



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90110270.9

[51]Int.Cl⁵

[45]授权公告日 1995 年 2 月 15 日

C08F 2 / 32

[24]颁证日 94.11.27

[21]申请号 90110270.9

[22]申请日 90.12.28

[30]优先权

[32]89.12.28[33]JP[31]338333 / 89

[73]专利权人 日东化学工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 神田胜一 成田健

牛込正弘 长浜雅敏

C08F 20 / 00

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德

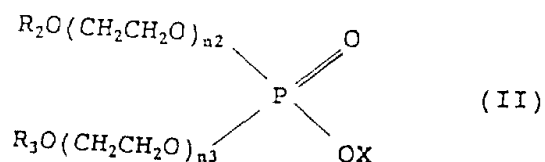
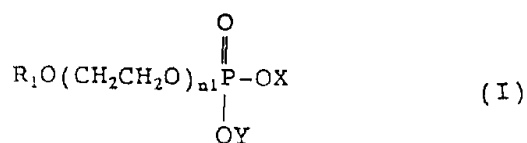
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 阳离子聚合物的油包水乳状液

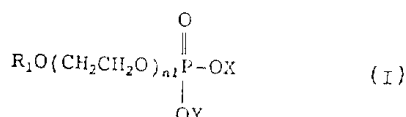
[57]摘要

适用于反转的阳离子聚合物的油包水乳状液, 包括含憎水液体的连续相, 含水溶性阳离子聚合物的不连续相, 和在水中反转该乳状液的表面活性剂体系, 该体系含有至少一种式 (I) 或 (II) 所示的磷酸烷基酯和至少一种与其相容的其它表面活性剂。式 (I) 中 R_1 表示饱和或不饱和 C_{8-18} 烷基, X 和 Y 相同或不同, 各为氢, 碱金属, 铵基或链烷醇氨基; n_1 是 0 或 1-4 的整数, 式 (II) 中 R_2 和 R_3 相同或不同, 各为饱和或不饱和 C_{8-18} 烷基; X 为氢, 碱金属, 铵基或链烷醇氨基, n_2 和 n_3 各为 0 或 1-4 的整数。

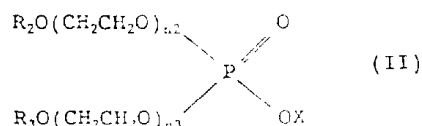


权利要求书

1.一种适于进行反转的阳离子聚合物的油包水乳状液,包括一个含有一种憎水液体的连续相,一个含有水溶性阳离子聚合物的不连续相,其中的不连续相在乳状液中的比率为50-90%重量,其中聚合物在乳状液中的量为15-80%重量,和一种在水中使上述乳状液反转的表面活性剂体系,该体系中包括至少一种由式(I)或(II)所示的磷酸烷基酯和至少一种能与上述的至少一种磷酸烷基酯相容的其它表面活性剂,



式中 R_1 表示含有8-18个碳原子的饱和或不饱和烃基; X 和 Y 可以相同或不同,各自表示一个氢原子,碱金属,铵基或链烷醇氨基; $n1$ 表示0或1-4的一个整数;



式中 R_2 和 R_3 可以相同或不同,各自表示含有8-18个碳原子的饱和或不饱和烃基; X 表示一个氢原子,碱金属,铵基,或链烷醇氨基; $n2$ 和 $n3$ 各表示0或1-4的一个整数,其中所述的反转表面活性剂体系的量为乳状液总重量的0.3-5%,并且磷酸烷基酯和相容的水溶性表面活性剂的重量比率为3/97至50/50。

2.权利要求1所述的油包水乳状液,其中所述的式(I)或(II)所示的磷酸烷基酯选自聚氧乙烯磷酸单硬脂基酯,聚氧乙烯磷酸单油基酯,聚氧乙烯磷酸二硬脂基酯,聚氧乙烯磷酸二油基酯,聚氧乙烯壬基苯基醚单磷酸酯和聚氧乙烯壬基苯基醚二磷酸酯。

3.权利要求1所述的油包水乳状液,其中所述的相容的水溶性表面活性剂选自烷基芳基磺酸盐,二烷基磺基琥珀酸盐,高级醇类和环氧乙烷缩合物,烷基酚类和环氧乙烷缩合物,高级脂肪酸脱水山梨醇酯和环氧乙烷缩合物,长链脂肪酸聚乙二醇

酯,和多元醇与高级脂肪酸的部分酯类。

4.权利要求1所述的油包水乳状液,其中所述的水溶性阳离子聚合物是阳离子单体和丙烯酰胺或其它乙烯基单体的共聚物。

5.权利要求1所述的油包水乳状液,其中所述的阳离子聚合物的分子量为几万以上到最多约为20,000,000。

6.权利要求1所述的油包水乳状液,其中所述的憎水液体是液态烃或取代的液态烃。

7.权利要求6所述的油包水乳状液,其中的憎水液体选自卤代烃类,芳香烃类,或脂肪烃类。

8.权利要求7所述的油包水乳状液,其中的卤代烃是全氯乙烯。

9.权利要求6所述的油包水乳状液,其中所述的脂肪或芳香烃选自苯,二甲苯,煤油和液体石蜡。

10.权利要求1所述的油包水乳状液,其中所述的连续相进一步包括其亲水亲油比(HLB)为1-10的乳化活性剂。

11.权利要求10所述的油包水乳状液,其中的HLB为2-6。

12.权利要求10所述的油包水乳状液,其中的乳化表面活性剂选自脱水山梨醇单油酸酯,脱水山梨醇单硬脂酸酯,聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯,聚氧乙烯油基醚,聚氧乙烯壬基苯基醚,甘油单硬脂酸酯及其混合物。

13.权利要求2所述的油包水乳状液,其中所述的磷酸烷基酯选自聚氧乙烯($n=3$)磷酸单硬脂基酯钠盐和聚氧乙烯($n=2$)磷酸单油基酯钾盐。

14.权利要求1所述的油包水乳状液,其中所述的反转表面活性剂体系的量为0.5-4%重量。

15.权利要求1所述的油包水乳状液,其中磷酸烷基酯与相容的水溶性表面活性剂的重量比率为5/95至40/60。

本发明涉及一种油包水乳状液(W/O乳状液),更具体地说,涉及一种含有新的反转表面活性剂体系的水溶性阳离子聚合物的W/O乳状液,在水中很容易转化。

水溶性阳离子聚合物,例如丙烯酰胺和阳离子

3

单体(例如甲基丙烯酸二甲胺基乙酯, 甲基丙烯酸二乙胺基乙酯, 或其季铵盐)的共聚物, 作为高分子量聚合物絮凝剂、高分子量聚合物脱水剂、造纸过程中的化学品等是很有用的。

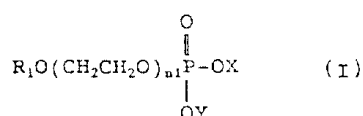
Banderhoff 等人在 JP-B-34-10644 (此处所用术语“JP-B”是指“已经审查的公开的日本专利申请”)中公开了一种 W/O 乳状液及其制备方法。然而, 因为所公开的乳状液实际上是不稳定的, 使用时从经济方面考虑, 还需要将水溶性聚合物通过沉降作用从乳状液中分离出来并作为固体回收。

Anderson 等人的美国专利 3624019 克服了 Banderhoff 等人乳状液的某些缺点, 它不需将聚合物以固体形式分离出来。Anderson 专利所述的乳状液含有一种表面活性剂, 借此在加入水时将乳状液转化为聚合物水溶液。虽然 Anderson 等人的 W/O 乳状液给常规制备方法和使用方法带来了进步, 但是在乳状液中使用的表面活性剂的转化能力仍然不足, 因为需要有很长的转化时间以及/或需要加入大量表面活性剂, 才能在预定时间内完成转化作用。

本发明的一个目的是解决与上述常规技术有关的困难并提供一种在生产或贮存期间能长期稳定并且在水介质中能迅速转化的 W/O 乳状液。

本发明人已经进行了广泛深入的研究, 以便达到上述目的及其它一些目的。结果, 已经发现, 有一种专门的表面活性剂体系, 对于一种含有阳离子聚合物水溶液作为不连续相的乳状液在水中转化是特别有效的。

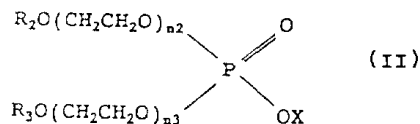
通过本发明可以实现上述和其它一些目的和优点, 本发明涉及一种适于转化的阳离子聚合物的 W/O 乳状液, 其中包括一个含有一种憎水液体的连续相和一个含有水溶性阳离子聚合物的不连续相, 以及一种用以在水中转化上述乳状液表面活性剂体系, 所述表面活性剂系包括至少一种式 (I) 或 (II) 表示的磷酸烷基酯与至少一种能与该磷酸烷基酯相容的其它表面活性剂的混合物。



式中 R_1 表示一个具有 8-18 个碳原子的饱和或不饱和烃基; x 和 y 可以相同或不同, 各自表示一个氢原子, 碱金属, 铵基, 或一个链烷醇胺基; $n1$

4

表示 0 或 1-4 的一个整数;



式中 R_2 和 R_3 可以相同或不同, 各表示含 8-18 个碳原子的饱和或不饱和烃基; x 表示一个氢原子, 碱金属, 铵基, 或一个链烷醇胺基; $n2$ 和 $n3$ 各表示 0 或一个 1-4 的整数。

意想不到的, 按照本发明, 这种反转表面活性剂只在其中的水溶性聚合物是阳离子型的乳状液中才是有效的, 但在其中的水溶性聚合物是非离子或阴离子型的乳状液中是无效的。

可用于本发明的水溶性阳离子聚合物包括阳离子单体的均聚物和这些阳离子单体与丙烯酰胺或其它乙烯基单体的共聚物, 所述阳离子单体例如有(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯, (甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯, (甲基)丙烯酸二甲胺基丙酯, (甲基)丙烯酸二甲胺基丙基丙酯, 二甲氨基乙基丙烯酸酯及其季铵盐, 以及乙烯基吡啶。这些阳离子聚合物在分子量方面不受限制。通常, 水溶性阳离子聚合物的分子量自几万以上、到多达 20, 000, 000 左右较好。

在本发明中所用的连续相憎水液体包括液体烃类和取代的液体烃类。合适的憎水液体的实例的卤代烃类, 例如全氯乙烯, 和芳香族或脂肪族烃类, 例如十二烷, 十四烷, 苯, 二甲苯, 煤油, 和液体石蜡, 最好的是脂肪烃类。

除了反转表面活性剂体系以外, 可用来形成 W/O 乳状液的 W/O 乳化剂不受特别限制, 而是可以使用通常用于 W/O 乳状液的乳化表面活性剂。在这方面, 本发明的 W/O 乳状液可通过将含有上述连续相和不连续相的 W/O 乳状液与上面限定的新的反转表面活性剂体系相混合制得。于是, 在这种情况下, 紧接着用下面讨论的乳化剂来制备 W/O 乳状液, 接着再与新的表面活性剂体系混合。较好的乳化剂是具有亲水亲油比 (HLB) 为 1-10, 更好是 2-6 的那些乳化剂。这些乳化剂的具体实例是脱水山梨醇单油酸酯, 脱水山梨醇单硬脂酸酯, 聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯, 聚氧乙烯油基醚, 聚氧乙烯壬基苯基醚, 甘油单硬脂酸酯, 和它们的混合物。

本发明的水溶性阳离子聚合物的 W/O 乳状液含有一种新的反转表面活性剂体系。这种反转表面活性剂体系含有至少一种上述式 (I) 或 (II) 所示的磷酸烷基酯与至少一种能与该磷酸烷基酯相容的其它表面活性剂的混合物。

合适的磷酸烷基酯的实例包括聚氧乙烯磷酸单硬脂基酯、聚氧乙烯磷酸单油基酯、聚氧乙烯磷酸二硬脂基酯、聚氧乙烯磷酸二油基酯、聚氧乙烯壬基苯基醚单磷酸酯和聚氧乙烯壬基苯基醚二磷酸酯等的盐类。具体的实例是聚氧乙烯 (n=3) 磷酸单硬脂基酯钠盐, 和聚氧乙烯 (n=2) 磷酸单油基酯钾盐。

可与上述磷酸烷基酯相容的这种“其它”水溶性表面活性剂包括烷基磺酸盐, 二烷基磺基琥珀酸盐, 高级醇类和环氧乙烷的缩合产物, 烷基酚和环氧乙烷的缩合产物, 高级脂肪酸脱水山梨醇酯和环氧乙烷的缩合产物, 长链脂肪酸聚乙二醇酯, 和多羟基醇和高级脂肪酸的部分酯类。具体的例子有阴离子表面活性剂, 例如烷基磺酸的碱金属盐、二烷基磺基琥珀酸钠, 和非离子表面活性剂, 例如月桂醇和 10 个环氧乙烷单元的反应产物、壬基酚和 12 个环氧乙烷单元的反应产物、四乙二醇单硬脂酸酯、脱水山梨醇三硬脂酸酯、和脱水山梨醇单硬脂酸酯和 12 个环氧乙烷单元的反应产物。

在本发明的 W/O 乳状液中, 含有水溶性阳离子聚合物和反转表面活性剂体系的水相 (不连续相) 形成胶体颗粒或液滴分散在含有一种憎水液体和一和 W/O 乳化剂的油相 (连续相) 中。水相在乳状液中的比率较好是占乳液总重量的大约 50-90%, 更好是 55-85%。

乳状液中聚合物的量较好是占乳状液总重量的大约 15-80%, 更好是 20-70%。

为了得到稳定的乳状液, W/O 乳化剂的用量较好是占憎水液体总重量的大约 1.0-20.0%, 更好是 2.0-15.0%。

反转表面活性剂体系的量较好是占乳状液总重量的大约 0.3-5%, 更好是 0.5-4%, 并且磷酸烷基酯与可相容的表面活性剂的重量比率为 3/97 至 50/50, 较好是 5/95 至 40/60。

本发明的乳状液可以通过将单体水溶液乳化并分散于含有 W/O 乳化剂的憎水液体中、并在一种能形成自由基的聚合反应引发剂存在下使单体聚

合而制得。

合适的聚合反应引发剂的实例包括氧化还原引发剂和偶氮型热解引发剂, 前者含有过氧化物 (例如过硫酸酯和一种烷基过氧化物) 与一种还原剂 (例如亚铁盐和胺化合物) 的结合物, 后者例如是偶氮双异丁腈, 2, 2'-偶氮双 (2-脒基丙烷) 氢氯化物, 和 4, 4'-偶氮双 (4-氰基戊酸)。聚合反应也可以在光敏剂 (例如二苯酮和二苯乙醇酮甲基醚) 存在下通过光照射来引发。

这些聚合反应引发剂和光敏剂的用量, 相对于单体来说, 通常分别是 10-5000 ppm, 较好是 30-3000ppm。如果需要, 除了上述组分以外, 这种反相乳液聚合体系中还可含有链转移剂, 其它反转表面活性剂, 螯合剂, 缓冲剂, 盐等。

本发明的反转表面活性剂体系通常在聚合之后加入乳状液中, 但也可以聚合反应之前加入。

含有本发明的新的反转表面活性剂体系的水溶性阳离子聚合物的 W/O 乳状液在水中可以很容易地转化, 借此使聚合物释放到水介质中成为溶液形式, 以便很容易地提供一种聚合物水溶液。于是, 工作效率显著改进。本发明的表面活性剂体系对阳离子聚合物是有效的, 但对非离子或阴离子聚合物无效。

现在用参考实施例更详细地说明本发明, 但应当理解, 并不能认为本发明就限制在这些实施例中。在实施例中, 除非另外指明, 所有的份数和百分数都以重量给出。

实施例 1-3 和对照实施例 1-2

1) 制备乳状液: 将 112.0 克 50% 丙烯酰胺水溶液和 70.0 克 80% 的氯化甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵 (以后称之为 METAC) 水溶液加到 86.0 克水中, 制得一个水相。将该水相加到含有 120.0 克液态脂肪烃 (“Isozol-300”, Nisseki Kagaku 制造)、4.0 克甘油单硬脂酸酯 (Leodor MS-60”, Kao 制造; HLB: 3.5) 和 8.0 克脱水山梨醇单油酸酯 (“LeodorSP-010”, Kao 制造, HLB: 4.8) 的油相中, 该混合物在 Waring 混合器中搅拌 1 分钟, 得到一种 W/O 乳状液。将所得 W/O 乳状液装入一个带有搅拌器、氮气入口、温度计、水浴和一个气体出口的 500 毫升可分开的烧瓶中。通过吹入氮气 60 分钟, 从烧瓶中吹除氧气之后, 该乳状液保持在 50℃, 往其中加入聚合反应引发剂

2, 2'-偶氮双-2, 4-二甲基戊腈 (0.05 毫克, 在 1 毫升甲苯中)。令体系发生聚合反应, 直到剩余单体减少到 1% 或更少。

将壬基酚和 12 个环氧乙烷单元的反应产物 (以后称之为 NP-12 EO) 以及聚氧乙烯 ($n=3$) 磷酸单硬脂基酯钠盐或聚氧乙烯 ($n=2$) 磷酸油基酯钾盐按下面表 1 所示量慢慢加入所得 W/O 乳状液中, 制得水溶性阳离子聚合物的 W/O 乳状液。

为了对比, 按上述同样方式但不加入磷酸烷基酯, 制得了对照用 W/O 乳状液。

用该聚合物在 1/4N 氯化钠水溶液中的 1% 溶液, 用 Tokyo Keiki 有限公司制造的 Brookfield 粘度计“Model BL”, 测得该聚合物的粘度为 420 厘泊。

2) 乳液反转试验:

在一个 500 毫升玻璃烧杯中, 放入 494.6 克离子交换水, 在 240rpm 搅拌速度下加入上面制备的乳状液各 5.4 克。以时间为变量测量 Brookfield 粘度, 直到读出的数值保持恒定。将每次测量所得值 (A) 与恒定的测量值 (A_0) 之比作为反转速度比 [反转速度比 = $A / A_0 \times 100 (\%)$]。这一反转速度用使反转速度比接近 100 所需要的时间来评价。所得结果示于下面表 1。从表 1 明显看出, 本发明的乳状液的反转速度显著地高。(表 1 见文后)

对照实施例 3

按照实施例 1 所述的同样方法, 但水相是通过将丙烯酰胺 50% 水溶液 179.2 克和 30% 丙烯酸钠水溶液 74.7 克加到 14.3 克水中制备的, 制得含反转表面活性剂的阴离子聚合物的 W/O 乳状液。在实施例 1 的同样条件下测得所得聚合物的粘度为 3500 厘泊。

该乳状液按实施例 1 所述进行同样的反转试验, 但是其中将 498.2 克离子交换水放入 500 毫升玻璃烧杯中, 并且加入 1.8 克乳状液, 该乳状液中加入了下面表 2 所示数量的反转表面活性剂。所得结果示于表 2。从表 2 结果可以看出, 与采用实施例 1-3 所述的阳离子聚合物的实施例不同, 没有观察到加入磷酸烷基酯引起的反转速度的改进。

对照实施例 4

按实施例 1 所述的同样方法制得含有反转表面

活性剂的非离子聚合物的 W/O 乳状液, 但是其中的水相是通过将丙烯酰胺 50% 水溶液 224.0 克加到 44.0 克水中制得的。在实施例 1 所述的同样条件下, 测得所得聚合物的粘度为 1100 厘泊。

按实施例 1 所述, 将该乳状液进行同样的反转试验, 但是其中将 489.6 克离子交换水放入 500 毫升玻璃烧杯中, 并加入 10.4 克乳状液, 该乳状液中加入了下面表 3 所示数量的反转表面活性剂。所得结果示于表 3。从表 3 的结果可以看出, 与采用实施例 1-3 中所述阳离子聚合物的实施例不同, 没有观察到加入磷酸烷基酯引起的反转速度的改进。(表 2, 3 见文后)

已经通过参考具体实施例详细地叙述了本发明, 对于本领域的技术人员来说, 很明显, 在不偏离本发明精神和范围的条件下, 可以进行各种变更和修改。

表 1

实施例号	磷酸烷基酯 / 相容表面活性剂	反转表面活性剂					
		反转速度比(%)					
		开始溶解以后的时间					
		量(%)	1 分	3 分	5 分	10 分	20 分
实施例 1	(a) / (c) = 10 / 90	2.5	70	90	100	100	100
实施例 2	(b) / (c) = 20 / 80	2.5	60	85	95	100	100
实施例 3	(a) / (c) = 30 / 70	1.8	55	80	90	95	100
对照							
实施例 1	- / (c) = 0 / 100	2.5	15	25	40	75	90
对照							
实施例 2	- / (c) = 0 / 100	1.8	10	20	35	60	85

注: (a) 聚氧乙烯 (n=3) 磷酸单硬脂基酯钠盐

(b) 聚氧乙烯 (n=2) 磷酸油基酯钾盐

(c) 壬基苯酚和 12 个环氧乙烷单元的反应产物(NP-12 EO) (下同)

表 2

实施例号	磷酸烷基酯 / 相容表面活性剂	反转表面活性剂					
		反转速度比(%)					
		开始溶解以后的时间					
		量(%)	1 分	3 分	5 分	10 分	20 分
对照实施							
例 3-1	- / (c) = 0 / 100	2.5	30	70	90	100	100
对照实施							
例 3-2	(a) / (c) = 10 / 90	2.5	28	66	88	95	100

表 3

实施例号	磷酸烷基酯 / 相容表面活性剂	反转表面活性剂					
		反转速度比(%)					
		开始溶解以后的时间					
		量(%)	1 分	3 分	5 分	10 分	20 分
对照实施							
例 4-1	- / (c) = 0 / 100	2.5	25	55	75	90	100
对照实施							
例 4-2	(a) / (c) = 10 / 90	2.5	25	50	70	90	100