



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

C

Patentti myönnetty 11 02 1980

Patent meddelat

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** **56539**
UTSÄNNINGSKRAFT 02 1980

Patent meddelat

(45)

	C 08 H 2/32	C 08 H 120/34
(51) Kv.lk./Int.Cl. ^a	C 08 F 20/56	C 08 F 20/06
	C 08 F 112/14	C 08 F 20/14

(21) Patentihakemus — Patentansökan	1523/72
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	31.05.72
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	31.05.72
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	13.01.73
(44) Nähtäväksipanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.10.79
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	12.07.71

USA(US) 161967

(71) Nalco Chemical Company, 180 North Michigan Avenue, Chicago, Illinois, USA(US)

(72) Donald Richard Anderson, Oswego, Illinois, Alvin Joseph Frisque, LaGrange, Illinois, USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Stabiili vesi-öljyssä-emulsio, jota voidaan käyttää vesisysteemien selkeyttämisessä, apuaineena porattaessa liejuista maata, ja kiviöljyn ylivuotoveden sekundääritalteenotossa, ja joka sisältää siihen dispergoituneina vesiliukoisen vinyyliadditiopolymeerin hienojakoisia hiukkasia - Stabil vatten-i-olja-emulsion användbar vid klarning av vattensystem, såsom hjälpmiddel vid borrhning av gyttjig mark, och vid sekundärtillvaratagning av överflödesvatten av bergsolja, och innehållande däri dispergerade finfördelade partiklar av en vattenlöslig vinyladditionspolymer

Tämän keksinnön kohteena on stabiili vesi-öljyssä-emulsio, jota voidaan käyttää vesisysteemien selkeyttämisessä, apuaineena porattaessa liejuista maata, ja kiviöljyn ylivuotoveden sekundääritalteenotossa, ja joka sisältää siihen dispergoituneina vesiliukoisen vinyyliadditiopolymeerin hienojakoisia hiukkasia, jonka polymeerin molekyylipaino on vähintään 1 000 000, ja joka emulsio siihen dispergoituneine hiukkasineen säilyy vähintään kolme viikkoa, jona aikana dispersiotila voidaan palauttaa kevyesti sekoittamalla.

Keksinnön mukaiselle emulsiolle on tunnusomaista, että mainittu emulsio koostuu

A) vesifaasista, jota on noin 75 % emulsion kokonaispainosta, ja jonka muodostaa

1) vesiliukoinen vinyyliadditiopolymeeri, jonka määrä on 20-50 % emulsion kokonaispainosta ja jonka hiukkaskoko on 2-5 μm , ja jona polymeerinä on polyakryyliamidi, polyakryylihapo, akryyliamidin ja akryylihapon sekapolymeeri tai akryyliamidin ja metakryylihapon sekapolymeeri, tai polydimetyyliaminoetyylimetakrylaatti tai polystyreenisulfonaatti, ja

2) vettä, jota on 45-55 % emulsion kokonaispainosta, ja

B) nestemäisestä hiilivedystä, jota on noin 25 % emulsion kokonaispainosta, ja jona on aromaattisten ja alifaattisten hiilivety-yhdisteiden seos, sekä lisäksi

C) vesi-öljyssä-emulgaattorista, jota löytyy vesifaasin ja hiilivetyfaasin rajapinnassa, ja jonka määrä on 0,1-15 % emulsion kokonaispainosta.

On kehitetty erilaisia synteettisiä ja luonnonperäisiä, vesiliukoisia polymeerejä, joilla vesiliuoksissa on erinomaisia sakeuttamis- ja höytälöimisominaisuuksia. Näitä polymeerejä käytetään yhä enenevässä määrin erilaisissa kaupallisissa sovellutuksissa, esim. vesisysteemien selkeyttämisessä, paperinvalmistuksen eri vaiheissa, viemärivereden ja teollisuusjäteveden käsittelyssä, apuaineena porattaessa liejumaata ja kiviöljyn ylivuotoveden sekundääritalteenotossa.

Joskin nämä polymeerit useimmiten ovat kaupallisesti saatavissa jauheina tai hienojakoisina, kiinteinä aineina, niitä yleensä käytetään vesiliuoksina. Käyttö edellyttää kiinteän polymeeriaineksen dispergoimisen veteen. Tämä on aikaavievä vaihe, ja lisäksi polymeeridisersion käyttöön liittyy suuria hankaluuksia.

Amerikkalaisessa patenttijulkaisussa n:o 3 284 393 kuvataan vesi-öljyssä-emulsiopolymerointimenetelmää kuivien, kiinteiden polymeerien valmistamiseksi. Julkaisussa kuvataan ylimalkaisesti monomeerifaasia, jota on 30-70 % emulsion painosta. Tämä monomeerifaasi koostuu monomeeristä ja vedestä. Esimerkkien mukaan monomeerifaasia on kuitenkin yleensä alle 30 % emulsion painosta, kuten seuraavasta taulukosta ilmenee:

Taulukko I. Monomeerifaasin määrä amerikkalaisen patenttijulkaisun 3 248 393 mukaisessa emulsiossa.

Esimerkki	Monomeerifaasia (%)
1	28,03
2	28,00
3	28,00
4	28,03
5	30,65
6	28,02
7	28,02
8	28,02
9	28,00
10	33,91
11	28,02
12	28,01
13	29,71 (jatkuu)

14	28,01
15	29,48
16	28,02
17	28,76
18	26,64
19	9,16
20	22,53

Kuten taulukosta ilmenee, suurin monomeerifaasimäärä on 33,91 % emulsion painosta; yleensä määrä on välillä 11,4 ja 29,0 %. Lisäksi tämän tunnetun menetelmän mukaan saatu emulsio ei ole pysyvä. On selvää, että nämä äärimmäisen alhaiset monomeeri- ja vesiarvot eivät saavuta julkaisussa mainittua monomeerifaasin minimiarvoa 30 %. Tunnettu emulsio ei ole stabiili; jo lyhyen varastoinnin jälkeen on mahdotonta palauttaa dispersiotila edes voimakkaasti sekoittamalla.

Keksinnön mukaisen emulsion etuna on sen erinomainen stabiilisuus. Stabiilisuudella tarkoitetaan emulsion kykyä ylläpitää polymeerihiukkasten dispergoitumista emulsiossa vähintään kolme viikkoa, eli tänä aikana dispersiotila voidaan palauttaa vain kevyesti sekoittamalla. Keksinnön mukaisen emulsion erinomainen stabiilisuus on täysin yllättävää. Ko alalla on aikaisemmin väitetty, että stabiilisuuden parantaminen edellyttää jatkuvan faasin lisäämistä dispergoidun faasin kustannuksella. Eräs toinen usein käytetty menetelmä emulsiosysteemin stabiilisuuden parantamiseksi on emulgaattorin määrän nostaminen. Ts. tavalliset menetelmät emulsion stabiilisuuden parantamiseksi merkitsevät orgaanisen faasin määrän nostamista, vesifaasin määrän vähentämistä ja/tai emulgaattorin määrän nostamista.

Keksinnön mukaisesti saavutetaan tämä odottamaton tulos nostamalla vesi- ja polymeerifaasin määrää ja vähentämällä orgaanisen faasin ja emulgaattorin määrää. Ts. on lisätty vesi-öljysuhdetta ja vähennetty emulgaattorin määrä, jolloin saadaan odottamattoman stabiili systeemi.

Kaupalliselta kannalta katsottuna on eduksi, että näin kuvatut polymeeri-emulsiot ovat stabiileja, mutta sisältävät samalla suhteellisen suuria määriä polymeeriä. Eräs tapa varmistautua siitä, että emulsioon dispergoitavat polymeerit eivät saostu, on polymeerin hiukkaskoon pitäminen mahdollisimman pienenä. Niinpä emulsioon dispergoidut polymeerit ovat riittävän stabiileja, kun hiukkaskoko on alueella 2 nm - noin 5 μ m. Suositeltava hiukkaskoko on 5 nm - 3 μ m.

Stabiilin vesi-öljyssä-emulsion komponentit ovat:

- 1) vesifaasi
- 2) hydrofobinen neste ja
- 3) vesi-öljyssä-emulgaattori

Tämän polymeeripitoisen emulsion ensisijaisena etuna on sen pitkäaikainen stabiilisuus. Tämän koostumuksen yllä määriteltä stabiilisuus merkitsee polymeerihiukkasten dispersiotilan ylläpitämistä emulsiossa vähintään kolme viikkoa, jona aikana dispersiotila voidaan palauttaa kevyesti sekoittamalla.

Monissa teollisissa sovellutuksissa useimmiten käytettyjä polymeerejä ovat akryyliamidipolymeerit, joihin kuuluvat polyakryyliamidi ja sen vesiliukoiset sekapolymeerijohdannaiset, esim. akryylihapo, metakryylihapo, maleiininanhydridi, akrylonitriili ja styreeni. Sekapolymeerit sisältävät noin 5-95 paino-% akryyliamidia.

Muita vesiliukoisia vinyylipolymeerejä on yksityiskohtaisesti kuvattu amerikkalaisissa patenttijulkaisuissa 3 418 237, 3 259 570 ja 3 171 805. Vesiliukoiset polymeerit ovat yleensä joko kationisia tai anionisia; joissakin tapauksissa polymeerejä voidaan pitää lähinnä ei-ionisina. Esim. allyyli-, diallyyliamiinien tai dimetyyliaminoetyylimetakrylaatin vesiliukoiset polymeerit ja sekapolymeerit ovat kationisia, polyvinyylialkoholi on ei-ioninen, ja polyakryylihapo ja polystyreenisulfonaatti ovat anionisia. Kaikkia näitä polymeerejä voidaan käyttää tätä keksintöä toteutettaessa.

Yllä kuvattujen polymeerien keskimääräiset molekyylipainot voivat vaihdella laajasti, esim 10 000-25 000 000; edullisesti niiden keskimääräinen molekyylipaino on suurempi kuin 1 000 000.

Näiden emulsioiden valmistuksessa käytettynä orgaanisena nesteenä saattaa olla bentseeni, ksyleeni, tolueeni, mineraaliöljy, paloöljy, raaka kiviöljy tai kiviöljyjakeita. Fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksiensa vuoksi erityisen käyttökelpoinen öljy on Humble Oil and Refinery Companyn kauppanimellä "Isopar M" myymä isoparafiiniliuotin. Tämän kapealla alueella kiehuvan isoparafiiniliuottimen tyypilliset arvot ilmenevät alla olevasta taulukosta II.

Taulukko II

Tekniset ominaisuudet	Minimi	Maksimi	Koemenetelmä
Tiheys API 16/16°C	48,0	51,0	ASTM D 287
Väri (Saybolt)	30	-	ASTM D 156
Aniliinipiste °C	85	-	ASTM D 611
Rikkiä (milj.osaa)	-	10	ASTM D 1266 (nefelom.menet.)
Tislaus °C IBP	204,4	210,0	ASTM D 86
Kuivapiste	-	257,2	
Leimahduspiste °C (Pensky-Martens suljettu astia)	71,1	-	ASTM D 93

Voidaan käyttää mitä tahansa tavanomaista vesi-öljyssä-emulgaattoria, esim. sorbitaanimonostearaattia, sorbitaanimononoleaattia ja ns. matala-HLB-aineet, joita on kuvattu kirjallisuudessa ja joista on yhteenvedo "Atlas HLB Surfactant Selector":issa. Joskin mainittuja emulgaattoreita käytetään hyvien vesi-öljyssä-emulsioiden valmistuksessa, voidaan käyttää muitakin pinta-aktiivisia aineita, jotka pystyvät muodostamaan tällaisia emulsioita.

Käsiteltävänä olevan keksinnön stabiililla vesi-öljyssä-emulsiolla on ainutlaatuinen kyky nopeasti liueta vesiliuokseksi. Polymeeripitoinen emulsio vapauttaa polymeerin veteen hyvin lyhyessä ajassa verrattuna kiinteän polymeerin liuottamiseen tarvittavaan aikaan.

Seuraavat esimerkit selventävät keksinnön toteuttamistapoja:

Esimerkki 1

Akryyliamidi-metakryylihapoemulsion koostumus:

Isopar M	27,6 g
Sorbitaanimonostearaattia	1,65 g
Vettä	40,2 g
Akryyliamidia	34,51 g
Metakryylihapoa	2,31 g
Natriumhydroksidia	2,29 g
2,2'-atsobisisobutyronitriiliä	0,07 g

Sorbitaanimonostearaatti liuotettiin Isopar M:ään ja muodostunut liuos kaadettiin sekoittimella, lämpömittarilla ja typpihuuhtelulla varustettuun 2 litran lasireaktoriin. Monomeeriliuos valmistettiin liuottamalla akryyliamidi ja metakryylihapo veteen. Monomeeriliuoksen pH säädettiin natriumhydroksidilla 8,5:een. Monomeeriliuos lisättiin voimakkaasti sekoittaen orgaaniseen faasiin. Reaktoria huuhdeltiin 30 minuuttia, jonka jälkeen seokseen lisättiin asetoniin liuotettua 2,2'-atsobisisobutyronitriiliä. Emulsiota kuumennettiin sekoittaen 60°C:ssa. Reaktio jatkui 2 1/2 tuntia ja päättyi tämän ajan kuluttua. Muodostunut tuote oli stabiili emulsio, joka dispergoitiin veteen pinta-aktiivisen aineen avulla. Muodostuneen polymeeriliuoksen viskositeetti 1-% liuoksena oli 150 cP.

Esimerkki 2

Akryyliamidi-akryylihapoemulsion koostumus:

Isopar M	28,1 g
Sorbitaanimonostearaattia	1,85 g
Vettä	40,0 g
Akryyliamidia	33,9 g
Akryylihapoa	2,4 g
Natriumhydroksidia	2,30 g
2,2'-atsobisisobutyronitriiliä	0,07 g

Kuten esimerkissä 1 sorbitaanimonostearaatti liuotettiin Isopar M:ään ja muodostunut liuos kaadettiin sekoittimella, lämpömittarilla ja typpihuuhtelulla varustettuun kahden litran lasireaktoriin. Monomeeriliuos valmistettiin liuottamalla akryyliamidi ja akryylihapo veteen. Monomeeriliuoksen pH säädettiin natriumhydroksidilla 8,5:een. Monomeeriliuos lisättiin voimakkaasti sekoittaen orgaaniseen faasiin. Reaktoria huuhdeltiin 30 minuuttia, jonka jälkeen seokseen lisättiin asetoniin liuotettua 2,2'-atsobisisobutyronitriiliä. Emulsiota kuumennettiin sekoittaen 60°C:ssa. Reaktio jatkui 2 1/2 tuntia ja päättyi tämän ajan kuluttua. Muodostunut tuote oli stabiili emulsio, joka dispergoitiin veteen pinta-aktiivisen aineen avulla. Muodostuneen polymeeriliuoksen viskositeetti 1-% liuoksena oli 225 cP.

Esimerkki 3

Dimetyyliaminoetyylimetakrylaattiemulsion koostumus:

Isopar M	27,6 g
Sorbitaanimonostearaattia	1,65 g
Vettä	40,2 g
Dimetyyliaminoetyylimetakrylaattia (DMAEM)	38,82 g
Natriumhydroksidia	2,29 g
2,2'-atsobisisobutyronitriiliä	0,07 g

Sorbitaanimonostearaatti liuotettiin Isopar M:ään ja muodostunut liuos kaadettiin sekoittimella, lämpömittarilla ja typpihuuhtelulla varustettuun kahden litran lasireaktoriin. Monomeeriliuos valmistettiin liuottamalla DMAEM veteen. Monomeeriliuoksen pH säädettiin natriumhydroksidilla 8,3:een. Monomeeriliuos lisättiin voimakkaasti sekoittaen orgaaniseen faasiin. Reaktoria huuhdeltiin 30 minuuttia, jonka jälkeen seokseen lisättiin asetoniin liuotettua 2,2'-atsobisisobutyronitriiliä. Emulsiota kuumennettiin sekoittaen 60°C:ssa. Reaktio jatkui 5 tuntia ja päättyi tämän ajan kuluttua. Muodostunut tuote oli stabiili emulsio, joka dispergoitiin veteen pinta-aktiivisen aineen avulla.

Esimerkki 4

Polystyreenisulfonaattiemulsion koostumus:

Isopar M	27,6 g
Sorbitaanimonostearaattia	1,65 g
Vettä	40,2 g
Styreenisulfonaattia	36,8 g
Natriumhydroksidia	2,29 g
2,2'-atsobisisobutyronitriiliä	0,07 g

Reaktio suoritettiin käyttämällä samaa menetelmää kuin aikaisemmissa esimerkeissä. Reaktio jatkui 8 tuntia ja päättyi tämän ajan kuluttua. Muodostunut tuote oli stabiili emulsio, joka dispergoitiin veteen pinta-aktiivisen aineen avulla.

Patenttivaatimukset:

1. Stabiili vesi-öljyssä-emulsio, jota voidaan käyttää vesisysteemien selkeyttämisessä, apuaineena porattaessa liejuista maata, ja kiviöljyn ylivuotoveden sekundääritalteenotossa, ja joka sisältää siihen dispergoituneina vesiliukoisen vinyyliadditiopolymeerin hienojakoisia hiukkasia, jonka polymeerin molekyylipaino on vähintään 1 000 000, ja joka emulsio siihen dispergoituneine hiukkasineen säilyy vähintään kolme viikkoa, jona aikana dispersiotila voidaan palauttaa kevyesti sekoittamalla, t u n n e t t u siitä, että mainittu emulsio koostuu

A) vesifaasista, jota on noin 75 % emulsion kokonaispainosta, ja jonka muodostaa

1) vesiliukoinen vinyyliadditiopolymeeri, jonka määrä on 20-50 % emulsion kokonaispainosta ja jonka hiukkaskoko on 2-5 μm , ja jona polymeerinä on polyakryyliamidi, polyakryylihappo, akryyliamidin ja akryylihapon sekapolymeeri tai akryyliamidin ja metakryylihapon sekapolymeeri, tai polydimetyyliaminoetyylimetakrylaatti tai polystyreenisulfonaatti, ja

2) vettä, jota on 45-55 % emulsion kokonaispainosta, ja

B) nestemäisestä hiilivedystä, jota on noin 25 % emulsion kokonaispainosta, ja jona on aromaattisten ja alifaattisten hiilivety-yhdisteiden seos, sekä lisäksi

C) vesi-öljyssä-emulgaattorista, jota löytyy vesifaasin ja hiilivetyfaasin rajapinnassa, ja jonka määrä on 0,1-15 % emulsion kokonaispainosta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoisen vinyyliadditiopolymeerin määrä on 30-35 % emulsion kokonaispainosta.

3. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että vesi-öljyssä-emulgaattorin määrä on 12-15 % emulsion painosta.

4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen emulsio, t u n n e t t u siitä, että inerttinä, hydrofobisena nesteinä on 4-8 hiiliatomia sisältävien aromaattisten ja alifaattisten hiilivety-yhdisteiden seos.

Patentkrav:

1. Stabil vatten-i-olja-emulsion användbar vid klarning av vattensystem, såsom hjälpmedel vid borrhning av gyttjig mark, och vid sekundärtillvaratagning av överflödesvatten av bergsolja, och innehållande däri dispergerade finfördelade partiklar av en vattenlöslig vinyladditionspolymer med en molekylvikt av minst 1 000 000, vilken emulsion med de däri dispergerade partiklarna kan lagras under minst tre veckor, under vilken tid dispersionstillståndet kan återställas genom lätt omrörning, k ä n n e t e c k n a d därav, att den nämnda emulsionen består av

A) en vattenfas i en mängd av ca 75 % av emulsionens totala vikt, vilken fas består av

1) en vattenlöslig vinyladditionspolymer i en mängd av 20-50 % av emulsionens totala vikt, och med partikelstorleken 2-5 μm , vilken polymer är en polyakrylamid, polyakrylsyra, akrylamid-akrylsyra-sampolymer, akrylamid-metakrylsyra-sampolymer, polydimetylaminoetylmetakrylat eller polystyrensulphonat, och

2) vatten i en mängd av 45-55 % av emulsionens totala vikt, och

B) ett vätskeformigt kolväte i en mängd av ca 25 % av emulsionens totala vikt, vilket är en blandning av aromatiska och alifatiska kolväteföreningar, samt dessutom

C en vatten-i-olja-emulgator i gränsskiktet mellan vattenfasen och kolvätefasen, i en mängd av 0,1-15 % av emulsionens totala vikt.

2. Emulsion enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden vattenlöslig vinyladditionspolymer är 30-35 % av emulsionens totala vikt.

3. Emulsion enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden vatten-i-olja-emulgator är 12-15 % av emulsionens totala vikt.

4. Emulsion enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att den inerta, hydrofoba vätskan utgöres av en blandning av aromatiska och alifatiska kolväteföreningar med 4-8 kolatomer.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 284 393 (260-29.6).