

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93120492.5

[51]Int.Cl⁵

[43]公开日 1994 年 7 月 13 日

C08F 6 / 20

[22]申请日 93.12.20

[30]优先权

[32]92.12.21[33]US[31]993,800

[71]申请人 卡尔冈公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 W·E·亨特 K·W·弗雷德里克
R·J·勒弗勒

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨厚昌

B04B 5 / 04

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 新的高固体含量的非水聚合物组合物的
制法

[57]摘要

公开了应用降膜式蒸发器和浓缩装置如离心分离器,使油包水型聚合物乳液或悬浮液脱水和浓缩的方法。在优选方案中,将含少于 25%活性聚合物固体的油包水型聚合物在降膜式蒸发器中脱水,以制备含少于 5.0%水的蒸发器浓缩液。然后该蒸发器浓缩液流入分离装置如离心机,以除油并产生含超过 60% (重) 聚合物固体的聚合物和乳化油包表面活性剂的组合物。该离心机残液可在第二分离器中捕集其余的聚合物固体,并可循环该富油残液。该浓聚合物组合最好用立体稳定剂来稳定以产生自由流动的液体产物。

权 利 要 求 书

1. 一种通过从起始的脱水后的聚合物/乳人表面活性剂/疏水液体组合物中除去疏水液体来浓缩所述组合物的方法，其中包括在离心机中处理所述组合物，从而产生浓缩的聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物和离心残液。

2. 根据权利要求1的方法，其中所述的起始的脱水后的聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物含有少于大约3%的水。

3. 根据权利要求2的方法，其中所述的起始组合物含有大约0.1%至大约2.5%的水。

4. 根据权利要求1的方法，其中所述离心机是一种沉降式离心机。

5. 根据权利要求3的方法，其中所述离心机是一种沉降式离心机。

6. 根据权利要求1的方法，其中包括在第二离心机中对所述的离心机残液进行离心，从而产生第二浓缩聚合物组合物和第二残液。

7. 根据权利要求4的方法，其中包括在第二离心机中对所述的离心机残液进行离心，从而产生第二浓缩聚合物组合物和第二残液。

8. 根据权利要求6的方法，其中包括将所述的第二浓缩聚合物组合物与所述的非水的浓缩聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物混合。

9. 根据权利要求7的方法，其中包括将所述的第二浓缩聚合物组合物与所述的非水的浓缩聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物混合。

10. 根据权利要求6的方法，其中所述的第二离心机是一种部分喷射盘式离心机。

11. 根据权利要求7的方法，其中所述的第二离心机是一种部分喷射盘式离心机。

12. 一种浓缩的聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物，它是通过在第一离心机中浓缩起始的脱水聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物制备的。所述浓缩步骤产生了所述的浓缩的聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物和第一离心残液。

13. 根据权利要求12的浓缩的聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物，它还包括通过第二离心机中所述的离心残液进行离心而产生的第二浓缩的聚合物组合物。

14. 根据权利要求13的方法，其中所述的离心机是一个沉降式离心机，并且其中所述的第二离心机是一个部分喷射盘式离心机。

新的高固体含量的非水聚合物 组合物的制法

水溶性聚合物可制成多种形式。例如，本领域中已知，可将水溶性聚合物分散到油包水型乳液的油相中。常规的乳液聚合技术通常包括：

(1) 形成至少一种水溶性烯属不饱和单体在惰性疏水液体有机分散介质中的水溶液的油包水型乳液，并在所述分散介质中使所述的一种或多种单体聚合，形成聚合物乳液；或

(2) 形成水溶性聚合物，然后，将聚合物固体粒子乳化成具有疏水液体作为连续相的乳液。

在这样的聚合方法中，实际上任何含有 $\text{CH}_2 = \text{C}$ 官能团的水溶性单体都可聚合并分散成油包水型体系。因此，通过常规的乳液聚合技术可以制备阴离子型、阳离子型、非离子型和两性离子型的乳液聚合物。

油包水型乳液一般由三种主要组分组成：(1) 疏水相；(2) 水相；(3) 表面活性剂体系。疏水相一般构成乳液的大约 5% 至大约 75% (重量)。任何惰性疏水液体都可用作疏水相。优选的疏水液体，例如选自苯、二甲苯、甲苯、矿物油、煤油、石脑油、汽油以及芳烃和含 4 个或更多个碳原子的脂族烃的混合物。特别优选的疏水液体选自 Witco 化学公司以商品 Kensol 61[®] 出售的窄馏分的支链烃和 Exxon 以商品 Isopar[®] 出售的支链异链烷烃。

水相一般构成乳液的大约 25% 至大约 95% (重量)。该相包含所要的烯属不饱和单体或单体混合物和水。此外，该相可以含有有效量的螯合剂，诸如二乙胺四乙酸的钠盐 (EDTA) 或次氮基三乙酸盐 (NTA)，缓冲剂、链转移剂或其它添加剂。等聚合的单体一般构成大

约 10% 至大约 60% (重量) 的水相, 其余主要是水。

表面活性剂体系一般构成乳液的大约 0.5% 至大约 20% (重量), 任何可有效地将水相分散到疏水相中的表面活性剂体系都可以使用。参见例如, USP 3, 826, 771, 它公开了脱水山梨糖醇单油酸酯作为油包水型乳化剂的使用; USP3, 278, 506, 它公开了脂肪酸酰胺的氧化乙烯缩合物作为乳化剂的使用; USP3, 284, 393, 它公开了邻苯二甲酸十六烷基酯钠、脱水山梨糖醇单油酸酯、脱水山梨糖醇单硬脂酸酯、邻苯二甲酸十六烷基酯钠、邻苯二甲酸十八烷基酯钠和金属皂类作为油包水型乳化剂的应用; 以及 USP4, 024, 097, 它公开了包含油溶性链烷醇酰胺, 例如 Witco 化学公司市售的 Witcamide^R 511, 和一种或多种选自下述乳化剂的辅助乳化剂表面活性剂体系的应用, 所述乳化剂是: 未酯化的二链烷醇脂肪酰胺、脂肪叔胺的季铵盐、脂肪叔胺的盐、脂肪酸的碱金属盐以及硫酸或磺酸的烷基或烷基芳基酯。

USP4, 672, 090 和 USP4, 772, 659 公开了一种表面活性剂体系, 它包含 25% 至 85% (重量) 的油溶性链烷醇酰胺; 5% 至 35% (重量) 的脱水山梨糖醇酯的聚氧乙烯衍生物; 和 0 至 50% (重量) 的脱水山梨糖醇单油酸酯。此外, 也可以将其它表面活性剂如脱水山梨糖醇单硬脂酸酯与这些主要的表面活性剂结合使用。

乳液聚合物一般如下制备: 先将所述的表面活性体系与所述的疏水相混合。然后, 一般是将所述的单体或单体混合物加到水中制成所需浓度来制备水相。此外, 可将螯合剂, 例如 EDTA 的钠盐加到水溶液中, 并且根据所用的单体或单体混合物可将水相的 pH 值调至大约 3.0-10.0。然后将含单体的水相加到含有疏水液体和表面活性剂体系的混合物中。所述的表面活性剂体系能够将含待聚合的单体或单体混合物的水相乳化到疏水相中。然后在产生游离基的催化剂存在下进行聚合, 反应混合物的温度一般保持在大约 5°C 至大约 100°C 之间, 优选在大约 20°C 至大约 50°C 之间, 以产生油包水型乳液聚合物。可以使用任何类型的游离基引发剂, 包括, 例如, 过硫酸盐和

偶氮引发剂。也可用高能照射来引发聚合反应。

下述专利提供了与生产乳液聚合物有关的进一步的背景。

USP3, 041, 318 公开了将由含 $\text{CH}_2 = \text{C}$ 基团的化合物制备的聚合物的水分散液乳化成油包水型乳液，然后从中沉淀分散颗粒状的聚合物的方法。

USP3, 284, 393 公开了一种油包水型乳液聚合方法，其中包括使水溶性单体在油相中乳化，并在其中聚合，从而产生聚合胶乳，然后将其与反应介质分离。

USP3, 624, 019 (作为 B1 Re 28, 474 再颁和复审) 和 US3, 734, 873 (作为 B1 Re 28, 576 再颁和复审) 公开了用各种表面活性剂，特别是低 HLB 表面活性剂作为乳化剂来制备乙烯基加成聚合物的油包水型乳液的方法。通过搅拌作用将聚合物分散成乳液。这样，用机械能将粉末状或“团块样的附聚物”状的聚合物粉碎并分散到油相中。在说明书第 3 栏，所述文献声明：“本发明企图使用含 5 - 75% (重量) 的聚合物的乳液，优选的是具有 10 - 45% (重量) 的聚合物浓度的乳液。在一些情况下，由于其中存在的聚合物的本性和量，起始乳液转化成了悬浮液。”虽然叙述了纯理论聚合物浓度高达 75%，但在实施例 1 中其活性范围仅为 23 - 37%。

USP3, 826, 771 公开了“高固体含量”的油包水型乳液，按乳液重量计算，这些乳液的聚合物浓度在大约 20% 至 50% (重量) 之间。该文献公开了，USP 3, 041, 318 的方法不能用来制备含 20% 至 50% (重量) 的分子量超过 1, 000, 000 的乙烯基加成聚合物的乳液，这是因为不能制备含足够高浓度的聚合物的水溶液。

USP3, 888, 945 公开了用其沸蒸馏法从聚合物的水溶液在非极性悬浮介质中的悬浮液中除去水的方法。

USP3, 997, 492 公开了稳定的油包水型乳液聚合物，其聚合物浓度为乳液的 10 - 50%。

USP4, 021, 399 公开了一种在保持水 - 油相比率基本上等于起始胶乳的水 - 油相比率的同时通过真空蒸馏来浓缩油包水型乳液聚

合物的方法。虽然，该文献 1 声明了该方法可用于制备含高达 70% (重量) 的聚合物的乳液，但其实施例仅限制到 $\leq 48\%$ 活性聚合物。

USP4, 035, 317 公开了一种从油包水型乳液制备自由流动的固体聚合物颗粒的方法。用热气流进行干燥。

USP4, 052, 353 公开了经蒸发来处理油包水型乳液以降低其水含量并产生对凝聚或凝集稳定的聚合物的方法。没有公开或建议使用降膜式蒸发器。

USP4, 035, 347 公开了一种用薄膜干燥技术从油包水型乳液制备基本上是干的聚合物的方法。

USP4, 528, 321 公开了蒸馏分散液除去水和其它挥发性组分的方法。公开的理论聚合物浓度高达 85% (重量)。然而，没有给出说明大于 57% 聚合物浓度的实施例。

UKP1, 482, 515 公开了理论上含高达 63% 活性聚合物的油包水型乳液。

USP4, 506, 062 公开了一种反相悬浮聚合方法和用共沸蒸馏制备理论上含高达 70% 聚合物固体的聚合物在油中的分散液的方法。在各种实施例中，对较早的实施例的聚合物分散液进行离心来确定粒度范围和颗粒形状。离心机被用于一般的浓集试验中；然而，该文献没有公开用离心机来浓缩乳液。相信该方法会降低分子量和溶解性能。

USP 5, 155, 156 公开了一种方法，其中包括蒸发含水和乳化剂的聚合物胶乳中的水，接着通过过滤或离心将干燥的聚合物与乳化剂分离，经过几个洗涤步骤，并将聚合物重新分散到第二种油中。干燥后聚合物的水含量是“最优选为大约 3% 至 8%”，而该文献没有公开使用降膜式蒸发法使聚合物乳液脱水。虽然要求保护 85% 活性聚合物组合物，但在实施例中得到的最大固体浓度仅为 68%。

总之，本发明人认为，上面讨论的参考文献是对乳液聚合技术的综述，并且，它们单独地或结合起来都没公开或间接地建议本发明。虽然其中一些参考文献以纯理论性术语提出了含超过 70% 活性聚

合物的乳液, 但这样浓度的稳定乳液是根本买不到的。这一点可以得到上述文献中实施例的证明, 所述实施例仅表明了怎样制备含低于大约 70% 活性聚合物的乳液聚合物。

市售的乳液聚合物组合物含的绝大部分是水, 活性组分很少。例如, USP4, 035, 317 声明, “然而, 仍然存在两个问题, 第一乳液的运输成本明显高于聚合物本身的运输成本。这是因为乳液平均仅仅含有大约 25 - 30% 聚合物, 所运输的物质的 70 - 75% 是无用的油和水。第二, 当暴露于它们冰点以下的温度时, 乳液可能存在稳定性问题。”

含超过大约 60% 固体的水溶性聚合物通常仅以干燥形式或凝胶形式出售。干聚合物一般通过干燥常规的溶液聚合物来制备, 而凝胶只不过是高粘度聚合物溶液, 它们不能作为液体来运输。它们一般是粘附的、有韧性的、似橡胶的物质, 当放在平面上时, 它们可保持其形状。凝胶一般不以凝胶形式使用, 而是作为聚合物的稀溶液使用。稀释方法通常涉及机械步骤, 这些步骤降低了聚合物的某些性质例如分子量。

为了获得具有高分子量和良好的水溶解性的聚合物, 在聚合反应期间必需防止交联反应达到可能的程度。为此, 要求在较温和的条件下制备聚合物, 例如, 用较低的单体浓度进行聚合反应。

不幸的是, 使用低单体浓度的水溶液聚合技术要求, 对所生成的溶液聚合物进行干燥, 以制备粉末状聚合物, 这样便增加了生产成本并降低了聚合物的性能如分子量和溶解性。

虽然工业上一直需求含有超过 70% 活性聚合物的稳定的、高分子量的、可溶的、易于操作的聚合物运送系统, 但是由于本领域中不能有效地将液体聚合物组合物浓缩成具有高聚合物含量的稳定形式而基本上不降解所产生的高固体含量聚合物, 所以一直未能满足该需求。

此外, 虽然干聚合物提供了高活性, 但仍然存在操作和降解 (make-down) 问题。本发明的聚合物组合物的主要优点在于, 在保持了乳液聚合技术其他优点, 例如制备出以易流动的、稳定的液体形式的高分子量的水溶性聚合物的同时, 还可以得到与乳液和溶液聚

合物相差不多的干聚合物的经济优点。本发明发展了聚合物制备和运送的技术,现在可以得到含超过大约 60%,优选超过 70% 活性聚合物的稳定的、易流动的、高分子量的、水溶性的聚合物组合物。

还值得注意的是,据本发明人所知,没有先有技术文献公开或建议: 1) 用降膜式蒸发法来使乳液聚合物脱水,特别是脱水达到,按总组合物重量计算,水含量小于 3%; 2) 用诸如离心机之类的分离器进一步将经降膜式蒸发器产生的脱水聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物浓缩成高固体含量的最终使用产品。这进一步支持本发明的新颖性,本发明涉及应用降膜式蒸发和附加步骤来使起始的油包水型乳液、分散液或悬浮液脱水并浓缩,从而产生含有少于大约 5%,优选为少于大约 3% 水和多于 60%,优选为多于 70% 聚合物固体的非水聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物。

图 1 为说明本发明的制备非水的、高固体含量的、稳定的、易流动的聚合物乳液/悬浮液的方法的流程图。

概括地讲,本发明涉及非水聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物以及通过应用降膜式蒸发法和附加分离步骤诸如离心、过滤或蒸发使油包水型聚合物组合物脱水和浓缩来制备所述组合物的方法。所产生的聚合物组合物,按总组合物重量计算,含有少于 5%,优选为少于 3%,更优选地为少于 2% 的水和多于 60%,优选为多于 70% 的聚合物固体,它们是基本上非水的、易流动的、稳定的、高固体含量的阳离子型、阴离子型、非离子型或两性离子型的聚合物乳液或悬浮液。

常规市售的水溶性聚合物在连续油相中的乳液或悬浮液一般仅含有最多大约 30-50% (重量) 的聚合物固体。这意味着这种乳液的 50-70% (重量) 或更多是非活性的。然而,由于方便,使得这样的组合物可广泛地用于工业上。

本发明人已经发现,降膜式蒸发器,优选地是当将其与用于除去疏水液体的一个或多个分离步骤如过滤、蒸发或离心步骤结合使用时,极其适用于从油包水型聚合物中除去水。因为降膜式蒸发器可有效地从这样的组合物中除去水而不使其中所含的聚合物受到热损

害，所述降膜式蒸发法可以制备稳定的、高固体含量的聚合物组合物，这些组合物基本上是非水的，一般保留了起始乳液的分子量和溶解性优点。

理想的是，在本发明的脱水/浓缩方法中，应用，按总的悬浮液或乳液重量计算，具有低于约 25%，优选为大约 1% 至大约 15% 的聚合物浓度的油包水型聚合物悬浮液、分散液或乳液作为起始物。如果待脱水和浓缩的组合物的聚合物浓度超过大约 25%，蒸发器结垢会引起麻烦。在这样的情况下，推荐进行稀释，最好是用合适的疏水液体稀释到低于大约 25% 的聚合物浓度。然后使含少于大约 25% 聚合物固体的油包水型聚合物组合物在降膜式蒸发器中脱水，其中组合物的水含量，按总组合物重量计算，被降至大约 5% 或更少，优选为 3% 或更少，更优选地是在大约 0.1% 至大约 2.5% 之间，最优选是在大约 0.1% 至大约 1.5% 之间，接着通过一个或多个用于除去疏水液体的分离步骤，诸如离心、蒸发和/或过滤步骤进行浓缩。优选的是进行离心分离。此外，最好是加入立体稳定剂来降低浓缩后的组合物的浓集和/或分离的可能性。

由于，认为降膜式蒸发器可以最大限度地减小被脱水的聚合物组合物的热损害，所以用降膜式蒸发器来进行本发明方法的脱水步骤。因为聚合物是热敏的，这样可以保留起始乳液的分子量和溶解性能。在降膜式蒸发器中，起始乳液被暴露于高温一段较短的时间，优选但并不必须在真空下。这样可以使得降膜式蒸发器快速地蒸掉起始聚合物组合物中的水，而不会使聚合物发生热降解或显著地影响起始乳液的稳定性。

脱水后，用第二分离方法诸如过滤、蒸发或离心方法处理蒸发器浓缩物以除去其它疏水液体。优选的是，将蒸发器浓缩物进行离心，以产生含有超过大约 60%，优选为超过大约 70% 的聚合物固体和少于大约 5%，优选的少于大约 3%，更优选的是少于大约 2% 的水的、基本上是聚合物和乳化剂在油中组合物。可任意选择将得自离心器的残液送到第二分离装置，诸如离心机中，以捕集别外的聚合物固体，并将第二离心机中的富集油的残液流进行循环。最后，可以将离

心步骤产生的聚合物和乳化表面活性剂在油中的组合物用稳定剂诸如立体稳定剂进行稳定化以防浓集或分离。

本发明的方法被设计用来大大增加一般市售乳液，悬浮液或分散液的聚合物浓度，而不损害聚合物的性能。这意味着，就活性而言，必须处理的物料的体积被大大减小，这又使得本发明的聚合物组合物在许多由于过分的储存要求而使一般的乳液不适合的应用，诸如离岸钻井油田平台应用中具有价值。此外，由于本发明组合物的较高的分子量、改进的性能以及相差不多的储存空间要求，它们可有效地与干聚合物相竞争。也相信，由于物料的低水分含量，本发明的产品就方便性、稳定性、浓集性，油分离性以及储存期间对形成凝胶的降低的敏感性方面而言，提供了优于一般乳液的优点。

从其最广的意义来讲，本发明涉及含有少于大约 5%，优选为少于大约 3% (重量) 的水和多于 60%，优选为多于大约 70% 的聚合物固体的、非水的、高固体含量的聚合物组合物，以及通过应用降膜式蒸发和一个或多个分离步骤，优选的是离心步骤，使起始油包水聚合物乳液或悬浮液脱水和浓缩来制备所述组合物的方法。

形成的组合物可以是乳液、悬浮液或分散液，它们是稳定的，易流动的组合物，基本上是非水的，含有超过 60% 的聚合物固体和少于大约 5% 的水，优选为超过 70% 聚合物和少于大约 3% 的水。更优选的是，这些组合物含有少于 2% 的水。

此外，本发明涉及一种除去包含水溶性聚合物、一种或多种乳化表面活性剂、水和疏水液体的油包水型聚合物组合物中的水和增加其中的聚合物浓度的方法，该方法包括：a) 通过蒸发步骤使所述的组合物脱水以形成聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物，和 b) 对所述的聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物进行离心、蒸发或过滤以从中除去一部分疏水液体，从而产生，按总的组合物重量计算，含少于大约 5%，优选为少于大约 3%，更优选为少于大约 2% (重量) 的水的浓缩的聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物。这些浓缩的聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物一般含有超过大约 60%，优选为超过大约 70% 的聚合物固体。优选地，作为步骤

c), 向浓缩的聚合物组合物中加入有效时的立体稳定剂, 以改进其稳定特性。

本发明还涉及, 按总的组合物重量计算, 含有少于大约 5%, 优选为少于大约 3% 的水和多于大约 60% 的聚合物固体的水溶性聚合物/疏水液体/乳化表面活性剂组合物或悬浮液。更优选的是, 这些组合物, 按总的组合物重量计算, 含有少于大约 2% 的水和多于大约 70% 的聚合物。

此外, 本发明涉及一种浓缩起始油包水型聚合物组合物的方法, 其中所述的组合物包含: 1) 按总的组合物重量计算, 大约 25% 至大约 95% 的水相, 该水相, 按(1) 的重量计算, 包含大约 10% 至大约 60% 的水溶性聚合物, 余量为水; 2) 按总的组合物重量计算, 大约 0.5% 至大约 20% 的至少一种乳化表面活性剂; 和 3) 按总的组合物重量计算, 大约 25% 至大约 95% 的疏水液体, 所述方法包括: a) 用蒸发器, 优选为降膜式蒸发器, 使所述组合物脱水, 以产生聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物, 该组合物基本上不含水, 即, 它含有少于大约 5%, 优选为少于 3%, 更优选为含大约 0.1% 至大约 2.5%, 最优选为含大约 0.1% 至大约 1.5% 的水; b) 对所述的聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物进行离心, 以便从中除去一部分所述的疏水液体, 从而产生浓缩的聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物和离心机残液, 其中所述的浓缩的聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物含有少于大约 5%, 优选为少于大约 3%, 更优选为少于大约 2% 的水; 大于大约 60%, 更优选为大于大约 70% 的聚合物; 以及大约 0.1% 至大约 10% 乳化表面活性剂; c) 任意选择地在第二分离装置如离心机、过滤器或蒸发器, 优选为离心机中处理所述离心机残液, 从而产生第二浓缩的聚合物组合物和第二残液流; d) 任意选择地将来自所述第二分离装置的所述第二浓缩的聚合物组合物与所述的浓缩的聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物混合, 并循环或除去所述的第二残液流; 以及 e) 任意选择地将有效量的立体稳定剂加到所得的浓缩组合物中。

在该方法中, 蒸发器优选为降膜式蒸发器, 更优选为薄膜蒸发

器, b) 中的离心机优选的是沉降式离心机, 而 c) 中的离心机优选的是部分喷射盘式离心机。此外, 如果, 按总的组合物重量计算, 起始的油包水型聚合物组合物的聚合物浓度超过大约25%, 那么最好用合适的疏水液体油稀释起始组合物以将聚合物浓度降到, 按总的组合物重量计算, 低于大约25%, 优选的降到大约1%至大约15%(重量)之间。本发明也要求保护该方法制备的组合物。

本发明进一步涉及从油包水型聚合物组合物中除去水的方法, 其中包括将所述组合物通过降膜式蒸发器。因此, 本发明涉及用降膜式蒸发器使起始油包水型聚合物乳液、分散液或悬浮液脱水的方法以及所产生的脱水产物。优选的起始油包水型聚合物乳液、分散液或悬浮液, 按起始乳液、分散液或悬浮液的总重计算, 含有少于25%的聚合物。在起始聚合物浓度较高的情况下, 优选的是疏水油稀释步骤。薄膜蒸发器是最优选类型的降膜式蒸发器。降膜式蒸发器生产的产物优选为含有少于大约3%, 更优选的为含大约0.1%至大约2.5%, 最优选的含大约0.1%至大约1.5%的水。

本发明还涉及通过从其中除去疏水液来浓缩脱水聚合物组合物的方法, 该方法包括处理脱水聚合物组合物(例如, 乳液, 分散液或悬浮液), 特别是由降膜式蒸发器生产的脱水组合物, 在至少一种浓缩设备中例如, 离心机, 蒸发器或过滤器, 优选的是离心器和更优选的是沉降式离心机, 生产浓缩聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物。所得组合物也构成本发明的组成部分。优选的是所得的组合物含有大于约60%, 更好是大于约70%的聚合物固体和小于约5%, 更好是小于约3%和最好是小于约2%的水。发明人发现沉降式离心机特别适宜于浓缩脱水乳液。

本发明还进一步涉及使用第二分离设备, 例如过滤器, 蒸发器或离心机, 最好是离心机, 浓缩应用第一离心机浓缩聚合物乳液或悬浮液后所得的第一离心器的残液, 以便收集另外的聚合物和将油循环。一种部分喷射盘式离心机被优选应用。

发明人相信, 任何类型的油包水型聚合物组合物都可用本发明的方法浓缩。这里所说的“油包水型聚合物组合物”事实上包括任何

油包水型乳液, 分散液或悬浮液, 它们都含有由一种或多种烯属不饱和单体制得的水溶性聚合物, 其中, 该聚合物是由在疏水液体作连续相的体系中的一种或多种表面活性剂分散, 乳化或悬浮的水相的一部分, 其中的聚合物包括小于约 60% (重量) 的组合物。

这里讨论的油包水型聚合物组合物可以包括由一种或多种烯属不饱和单体制得的任何类型的水溶性聚合物。因此这些聚合物可以是非离子的, 阳离子的, 阴离子的或两性的。本发明一般适用于, 例如, 非离子的和阴离子的烯属不饱和聚合物的水溶性乳液或悬浮液。这些烯属不饱和聚合物由, 特别是 N-乙烯基吡咯烷酮, N-乙烯基甲酰胺, 乙氧基化丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯例如甲基丙烯酸羟乙酯 (HEM) 和 HEM 的 5, 10 和 20 摩尔乙氧基化物, 丙烯酰胺, 甲基丙烯酰胺, N, N-二甲基丙烯酰胺, N-异丙基丙烯酰胺, N-叔丁基丙烯酰胺, 丙烯酸, α -卤代丙烯酸, 马来酸或马来酸酐, 衣康酸, 乙烯基乙酸, 烯丙基乙酸, 甲基丙烯酸, 丙烯腈, 乙烯基磺酸, 烯丙基磺酸, 乙烯基膦酸, 乙酸乙烯酯, 2-丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸 (AMPSA), 2-甲基丙烯酰氨基-2-甲基丙磺酸 (methAMPSA), 苯乙烯磺酸, 丙烯酸羟基烷基酯类, β -羟乙基丙烯酸, (甲基) 丙烯酸 β -磺基烷基酯类, 甲基丙烯酸磺基烷基酯类, 烯丙氧基-2-羟基丙磺酸, 和甲基丙烯酰氨基羟基丙磺酸, 独立一种或几种相结合, 以反这样的聚合物的盐。

本发明的聚合物也可以是阳离子的, 例如由氯化二甲基二烯丙基铵 (DMDAAC), 氯化二乙基二烯丙基铵 (DEDAAC), 溴化二甲基二烯丙基铵 (DMDAAB), 溴化二乙基二烯丙基铵 (DMDAAB), 氯化甲基丙烯酰基-氧乙基三甲基铵 (METAC), 氯化丙烯酰基-氧乙基三甲基铵 (AETAC), 硫酸单甲酯甲基丙烯酰基-氧乙基三甲基铵盐 (METAMS), 甲磺酸的丙烯酰基-氧乙基三甲基铵盐 (AETAMS), 氯化甲基丙烯酰氨基丙基三甲基铵 (MAPTAC), 丙烯酸二甲氨基乙酯, 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯, 二甲氨基丙基甲基丙烯酰胺等单独一种或几种给合制备的聚合物, 和由上面列举的阳离子单体与非离子单体例如上面列举的任何非离子单体, 特别是丙烯酰

胺, 甲基丙烯酰胺或 N, N - 二甲基丙烯酰胺聚合制备的聚合物。

任何两性聚合物均可用于本发明的组合物, 包括但不限于由上面列举有一种或多种阴离子单体与上面列举的一种或多种阳离子单体聚合制备的聚合物, 特别是由丙烯酸, 甲基丙烯酸和/或 AMPSA 或 methAMPSA 和 DMDAAC, AETAC, MATAC, METAMS, 和/或 MAPTAC 制备的聚合物。任选选择地, 可以包括非离子单体。

甜菜碱聚合物可由 N (3 - 磺丙基) - N - 甲基丙烯酰基氧乙基 - N, N - 二甲基铵甜菜碱, 单独或各种非离子单体给合来制备。

一般地, 在本发明的油包水型聚合物组合物中的阴离子的, 非离子的, 阳离子的或两性的聚合物, 以粘度测定测得的分子量大于约 100000, 优选的分子量范围是约 500, 000 - 50, 000, 000。

本发明的方法包括, 起始聚合物乳液或悬浮液浓缩至大于约 60% 聚合物固体, 最好是大于约 70% 聚合物固体。所得聚合物组合物是稳定的, 可倾注的形式, 和一般来说, 本发明的方法实际上不改变起始乳液态的聚合物的性质, 特别是这些聚合物的分子量或溶解特性。

本发明的方法生产的组合物是新的聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物, 按总的组合物重量计算, 它含有小于约 5%, 较好是小于约 3% 和更好是小于约 2% 的水。这些组合物还含有: a) 至少约 60% (重量), 更好是至少约 70% (重量) 的水溶性聚合物; b) 约 10 - 35% (重量) 疏水液体; c) 至少约 0.1% (重量) 的至少一种乳化表面活性剂; 和任意选择的 d) 有效量的立体稳定剂, 全部百分比都是按总的组合物重量计算。

更优选的本发明的非水组合物还包括: a) 约 70 - 85% 水溶性聚合物; b) 约 10 - 25% 疏水液; c) 约 0.1 - 10% 的至少一种稳定聚合物的乳化表面活性剂; 和 d) 任意选择的有效量的立体稳定剂。一般也存在惰性物质。

为了制备本发明的组合物, 将可以是聚合物乳液, 分散液或悬浮液的“起始组合物”, 包括最初重量浓度的水, 最初重量浓度的疏水液体, 最初重量浓度的至少一种乳化表面活性剂, 和最初重量浓度的水

溶性聚合物,通过如下方法脱水和浓缩,此法包括 a). 如果最初聚合物重量浓度超过该油包水型聚合物组合物的约 25% 的话,可用适当的疏水液体稀释起始乳液,以便得到聚合物重量浓度为约 0.1 - 25%,较好是约 1 - 15% (按组合物重量计算) 的油包水型组合物; b) 通过从步骤 a) 的油包水型聚合物组合物蒸发水,最好是通过降膜式蒸发,使步骤 a) 的组合物脱水,从而降低水的最初重量浓度到小于约 5%, 小于约 3% 为好, 约为 0.1 - 2.5% 更好, 最好是约 0.1 - 1.5%, 和得到一种蒸发浓缩物; 和 c) 通过例如过滤, 蒸发或离心, 优选为离心, 从该蒸发浓缩物中除去部分疏水液体, 从而得到一种浓缩组合物, 它实际上是水溶性聚合物和乳化表面活性剂在疏水液体中的悬浮液, 分散液或乳液, 和残油, 优选的是离心残油。残油可任意选择地在第二分离装置如过滤器, 离心机或蒸发器, 优选离心机中处理, 以收集另外的聚合物固体和回收另外的疏水液体。

准备浓缩的含有由一种或多种烯属不饱和水溶性单体制得的水溶性聚合物的油包水型聚合物组合物, 一般不应含有转化的表面活性剂, 因为转化的表面活性剂阻止在蒸发步骤的有效脱水, 特别是通过降膜式蒸发。除了这一限制之外, 相信事实上任何油包水型聚合物组合物都可以浓缩。例如, 可以使用市售的各种油包水型乳液聚合物悬浮液或乳液。作为市售的油包水型聚合物组合物的例子, 可以提出的是 Calgon 公司提供的 Pol-E-Z[®] 和 HYDRAID[®] 乳液聚合物。

如上所指出, 这样的乳液或悬浮液包括一个连续疏水液相, 至少一种乳化表面活性剂和一个含有水和水溶性聚合物的水相。如果起始油包水型聚合物组合物具有, 按该油包水型聚合物组合物总量计算, 大于约 25% 的最初聚合物重量浓度, 那么, 起始乳液或悬浮液最好是用适当的疏水液体稀释, 以便减小最初的聚合物重量浓度到约 25% (重量) 以下, 即减至 0.1 - 25%, 最好是约 1 - 15% (按组合物总重量计算)。这里所用的术语“适当的疏水液体”是指可与要浓缩的油包水型聚合物组合物配伍的任何疏水液体。最好使用在最初乳液或悬浮液中的同样疏水液体。如果, 起始油包水型聚合物组合物含有小

于约 25% 的活性聚合物固体, 那么, 稀释步骤一般是不需要的。

不论使用最初聚合物重量浓度小于约 25% 的起始油包水型聚合物组合物, 还是使用已经用适当疏水液体稀释油包水型聚合物组合物至聚合物浓度小于约 25%, 本发明的方法优选要求用降膜式蒸发器脱水以便从具有聚合物重量浓度小于约 25% 的起始油包水型聚合物组合物中除去水, 从而降低水的最初重量浓度至少于约 5%, 小于约 3% 为好, 降至约 0.1 - 2.5% 更好, 降至 0.1 - 1.5% 最好, 和得到一种蒸发器浓缩液。

将被浓缩的乳液, 分散液或悬浮液在降膜式蒸发器中, 置于高温下, 最好是真空下, 这样可使水迅速蒸出。由于停留时间一般是比较短, 所以被处理的聚合物不会遭受任何实质程度的热损害。所产生的蒸发器浓缩液从蒸发器出来的温度一般高于约 200°F, 这意味在紧接处理之前最好先进行冷却。常规的热交换技术可用于冷却该蒸发器浓缩液, 最好是冷却至低于约 150°F。

优选类型的降膜式蒸发器是薄膜蒸发器。薄膜蒸发器具有处理热敏和时温敏感物质的独特能力。在典型的薄膜蒸发器中, 起始的聚合物乳液或悬浮液在热区域上方进入装置, 此装置最好是但不必须是在真空下操作, 并通过固定间隙转子叶片进行分布。当乳液流下蒸发器壁时, 一般在叶片的前沿形成一个滚动的凸起或弧形端面。施在流体上的湍动和混合作用相信可导致高温和质量传递速度但不会局部过热。脱水流体从装置底部出来, 而少量挥发的油, 夹带的乳液, 和水蒸汽则从顶部出来。

在优选的冷却步骤后, 蒸发器浓缩液优选进入离心机。虽然, 从理论上讲, 任何类型的离心机都可用于进一步浓缩该蒸发器浓缩液, 但是对于此操作来说, 沉降式离心机是优选的。

沉降式离心器的特征在于圆筒 - 圆锥式转筒。转筒的高旋转速度产生离心力, 使得送入装置的组合物中的聚合物固体被抛出并贴在圆筒壁上, 形成一个圆环。一个螺旋输送机装在圆筒的内侧, 在其外沿与圆筒的内壁之间有一小的间隙。该输送机以此圆筒稍低或稍高的速度旋转。速度差, 即所说的差速, 使得分离的固体被输送到机

器的锥端, 并在那里放出。较轻的液相从机器相反端的出口溢出。

离心机应具有产生相当于约 500 - 10000 倍重力, 最好为约 1000 - 6000 倍重力的离心力的能力。离心作用使得较大, 较重的聚合物固体离心淤出, 从而得到浓缩的聚合物和油包乳化表面活性剂的组合物, 它含有大于约 60% 的聚合物固体, 最好是大于约 70% 的聚合物固体, 而实际上不含水。离心所得的主要流出液是粘稠的、可倾注的聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物, 其粘度大约为 300cps - 25000cps。这些组合物一般含少于 3% 的水, 最好少于 2% 的水(按组合物总重量计算)。

因此, 这些组合物被称之为非水、高固体含量聚合物组合物。这里所用的术语“非水”是指含水量少于 5% 的聚合物组合物。另外, 所得的离心残液可以通过例如过滤器, 蒸发器或另一个离心器等浓缩装置进一步浓缩, 而优选的是第二离心机, 此外, 我们相信, 任何类型的离心都可用于浓缩来自第一离心器的残液。然而, 已经发现盘式离心机, 特别是部分喷射盘式离心机最适合此种第二次离心分离。第一离心器的残油一般含有少于约 5% (重) 的聚合物固体。此液流可通过盘式离心机浓缩成含大于约 25% 聚合物固体的聚合物/疏水液体组合物。然后, 来自第二离心机的主要流出物与来自第一离心机的主要流出物混合得到最后的脱水、浓缩聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物, 它具大于约 60% (重) 的聚合物固体, 最好是大于约 70% (重) 的聚合物固体。来自第二离心器的富油残液, 可以再循环以提高该浓缩方法的总效率。

通过一次或多次离心步骤除去部分疏水流体后, 最好是加入稳定剂。在理论上, 通过降低其浓集或分离倾向而使该浓缩聚合物和乳化油包表面活性剂组合物稳定的任何化合物都可使用。已发现甲基丙烯酸十二烷基酯/甲基丙烯酸共聚物是特别有效的非水油包聚合物悬浮液稳定剂。例如, 业已发现, 99.5/0.5 重/重的甲基丙烯酸十二烷基酯/甲基丙烯酸聚合物, 其分子量范围约为 10,000 至 5000,000 是有用的稳定剂。按被稳定的浓缩组合物的重量计算, 应使用的稳定剂的有效量优选为至少约 0.1ppm。这类稳定剂由常规的溶液聚

合技术制备(参见, 例如 U. S. P. No4, 833, 198)。

图 1 为发明人认为是说明本发明最佳方案的流程图。图中, 将含有大于约 25% (重) 聚合物固体, 约 45% (重) 水, 约 25% (重) 油和余量的惰性物质(即, 表面活性剂, 螯合剂等)的起始乳液聚合物贮存于起始乳液贮罐 1 中。来自罐 1 的流出物经管线 3 流入蒸发器 4。在流程中, 起始聚合物乳液用来自稀释剂罐 2 并流经管线 5 的适当疏水液体稀释。疏水液体最好是在制备起始乳液中所用的同样的疏水液体, 来第二离心步骤的循环油, 或其合并物。稀释步骤得到含约 10% (重) 聚合物, 约 18% (重) 水, 约 70% (重) 油, 和余量的惰性物质的稀释的油包水型聚合物组合物。串联混合设备可用于促进稀释剂和起始聚合物乳液的充分混合。

蒸发器 4 是降膜式蒸发器, 最好是薄膜蒸发器, 它通过热油或水蒸汽加热。热油或水蒸汽从管线 6 进入蒸发器和从管线 7 流出蒸发器。蒸发器 4 最好在真空下操作, 以便闪蒸和除去足够量的水, 得到含水量较好是少于约 3% (重), 更好是约 0.1 - 1.5% (重) 的蒸发器浓缩液。蒸发器浓缩液通过管线 8, 一般大于约 220°F 的温度下流出蒸发器。在蒸发器中的接触时间一般约为 5 秒种。该蒸发器浓缩物优选流入蒸发器浓缩液贮罐 9。蒸发步骤也产生冷凝剂进料流 10, 它一般含有大于约 80% (重) 水, 约 0.5 - 10% (重) 油和少于约 1% 的惰性物质。冷凝剂进料流 10 在热交换器 11 中冷却, 它最好是用通过管线 12 的冷水从冷凝剂进料流中除热。冷却后的冷凝剂收集于冷凝剂贮罐 13 中。来自蒸发器浓缩液贮罐 9 的蒸发器浓缩液流经热交换器 14 进入离心机 15。最好选用沉降式离心机。在热交换器 14 中, 水通过管线 16 用作冷却介质。这样, 蒸发器浓缩液最好于小于约 120°F 的温度下流出热交换器 14 再进入离心机 15, 其中含有约 10 - 15% 聚合物固体, 少于约 3.0% 的水, 约 80 - 90% 的油和余量的惰性物质。该离心机通过从蒸发器浓缩液中除去部分油来浓缩该离心机浓缩液。实际上是聚合物和油包乳化表面活性剂组合物的浓缩组合物从管线 17 流出该离心机。来自离心机 15 的此流出物优选含大于约 70% (重) 的聚合物固体, 少于约 2% (重) 的水, 约 8 - 12% (重) 的油

和余量的惰性物质。惰性物质在很大程度上包括原乳液的表面活性剂体系。离心机 15 还产生离心残液流, 它通过管线 18 流入残油贮罐 19。来自离心机 15 的残液一般含有少于约 5% 的聚合物, 和大于约 90% 的油。该残液优选通过管线 20 供给离心机 21, 该离心机优选的是部分喷射盘式离心机。离心机 21 产生的浓缩液, 它一般含有大于约 25% (重) 的聚合物, 少于约 1% (重) 的水, 约 50-60% (重) 的油和余量的惰性物质。此浓缩液流经管线 22, 再汇合管线 17 (离心机 15 的浓缩液管线), 形成浓缩的油包聚合物型组合物, 它优选含有大于约 70% 的聚合物固体, 少于约 2% 的水, 约 15-25% 的油, 和约 5-10% 的惰性物质。此浓缩的油包聚合物型组合物流经管线 23 到产品贮罐 24。来自产品贮罐 24 的浓缩油包聚合物型组合物流过管线 25, 在那里来自稳定剂贮罐 26 的稳定剂经管线 27 加入。按正在处理的离心机浓缩液重量计算, 优选加入约 1.0-2.5% 的稳定剂 (按活性组分计算)。另外, 按浓缩聚合物组合物重量计算, 约 0.1-0.5% 的转化表面活性剂可以从贮罐 28 经管线 29 加入管线 30, 该浓缩的、稳定的组合物即流过静态混合器 31, 再经管线 33 进入成品贮罐 32。

部分叶射盘式离心机 21 也生产残液流, 该残液流一般含有少于约 1% (重) 的聚合物, 少于约 0.1% (重) 的水, 约 95-99.5% (重) 的油和余量的惰性物质。该残液经管线 34 流入油贮罐 35。离心机 21 的残油从贮罐 35 排出或循环回流程, 例如经泵 36 送入稀释剂罐 2。

发明人相信, 本发明的方法实际上可适用于在水相中包含水溶性聚合物的任何组合物, 而水相是分散于连续的疏水液相中。然而, 最好是要浓缩的油包水型聚合物组合物不应含有转化表面活性剂, 因为, 转化表面活性剂倾向于干扰脱水效率。

本发明还涉及由本发明的方法生产的组合物, 涉及用降膜式蒸发器, 特别是薄膜蒸发器生产的脱水乳液聚合物组合物, 和涉及应用一次或多次离心步骤, 经过分离其疏水液体来浓缩脱水乳液或悬浮液, 所得到的乳液聚合物组合物。

实施例

以下实施例用以进一步说明本发明，但不能以任何方式解释为对本发明的限制。

实施例 1 薄膜蒸发器

含有 25.45% 的 90/10 mole% 丙烯酰胺/AETAC 聚合物的起始聚合物乳液（可从 Calgon 公司购得）用 Kensol 60 稀释制备一种含有以下组分的稀释的油包水乳液：

	% (重量)
聚合物	10.42
水	18.2
油	69.80
乳化表面活性剂体系	<u>1.66</u>
总计	100.00

用空气动力隔膜泵将该稀释的起始乳液泵入原料罐。

开动螺旋式热交换器 04-020 薄膜蒸发器的转子，用热油将蒸发器加热到操作温度 (120-130°C) 并开动装置的真空泵。蒸发器的操作压力是 13-15 托。

然后，将上述稀释的乳液通入蒸发器直至稳态操作确立。

根据在稳态条件下薄膜蒸发器的操作，按 100 磅稀释进料计算，得到如下质量平衡。

	起始乳液	蒸发器浓缩液	蒸汽排放
% 聚合物	10.42	13.15	0.00
% 水	18.12	0.30	84.98
% 油	69.81	84.42	14.17
% 惰性物质 *	<u>1.66</u>	<u>2.12</u>	<u>0.85</u>
	100.00	79.20	20.80

* 惰性物质包括各种乳化表面活性剂，焦亚硫酸钠，柠檬酸和乙二胺四乙酸钠盐。

这一实施例说明薄膜蒸发器对起始聚合物乳液的脱水能力。在

上述实施例中产生的蒸发器浓缩液含有 0.3% (重) 的水, 这表明起始乳液中 99.8% 以上的水已被除去。

实施例 II 沉降式离心机

将实施例 I 的蒸发器浓缩液通入 Alfa - Laval/Sharples Model P - 660 沉降式离心机。该离心机具有 3065×重力的离心力。

按 100 磅离心进料计算, 得到如下的物料平衡:

	实施例 I 的 离心机进料	离心机浓缩液	离心机残油
% 聚合物	13.15	78.50	2.59
% 水	0.3	1.81	0.06
% 油	84.42	11.13	96.28
% 惰性物质	<u>2.12</u>	<u>8.56</u>	<u>1.10</u>
	100.00	13.92	86.08

离心步骤得到的聚合物/乳化表面活性剂/疏水液体组合物含有 78.5% 聚合物固体和 1.81% 水。该组合物是可倾注聚合物输送体系, 在聚合物科学领域内是独特的。

实施例 III 加入稳定剂。

将实施例 II 的 98.5% 离心机浓缩液与 1.5 克 65% LMA/MAA 共聚物在一台 Kinex 静态混合器中混合。混合器的出料是一种稳定的可倾注的液体组合物, 它含有 77.3% 的聚合物固体。

	实施例 II 的 离心机进料	65% LMA/MAA 进料	稳定的 聚合物
% 聚合物	78.50	——	77.32
% 水	1.81	——	1.78
% 油	11.13	35	11.49
% 惰性物质	8.56	——	8.43
% LMA/MA	- -	65	0.98

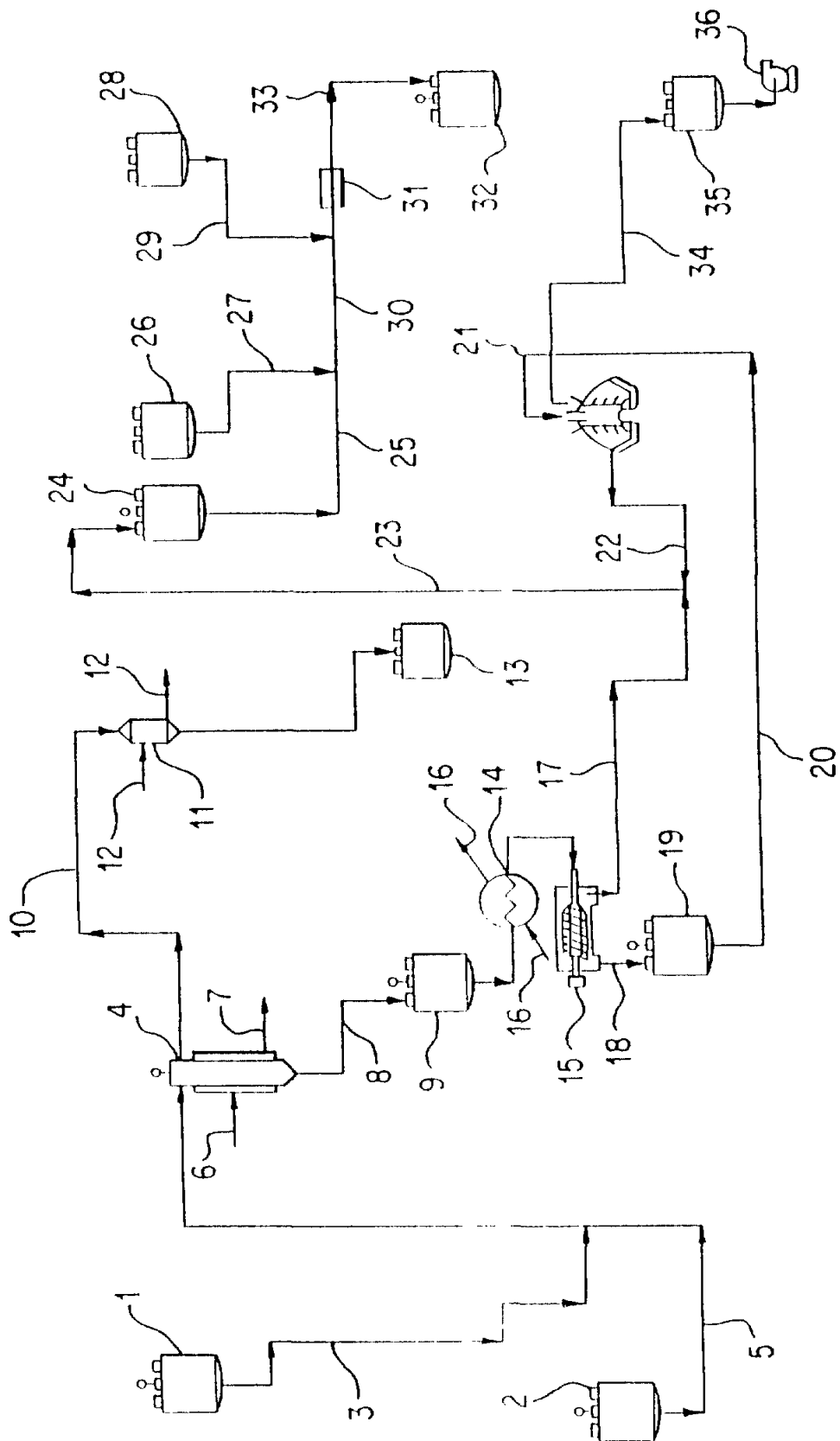


图 1