

公告本

申請日期	78 11 20
案 號	78108930
類 別	C08J 3/12, C08F 7/32

A4
C4

589334

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 新 型		
一、發明名稱	中 文	乳化官能化聚合物
	英 文	"EMULSIFIED FUNCTIONALIZED POLYMERS"
二、發明人	姓 名	1. 約瑟夫·傑·柯沙其伍茲 JOSEPH J. KOZAKIEWICZ
	籍 貫 (國籍)	2. 大衛·萊·多普萊西 DAVID L. DAUPLAISE
	住、居所	均美國
		1. 美國康乃狄克州杜邦爾市巴斯瓦洛街 54 號
		2. 美國康乃狄克州諾華克市遠景街 76 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美國氰胺公司 AMERICAN CYANAMID COMPANY
	籍 貫 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國紐澤西州韋恩市湯西普鎮
	代 表 人 姓 名	艾鳳斯·爾·諾伊 ALPHONSE R. NOE

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局印製

五、發明說明(1)

本發明係關於官能化，水溶性聚合物微粒子及其製備。
本發明的背景

官能化，水溶性聚合物已為本技藝所熟知而且可用於各種用途。許多官能化聚合物的主要缺點是它們有交聯的傾向，當這種聚合物固體粒子含量或其分子量增加時，這個問題會變得更加嚴重。降低這種聚合物交聯傾向之嘗試，已證實未能令人滿意。

例如，曼里期丙烯醯胺 (Mannich acrylamide) 簡稱 (PAMS) 是大家所熟知高分子量聚合物而且它可用在各種絮凝用途。曼里期 (PAMS) 的主要缺點是它有交聯的傾向，當此聚合物固體粒子增加時，這個問題會變得更加嚴重。因此，這些聚合物一般都製成稀釋水溶液，為的是減緩共聚物 (interpolymer) 交聯的速率。固體粒子含量亦必須保持很低，特別是非常高分子量的曼里期 PAMS 更需如此，這是由於這些聚合物會使水黏稠之故。固體結果，極高分子量曼里期 PAMS 的固體粒子含量一般必須在 10 % 以下，而更典型是 6 % 或更低，以便溶液能便利地泵送及搬運。

已試過若干方法以克服這些問題。其中一種方法為在使用現場利用在含有二烷基胺 (dialkylamines) 和甲醛 (formaldehyde) 的水中逆轉 (inverting) 高固體粒子逆轉 (inverse) 乳液 PAMS，製備曼里期 PAMS。USP 4,021,394 和 USP 4,022,741 說明曼里期 PAMS 的連續製備製程，此製程需在含有甲醛和仲胺 (secondary amine) 之製程流中轉化逆轉乳液 PAM，及使此流藉線上混合產生湍動 (turbulence) 以製造 1 - 15 百分比之曼里斯 PAM 水

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

溶液。這種處理方法，無論如何，苦於需要在現場儲存多種化學品及在此等現場進行原有化學反應之固有問題。另外之處理方法為製備乾曼里期 PAMS，如 U.S. 3,864,312；U.S. 3,539,535 和 U.S. 3,790,529 所述，或者乾 PAMS 和低分子量以曼里期為基之形成化合物之摻合物，此形成化合物溶解在水中會反應產生曼里 PAMS，如 EPO 210,784 所述。這些處理方法，一般而言，受交聯問題，曼里期反應的可逆性，溶解高分子量聚合物^之困難及需要長時間和其它問題所困擾。另外之處理方法為在逆轉乳化液中製備曼里期 PAMS，如 U.S. 3,979,348 和 U.S. 4,093,542 和 U.S. 4,010,131 所述。雖然這個處理方法產生之產物具有實質更多之固體粒子，其平均粒子直徑大小從 10000 至 20000 埃，因此，每一個粒子中成千上萬聚合物鏈的交聯會使產物無用。這交聯的速率可以藉著加入相當大量的安定劑而略為降低，如 U.S. 4,113,685 和 U.S. 4,073,763 所述，但交聯還是會繼續進行，因此這些產物具有極有限之擱置壽命。

水溶性，乙二醛化 (glyoxalated) 聚合物濕強度劑已揭示在 Coscia，之美國專利第 3,556,932 號，以參考方式合併於本文。這些濕強度劑是從具有分子量少於約 1000000，較佳少於約 25000 之聚合物製成。這些聚合物在稀釋水溶液中與乙二醛反應以賦與聚合物 -CONHCHOHCHO 官能基並經由乙二醛的交聯增加聚合物的分子量。需要低分子量聚合物和稀釋水溶液以賦予聚合物 6 百分比的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

CONHCHOHCHO 官能基而不會無限交聯或者膠凝 (gelling)，在這種情況下聚合物在潤濕強度用途上是無用的。甚至在這些低分子量固體粒子濃度 (稀釋條件) 時交聯仍會繼續進行並限制擱置壽命。例如，以 10 百分比固體粒子溶液供應之商業產品，在室溫下在約 8 天內即起膠凝。

另外一類受分子間交聯問題所苦的水溶性聚合物是含有濕強度聚合物之環氧化物一取代胺，如 U.S. 4,233,417 (以參考之方式併於本文) 及其所含參考文獻所揭示者。已熟知這些官能化聚合物含藉著聚合物胺和環氧化物或氯乙醇基 (chlorohydrin groups) 間之反應而加速交聯，產生不能使用之凝膠。為了減輕這問題的程度，已經採用一些處理方法包括產品製造後加以稀釋，調整 pH 值以鈍化環氧化物官能基及使聚化胺和過量 3-氯-1,2-環氧丙烷 (epichlorohydrin) 反應以使所有胺基完全四級化 (quaternize) 或去活化。這些處理方法受降低的產品活性固體粒子含量，增加之製程費用，增加之 3-氯-1,2-環氧丙烷需要量等等所苦。

從具有各種官能基之材料產生之其它產品，以下將更詳細討論也深受交聯的問題和伴隨的實用缺失等等所苦，而這些亦在擁有使用問題而可藉本發明減輕之產品之範圍內。

因此，仍需要能夠製成高固體粒子含量或高分子量而無過度共聚物交聯以致其可經濟地運送，同時最後使用者不需在現場製備而能輕易處理之官能化水溶性聚合物。此等官能化聚合物將會滿足長久以來的需要而在本技藝的狀態

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

中構成一個顯著的進步。

意外的，吾人已發現可製備，逆轉乳液和微乳液形式之官能化，水溶性，以聚合物為基之聚合物粒子，此等聚合物粒子在交聯發生時具有優於先前技藝的性能特性。與先前技藝生產方法，其中官能化聚合物在同樣水溶液環境中含有大量聚合物分子相反，本發明的官能化聚合物是個別獨立的，或者在每一個水性乳化微胞中僅有有限量之聚合物分子。因此在溶液和先前技藝逆轉乳液產品中固有之大規模共聚物交聯問題即可克服，而產生即使交聯，却在其預定用途仍然有用的聚合物。

本發明的概述

根據本發明，其提供者為水溶性聚合物，具有能使該聚合物交聯之官能基，其形式為實質上所有聚合物都以粒子直徑約 200 埃至 4000 埃之分開顆粒存在。

上述確認的聚合物較佳由丙烯醯胺，羥基烷基丙烯酸酯 (hydroxyalkyl (alk) acrylate)；N，N 二烷基氮一烷基 (烷基) 丙烯酸酯 (N，N - dialkylamino-alkyl (alk) acrylate)；或是烯丙胺 (allylamine) 製成。

又，根據本發明為製備以上所述聚合物粒子的過程。在第一個具體實例中，聚合物粒子係如下製備：

(a) 摻和 (admixing)

- (i) 至少一種能夠形成水溶性聚合物之單體，及可選用至少一種乙烯基未飽和共聚用單體的水性溶液；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(5)

- (ii) 包含至少一種碳氫化合物液體的油性溶液；和
 - (iii) 有效劑量的表面活性劑(surfactant)或是表面活性劑混合物以便形成倒轉乳液或微乳液；和
- (b) 把在步驟(a)得到的倒轉微乳液置於聚合作用條件下以產生具有粒子直徑範圍從約200埃到約4000埃之水溶性聚合物。
- (c) 將至少一種官能化劑加到步驟(b)所得的聚合乳液中；和
- (d) 使官能化劑和水溶性聚合物反應。

在第二個具體實例中，聚合物粒子的製備如下：

(a) 摻和

- (i) (1) 至少一種能夠形成水溶性聚合物的單體，(2) 至少一種官能化劑和，及可選用之(3) 至少一種乙烯未飽和單體所形成的水溶液；
 - (ii) 含有至少一種碳氫化合物液體的油性溶液；和
 - (iii) 有效劑量的表面活性劑或表面活性劑混合物，以便形成逆轉乳液或微乳液；和
- (b) 將在步驟(a)得到的乳液置於聚合和官能化作用條件下以產生以水溶性聚合物為基而具有粒子直徑範圍從200埃到約4000埃之聚合物之乳液。

在第三個具體實例中，聚合物粒子的製備如下：

(a) 摻和

- (i) 至少一種能夠形成水溶性聚合物並含有官能基的單體和可選用之至少一種乙烯基未飽和共聚合單體的水溶液；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

- (ii) 包含至少一種碳氫化合物液體的油性溶液，和
- (iii) 有效劑量的表面活性劑或表面活性劑化合物，以形成逆轉乳液或微乳液；和
- (b) 將步驟(a)得到的微乳液置於聚合作用的條件下以產生以水溶性聚合物為基底而具有粒子直徑從約 200 埃至約 4000 埃之聚合物的乳液。

在第 4 個具體實例，聚合物粒子的製備如下：

(a) 摻和；

- (i) 至少一種單體之水溶液，此單體含有能被轉變成官能基之基而且能夠(1)單獨或與另一單體或(2)在該基已轉變成官能基之後形成水溶性聚合物，
- (ii) 包含至少一種碳氫化合物液體的油性溶液，和；
- (iii) 有效劑量的表面活性劑或表面活性劑化合物以形成逆轉乳液或微乳液，及
- (b) 將步驟(a)所得的乳液置於聚合作用和轉變條件下以產生以水溶性聚合物為基而具有粒子直徑範圍從 200 埃至 4000 埃之聚合物的乳液。

聚合作用是藉著加入聚合作用起始劑或是藉著將逆轉微乳液置於紫外線照射下而進行。

本發明的詳細說明

將官能化，水溶性聚合物製備成^小水性逆轉乳液或微乳液液滴或微胞可消除大粒子倒轉乳液系統和溶液產物形式固有的大規模共聚物交聯問題，因此允許聚合物保有交聯之性能及可製成高聚合物含量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

本發明包含以至少有 0.5 重量百分比的官能基取代和具有直徑從約 200 埃至 4000 埃之水溶性聚合物粒子。

可構成本發明聚合物粒子之基礎之水溶性聚合物為能夠和官能化劑反應而提供官能基者或含有此種官能基本身者或者含有能夠被轉變官能基之基者而且在和官能化劑反應時，在聚合作用時，在轉變時或在放置時顯示出交聯。合適水溶性聚合物的實例包括從下列單體所製成者：丙烯醯胺，如丙烯醯胺和異丁烯醯胺 (methacrylamide)；N-烷基丙烯醯胺 (N-alkyl acrylamides)，如 N-甲基丙烯醯胺 (N-methylacrylamide)，N-辛基丙烯醯胺 (N-octylacrylamide)；N，N-二烷基氨基烷基 (烷基) 丙烯醯胺，如 N，N-二甲基氨基甲基丙烯醯胺，N，N-二甲基氨基丙基甲基丙烯醯胺；羥基烷基 (烷基) 丙烯酸酯，如羥基乙基丙烯酸酯，羥基乙基甲基丙烯酸酯；N，N-二烷基氨基烷基 (烷基) 丙烯酸酯，如 N，N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，N，N-二乙基氨基乙基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯；不飽和一級，二級及三級胺，如烯丙基胺，二烯丙基胺，N-烷基二烯丙基胺，其混合物等。

這些水溶性聚合物可經由已知聚合過程，藉上述列舉的單體，個別或和高達聚合物總重約 99.5 重量%之其它非離子，陽離子或陰離子共聚用單體聚合而製備；這些其他共聚用單體如丙烯醯嗎啉 (acryloylmorpholine)；N-乙烯基吡咯烷酮 (N-vinyl pyrrolidone)；N-乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

基甲醯胺 (N-vinylformamide) ; N, N - 二烷基丙烯醯胺 (N, N - dialkylacrylamides) 如 N, N - 二甲基丙烯醯胺 (N, N - dimethylacrylamide), N, N - 二丙基丙烯醯胺 ; N, N - 二烷基烷基丙烯醯胺 (N, N - dialkylalkacrylamide) 如 N, N - 二甲基甲基丙烯醯胺 (N, N - dimethylmethacrylamide), N, N - 二丙基甲基丙烯醯胺 (N, N - dipropylmethacrylamide) ; 二烯丙基二烷基氯化胺 (diallyldiakyl ammonium chlorides) ; N, N - 二烷基胺基烷基 (烷基) 丙烯酸酯 (N, N - dialkylaminoalkyl (alk) acrylates) 之鹽類和四元物, N, N, - 二烷基胺基 (烷基) 丙烯酸醯胺 (N, N - dialkylaminoalkyl (alk) acryamides) 等等 ; 丙烯酸 ; 甲基丙 (異丁) 烯酸, 反式丁烯二酸 (fumaric acid) ; 2 - 亞甲基丁二酸 (itaconic acid) ; 順式丁烯二酸 (maleic acid), 2 - 丙烯醯胺 - 2 - 甲基丙烷磺酸 (2 - acrylamide - 2 - methylpropanesulfonicacid) ; 苯乙烯磺酸 ; 其鹽類等等。

高達約 10 重量 % (同樣基礎) 之水不溶性共聚用單體也可以包括在上述所討論的基本聚合物中。這些單體包括苯乙烯 (styrene) ; 丙烯腈 (acrylonitrile) ; 丙烯酸甲酯 (methyl acrylate) ; 甲基丙烯酸甲酯 (methylmethacrylate) ; 醋酸乙烯酯 (vinyl acetate) 等等。

本發明的聚合物粒子所擁有的官能基可以藉著下列方法

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

加諸其上(1)使水溶性聚合物和能夠將官能基加在其上的化學劑反應或(2)在能將官能基加在所得聚合物上之化學劑之存在下，將能形成水溶性聚合物之單體聚合；或(3)將已經擁有官能基且能夠單獨或和另一單體配合形成水溶性聚合物之單體聚合，或(4)聚合一單體將含有能夠轉變成官能基之基和能夠形成水溶性聚合物之單體聚合，(1)單獨或和另一單體配合，或(2)在該基已被轉變成官能基之後。

在第一個例子中，水溶性聚合物係和能夠在其上加上官能基之材料反應。例如，(1)丙烯醯胺聚合物可以和這些材料如醛(aldehydes)類，如乙二醛(glyoxal)，甲醛(formaldehyde)；氯氣，溴氣(bromine)等等反應。(2)2-羥乙基異丁烯鹽酯(2-hydroxyethyl methacrylate)聚合物可以和這些材料如3-氯-1,2-環氧丙烷(epichlorohydrin)；乙醛醯；水溶性二異氰酸酯(diisocyanates)；等等反應；(3)N,N-二甲基胺基乙基異丁烯酸酯聚合物可以和下列材料反應如3-氯-1,2-環氧丙烷；雙氯甲基醚(bischloromethylether)；1,4-二氯代丁烯-2-(1,4-dichlorobutene-2-)等等；(4)二烯丙基胺聚合物可以和3-氯-1,2-環氧丙烷；雙氯甲基醚；乙醛醯；a,a'-二氯代二甲苯(a,a'-dichloroxylylene)等等反應。

至於上述討論之第二個製程，上述提到之反應物可以在聚合前或聚合時加至用來製備聚合物粒子之單體中，以將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

官能基加至所得聚合物上。

在第三個製程中，任何上述反應都可以先在單體上進行，然後生成的官能化單體可以在已知的條件下聚合。

在第四個製備方法中，聚合中之單體含有，或被製成含有，能被轉變成官能基之基。例如，醋酸乙烯酯(vinyl acetate)和N-乙烯基吡咯烷酮(N-vinyl pyrrolidone)共聚合時，醋酸酯基會被水解成醇基然後藉著和乙二醛，3-氯-1,2-環氧丙烷反應而轉變成官能基。同樣的，乙烯基甲醯胺也能夠聚合及然後水解，其後可以如上面所描述和烯烴基胺單體反應。

在上述每一個過程中，所得聚合物有進行交聯的傾向。假使這些聚合物不依照本發明生產，則他們所產生之組成物會由於交聯的發生，而不能使用於預定用途。

如上面所提，逆轉乳液或微乳液聚合會產生粒子直徑範圍從約200至約4000埃；較佳從約300至約2000埃而且甚至更佳從約350至約1000埃之聚合物。

本發明的聚合物粒子能以稀釋水溶液使用，此稀釋水溶液係藉轉化乳液(在有或無分層界面活性劑之存在下)而形成或藉著從這種乳液回收這些粒子，如藉汽提或藉乳液加至會使聚合物沉澱之溶劑中，如異丙醇，過濾所生成的粒子，使其乾燥然後再分散於水中。

除了上面所討論的單體，聚合物，官能化劑等間的反應之外，下列聚合物上所含官能度對或組合亦能夠產生交聯的聚合物而且落在本發明所涵蓋的系統的範圍內：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

胺：環氧化物

胺：活性鹵素

胺：醛

胺：酯

胺：矽烷

胺：異氰酸酯

胺：鹵化醯基

胺：a, b - 未飽和羰基化合物

羥甲基：醯胺

羥甲基：胺

羥基：異氰酸酯

羥基：酯

羥基：醛

羥基：環氧化物

羥基：活性鹵素

羥基：鹵化醯基

羥基：矽烷

醛：醯胺

醛：硫趕

硫趕：活性鹵素

硫趕：鹵化醯基

硫趕：鹵化醯基

在微乳液和逆轉微乳液中進行聚合作用，已為精於本技藝之士所熟知。P. Speiser 在 1976 和 1977 報導一種製備

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

球形直徑少於 800 埃之“極微粒子”，其製備是利用下列方法(1)將單體如丙烯醯胺和亞甲基雙丙烯醯胺和其它材料如藥溶解在微胞內和(2)將這些單體聚合；詳細見 Pharm.

Sa. 期刊 1976 年第 65 冊，第 1763 頁和美國專利第

4,021,364 號。油包水和水包油這兩個系統都能夠用來製備這些極微粒子。雖然作者並沒有明確地稱為微乳化聚合作用，此一製程確包含目前用來定義微乳液聚合作用的所有特點。這些報導亦構成了在微乳泡中進行丙烯醯胺聚合之最早實例。自那時起，就已出現許多出版物報導在微乳液倒相中進行水溶性聚合物聚合。可看，例如美國專利第 4,521,317；4,681,912 號和英國專利第 216149A 號，以參考方式合併於本文中。

一般而言，微乳化聚合過程係藉下列進行(i)由單體的水溶液和含有適當界面活性劑或界面活性劑混合物的碳氫化合物液體混合，以形成由小水性單體滴分散於連續油相中所構成逆轉微乳液製備單體微乳液及(ii)使這種單體微乳液進行自由基聚合作用。

為了得到逆轉微乳液，一般而言需要用特定的條件，其主要的參數如下：界面活性劑的濃度，界面活性劑或界面活性劑混合物的 HLB，溫度，有機相的本性和水相的組成。

適當的單體是陽離子，非離子和陰離子，這些已在上面定義過了。單體水溶液可以包含所需要的習用添加劑。例如，這種水溶液可以含有螯合劑以除去聚合作用的抑制劑，鏈轉換劑，pH 值調整劑，起始劑和其它習用添加劑。

五、發明說明(13)

包含兩種不互溶液體和界面活性劑(其中微胞的直徑通常是1000埃或更少),可被稱為透明且熱力學安定乳液,其形成之要素為選擇適當之有機相和界面活劑。

這種有機相的選擇,對得到逆轉微乳液所需的最低界面活性劑濃度有實質上的影響而且可以由碳氫化合物或碳氫化合物混合物所組成。為了可以得到不昂貴的調配物,異鏈烷烴(Isoparaffinic)碳氫化合物或其混合物是最適當的。基本上這種有機相將包括礦油,甲苯,燃料油,煤油,無氣味礦油精,及任何上述的混合物等等。

水相和碳氫化合物相之重量比例是儘可能選擇高的以便在聚合作用後得到高聚合物含量的微乳液。實際上,這種比例可在,例如,自約0.5到約3:1之範圍內,而且通常接近於1:1。

為了得到HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance)值範圍從約8到約12應選用一種或更多種界面活性劑。超過這些範圍以外,逆轉微乳液的形成一般均不能得到。除了這適當HLB值外,界面活性劑的濃度亦必須作最佳選擇,亦即足以形成逆轉微乳液。界面活性劑濃度太低會導至逆轉微乳液的形成而濃度太高則會增加成本且不能供給任何明顯的利益。實行本發明可用之典型界面活性劑可以是陰離子,陽離子或非離子。較佳界面活性劑包括山梨糖醇酐單油酸酯(sorbitan monooleate)聚氧化乙烯(20)山梨糖醇酐二辛基硫代琥珀酸鈉(sodium dioctylsulfosuccinate),油醯胺基丙基二甲基胺(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

(oleamidopropyldimethylamine)，異硬酯-2-乳酸鈉(sodium isostearyl-2-lactate)等等。

微乳液的聚合作用可以精於本技藝之士所知任何方式進行。引發可以各種熱和氧化還原自由基起始劑，包括過氧化物，如特丁基過氧化物；偶氮化合物(azo compounds)如偶氮雙對異丁腈(azobisisobutyronitrile)；無機化合物如過硫酸鉀及氧化還原偶如硫酸亞鐵銨(ferrous ammonium sulfate)／過硫酸銨實現。聚合作用也可以光化學照射過程，如紫外線照射或者以鈷60源行離子化照射而實行。

官能化聚合物的用途已為大家所熟知，因此，本文所述之聚合物粒子，也可用於同樣目的。

較佳具體實例的說明

以下實例將用於說明本發明。這些實例無論如何不得以任何方式被解釋為限制本申請專利範圍。

乳液的體積黏度(BV)是在Brook黏度計(LVT型)中，於 $25 \pm 1^\circ$ 用2號心軸在12 rpm下測得。

標準黏度(SV)是利用將50克之0.2百分比水溶性聚合物和5.84 g的氯化鈉加入48 g的水中，攪拌所得混合物5分鐘使鹽完全溶解，調整pH值到5並使用Brookfield黏度計及UL應接器在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 以60 rpm測定黏度而測得。

陰離子當量(CEQ)是利用J. Chem. E. d., 62(7)，627(1985)所描述的技术測量。

五、發明說明(15)

實例 1

將 96 g 的異鏈烷烴溶劑 (IPS) (沸點 207-254 °C) , 10.61 克的聚氧化乙烯。山梨糖醇酐 三油酸酯 (POST) 和 6.37 克的二乙醇胺和油酸 (DOA) 的反應生成物, 加入適當的反應器內。將 28.61 克丙烯醯胺 (AMP) , 5.05 克二烯丙基二甲基氯化胺 (DADM) , 0.017 克乙二胺三醋酸 (ethylenediaminetetraacetic acid) (EDTA) 之二鈉鹽 (disodium salt) , 0.0034 克 NaBrO_3 和 46.32 克去離子水之溶液加到此透明溶液並一邊攪拌以產生透明微乳液。用硫酸將溶液 pH 值調整到 4.0 並用氮氣噴射以將其氧含量降低至少於 0.1 ppm。然後將二氧化硫氣體通入這個微乳液以引發聚合作用。聚合時乳液的溫度保持在 25 °C 直到 96 % 的 AMD 和約 40 % 的 DADM 已轉化成聚合物為止。所得透明產物之體積黏度是 15 CPS , 粒子的大小約 420 埃及標準黏度是 2.9 cps (3×10^6 M.W.) 及固體粒子含量為 17.39 百分比。將 54.5 g pH 4 之 40 百分比乙二醛水溶液加到 50 g 之上述微乳液中。室溫分別靜置 17 天和 31 天後, 將二份微乳液加入去離子水中予以轉化, 並將所得溶液加在以乾纖維為準 0.5 百分比和 1.0 百分比的紙漿內。有關紙測試結果請見表 1。實例 1 中所給各種材料之頭字語, 同樣適用於所有以下實例以及其他其中所表示者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

表 1
紙張測試

<u>實例</u>	<u>1 *</u>	<u>1</u>
抗拉強度 (lbs./in)		
<u>0.5 重百分比</u>		
17 天	3.1	3.5
31 天	2.9	3.3
<u>1.0 重百分比</u>		
17 天	4.0	4.6
31 天	4.1	4.7

* 對照試片：固體含量 10 百分比

AMD/DADM/glyoxal 商業產品，主幹聚合物分子量 = 10,000。

由濕強度數據可以看出 AMD/DADM/glyoxal 微乳液產品提供之濕強度比先前技藝以市售樣本所描述的 AMD/DADM/glyoxal 濕強度劑來的大。這種 AMD/DADM/glyoxal 也可以看出含有較高的固體含量並且以較高分子量聚合物製備。

實例 2 - 6

實例 2 - 6 描述，由含 AMD/DADM (按重量比 90 比 10) ，但不同量之乙二醛的單體微乳液，所製備而得的一系列

五、發明說明 (17)

微乳液組成物。

實例 2

將 28.74 克的 POST，6.74 克的山梨糖醇酐單油酸酯 (SM) 和 0.071 克的苯偶姻異丁基醚 (三油精酯)，溶解在 191.93 克的 IPS 中以產生油性溶液。另外，製備 51.34 克 AMD，5.68 克 DADM，14.20 克乙二醛，0.028 克 EDTA 和 89.27 克水之水溶液且用 0.5 N HCl。調整 pH 值到 3.5。這種含水單體溶液接著加入油性溶液中產生如實例 1 中之透明微乳液。所得微乳液用氮氣噴入且這些單體並在 25 °C 用紫外光引發其中單體之聚合。這種聚合作用持續約半小時且產生透明穩定微乳液含有乙二醛化的 AMD /DADM 共聚物。這種微乳液具有 16 cps 的體積黏度。

實例 3

將 28.74 克的三油精酯，6.74 克的 SM 及 0.071 克的苯偶姻異丁基醚溶解在 191.93 克的 IPS 中以產生油性溶液。另外，製備 42.58 克 AMD，4.74 克 DADM，23.66 克乙二醛，0.028 克 EDTA 和 89.27 克水之水溶液，並用 0.5 N HCl 調整 pH 值到 3.5。然後將這種含水單體溶液加入油性溶液中以產生如實例 1 之透明微乳液。所得微乳液用氮氣吹並如實例 2 引發聚合作用。AMD/DADM 的乙二醛化共聚物的微乳液具有 15 cps 的體積黏度。

實例 4

將 31.51 克的三油精酯，3.97 克的 SM 和 0.071 克的苯偶姻異丁基酯溶解在 191.93 克的 IPS 中以產生油性溶液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

各外，製備 36.5 克 AMD，4.06 克 DADM，30.42 克乙二醛，0.028 克 EDTA 和 89.27 克水之水溶液，用 0.5 N HCl 調整其 pH 值到 3.5。這種含水單體溶液接著加到這種油性溶液產生如實例 1 的透明微乳液。如實例 2 進行聚合作用以產生含有 AMD/DADM 的乙二醛化共聚物並具有 2.0 cps 體積黏度之透明穩定微乳液。

實例 5

將 31.51 克 post，3.97 克 SM 及 0.071 克苯偶姻異丁基酯溶解於 191.93 克 IPS 中以產生油性溶液。另外，製備 31.94 克 AMD，3.54 克 DADM，35.48 克乙二醛，0.028 克 EDTA 及 89.27 克水之水溶液，並用 0.5 N HCl 調整 pH 至 3.5。然後將單體水溶液加至油性溶液中，產生如實例 1 之透明微乳液。所得微乳液以氮噴入。如實例 2 進行聚合作用，以產生含有乙二醛化 AMD/DADM 共聚物且具有體積黏度 5.0 cps 之透明穩定微乳液。

實例 6

將 31.51 克的 POST，3.97 克的 SM 和 0.071 克的苯偶姻異丁基酯溶解在 191.93 克的 IPS 以產生油性溶液。另外，製備 28.4 克丙烯醯胺，3.16 克 DADM，39.44 克乙二醛，0.028 克 EDTA 和 89.27 克水之水溶液且用 0.5 N 的 HCl 調整其 pH 值到 3.5。這種含水單體溶液接著加入這種油性溶液以生成如實例 1 之透明微乳液。所得微乳液用氮氣噴入並如實例 2 進行聚合作用以產生含有 AMD/DADM 的乙二醛化共聚物，且具有 17.5 cps 體積黏度之透明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(19)

穩定的微乳液。

實例 7 - 9

實例 7 - 9 描述由具有不同 AMD/DADM 比例而維持 25 重量 % 乙二醛濃度的單體微乳液^{製備}的一系列組成物。

實例 7

將 14.56 克的三油精酯，3.18 克的 SM 和 0.0354 克的苯偶姻異丁基溶解在 95.95 克的 IPS 中以產生油性溶液。另外，製備 22.71 克 AMD，5.68 克 DADM，7.10 克乙二醛，0.014 克 EDTA 和 44.64 克水之水溶液並且用 0.5 N HCl 調整 pH 值到 3.5。這種水性單體溶液接著加入到這種油性溶液中，產生如實例 1 之透明微乳液。所得微乳液用氮氣噴入並且如實例 2 進行聚合作用以產生含有乙二醛化 AMD/DADM 共聚物之透明穩定微乳液，

實例 8

將 15.36 克的 POST，2.38 克的 SM 和 0.0354 克的苯偶姻異丁基醚溶解在 95.95 克的 IPS 中以產生油性溶液。另外，製備 19.87 克 AMD，8.52 克 DADM，7.10 克乙二醛，0.014 克 EDTA 及 44.64 克水之水溶液，並用 0.5 N HCl 調整 pH 值到 3.5。這種單體水溶液接著加入這種油性溶液中以產生如實例 1 的透明微乳液。如實例 2，進行聚合作用以產生含有乙二醛化 AMD/DADM 共聚物之透明穩定微乳液。

實例 9

將 16.94 克的 POST，0.97 克的 SM 和 0.0354 克的苯偶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)

烟異丁基醚溶解在 99.95 克的 IPS 中以產生油性溶液。另外，製備含有 14.2 克 AMD，14.2 克 DADM，7.10 克乙二醛，0.014 克 EDTA 和 44.64 克水之水溶液並用 0.5 N HCl 調整 pH 值到 3.5。這種單體水溶液接著加入這種油性溶液以產生如實例 1 的透明微乳液。如實例 2，進行聚合作用以產生含有乙二醛化 AMD/DADM 共聚物之透明穩定微乳液。

實例 10

實例 10 是使用氧化還原引發和乙二醛後加入至聚合 AMD/DADM 微乳液中之方法的實例。

將 12.85 克的 POST 和 3.57 克的 SM 溶解在 96.0 克的 IPS 中以產生油性溶液。另外，製備含有 28.61 克 AMD，5.05 克 DADM，0.017 克 EDTA，0.12 克 2.83 百分比溴酸鈉溶液和 44.66 克水之水溶液並用 1.0 N 硫酸調整 pH 值到 4。這種單體水溶液接著加入這種油性溶液中以產生如實例 1 的透明微乳液。所得微乳液用氮氣噴入和並將二氧化硫氣體噴入這種微乳液以在 25°C 引發聚合作用。這種二氧化硫氣泡繼續噴入直到聚合作用完全產生，含有 AMD/DADM 共聚物之透明穩定微乳液為止。將 5.45 克 pH 值為 4。40 百分比乙二醛水溶液加至 50 克的這種微乳液中。所得透明微乳液含有乙二醛化 AMD/DADM 共聚物。

實例 11 - 14

實例 11 至 14 是一部份的丙烯醯胺被另一種非離子單體，N，N - 二甲基丙烯醯胺 DMA 或 N - 乙烯基 - 2 - 吡咯烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(21)

酮 VP 所取代的系統。

實例 11

將 12.44 克的 POST，5.30 克的 SM 和 0.0354 克的苯偶烟異丁基醚溶解在 95.96 克的 IPS 中以產生油性溶液。另外，製備含有 12.78 克 AMD，12.78 克 VP，2.84 克 DADM，7.10 克乙二醛，0.014 克 EDTA，1.42 克醋酸鈉緩衝劑和 43.07 克水之水溶液並調整其 pH 值為 5.5。這種含單體水溶液接著加入這種油性溶液以產生如實例 1 的透明微乳液。所得微乳液如實例 2 進行聚合反應以產生含有乙二醛化 AMD/VP/DADM 共聚物之透明穩定微乳液。

實例 12

將 7.15 克的 POST，10.59 克的 SM 和 0.0354 克的苯偶烟異丁基醚溶解在 95.96 克的 IPS 中以產生油性溶液。另外，製備含有 5.68 克 AMD，19.88 克 VP，2.84 克 DADM，7.10 克乙二醛，0.014 克 EDTA，1.42 克醋酸鈉緩衝劑和 43.07 克水之水溶液並調整其 pH 值為 5.5。這種含水單體溶液接著加入這種油性溶液以產生如實例 1 的透明微乳液。如實例 2 進行聚合作用以產生含有乙二醛化 AMD/VP/DADM 三共聚物之透明穩定微乳液。

實例 13

將 2.96 克的聚氧化乙烯 山梨糖醇酐 單油酸酯 (POSO)，14.78 克的聚氧化乙烯山梨糖醇 六油酸酯 (PESH) 和 0.0354 克的苯偶烟異丁基醚溶解在 95.46 克的 IPS 中以產生油性溶液。另外，製備含有 2.56 克 AMD，

五、發明說明(22)

23.09 克 DMA , 2.84 克 DADM , 7.10 克 乙二醛 , 0.014 克 EDTA , 1.42 克 醋酸鈉緩衝劑和 43.07 克 水之 水溶液並調整 pH 值到 5.5 。這種含單體水溶液接著加入這種油性溶液以產生如實例 1 的透明微乳液。如實例 2 進行聚合作用以產生含有乙二醛化 AMD/DMA/DADM 三共聚物之透明穩定微乳液。

實例 14

將 17.14 克的 PESH , 0.60 克的 SM 和 0.0354 克的 苯偶烟異丁基醚溶解在 95.96 克的 IPS 中以產生油性溶液。另外, 製備含有 12.78 克 AMD , 12.78 克 DMA , 2.84 克 DADM , 7.10 克 乙二醛 , 0.014 克 EDTA , 1.42 克 醋酸鈉緩衝劑和 43.07 克 水之 水溶液並調整 pH 值到 5.5 。接著如實例 2 進行聚合作用產生含有 AMD/DMA/DADM 三元共聚物之透明穩定微乳液。

實例 15 - 22

實例 15 - 22 描述一系列微乳液及標準倒轉乳液的製備, 使用不同之粒子大小以測定粒子大小對濕強度的影響。所有產品都是由加有 25 重量% (以 AMD/DADM 為準) 乙二醛之 (90 / 10) AMD/DADM 起始單體 (微) 乳液製成。

實例 15

將 8.63 克的 POST , 2.02 克的 SM 和 0.0354 克的 苯偶烟異丁基醚溶解在 95.96 克的 IPS 中以產生油性溶液。另外, 製備含有 25.55 克, AMD , 2.84 克 DADM , 7.10 克 乙二醛 , 0.014 克 EDTA , 1.42 克 醋酸鈉緩衝劑和 43.08

五、發明說明(23)

克水之水溶液並調整 pH 值 = 5.5。這種單體水溶液接著加到這種油性溶液中以產生如實例 1 之透明微乳液。如實例 2 進行聚合作用以產生含有乙二醛化 AMD/DADM 共聚合物之透明穩定微乳液。聚合物的粒子大小約 630 埃。

實例 16

除了用 28.75 克的 POST 及 6.74 克的 SM 外，其它的製程和實例 15 相同。製造粒子大小約 310 埃之乙二醛化 AMD/DADM 共聚合物。

實例 17

除了用 11.5 克的 POST 及 2.7 克的 SM 外，其它的製程和實例 15 相同，製造粒子大小約 520 埃之乙二醛化 AMD/DADM 共聚合物。

實例 18

除了用 14.37 克的 POST 及 3.37 克的 SM 外，其它的製程和實例 15 相同，製造乙二醛化 AMD/DADM 共聚合物。聚合物粒子之粒子大小約為 360 埃。

實例 19

(比較用)

將 7.5 克的 DOA 和 1.25 克約 5000 m.w. 的 A / B / A 成塊共聚合物〔其中 A 單位包含棕櫚酸和 12 - 羥基硬脂酸 (1 : 5) 而 B 單位是聚氧化乙烯 (m.w. 1500) (後文稱為 PHP)〕溶解在 70.71 克的混合碳氫化合物溶劑，(見有沸點範圍在 370-518 °F (MH) 之間)。另外，製備含有 59.20 克 AMD，6.58 克 DADM，16.45 克乙二醛，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(24)

0.039 克 EDTA，3.29 克醋酸鈉緩衝劑，0.27 克硫酸鈉，0.0822 克 2, 2' - 雙偶氮(2 - 脛基丙烷) - 二氫氯化物(ABDC)和 99.42 克水之水溶液並用 0.5 N HCl 調整 pH 值到 5.5。這種單體水溶液然後加在這種油性溶液中並予以乳化。所得白色，逆轉乳液並用氮氣吹入，然後在 25°C 用紫外光引發。這種聚合作用持續約 1 小時而生成含有乙二醛化 AMD/DADM 共聚物並具有體積黏度 670 cps 之逆轉乳液。這種聚合物的粒子大小約 3260 埃。

實例 20

(比較用)

將 3.97 克的 DOA，0.79 克的 PHP 和 0.0822 克的苯偶烟異丁基醚溶解在 74.70 克的 PHP，並將 0.0822 克的苯偶烟異丁基醚溶解在 74.70 克的 MH。依照實例 19 除了省去 ABDC 外，製備水溶液並用 0.5 N HCl 調整 PH 值到 5.5。這種單體水溶液接著加在這種油性溶液中並予以乳化。所得白色逆轉乳液並用氮氣吹入及在 25°C 用紫外光引發作用。這種聚合作用持續約 1 小時產生含有乙二醛化 AMD/DADM 共聚物並具有 193 cps 體積黏度之倒轉乳液。這種乳液之粒子大小約 7820 埃。

實例 21

除了用相同量的苯偶烟異丁基醚取代 ABDC 外，其餘照實例 19 的製程。所得聚合物之粒子大小約 2090 埃。

實例 22

將 15.49 克的 POST 及 2.29 克的 SM 溶解在 95.96 克的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(25)

IPS 及 0.0354 克的苯偶烟異丁基醚中以產生油性溶液。另外，製備含有 18.40 克 AMD，2.05 克 DADM，5.11 克乙二醛，0.012 克 EDTA，1.02 克醋酸鈉和 53.41 克水之水溶液並調整其 pH 值到 5.5。這種單體水溶液加到這種油性溶液中以生成透明微乳液。所得微乳液用氮氣吹入並在 25 °C 用紫外光引發作用。這種聚合作用持續約半小時，產生具有 30 cps 體積黏度之透明穩定微乳液。這種乙二醛化 AMD/DADM 共聚合物的粒子大小約 550 埃

實例 23

(比較用)

將 52.59 克的 POST 及 31.56 克的 DOA 溶解在 96 克的 IPS 中以產生油性溶液。另外，製備 28.61 克 AMD，5.05 克 DADM，0.017 克 EDTA，0.0034 克 ABDC 和 46.32 克水之水溶液。這種單體水溶液加在這種油性溶液以生成透明微乳液。這種微乳液用氮氣吹入並在 25 °C 用紫外光引發作用。這種聚合作用持續約 2 小時產生含有 AMD/DADM 共聚合物之透明穩定微乳液。體積黏度為 213 CPS 及聚合物粒子大小約 220 埃。

實例 24

將 71.78 克的 POST；和 16.86 克的 SM 及 0.0354 克的苯偶烟異丁基醚溶解在 95.96 克的 MH 中以生成油性溶液。另外，製備含有 25.55 克 AMD，2.84 克 DADM，7.10 克乙二醛，0.014 克 EDTA，1.42 克醋酸鈉，及 43.08 克水之水溶液並用 0.5 N HCl 調整 pH 值到 5.5。這種單體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(26)

水溶液接著加到這種油性溶液中以產生透明微乳液。這種微乳液接著如實例 15 一樣處理而生成乙二醛化 AMD/DADM 共聚合物並具有體積黏度 105 cps。這種聚合物的粒子大小約 300 埃。

實例 25 - 44

為了測定本發明組成物賦予紙張濕強度之能力，特使用實例 2 - 6 (表 2) (不同量的乙二醛)，實例 7 和 10 (表 3) (增加量之 DADM)，(氧化還原引發和乙二醛加入)，實例 11 和 13 (表 4) (AMD/VD/DADM 和 AMD/DMA/DADM 三天共聚合物)，和實例 15 - 24 和 1 (粒子大小對性能的影響) (表 5) 來製造濕強度紙和檢驗紙張所得性質。

以下說明製造濕強度紙之方法。將任何一實例的陰離子樹脂，作為分子層乳濁液之 0.1 % 溶液，加至 0.6 % 稠度及 pH 6.5，由漂白 Astracell/Albacell 硬木 / 軟木按重量比 50 / 50，牛皮紙張 - 製造纖維打漿至加拿大標準打漿度約 500 毫升所構成之含水紙漿中，以提供 0.5 % 乙二醛化聚合物 (以纖維之乾重為基準)。這種紙漿再調整 pH 至 6.5 並短時間攪拌以使聚合物為纖維所吸收。將這些纖維用 Nash 手工機器形成具有基礎重量 50 磅 (25'' × 40'' / 500 筋) 之濕製網。將這種纖維網壓在吸水紙間，並在旋轉式實驗室乾燥鼓中以 240 °F 作 1 分鐘的乾燥。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

表 2

實例	聚合物 所屬實例	商業產品 即時濕強度 性能的百分比	%乙二醛(a)	AMD/DADM
25	2	118	25	90/10
26	3	120	50	do
27	4	124	75	do
28	5	126	100	do
29	6	124	125	do

(a) 在 AMD/DADM 的電荷基底百分比

表 3

實例	聚合物 所屬實例	商業產品 即時濕強度 性能的百分比	%乙二醛(a)	AMD/DADM
30	7	106	25	80/20
31	10	106	25	85/15

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

表 4

實例	聚合物所屬實例	商業產品即時濕強度性能的百分比	紙張強度/濕/乾比率(x)	x 乙二胺 I(a)	AMD/DAM/DDADH
32	13	103	19.1	25	9/81/10
33	11	111	20.1 ^c	25	AMD/VP/DDADH 45/45/10
b = 商業產品是 14.3					
c = 商業產品是 14.5					

表 5

實例	聚合物所屬實例	商業產品即時濕強度性能的百分比	粒子大小(埃) ^d	水溶液中之反應加料 x	AMD/DDADH/ GLYOXAL 90/10/25
34	15	123	630	44.4	do
35	16	118	310	do	do
36	17	123	520	do	do
37	18	120	360	do	do
38C	19	81	3260	do	do
39C	20	67	7820	do	do
40	21	109	2090	do	do
41	22	132	550	32.0	85/15/0
42C	23	0	220	42.1	90/10/25
43	24	88	300	44.4	85/15/25
44	1	113	420	42.1	

五、發明說明(28)

c = 比較用
d = 穿透式電子顯微鏡

五、發明說明(29)

表 2 之結果顯示，可使用許多不同之乙二醛量，相對於先前技藝本發明聚合物仍能獲得改善的性能。表 3 顯示本發明之益處可以許多不同 AMD/DADM 組成物（實例 30 之重量比 80 / 20，實例 31 之 85 / 15 重量比及表 2 實例 25 之 90 / 10 重量比）。表 4 顯示本發明使用之三元共聚物除了丙烯醯胺外還含有第二種非離子單體（N，N - 二甲基丙烯醯胺和乙烯基吡咯烷酮）。能夠輕易了解的是，這些結果顯示即時濕強度改善仍維持，而乾強度則用濕 / 乾比例的增加而降低。表 5 顯示粒子大小對產品最佳性能的影響。實例 34 - 37，40，41 和 44 的組成物很明顯地顯示這些改善結果，在於這些組成物顯示濕強度比相同組份及濃度之市售組成物增加 9 - 32 %。

實例 45

依照實例 1 之製程，但無 DADM 加至單體混合物形成之組成物類似於實例 1 者，含有交聯乙二醛化丙烯醯胺均聚物之微粒子。

實例 46 - 48

重複實例 1 的製程，但以 46) 甲基丙烯醯胺，47) N - 甲基丙烯醯胺和 48) N - 甲基甲基丙烯醯胺取代丙烯醯胺單體。形成之組成物類似於實例 1 者，含有乙二醛化陰離子丙烯醯胺共聚物的微粒子。

實例 49 - 51

依照實例 1 之程序，但使用 50) 甲基丙烯醯氧乙基三甲基胺氯化物，51) 甲基丙烯醯胺丙基三甲基胺氯化物，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(30)

52) 丙烯氧乙基胺氯化物，取代 DADM 外，得類似結果。

實例 52微乳液的製備

將含有 42.3 克丙烯醯胺和 0.02 克 2 - 羥乙基 乙二胺的水溶液三醋酸(pH 值等於 3.5) 100 克以 4.4 毫升/分的速率泵入 150 克含有 128.5 克異鏈烷基溶劑 (IPS) (具有 207 - 254 °C 的沸點)，21.9 克聚氧化乙烯山梨糖醇 己油酸 (PESH) 和 7.8 克山梨糖醇酐 一又二分之一油酸酯 (SS) 之有機溶液 150 克中。得透明，含單體的微乳液。

將 2 毫升醋酸乙酯中有 0.0424 克的 2, 2' - 偶氮 - 4 - 甲基氧 - 2, 4 - 二甲基戊腈加至含單體之微乳液中，這種微乳液先前已用氮氣吹入 40 分鐘。聚合作用在 30 °C 進行。產品是透明穩定的聚丙烯醯胺 (PAM) 微乳液 (標準黏度 = 3.8 cps)。

DMAM 製備

N, N - 二甲基胺甲醇 (DMAM) 的製備是藉著緩慢將 7.7 克 95 百分比仲甲醛加到裝有 27.50 克 55% 二甲基胺水溶液和 6.60 克去離子水之 100 毫升燒瓶中，保持 45 °C 以下放熱。所得 DMAM 溶液接著過濾而產生透明溶液含有 53.20 克的 DMAM 固體粒子。

曼里期 PAM 微乳液的製備

將 30.0 克的上述 PAM 微乳液置於適當反應器中。將微乳液加溫到 30 °C。接下來將以上製備的 DMAM 溶液 10.0 克以 0.08 毫升/分加至 PAM 微乳液中並溫和攪拌。將所得曼里

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(31)

期 PAM 微乳液貯藏在室溫下直到使用。24 小時後，這種聚合物具有 5.75 meq/g 的陰離子克當量和 2.5 cps 的標準黏度。

自由一排水試驗

典型市區泥漿脫水的效率係如下測定：小心秤取 200 克的泥漿放入螺旋蓋罐中。準備曼里期 PAM 絮凝劑之水溶液乃藉由微乳液（或在比較實例中，商業用曼里期的溶液）加到水中以使聚合物的濃度為 0.2 重量百分比而製得。加不同劑量之聚合物溶液至泥漿試樣中，加水使總重量達 250 克，攪拌混合物 90 秒，所得絮凝泥漿傾入含有濾布之 Buchner 漏斗中，並測量 10 秒內收集之濾液之量以測定自由排水量。結果列示於以下表 6。

表 6

<u>曼里期 PAM 所屬實例編號</u>	<u>劑量(毫升)</u>	<u>過濾液(毫升)</u>
52	10	100
	12.5	152
	15	158
	17.5	160
	20	140
52C	10	60
	12.5	120
	15	140
	17.5	160
	20	128

C = 市售產品

五、發明說明(32)

表 6 清楚地顯示實例 52 的曼里期 PAM 微乳液之性能較典型市售曼里期 PAM 溶液為優。

實例 53 - 58

實例 53 至 58 說明 PAM 微乳液的製備，這些微乳液將用來製備一系列曼里期 PAM 微乳液。

實例 53

將含有 42.3 克丙烯醯胺和 0.2 克 N - (2 - 羥乙基) 乙二胺三醋酸之 pH 3.5 水溶液 100 克緩慢加到含有 128.5 克 IPS ; 21.9 克 PESH 和 7.8 克 SS 之有機溶液 100 克中並作攪拌。所得透明單體微乳液用氮氣吸 40 分鐘，然後加入 2 ml 醋酸乙酯中有 0.0424 克的 2 , 2' - 偶氮 - 4 - 甲氧基 - 2 , 4 雙甲基戊酸腈，並在 30 °C 使這種微乳液聚合。所得產品是透明，穩定的 PAM 微乳液具有標準黏度 (S.V.) 3.8 cps 而且粒子平均大小為 650 埃 (透射電子顯微鏡所測得之) 。

實例 54

重複實例 53 的程序並產生微乳液具有 3.7 cps 標準黏度之聚丙烯醯胺。

實例 55 - 57

使用實例 53 的程序製備實例 55 至 57 的 PAM 微乳液，但乳化劑的量如以下表 VII 改變以改變所得 PAM 微乳液粒子大小。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(33)

表 7

PAM 微乳液	PESH-g	SS-g	粒子大小 (埃) ^a	標準黏 度(cps)
實例 55	18.72	6.66	590	3.7
實例 56	15.60	5.55	710	3.5
實例 57	12.48	4.44	960	3.6

a = 透射電子顯微鏡所測得者

S.V. = 標準黏度

實例 58

實例 58 顯示以不同乳化劑系統製備 PAM 微乳液。

將含有 42.3 克丙烯醯胺及 0.02 克 N - (2 - 碳氫氧乙
烯) - 乙二胺三醋酸之 pH 3.5 水溶液 100 克緩慢加到含有
120 克 IPS 14.82 克 PESH 和 11.12 克二乙醇胺和油酸反
應生成物之有機溶液 145 克中並作攪拌。所得透明含單體
微乳液用氮氣吹 40 分鐘。然後將 2 毫升醋酸乙酯中有
0.0423 克的 2, 2' - 偶氮 - 4 - 甲基氧 - 2, 4 雙甲基
戊酸腈加至微乳液並在 30 °C 下使微乳液聚合。所得產品是
透明，穩定的 PAM 微乳液具有 3.1 cps 的標準黏度值。

實例 59

實例 59 說明二甲胺 / 甲醛 (DMA/CH₂O) 加合物之製備；
此加合物用於由實例 53, 54, 57 和 58 的 PAM 微乳液製備曼
里翹 PAM 微乳液。

五、發明說明(34)

A . 將 10.08 克的 95 百分比仲甲醛慢慢地加到裝有 26.3 克 55 百分比二甲胺水溶液之反應器中^持在 45 °C 以下並保 放 熱。所得溶液即得透明溶液。

B . 將 3.05 克的 100 百分比二甲胺加到 30.0 克實例 8 A 製備的溶液中並混合，使 DMA/CH₂O 比率從 1/1 到 1.25/1。
實例 60 - 66

實例 60 - 66 說明由實例 53，54，和 57 的 PAM 微乳液及 59 B 之 DMA/CH₂O 加成物製備具有不同量二甲基胺基取之曼里期 PAM 微乳液。

將 30.0 克的實例 53 PAM 微乳液放置在室溫下之反應槽中。將實例 59 B 的 DMA/CH₂O 加成物 11.0 克慢慢功入並攪拌，產生透明曼里期 PAM 微乳液。約 24 小時後，將微乳液逆轉於水中產生具有標準黏度 3.9 cps 及 6.2 meg/g 陰離子當量之曼里期 PAM。用同樣的程序製備實例 61 至 66 的曼里期 PAM 微乳液，這些微乳液只是 DMA/CH₂O 加成物和 PAM 微乳液的量不同如表 8 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(35)

表 8

實例	DMA/CH ₂ O 加成物(克)	PAM 微乳液的 實例編號	陰離子 克當量 (meg/g)	標準 黏度值 (cps)
60	11.0	Ex. 53	6.2	3.9
61	6.6	Ex. 53	3.5	4.8
62	4.4	Ex. 53	3.3	4.6
63	2.2	Ex. 53	-	4.1
64	1.1	Ex. 54	-	2.7
65	1.5	Ex. 54	-	2.7
66	11.0	Ex. 54	-	4.1

實例 67

實例 67 是實例 59 A 的重複，但不同的是稍微稀釋以降低加成濃度。

將 22.3 克的 95 百分比仲甲醛慢慢加入裝有 55 百分比二甲胺水溶液 57.78 克之反應槽中並在 45 °C 以下保持放熱。所得溶液過濾產生透明溶液。然後加入 12.30 克的去離子水。

實例 68 - 70

實例 68 - 70 說明從實例 53，57 和 58 的 PAM 微乳液並以 DMA/CH₂O (1/1) 加成物製備曼里期 PAM 微乳液。

實例 68

將實例 53 的 30.0 克 PAM 微乳液放到室溫下之反應槽中。慢慢的加入 10.0 克的實例 16 DMA/CH₂O 加成物並作攪拌

五、發明說明(36)

，產生曼里期 PAM 微乳液。約 24 小時後，將微乳液逆轉於水中產生具有 3.7 cps 的 C.V. 和 5.6 meg/g 的陰離子克當量之曼里期 PAM 溶液。用同樣程序製備實例 69 - 70 的曼里期 PAM 微乳液，如表 9 所示，但使用不同 PAM 微乳液。

表 9

實例	DMA/CH ₂ O 加成物(克)	實例編號	陰離子 克當量 (meg/g)	標準 黏度 (cps)
69	10.0	Ex. 58	5.1	2.4
70	10.0	Ex. 57	5.4	3.3

實例 71

實例 71 說明經由氧化引發作用製備 PAM 微乳液。

緩慢的將含有 42.3 克丙烯醯胺，0.00428 克溴化鈉和 0.02 克 N - (2 - 羥乙基) - 乙二胺三醋酸之 pH 3 水溶液 100 g 加到含有 128.5 克 IPS，21.9 克 PESH 和 7.8 克 SS 之有機溶液 149.64 克中並作攪拌。所得透明單體微乳液用氮氣吹入 40 分鐘。接著用 SO₂ 氣體噴入這種微乳液並保持聚合溫度於 25 °C。所得產品是透明，穩定的 PAM 微乳液具有 2.1 cps S.V.。

實例 72 - 73

實例 72 和 73 顯示嗎啉 / 甲醛加成物之製備和從這種加生成製備之曼里期 PAM 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(37)

實例 72

將 10.08 克的 95 百分比仲甲醛慢慢加到裝有 27.84 克嗎啉和 15.45 克水之反應槽中並保持 45 °C 以下放熱。所得溶液過濾後產生透明溶液。

實例 73

將實例 53 的 30.0 克 PAM 微乳液放置於反應槽中。慢慢將實例 72 的 11.80 克嗎啉 / CH₂O 加成物加入並作攪拌產生，透明曼里期微乳液。約 17 天後，將微乳液逆轉於水中產生具有 1.4 cps 的 S.V. 和 3.1 meg 的陰離子克當量之曼里期 PAM 溶液。

實例 74

實例 74 顯示曼里期 PAM 微乳液的製備，其法乃將甲醛和二乙醇胺依序加入這種 PAM 微乳液中。

將 30.0 克之實例 54 PAM 微乳液放入室溫下之反應槽中。慢慢地加入 2.85 克的 37.2 百分比甲醛溶液並作攪拌。接著將 2.56 克二乙胺緩慢加至微乳液中並攪拌，產生稍混濁，曼里期 PAM 微乳液。24 小時後，將微乳液逆轉於水中產生具有 3.58 cps 的 S.V. 和 3.0 meg 陰離子克當量之曼里期 PAM 溶液。

實例 75 - 76

實例 75 和 76 顯示二乙胺 / 二甲基胺 / 甲醛 (0.5/0.5/1) 加成物之製備和從此加成製備的曼里期 PAM 微乳液。

實例 75

將 10.08 克的 95 百分比仲甲醛慢慢加到裝有 12.83 克 56 百分比二甲胺，11.67 克二乙胺和 8.32 克水的反應槽中，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(38)

保持 45 °C 以下放熱。所得溶液分開成兩層。下層重 32.6 克經 NMR 鑑定顯示為所需二乙胺 / 二甲胺 / 甲醛 (0.5 / 0.5 / 1) 加成物。收集這層並用於實例 76 製備曼里期 PAM 微乳液。

實例 76

將實例 54 的 30.0 克 PAM 微乳液放在反應槽中。緩慢加入實例 75 的二乙胺 / 二甲胺 / 甲醛加成物並作攪拌生成透明曼里期 PAM 微乳液。約 24 小時後，將微乳液逆轉於水中產生具有 2.8 cps 之 S.V. 及 4.04 meg CEQ 之曼里期 PAM。

實例 77 - 82

實例 77 - 79 說明分別使用丙烯酸 (AA)，2 - 丙烯醯胺 - 2 - 甲基丙烷磺酸 (AMMPS)，和氯化二烯丙基二甲基胺 (DADM) 作為單體與丙烯醯胺製備 PAM 共聚合微乳液。實例 80 - 82 說明用這些系統製備曼里期 PAM 微乳液。

實例 77

緩慢將含有 80.38 克丙烯醯胺，4.29 克丙烯酸，0.028 克 N - (2 - 羥乙基) - 乙二胺三醋酸之 pH 3.15 水溶液 200 克加到含有 240 克 IPS，43.78 克 PESH 和 15.5 克 SS 之有機溶液 299.3 克中並作攪拌。所得透明單體微乳液用氮氣吹入 40 分鐘。然後將 2 ml 醋酸乙酯中之 0.0424 克 2, 2' 偶氮 - 4 - 甲氧 - 2, 4 - 二甲基戊腈加在這種微乳液並在 30 °C 下使微乳液聚合。所得產品是透明，穩定的丙烯醯胺 - 丙烯酸共聚合物微乳液具有 3.48 cps 的 S.V.。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(39)

實例 78

緩慢將 100 克的一種 pH 為 8.5 水溶液含有 31.22 克丙烯醯胺，11.18 克 AMMPS 和 0.02 克 N - (2 - 羥乙基) - 乙二胺三醋酸之 pH 8.5 水溶液 100 克加到含有 120.0 克 IPS，15.0 克 PESH 和 15.0 克 SS 之有機溶液 150 克中並作攪拌。所得單體微乳液用氮氣吹 40 分鐘。然後將醋酸乙酯中之 1.0 克 4.24 百分比 2，2' 偶氮 (2，4 - 二甲基戊烷) 睛加入並使這種微乳液在 50 °C 下聚合。所得產品是透明，穩定的，丙烯醯胺 - AMMPS 共聚物微乳液具有 3.0 cps 的 S.V.。

實例 79

緩慢將含有 17.23 克丙烯醯胺，25.92 克 DADM 和 0.02 克 N - (2 - 羥乙基) - 乙二胺三醋酸之水溶液 106.97 克加到含有 120 克癸烷，14.20 克 PESH 和 2.90 克聚氧化乙烯山梨糖醇酐單油酸之有機溶液 137.1 克中並作攪拌，所得透明單體微乳液用氮氣吹入 40 分鐘。然後將 0.8 克醋酸乙酯中之 0.0424 克 2，2' - 雙氮 - 4 - 甲基氧 - 2，4 - 二甲基戊烷睛加入並使這種微乳液在 30 °C 聚合。所得產品是透明，穩定的丙烯醯胺 - DADM 共聚物微乳液具有 2.3 cps 的 S.V.。

實例 80

將實例 77 的 30.0 克丙烯醯胺 / 丙烯酸共聚物微乳液放置在室溫下之反應槽中。緩慢的加入 9.50 克之實例 67 DMA/CH₂O 加成物之溶液和 0.36 克二甲胺並作攪拌產生曼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(40)

里期丙烯醯胺 - 丙烯酸共聚合物微乳液。約 24 小時後，將這種微乳液逆轉於水中產生具有 4.1 cps S.V. 和 6.33 meq/g 陰離子克當量之曼里期共聚合物。

實例 81

將實例 79 之 30.0 克丙烯醯胺 / AMMPS 共聚合物微乳液放置在室溫下之反應槽中。緩慢加入實例 67 的 7.06 克 DMA/CH₂O 加成物溶液和 0.645 克的二甲胺並作攪拌產生具有 1.7 cps 之 S.V 和 4.1 meq/g CEQ 之曼里期丙烯醯胺 - AMMPS 共聚合物。

實例 82

將實例 79 的 30.0 克丙烯醯胺 / DADM 共聚合物微乳液放入室溫下之反應槽內。緩慢加入 4.06 克之實例 67 DMA/CH₂O 加成物溶液和 0.41 克的二甲胺並攪拌產生曼里期丙烯醯胺 - DADM 共聚合物微乳液。約 24 小時後，將這種微乳液逆轉於水中得到具有 2.3 cps S.V. 和 6.70 meq/g 陰離子克當量之曼里期共聚合物。

實例 83 - 94

實例 83 - 86 說明具有粒子大小 3600 埃，6600 埃，11400 埃和 20500 埃的倒轉乳液 PAMS 的製備，然後藉著分別和實例 87 - 90 和 91 - 94 的 DMA/CH₂O 反應而轉變成曼里期 PAM 逆轉乳液。然後用實例 68，70 和 91 至 94 的產品來決定粒子大小對絮凝作用的影響。

實例 83 - 86

用來製備逆轉乳液 PAMS 的一般程序如下：將 DOA 和約

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(41)

5000 m.w. 之 A / B / A 塊狀聚合物 (其中 A 單位包含棕櫚酸和 12 - 硬脂酸 (1 : 5) 而 B 單位是聚氧化乙烯 (m.w. 1500) , 下文稱為 PHP) 溶解在低氣味石臘溶劑 (OPS) 中以產生油性溶液。將 52 百分比的丙烯醯胺水溶液, 乙二胺二醋酸的二鈉鹽 (EDTA-2Na) , 2, 2' - 雙氮 - (2 - 脛基丙烷) 氫氯化物 and Na_2SO_4 溶解在水中, 製備單體水溶液並用 10 百分比的硫酸調整 pH 值到 3.0 - 3.5。這種單體水溶液然後加到這種油性溶液並予以乳化。所得逆轉乳液用氮氣吹入, 接著在 25 °C 下用紫外光引發作用。聚合反應持續約 3.5 小時。粒子的平均大小是用 Horiba 粒子大小分析儀測情之中間值。這種倒轉乳液的組成及所得聚合物特性顯示於下表 10。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

表 10

油 相	實 例 83	實 例 84(C)	實 例 85(C)	實 例 86(C)
OPS	70.8	70.8	70.8	70.8
DOA	7.5	7.5	7.5	7.5
PHP	1.25	1.25	1.25	1.25
Acrylamide (52%)	86.6	86.6	86.6	86.6
EDTA.2Na (10%)	0.23	0.23	0.23	0.23
Na ₂ SO ₄ (1.93%)	3.58	3.58	3.58	3.58
水 溶 液 相				
Azo 摧化劑(2%)	0.45	1.13	2.25	2.25
水	94.5	93.8	92.7	92.7
聚 合 物				
轉 換 率 %	97.4	96.0	97.8	98.5
標 準 粘 度 值, CPS	3.7	3.6	3.1	3.8
粒 子 大 小, 埃	3,600	6,600	11,400	22,500

* =

S.V. =

C = 比較

五、發明說明(42)

五、發明說明(43)

實例 87 - 94

以下為用於製造實例 87 至 94 之曼里期逆轉乳液的方法的一般說明。將先前指定實例的 30.0 克 PAM 逆轉乳液放置在室溫下之反應槽中。慢慢的加入 DMA/CH₂O 加成物的溶液並作攪拌產生穩定之曼里期 PAM 逆轉乳液。數天後，將這種曼里期 PAM 逆轉乳液倒轉入水中得到曼里期 PAM 並測定 S.V 和 CEQ。實例的組成及所得特性顯示於以下表 11 和 13。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

表 11

實例	逆轉乳液的 實例編號	DAM/CH ₂ O 比率	DMA/CH ₂ O 重量 (克)	聚合物標準 黏度 (cps)	聚合物的陰 離子克當量 (meq/g)
83	32	1.25	11.0	3.9 (3 天)	5.7
84	33	1.25	11.0	3.8 (3 天)	6.0
85	34	1.25	11.0	3.7 (3 天)	6.3
86	35	1.25	11.0	3.9 (3 天)	5.8
83	32	1.0	10.0	3.9 (2 天)	5.2
84	33	1.0	10.0	3.8 (2 天)	4.9
85	34	1.0	10.0	3.2 (2 天)	5.5
86	35	1.0	10.0	3.9 (2 天)	5.3

五、發明說明(44)

五、發明說明 (45)

實例 95

實例 60 的曼里期 PAM 微乳液的性能用自由 - 排水淤漿脫水試驗測定如下：小心秤取 Stamford, CT 廢物處理場的下水道淤漿 200 克放入螺旋蓋罐。製備曼里期 PAM 絮凝水溶液使聚合物的濃度為 0.2 %。將不同劑量的溶液加到淤漿試樣中，加入水使總重量達 250 克，所得絮凝淤漿傾入含有過濾布之 Buchner 漏斗中並測量 10 秒鐘內收集之濾液之量以測定自由排水量。實例 9 (10 天者) 之曼里期 PAM 微乳液與市售曼里期 PAM 比較，性能之改善可由表 12 清楚看出。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(46)

表 12

曼里期 PAM 之實例編號	劑量 (磅重/噸)	過濾液 (毫升)
60	9.5	70
	10.5	108
	11.0	135
	12.5	125
	13.0	125
	15.0	105
60C	11.5	65
	12.5	85
	13.0	85
	15.0	98
	16.5	120
	17.5	125
	20.0	120

C = 市售產品

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(47)

實例 96

利用陳化(72天期者)微乳液和逆轉乳液的自由-排水試驗測定粒子大小對性能的重要性，如下列表13所示。試驗結果清楚顯示粒子大小增加，絮凝劑量即須增加。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(48)

乳液之 實例編號	微胞大小(埃)	劑量 (磅/噸)	表 13	
			陳化聚合物標準粘度(c.p.s.)	陳化聚合物每加侖之克當量(meq/gal)
68	650	15	1.2	5.5
70	960	17.5	1.1	5.4
91	3,600	20	1.2	<0.2
92	6,600	22.5	1.1	<0.2
93	10,400	15	1.1	<0.2
94	20,500	17.5	1.1	<0.2
68		15		
		17.5		
		20		
		22.5		
70		20		
		17.5		
		20		
		22.5		
91		20		
		22.5		
		25		
		30		
		20		
92C		30		
		20		
		30		
		35		
		37.5		
		40		
93C		30		
		30		
		32.5		
		35		
		40		
84C		30		
		30		
		40		
		50		

C = 比較用

過濾液
(毫升)

五、發明說明(49)

實例 97

除了曼里期乳液用硫酸二甲酯處理以使曼里期 PAM 四級化外，其它程序依照實例 52。回收四級化聚合物。

實例 98

將 60.0 克的 PESH，18.6 克的 SS 和 360 克的 IPS 一起攪拌以形成油性溶液。另外將 15.6 克的二甲基胺丙烯醯胺慢慢的在 25 °C 下加到 10 重量百分比的硝酸溶液中。將 9.25 克的 3 - 氯 - 1, 2 - 環氧丙烷一次加到單體溶液中。加入 0.05 克的氯化苄甲基三甲基銨且加熱這種混合物並攪拌約 3 小時。將混合物冷卻到 25 °C 並用 IPS 萃取。然後將萃取之水溶液加到 94.80 克的水和 63.95 克的 AMD 中。將合併的共聚用單體溶液加到這種油性溶液中以產生透明微乳液。另外製備 4.0 克醋酸乙酯中有 0.124 克 2, 2' - 偶氮 - (4 - 甲基氧 - 2, 4 - 二甲基戊腈) 催化劑之溶液並用氮氣吹入。微乳液用氮氣吹入並藉著加入催化劑並將混合物加熱至 30 °C 引發聚合反應。所得環氧化 AMD / N, N - 二甲基胺丙基丙烯醯胺共聚物的微乳液具有體積黏度 47 cps。

這種微乳液共聚物，經一天後，具有 1.8 cps 的標準黏度然後如實例 25 - 44 利用在 pH 6.5 時濕端加成測試乾 / 濕強度性能。以乾纖維計 0.5 百分比劑量之結果，顯示 20.06 磅重 / in 的乾強度和 3.32 磅重 / in 的濕強度。

我們可以看出，這種聚合物賦予紙張令人滿意的濕 / 乾強度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(50)

實例 99

將 13.72 克的 POST 和 4.22 克的 SM 溶解到 96.00 克 IPS 和 0.0354 克苯偶烟異丁基酯中以形成油性溶液。另外製備 31.93 克 AM，3.55 克 DADM，0.0710 克甲叉個丙烯醯胺 (MBA)，0.018 克 EDTA 和 44.43 克水之水溶液並調整 pH 值到 5.5。將單體水溶液加到油性溶液中以產生透明微乳液。所得微乳液用氮氣吹入並在 25°C 下用紫外線引發作用。聚合反應持續約半小時以產生具有體積黏度 20 cps 和 2000 ppm 溶液黏度 1.5 cps 之透明穩定的微乳液。

如實例 98 試驗微乳液的濕 / 乾強度。所得濕強度為 0.8 磅 / 吋。

將 50 克微乳液，一邊攪拌一邊通入氯氣清洗以在微乳液中產生 0.1 百分比活性氯氣含量以活性加料為準，如利用硫代硫酸鈉滴定所得者。

當具有溶液黏度 1.01 cps 之 4 天期氯化聚合物，如上試驗濕 / 乾強度性能時，乾強度在 pH 6.0 時是 21.4 及在 pH 值為 8 時是 21.8 而濕強度在 pH 值 6.0 時為 2.3 及在 pH 值 8.0 時為 2.2，因此顯示縱使由黏度降低證明有交聯，但是這種聚合物仍然表現令人滿意。

實例 100

緩慢將含有 109.8 克丙烯醯胺，0.0055 克溴化鈉和 0.10 克 N - (2 - 羥乙基) - 二乙胺三醋酸之 pH 3.0 水溶液 242.5 克加在 246.05 克的一種含有 199.7 克 IPS，

(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)

31.6 克 PESH 和 13.9 克 SS 之有機溶液 246.05 克中並作攪拌。所得稍混濁，單體微乳液用氮氣吹 40 分鐘，接著用二氧化硫氣體的氣泡吹入所得微乳液中及聚合溫度保持於 55°C。這種二氧化硫氣體的製備是將氮氣通過 0.5 百分比之偏亞硫酸鈉溶液。所得產品是透明，穩定的聚丙烯醯胺微乳液具有 2.7 cps 的標準黏度。

實例 101

A. 將仲甲醛 (92.4 克，95 百分比) 慢慢的加到含有二甲胺 (218.4 克，60.4 百分比水溶液) 之適當反應槽中並保持在 45°C 下放熱。所得溶液一邊冷卻一邊攪拌及接著過濾產生透明溶液。

B. 將 17.13 克的去離子水加到 70 克之實例 101 A 產品。

C. 將 15.04 克的雙氰胺，18.62 克的亞硫酸氫鈉和 12.86 克的去離子水加到 190.0 克之實例 101 A 產品。將溶液過濾後產生透明溶液。

實例 102

將實例 101 的 PAM 乳液 150 克放在室溫下之反應槽中。慢慢將實例 101 B 之 DMA/CH₂O 加成物 62.7 克加入並作攪拌，產生混濁的曼里期 PAO 微乳液。約 24 小時後，將微乳液逆轉入水中產生具有 2.65 cps S.V. 和 6.6 meg/g 陰離子克當量之曼里期 PAM。

實例 103

將實例 100 中的微乳液 150 克 PAM 放入室溫下之反應槽中。緩慢加入實例 101 C 的 DMA/CH₂O 加成物 62.7 克並作攪

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(52)

拌，產生透明曼里期 PAM 微乳液。約 24 小時後，將微乳液逆轉入水中得到具有 2.65 cps S.V. 和 6.2 meq/g CEQ 之曼里期 PAM。

實例 104

將實例 103 的曼里期 PAM 微乳液 175 克放在裝於震動機上之壓力反應器內。在室溫下，於約 2 小時內加入 8.5 克的甲基氣，保持反應器壓力在 30 psi 之下。所得產品是透明，穩定，四級化的曼里期 PAM 具有 2.1 cps 的標準黏度。

實例 105

將實例 103 的曼里期 PAM 微乳液 50 克放在裝於震動機上之壓力反應器中。在室溫下，於約 2 小時內，加入 4.5 克的甲基氣保持反應器的壓力在 30 psi 之下。所得產品是透明，穩定的，四級化曼里期 PAM 具有 2.2 cps 的標準黏度。

實例 106

將實例 103 的曼里期 PAM 微乳液 50 克放在裝於震動機上之壓力反應器內。在室溫下，於約 2 小時內，加入 2.9 克的甲基氣並保持壓力在 30 psi 之下。所得產品是透明，穩定的，四級化曼里期 PAM 具有 2.4 cps 的標準黏度。

實例 107

將實例 102 的曼里期 PAM 微乳液 50 克放在裝於震動機上之壓力反應器中。於室溫下，於 2 小時內加入 6.0 克的甲基氣並保持壓力在 30 psi 之下。所得產品是透明，穩定的，四級化曼里期 PAM 具有標準黏度 1.8 cps。

五、發明說明(53)

實例 108

將實例 100 的曼里期 PAM 微乳液 150 g 放在室溫下之反應槽中。慢慢的加入實例 101 C DMA/CH₂O 加成物 25.1 克並作攪拌，產生混濁，曼里期 PAM 微乳液約 24 小時後，將微乳液逆轉入水中產生曼里期 PAM 具有 2.65 cps 的標準黏度。

實例 109

將實例 108 的 50 克曼里期 PAM 微乳液放在裝於震動機上之壓力反應器內。於室溫下，於約 2 小時內加入 2.7 克的甲基氯並保持壓力在 30 psi 之下。所得產品是透明，穩定的，四級化曼里期 PAM 具有 1.4 cps 的標準黏度。

實例 110

實例 104-107 和 109 的四級化曼里期 PAMs 以自由排水淤漿脫水試驗測定其性能如下：小心秤取市區污物處理場的泥漿 200 克放入罐中。製備四級化曼里期 PAM 絮凝劑之水溶液使得聚合物的濃度為 0.2 %。將不同劑量的所得溶液加到淤漿試樣中，用架高混合機以 300 rpm 攪拌淤漿 5 秒鐘，所得絮凝淤漿傾入含有濾布之 Buchner 漏斗內，並測量 10 秒鐘內收集之濾液之 ml 數以測定自由排水量。四級化聚合物 (QP) 作為絮凝之效力可以在以下表 14 很清楚看出，並與具有類似加量之市售陰離子絮凝劑比較。

五、發明說明(54)

表 14

<u>QP 所屬實例</u>	<u>劑量 (磅/噸)</u>	<u>過濾液 (毫升)</u>
104	3.72	140
	5.58	155
	7.44	155
	9.30	160
105	3.72	140
	5.58	155
	7.44	155
	9.30	160
106	3.72	145
	5.58	155
	7.44	170
	9.30	165
107	3.72	130
	5.58	155
	7.44	165
	9.30	170
109	3.72	48
	5.58	50
	7.44	60
	9.30	95
	11.16	110
	13.02	115
	14.88	120
	16.74	128

五、發明說明(55)

表 14 續

QP 所屬實例	劑量 (磅/噸)	過濾液 (毫升)
市售	1.86	125
	3.72	140
	5.88	148
	7.44	148

市售為丙烯醯胺與氯化丙醯氧乙基三甲基銨 (45 / 55) 之共聚物。

依照以上所示測試程序，(實例 110) 除如所示有修正外，其它落在本發明範圍內之四級聚合物都作為絮凝劑予以試驗。結果列於以下表 15：

表 15

QP 所屬實例	劑量 (磅/噸)	過濾液 (毫升)	塊狀個體
<u>淤漿 #2</u>			
97 (S.V=1.2) ¹	25.0	140	21.2
	27.5	148	21.0
	30.0	142	21.5
	32.5	136	21.1
市售 ¹	22.5	114	19.7
	25.0	142	19.9
	27.5	134	20.6
	30.0	142	18.6
1 = 10 sec. at 300 rpm 攪拌			

五、發明說明(56)

表 15 續

	<u>淤漿 #3</u>		
97 (S.V.=2.0) ²	40.0	130	10.5
	48.0	126	10.5
	56.0	128	10.7
97 (S.V.=1.2) ²	40.0	131	10.2
	48.0	134	10.8
	56.0	134	11.4
市售. ²	24.0	125	9.1
	32.0	120	8.3
	40.0	108	8.8

2 = 混合機設定於 5 1/2 10 秒及 2 1/2 20 秒

淤漿 #4

97 (S.V.=1.45)	1.4	14	**
	2.7	33	37.1
	4.1	65	41.4
	5.4	80	42.0
	6.8	90	41.3
市售.	1.4	22	**
	2.7	58	39.5
	4.1	45	32.9
	5.4	37	30.2

** = 不能測量

淤漿 #5

97 (S.V.=2.0) ³	8.23	160	14.8
	12.35	205	15.3
	16.46	220	15.8

五、發明說明 (57)

表 15 續

淤漿 #5 (續)

	20.58	230	16.3
	24.69	230	16.9
97 (S.V.=2.4) ³	8.23	130	14.2
	12.35	210	15.3
	16.46	220	16.0
	20.58	235	16.5
	24.69	236	16.7
市售 ³	8.23	160	14.1
	10.29	200	14.7
	12.35	208	15.0
	16.46	226	15.1
	20.58	214	14.7

³ = 350 rpm/20 sec. 攪拌

淤漿 : #6

104 (S.V.=2.4)	6.3	134	22.5
	8.4	158	24.4
	10.5	152	23.4
	12.6	160	24.5
市售 ^{***}	4.2	146	21.2
	5.3	143	21.2
	6.3	145	21.5
	8.4	138	21.1

^{***} = 300 rpm/15 sec. 攪拌

(詳先說詞背面之注意事項再填資料)

五、發明說明(58)

表 15 續

	<u>剪力</u>	<u>淤漿 #7</u> <u>劑量</u>	<u>過濾液</u>	<u>塊狀物</u>
97 (S.V.=2.5)	300rpm/5min	10	70	13.1
	300rpm/10min	10	85	13.3
	300rpm/5min	11.7	98	14.0
	300rpm/10min	11.7	88	13.3
	300rpm/10min	13.3	95	14.0
	300rpm/10min	15.0	100	14.6
市售.	300rpm/8min	6.7	82	12.8
	300rpm/15min	6.7	70	13.0
	300rpm/5min	8.3	70	12.3
	300rpm/10min	8.3	85	13.0
	300rpm/15min	8.3	82	13.9
	300rpm/15min	10.0	95	13.8
	300rpm/15min	11.7	92	12.6
	300rpm/30min	11.7	89	14.1

上述提到的專利與公告均以參考方式併於此。

由上面之詳細說明本發明的許多變異將顯現在精於技藝之人士之前。例如除使用丙烯醯胺作為(烷基)丙烯醯胺單體外；可使甲基丙烯醯胺和乙基丙烯醯胺聚合反應可用任何知道的方法引發，如離子化照射，及紫外光或氧化還原引發。衆多仲胺都可適用於曼里期反應如吡啶，二乙醇胺，二丁胺和戊基甲胺；以及衆多甲醛包括三噁烷亦都適用。

五、發明說明(59)

所有此類明顯修正均在隨附申請專利範圍之全部預定範圍內。

雖然上述討論主要係關於以(甲基)丙烯醯胺為基之聚合物(在官能化之前其為實質線性)之使用亦可使用輕度或中度交聯的(甲基)丙烯醯胺基聚合物,此等聚合物可由將少量交聯單體如甲又兩個丙烯醯胺等等在聚合之前,加到上述任一方法之丙烯醯胺單體水溶液中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱： 乳化官能化聚合物)

製備具有粒子直徑從約 200 埃至約 4000 埃且於促進懸浮固體粒子分散液絮凝 (flocculation) 和稠化之各種用途上有用之官能化聚合物微粒子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱： "EMULSIFIED FUNCTIONALIZED POLYMERS")

Functionalized polymer microparticles having particle diameters of from about 200 to about 4000Å are prepared and are useful in facilitating a variety of flocculation and thickening of dispersions of suspended solids applications.

訂

線

附註：本案已向 美 國 (地區) 申請專利，申請日期：1988.12.19. 案號：07/286,078
1989.10.30. 07/428,704

六、申請專利範圍

1. 一種以水溶性聚合物為基礎的聚合物，其具有可使該聚合物交聯之官能基，其改良包含該聚合物之形式為所有聚合物都以具有直徑200埃至4000埃之分開顆粒存在，其中該官能基係選自由下列所組成之族群：(1) 丙烯醯胺基和醛和醛/胺加合物、氯或溴的反應產物；(2) 2-羥乙基甲基丙烯酸酯和3-氯-1, 2-環氧丙烷(epichlorohydrin)、乙二醛或水溶性二異氰酸酯的反應產物；(3) N, N-二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯和3-氯-1, 2-環氧丙烷、雙氯甲基醚(bischloromethyl ether)或1, 4-二氯丁烯-2-(1, 4-dichlorobutene-2-)的反應產物；(4) 二烯丙基胺和3-氯-1, 2-環氧丙烷、雙氯甲基醚、乙二醛或a, a'-二氯二甲苯的反應產物；

或其中該官能基係由下列族群中選出之組合：

胺：環氧化物，胺：反應性鹵素，胺：醛，胺：酯，胺：矽烷，胺：異氰酸酯，胺：鹵化醯基，胺：a, b-未飽和碳基化合物，羥甲基：醯胺，羥甲基：胺，羥基：異氰酸酯，羥基：酯，羥基：醛，羥基：環氧化物，羥基：反應性鹵素，羥基：反應性鹵化物，羥基：矽烷，醛：醯胺，硫醇：反應性鹵素，硫醇：異氰酸酯，和硫醇：鹵化醯基。

2. 根據申請專利範圍第1項的聚合物，其形式為乾燥粉末。
3. 根據申請專利範圍第1項的聚合物，其形式為膠態溶液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

4. 根據申請專利範圍第 1 項的聚合物，其形式為微乳液。
5. 根據申請專利範圍第 1 項的聚合物，其中該粒子直徑係自 300 埃到 2000 埃。
6. 一種製備如申請專利範圍第 1 項的聚合物粒子之方法，該方法包含：

(a) 摻和

- (i) 一種能夠形成水溶性聚合物的單體及可選用一種乙烯不飽和共聚用單體之水溶液；其中該單體係選自下列族群：丙烯醯胺，甲基丙烯醯胺，N-烷基丙烯醯胺，N，N-二烷基胺基烷基(烷基)丙烯醯胺，N，N-二甲基胺基丙基甲基丙烯醯胺，羥基烷基(烷基)丙烯酸酯，N，N-二烷基胺基烷基(烷基)丙烯酸酯，N，N-二甲基胺基乙基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，烯丙基胺，二烯丙基胺及 N-烷基二烯丙基胺；及其中該共聚用單體係選自下列族群：丙烯醯嗎啉，N-乙基吡咯烷酮，N-乙基甲醯胺，N，N-二烷基(烷基)丙烯醯胺，二烯丙基二烷基氯化胺，N，N-二烷基胺基烷基(烷基)丙烯酸酯之鹽類和四元物，N，N-二烷基胺基烷基(烷基)丙烯醯胺，丙烯酸，甲基丙烯酸，反式丁烯二酸，2-亞甲基丁二酸(itaconic acid)，順式丁烯二酸，2-丙烯

六、申請專利範圍

醯胺-2-甲基丙烷磺酸，苯乙烯磺酸，其鹽類，
苯乙烯，丙烯腈，丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯
及醋酸乙烯酯；及

(ii) 包含一種碳氫化合物液體之油性溶液；及

(iii) 有效量之界面活性劑或界面活性混合物以便形成
逆轉乳液或微乳液；

其中(a)(i)對(a)(ii)之比例範圍為0.5-3.0：1：

；

(b) 將步驟(a)所得乳液置於聚合條件下，以產生具有粒
子直徑自200至4000埃之水溶性聚合物之乳液；

(c) 將一種官能化劑加至步驟(b)所得之聚合乳液中；

(d) 使該官能化劑與水溶性聚合物反應；及

(e) 視需要逆轉該官能化聚合物材料微乳液。

7. 一種製備如申請專利範圍第1項的聚合物粒子之方法，
該方法包含：

(a) 摻和

(i) (1) 一種能形成水溶性聚合物之單體，及(2) 一種官
能化劑及，可選用，(3) 一種乙烯不飽和共聚用單
體之水溶液；其中該官能化劑係選自下列族群：
醛，醛／胺加合物，氯，溴，3-氯-1,2-環氧
丙烷，水溶性二異氰酸酯，雙氯甲基醚，1,4-
二氯丁烯-2-(1,4-dichlorobutene-2-)
及a, a'-二氯二甲苯；其中該單體係選自下列

六、申請專利範圍

族群：丙烯醯胺，甲基丙烯醯胺，N-烷基丙烯醯胺，N，N-二烷基胺基烷基(烷基)丙烯醯胺，N，N-二甲基胺基丙基甲基丙烯醯胺，羥基烷基(烷基)丙烯酸酯，N，N-二烷基胺基烷基(烷基)丙烯酸酯，N，N-二甲基胺基乙基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，烯丙基胺，二烯丙基胺及N-烷基二烯丙基胺；及其中該共聚用單體係選自下列族群：丙烯醯嗎啉，N-乙基吡咯烷酮，N-乙基甲醯胺，N，N-二烷基(烷基)丙烯醯胺，二烯丙基二烷基氯化胺，N，N-二烷基胺基烷基(烷基)丙烯酸酯之鹽類和四元物，N，N-二烷基胺基烷基(烷基)丙烯醯胺，丙烯酸，甲基丙烯酸，反式丁烯二酸，2-亞甲基丁二酸(itaconic acid)，順式丁烯二酸，2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸，苯乙烯磺酸，其鹽類，苯乙烯，丙烯腈，丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯及醋酸乙烯酯；及

(ii) 包含一種碳氫化合物液體之油性溶液；及

(iii) 有效量之界面活性劑或界面活性劑之混合物，以便形成逆轉乳液或微乳液；其中(a)(i)對(a)(ii)之比例範圍為0.5-3.0：1；

(b) 將步驟(a)所得之乳液置於聚合及官能化條件下，以產生具有粒子直徑200至4,000埃之水溶性聚合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

基聚合物之乳液；及

(c) 視需要逆轉該官能化聚合物材料微乳液。

8. 一種製備如申請專利範圍第 1 項的聚合物粒子之方法，該方法包含：

(a) 摻和

(i) (1) 一種能夠形成水溶性聚合物及含有官能基之單體及，可選用，一種乙烯不飽和共聚用單體的水溶液；其中該第一單體是第二單體和官能化劑之反應產物，其中該第二單體係選自下列族群：丙烯醯胺，甲基丙烯醯胺，N-烷基丙烯醯胺，N，N-二烷基胺基烷基(烷基)丙烯醯胺，N，N-二甲基胺基丙基甲基丙烯醯胺，羥基烷基(烷基)丙烯酸酯，N，N-二烷基胺基烷基(烷基)丙烯酸酯，N，N-二甲基胺基乙基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，烯丙基胺，二烯丙基胺及N-烷基二烯丙基胺；及其中該官能化劑係選自下列族群：醛，醛/胺加合物，氯，溴，3-氯-1,2-環氧丙烷，水溶性二異氰酸酯，雙氯甲基醚，1,4-二氯丁烯-2-(1,4-dichlorobutene-2-)及a, a'-二氯二甲苯；及其中該共聚用單體係選自下列族群：丙烯醯嗎啉，N-乙基吡咯烷酮，N-乙基甲醯胺，N，N-二烷基(烷基)丙烯醯胺，二烯丙基二烷基氯化胺，N，N-二烷基胺基烷基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

(烷基)丙烯酸酯之鹽類和四元物，N，N-二烷基胺烷基(烷基)丙烯醯胺，丙烯酸，甲基丙烯酸，反式丁烯二酸，2-亞甲基丁二酸(itaconic acid)，順式丁烯二酸，2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸，苯乙烯磺酸，其鹽類，苯乙烯，丙烯腈，丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯及醋酸乙烯酯；及

(ii) 包含一種碳氫化合物液體的油性溶液；

(iii) 有效量之界面活性劑或界面活性劑混合物以便形成逆轉乳液或微乳液；其中(a)(i)對(a)(ii)之比例範圍為0.5-3.0:1；

(b) 將步驟(a)所得之乳液置於聚合反應條件下以產生具有粒子直徑自200埃至4000埃之水溶性聚合物基聚合物的乳液；及

(c) 視需要逆轉該官能化聚合物材料微乳液。

9. 一種製備如申請專利範圍第1項的聚合物粒子之方法，該方法包含：

(a) 摻和

(i) 一單體之水溶液，該單體含有可被轉變成官能基的基，及該單體能形成水溶性聚合物，(1)單獨或和另一種單體或(2)在該基已被轉變成官能之後；其中該單體係選自下列族群：丙烯醯胺，甲基丙烯醯胺，N-烷基丙烯醯胺，N，N-二烷基胺基烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

基(烷基)丙烯醯胺，N，N-二甲基胺基丙基甲基
 丙烯醯胺，羥基烷基(烷基)丙烯酸酯，N，N-二
 烷基胺基烷基(烷基)丙烯酸酯，N，N-二甲基胺
 基乙基丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯，烯丙基胺，二
 烯丙基胺及N-烷基二烯丙基胺；及其中該共聚
 用單體係選自下列族群：丙烯醯嗎啉，N-乙基
 吡咯烷酮，N-乙基甲醯胺，N，N-二烷基(基)
 丙基)丙烯醯胺，二烯丙基二烷基氯化胺，N，
 N-二烷基胺基烷基(烷基)丙烯酸酯之鹽類和四
 元物，N，N-二烷基胺基烷基(烷基)丙烯醯胺，丙
 烯酸，甲基丙烯酸，反式丁烯二酸，2-亞甲基
 丁二酸(itaconic acid)，順式丁烯二酸，
 2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸，苯乙烯磺酸，其
 鹽類，苯乙烯，丙烯腈，丙烯酸甲酯，甲基丙烯
 酸甲酯及醋酸乙烯酯；及

(ii) 包含一種碳氫化合物液體的油性溶液，

(iii) 有效量的界面活性劑或界面活性劑混合物，以便
 形成逆轉乳液或微乳液，

其中(a)(i)對(a)(ii)之比例範圍為0.5-3.0:1

(b) 將步驟(a)得到的乳液置於聚合及轉變條件下以產生
 具有粒子直徑自200至4000埃之水溶性聚合物基聚
 合物的乳液；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

(c) 視需要逆轉該官能化聚合物材料微乳液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂