

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97195675.8

[45]授权公告日 2001年4月11日

[11]授权公告号 CN 1064377C

[22]申请日 1997.6.5 [24]颁证日 2001.2.3

[21]申请号 97195675.8

[30]优先权

[32]1996.6.21 [33]US [31]08/667,782

[86]国际申请 PCT/US97/10056 1997.6.5

[87]国际公布 WO97/48750 英 1997.12.24

[85]进入国家阶段日期 1998.12.21

[73]专利权人 CYTEC 技术有限公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 W·B·戴维斯 J·E·希利

[56]参考文献

EP180366 2086. 5. 7 \_

US4035317 2077. 7. 12 \_

US4212784 2080. 7. 15 \_

审查员 周勇毅

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

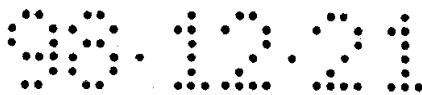
权利要求书 2 页 说明书 35 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 喷雾干燥回收油的方法

[57]摘要

本发明公开了一种从含水溶性乙烯基加成聚合物的油包水乳状液或油包水微乳状液的喷雾干燥过程中回收油的方法,该方法包括(a)冷凝喷雾干燥过程所产生的油和水,得到冷凝的油和冷凝的水,(b)将冷凝的油与冷凝的水分离,其中所述的冷凝的油基本上不含有会弱化聚合反应的非气态物质。

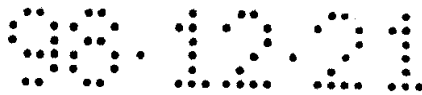
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



## 权 利 要 求 书

1. 一种回收油的方法，该方法包括：
  - (a) 喷雾干燥含水溶性或水溶胀乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液  
5 或油包水微乳状液；
  - (b) 使喷雾干燥过程所产生的油和水共冷凝，得到冷凝的油和冷凝的水；以及
  - (c) 使所述冷凝的油与所述冷凝的水分离，得到回收的油，按总重量计，回收油中所含会弱化聚合反应的非气态物质约小于 0.1%。
- 10 2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述的共冷凝是在喷雾冷凝器中进行。
3. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于所述的喷雾冷凝器中使用含水酸。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于在所述的分离之前，在所述的冷凝的油和冷凝的水中加入酸。
- 15 5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于它还包括用惰性气体来喷射回收的油，以除去会弱化聚合反应的气态物质的处理过程。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于它还包括纯化回收的油的步骤：

将回收的油与含水酸混合，产生纯化的油，并将所述纯化的油与所得的水成液分离。
- 20 7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于按总重量计，所述回收的油中含有小于 0.05% 重量的会弱化聚合反应的非气态物质。
8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于所述的喷雾干燥是在出口温度约为 70 - 150 °C 的条件下进行。
9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于所述的喷雾干燥是在出口温度为  
25 70 °C 至小于 100 °C 的条件下进行。
10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述含水溶性或水溶胀乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液包含(i)具有选自酰胺、叔氨基甲基、季铵化的叔氨基甲基、羟基、乙二醛、磺酸酯、磺酸酯盐、羧酸、羧酸盐、异羟肟酸和异羟肟酸盐的侧基的聚合物，或(ii)具有选自丙烯酰胺、(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯、(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯盐、季铵化(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯、丙烯酸和丙烯酸盐的重复单元的聚合物。
- 30 11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征还在于所述的聚合物是水溶性的。



12. 如权利要求 10 所述的方法，其特征还在于所述的聚合物是水溶胀的。
13. 如权利要求 10 所述的方法，其特征还在于所述的聚合物含有选自酰胺、叔氨基甲基、季铵化的叔氨基甲基、羟基、乙二醛、磺酸酯、磺酸酯盐、羧酸、羧酸盐、异羟肟酸或异羟肟酸盐的侧基。
- 5 14. 如权利要求 10 所述的方法，其特征还在于所述的聚合物含有选自丙烯酰胺、(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯、(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯盐、季铵化(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯、丙烯酸和丙烯酸盐的重复单元。
15. 如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于步骤(a)中喷雾干燥的是含水溶性乙烯基加成聚合物的油包水乳状液或油包水微乳状液。
- 10 16. 如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于步骤(a)中喷雾干燥的是含水溶胀乙烯基加成聚合物的油包水乳状液或油包水微乳状液。
17. 如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于所述的含水溶性或水溶胀乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液包括(i)第一种含水溶性或水溶胀乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液与(ii)第二种含水溶性或水溶胀乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液的混合物。
- 15

# 说明书

## 喷雾干燥回收油的方法

5

### 本发明领域

本发明涉及喷雾干燥含有水溶性聚合物或水溶胀聚合物的分散液、乳状液和微乳液，以获得基本干燥的水溶性聚合物或水溶胀聚合物颗粒的方法；也涉及基本干燥的水溶性或水溶胀聚合物颗粒的组合物；以及将所述聚合物颗粒用于水处理、采矿、造纸、生物技术、食品加工、土壤改良、溶液增稠和油类回收的方法。

10

### 本发明的背景

由丙烯酰胺之类单体生产的高分子量、水溶性和水溶胀的聚合物是重要的工业材料。这些聚合物可用作絮凝剂，在采矿操作中用于从浆液回收矿物，在水处理中除去悬浮的杂质等，在农业中用作土壤调节剂，在造纸中促进纸的形成，还可用于油回收工业。

水溶性和水溶胀的聚合物一般以溶液、干的、分散体、油包水乳状液和油包水微乳状液形式购得。在许多情况下，聚合物溶液是最方便的，但是由于在处理高固体含量、高分子量聚合物的粘性溶液中的问题，聚合物溶液限于低分子量聚合物和/或低固体含量。在固体含量很高和/或分子量非常高时，溶液形成凝胶，粉碎该凝胶可形成细的聚合物凝胶颗粒，最终的使用者可以将聚合物的凝胶颗粒溶入水中。尽管这些粉碎的凝胶一般含有多达约 20 % 的水，但是它们经常被称作“干的”聚合物，以区别于其它的产品形式。在许多情况下，“干的”聚合物显示较长的溶解时间和差的加工特性，如粉尘。尽管通过附聚可减轻一些加工问题，如可见于 EP 0 277 018 A2；美国专利 3,279,924；3,275,449；4,696,762；5,171,781；但是水溶性和水溶胀的溶液和凝胶可能都缺乏使聚合物进行后反应或功能化的方便的方法。

另一个问题与干聚合物的混合物，特别是当混合不同粒度或粒度分布的聚合物时有关。众所周知，干的聚合物颗粒在加工和储藏时会分层，大颗粒下沉至容器底部，较小颗粒趋于集中在顶部。由于加工特性与容器的深度有关，分层可能是不方便的。当将两种不同的干聚合物混合在一起时，由于两种产品的粒度分布一般是不同的，分层问题更严重。由于在容器顶部富集了较小粒度的聚合物，储藏时的分层可能会影响混合料产品的性能。由于明显的原因，必须避免产品性能

作为储器深度的函数而变化，而且一般希望每种聚合物具有相似的粒度，如见 EP 479 616 A1 和美国专利 5,213,693。但是，当通过喷雾干燥生产干聚合物时，生产条件的变化，如干燥器尺寸、干燥器温度、原料体积粘度、雾化器类型等的变化可能影响粒度，要同时保持其它生产参数下，很难或不可能达到要求的粒度，因此喷雾干燥的聚合物的混合物会受到分层的不利影响。

水溶性和水溶胀的聚合物的油包水乳状液和油包水微乳状液形式的出现解决了一些这类问题，如在美国专利申请 08/157,764 和 08/157,795 中公开的油包水乳状液和油包水微乳状液的混合物不会趋于分层，而且能同时获得高固体含量、高分子量和相对快的溶解时间。另外，可以生产独特的功能化聚合物，实际生产中，这类聚合物不能通过溶液聚合生产。例如在美国专利 4,956,399; 4,956,400; 5,037,881 和 5,132,023 中指出，可对油包水微乳状液中所含的水溶性聚合物进行功能化，以生产具有优良的絮凝性能的高分子量的带电聚合物 (charged polymer)。与乳状液不同，在聚合物生产中使用微乳状液，在其它好处之外，还改善了聚合物性能。在美国专利 5,286,806 中公开了具有独特的高分子量的水解聚丙烯酰胺。美国专利 4,767,540 中，公开了分子量很高的异羟肟酸酯功能化的聚丙烯酰胺，在美国专利 5,274,055 和 5,167,766 中公开了新颖的带电有机聚合物微珠。另外，在美国专利申请 08/626,297 中公开了用于酯化(甲基)丙烯酸聚合物和任选地异羟肟酸化所述的聚合物的方法。

尽管乳状液或微乳状液聚合物提供了许多好处，但是与这些材料有关的运输成本较高，乳状液中的油和乳化剂的处理涉及到对环境的二次污染。而且许多乳状液和微乳状液聚合物有稳定性问题，如聚合物性质和/或性能随时间的劣化。尽管美国专利申请 08/157,764 和 08/157,795；以及美国专利 4,956,399; 4,956,400; 5,037,881; 5,132,023; 5,274,055 和 5,167,766 提出非溶剂沉淀和汽提方法可作为从水溶胀或水溶性聚合物的微乳状液或含微乳状液的混合物回收干聚合物产品的方法，但是这些方法生产的干聚合物可能不具备所需的加工性能，并具有差的溶解时间、低的体积密度等。实际生产中，非溶剂沉淀和汽提方法极不方便，而且费用高。

水溶性聚合物也可以制备成在非水液体如油中的聚合物珠或液滴的悬浮体或分散体的形式。在美国专利 4528,321 中所述的反相(reverse phase)聚合方法中，据说可形成水溶性聚合物的分散体。在美国专利 4,628,078 中公开了可以共沸干燥的水溶性聚合物分散体。美国专利 4,506,062 公开了用于生产高分子量水溶性聚合物的反相悬浮聚合方法，还报道了通过共沸蒸馏随后进行过滤可获得干聚合

物珠。但是共沸蒸馏中存在的问题是能耗很大，并且过滤方法有危害或不方便。

5 尽管通过诸如非溶剂沉淀、汽提等方法，可以从含乙烯基加成聚合物的油包水乳状液、油包水微乳状液或分散体获得干聚合物，但是这些方法因为油的回收、提纯和循环中的困难造成的经济和环境的原因，也是不能实际使用的。尽管正如美国专利 4,212,784 和 JP 50-124979 中所公开的，从乳液聚合或悬浮聚合所回收的油有时不经进一步提纯就可以循环，但是在其它情况，如 S.I.R. H915，需要额外的提纯步骤。油中的杂质含量是一个重要因素，因为一些聚合反应，如链增长聚合、或用于生产分子量很高的聚合物的聚合反应，即使对痕量的弱化聚合反应的物质也非常敏感。在油存在下由单体形成聚合物，或者所用的油经过加热或处理，还会遇到具体问题，即有使弱化聚合反应的杂质沉淀在油中的趋势。

10 喷雾干燥即将原料喷雾到热的干燥介质，一般是热气体中，使原料由液态转变为干燥的颗粒形态的过程。喷雾干燥广泛用于生产各种产品，如速溶咖啡、蛋粉、速溶奶粉、家用洗涤剂、药品、颜料、化妆品、淀粉、塑料、陶瓷等。在现有的参考文献，如 K.Master 的“喷雾干燥手册”，第五版，Longman Scientific, 1991 中详细描述了常规的喷雾干燥设备、干燥方法等。

15 可以按照美国专利 3,803,111 和 4,892,932，喷雾干燥水溶性聚合物的水溶液。美国专利 4,847,309 和 4,585,809 公开了喷雾干燥含丙烯酸聚合物的乳状液的方法，美国专利 4,798,888 披露了喷雾干燥多糖类乳状液的方法，美国专利 4,816,558 公开了喷雾干燥合成树脂的水分散体的方法，而美国专利 4,112,215 披露了喷雾干燥共聚物的水分散体的方法。美国专利 5,025,004 公开了喷雾干燥不溶于水的聚合物的乳状液的方法。

25 美国专利 4,035,317 指出水溶性的乙烯基加成聚合物的油包水乳状液，在一定的条件下可以喷雾干燥，生产可以迅速溶解于水的自由流动的无粉尘聚合物颗粒。其中描述了聚丙烯酰胺、丙烯酰胺/丙烯酸共聚物和丙烯酰胺/甲基丙烯酸二甲氨基丙酯共聚物的粉末。喷雾干燥后产品的粒度范围应没有小于约 325 目(约 40 微米)的颗粒，至少约 50 % 颗粒为大于约 120 目(约 122 微米)，并且基本上没有大于约 20 目(约 841 微米)的颗粒。这些颗粒在加到水中时不结块，其溶解比传统的水溶性聚合物的干燥或凝胶颗粒快得多。但是，当喷雾干燥颗粒大于或小于该粒度范围时，颗粒的溶解有困难。尽管美国专利 4,035,317 在本领域是一显著的进步，然而对一些聚合物仍存在困难，因为所述专利的喷雾干燥方法得到的聚  
30 合物，其性质相对于乳状液或微乳状液形式发生了不希望有的变化。试图根据本领域的技术喷雾干燥曼尼斯聚丙烯酰胺，产生的聚合物粉末与以微乳状液形式使

用的相应聚合物相比，其絮凝性能降低了，而且喷雾干燥产品的溶液粘度将明显低于所要求的值。

因此，需要一种方法，能从分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液回收水溶性和水溶胀聚合物，生产能迅速溶解的水溶性聚合物，而不会对聚合物的性能产生不利影响。提供两种或多种喷雾干燥聚合物的混合物，以及生产这类混合物的方法，在这类混合物中，90%或更多的颗粒各自分别由两种或多种聚合物组成，因此减小了对混合物的分层效应，也将是有利的。还需要一种经济的方法，能生产具有优良的加工和溶解性能的基本上干的聚合物。也需要提供喷雾干燥分散体、油包水乳状液和油包水微乳状液的方法，该方法能消除或减少不需要的产品变化，并能循环或再使用组分。

现已发现一种通过喷雾干燥乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液，生产基本上干的水溶性和水溶胀的相应聚合物的方法。令人惊奇的是通过喷雾干燥方法，获得的新颖的干聚合物产品其性质和/或性能没有发生不利的变化。由本发明的方法生产的基本为干的聚合物，较之相应的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液聚合物，具有较高的稳定性。还提供了两种或多种喷雾干燥聚合物的混合物以及生产该混合物的方法，该混合物中，90%或更多的颗粒各自分别由两种或多种聚合物组成。令人惊奇的是本发明的喷雾干燥聚合物颗粒的溶解和加工特征通过附聚得到改善。还披露了在水处理、造纸、采矿、采油和农业中使用本发明聚合物颗粒和附聚物的组合物的方法。在本发明另一些实施方案中，回收油包水乳状液或油包水微乳状液的油相，并在另一个实施方案中提纯，所述的油相中出乎意料的基本上没有弱化聚合反应的物质。

在此提及的所有专利、专利申请、书和文献均引用参考。

### 本发明概述

根据本发明，提供了生产基本上为干的水溶性或水溶胀的乙烯基加成聚合物颗粒的方法，该方法包括下列步骤：(a)将含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液喷雾至气流中干燥，停留时间约为8-120秒，出口温度约为70℃至低于100℃，和(b)收集产生的聚合物颗粒。

在另一个实施方案中，提供了生产基本为干的水溶性或水溶胀乙烯基加成聚合物附聚物的方法，该方法包括下列步骤：(a)将含乙烯基加成聚合物的油包水乳状液或油包水微乳状液喷雾至气流中干燥，停留时间约为8-120秒，出口温度约为70℃至100℃，(b)收集产生的聚合物颗粒，和(c)附聚所产生的聚合物颗粒形

成附聚物。

5 在还有一个实施方案中，提供了从一混合物生产基本上为干的水溶性或水溶胀聚合物颗粒的方法，该方法包括下列步骤：(a)将包括下列组分的混合物、或通过混合下列组分制成的混合物喷雾至气流中干燥，停留时间约为 8-120 秒，出口温度约为 70 °C 至 150 °C，该混合物包括(i)第一种含水溶性或水溶胀的乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液，(ii)第二种含水溶性或水溶胀的乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液，和(b)收集产生的聚合物颗粒。

10 在另一个实施方案中，提供了从一混合物生产基本上为干的水溶性或水溶胀聚合物附聚物的方法，该方法包括下列步骤：(A)将包括下列组分的混合物、或通过混合下列组分制成的混合物喷雾至气流中干燥，停留时间约为 8-120 秒，出口温度约为 70 °C 至 150 °C，该混合物包括(I)第一种含水溶性或水溶胀的乙烯基加成聚合物的油包水乳状液或油包水微乳状液，(II)第二种含水溶性或水溶胀的乙烯基加成聚合物的油包水乳状液或油包水微乳状液，(B)收集产生的聚合物颗粒，和  
15 (C)附聚所产生的聚合物颗粒。

在另一个实施方案中，提供了生产基本为干的水溶性或水溶胀聚合物附聚物的方法，该方法包括下列步骤：(a)喷雾干燥含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液；(b)收集产生的聚合物颗粒；和(c)附聚所产生的聚合物颗粒。

20 在还有一个实施方案中，提供了从含水溶性乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液喷雾干燥加工回收油的方法，该方法包括下列步骤：(a)冷凝喷雾干燥过程中产生的油和水，获得冷凝油和冷凝水，和(b)从所述的冷凝水中分离出冷凝油，其中所述的冷凝油基本上没有会弱化聚合反应的非气态物质(non-gaseous polymerization-debilitating substances)。

25 在还有另一个实施方案中，提供了提纯喷雾干燥过程中所产生的油的方法，该方法包括下列步骤：(a)喷雾干燥含水溶性乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液；(b)回收喷雾干燥过程所产生的油，获得回收油；(c)混合所述的回收油和水成液，获得纯化的油；和(d)分离纯化的油，该油基本上没有会弱化聚合反应的非气态物质。

30 在另一个实施方案中，提供了提纯喷雾干燥过程中产生的油的方法，该方法包括下列步骤：(a)将含水溶性乙烯基加成聚合物的油包水乳状液或油包水微乳状液喷雾至气流中干燥，停留时间约为 8-120 秒，出口温度约为 70-120 °C 或约为

70-95 °C; (b)收集产生的聚合物颗粒; (c)回收喷雾干燥过程所产生的油, 获得回收油; (d)混合所述的回收油和水成液, 获得纯化油; 和(e)分离纯化油, 该油基本上没有会弱化聚合反应的非气态物质。

5 还有一个实施方案, 提供了基本上为干的水溶性或水溶胀的聚合物颗粒, 该聚合物颗粒包括功能化聚合物、或具有选自酰胺、叔氨基甲基、季铵化叔氨基甲基、羟基、乙二醛(glyoxal)、磺酸酯、磺酸酯盐、羧酸、羧酸盐、异羟肟酸、异羟肟酸盐、(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯、(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯盐、和季铵化(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯的侧基的聚合物, 所述颗粒的堆积密度约为 0.4-1.0 克/厘米<sup>3</sup>; 还提供了由附聚这些颗粒产生的基本上为干的水溶性或水溶胀聚合物的附聚物的方法, 以及处理悬浮的固体的方法, 该方法包括下列步骤: (a)在水中溶解、分散或混合基本上为干的水溶性或水溶胀的聚合物附聚物, 形成聚合物溶液、聚合物分散体、含水混合物, (b)将所述的聚合物溶液、分散体或含水混合物与悬浮的固体一起混合, 和(c)从所得到的水成液中分离出所产生的富集固体。

15 最后, 还提供了通过包括下列步骤的方法制得的基本上为干的水溶性或水溶胀聚合物颗粒, 该方法包括(a)将含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液喷雾至气流中干燥, 特定的停留时间优选在约 8-120 秒范围, 特定的出口温度在约 70 °C 至低于 100 °C 范围, 和(b)收集产生的聚合物颗粒, 所述聚合物颗粒的干燥损失小于: (i)由包括下列步骤的方法制得的基本上为干的水溶性或水溶胀聚合物颗粒的干燥损失, 该方法包括: (a)将所述的含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液喷雾至气流中, 停留时间大于约 120 秒和在所述特定的出口温度下干燥, 和(b)收集产生的聚合物颗粒; 或(ii)由包括下列步骤的方法制得的基本上为干的水溶性或水溶胀聚合物颗粒的干燥损失, 该方法包括: (a)将所述的含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液喷雾至气流中, 在所述特定的停留时间和大于约 100 °C 的出口温度下干燥, 和(b)收集产生的聚合物颗粒; 或(iii)由包括下列步骤的方法制得的基本上为干的水溶性或水溶胀聚合物颗粒的干燥损失, 该方法包括: (a)将所述的含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液喷雾至气流中, 停留时间大于约 120 秒, 出口温度大于约 100 °C 下干燥, 和(b)收集产生的聚合物颗粒, 和附聚这些颗粒产生的基本上为干的水溶性或水溶胀聚合物的附聚物, 并提供了处理悬浮固体的方法, 该方法包括(a)在水中溶解、分散或混合基本上为干的水溶性或水溶胀聚合物附聚物, 形成聚合物溶液、聚合物分散体、或含水混合物, (b)

将所述的聚合物溶液、分散体或含水混合物与悬浮固体一起混合，和(c)从产生的水成液中分离出所产生的富集固体。

### 优选的实施方案的详细描述

5 根据本发明，用合适的设备将含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液和油包水微乳状液喷雾至通入热气体的大的干燥室内进行干燥，从而除去大部分或所有挥发份，并回收干的聚合物。令人感到意外的是，对将分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液喷雾至气流中的喷雾设备要求不是特别严格，并且不限于有特定孔径的压力喷嘴；事实上，任何现有的喷雾干燥设备都可以使用。例如，  
10 本领域众所周知的设备，如旋转雾化器、压力喷嘴、气动喷嘴、声波喷嘴等都可用于将分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液喷雾至气流中干燥。当选择喷雾设备时，通常应考虑进料速度、原料粘度、喷雾干燥产品要求的粒度、分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液的液滴大小等因素。可以根据本领域技术人员的普通常识选择干燥室的尺寸和形状、喷雾设备的数量和类型、以及其它常规的操作参数，来适应干燥器条件。  
15

尽管可以使用开放式循环喷雾干燥器，但是优选的是封闭式循环喷雾干燥系统。气流可以是平行流、反向流或混合流，但优选平行流。热气体或输入气体可以是不会与原料和/或喷雾干燥的聚合物发生反应或形成爆炸性混合物的任何气体。合适的输入气体是本领域技术人员熟悉的，包括空气、氮气和不会引起不需要的聚合物降解或污染的其它气体，优选含氧约 20 % 或比 20 % 低的气体，更优选含氧约 15 % 或比 15 % 低的气体，最好使用含氧约 5 % 或比 5 % 低的如氮气、  
20 氮等惰性气体。

可通过各种设备，如简单的出口、锥形分级器、滤袋等收集干的聚合物，或使聚合物进行进一步的干燥步骤，如流化床或附聚。对收集干的聚合物产品的设备要求并不严格。从原料中除去几乎所有聚合物后留下的热气体一般含有挥发份，如油、水等，这些热气体可放空或回收，优选回收，最好是回收后循环。一般通过冷凝喷雾干燥过程所产生的油，来从含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液和油包水微乳状液的喷雾干燥过程回收油，优选的是使喷雾干燥过程所产生的油和水共冷凝，并使冷凝或回收的油与冷凝水分离。通过简单地排出下层  
25 和/或泵出上层，就能容易地完成所述的分离，因为水和油基本上是不混溶的。水和油的沸点之间的差别可以使冷凝器在仅使油冷凝的温度下操作，从而减少与冷凝所蒸发的水有关的能耗费用。但是，已意外发现不仅冷凝水而且冷凝油是有利  
30

的，因为回收的或冷凝后的油一般基本上没有会弱化聚合反应的非气态物质。优选喷雾冷凝器冷凝或共冷凝挥发份。喷雾冷凝器对本领域的技术人员是众所周知的，其功能为通过将液体喷雾至热气体中，使热气体冷却，并使热气体中所含的挥发性油、水等冷凝。喷雾冷凝器可以使用水成液，优选水，更优选含水酸，最好是含水无机酸，如含水硫酸。会弱化聚合反应的物质是指抑制或减慢聚合反应，或用作链转移剂的物质。会弱化聚合反应的链转移剂的链转移常数约为  $10^{-4}$  或更大。冷凝的、共冷凝的、或回收的油，以其总重量为基准，较好的含有约小于 0.1 % 的这类会弱化聚合反应的物质，约小于 0.05 % 更好。

一些情况下，回收的油(可以是共冷凝或冷凝的油)中，其杂质或会弱化聚合反应的物质的含量不是所希望的那样低。通过混合所述的回收油和水成液获得提纯油并使所述的提纯油与所产生的水成液分离，可以提纯回收的油。按这种方式提纯的油通常基本上没有会弱化聚合反应的非气态物质，并且一般能适用于随后的聚合反应。所述的水成液优选水，更优选含水酸。所述的酸优选无机酸，更优选硫酸。在较好的实施方案中，含乙烯基加成聚合物的油包水乳状液或油包水微乳状液包括从含聚合物的油包水乳状液或油包水微乳状液的喷雾干燥过程回收的油。提纯后的油和回收的油都可以通过已知的方法，如与惰性气体(如氮、氩等)一起喷雾进行处理，以除去会弱化聚合反应的气态物质，如氨、氧、二氯甲烷、二甲胺、甲醛等。

确定经处理的、回收的或提纯后的油是否基本上没有会弱化聚合反应的非气态物质的一种方式是使用一种特定的油，制备含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液，随后喷雾干燥，再回收冷凝油或共冷凝油，并且可任选地提纯回收的油。如果产生的回收后或提纯后的油基本上没有会弱化聚合反应的非气态物质，通过使用所述的特定油的油包水乳状液或油包水微乳状液来聚合或共聚合丙烯酰胺而制得的聚丙烯酰胺的分子量或溶液粘度，与在基本相同条件下使用所述的回收油或提纯油的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液来聚合丙烯酰胺而制得的聚丙烯酰胺的分子量或溶液的粘度一般基本相同。

本发明的一个实施方案中，在通过喷雾干燥分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液，最好是季铵化曼尼斯聚(烷基)丙烯酰胺微乳状液，获得的回收或提纯油中的甲醛含量通常小于 100 毫克甲醛/公斤回收或提纯油，较好的小于 10 毫克甲醛/公斤回收或提纯油，最好小于 1 毫克甲醛/公斤回收或提纯油。甲醛会有损于一些类型的聚合方法，因此回收油或提纯油中的甲醛量降至非常低的水平是很重要的优点。将油循环用于其它的方法(包括同样的或其它的聚合方法)在经济上

和对环境都是有利的。在聚合物颗粒中没有油和一些后反应步骤残留的化学试剂特别是甲醛，也是很主要的环境优势。

在本发明的喷雾干燥方法中有四个相互关联的操作参数：气体进口温度、气体出口温度、产品挥发份和在干燥器中的停留时间。出口温度一般应约为 150 °C 或更低，优选约 120 °C 或更低，更优选低于 100 °C，还要好的是，约 95 °C 或更低，最好是约 90 °C 或更低。出口温度一般约为 70 °C 或更高，优选约 75 °C 或更高。所以，出口温度一般约为 70 °C 至约 150 °C，优选约 70 °C 至约 120 °C，更优选约 70 °C 至低于 100 °C，还要好的是约 70 °C 至约 95 °C，最好是约 75 °C 至约 90 °C。出口温度低于约 70 °C 可以适合于一些情况，虽然，一般不宜采用这样的出口温度。例如，以效率为代价，可以在较长停留时间、较高气流速度和较低出口温度下进行喷雾干燥。

一般干燥器应该在能获得合格产品的尽可能最低的出口温度下操作。为便于在尽可能最低的操作温度下操作，含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液最好包括挥发性油。在本发明中，“挥发性”指油的沸点或沸点范围的上限约为 200 °C 或更低，优选约 190 °C 或更低，最好是约 180 °C 或更低。尽管在一些情况下，可以使用其沸点或沸点范围的上限高于 200 °C 的油，但是，使用挥发性油可使含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液的喷雾干燥能够在较低的出口温度下进行，因而避免或显著减少聚合物的降解。虽然在理论上，最好使用沸点非常低(比如室温或更低)的油，以避免产物的降解，但是在一些情况下，由于与加工和易燃性有关的其它原因，这一范围的低沸点油在实际操作并不能被接受。因此，应该使用沸点在约 70-190 °C 范围内，优选约 130-185 °C，最好是约 160-180 °C 的油。在此可用的合适的油类包括任何有机烃类液体，一般含有约 6-12 个碳原子，如卤代烃、脂族烃、芳烃、芳烃和脂族烃的混合物等。合适的烃的优选例包括全氯乙烯、苯、二甲苯、甲苯、矿物油馏份、煤油、石脑油、石油馏份等。最好的油是 Exxon Chemical 生产的被称作 Isopar G 的物质。Isopar G 是沸点范围为约 160-177 °C 的合成异链烷烃的混合物。

进口温度、原料速度、以及聚合物乳状液的组成都会影响出口温度。可以改变这些参数，以提供所需的出口温度。对原料速度的要求并不严格，一般可根据干燥器尺寸和气体流速而变化。对进口气体温度的要求没有对出口气体温度要求那么严格，一般约为 140 °C 或更高，优选约 160 °C 或更高。进口气体温度较好的约为 200 °C 或更低，更优选 180 °C 或更低。因此优选的进口气体温度在约 140-200 °C 范围，更优选约 160-180 °C。合适的进口气体温度可以避免产物在较高温度的

降解和在较低温度的干燥不充分。

停留时间是一个标称值，由干燥器体积除以按气体体积计的流速而得到。停留时间一般至少约为 8 秒，优选至少约 10 秒。停留时间一般不超过约 120 秒，优选不大于约 90 秒，更优选不大于约 60 秒，最好是不大于约 30 秒。因此，停留时间的一般范围约为 8-120 秒，优选约 10-90 秒，更优选约 10-60 秒，最好是约 10-30 秒。本领域的技术人员都了解当使用较大的干燥器时或干燥器以较低的效率操作时，预期有较长的停留时间。例如，以效率为代价，在很低的进口温度和较慢的气体流速下可以预期有较长的停留时间。实际上，本发明采用的停留时间可以不同于上述值，可根据使用的喷雾干燥器的尺寸和类型、操作时的效率、以及其它操作参数而变化。因此，在此列举的停留时间可根据本领域的技术人员的常识修改以适应干燥器条件。

用本发明的方法，可以喷雾干燥任何含水溶性或水溶胀的乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液。在本发明中，水溶胀的聚合物一般是指交联至一定程度的那些聚合物，最好是在一定量交联剂或支化剂存在下形成的聚合物。较好的水溶胀聚合物包括美国专利 5,274,055 和 5,167,766 的微珠。当使用较少量的交联剂配制聚合物时，一般形成水溶性、支化的聚合物，如美国专利申请 08/455,419 和 08/462,922 所述。最好是如美国专利 4,956,399; 4,956,400; 5,037,881; 5,132,023; 5,286,806; 4,767,540; 5,274,055; 5,167,766; 美国专利申请 08/626,297; 08/455,419; 和 08/462,922(这些都在此引用参考)中所述的含水溶性或水溶胀的乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液。分散体、油包水乳化液或油包水微乳状液中乙烯基加成聚合物的含量，以总重量为基准，一般约为 10 % 或更大，优选的大于 15 %，更优选约大于 17 % 或更大，最好是 20 % 或更大。

较好的含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液由一种聚合物组成，该聚合物具有选自酰胺、叔氨基甲基、季胺化叔氨基甲基、羟基、乙二醛、磺酸酯、磺酸酯盐、羧酸、羧酸盐、异羟肟酸、异羟肟酸盐、(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯、(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯盐和季铵化(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯的侧基。因此聚合物可以是曼尼斯聚(烷基)丙烯酰胺、季铵化曼尼斯聚(烷基)丙烯酰胺、异羟肟酸化聚丙烯酰胺、酯化(甲基)丙烯酸聚合物、酯化(甲基)丙烯酸共聚物、以及水解的聚丙烯酰胺。水解的聚丙烯酰胺可通过生产中的偶然水解形成，但最好是在后反应中形成，例如有意与酸或碱反应至 5 % 摩尔或更高，优选 10 % 摩尔或更高(以重复单元的总摩尔数为基准)的水解度，最好

是如美国专利 5,286,806 中所公开的。聚合物可含有选自丙烯酰胺、(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯、(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯盐、季铵化(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯、(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸盐的重复单元。优选的聚合物包括(1)含 10% (摩尔)或更高的具有选自羧酸和羧酸盐的侧基的重复单元, 并且其标准粘度至少约为 8.0 厘泊的聚合物, (2)含 20% (摩尔)或更高的具有选自羧酸和羧酸盐的侧基的重复单元, 并且其标准粘度至少约为 9.0 厘泊的聚合物, (3)含有至少约 1% (摩尔)叔氨基甲基的聚合物, (4)含有至少约 1% (摩尔)季铵化叔氨基甲基的丙烯酰胺聚合物, (5)含有至少约 1% (摩尔)的异羟肟酸或异羟肟酸盐基团的丙烯酰胺聚合物, (6) 含有异羟肟酸基团和羧酸基团或其盐的酯化聚合物, 和(7)离子的、有机聚合物微珠, 如果是交联的, 其直径小于约 750 纳米, 如果是非交联和不溶于水的, 其直径小于约 60 纳米, 该微珠的离子度(ionicity)至少约为 1%, 最好有 1% (摩尔)或更高的重复单元具有选自羧酸和羧酸盐的侧链基团。丙烯酰胺的聚合物和共聚物更为优选。

在一个较好的实施方案中, 含乙烯基加成聚合物的油包水乳状液或微乳状液是含曼尼斯聚(烷基)丙烯酰胺或季铵化曼尼斯聚(烷基)丙烯酰胺的油包水乳状液或微乳状液。曼尼斯聚丙烯酰胺和季铵化曼尼斯聚丙烯酰胺的油包水微乳状液可以根据美国专利申请 08/018,858(1993 年 2 月 12 日申请, 在此引用参考)中所述的方法, 在喷雾干燥之前加热处理。

本发明对制备基本上干的功能化或后反应的聚合物特别有价值。在许多情况下, 功能化聚合物是那些可以进行后反应或已经过后反应(如由相应的单体形成聚合物后进行的化学反应)的那些聚合物, 如美国专利 4,956,400 中所述。一般是有意或有目的地进行化学反应, 而对偶然的或不重要的反应(如生产过程中的轻微水解)的聚合物一般不认为是功能化的。例如, 曼尼斯聚(烷基)丙烯酰胺、季铵化曼尼斯聚(烷基)丙烯酰胺、酸或碱水解的聚丙烯酰胺、异羟肟酸化的聚(烷基)丙烯酰胺等是很难或不可能以溶液或凝胶形式制备的功能化的聚合物。因为制备干聚合物的常用方式如上所述是通过凝胶或溶液聚合, 因此分散体、油包水乳状液和油包水微乳状液可能是制备功能化或后反应的聚合物的唯一实用的方法。

本发明的含水溶性或水溶胀的乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液, 一般可以通过聚合相应的单体来制备, 较好的如美国专利 4,956,399; 4,956,400; 5,037,881; 5,132,023; 5,286,806; 4,767,540; 5,274,055; 5,167,766; 美国专利申请 08/626,297; 08/455,419 和 08/462,922 中所述。单体可以在分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液中聚合, 优选的是在油包水乳状液

或油包水微乳状液中聚合。在此所述的所有分散体、乳状液和微乳状液都是反型 (inverse) 或油包水的。在本发明中, 乳状液一般定义为包括互不相溶的两种液体(或两相)与一种表面活性剂、表面活性剂混合物或乳化剂的组合物。本发明的微乳状液一般定义为包括互不相溶的两种液体(或两相)与一种表面活性剂、表面活性剂混合物或乳化剂的热力学稳定的组合物。由热力学稳定的单体微乳状液可以制备含有连续油相和含聚合物的不连续相(一般为含水的)的聚合物反型微乳状液。反型微乳状液具有窄的液滴粒度分布, 并且一般是(但不总是)透光的。微乳状液的含聚合物的不连续相形成液滴或胶束, 它们一般为含水的, 并且其体积平均液滴直径小于约 2500 埃, 优选小于约 2000 埃, 最好小于约 1000 埃。有些微乳状液的体积平均液滴直径可高达约 3000 埃。

油包水乳状液在本领域是众所周知的, 如见于 Vanderhoff 的美国专利 3,284,393。在本发明中, 分散体是包括分散在非水液体(如油)中的聚合物珠或液滴的组合物, 一般含表面活性剂较少, 但常包括其它类型的稳定剂, 如美国专利 4,528,321; 4,628,078 和 4,506,062 中所述。

本发明完全包括了在此列举的单体的均聚物和共聚物。优选的非离子单体是水溶性单体, 如(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、N-乙烯基甲酰胺等。还可以使用少量(如约 10% 或更少)的水溶解度较低的其它单体, 如丙烯酸甲酯、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯等, 只要制得的聚合物是水溶性或水溶胀的。一般, 水溶胀聚合物是交联的聚合物, 它含有如此多的水不溶的重复单元, 以致它们只能溶胀而不能溶解于水的聚合物。丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺是特别优选的非离子单体。尽管在一些情况下, 聚合物可以含有 80%, 甚至 100% 的非离子单体, 但是优选的聚合物, 以聚合物重复单元的总摩尔数为基准, 含有约 50% 摩尔或更少的非离子单体, 更优选约 40% 或更少, 最好是约 30% 或更少。水溶胀聚合物或水溶性的支链化聚合物可通过与多功能支链剂(如亚甲基二丙烯酰胺)共聚而制备。

有用的阳离子单体包括(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯和二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺的盐和季铵盐类, 以及二烯丙基二烷基铵卤化物。优选的季铵化剂是氯代甲烷、氯代乙烷、苄基氯、硫酸二甲酯和硫酸二乙酯。优选的阳离子单体包括(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙基酯的氯代甲烷盐、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺的氯代甲烷盐和氯化二烯丙基二甲铵。较好的聚合物, 以聚合物重复单元的总摩尔数为基准, 含有约 5% 摩尔或更高的阳离子单体, 优选约 10% 或更高, 最好是约 30% 或更高。

有用的阴离子单体包括(甲基)丙烯酸、富马酸、巴豆酸、马来酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)、苯乙烯磺酸、及它们的盐。优选的是钠盐和铵盐。优选的阴离子单体包括丙烯酸钠、丙烯酸钾、丙烯酸铵、和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的钠盐。一般聚合物含有足够盐形式的酸，  
5 使聚合物为水溶性或水溶胀，以总重量为基准，优选大于50%的酸单体为其盐形式，更优选60%或更高。较好的聚合物，以聚合物重复单元的总摩尔数为基准，含有约5%或更高的阴离子单体，优选约50%或更高，更优选约70%或更高，最好是约75%或更高。

按照需要，可以在常规添加剂存在下进行聚合反应。例如，聚合反应可以有  
10 螯合剂(以除去聚合反应抑制剂)、链转移剂、pH调节剂、引发剂和其它常规的添加剂。可以按照本领域技术人员所知的任何方式进行单体聚合。可以用各种热引发剂和氧化还原自由基引发剂，包括过氧化物(如叔丁基过氧化物)；偶氮化合物(如偶氮二异丁腈)；无机化合物(如过硫酸钾)以及氧化还原电对(如硫酸亚铁铵/过硫酸铵)实现引发。优选的引发剂是溴酸钠/二氧化硫。可以在实际聚合前的任何  
15 时间加入引发剂。还可以通过光化学辐照法(如紫外线辐照)或通过钴60源的电离化辐照来实现聚合。

表面活性剂和/或分散剂一般会有助于含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液和油包水微乳状液的形成和持续稳定，而有时是必须具有这些物质。当设  
20 想要进行喷雾干燥时，就可能不需要持续稳定性，这时可减少和消除表面活性剂和/或分散剂。制备含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液和油包水微乳状液时，可以使用很少或不使用表面活性剂和/或分散剂并随后立刻喷雾干燥，最好在持续稳定期间喷雾干燥。较好的含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液和油包水微乳状液中，以总重量为基准，含有约2%(重量)或更少的表面活性剂和/或分散剂，更优选含有约1%(重量)或更少的表面活性剂和/或分散剂。用本发  
25 明的方法制备的喷雾干燥的聚合物颗粒较好含有6%或更少的表面活性剂和/或分散剂，优选4%或更少。

通过(a)喷雾干燥包括下列组分的混合物或混合下列组分构成的混合物：(i) 第一种含水溶性或水溶胀的乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液和(ii)第二种含水溶性或水溶胀的乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳  
30 状液或油包水微乳状液，并(b)收集所产生的聚合物颗粒，可以从该混合物制备基本上为干的水溶性或水溶胀的聚合物颗粒。在美国专利申请08/157,764和08/157,795中公开了较好的油包水乳状液和油包水微乳状液的混合物。

混合油包水乳状液和油包水微乳状液可有利于提供改进了性能的产品，性能的改进是因为使混合物具有了不同于构成该混合物的乳状液或微乳状液各自性质(如电荷或分子量)。所述不同的性质可能是混合物组分性质的平均，有时也可观察到协同作用的结果。例如，当处理基质本身是各种组分的掺合物或混合物时，混合物中的每一种组分可能各自对产品性能具有特定的作用。因此，尽管可以混合两种相同的油包水乳状液和油包水微乳状液，但是一般优选混合彼此不同(如不同的性能、不同电荷、不同粘度、不同分子量、不同外形、不同化学个性、不同老化特性、不同成本等)的乳状液或微乳状液。

用混合物进行喷雾干燥是有利的，因为通常有 90 % 或更高，优选 95 % 或更高，最好是几乎全部制得的喷雾干燥的聚合物颗粒各自含有两种或多种水溶性或水溶胀乙烯基加成聚合物，因此可以使分层效应最小。当第一种含水溶性或水溶胀乙烯基加成聚合物的油包水乳状液或油包水微乳状液的粘度不同于第二种含水溶性或水溶胀乙烯基加成聚合物的油包水乳状液或油包水微乳状液的粘度时，喷雾干燥该混合物特别有利。这是因为粘度一般影响喷雾干燥的聚合物颗粒的粒度分布，因此由第一种油包水乳状液或油包水微乳状液获得的颗粒的粒度分布可能不同于由第二种油包水乳状液或油包水微乳状液获得的颗粒的粒度分布。两种不同聚合物的干混合物的分层现象很可能比通过喷雾干燥第一种和第二种油包水乳状液或油包水微乳状液的混合物所获得的干混合物的来得严重。

本发明的另一个实施方案中，在某些情况下，曼尼斯和季铵化曼尼斯聚合物的颗粒因功能化步骤期间所加入的一些化学试剂(如甲醛、氯代甲烷和胺)所引起的残留污染大大减少了。通常，在聚合物颗粒中氯代甲烷的残留量，以颗粒的总重量为基准，低于 500 份/百万份(ppm)，较好的低于 100 ppm。按同样的基准，甲醛的残留量一般为 2000ppm 以下，较好为 1000ppm 以下，可以其盐酸盐存在的各种残留胺，以同样的基准，存在量一般低于 20,000 ppm，优选低于 10,000 ppm。

对于在此所述的各种喷雾干燥和附聚的聚合物产品，某一特定聚合物的最佳标准粘度极其依赖于其应用，如悬浮固体的絮凝、造纸、油回收、采矿等。例如，在许多应用中，聚合物颗粒的标准粘度优选约为 1.5 厘泊或更大，更优选约为 2.0 厘泊或更大，最好约为 2.5 厘泊或更大。但是絮凝以外的其它应用可能要求聚合物具有比上述更大或更小的标准粘度。本发明的一个优点是根据在此所述的方法制得的聚合物颗粒的标准粘度一般与相应的聚合物分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液的标准粘度相差约 15 % 内。这表明喷雾干燥方法基本上不会改变该

聚合物。

5 本发明聚合物的分子量一般约为 100,000 或更大，优选约大于 1,000,000，更优选约大于 10,000,000，最好约大于 20,000,000。特定聚合物的最佳分子量或分子量范围也极其依赖于应用，如悬浮固体的絮凝、造纸、油回收、采矿等。例如，对许多絮凝应用，曼尼斯聚丙烯酰胺或其季铵化衍生物的分子量约大于 100,000，优选约大于 1,000,000。但是，絮凝以外的其它应用可能要求聚合物的分子量大于或小于上述的这些分子量。在此所述的方法生产的水溶性聚合物可以含有少量不溶性聚合物。这样少量的不溶性聚合物一般不会影响聚合物在如上述应用中的性能。在一些情况下，诸如流体增稠、造纸、印刷油墨的增稠等需要水溶胀的聚合物。

10 根据在此所揭示的喷雾干燥方法进行生产时，本发明聚合物颗粒的直径一般约为 10 微米或更大，优选约为 40 微米或更大，更优选约为 100 微米或更大，最好约为 200 微米或更大。优选的是非粉尘化的聚合物颗粒。当聚合物颗粒很小时通常会加剧粉化和流动问题，因此一般需求聚合物颗粒较大。但是，很大颗粒可能溶解更慢。所以，一般需求聚合物颗粒的直径约为 1200 微米或更小，直至优选约为 800 微米或更小，更优选约为 600 微米或更小，最好是约 400 微米或更小。一般至少约 90 % 的聚合物颗粒的粒度在约 10 微米至约 1200 微米的范围，优选至少约 95 %，更优选至少约 98 % 的聚合物颗粒在上述范围。通过改变操作参数，如喷雾配置、乳状液粘度、加料速度等，可以略改变聚合物颗粒的大小。颗粒可以基本上是球形或非球形；非球形颗粒的“直径”是沿主轴的尺寸。

25 尽管在一些情况下，颗粒为其壁上有至少一个开口的空心、多孔结构，但是已发现这些特征对获得具有所需性能(如快的溶解时间)并不总是必需的。在许多情况下，生产其壁上有至少一个开口的空心、多孔结构的颗粒所必需的喷雾干燥参数，如喷嘴类型、喷嘴尺寸、出口温度等是不方便或不经济的，而生产缺少某些或全部这些特征的颗粒较为有利。

30 可以筛分本发明的喷雾干燥方法所形成的颗粒，以除去尺寸过大或尺寸过小的颗粒。通过诸如研磨可以破碎尺寸过大的颗粒，而尺寸过小的颗粒一般可以聚集。通过本领域技术人员已知的方法，如过筛、筛分、光散射、显微镜、显微镜自动成象分析等，测定颗粒大小。

令人惊奇的是本发明喷雾干燥的聚合物颗粒的堆积密度一般大于通过沉淀相应的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液制得的干聚合物的堆积密度。具有较大密度的聚合物颗粒是有利的，因为这样的颗粒占有较小的空间，使运输和

储藏成本较低。而沉淀的聚合物的密度通常小于约 0.35 克/厘米<sup>3</sup>，本发明喷雾干燥的聚合物颗粒的堆积密度一般约为 0.35 克/厘米<sup>3</sup>或更大，优选约为 0.4 克/厘米<sup>3</sup>或更大，更优选约为 0.45 克/厘米<sup>3</sup>或更大，最好约为 0.50 克/厘米<sup>3</sup>或更大。本发明喷雾干燥的聚合物颗粒的堆积密度一般约为 1.1 克/厘米<sup>3</sup>或更小，优选约为 1.0 克/厘米<sup>3</sup>或更小，更优选约为 0.95 克/厘米<sup>3</sup>或更小，最好约为 0.90 克/厘米<sup>3</sup>或更小。因此，本发明喷雾干燥的聚合物颗粒的堆积密度一般约为 0.35-1.1 克/厘米<sup>3</sup>的范围，优选约为 0.4-1.0 克/厘米<sup>3</sup>，更优选约为 0.45-0.95 克/厘米<sup>3</sup>，最好约为 0.50-0.90 克/厘米<sup>3</sup>。

在此设定的干燥条件下，用这里所描述的方法生产的聚合物颗粒基本上是干燥的。用于描述在此生产的聚合物的“基本上干燥”一般是指，以喷雾干燥的聚合物重量为基准，聚合物含有约 12% (重量)或更低的挥发份，优选约含 10% (重量)或更低的挥发份。以总重量为基准，聚合物一般含有约 2% (重量)或更高的挥发份，优选约 5% (重量)或更高的挥发份，最好含有约 8% - 10% (重量)的挥发份。通过测定聚合物产品在约 105 °C 干燥约 30 分钟后的重量损失，来测定挥发份。

本发明的基本上为干的水溶性或水溶胀聚合物颗粒可以通过包括下列步骤的方法制得：(a)将含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液喷雾至气流中，在特定的停留时间(优选约在 8-120 秒范围内)，和特定出口温度下(约为 70 °C 至低于 100 °C)干燥，和(b)收集所产生的聚合物颗粒。当聚合物颗粒干燥损失小于以下各种颗粒的干燥损失时，则这些聚合物颗粒被认为是包括在本发明中：(i)由包括下列步骤的方法制得的基本上为干的水溶性或水溶胀聚合物颗粒的干燥损失，该方法包括：(a)将所述的含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液喷雾至气流中，停留时间约大于 120 秒并在所述特定的出口温度下干燥，和(b)收集所产生的聚合物颗粒；或(ii)由包括下列步骤的方法制得的基本上为干的水溶性或水溶胀聚合物颗粒的干燥损失，该方法包括：(a)将所述的含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液喷雾至气流中，在所述特定的停留时间和出口温度约大于 100 °C 下干燥，和(b)收集所产生的聚合物颗粒；或(iii)由包括下列步骤的方法制得的基本上为干的水溶性或水溶胀聚合物颗粒的干燥损失，该方法包括：(a)将所述的含乙烯基加成聚合物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液喷雾至气流中，停留时间约大于 120 秒，约大于 100 °C 的出口温度下干燥，和(b)收集所产生的聚合物颗粒。在此所用的“干燥损失”是指由于喷雾干燥导致的聚合物粘度的变化，不要与“干燥中的损失”或 LOD 相混淆，它是如实施例中所说明的挥发份的量度。干燥损失可表示为喷

雾干燥前的粘度减去喷雾干燥后的粘度，再除以喷雾干燥前的粘度，并乘以 100，就表示为百分数。

喷雾干燥之前或期间在乳状液或微乳状液中，或喷雾干燥之后在聚合物颗粒中，或两者中，可加入附加的材料，如流动控制剂、粉尘控制剂、pH 调节剂、  
5 表面活性剂、乳化剂等，以增强聚合物颗粒的生产、分配、包装、加工、性能等。

我们还发现，以任何顺序将酸、碱或缓冲剂与(在此所述的喷雾干燥方法制备的)基本上为干的水溶性聚合物颗粒混合可能是有利的。在本发明中，缓冲剂是指一种物质或多种物质的混合物，当其溶解于水中得到一种溶液，在该溶液中加入少量的酸或碱时，该溶液能阻止 pH 的变化。较好的缓冲剂含有一种酸和一种  
10 碱。例如，任何弱酸与加上该弱酸的盐的溶液是一种缓冲溶液。在本发明中，碱是溶解在纯水中时得到 pH 值大于 7 的溶液的一种物质或多种物质的混合物。在本发明中，酸是溶解在纯水中时得到 pH 值小于 7 的溶液的一种物质或多种物质的混合物。在聚合物颗粒中加入酸、碱或缓冲剂可增强干的聚合物颗粒的流动性，并且调节聚合物颗粒溶解于其中的溶液的 pH 值，从而提高在所要求的应用  
15 中聚合物颗粒的溶解速度和性能。较好加入碱，最好是缓冲剂。对本发明有用的酸、碱或缓冲剂可以是固体或液体，但最好使用基本上为干的酸、碱或缓冲剂，以避免结块。在本发明中，当用来描述酸、碱或缓冲剂时，基本上为干的是指粉末状的酸、碱或能自由流动的缓冲剂。酸、碱或缓冲剂可以是水合的，只要它能自由流动。

可以使用本领域所知的任何碱。合适的粉末状碱可以包括碱金属和碱土金属的碳酸盐、碳酸氢盐、柠檬酸盐、磷酸盐和乙酸盐。优选的碱可以包括碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、乙酸钠、乙酸钾、柠檬酸钠、柠檬酸钾、磷酸钠、磷酸钾等。更优选的是碳酸钠和碳酸氢钠，最优选的是碳酸氢钠。碱和聚合物颗粒的混合物可以是碱混合到颗粒内部，或涂布在颗粒表面、或是可与颗粒区分  
20 的、或上述各方式的任何组合。

可以使用本领域所知的任何缓冲剂。合适的缓冲剂可以包括碱金属和碱土金属的碳酸盐、碳酸氢盐、柠檬酸盐、磷酸盐和乙酸盐以及对应的酸。缓冲剂和聚合物颗粒的混合物可以是碱加入到颗粒内部、或涂布在颗粒表面、或是可与颗粒区分的、或上述各方式的任何组合。KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 或其水合物的缓冲剂体系  
25 是最优选的。

可以使用本领域所知的任何酸。合适的酸可以包括无机酸(如盐酸、亚硝酸、硝酸、碳酸、磷酸、亚磷酸、亚硫酸、硫酸)和有机酸(如乙酸、乳酸、柠檬酸、

甲酸、烷基磺酸等)。诸如  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  和其水合物是优选的。在通过加入  
5 甲醛清除剂调节 pH 至约 3.6-4.8，调节水含量至聚合物重量的 10-45%，加热所  
制得的乳状液使其温度从约 40 °C 至约 80 °C，加热时间约 3-20 小时，使季铵化曼  
尼斯聚丙烯酰胺微乳状液得到热处理，在热处理步骤之外和热处理步骤后加入酸  
是优选的。

10 将酸、碱或缓冲剂直接加入在聚合物颗粒中是优选的。也可以(但不如直接  
加入那样好)将酸、碱或缓冲剂溶解在水或油中形成溶液或浆液，并在喷雾干燥  
前，将其加入到含水溶性或水溶胀的乙烯基加成聚合物的分散体，油包水乳状液  
或油包水微乳状液中。酸、碱或缓冲剂的溶液或浆液可以和油包水乳状液或油包  
15 水微乳化液同时或大致同时喷雾干燥，或将酸、碱或缓冲剂直接加到喷雾干燥  
器，而同时或大致同时喷雾干燥油包水乳状液或油包水微乳状液，形成包括酸、  
碱或缓冲剂的聚合物颗粒。在这种情况下，酸、碱或缓冲剂不必是基本上干的。  
较少选择的另一种在聚合物中加入一种或多种酸、碱或缓冲剂的方法是在喷雾干  
燥之前或在喷雾干燥期间，加入一部分酸、碱或缓冲剂，并在制得的聚合物颗粒  
15 中加入一部分酸、碱或缓冲剂，或者是不同的酸、碱或缓冲剂。缓冲剂可在已含  
有相应酸的油包水乳状液或油包水微乳状液或聚合物颗粒中加入碱而形成，或在  
已含有相应碱的油包水乳状液或油包水微乳状液或聚合物颗粒中加入酸而形成。

20 本发明的水溶性曼尼斯丙烯酰胺或季铵化曼尼斯丙烯酰胺聚合物颗粒中加  
入酸、碱或缓冲剂的量，最好是当颗粒或颗粒组合物溶解于水中时，足以使溶液  
的 pH 值约为 5-11，优选约 5.5-9，最好约为 6-8。不论酸、碱或缓冲剂的加入方  
式如何(即不论是在喷雾干燥之前或喷雾干燥期间加入到乳状液，还是在喷雾干燥  
后加到颗粒中)，其数量应使制得的含溶解聚合物颗粒的溶液 pH 值至少约为 5，  
25 优选至少约为 6，并且约低于 11，优选约低于 8。

30 应理解，制得的溶液的 pH 将取决于加入聚合物颗粒之前的水的 pH。例如，  
要使制得的溶液的 pH 在优选的范围，即约 5-9，如果水的酸性较强，在颗粒中  
存在的碱一般要大于如果水的酸性较弱的情况。同样应该理解，聚合物颗粒中存  
在的碱的优选量取决于溶解聚合物颗粒的水的 pH。例如，对中等酸性的各种水，  
以总重量为基准，聚合物颗粒应含有约 0.1-3.5% 的优选的碱，如碳酸氢钠。一般，  
30 聚合物颗粒可含有总重量至少约 0.05% 的碱，优选至少约 0.1%，并且一般可多  
达颗粒总重量的约 10.0%，较好多达约 20.0%。碱量更好为颗粒总重量的约  
0.05-5.0%。上述的量也适用于酸。对最佳酸量可作相似的推理，即为了使聚合

物溶液具有所需的 pH，当水的碱性较强时，在颗粒中存在的酸的数量最好要大于当水的碱性较弱的情况。可以使用本领域技术人员采用的常规试验，对具体水决定合适的酸、碱或缓冲剂量。

同样，缓冲剂数量也取决于加入聚合物颗粒之前水的 pH。缓冲剂的数量会影响聚合物溶液阻止 pH 变化的能力。例如，对优选的缓冲剂体系，如  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，以颗粒总重量为基准，缓冲剂的数量应至少约为 0.1% (重量)，优选至少约 5% (重量)。使用尽可能多的缓冲剂，以使聚合物溶液具有最大的阻止 pH 变化能力，虽然看起来较好，但也较好含有尽可能多的聚合物的聚合物颗粒。因此，以同样的基准，实际上缓冲剂应构成聚合物颗粒重量的 50 % 以下，较好为 30 % 以下。所以，以颗粒的总重量为基准，聚合物颗粒中存在的缓冲剂的数量应至少约为 0.5% (重量)，一般在约 0.1-50% (重量) 的范围，优选的约 5-30% (重量)。缓冲剂的确切量取决于水的 pH 和聚合物溶液需要有多强的阻止 pH 变化的能力。

除了 pH 外，会影响聚合物颗粒的溶解速度和聚合物性能的另一个因素是聚合物溶液的温度或溶解聚合物颗粒的溶液的温度。因此，聚合物颗粒中存在的酸、碱或缓冲剂的数量依赖于将溶解聚合物的水的温度。例如，季铵化曼尼斯聚丙烯酰胺在较高温度会更容易溶解，因此，当水的温度较高，如约 35 °C 时，要求较低的 pH (如 5)，以溶解聚合物，而如果水温非常低，如约 5 °C 时，优选的 pH 值约为 8。所以，从上所述，很明显在较高温度下比较低温度下宜采用较少的碱或更多的酸，而缓冲剂的选择也取决于温度。

酸、碱或缓冲剂的粒度并不特别重要，可以改变以优化其与聚合物颗粒的混合物的流动性能。例如，碳酸氢钠的优选粒度范围为约 10-500 微米，更优选约 50-300 微米。对于在聚合物颗粒中加入和混合基本上干的碱的装置的要求也不严格。本领域的技术人员所知的用于混合颗粒固体的任何设备都适用。

还发现，本发明聚合物颗粒的附聚可以改善聚合物的流动性能和溶解时间。附聚是增加粒度的一种已知的方法，本领域的技术人员已知多种附聚颗粒的方法，如 Wolfgang Pietsch 的 “Successfully Use Agglomeration for Size Enlargement”，Chemical Engineering Progress, April 1996, pp. 29-45；Peter Koenig 的 “Speeding up Continuous Mixing Agglomeration with Fast Agitation and Short Residence Times”，Powder and Bulk Engineering, February 1996, pp. 67-84。可以使用已知的附聚方法，如自然附聚、机械附聚、转鼓附聚或生长附聚、加压附聚、无粘合剂附聚、用粘合剂附聚等，以附聚本发明的聚合物颗粒。附聚后可

以任选地进行干燥，如流化床干燥来除去粘合剂，如水。优选加压附聚，最好是使用水作粘合剂的机械附聚，随后再用流化床干燥。

通过附聚本发明的聚合物颗粒形成的附聚物，与未附聚的聚合物颗粒相比，改善了流动性能和加快了溶解时间。最好附聚物为无粉尘的。按照实施例所述的方法测定流动时间，可以决定流动性能。按实施例所述，测定作为溶解时间函数的聚合物溶液的粘度，可以确定溶解速度。本发明的附聚物，通常约有 90 % 的大小约为 120 微米或更大，优选约 160 微米或更大，更优选约 200 微米或更大，最好是约 300 微米或更大。一般约 90 % 的附聚物的大小约为 1500 微米或更小，优选约 1200 微米或更小，更优选约 1100 微米或更小，最好是约 1000 微米或更小。因此，约 90 %，优选 95 % 的附聚物的大小在约 120-1500 微米范围，优选约 160-1200 微米，更优选约 200-1100 微米，最好是约 300-1000 微米。一般至少约 5 % 的附聚物，优选至少约 10 %，最好是至少约 15 % 的附聚物大于约 900 微米。可以筛分附聚本发明的喷雾干燥颗粒形成的附聚物，以除去尺寸过大或尺寸过小的组分。通过例如筛分可以除去约大于 1200 微米和小于 175 微米的附聚物。一般可通过研磨破碎尺寸过大的附聚物，而尺寸过小的附聚物一般可循环到附聚器。

本发明附聚物的堆积密度值会小于形成附聚物的喷雾干燥颗粒的堆积密度。本发明的附聚物的堆积密度一般约为 0.35 克/厘米<sup>3</sup>或更大，优选约 0.40 克/厘米<sup>3</sup>或更大，更优选约 0.45 克/厘米<sup>3</sup>或更大，最好是约 0.50 克/厘米<sup>3</sup>或更大。本发明的附聚物的堆积密度一般约为 1.00 克/厘米<sup>3</sup>或更小，优选约 0.95 克/厘米<sup>3</sup>或更小，更优选约 0.90 克/厘米<sup>3</sup>或更小，最好是约 0.85 克/厘米<sup>3</sup>或更小。因此，本发明的附聚物的堆积密度一般在约 0.35-1.0 克/厘米<sup>3</sup>，优选约 0.40-0.95 克/厘米<sup>3</sup>，更优选约 0.45-0.90 克/厘米<sup>3</sup>，最好是约 0.50-0.85 克/厘米<sup>3</sup>。

为了获得较好粒度的附聚物，聚合物颗粒本身最好具有使其能附聚的粒度。很明显附聚会成倍地增加平均粒度，因此，粒度较大的增加比粒度较小的增加一般更容易实现。所以要生产较好粒度或粒度范围的附聚物，一般优选附聚比要求的附聚物粒度小得多的颗粒，而不是仅仅略小的颗粒。可附聚的颗粒一般是能方便地附聚制得具有较好粒度的附聚物的颗粒。也可以附聚较大颗粒(但较少选择)，制得其粒度大于所要求粒度的附聚物，然后按上所述除去尺寸过大的附聚物。

本发明基本上为干的聚合物颗粒和附聚物一般由按上所述进行喷雾干燥的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液中所含的聚合物组成。本发明基本上为

干的聚合物颗粒和附聚物，较好的由具有选自酰胺、叔氨基甲基、季铵化叔氨基甲基、羟基、乙二醛、磺酸酯、磺酸酯盐、羧酸、羧酸盐、异羟肟酸、异羟肟酸盐、(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯、(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯盐和季铵化(烷基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯的侧基的聚合物组成。优选丙烯酰胺的聚合物和共聚物。

5 在一个较好的实施方案中，基本上为干的水溶性或水溶胀的聚合物颗粒和附聚物由具有 1% (摩尔)或更多(以重复单元总摩尔数为基准)具有以下侧基的重复单元的聚合物组成，所述的侧基是选自叔氨基甲基、季铵化叔氨基甲基、乙二醛、异羟肟酸和异羟肟酸盐。在另一个较好的实施方案中，基本上为干的水溶性聚合物颗粒和附聚物由具有 1% (摩尔)或更多(以重复单元总摩尔数为基准)具有选自羧酸、和羧酸盐的侧基的重复单元的聚合物组成，所述的聚合物的标准粘度约为 7.0 厘泊或更大，而另一个优选的实施方案中，所述的聚合物还包括具有烷基酯侧基的重复单元，其中所述的烷基酯基团有约 2-12 个碳原子。在另一个优选的实施方案中，基本上为干的水溶性或水溶胀聚合物颗粒和附聚物由丙烯酰胺、氯化(甲基)丙烯酰氧乙基三甲铵、其共聚物、和任选的支化剂，如亚甲基二丙烯酰胺组成，如美国专利申请 08/455,419 和 08/462,922 中所述。

10 在另一个优选的实施方案中，基本上为干的水溶性聚合物颗粒和附聚物由具有 10% (摩尔)或更多具有选自羧酸或羧酸盐的侧基的重复单元的聚合物组成，所述的聚合物的标准粘度至少约为 8.0 厘泊，或(b)其中所述的聚合物含有 20% (摩尔)或更高具有选自羧酸或羧酸盐的侧基的重复单元，其标准粘度至少约为 9.0 厘泊。

在还有一个实施方案中，基本上为干的水溶性聚合物颗粒和附聚物由离子有机聚合物微珠组成，如果是交联的，其直径小于约 750 纳米，如果是非交联和不溶于水的，其直径小于约 60 纳米，微珠的离子度(ionicity)至少约为 1%。

25 本发明的基本上为干的聚合物颗粒和附聚物与制备这些聚合物颗粒和附聚物的分散体、油包水乳状液或油包水微乳状液相比，一般显示改进了稳定性。例如，表 7 表明了喷雾干燥的季铵化曼尼斯聚丙烯酰胺，与制得该喷雾干燥聚合物的季铵化曼尼斯聚丙烯酰胺乳状液相比，在 90 °C 下标准粘度的变化与时间的关系。微乳状液聚合物的标准粘度随时间有显著变化，而喷雾干燥的聚合物，其标准粘度的变化则小得多。表 8 表明以同样的方式获得的数据，但干聚合物和微乳状液聚合物是在室温下储藏。微乳状液标准粘度仍然随时间显著变化，而喷雾干燥的聚合物的标准粘度的变化并不显著。在这两种情况下，即室温和 90 °C，非

常出人意料的是喷雾干燥聚合物的稳定性(按标准粘度测定)都大于微乳化液中所含的相应聚合物。

令人惊奇的是,通过本发明的喷雾干燥方法,不会显著降低按在此所述方法制得的聚合物颗粒和附聚物的标准粘度。喷雾干燥方法产生的聚合物颗粒的标准粘度的降低一般不会大于最初值的约 15%,优选不大于约 5%,即使观察到含聚合物的油包水微乳状液中的聚合物的标准粘度,在升高温度下很快降低。令人惊奇的还有,短的停留时间会得到具有较低挥发份的聚合物颗粒。而且,分得很细的聚合物颗粒中油的残留量通常很低,以颗粒的总重量为基准,一般小于 1.0% (重量),优选小于 0.2% (重量)。

10 本发明所述的自由流动的基本上为干的水溶性聚合物颗粒和附聚物可在许多应用中使用,如固/液分离;用作采矿操作的絮凝剂,以从浆液回收矿物;用作水处理的絮凝剂,以除去悬浮杂质等;在造纸中作为絮凝剂以帮助形成纸,如保持剂(retention aids);在回收油工艺中,如增加油的回收,含油废水的处理等;在农业中,如土壤稳定和土壤调节;在生物技术中,如酶肉汤培养物的处理;以及  
15 食品加工中,如悬浮的食品颗粒的絮凝。本发明的聚合物可以方便地以稀的水溶液形式用作絮凝剂。通过在水中混合、分散和/或溶解所述颗粒可以制备这些溶液。可将有效量的稀水溶液加到悬浮液中,将含有悬浮固体的分散液浓聚,产生具有所需特性的流出物。例如,处理悬浮固体的较好方法包括下列步骤:(a)在水中溶解、分散或混合基本上为干的水溶性或水溶胀聚合物颗粒或附聚物,形成聚  
20 合物溶液、聚合物分散体、或含水混合物,(b)将所述的聚合物溶液、聚合物分散体或含水混合物与悬浮的固体混合,和(c)将所产生的富集固体与所产生的水成液分离。

本发明的聚合物产品可用于很宽范围的各种固体-液体分离。这些聚合物可用于生物处理后的悬浮物(如污水或其它城市和工业淤浆)的脱水,纤维悬浮物(如造纸中的纤维悬浮物,如纸废物)的排水,造纸中的助留剂,以及各种有机或无机  
25 悬浮物(如精炼厂废物、食品废物等)的沉降。同样可以处理酶肉汤培养液和悬浮无机固体。一般可通过本领域技术人员熟悉的常规试验,来确定具体应用中聚合物的有效剂量。以待处理的基质中悬浮固体的重量为基准,优选的聚合物剂量约为 0.1ppm-10,000ppm。

30 当生产方式使颗粒不是水溶性,而是水溶胀时,可将颗粒分散在水中形成包括水溶胀聚合物的分散体的含水混合物。水溶胀聚合物可在造纸中作为增稠涂料,如美国专利 5,274,055 和 5,167,766 中所述,以及作为印刷油墨增稠剂。

下列的实施例仅用于说明，本发明不受这些实施例的限制。

### 试验方法

除非特别指出，标准粘度是水溶性聚合物在 25 °C 的 1N 氯化钠中，对非离子和阴离子聚合物 pH 为 8.0，对阳离子聚合物 pH 为 7.0 时的 0.096 % 溶液的粘度。该粘度是用有 UL 接管的 Brookfield LVT 粘度计在 60 转/分的转速下测定的粘度。通过在两个小时内制备去离子水中的 0.20 % 聚合物溶液，然后用合适量的去离子水和氯化钠稀释，可制备待测的聚合物溶液。

使用 Sartorius Model MA30 Moisture Analyzer，测定挥发份含量 % (干燥中损失; LOD)。干的聚合物样品在特定温度下干燥至恒重，或干燥一定的时间。105 °C 下干燥 30 分钟可提供产品挥发份含量的可靠的和可再现的指标，其结果以总重量为基准的挥发份的重量百分数表示。

通过 Karl Fisher 滴定进行挥发份的水分析。用超临界二氧化碳萃取样品，并用气相色谱分析萃取物可以测定干产品中残留油量。搅拌 30 分钟回收的油和水，然后由离子色谱分析水萃取物，可以测定回收油中残留的甲醛。

在下列实施例中使用的实验室喷雾干燥器是购得的。该实验室喷雾干燥器干燥室的直径为 760 毫米，有 860 毫米的垂直侧壁和 65° 的锥形底。通过干燥器的标称气体流量约为 180 米<sup>3</sup>/小时。用可变速泵在该室顶部中心输入乳状液或微乳状液，通过二流体喷嘴用空气使其雾化。通过改变进口气体温度和进料速度来控制出口气体温度。为提供惰性气氛，干燥器提供来自低温储罐的氮气。从干燥器锥形筒底部放出干燥后的聚合物产品至旋风分离器，在该处取出和收集干燥产品。干燥器中的停留时间一般约为 10-15 秒。

以装备有直接接触的喷雾冷凝器的工业规模的直径 8.3 英尺的封闭式循环喷雾干燥器，进行了一些喷雾干燥的实施例。

用连接了 10.76 平方英尺的流化床干燥器的机械附聚器，附聚喷雾干燥的聚合物颗粒产品。该附聚器有一个垂直轴和一个挠性聚合物外壳，带有 2 或 3 个钉形或叶片形混合元件的单轴转子，混合元件以 1500-5200 转/分钟的速度旋转。它还装备了机械驱动的辊，这些辊沿挠性聚合物壳体运动，以防止材料沿壁积累。喷雾干燥的产品和粘合剂(如水)可送入附聚器顶部，喷雾干燥的聚合物通过螺杆进料器送入，而水通过喷雾喷嘴送入。通过附聚喷雾干燥的聚合物颗粒形成的附聚物从附聚器底部落下并直接进入流化床干燥器，在该处附聚物干燥至所需要的水含量。在附聚器中的停留时间一般约为 2 秒。

漏斗流动试验的目的是确定聚合物颗粒和附聚物(未压紧和压紧的)在其中不流动的漏斗。用编号分别为 1-5 的 5 个漏斗进行漏斗流动试验, 漏斗的出口直径分别为: 14 毫米、12 毫米、8 毫米、5 毫米、3.5 毫米。从漏斗 5(出口直径 3.5 毫米)开始, 堵住出口, 在漏斗中装填待试验的聚合物, 打开出口让聚物流出。

- 5 如果所有的聚合物通过了漏斗, 该聚合物得到+5 分。如果当出口打开时, 聚合物不能从该漏斗中流出, 就用漏斗 4、漏斗 3 等重复该程序, 直到观察到流动。未观察到流动时, 记录漏斗编号。然后重复该程序以确定压紧的聚合物的流动, 拍打该漏斗约 20 次(或置于一个合适的振动板上)造成压紧。例如, 聚合物的评分为 +5, +5, 即聚合物在两次试验中都通过了漏斗 5, 而聚合物的评分为+5, 3, 即聚合物未压紧时可通
- 10 过漏斗 5, 而当压紧时, 未能通过漏斗 3。

聚合物颗粒和附聚物的堆积密度的测定方法是, 将颗粒或附聚物加到一个预先称重的测量容器中, “拍击”或轻轻摇动该容器, 使颗粒或附聚物沉降。然后从该测量容器读出聚合物的体积, 称重该测量容器, 并以克/厘米<sup>3</sup>为单位计算堆积密度。

- 15 将 0.2 份聚合物颗粒或附聚物加到合适容器中的 99.8 份去离子水中, 并用磁力搅拌棒搅拌, 来测定溶解时间。使用有 UL 接管的 Brookfield LVT 粘度计, (在 60 转/分下)按规则的间隔, 如 5 分钟或 10 分钟测定混合物的体积粘度, 直到达到最大粘度, 如直到观察不到体积粘度的进一步增加。达到该最大体积粘度的时间记为溶解时间, 该时间一般不会大于几小时。

- 20 在下列实施例中, 按照美国专利 4,956,399 制备季铵化曼尼斯聚丙烯酰胺微乳状液(Cat. PAM), 不同之处是使用 Isopar G 作为油。按照美国专利 5,286,806 中所述制备水解的聚丙烯酰胺乳状液, 不同之处是使用 Isopar G 作为油。按照美国专利 5,274,055 中所述制备高度交联的丙烯酰胺/丙烯酸乳状液和微乳状液, 不同之处是使用 Isopar G 作为油。通过已知的方法, 如 Vanderhorff 的美国专利
- 25 3,284,393 的方法制备氯化(甲基)丙烯酰氧乙基三甲铵和丙烯酰胺的阳离子乳状液共聚物, 以及丙烯酸和丙烯酰胺的阴离子共聚物, 并按照美国专利申请 08/455,419 制备支化的阳离子聚合物, 在所有这些情况下, 不同之处是使用 Isopar G 作为油。在所有这些情况中, 是按体积基准用 Isopar G 取代其它油。

- 30 由市售的光散射仪器和通过普通的筛分技术测定聚合物颗粒和附聚物的粒度。

### 实施例 1

使用一个二流体喷嘴, 在实验室喷雾干燥器中, 氮气氛下喷雾干燥标准粘度

约为 2.5 的季铵化曼尼斯聚丙烯酰胺微乳状液(Cat.PAM), 气体的进口温度和出口温度分别为 182 °C 和 92 °C。挥发份为 7.65 %，停留时间为 14 秒。干燥产品溶液的标准粘度为 2.25 厘泊，比微乳状液产品溶液的标准粘度小 9.3 %。聚合物颗粒的粒度范围约为 19-900 微米。干燥产品中残留物含量为：甲醛： 520 ppm；氯代甲烷： 小于 100 ppm；盐酸二甲胺： 3724 ppm；盐酸三甲胺： 6248 ppm；盐酸四甲胺： 5219 ppm。

### 实施例 2(比较)

在一个 12 英寸 × 18 英寸的真空双转鼓干燥器中干燥实施例 1 的 Cat.PAM，得到不够满意的结果。转鼓中的蒸汽温度为 115 °C，蒸汽压力为 10 psig。转鼓以 6 转/分钟运行，转鼓间隙为 0.010 英寸，真空度约为 65 mmHg。进料速度约为 90 磅乳状液/小时。挥发份百分数和标准粘度列于表 1。在此制得的干聚合物与实施例 1 比较，表明使用转鼓干燥器明显降低了标准粘度。

表 1

实施例编号	乳状液名称	气体进口/出口温度	停留时间(秒)	挥发份(LOD)%	聚合物乳状液标准粘度(厘泊)	干产品标准粘度(厘泊)	标准粘度变化%
1	Cat.PAM	182/92	14	7.65	2.48	2.25	-9.3
2C	Cat.PAM (转鼓干燥)	N/A	N/A	9.9	2.48	1.98	-20.2

C:比较例

### 实施例 3-7

用直径为 8.3 英尺的装有旋转(旋转盘)雾化器的工业喷雾干燥器，喷雾干燥标准粘度约为 2.5 的 Cat.PAM。在一次性通过的基础上，使用空气操作该干燥器。使用的各种温度和停留时间列于表 2；对所有试验停留时间均为 30 秒。在干燥器(室)底部和直接位于干燥器之后的旋风分离器的出口收集产品。表 2 还列出了实施例 3-7 的分析结果；列出了在每种情况下，每个收集点(干燥室和旋风分离器)的聚合物产品的分析结果。在每种情况下，聚合物颗粒的标准粘度与相应 Cat.PAM 的标准粘度相差在 15 % 之内。

表 2

实施 例编 号	乳状液 名称	气体进口 /出口温 度℃	雾化器 速度 rpm	收集点	挥发份 (LOD) %	聚合物乳 状液标准 粘度(厘泊)	干聚合物 标准粘度 (厘泊)	标准粘 度变化 %
3	Cat.PAM	138/86	19,500	干燥室	8.59	2.44	2.45	+0.4
				旋风分离器	9.64	2.44	2.60	+6.6
4	Cat.PAM	178/93	17,100	干燥室	8.91	2.44	2.44	0
				旋风分离器	9.71	2.44	2.59	+6.2
5	Cat.PAM	181/92	15,800	干燥室	8.40	2.44	2.40	-1.6
				旋风分离器	9.42	2.44	2.58	+5.7
6	Cat.PAM	173/81	15,800	干燥室	9.14	2.44	2.40	-1.6
				旋风分离器	10.93	2.44	2.58	+5.7
7	Cat.PAM	171/81	13,400	干燥室	10.34	2.44	2.38	-2.5
				旋风分离器	10.85	2.44	2.49	+2.1

## 实施例 8-12

用直径 8.3 英尺的装有压力喷嘴雾化器的工业喷雾干燥器，喷雾干燥标准粘  
5 度约为 2.5 的 Cat.PAM。按封闭循环系统使用氮气操作该干燥器。在干燥器或干  
燥室的底部收集产品。回收产品后，出口的气体通过一个直接接触冷凝器，并分  
离产生的水层和 Isopar G 层。然后再重新加热冷却的气体并使其返回到干燥器进  
口；非常少量气体排空。完成五次操作后测得在回收的 Isopar G 中残余甲醛量为  
10 0.09 毫克/千克。回收的 Isopar G 的质量使它能循环并直接用于下一步的微乳状液  
或乳状液聚合。表 3 提供了各方法的条件：对所有试验的停留时间均为 24 秒。  
制得的干聚合物颗粒的性能也列于表 3。对每次试验，收集聚合物产品的 1-3 个  
样品并分析。在每种情况下，聚合物颗粒的标准粘度与用于喷雾干燥的最初  
Cat.PAM 的标准粘度相差在 15 % 之内。

表 3

实施 例编 号	乳状液 名称	气体进口/ 出口温度℃	喷嘴孔 尺寸 (毫米)	样品 编号	挥发份 (LOD) %	聚合物乳 状液标准 粘度(厘泊)	干聚合物 标准粘度 (厘泊)	标准粘 度变化 %
8	Cat.PAM	177/86	1.4	1	9.70	2.49	2.36	-5.2
				2	9.64	2.49	2.16	-13.3
9	Cat.PAM	183/90	1.3	1	11.76	2.49	2.57	+3.2
				2	11.67	2.49	2.48	-0.4
				3	10.28	2.49	2.46	-1.2
10	Cat.PAM	184/91	1.3	1	8.12	2.49	2.20	-11.7
11	Cat.PAM	145/91	0.8	1	9.15	2.49	2.21	-11.2
				2	9.57	2.49	2.42	-2.8
12	Cat.PAM	164/93	1.04	1	6.80	2.49	2.32	-6.8
				2	8.53	2.49	2.30	-7.6

## 实施例 13

用脲/乳酸将标准粘度约为 2.5 的 Cat.PAM 缓冲至 pH 为 4.5，然后加热至 67-70  
 5 ℃，热处理 7-9 小时，再冷却至室温。在美国专利申请 SN08/018,858(1993 年 2  
 月 12 日申请)中描述了这种热处理方法。之后使用一个二流体喷嘴，将制得的聚  
 合物微乳状液在实验室喷雾干燥器中喷雾干燥。使用的各种温度和停留时间条件  
 列于表 4。如表 4 所示，聚合物颗粒的标准粘度与相应的热处理后的 Cat.PAM 的  
 标准粘度相差在 15 % 之内。干燥产品中残留物含量如下：甲醛： 510 ppm；氯  
 10 代甲烷： 小于 100 ppm；盐酸二甲胺： 7500 ppm；盐酸三甲胺： 6928 ppm；盐  
 酸四甲胺： 4671 ppm。

表 4

实施 例编 号	乳状液 名称	气体进口 /出口温度 (℃)	挥发份 (LOD)%	停留 时间 (秒)	聚合物乳状 液标准粘度 (厘泊)	干产品 标准粘度 (厘泊)	标准粘 度变化 %
13	Cat.PAM (热处理后)	200/92	5.6	14	2.51	2.17	-13.5

#### 实施例 14

采用实施例 1 的喷雾干燥法获得 Cat.PAM 聚合物颗粒。在合适的容器中，在 97.5 份的该颗粒中加入 2.5 份碳酸钠。机械振动该容器 30 分钟，形成含季铵化曼尼斯聚丙烯酰胺和碳酸钠的基本干的颗粒的组合物。

5

#### 实施例 15

采用实施例 13 的喷雾干燥法，获得 Cat.PAM 的颗粒，然后根据实施例 14 的方法加入碳酸钠。将 0.2 份颗粒溶解在 100 份水中制备该颗粒的溶液。干颗粒耗时约 1 小时溶解。也将实施例 13 中所述的热处理后的聚合物微乳状液溶解于水中，制得类似的聚合物浓缩物。在水中搅拌这两种聚合物 2 小时，然后用浸提有 2.0 % 固体的污水浆液试验聚合物絮凝悬浮固体的能力。在约 1000 转/分的转速下约 200 份浆液与 10-50 份范围的各种数量的聚合物溶液混合 5 秒。之后，在 10、20 和 30 秒测定絮凝固体的排水速度。在 25-30 磅聚合物/吨浆液的剂量范围，测得两种聚合物产品都具有良好性能。

15

#### 实施例 16

根据实施例 14 制备 Cat.PAM 颗粒，不同之处是，使用碳酸氢钠代替碳酸钠。在未调节 pH 条件下，这些颗粒的标准粘度为 2.45 厘泊。与之相比，(未调节 pH 条件下测得)实施例 1 的方法制备的 Cat.PAM 颗粒(它不含碱)的标准粘度为 1.3 厘泊。本领域皆知标准粘度直接与聚合物的性能如絮凝性有关。

20

#### 实施例 17C

按照下列步骤制备聚丙烯酰胺微乳状液：搅拌下，在 143.75 份 Isopar G、26.28 份 Atlas G-1086 和 6.57 份 Arlacel 83 中搅拌下缓慢加入 172.93 份 pH 为 3.0 的含丙烯酸酰胺(148.2 份的 53.3 % 溶液)、溴酸钠(1.16 份的 1 % 溶液)、0.68 份异丙醇和乙二胺四乙酸(0.40 份的 40 % 溶液)的水溶液。用氮气搅拌该制得的单体微乳状液 40 分钟。然后将 SO<sub>2</sub> 气体鼓泡到制得的微乳状液中，聚合温度保持低于 65 °C。制得的产物为透明稳定的微乳状液，其标准粘度为 3.07 厘泊。

25

30

#### 实施例 18

重复实施例 17 的步骤，不同之处是，用以实施例 8-12 的方法回收的 Isopar G 代替新鲜的 Isopar G。制得的产物为透明稳定的微乳状液，其标准粘度为 3.03 厘

泊，与使用新鲜的 Isopar G(实施例 17C)所获得的标准粘度基本相同。

### 实施例 19-23

按照美国专利 5,286,806 中所述，制备 20 % 水解的聚丙烯酰胺乳状液，其聚合物固体量为 23.8 %，标准粘度为 8.63 厘泊，不同之处是使用 Isopar G 作为油，然后用氮气在实验室喷雾干燥器中喷雾干燥。改变进口温度、出口温度和进料速度，测定聚合物颗粒产品的 LOD、标准粘度(SV)和干燥损失，列于表 5。在出口温度低于 100 °C 时观察到较小的干燥损失。

10

表 5

编号	进口温度 °C	出口温度 °C	进料速度 毫升/分钟	LOD %	产品 SV (厘泊)	干燥损失 %
19	162	82	96	10.2	8.43	2.3
20	161	84	64	7.8	8.31	3.7
21	193	96	52	5.6	8.21	4.9
22C	227	115	44	3.6	8.11	6.0
23C	253	132	36	2.2	7.48	13.3

C: 对比例

### 实施例 24-36

根据下列引用的方法(不同之处是使用 Isopar G 作为油)，制备了 13 个含水溶性或水溶胀乙烯基加成聚合物的油包水乳状液和油包水微乳状液，然后用氮气在实验室喷雾干燥器中喷雾干燥，结果列于表 6。按照美国专利 5,286,806 中所述，通过水解聚丙烯酰胺(PAM)乳状液，获得水解的 PAM 乳状液(实施例 24-25)。采用已知的方法，如 Vanderhoff 的美国专利 3,284,393，将丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA)，进行乳液共聚，产生 AM/AA 乳状液(实施例 26-27)。采用美国专利 4,767,540 的方法，制备异羟肟酸化程度约为 40 % 的异羟肟酸化的丙烯酰胺聚合物(40 % HX 乳状液，实施例 28)。采用美国专利 5,274,055 的方法，制备实施例 29 的丙烯酰胺/丙烯酸微珠微乳状液。采用美国专利申请 08/626,297 的方法制备水溶性聚丙烯酸酯乳状液(实施例 30)。采用已知的方法，如 Vanderhoff 的美国专利 3,284,393，将丙烯酰胺和氯化丙烯酰氧乙基三甲铵(AETAC)进行乳液共聚，制备 AM/AETAC 乳状液(实施例 31-34)；在实施例 32 和 34 的 AM/AETAC 的聚合物中加入少量(以单体为基准，约 4ppm 摩尔)亚甲基二丙烯酰胺，以产生支

25

化(见美国专利申请 08/455,419)。采用美国专利 4,956,399 的方法制备曼尼斯和季铵化曼尼斯微乳状液(实施例 35 和 36)。在每种情况下,都得到了干燥损失约为 15 % 或更小的基本上为干的自由流动的聚合物颗粒混合物。

5

表 6

实施例编号	类型	固体	标准粘度 (厘泊)	进料速度 毫升/分钟	进口温度 ℃	出口温度 ℃	干产品 LOD %	干产品 SV (厘泊)	干燥损失 %
24	10 % 水解 PAM 乳状液	24.5	7.51	60	164	85	5.6	7.34	2.2
25	40 % 水解 PAM 乳状液	22.2	10.63	52	165	84	6.5	10.39	2.3
26	70/30 AMD/AA 乳状液	34.9	7.94	80	165	86	9.0	8.22	0.6
27	20/80 AMD/AA 乳状液	34.7	9.30	96	162	87	6.0	8.82	5.2
28	40 % HX 乳状液	10.6	12.6	45	174	88	6.1	11.4	9.5
29	40/60 AMD/AA 微珠微乳状液	28.0	1.34	40	189	92	5.0	1.40	4.5
30	聚丙烯酸酯 乳状液	19.3	7.9	60	166	85	6.7	7.43	5.9
31	90/10 AMD/AETAC 乳状液	37.1	4.07	80	159	85	5.1	3.81	6.4
32	60/40 AMD/AETAC 支化乳状液	37.8	1.77	95	171	88	4.9	1.77	0
33	45/55 AMD/AETAC 乳状液	47.0	3.60	160	169	81	10.4	3.65	1.4
34	45/55 AMD/AETAC 支化乳状液	45.3	3.39	96	161	88	5.7	3.39	0
35	曼尼斯 微乳状液	23.6	3.42	88	152	82	10.8	3.39	0.9
36	季铵化曼尼斯 微乳状液	29.8	2.6	160	161	84	6.8	2.46	5.4

### 实施例 37-39

在使用直接接触喷雾冷凝器的工业规模的 8.3 英尺直径的喷雾干燥器中，喷雾干燥以 Isopar G 制得的 20 % 水解的聚丙烯酰胺乳状液。收集和酸化喷雾干燥过程产生的水和油，使水层和油层分离，并回收上部的 IsoparG 层。然后使用回收的油和未使用过的 Isopar G，进行并列的实验室规模的丙烯酰胺聚合。使用回收油制得的聚丙烯酰胺的标准粘度为 6.58 厘泊，与使用新鲜油制得的聚丙烯酰胺的标准粘度(6.67 厘泊)基本上相同。随后，使用同样的回收 Isopar G 在 200 加仑规模进行丙烯酰胺的聚合，聚合的配料和方法与实验室规模的试验相同。制得的聚丙烯酰胺的标准粘度为 6.55 厘泊。基本上与实验室制得的相同。

10

### 实施例 40-41

按照实施例 1 喷雾干燥标准粘度约为 2.1 的季铵化曼尼斯聚丙烯酰胺微乳状液。将微乳状液和聚合物颗粒都放在 90 °C 的烘箱中，在如表 7 所示的不同时间测定标准粘度。尽管在相当严格的条件下，微乳状液标准粘度的降低比所观察到的喷雾干燥聚合物的适度降低大得多。

15

表 7

时间(分钟)	实施例 40 喷雾干燥聚合物的标准粘度	实施例 41C(比较例) 微乳状液聚合物的标准粘度
0	1.86	2.1
15	1.66	1.25
30	1.52	1.15
60	1.47	1.10

### 实施例 42-43

按照实施例 1 喷雾干燥标准粘度约为 2.5 的季铵化曼尼斯聚丙烯酰胺微乳状液。将微乳状液和聚合物都在室温下储藏，在如表 8 所示的不同时间，测定标准粘度。喷雾干燥的聚合物的标准粘度基本上不受时间推移的影响。而微乳状液聚合物的标准粘度明显降低。

20

表 8

时间 (天)	实施例 42 喷雾干燥聚合物的标准粘度	实施例 43C(比较例) 微乳状液聚合物的标准粘度
5	2.25	
14	2.44	
19		2.48
24	2.36	
45		2.11
46	2.44	
58		2.09
63	2.36	
75		1.90
98	2.38	
103		1.84
215	2.37	
257		1.70

## 实施例 44-49

按照美国专利 5,286,806 中所述, 通过水解聚丙烯酰胺(PAM)乳状液获得 20 % 阴离子水解的 PAM 乳状液。采用已知的方法, 如 Vanderhoff 的美国专利 3,284,393, 通过共聚聚丙烯酰胺和氯化丙烯酰氧乙基三甲铵(AETAC), 获得 55 % 阳离子乳状液。按美国专利 4,956,399, 获得 Cat.PAM。在每种情况下, 使用 Isopar G 作为油。每种样品取一部分在己烷/丙酮中沉淀, 然后真空下干燥制得聚合物粉末。每种样品也取一部分进行喷雾干燥, 并将喷雾干燥的每种样品的一部分附聚。测定堆积密度、流动性能(漏斗流动试验)、溶解时间和粒度, 并列于表 9。对沉淀的聚合物和喷雾干燥的聚合物用光散射测定粒度, 对附聚物通过筛分测定粒度。

表 9

实施例 编号	聚合物	堆积密度 (克/厘米 <sup>3</sup> )	漏斗 流动	溶解时间 (分钟)	粒度分布
44C	20 % 阴离子 沉淀	0.26	1, 1	90	90 % <109 微米 50 % <42 微米 10 % <8 微米
45	20 % 阴离子 喷雾干燥	0.79	1, 1	85	90 % <148 微米 50 % <65 微米 10 % <27 微米
46	20 % 阴离子, 喷 雾干燥和附聚	0.53	4, 3	20-25	90 % <850 微米 50 % <350 微米 10 % <170 微米
47C	55 % 阳离子 沉淀	0.30	1, 1	80	90 % <18 微米 50 % <11 微米 10 % <5 微米
48	55 % 阳离子 喷雾干燥	0.86	1, 1	60-65	90 % <156 微米 50 % <68 微米 10 % <22 微米
49	55 % 阳离子, 喷 雾干燥和附聚	0.52	4, 3	25-30	90 % <1500 微米 50 % <600 微米 10 % <260 微米
50C	Cat.PAM 沉淀	0.164	1, 1	80	90 % <58 微米 50 % <27 微米 10 % <17 微米
51	Cat.PAM 喷雾干燥	0.86	1, 1	60-65	90 % <152 微米 50 % <72 微米 10 % <20 微米
52	Cat.PAM, 喷雾 干燥和附聚	0.52	4, 3	25-30	90 % <1600 微米 50 % <560 微米 10 % <280 微米

C: 比较例

### 实施例 53-55

筛分实施例 46、49 和 52 的附聚物，以除去大于约 1190 微米和小于约 177 微米的附聚物。相对于实施例 46、49 和 52 的附聚物，所得到的筛分后的附聚物改善了流动性能和溶解时间，结果列于表 10。

5

表 10

实施例编号	筛分后附聚物	堆积密度 (克/厘米 <sup>3</sup> )	漏斗 流动	溶解时间 分钟
53	20 % 阴离子	0.5	5, 4	20
54	55 % 阳离子	0.51	5, 4	20-25
55	Cat.PAM	0.51	5, 4	<15

### 实施例 56-63

按美国专利 5,286,806 中所述水解聚丙烯酰胺(PAM)乳状液，获得阴离子水解的 PAM 乳状液，采用已知的方法，如 Vanderhoff 的美国专利 3,284,393，共聚丙烯酰胺和丙烯酸(AMD/AA)获得 80 % 阴离子乳状液，按美国专利 4,956,399 中所述获得曼尼斯微乳状液，不同之处是，在所有情况下均使用 Isopar G 作为油。根据表 11 所示的条件喷雾干燥各乳状液和微乳状液。当在较低出口温度下进行喷雾干燥时，观察到较小的干燥损失和较快的溶解时间。

15

表 11

实施例编号	聚合物	进口/出口温度℃	干燥损失 %
56	20 % 水解的阴离子 PAM 乳状液	162/82	4.6
57	20 % 水解的阴离子 PAM 乳状液	253/132	15.4
58	40 % 水解的阴离子 PAM 乳状液	162/84	4.0
59	40%水解的阴离子 PAM 乳状液	265/127	18.8
60	20/80 AMD/AA 乳状液	163/86	4.8
61	20/80 AMD/AA 乳状液	225/120	14.5
62	曼尼斯微乳状液	155/83	6.8
63	曼尼斯微乳状液	265/130	62.5

### 实施例 64-65

按照美国专利申请 08/157,764，制备 Cat.PAM 和阳离子共聚物的混合物，按照美国专利 4,506,062 的方法(不蒸馏)制备阳离子聚合物分散体，不同之处是，使用 Isopar G 作为油。按实施例 24-36，在实验室喷雾干燥器内喷雾干燥上述混合物和分散体。获得基本为干的聚合物颗粒，其干燥损失约为 15 % 或更小。90 % 以上的喷雾干燥混合物颗粒含有 Cat.PAM 和阳离子共聚物两种物质。