液，形成乳液摻合物。

較佳係于第二種乳液中添加醛去除劑（尤其是粗乳液時），然後摻合微乳液。雖可于任一步驟摻加摻合物安定量之醛去除劑于第二種乳液，但因製造及操作之緣故，較佳係于聚合前添加于第二種乳液之水性單體相中，使固體含量達最大。相對地，雖然可在摻合前于含經官能化聚合物之微乳液中添加摻合物安定量之醛去除劑，但醛去除劑應不添加于該微乳液之水性單體相，而需于製備並經官能化後添加于微乳液中。此舉確定有足量醛去除劑進入第二種逆乳液之液滴中以使之安定化。

當微乳液含有四級 Mannich PAM、Mannich PAM 或經乙二醛化 PAM 時，可藉調整 pH 至約 3.6 至 4.8 並添加醛去除劑，且于與第二種乳液混合前如前加熱，在乳液摻合物中添加摻合物安定量之醛去除劑（較佳係于摻合前直接添加于第二種乳液），而熱處理。熱處理時添加于微乳液中之醛去除劑用量可改變第二種乳液或乳液摻合物中所添加之醛去除劑的摻合物安定量。

雖然加熱及調整微乳液之 pH 對微乳液之熱處理極為重要，但是本發明製備經安定化之乳液摻合物之方法不需加熱或調整 pH。通常且較佳係視情況經熱處理之微乳液與含有摻合物安定量之醛去除劑于室溫及適當混合下簡單地混合。次佳係于室溫及適當混合下添加醛去除劑于微乳液與第二種乳液之摻合物中或于摻合前之微乳液中。不論第二種

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明()

乳液係粗乳液或微乳液皆可應用上述方法。

技藝界已知有些醛去除劑在特定 pH 下無效，即，不與甲醇反應，因此，即使本發明安定化方法並非在特定 pH 範圍才能使用，但重點係用于製備安定乳液摻合物之特定醛去除劑在乳液摻合物之 pH 下需有效。因此，可基于所用醛去除劑之已知化學調整 pH。例如，已知脲在高于 pH 7 之鹼度下對甲醛之反應性低，故較佳係調整乳液摻合物 pH 至介于 6 至 2 間。同理，由微乳液或第二種乳液所用之特定以(烷基)丙烯醯胺為主之聚合物之化學性質得知調整 pH 之必要性。若需要，可基于技藝界之知識及一般實驗調整 pH。

第二種乳液可係循習用微乳液聚合法(諸如前述者)所製備之粗乳液或微乳液。若需低粘度多型乳液摻合物，則第二種乳液較佳係粗乳液，或可係微乳液，先決條件係其不連續相液滴之體積平均直徑比與彼摻合之微乳液中液滴之體積平均直徑大至少約 150 Å，較佳 300 Å，更佳 1000 Å，而大至少約 2000 Å 最佳。使用技藝界已知之常識及簡單之實驗，可改質該微乳化合聚合法，得到稍大之水相液滴。本發明多型乳液亦可藉添加醛去除劑而安定化。

或者，第二種乳液可係藉技藝界已知之習用粗乳化合聚合法製備之習用油包水粗乳液，例如 Vanderhoff 等人于 USP 3,284,393 所揭示者，在此供作參考。任何一種已知可製造不溶于連續油相之水潤脹性或水溶性聚合物且可聚合之可聚性水溶性烯鍵不飽和單體(包括上述者)皆可用于製備本發明方法所用之逆粗乳液。水溶性單體或單體混合物使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

用油包水乳化聚合法聚合成低或高分子量之聚合物或共聚物，其中水溶性單體在油相中藉油包水乳化劑乳化並于聚合條件下形成本發明方法所用之逆粗乳液。雖然水溶液中單體含量可視單體及聚合溫度而定，但可視位置而于約5及100%單體間變動。因此，不連續相或液滴通常係水性，但可由100%聚合物及0%水所組成且使用技藝界已知之方法製備。用于描述本發明粗乳液之“水性液滴”包括含有100%聚合物之液滴。

水相(定義為單體或聚合物與水)相對於油相之比例于約0.1:1至約4:1間大幅變動，較佳介于約1:1至4:1間。油相包括烴液及溶解或分散于其中之表面活性劑。

油包水型乳化劑之用量介于水相重量之約1至約6%間，以使含單體水相乳化于油相中。可使用多種一般用于製備粗乳液之習用油包水乳化劑，諸如酞酸十六烷酯鈉，山梨糖單油酸酯，山梨糖單硬脂酸酯，酞酸十六烷酯或硬脂酯鈉，金屬皂等。熟習此技藝者進行相當簡單之試驗即可決定適于特定系統之特定油包水乳化劑或乳化劑混合物。

油相可係任何一種惰性疏水性液體，諸如，例如烴、全氯乙烯、芳族烴，諸如甲苯及二甲苯。較佳係石蠟溶劑。

粗乳液聚合可依循技藝界已知方法，包括高能輻射，諸如 γ 輻射 CD^{60} ，紫外光輻射等。亦可使用自由基起始劑，諸如過硫酸鉀，以及偶氮化合物，過氧化物及氧化還原對等。有些聚合法較佳係于高溫下進行。

較佳係將乳化劑溶于油相中並于攪拌下添加含單體之水

五、發明說明()

相于油相中，直至水相于油相中乳化。其他習用添加劑，諸如螯合劑、少量鏈轉移劑及雙官能基單體，諸如伸甲基(雙)丙烯鹽胺亦可溶于水相中或混入該逆乳液中。聚合試劑，諸如自由基起始劑，可溶于油或水相或乳液中。聚合法較佳係于攪拌下進行，直至實質完全轉化。形成之聚合粗乳液可依循技藝界已知之任一種方法安定化或處理。

雖然本發明較佳實例係摻合一種聚合微乳液與一種第二種乳液(較佳係粗乳液)，但是本發明可應用至摻合兩種以上之乳液，諸如摻合二或多種微乳液與一種粗乳液或摻合一種微乳液與二或多種粗乳液。若需低粘度多型乳液，當二或多種微乳液與第二種乳液結合時，第二種乳液中水性液滴之體積平均直徑比微乳液中水性液滴之最小體積平均直徑大至少約150 Å，較佳至少約300 Å，更佳至少約1000 Å，最佳至少約2000 Å。若二或多種第二種乳液與一種微乳液結合時，具有最大體積平均液滴直徑之第二種乳液需大于微乳液中液滴之體積平均液滴直徑，以產生多型乳液。前者中可摻入各式各樣之聚合物組合物。

本發明所製之多型乳液及經安定化之乳液摻合物可利用于多種固-液分離操作中，諸如廢水處理或製紙程序中之絮凝，脫墨程序水之澄清等。乳液摻合物(較佳係具陽性電荷者)可用于經生物性處理之懸浮液(諸如污水及其他都市或工業淤泥)之脫水，纖維素懸浮液(諸如製紙業，處理廢紙)之排水，及各種懸浮液(即精練廢棄物、食品廢棄物等)之沈澱。本發明乳液亦可于製紙中充作滯留助

五、發明說明()

劑、潤溼強化劑或乾燥強化劑，以回收蛋白質，並充作礦業廢棄處理及沈降助劑。

在絮凝應用中，本發明多型及經安定化乳液可就其乳液形式或藉于視情況存有破壞性(breaker)表面活性劑之情況下使乳液于水中逆轉而製備之含聚合物稀水溶液之形式使用。添加破壞性表面活性劑時，用量應足以使逆聚合物或聚合物組合物達到最大溶液粘度。視情況可于混合微乳液與第二種乳液前，于前者或後者或二者中添加破壞性表面活性劑。

除了逆轉本發明乳液外，可藉習用方式由乳液中回收乳液摻合物中聚合物，諸如汽提或添加乳液摻合物于會沈澱聚合物之溶劑中，例如異丙醇或丙酮，濾出形成之固體，乾燥並再分散于水中形成含聚合物之稀水溶液。稀水溶液包括含有水潤脹性與水溶性聚合物之溶液。本發明乳液摻合物亦可經汽提，增加聚合物固體之百分比。

因為本發明所製造之組合物可含兩種不同聚合物，故其可用于同時產生陽離子性及陰離子性聚合物或實質同時提供高分子量聚合物及低分子量聚合物，而由含懸浮固體之水性分散液分離懸浮固體。此者之優點係使用兩種不同聚合物時可採用單一操作裝置及單一劑量點。

另一種進行本發明之方法係摻合絮凝量之一或多種微乳液與第二種乳液，使之實質同時進入欲處理之水性介質中。例如，若需使用絮凝都市淤泥之多型乳液或經安定化乳液，則可于欲處理之淤泥分散液中實質同時添加微乳液及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

第二種乳液，並將該二或多種乳液混入分散液中。此法次佳。

絮凝量係足以水性分散液中之懸浮固體絮凝之乳液成稀水溶液用量。該用量視特定用途及所牽涉之問題的嚴重性而定。絮凝製紙淤泥或都市淤泥時，例如，較佳使用可使每噸乾燥淤泥含約0.02至約200磅聚合物總重之量之乳液或稀水溶液，更佳係每噸乾淤泥約1至約100磅聚合物總重。簡單實驗或由技藝界之知識即可輕易決定各種應用所需之適當劑量。

相信熟習此技藝者可使用前述說明而充分利用本發明。

較佳實例詳述

下列實例僅用于說明，而不限制本發明申請專利範圍所申請者。

標準粘度(SV)之測法係于8.6 g 2N NaCl水溶液中添加8 g 0.2 % 聚合物水溶液，攪拌形成之混合物5分鐘以溶解該鹽，將陽離子聚合物之pH調至5.5，而陰離子性聚合物則調至8，並於25℃以60 rpm之具UL接頭之粘度計(LVT型)測定粘度。

實例1-12說明逆微乳液配方中各種聚合組合物之製法。

實施例1

聚(丙烯醯胺)逆微乳液之製備

含1820 g低異味石蠟油、290 g 聚氧化乙烯山梨醇脂肪酸酯及126 g 山梨糖倍半油酸酯之2236 g有機溶液中緩緩

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

添加含 1000 g 丙烯醯胺 (AMD)、60 g 乙酸、2 g 異丙醇、20.1 g 乙二胺四乙酸四鈉鹽、1.5 g 溴酸鈉、1.4 g 硫酸及 1123.9 g 水之 2208.9 g pH=3 之水溶液。形成之單體乳液以氮排氣 60 分鐘。然後使 SO₂ 氣泡通經乳液，速率係保持溫度增加速率約 2℃/min，使最高浴溫係 65℃。一旦 AMD 轉化率高于 99%，則該批材料冷卻至 30℃。形成 SV 介于 3.0 及 4.0 cps 間之澄清、安定 PAM 微乳液。

實施例 2

N,N-二甲胺基甲醇 (DMAM-S) 之製法

多聚甲醛 450 g (92%，414 g 實際值) 緩緩添加于含 640 g 實際二甲胺及 427 g 水之二甲胺水溶液中，使溫度保持低于 30℃，直至固體溶解。溫度保持低于 35℃ 下添加 60 g 二氰胺及 70 g 偏亞硫酸氫鈉及 378 g H₂O，產生 DMAM-S。

實施例 3

PAM-Mannich-75 逆微乳液之製法

4425.4 g 實例 1 之 PAM 微乳液置入室溫之反應器中。緩緩添加 885.0 g 低異味石蠟油，接著添加實例 2 之 DMAM-S 2025 g、DMAM-S 係保持介于 30-35℃ 之溫度以 1.5 小時添加。形成之 PAM-Mannich 微乳液于該溫度再攪拌 16 小時。得到 7335.4 g 不透明微乳液之 PAM-Mannich。

實施例 4

實例 #3 之 PAM-Mannich 微乳液之季鹼化

7025.4 g 實例 3 之 PAM-Mannich 置入攪拌之加壓反應器

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

中，溫度調至25℃。以使溫度保持低於32℃且反應器壓力低於30 psi之速率添加839 g 甲基氯。形成之微乳液于此溫度再攪拌18小時。之後，乳液pH介于5及6間且去除過量甲基氯。于形成之微乳液中添加140 g 23% 偏亞硫酸氫鈉溶液，接著添加253 g 經乙氧化之壬酚。形成之產物係藉紅外線光譜測量時陽性電荷平均 75 ± 5 %之澄清、安定經季鹼化Mannich PAM微乳液。所測得的體積平均液滴直徑為900 Å。

實施例5

實例4之微乳液之熱處理

8519.6 g實例4經季鹼化PAM-Mannich微乳液置入室溫之反應器中。于攪拌下緩緩添加453.4 g 低異味石蠟油及668.9 g 緩衝液，其係由66.2 g 脲、111.6 g 88.5% 乳酸及491.1 g 水所組成。形成之混合物加熱至67℃並于攪拌下保持9小時。形成之產物係不透明微乳液。

實施例6

PAM-Mannich-55逆微乳液之製法

4425.4 g實例1之PAM微乳液置入室溫之反應器中。緩緩添加885.0 g 低異味石蠟油，接著添加實例2之DMAM-S 1420.0 g、DMAM-S係保持介于30-35℃之溫度以1.5小時添加。形成之PAM-Mannich微乳液于該溫度再攪拌16小時。得到6730.4 g不透明微乳液之PAM-Mannich。

實施例7

實例6之PAM-Mannich微乳液之季鹼化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

6700.0 g 實例 6 之 PAM-Mannich 置入攪拌之加壓反應器中，溫度調至 25℃。以使溫度保持低於 32℃ 且反應器壓力低於 30 psi 之速率添加 645.9 g 甲基氯。形成之微乳液于此溫度再攪拌 18 小時。之後，乳液 pH 介於 5 及 6 間且去除過量甲基氯。于形成之微乳液中添加 215.9 g 經乙氧化之壬酚。形成之產物係藉紅外線光譜測量時陽性電荷平均 55 ± 5 % 之澄清、安定經季鹼化 Mannich PAM 微乳液。

實施例 8

經季鹼化 PAM-Mannich 微乳液之熱處理

7197.0 g 實例 7 經季鹼化 PAM-Mannich 微乳液置入室溫之反應器中。于攪拌下緩緩添加 453.4 g 低異味石蠟油及 2032.6 g 緩衝液，其係由 70.6 g 脲、93.5 g 88.5% 乳酸及 1868.5 g 水所組成。形成之混合物加熱至 67℃ 並于攪拌下保持 9 小時。形成之產物係不透明微乳液。

實施例 9

丙烯酸銨 / 丙烯醯胺共聚物微乳液之製法

有機溶液係藉于攪拌下之反應器中結合低異味石蠟油 (252.0 g)、山梨糖倍半油酸酯 (8.5 g) 及聚氧化乙烯山梨醇脂肪酸 (39.5 g) 而製備。于此液中添加含丙烯醯胺 (84.0 g)、丙烯酸 (36.0 g) (以氫氧化銨 (35.7 g) 中和)、第三丁基過氧化氫 (0.048 g)、乙二胺四乙酸四鈉鹽 (0.24 g) 及水 (144.0 g) 之 pH = 8.0 水溶液。密封該反應器並以氮排氣 30 分鐘。二氧化硫氣泡以溫度升高保持約 2.0 °C/min 之速率通經乳液。保持該二氧化硫流速，直至結合

五、發明說明 ()

之丙烯酸 / 丙烯醯胺轉化率高于99%。

實施例 10

2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸鈉鹽 / 丙烯醯胺共聚物微乳液之製法

有機溶液係藉于攪拌下之反應器中結合低異味石蠟油 (252.0 g)、山梨糖倍半油酸酯 (6.0 g) 及聚氧化乙烯山梨醇脂肪酸 (42.0 g) 而製備。于此液中添加含丙烯醯胺 (50.8 g)、2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸鈉鹽 (69.2 g)、第三丁基過氧化氫 (0.048 g)、乙二胺四乙酸四鈉鹽 (0.24 g) 及水 (179.7 g) 之水溶液。密封該反應器並以氮排氣30分鐘。二氧化硫氣泡以溫度升高保持約 $2.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之速率通經乳液。保持該二氧化硫流速，直至結合之丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸鈉鹽 / 丙烯醯胺轉化率高于99%。

實施例 11

丙烯醯氧乙基三甲銨化氯 / 丙烯醯胺共聚物微乳液之製法

有機溶液係藉于攪拌下之反應器中結合低異味石蠟油 (208.4 g)、聚氧化乙烯山梨糖單油酸酯 (9.0 g) 及聚氧化乙烯山梨糖三油酸 (32.6 g) 而製備。于此液中添加含丙烯醯胺 (24.0 g)、丙烯醯氧乙基三甲銨化氯酸 (82.0 g)、溴酸鈉 (0.01 g)、乙二胺四乙酸四鈉鹽 (0.21 g) 及水 (145.58 g) 之以硫酸調至 $\text{pH}=3.5$ 水溶液。密封該反應器並以氮排氣30分鐘。二氧化硫氣泡以溫度升高保持約 $2.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 之速率通經乳液。保持該二氧化硫流速，直至結合之2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸鈉鹽 / 丙烯醯胺轉化率高于99%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

實施例 12

二烯丙基二甲鉍化氯 / 丙烯醯胺共聚物微乳液之製法

有機溶液係藉于攪拌下之反應器中結合低異味石蠟油 (240.0 g)、聚氧化乙烯山梨糖單油酸酯 (10.0 g) 及聚氧化乙烯山梨醇脂肪酸 (50.0 g) 而製備。于此液中添加含丙烯醯胺 (33.8 g)、二烯丙基二甲鉍化氯 (50.7 g)、N-(2-羥乙基) 乙二胺三乙酸 (0.25 g)、過硫酸鉍 (0.0032 g) 及水 (115.9 g) 之 pH=2.9 水溶液。

密封該反應器並以氮排氣 30 分鐘。以反應溫度保持 30-35℃ 之速率添加硫酸亞鐵鉍六水合物溶液 (0.45 wt% 水溶液)。保持該硫酸亞鐵鉍六水合物溶液之流速經 20 小時。

實例 13-25 說明于逆微乳液配方中之各種聚合物組合物之製法。

實施例 13-15

丙烯醯胺 / 丙烯氧乙基三甲鉍化氯逆乳液聚合物之製法

一般聚合法。結合 AMD，丙烯氧乙基三甲鉍化氯、硫酸鉍、戊二酸溶液、乙二胺四乙酸四鈉鹽溶液、異丙醇、第三丁基過氧化氫溶液、及 DI 水，以硫酸將 pH 調至 3.5。山梨糖單油酸酯與低異味石蠟油結合。水溶液緩緩添加于油溶液中，結合之混合物均質化至粘度 1200-1500 cps。乳液以氮排氣。乳液加熱至 40℃。以使反應溫度保持介于 40-45℃ 之速率添加偏亞硫酸氫鹽 (MBS) 溶液。此舉保持至反應轉化率至少 99%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (49)

表 1

組份	實例13 20%電荷	實例14 40%電荷	實例15 55%電荷
油相			
油	176.50 g	176.50 g	173.40 g
山梨糖 單油酸酯	17.90 g	17.90 g	21.00 g
水相			
AMD (50%溶液)	249.82 g	179.02 g	138.8 g
丙烯氧乙基三甲鉍化氯 (80%溶液)	106.20 g	169.04 g	289.50 g
硫酸鉍	4.10 g	4.10 g	4.10 g
戊二酸 (50%溶液)	29.40 g	29.40 g	36.12 g
乙二胺四乙酸四鈉鹽 (5%溶液)	3.92 g	4.90 g	6.00 g
異丙醇	4.20 g	3.15 g	0.75 g
第三丁基過氧化氫	0.50 g	0.50 g	3.20 g
去離子水	92.46 g	100.49 g	12.11 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

實施例 16-18

丙烯醯胺 / 丙烯氧乙基三甲銨化氮逆乳液聚合物之製法

一般聚合法。結合下述水相組份並以硫酸將 pH 調至 3.5。山梨糖單油酸酯與低異味石蠟油組合。水相緩緩添加于油相中，結合之混合物均質化至粘度達 1200-1500 cps。乳液以氮排氣並加熱至 40°C。製備于去離子 (DI) H₂O 中之 0.8 wt% 偏亞硫酸氫鈉溶液 15 ml 並以氮排氣。以足以使混合物溫度保持在介于 40 - 45°C 間之速率添加偏亞硫酸氫鈉于聚合物混合物中。此舉保持至反應轉化率至少 99%。聚合完全時，以 15 分鐘于含有具 1 及 5 % 電荷之聚合物的乳液中添加偏亞硫酸氫鈉于 DI H₂O 中之 30 wt% 溶液 10.0 g。

在實施例 18 中，所測得的體積平均液滴大小為 4400 Å。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (51)

表 2

組份	實例16 1%電荷	實例17 5%電荷	實例18 10%電荷
油相			
油	176.50 g	176.50 g	176.50 g
山梨糖單油酸酯	17.90 g	17.90 g	17.90 g
水相			
AMD (50%溶液)	354.25 g	371.28 g	354.00 g
丙烯氧乙基三甲胺化氯 (80%溶液)	6.10 g	33.33 g	67.13 g
硫酸銨	0.00 g	0.00 g	4.10 g
戊二酸 (50%溶液)	25.47 g	25.47 g	27.70 g
乙二胺四乙酸四鈉鹽 (5%溶液)	4.25 g	4.25 g	0.00 g
二伸乙基三胺 五乙酸五鈉 (40%溶液)	0.00 g	0.00 g	0.58 g
異丙醇	1.83 g	2.12 g	2.31 g
NaBrO ₃ (2%溶液)	0.00 g	1.00 g	2.10 g
第三丁基過氧化氫 (2%溶液)	1.00 g	0.00 g	0.00 g
去離子水	86.78 g	43.46 g	32.68 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

以

五、發明說明()

實施例 19

2-丙烯氧乙基三甲鉍化氯 / 丙烯醯胺共聚物 (45/55莫耳 %)
)逆乳液之製法

聚合方法

個別製備下述油相及水相。之後結合並均質化產生單體乳液。該單體乳液以氮排氣且 SO_2 氣泡以使乳液溫度升高並保持 $40^\circ C$ 之速率通經乳液。持續至聚合完全。乳液冷卻至室溫並于攪拌下添加經乙氧化之醇 - 60% EO。

油相：

低異味石蠟油	177.20 g
山梨糖單油酸酯	8.10 g
經乙氧化之醇 - 60% EO	12.69 g

總油相： 197.99 g

水相：

丙烯醯胺 (52.77%)	144.07 g
丙烯醯氧乙基三甲鉍化氯 (80%)	315.41 g
二伸乙基五乙酸五鈉 (40%)	0.82 g
2-丙醇	1.12 g
檸檬酸	19.68 g
DI水	110.09 g
溴酸鈉 (2.51%)	0.65 g
氨水 (29%)	2.16 g

總水相 (pH 3.5)： 594.00 g

總單體乳液： 792.00 g

五、發明說明()

經乙氧化之醇 - 60% EO	8.00 g
總產物乳液：	800.00 g

實施例 20

結構化 2-丙烯氧乙基三甲鉍化氯 / 丙烯醯胺共聚物 (45/55 莫耳%) 逆乳液之製法

聚合方法

個別製備下列油相及水相。之後結合並均質化產生單體乳液。單體乳液以氮排氣且 SO_2 氣泡以使乳液溫度高達並保持 $40^\circ C$ 之速率通經乳液。持續至聚合完全。乳液冷卻至室溫並于攪拌下添加順丁烯二酸及經乙氧化之醇 - 60% EO。

油相：

低異味之石蠟油	11939 g
N,N-雙-(2-羥乙基)油醯胺	524 g
經乙氧化之醇 - 60% EO	402 g
總油相：	12865 g

水相：

丙烯醯胺 (50%)	8844 g
丙烯氧乙基三甲鉍化氯 (80%)	18430 g
硫酸鉍	250 g
硫酸 (10%)	230 g
EDTA二鈉二水合物	19 g
2-丙醇	245 g
伸甲基雙(丙烯醯胺)	0.406 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

DI水	4021 g
第三丁基過氧化氫(70%)	0.478 g
總水相(pH 3.5):	32039 g
總單體乳液:	44904 g
順丁烯二酸(50%)	2300 g
經乙氧化之醇 - 60% E0	209 g
總產物乳液:	47413 g

實施例 21

含有脛之丙烯氧乙基三甲鉍化氯 / 丙烯醯胺共聚物(10/90莫耳%)逆乳液之製法

聚合方法

個別製備下列油相及水相。之後結合並均質化產生單體乳液。單體乳液以氮排氣且SO₂氣泡以使乳液溫度高達並保持40℃之速率通經乳液。持續至聚合完全。乳液冷卻至室溫並于攪拌下添加順丁烯二酸及經乙氧化之醇 - 60% E0。

油相:

低異味之石蠟油	175.06 g
山梨糖單油酸酯	16.54 g
經乙氧化之醇 - 60% E0	4.00 g

總油相: 195.60 g

水相:

丙烯醯胺(52.23%)	387.14 g
丙烯醯氧乙基三甲鉍化氯(80%)	76.76 g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

二伸乙基三胺五乙酸五鈉(40%)	1.32 g
2-丙醇	3.43 g
DI水	13.38 g
脲	65.20 g
溴酸鈉(2.51%)	1.05 g
硫酸(濃)	0.52 g
總水相(pH 3.5):	518.00 g
總單體乳液:	713.60 g
順丁烯二酸(50%)	68.80 g
經乙氧化之醇 - 60% E0	17.60 g
總產物乳液:	832.80 g

實施例 22

二烯丙基二甲銨化氮逆乳液之製法聚合方法

個別製備下列油相及水相。之後結合並均質化產生單體乳液。添加 1.28 g 在 10 ml 甲苯中之 2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)((Vazo-52)且單體乳液以氮排氣。乳液加熱並保持 60℃ 經 7 小時，之後將乳液冷卻至室溫。

油相:

低異味之石蠟油	177.21 g
山梨糖單油酸酯	8.10 g
經乙氧化之醇 - 60% E0	12.69 g
總油相:	198.00 g

水相:

五、發明說明()

二烯丙基二甲胺化氫(60%)	533.33 g
二伸乙基三胺五乙酸五鈉(40%)	1.60 g
DI水	59.07 g
總水相：	594.00 g
總單體乳液：	792.00 g

實施例 23

丙烯酸銨 / 丙烯醯胺共聚物(30/70莫耳%)逆乳液之製法
聚合方法

個別製備下列油相及水相。之後結合並均質化產生單體乳液。單體乳液以氮排氣且SO₂氣泡以使乳液溫度高達並保持40℃之速率通經乳液。持續至聚合完全。乳液冷卻至室溫並於攪拌下添加偏亞硫酸氫鈉溶液及經乙氧化之醇 - 60% EO。

油相：

低異味之石蠟油	162.57 g
山梨糖單油酸酯	14.64 g
經乙氧化之醇 - 60% EO	5.68 g
總油相：	182.89 g

水相：

丙烯醯胺(52.77%)	348.72 g
丙烯酸(冰)	79.98 g
乳酸(85%)	0.62 g
二伸乙基三胺五乙酸五鈉(40%)	0.53 g
第三丁基過氧化氫(3.01%)	0.54 g

五、發明說明()

氨水(29%)	66.30 g
DI水	89.12 g
總水相(pH 7.5)	585.81 g
總單體乳液:	768.70 g
偏亞硫酸氫鈉(30%)	17.12 g
經乙氧化之醇 - 60% EO	14.00 g
總產物乳液:	799.82 g

實施例 24

丙烯酸銨 / 丙烯醯胺共聚物(30/70莫耳%)逆乳液之製法
聚合方法

結合油及表面活性劑。在另一個容器中組合丙烯醯胺和冰丙烯酸並以冰浴中冷卻至約10℃。緩緩添加氨水至pH 7.0，並使用冰浴使單體溶液溫度保持低於35℃。于單體溶液中添加乳酸、乙二胺四乙酸二鈉鹽溶液及去離子水。水相緩緩添加于油相中並均質化成1200-2000 cps之粘度。乳液置入40℃水浴中，添加第三丁基過氧化氫溶液。乳液以氮排氣15分鐘。製備在去離子水中之0.2%偏亞硫酸氫鈉(MBS)溶液200 ml並于氮下排氣。添加MBS溶液之速度足以使反應溫度在30-50分鐘內增至50℃。以保持50℃之速率添加其餘MBS溶液，直至聚合完全。反應物冷卻至室溫並于攪拌下個別以30分鐘依序添加氨水、偏亞硫酸氫鈉及經乙氧化之醇 - 60% EO。

油相:

低異味石蠟油	145.09 g
--------	----------

五、發明說明()

N,N-雙-(2-羥乙基)油醯胺	12.60 g
經乙氧化之醇 - 60% EO	1.40 g
總油相：	159.09 g
水相：	
丙烯醯胺 (50.0%)	334.18 g
丙烯酸 (冰)	72.62 g
乳酸 (85%)	0.56 g
乙二胺四乙酸二鈉鹽 (10% 溶液)	7.42 g
氨水 (29% 溶液)	67.20 g
第三丁基過氧化氫 (1.48%)	1.00 g
DI水	57.93 g
總水相 (pH 7.5)	540.91 g
總單體乳液：	700.00 g
氨水 (30%)	5.60 g
偏亞硫酸氫鈉 (30%)	17.12 g
經乙氧化之醇 - 60% EO	14.00 g
總產物乳液：	736.72 g

實施例 25

2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸鈉鹽 / 丙烯醯胺共聚物逆乳
液之製法

聚合方法

個別製備下列油相及水相。之後結合並均質化產生單體乳液。單體乳液以氮排氣且 SO_2 氣泡以使乳液溫度高達並保持 $40^\circ C$ 之速率通經乳液。持續至聚合完全。乳液冷卻至

五、發明說明 ()

室溫並于攪拌下添加經乙氧化之醇 - 60% EO。

油相：

低異味之石蠟油	175.87 g
山梨糖單油酸酯	14.74 g
經乙氧化之醇 - 60% EO	5.89 g

總油相：196.50 g

水相：

丙烯醯胺 (52.89%)	249.57 g
2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸鈉鹽 (50%)	264.00 g
2-丙醇	0.26 g
二仲乙基三胺五乙酸五鈉 (40%)	1.32 g
第三丁基過氧化氫 (3.01%)	1.32 g
硫酸 (濃)	0.13 g
DI水	72.90 g

總水相 (pH 7.0-7.2)：589.50 g

總單體乳液：786.00 g

經乙氧化之醇 - 60% EO 14.00 g

總產物乳液：800.00 g

實例 26-52 及 53-72 說明藉混合微乳液及粗乳液所得之各種多型乳液摻合物之製法。表 3 中之數據顯示由基于單體具有 10 莫耳百分比之陽離子性官能性之粗乳液及基于單體具有 75 莫耳百分比之陽離子性官能性之聚合微乳液所製之各種乳液摻合物。表 4 中實例 53-72 之數據顯示摻合具有各種不同電荷之聚合微乳液及粗乳液可得到所需之總電荷

五、發明說明()

。表3及4之數據顯示使用本發明方法並改變具特定百分比之陽離子性官能性之微乳液及粗乳液之比例，可輕易得到具有所需電荷之安定乳液摻合物。而且，變動欲摻合之微乳液及粗乳液之標準粘度，可輕易得到具所需標準粘度之多型摻合物。因為已知聚合物絮凝性能受聚合物電荷及標準粘度影響，故製備具有所需總電荷及標準粘度之聚合乳液的變通法極有價值。

實施例 26-52

摻合物之製法

一般方法：

聚合物

根據實例1-5製備微乳液。藉變動用于製備實例1之PAM微乳液之異丙醇用量而得到不同之聚合物SV。根據實例18製備粗乳液。變動添加于乳化聚合中之異丙醇用量而製備不同聚合物SV。由組份聚合物之重量平均值預測摻合物之SV。

摻合物製法

在燒杯中稱入適量逆粗乳液。于攪拌下以5分鐘于乳液中添加適量之50 wt.%安定劑水溶液。然後以5分鐘添加逆微乳液，形成之摻合物攪拌30分鐘。

實施例27中，在摻合物中可測得兩個顆粒大小分佈：其中一個具有體積平均液滴直徑為900Å之顆粒大小分佈，而第二個顆粒大小分佈具有體積平均液滴直徑為4000Å。

實施例37中，在摻合物中可測得兩個顆粒大小分佈：其

六、申請專利範圍

中一個在微乳液範圍內具有體積平均液滴直徑為 $900\text{ \AA}$ ，而第二個顆粒大小分佈具有體積平均液滴直徑為 $4400\text{ \AA}$ 。

實施例 45 中，可測得兩個液滴大小分佈，其中一個具有體積平均液滴直徑為 $1000\text{ \AA}$ ，而第二個顆粒大小分佈具有體積平均液滴直徑為 $4200\text{ \AA}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (61)

表 3

接合物 實例	接合物 電荷	脲含量 ¹ (wt.%)	接合物 SV ² (cps)	粗乳液 電荷 ³	粗乳液 SV (cps)	粗乳液 wt. (g)	脲50% 溶液 (g)	微乳液 電荷	微乳液 SV (cps)	微乳液 wt. (g)
26	55	1.5	2.9	10	4.0	18.2	3.1	75	2.9	81.8
27	55	1.5	2.8	10	4.0	18.2	3.1	75	2.5	81.8
28	55	1.5	2.6	10	4.0	18.2	3.1	75	2.3	81.8
29	55	1.5	2.7	10	2.8	18.2	3.1	75	2.9	81.8
30	55	1.5	2.6	10	2.8	18.2	3.1	75	2.5	81.8
31	55	1.5	2.5	10	2.8	18.2	3.1	75	2.3	81.8
32	55	1.5	2.6	10	2.2	18.2	3.1	75	2.9	81.8
33	55	1.5	2.4	10	2.2	18.2	3.1	75	2.5	81.8
34	55	1.5	2.3	10	2.2	18.2	3.1	75	2.3	81.8
35	35	2.0	3.1	10	4.0	14.0	1.43	75	2.9	20.3
36	35	2.0	3.1	10	4.0	14.0	1.43	75	2.5	20.3
37	35	2.0	3.0	10	4.0	14.0	1.43	75	2.3	20.3
38	35	2.0	2.8	10	2.8	14.0	1.43	75	2.9	20.3
39	35	2.0	2.7	10	2.8	14.0	1.43	75	2.5	20.3
40	35	2.0	2.7	10	2.8	14.0	1.43	75	2.3	20.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(62)

表 3 ... 續

摻合物 實例	摻合物 電荷	脲含量 ¹ (wt.%)	摻合物 SV ² (cps)	粗乳液 電荷 ³	粗乳液 SV (cps)	粗乳液 wt. (g)	脲50% 溶液 (g)	微乳液 電荷	微乳液 SV (cps)	微乳液 wt. (g)
41	35	2.0	2.4	10	2.2	14.0	1.43	75	2.9	20.3
42	35	2.0	2.3	10	2.2	14.0	1.43	75	2.5	20.3
43	35	2.0	2.3	10	2.2	14.0	1.43	75	2.3	20.3
44	20	1.5	3.0	10	4.0	26.6	3.1	75	2.9	73.4
45	20	1.5	2.8	10	4.0	26.6	3.1	75	2.5	73.4
46	20	1.5	2.6	10	4.0	26.6	3.1	75	2.3	73.4
47	20	1.5	2.8	10	2.8	26.6	3.1	75	2.9	73.4
48	20	1.5	2.7	10	2.8	26.6	3.1	75	2.5	73.4
49	20	1.5	2.5	10	2.8	26.6	3.1	75	2.3	73.4
50	20	1.5	2.7	10	2.2	26.6	3.1	75	2.9	73.4
51	20	1.5	2.4	10	2.2	26.6	3.1	75	2.5	73.4
52	20	1.5	2.3	10	2.2	26.6	3.1	75	2.3	73.4

¹ 添加于粗乳液之脲(基于乳液摻和物之wt.%)² 標準粘度單位厘泊(cps)³ 陽離子性官能性(基于單體之莫耳%)

五、發明說明 ()

實施例 53-72

55% 電荷之摻合物的製法

此類實例說明本發明方法用于摻合各式各樣之兩種不同電荷乳液之多樣性。可由各種組份聚合物製備具有所需電荷之摻合物。為配合組份聚合物上之電荷，可簡單地變動粗乳液與微乳液之相對量。下列摻合物中，于攪拌下之粗乳液中逐滴添加適量 50% 脲水溶液。然後于攪拌下添加微乳液于混合物中。變動用于製備微乳液及粗乳液之異丙醇用量，則可得到不同聚合物 SV。由組份聚合物之重量平均值預測摻合物之 SV。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (64)

表 4

接合物 實例	接合物 荷重 ¹	豚 ² 含量 (wt.%)	接合物 SV ³ (cps)	粗乳液 實例	粗乳液 SV (cps)	粗乳液 重量 (g)	豚 50% 溶液 (g)	微乳液 實例	微乳液 SV (cps)	微乳液 重量 (g)
53	55	2.5	2.7	17	3.8	2.9	1.0	5	2.5	15.9
54	55	2.5	2.2	13	2.2	4.5	1.0	5	2.9	13.9
55	55	2.5	2.5	18	2.9	3.1	1.0	5	2.9	15.3
56	55	2.5	2.1	13	2.2	4.5	1.0	5	2.0	13.9
57	55	2.5	2.4	13	2.2	4.5	1.0	5	2.5	13.9
58	55	2.5	2.3	13	2.4	4.5	1.0	5	2.0	13.9
59	55	2.5	2.1	17	2.1	2.9	1.0	5	2.0	15.8
60	55	2.5	2.1	13	2.2	4.5	1.0	5	2.0	13.9
61	55	2.5	2.8	13	3.4	4.5	1.0	5	2.9	13.9
62	55	2.5	2.2	18	3.4	3.1	1.0	5	2.0	15.3
63	55	2.5	2.5	18	2.9	3.1	1.0	5	2.5	15.3
64	55	2.5	2.4	18	2.2	3.1	1.0	5	2.9	15.3
65	55	2.5	2.8	13	3.4	4.5	1.0	5	2.9	13.9
66	55	2.5	2.1	18	2.1	3.1	1.0	5	2.0	15.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (65)

混合物 實例	混合物 電荷 ¹	脲 ² 含量 (wt.%)	混合物 SV ³ (cps)	粗乳液 實例	粗乳液 SV (cps)	粗乳液 重量 (g)	脲 50% 溶液 (g)	微乳液 實例	微乳液 SV (cps)	微乳液 重量 (g)
67	55	2.5	2.6	17	2.9	2.9	1.0	5	2.9	15.8
68	55	2.5	2.4	18	3.4	3.1	1.0	5	2.0	15.3
69	55	2.5	2.5	17	2.1	2.9	1.0	5	2.9	15.8
70	55	2.5	2.7	18	3.3	3.1	1.0	5	2.9	15.3
71	55	2.5	2.2	17	3.8	2.9	1.0	5	2.0	15.8
72	55	2.5	2.9	17	3.8	2.9	1.0	5	2.9	15.8

¹ 陽離子性官能性(基于單體之莫耳%)

² 添加于粗乳液之脲(基于乳液摻和物之wt.%)

³ 標準粘度單位係厘泊(cps)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

實例 73-93 證明添加安定劑于本發明摻合物之功效。

實施例 73-79

添加脲使 40% 電荷摻合物安定化。

由 66.58 g 實例 5 之微乳液及 35.64 g 實例 18 之粗乳液製備總電荷 40% 之摻合物。含脲之試樣係于攪拌下于粗乳液中添加適量之 50% 脲水溶液。然後于攪拌下添加微乳液于該混合物中，產生經安定化之摻合物。形成之摻合物于室溫儲存所示之時間。取出摻合物試樣並測量摻合物之 SV。

表 5

實例	脲 ¹ 含量 (wt.%)	日數 @ 25°C	標準 粘度 (SV) (cps)
73*	0	0	2.8
		7	1.9
		65	1.9
74	1.25	0	2.6
		65	2.8
75	2.50	0	2.4
		65	2.4
76	3.75	0	2.6
		65	2.6
77	5.0	0	3.0
		65	3.4
78	10.0	0	2.9
		42	3.1

五、發明說明()

¹ 添加于粗乳液之脲(基于乳液摻合物之 wt.%)

* 非本發明安定乳液摻合物之代表例

表 5 中之數據顯示當含有經季鹼化 Mannich PAM(已經酸及甲醛去除劑熱處理)之微乳液與包含丙烯醯胺 / 丙烯氧乙基三甲銨鹵化物共聚物之粗乳液(實例 18)摻合時, 形成之摻合物中聚合物不能保持穩定或喪失其達到新鮮摻合物之原始標準粘度之能力。當于摻合前添加醛去除劑(脲)于粗乳液中時, 摻合物中聚合物保持穩定。已知聚合物之標準粘度影響絮凝性能, 如表 6 所示, 其係某些表 5 所試驗之乳液摻合物之淤泥脫水數據。表 6 中之數據證明于摻合物中添加安定劑使經安定化之摻合物保持其性能, 而未經安定化之摻合物性能基本上隨時間變差。

表 6 中實例 73、77 及 78 之一般都市淤泥脫水效率之測法如下: 在燒杯中小心稱入 200 g 淤泥。添加聚合物乳液試樣于水中使聚合物濃度為 0.2 重量百分比而製備聚合物及摻合物之水溶液。在淤泥試樣中添加各種用量之聚合物溶液, 添加水使總重達 250 g, 混合物于 1000 rpm 攪拌 5 秒, 形成之經絮凝淤泥倒過含 60 目篩之 Buchner 漏斗中。記錄 10 秒內收集之濾液體積而測定自由穿流。形成之經絮凝淤泥再于相同條件下加壓而進一步脫水。加壓後之淤泥再乾燥至定重以決定最終淤泥固體含量, 即固體殘渣。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

表 6

實例	脲含量 (wt. %)	老化 (于室 溫儲存)	劑量 (lb/ton)	濾液 (mL)	固體 殘渣 (%)
73*	0	新鮮	10.4	55	---
			12.2	71	20.5
			13.2	85	20.6
			14.1	87	17.6
73*	0	6 週	14.1	45	---
			18.8	93	19.6
			19.8	65	19.5
			20.7	74	---
			23.5	75	---
77	5	6 週	9.4	53	---
			10.4	68	17.6
			11.3	48	12.9
			12.2	40	---
78	10	6 週	10.35	66	18.3
			10.82	74	18.7
			11.29	62	18.0
			12.24	40	---

¹ 添加于粗乳液之脲 (基于摻合物之 wt %)

* 非本發明安定乳液摻合物實例

表 7 顯示在 50℃ 所進行之加速老化研究所得之結果。此數據與表 5 數據有關，因此代表室溫老化研究。

五、發明說明 (69)

表 7

實例	添加于 ¹ 粗乳液之豚 (wt.%)	日數 @ 50°C	SV
73*	0	0	2.8
		1	1.9
		4	2.1
79	0.84	0	2.6
		1	2.4
		4	2.3
		8	2.3
74	1.25	0	2.6
		1	2.6
		4	3.0
		6	2.5
		8	2.4
75	2.50	0	2.4
		1	2.4
		4	2.6
		6	2.5
		8	2.5
		10	2.4
		12	2.4
76	3.75	0	2.6
		1	2.6
		4	2.7
		6	2.7
		8	2.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

訂

五、發明說明()

表 7 ... 續

實例	添加于 ¹ 粗乳液之脲(wt.%)	日數 @ 50°C	SV
77	5.0	0	3.0
		1	3.1
		4	3.0
		6	3.1

* 非本發明安定乳液摻合物之實例

¹ (基於乳液摻合物之 wt%)

實施例 80-82

添加脲于粗乳液之單體水相而安定化摻合物之方法

于燒杯中添加所示量之實例 21 粗乳液及實例 5 微乳液而製備摻合物。摻合物藉磁石攪拌器混合數分鐘。摻合物于 50°C 老化經所示時間。如 SV 測量值所示，粗乳液中之脲足以安定摻合物，由在 50°C 至少經 1 週後未喪失 SV 可得到證明。相對地，對照摻合物(實例 82A)之 SV (除粗乳液不添加脲外，製法皆同)在 50°C 老化 1 日後則降至 2.0。

五、發明說明 ()

表 8

實例	實例21之粗乳液(克)	實例5 之微乳液(克)	摻合物電荷	脲 ¹ 含量(wt.%)	于50°之日數	SV(cps)
80	108.35	41.35	20 %	5.6	0	2.87
					1	2.87
					4	2.79
					8	2.99
					11	3.21
81	54.95	95.05	40 %	2.9	0	2.82
					1	2.82
					4	2.77
					8	2.81
					11	2.84
82	19.42	80.58	55 %	1.5	0	2.49
					1	2.45
					4	2.52
					8	2.35
					11	1.82
82A*	19.42 (實例18之粗乳液)	80.58	55%	0	0	2.5
					1	2.0

¹ 添加于粗乳液之脲(乳液摻合物之 wt%)

* 非本發明安定乳液摻合物實例

實施例 82A-C

五、發明說明 ()

摻合物組份添加順序對摻合物安定性之影響

組合實例 5 微乳液 (80.6 g)、實例 18 粗乳液 (19.4 g) 及視情況使用之 50% 脲水溶液 (4.2 g) 製得總電荷 55% 之安定乳液摻合物。如表 8A 所示，添加微乳液或粗乳液于容器中而製備摻合物。于攪拌下以 5 分鐘視情況添加脲水溶液。于該混合物中添加其他乳液並攪拌 5 分鐘。如 SV 之降低所示，對照摻合物不安定。兩種經安定化摻合物在加速老化後皆保持其 SV。表 A 之數據顯示可在摻合乳液前添加醛去除劑于微乳液或第二種乳液 (此時係粗乳液) 中。

表 8A

實例編號	所添加之脲 (基於摻和物 之重量%)	組份之添加順序	原始 SV (cps)	于50老化 1日後之SV
對照例 82*	無	1) 粗乳液 2) 微乳液	2.6	2.1
實例 82B	2.0	1) 粗乳液 2) 脲溶液 3) 微乳液	2.6	2.7
實例 82C	2.0	1) 微乳液 2) 脲溶液 3) 粗乳液	2.7	2.7

* 非本發明安定乳液摻合物實例

五、發明說明 ()

實施例 83

添加脲以安定低電荷微乳液摻合物之方法

于攪拌下添加所示量之實例 18 粗乳液、實例 8 微乳液及 50% 脲溶液而製備摻合物。乳液摻合物總電荷係基于單體有 24% 陽離子性官能性。摻合物于 50℃ 老化經所示時間。如 SV 測量值所示，脲足以安定含低電荷經季鹼化 Mannich PAM 之摻合物。

表 9

實例	實例 18 之粗乳 液(克)	實例 8 之 微乳液 (克)	脲 50% 溶液 (克)	脲 ¹ 含量 (wt.%)	于 50℃ 之日數	SV (cps)
83	22.0 加 0.5 g 經乙氧 化之醇 - 60%EO	22.5	5.0	5.0	0	2.9
					1	2.9
					4	2.8
					8	2.0

¹ 添加于摻合物之脲 (基于乳液摻合物之 wt%)

五、發明說明 ()

實施例 84-87

實例 18 粗乳液之安定化

使用下列試驗可預測醛去除劑之功效。在實例 18 粗乳液中添加：a) 可影響以(烷基)丙烯醯胺為主之聚合物在水中達到絮凝有效粘度之能力的化合物(甲醛或乙二醛)，或 b) 在(a)中所述之甲醛或乙二醇化合物加上醛去除劑(脲)。混合物加熱一段時間、逆轉並測量標準粘度。結果顯示醛去除劑可安定含以(烷基)丙烯醯胺為主之聚合物及甲醛或乙二醛的配方。因為經乙二醛化之(烷基)丙烯醯胺微乳液含有或產生乙二醛，故醛去除劑可安定化由至少一種含經乙二醛化(烷基)丙烯醯胺聚合物之微乳液及至少一種含以(烷基)丙烯醯胺為主之聚合物之第二種乳液所構成之摻合物。

表 10

實例	活性種類	醛濃度 (基于聚合物之ppm)	安定劑	脲濃度 (基于乳液之wt. %)	日數 @ 50°C	SV (cps)
84*	甲醛	620	無	-	0	3.9
					3	1.7
85	甲醛	620	脲	5	0	3.9
					3	3.8
86*	乙二醛	1350	無	-	0	4.2
					1	1.6
87	乙二醛	1350	脲	5	0	3.9
					1	4.2

五、發明說明 ()

實施例 88

實例 4 微乳液之摻合物的安定化

混合 50 g 實例 4 之微乳液、50 g 實例 18 之粗乳液及 10 g 50% 脲溶液而製備經安定化之摻合物。摻合物于室溫老化 1 個月。摻合物逆轉且溶液 pH 7 時之 SV 係 2.6 cps。此值與初製摻合物之 SV 無異，證明脲可有效地安定化實例 4 之非經熱處理微乳液之摻合物。

實施例 89-93

添加二戴美酮 (dimezone) 安定摻合物之方法

由 66.58 g 實例 5 之微乳液及 35.64 g 實例 18 之粗乳液製備總陽離子性電荷 40% (基于單體之莫耳百分比) 之摻合物。含戴美酮之試樣係于攪拌下之粗乳液中添加適量戴美酮。然後于攪拌下添加微乳液于該混合物產生經安定化之摻合物。形成之摻合物于 50℃ 儲存特定時間。取出摻合物試樣並測量摻合物之 SV。結果顯示戴美酮 (5,5-二甲基-1,3-環己基二酮) 亦可安定乳液摻合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (76)

表 11

實例	戴美酮 ¹ (wt. %)	日數 @ 50°C	SV
89*	0	0	2.8
		1	1.9
		4	1.9
90	1.25	0	2.6
		1	2.6
		4	2.6
		6	3.0
		8	2.5
		14	2.4
91	2.50	0	2.4
		1	2.4
		4	2.4
		6	2.6
		8	2.5
		10	2.5
		12	2.4
		16	2.4
92	3.75	0	2.6
		1	2.7
		4	2.5
		6	2.7
		8	2.7
		16	2.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 ()

表 11 ... 續

實例	戴美酮 ¹ (wt. %)	日數 @ 50°C	SV
93	5.0	0	3.0
		1	3.1
		4	3.0
		6	3.1

¹ 添加于粗乳液之戴美酮 (基于乳液摻合物之 wt%)

* 非本發明安定乳液摻合物之實例

多型乳液摻合物粘度數據

實例 94-111 證明本發明製備多型乳液之方法產生本體粘度低于兩親代乳液之重量平均值的乳液摻合物。

實施例 94

製備實例 5 含四級 Mannich 微乳液之微乳液及實例 18 之低電荷陽離子性粗乳液之摻合物。該摻合物粘度低于粗乳液，亦低于微乳液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

表 12

摻合物中微乳液wt. %	本體粘度(cps) ²
0 ^{1*}	1740
10	1040
20	835
30	678
40	581
50	511
60	496
70	564
80	755
90	1090
100*	2100

¹ (100 wt% 粗乳液)

² 使用 LVT型 Brookfield 粘度計 #2 軸，12 rpm 測量

* 非本發明製備多型乳液摻合物之實例

實施例 95-111

摻合物粘度對組成

製備各種不同逆微乳液與逆粗乳液之摻合物。聚合物組合物包括陽離子性 / 陽離子性、陽離子性 / 陰離子性及陰離子性 / 陰離子性聚合物摻合物。表 13 係此類摻合物之實例，而使用 Brookfield 粘度計使用 #2 軸及 12 rpm 于室溫下

五、發明說明()

測量摻合物粘度(厘泊)。形成之摻合物係多型者且具有粘度低于用以製備多型乳液摻合物之兩親代逆乳液之重量平均值的優點。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (80)

表 13

實例	摻合物種類		摻合物中微乳液之重量百分比 (粘度 - cps)				
	微乳液 實例	粗乳液 實例	100%	75%	50%	25%	0 (100% 粗乳液)
95	9	21	28	55	177	433	960
96	9	25	28	53	190	461	1380
97	9	22	28	65	259	615	4530
98	9	23	28	55	242	621	1650
99	9	24	28	53	197	504	1220
100	10	23	25	68	245	574	1650
101	10	21	25	43	98	292	960
102	10	22	25	70	329	---	4530 ¹
103	11	21	15	45	115	329	960
104	11	22	15	48	185	486	4530
105	12	21	15	60	234	539	960
106	5	25	2300	626	417	611	1380
107	5	22	2300	386	361	585	4530
108	5	19	2300	822	628	698	1100
109	5	23	2300	768	523	748	1650
110	5	20	2300	346	372	561	1070
111	5	24	2300	1010	625	748	1220

¹ 使用 #3 軸

* 非本發明多型乳液摻合物或其製法之實例

五、發明說明()

實施例 111A

兩種微乳液之低粘度乳液

如下文所示般地摻合體積平均液滴直徑係 650 Å (以透射式電子顯微鏡測量) 之實例 1 微乳液及體積平均液滴直徑約 1000 Å 之實例 5 微乳液。形成之摻合物係粘度低于藉原料乳液粘度之重量平均值預測值之多型乳液摻合物。

表 14

摻合物組成 (wt.%)		摻合物粘度 ¹ (cps)
實例1	實例5	
100	0	28
75	25	45
50	50	78
25	75	249
0	100	1260

¹ Brookfield粘度計，LVT 型，只有UL接頭，12 rpm

實例 112-118 說明各種安定多型乳液摻合物之性能。

實施例 112-118

實施例 112-118 中測定對一般都市淤泥之脫水效能的方法如下：于燒杯中小心稱入 200 g 淤泥。添加聚合物乳液試樣于水中使聚合物濃度為 0.2 重量百分比而製備聚合物

五、發明說明()

及摻合物之水溶液。于淤泥試樣中添加各種劑量之聚合物溶液，添加以使總重達250 g，混合物于1000 rpm攪拌5秒，形成之經絮凝淤泥通經含60目篩之Buchner漏斗。記錄10秒內所收集之濾液體積而測量自油穿流。形成之經絮凝淤泥于相同條件下加壓而進一步脫水。加壓後之淤泥乾燥至定重以測量最終淤泥固體含量，即固體殘渣。

如實例112-118之數據所示，實例114、115、116及117之安定多型乳液摻合物具有優于含有具相同電荷之聚合物之單一粗乳液的絮凝性能。

實施例112

55%電荷摻合物對一般都市淤泥#2之性能

表 15

摻合物實例	對照實例	劑量(mL)	濾液(mL)	固體殘渣(%)
30		10	130	27.3
		12	148	29.7
		14	158	28.7
		16	165	30.1
	15*	10	140	28.4
		12	152	30.8
		14	148	28.6
		16	150	27.1

* 非本發明製備多型乳液摻合物之方法或本發明安定乳液摻合物之實例

五、發明說明 ()

實施例 113

55% 電荷 摻 合 物 對 一 般 都 市 淤 泥 #3 之 性 能

表 16

摻 合 物 實 例	對 照 例	劑 量 (mL)	濾 液 (mL)	固 體 殘 渣 (%)
30		16	103	19.8
		18	135	20.3
		19	135	20.4
		20	147	19.0
		22	148	19.2
27		16	128	19.1
		18	143	18.9
		20	137	19.6
33		18	74	19.7
		22	126	20.4
		24	137	21.1
	15*	16	68	19.6
		18	141	19.2
		20	152	18.6
		22	151	18.4

* 非本發明製備多型乳液摻合物之方法或本發明安定乳液摻合物之實例

五、發明說明 (84)

實施例 114

20% 電荷 摻 合 物 對 一 般 製 紙 淤 泥 之 性 能
 于 500 rpm 攪 拌 5 秒 進 行 試 驗 。 以 Hach 溫 度 計 測 量 澄 清
 度 (NTU) 而 評 估 濾 液 品 質。

表 17

接 合 物 實 例	對 照 例	劑 量 (mL)	濾 液 (mL)	濁 度 (NTU)
44		9	106	141
		12	126	38
		15	122	76
		18	124	50
45		9	114	180
		12	140	44
		15	142	33
		18	148	44
46		9	118	191
		12	138	40
		15	148	30
		18	138	43
49		9	100	294
		12	134	54
		15	148	35
		18	146	44
	13*	9	50	>500
		12	102	164
		15	138	83
		18	144	47

* 非本發明製備多型乳液摻合物之方法或本發明安定乳液
 摻合物之實例

五、發明說明(85)

實施例 115

55% 電荷摻合物對都市淤泥 #4 之性能

表 18

摻合物實例	對照例	劑量 (mL)	濾液 (mL)	固體 殘渣 (%)
30		12	92	24
		14	136	22
		16	150	22
		18	148	23
	15*	12	72	24
		14	104	24
		16	125	27
		18	148	23

* 非本發明製備多型乳液摻合物之方法或本發明安定乳液摻合物之實例

實施例 116

55% 電荷摻合物對都市淤泥 #5 之性能

表 19

摻合物實例	對照實例	劑量 (mL)	濾液 (mL)	固體 殘渣 (%)
30		18	84	17
		20	116	16
		22	127	16
		24	110	17
	15*	18	98	16
		20	108	17
		22	104	16
		24	106	17

* 非本發明製備多型乳液摻合物或本發明安定乳液摻合物之實例

五、發明說明(86)

實施例 117

20% 電荷摻合物對都市淤泥 #6 之性能

表 20

摻合物實例	對照例	劑量 (mL)	濾液 (mL)	濁度 (NTU)
44		5	56	765
		6	74	432
		7	76	284
		8	88	183
		9	88	110
		10	90	111
		12	88	98
45		5	50	>1000
		6	58	678
		7	56	440
		8	66	309
		9	70	256
		10	84	159
		12	106	98
		14	94	112
	13*	5	54	>1000
		6	66	581
		7	72	363
		8	88	210
		9	100	123
		10	94	83
		12	100	43

* 非本發明製備多型乳液摻合物之方法或本發明安定乳液摻合物之實例

五、發明說明 (87)

實例 118

摻合物之製法與性能

混合實例 5 與 20 之乳液製備實例 110 之摻合物，之後以 1.5 - 2.0% 之脲安定化並使用一般淤泥 #7 試驗。實例 110 及 30 摻合物顯示相當于用於製備乳液摻合物 110 之乳液的性能。

表 21

摻合物實例	對照例	劑量 (mL)	濾液 (mL)	濁度 (NTU)
110 微 / 粗 = 1/1 g/g		8	88	---
		10	125	22
		12	129	22
		14	120	---
110 微 / 粗 = 1/3 g/g		8	87	---
		10	125	20
		12	135	22
		13	124	22
		14	133	---
30		8	77	---
		10	125	22
		12	131	23
		14	129	24
	5*	8	82	---
		10	124	22
		12	136	22
		14	121	21
		16	120	21
		18	105	20

請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁

表

訂

水

五、發明說明 ()

表 21... 續

摻合物實例	對照例	劑量(mL)	濾液 (mL)	濁度 (NTU)
	20*	8	77	---
		10	121	21
		12	132	23
		14	117	---

* 非本發明製備多型乳液摻合物之方法或本發明安定乳液摻合物之實例

以其他本發明所概述或詳述之反應及 / 或操作條件取代前述實例中所用者而重複前述實例時可得到類似結果。

熟習此技藝者可由前述說明輕易得到本發明之實質特性且可在不偏離本發明範疇之情況下針對各式各樣之應用作各式各樣之改變。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 多型乳液及其製法)

本發明提供包含至少一種聚合微乳液之摻合物的多型乳液，具有高含量固體及低體粘度。本發明亦提供製備多型乳液之簡便且多樣性方法。本發明亦提供包含至少兩種逆乳液之摻合物，其中至少一種係聚合微乳液，及安定量之醛去除劑之安定組合物。

英文發明摘要 (發明之名稱： "MULTIMODAL EMULSIONS AND PROCESSES FOR PREPARING MULTIMODAL EMULSIONS")

Multimodal emulsions comprising a blend of at least one polymeric microemulsion provide for high solids and low bulk viscosity. Convenient and versatile processes for preparing multimodal emulsions are also provided. Stable compositions comprising a blend of at least two inverse emulsions, at least one of which is a polymeric microemulsion, and stabilizing amounts of aldehyde scavenger are also provided.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種製備多型聚合乳液之方法，其包括：(a) 製備至少一種微乳液，其包含連續相及含有水膨脹或水溶性加成聚合物之液滴型不連續相，該液滴具有體積平均液滴直徑；(b) 製備一種第二種乳液，其包含連續相及含有水膨脹性或水溶性加成聚合物之液滴型不連續相，該液滴之體積平均直徑至少大於微乳液中液滴之體積平均直徑150 Å；及(c) 摻合步驟(a)之微乳液及步驟(b)之第二種乳液，其中微乳液對第二種乳液之比例為99:1至1:99，且微乳液之體積平均液滴直徑係小於3,000 Å。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該第二種乳液中液滴之體積平均液滴直徑比該微乳液中液滴之體積平均液滴直徑大至少300 Å。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該微乳液中之聚合物係陽離子性。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該微乳液及第二種乳液中之聚合物係水溶性。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該微乳液中之聚合物係二烷基胺甲基(烷基)丙烯醯胺聚合物或其四級衍生物。
6. 根據申請專利範圍第1或5項之方法，其中該第二種乳液係含有丙烯醯胺與(甲基)丙烯醯氧乙基三甲基銨鹽之共聚物的粗乳液。
7. 一種包含至少一種微乳液及一種第二種乳液之摻合物之組合物，該微乳液包含連續相及含有水膨脹性或水溶性

六、申請專利範圍

加成聚合物且具體積平均液滴直徑之液滴型不連續相；而該第二種乳液包含連續相及含有水膨脹性或水溶性加成聚合物且體積平均直徑至少大于該微乳液中液滴之體積平均直徑150 Å之液滴型不連續相，其中微乳液對第二種乳液之比例為99:1至1:99，且微乳液之體積平均液滴直徑係小於3,000 Å。

8. 根據申請專利範圍第7項之組合物，其中該第二種乳液中液滴之體積平均液滴直徑比該微乳液中之體積平均液滴直徑大至少300 Å。
9. 根據申請專利範圍第7項之組合物，其中微乳液及第二種乳液中之聚合物係水溶性。
10. 根據申請專利範圍第7項之組合物，其中該微乳液中之聚合物係陽離子性。
11. 根據申請專利範圍第7項之組合物，其中該微乳液中之聚合物係二烷基胺甲基(烷基)丙烯醯胺聚合物或其四級衍生物。
12. 根據申請專利範圍第7或11項之組合物，其中該第二種乳液中之聚合物係含有選自下列單體單元的陽離子性聚合物：四級二烷基胺甲基(烷基)丙烯醯胺，二烷基胺甲基(烷基)丙烯醯胺；(甲基)丙烯酸四級二烷基胺酯；四級二烷基胺烷基(甲基)丙烯醯胺；(甲基)丙烯酸二烷基胺酯；二烷基胺烷基(甲基)丙烯醯胺；二烯丙基二烷基銨鹵化物及其與(烷基)丙烯醯胺之共聚物。
13. 根據申請專利範圍第7項之組合物，其係包含至少一種

六、申請專利範圍

微乳液及一種第二種粗乳液之摻合物，其中該微乳液包含連續相及含有水溶性加成聚合物且具體積平均液滴直徑之液滴型不連續相；該微乳液中之聚合物係二烷基胺甲基（烷基）丙烯醯胺聚合物或其四級衍生物，其含有60至90莫耳百分比之陽離子性官能性；該粗乳液包含連續相及含有水膨脹性或水溶性加成聚合物且體積平均直徑比微乳液中液滴之體積平均直徑大至少300Å之液滴型不連續相；該粗乳液中之聚合物係丙烯醯胺與（甲基）丙烯醯氧乙基三甲基銨鹽之共聚物，其含有1至20莫耳百分比陽離子性官能性，其中微乳液對第二種乳液之比例為99:1份至1:99。

14. 一種絮凝水性分散液中之懸浮固體之方法，其包括于該水性分散液中添加絮凝量之包含至少一種微乳液及一種第二種乳液之乳液摻合物，該微乳液包含連續相及含有以膨脹性或水溶性加成聚合物且具體積平均液滴直徑之液滴型不連續相，該第二種乳液包含連續相及含有水膨脹性或水溶性加成聚合物且體積平均直徑至少大于微乳液中液滴之體積平均直徑150 Å之液滴型不連續相，其中微乳液對第二種乳液之比例為99:1至1:99，且微乳液之體積平均液滴直徑係小於3,000 Å。
15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中該絮凝量之乳液摻合物係呈稀水溶液形式，藉逆轉如申請專利範圍第14項之乳液摻合物形成稀水溶液而製備。
16. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中該絮凝量之乳液

六、申請專利範圍

摻合物係呈稀水溶液形式，由如申請專利範圍第14項之乳液摻合物回收一或多種水膨脹性或水溶性加成聚合物並將回收之聚合物添加于水中形成稀水溶液而製得。

17. 根據申請專利範圍第7項之組合物，其係包含至少兩種逆乳液之摻合物，其中(a)該兩種乳液中至少一者係不連續相中含有經官能化之水膨脹性或水溶性加成聚合物之微乳液且(b)該摻合物中兩種乳液中之第二種含有水膨脹性或水溶性之(烷基)丙烯醯胺之聚合物及摻合物安定量之醛去除劑。
18. 根據申請專利範圍第17項之組合物，其中該(烷基)丙烯醯胺之聚合物係一種含有選自下列單體單元之陽離子性聚合物：四級二烷基胺甲基(烷基)丙烯醯胺；二烷基胺甲基(烷基)丙烯醯胺；四級二烷胺烷基(甲基)丙烯醯胺；二烷胺烷基(甲基)丙烯醯胺及丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺與任何一種上述單體單元或選自(甲基)丙烯酸四級二烷胺烷酯；(甲基)丙烯酸二烷胺烷酯及二烯丙基二烷基銨鹵化物之單體單元之共聚物。
19. 根據申請專利範圍第17項之組合物，其中該經官能化聚合物係二烷基胺甲基(烷基)丙烯醯胺聚合物或其四級衍生物。
20. 根據申請專利範圍第17或18或19項之組合物，其中醛去除劑係選自脲、-5,5-二甲基-1,3-環己烷二酮、偏亞硫酸氫鈉及亞硫酸氫鈉之甲醛去除劑。
21. 一種製備包含至少兩種逆乳液之摻合物之安定組合物的

六、申請專利範圍

方法，其包括：(a) 製備一種包含水膨脹性或水溶性經官能化之聚合物的微乳液；(b) 製備一種包含水膨脹性或水溶性之(烷基)丙烯醯胺之聚合物的第二種乳液；(c) 摻合該微乳液及該第二種乳液形成乳液摻合物；及(d) 于微乳液、第二種乳液或步驟(c)所形成之乳液摻合物中添加摻合物安定量之醛去除劑化合物。

22. 一種絮凝水性分散液中之懸浮固體之方法，其包括于該水性分散液中添加絮凝量之包含至少兩種逆乳液之摻合物之安定組合物，其中(a) 兩乳液中至少一者係微乳液，該微乳液包含經官能化之水膨脹性或水溶性加成聚合物之不連續相且(b) 該摻合物中兩種乳液之第二種乳液包含水膨脹性或水溶性之(烷基)丙烯醯胺之聚合物及摻合物安定量之醛去除劑。

23. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該絮凝量之安定組合物係呈稀水溶液形式，藉逆轉如申請專利範圍第22項之方法中所使用之安定組合物形成稀水溶液而製備。

24. 根據申請專利範圍第22項之方法，其中該絮凝量之安定組合物係呈稀水溶液形式，由如申請專利範圍第22項之方法中所使用之安定組合物回收一或多種水膨脹性或水溶性加成聚合物並將回收之聚合物添加于水中形成稀水溶液而製得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄