



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102858462 A

(43) 申请公布日 2013. 01. 02

(21) 申请号 201180009190. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 02. 07

B03D 3/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C01F 7/06 (2006. 01)

61/303, 874 2010. 02. 12 US

C08J 3/09 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 08. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/023874 2011. 02. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02011/100185 EN 2011. 08. 18

(71) 申请人 塞特克技术公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 豪恩 - 林(托尼)·陈

D·A·西维亚尔 M·J·戴维斯

M·卢埃林

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 祁丽 于辉

权利要求书 2 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

包含含硅聚合物的絮凝剂组合物

(57) 摘要

本发明公开了絮凝剂组合物,所述絮凝剂组合物包括在其水相中具有含硅聚合物的第一油包水乳液和在其水相中具有阴离子型聚合物的第二油包水乳液的共混物,其中所述组合物中存在的所述含硅聚合物和所述阴离子型聚合物的重量比为 100:1-1:100。

1. 絮凝剂组合物,所述絮凝剂组合物包含在其水相中具有含硅聚合物的第一油包水乳液和在其水相中具有阴离子型聚合物的第二油包水乳液的共混物,其中所述组合物中存在的所述含硅聚合物和所述阴离子型聚合物的重量比为 100:1-1:100。

2. 絮凝剂组合物,所述絮凝剂组合物包含含硅聚合物和阴离子型聚合物,所述絮凝剂组合物通过以下方法制备:将油、表面活性剂和包含阴离子型聚合物的油包水乳液互相混合以形成第一乳液,并将所述第一乳液与包含含硅聚合物的水溶液互相混合。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的絮凝剂组合物,其中所述组合物中存在的所述含硅聚合物或所述阴离子型聚合物的重量比为 10:1-1:10。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的絮凝剂组合物,其中所述含硅聚合物包含 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团。

5. 如权利要求 4 所述的絮凝剂组合物,其中 R 独立地选自:氢、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{6-12} 芳基、 C_{7-20} 芳烷基、I 族金属离子、II 族金属离子、和 NR'_4^+ ;其中 R' 独立地选自:氢、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{6-12} 芳基、和 C_{7-20} 芳烷基;且其中 R 和 R' 独立地为未取代的、羟基取代的、或 β 羟基取代的。

6. 如权利要求 5 所述的絮凝剂组合物,其中 R 选自 Na^+ 、 K^+ 、和 NH_4^+ 。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的絮凝剂组合物,其中所述含硅聚合物选自:含硅聚乙烯亚胺、乙烯基三乙氧基硅烷共聚物、丙烯酸和三乙氧基甲硅烷基丙基丙烯酰胺的共聚物、丙烯酸和三乙氧基乙烯基硅烷的共聚物、含硅多糖、含硅苯乙烯/马来酸酐共聚物、含硅马来酸酐/烷基乙烯基醚共聚物、及其混合物。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的絮凝剂组合物,其中第一乳液的所述含硅聚合物的重均分子量为约 1000 或更大。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的絮凝剂组合物,其中所述阴离子型聚合物为异羟肟酸化的聚合物。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的絮凝剂组合物,其中所述阴离子型聚合物为异羟肟酸化的聚丙烯酰胺。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的絮凝剂组合物,其中所述阴离子型聚合物选自聚丙烯酸酯、聚(丙烯酰胺-共-丙烯酸酯)、及其混合物。

12. 如权利要求 1 或 2 所述的絮凝剂组合物,其中所述阴离子型聚合物包含至少约 50% 的阴离子型重复单元。

13. 絮凝方法,所述方法包括:

将如权利要求 1 或 2 所述的絮凝剂组合物转相,以形成包含所述含硅聚合物和所述阴离子型聚合物的水溶液;和

将所述溶液与制备氧化铝的方法中的工艺物流互相混合,互相混合的所述絮凝剂组合物的量有效地使悬浮于其中的固体的至少一部分絮凝。

14. 如权利要求 13 所述的絮凝方法,其中所述固体选自:赤泥、铝硅酸钠、硅酸钙、铝硅酸钙、钛氧化物、及其混合物。

15. 如权利要求 13 所述的絮凝方法,还包括:分离所述絮凝的固体中的至少一部分。

16. 如权利要求 13 所述的絮凝方法,其中所述含硅聚合物选自:含硅聚乙烯亚胺、乙烯基三乙氧基硅烷共聚物、丙烯酸和三乙氧基甲硅烷基丙基丙烯酰胺的共聚物、丙烯酸和三乙氧基乙烯基硅烷的共聚物、含硅多糖、含硅苯乙烯/马来酸酐共聚物、含硅马来酸酐/烷基

基乙烯基醚共聚物、及其混合物。

17. 如权利要求 13 所述的絮凝方法,其中所述阴离子型聚合物为异羟肟酸化的聚丙烯酰胺。

18. 如权利要求 13 所述的絮凝方法,其中所述阴离子型聚合物选自聚丙烯酸酯、聚(丙烯酰胺-共-丙烯酸酯)、及其混合物。

19. 絮凝方法,其包含将如权利要求 1 或 2 所述的絮凝剂组合物与制备氧化铝的方法中的工艺物流互相混合,所述互相混合的絮凝剂组合物的量有效地使悬浮于其中的固体的至少一部分絮凝。

20. 在其水相中包含含硅聚合物和阴离子型聚合物的油包水乳液絮凝剂组合物,其中所述含硅聚合物与所述阴离子型聚合物的重量比在 1:100-100:1 的范围内。

包含含硅聚合物的絮凝剂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及絮凝剂组合物。更具体地,本发明涉及用于制备氧化铝的方法中的包含含硅聚合物的组合物。

背景技术

[0002] 铝土矿是几乎所有的生产的铝化合物的基础原料。在铝化合物的生产过程中,可以通过 Bayer 方法、Sinter 方法及它们的组合将铝土矿精制为氢氧化铝。根据它们的主要的矿物学成分,铝土矿通常被分类为三水铝石型、软水铝石型和硬水铝石型。铝土矿的矿物学组成可能影响加工方法。

[0003] 在用于由铝土矿制备氧化铝的 Bayer 方法的过程中,使用苛性碱液即氢氧化钠(NaOH) 在高温和高压下将铝土矿石消化,以获得包含留在混悬液中的不溶性杂质的过饱和的铝酸钠溶液(通常被称为“过饱和的绿液”)。当铝土矿主要包含三水铝石时,由铝土矿提取氧化铝可以在 100–150°C 的温度范围中进行。然而,如果铝土矿主要包含软水铝石或硬水铝石,则氧化铝的提取变得更为困难,要求高于 200°C 的温度。此外,公知在软水铝石型或硬水铝石型铝土矿的消化期间添加石灰可以改善氧化铝回收。

[0004] Sinter 方法是 Bayer 方法的替换方案或辅助方案,其通常用于处理高二氧化硅含量的铝土矿。在 Sinter 方法中,在使用 NaOH 溶液浸取之前,将铝土矿(或 Bayer “赤泥”) 在 1200°C 下与苏打和 / 或石灰一起煅烧,这产生铝酸钠液体(通常也被称作“过饱和的绿液”)和不溶的“烧结泥”。

[0005] 在精制铝土矿矿石以制备氧化铝的过程中产生的不溶的残渣(即悬浮的固体)包括铁氧化物、铝硅酸钠、铝硅酸钙、钛酸钙、二氧化钛、硅酸钙和其他物质。铝土矿矿物学和加工期间添加的化学添加剂对于存在的固体相具有作用。由接近沸点的过饱和的绿液分离悬浮的固体的方法被称为“澄清”。

[0006] 在澄清阶段中,通常使用“集沙器”旋风分离器除去较粗的固体颗粒。为了由液体分离较细小的固体颗粒,通常将浆料进料至泥沉降器的中央井,在其中将其用絮凝剂组合物处理,所述絮凝剂组合物可以基于多种絮凝剂,包括淀粉、面粉、聚丙烯酸盐聚合物、丙烯酸盐 / 丙烯酰胺共聚物、和 / 或包含侧链异羟肟酸或盐基团的水溶性聚合物。由于泥沉降,澄清的绿液自泥沉降釜顶部处的堰溢流并且进入随后的加工步骤中。

[0007] 此时,Sinter 步骤通常要求另一步骤,其中将脱硅添加剂例如石灰添加至绿液,以自绿液除去可溶性二氧化硅类。用絮凝剂处理浆料,并将其进料至脱硅沉降器以除去包括铝硅酸钠和铝硅酸钙的不溶性的脱硅产物。

[0008] 获自絮凝步骤的被称为泥的沉降的固体自泥沉降器的底部释出并通过逆流洗涤线路以回收铝酸钠和苏打。根据铝土矿中的硅酸盐和含钛氧化物的水平,赤泥和 / 或铝酸盐液可以包含铝硅酸钠、硅酸钙、铝硅酸钙、钛酸钙和二氧化钛。这些通常被称为脱硅产物(DSP)的不溶性物质可以保持悬浮于赤泥和 / 或铝酸盐液中。

[0009] 在澄清步骤中,如果整个方法是有效的,则优选地以相对快的速率将悬浮的固体

分离。已经提出以多种方法以精制铝土矿石制备氧化铝的方法中将悬浮的固体自工艺物流中有效除去,所述方法包括但不限于:使用聚丙烯酸盐作为絮凝剂;在 Bayer 氧化铝回收线路中使用聚丙烯酸盐和淀粉的组合;在泥沉降器中使用聚丙烯酰胺;使用不同的絮凝剂组合物在 Bayer 氧化铝回收线路中处理不同的阶段;通过使 Bayer 工艺物流接触异羟肟酸化的聚合物并与之混合自 Bayer 氧化铝工艺物流中除去悬浮的固体;和使用异羟肟酸化的聚合物乳液与聚丙烯酸盐乳液的共混物以自 Bayer 氧化铝工艺物流中除去悬浮的固体。

[0010] 已公开将含硅聚合物用于水的澄清。实例包括但不限于:含硅氨基甲基磷酸盐用于絮凝水中的悬浮的固体;二烯丙基二甲基卤化铵和乙烯基三烷氧基硅烷的共聚物作为混凝剂,用于油性废水的去乳化、无机浆液的脱水、和废水的澄清中;和乙烯基三烷氧基硅烷作为交联剂,用于修饰非离子型、阳离子型和阴离子型水溶性聚合物的结构和使用经结构修饰的聚合物作为絮凝剂。

[0011] 含硅聚合物还被用于控制铝硅酸盐结垢。

[0012] US 2008/0257827 描述了使用含硅聚合物的水溶液以改善 Bayer 方法中的赤泥絮凝。

[0013] 目前已发现自用于精制铝土矿石以提取三水合铝的方法特别是 Bayer 和 / 或 Sinter 工艺物流絮凝悬浮的固体特别是硅酸钙、铝硅酸钙、钛酸钙和二氧化钛颗粒可以通过将包括两种油包水乳液的共混物的组合物单独地或在常规的絮凝剂之后、之前或一起添加至并有效地混合至用于制备氧化铝的方法中而实现。处理通常(但并非总是)在沉降泥的方法中的步骤前进行,并且可以显著地降低对于过滤的需要。由于悬浮的固体可能包含不期望的杂质,因此通过实践本发明而实现的悬浮的固体的减少还可能导致生成的氧化铝产品的纯度增加。已发现,可以制备包含具有高硅烷含量的聚合物的油包水乳液。与已知的溶液相比,该油包水乳液具有更低的凝固点,并且因此在较低的温度下保持液体且可用。还发现,含硅聚合物的油包水乳液可以容易地以任何比例通过简单混合与阴离子型聚合物(例如聚丙烯酸盐和 / 或异羟肟酸化的聚丙烯酰胺)的乳液共混。

发明内容

[0014] 一方面,本发明提供了絮凝剂组合物,其包含在其水相中具有含硅聚合物的第一油包水乳液和在其水相中具有阴离子型聚合物的第二油包水乳液的共混物,其中组合物中存在的含硅聚合物和阴离子型聚合物的重量比为 100:1-1:100。

[0015] 此处描述的一个方面是包含含硅聚合物和阴离子型聚合物的絮凝剂组合物,即通过将油、表面活性剂和包含阴离子型聚合物的油包水乳液互相混合以形成乳液并将所述乳液与包含含硅聚合物的水溶液互相混合而制备的絮凝剂组合物。

[0016] 此处描述的另一个方面是包含含硅聚合物和阴离子型聚合物的絮凝剂组合物,即通过将包含阴离子型聚合物的油包水乳液与包含含硅聚合物的油包水乳液互相混合而制备的絮凝剂组合物。

[0017] 另一个方面,本发明提供了絮凝方法,包括将如上所述的絮凝剂组合物转相以形成包含含硅聚合物和阴离子型聚合物的水溶液;将所述溶液与制备氧化铝的方法中的工艺物流互相混合,互相混合的絮凝剂组合物的量能够有效地使其中悬浮的固体的至少一部分絮凝。

[0018] 另一方面提供了在其水相中包含含硅聚合物和阴离子型聚合物的油包水絮凝剂组合物,其中含硅聚合物与阴离子型聚合物的重量比在 1:100-100:1 的范围内。

[0019] 以下更详细地描述这些方面和其他方面。

具体实施方式

[0020] 以下描述和实施例详细地解释说明了本发明的多个实施方案。本领域技术人员将认识到存在被其范围涵盖的此发明的多种变体和修改。因此,此处的实施方案的描述不应被认为是限制本发明的范围。

[0021] 已发现,在制备氧化铝的方法例如 Bayer 法和 Sinter 法中,多种含硅聚合物可用做用于工艺物流中的悬浮的固体的絮凝剂。更具体地,已发现包括油包水乳液的组合物可用作絮凝剂。

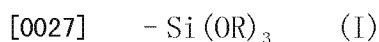
[0022] 如此处详述的,一个实施方案涉及形成在其水相中具有含硅聚合物的第一油包水乳液和在其水相中具有阴离子型聚合物的第二油包水乳液。尽管含硅聚合物和阴离子型聚合物可以被一起引入乳液的水相中,但提供第一油包水乳液和第二油包水乳液并将这两种乳液共混在一起也是适合的。此处使用的术语“共混”指使用或不使用机械搅拌将两种或多种物质组合在一起或混合在一起。

[0023] 一个实施方案包括在其水相中具有含硅聚合物的第一油包水乳液和在其水相中具有阴离子型聚合物的第二油包水乳液的共混物。组合物中存在的含硅聚合物和阴离子型聚合物的重量比为约 100:1-1:100。

[0024] 在另一个实施例中,组合物中存在的含硅聚合物和阴离子型聚合物的重量比为约 10:1-约 1:10。在另一个实施例中,组合物中存在的含硅聚合物和阴离子型聚合物的重量比为约 2:1-1:1。

[0025] 油包水乳液(也被称为“转相乳液”)在水相中通常包括阳离子型、阴离子型或非离子型含硅聚合物、用于油相的烃油(以下称为“油”)和乳化剂(以下称为“表面活性剂”)。此处描述的第一油包水乳液包括溶于乳液的分散的水相中的含硅聚合物。此处描述的第二油包水乳液包括溶于乳液的分散的水相中的阴离子型聚合物。通过剪切力、稀释或其他表面活性剂使聚合物自颗粒释放,从而将转相乳液“转相”或活化。参见美国专利第 3,734,873 号,其描述了转相。

[0026] 对于第一油包水乳液,含硅聚合物通常被设计为在消化铝土矿矿石的工艺中用于增强悬浮的固体的絮凝。含硅聚合物的实例包括具有与其连接的式(I)的侧链硅烷基团(例如含硅侧链基团)的聚合物:



[0028] 其中各 R 独立地为氢、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{6-12} 芳基、 C_{7-20} 芳烷基、I 族金属离子、II 族金属离子、或 NR'_4^+ ;其中各 R' 独立地为 H、 C_{1-20} 烷基、 C_{2-20} 烯基、 C_{6-12} 芳基、和 C_{7-20} 芳烷基;其中 R 和 R' 各自独立地为未取代的或羟基取代的。R 基团的实例包括低级烷基基团例如 C_{1-6} 烷基基团和 C_{1-3} 烷基基团;苯基、苄基、 Na^+ 、 K^+ 、和 NH_4^+ 。

[0029] 在一些实施方案中, $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团(即式 I)为三甲氧基硅烷基团(R= 甲基)或三乙氧基硅烷基团(R= 乙基)。其他烷基基团也可以被有利地用作式(I)中的 R。此处使用的术语“烷基”是广义的术语并且以其常规的意义使用,包括但不限于指包含一个、两个、

三个、四个、五个、六个、七个、八个、九个、或十个碳原子的直链的或支化的、非环的或环状的、饱和的脂族烃，而术语“低级烷基”具有与烷基相同的含义，但包含一个、两个、三个、四个、五个、或六个碳原子。代表性的饱和的直链烷基基团包括甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基等。饱和的支化的烷基基团的实例包括异丙基、仲丁基、异丁基、叔丁基、异戊基等。代表性的饱和的环状的烷基基团包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、 $-\text{CH}_2$ 环丙基、 $-\text{CH}_2$ 环丁基、 $-\text{CH}_2$ 环戊基、 $-\text{CH}_2$ 环己基等。环状的烷基基团也可以被称为“同素环”并且包括二 - 同素环和多 - 同素环例如萘烷和金刚烷。

[0030] 不饱和的烷基基团在相邻的碳原子之间包含至少一个双键或三键（分别被称为“烯基”或“炔基”）。代表性的直链的和支化的烯基基团包括乙烯基、丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、异丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-甲基-1-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基等。代表性的直链的和支化的炔基基团包括乙炔基、丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、3-甲基-1-丁炔基等。代表性的不饱和的环状烷基基团包括环戊基和环己基等。

[0031] 尽管未取代的烷基、烯基和炔基基团通常是适合的，但也可以有利地使用取代的烷基、烯基和炔基基团。

[0032] 在某些实施方案中，R 可以为芳基基团或可以包括芳基基团。此处使用的术语“芳基”是广义的术语并且以其常规的意义使用，包括但不限于指芳族碳环部分例如苯基或萘基，以及芳烷基和烷基芳基部分。此处使用的术语“芳烷基”是广义的术语并且以其常规的意义使用，包括但不限于指至少一个烷基氢原子被芳基部分替代的烷基例如苄基、 $-\text{CH}_2$ (1 或 2-萘基)、 $-(\text{CH}_2)_2$ 苯基、 $-(\text{CH}_2)_3$ 苯基、 $-\text{CH}(\text{苯基})_2$ 等。此处使用的术语“烷基芳基（或烷芳基）”是广义的术语并且以其常规的意义使用，包括但不限于指至少一个芳基氢原子被烷基部分代替的芳基。特别优选的芳基基团包括 C_{6-12} 芳基和 C_{7-20} 芳烷基基团。

[0033] 尽管未取代的烷基或芳基基团通常是优选的，但在某些实施方案中可以有利地使用取代的烷基或芳基基团。此处使用的术语“取代的”是广义的术语并且以其常规的意义使用，包括但不限于指其中至少一个氢原子被取代基代替的任何上述基团（例如烷基、芳基）。在酮取代基（ $-\text{C}(=\text{O})-$ ）的情况中两个氢原子被代替。当被取代时，在优选的实施方案的上下文中，“取代基”包括卤素、羟基、氰基、硝基、磺酰胺、甲酰胺、羧基、醚、羰基、氨基、烷基氨基、二烷基氨基、烷氧基、烷硫基、卤代烷基等。可选地，R 基团的一个或多个碳原子可以被杂原子例如氮、氧或硫取代。

[0034] 在一个实施方案中， $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团以侧链基团的形式连接至含硅聚合物的主链。侧链的 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团可以直接地结合至含硅聚合物的主链中的原子（例如碳原子），或通过适合的连接基团结合至聚合物的主链。连接基团的实例包括完全饱和的直链 C_{1-6} 烷基链、以及具有醚键（例如烷氧基或聚（烷氧基）连接基团）的烷基链。其他连接基团包括具有酰胺键和羟基取代基的烷基链，例如：

[0035] $-\text{C}(=\text{O})(\text{NH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0036] $-\text{NHCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0037] $-\text{NHC}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0038] 在一个实施方案中，包括的 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团在聚合物主链和 / 或聚合物的任何适合的部分之上或与其连接（例如作为端基、在接枝的部分或侧链上等）。在含硅聚合物的某

些实施方案中,除 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团以外,还可以期望包括其他侧链基团。其他侧链基团的实例包括羧酸根基团例如 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$, 酰胺基团例如 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}'\text{R}''$, 其中 R' 和 R'' 各自独立地可以为 H、烷基或烯基、异羟肟酸化的基团例如 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHO}^-$ 、和胺基团例如 $-\text{NH}_2$ 。如本领域技术人员所理解的,也可以使用其他侧链基团。

[0039] 在一些实施方案中,含硅聚合物的主链包括取代的乙烯重复单元例如 $-\text{[CH}_2\text{C}(\text{R}^x)\text{H]}-$, 其中 R^x 包含具有或不具有本文别处描述的连接基团的 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团,或其他的侧链取代基。可以使用单一种类的连接基团,或可以使用连接基团的组合。在某些实施方案中,乙烯重复单元的其他氢原子可以被侧链硅烷基团或一些其他侧链基团取代。

[0040] 根据聚合物的种类和应用,含硅聚合物中的 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团的适合的量可以变化。例如,在一个实施方案中含硅聚合物的单体单元的至少 2% 包括 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团。在另一个实施方案中,含硅聚合物的单体单元的至少 8% 包括 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团。

[0041] 在其他实施方案中,含硅聚合物可以具有至少 10%、12%、15%、或 20% 的具有 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团的单体单元。絮凝剂组合物中存在高含量的 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团可以增加絮凝剂组合物的絮凝益处。

[0042] 具有含硅聚合物的第一油包水乳液可以以多种方式制备。在一个实施方案中,乳液通过使转相乳液的水相中存在的主链聚合物与硅烷化合物反应以提供具有侧链 $\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团的聚合物而制备。在另一个实施方案中,乳液通过使用转相乳液聚合技术使含硅单体共聚合而制备。在另一个实施方案中,具有含硅聚合物的油包水乳液通过以下方法制备:形成包括含硅聚合物的水溶液并将所述水溶液与表面活性剂和油互相混合,由此形成具有含硅聚合物的油包水乳液。油包水乳液为油连续的,且具有溶解于分散的水相中的含硅聚合物。

[0043] 包括含硅聚合物的水溶液可以以多种方式制备。在一个实施方案中,聚合物主链通过溶液聚合合成且含硅基团通过在溶液中的一系列反应被引入。可选地,含硅聚合物可以在溶液中制备,其中将含硅单体用于提供聚合物结合含硅基团。

[0044] 例如,在一些实施方案中,含硅聚合物可以通过包含式 (I) 的基团 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 的单体的聚合而制备,或通过这样的单体与一种或多种共聚单体共聚合而制备。适合的单体包括但不限于乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、丁烯基三乙氧基硅烷、 γ -N-丙烯酰基酰氨基丙基三乙氧基硅烷、对-三乙氧基甲硅烷基苯乙烯、2-(甲基-三甲氧基甲硅烷基)丙烯酸、2-(甲基三甲氧基甲硅烷基)-1,4-丁二烯、N-三乙氧基甲硅烷基丙基-马来酰亚胺和马来酸酐和其他不饱和的酸酐与包含 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团的氨基化合物的其他反应产物。在聚合之前或之后,单体或生成的重复单元可以通过含水的碱水解。适合的共聚单体包括但不限于乙烯基醋酸酯、丙烯腈、苯乙烯、丙烯酸及其酯、丙烯酰胺和取代的丙烯酰胺例如丙烯酰基酰氨基甲基丙烷磺酸。共聚物也可以为接枝共聚物例如聚丙烯酸-接枝(g)-聚(乙烯基三乙氧基硅烷)或聚(乙烯基醋酸酯-共-巴豆酸)-接枝-聚(乙烯基三乙氧基硅烷)。这些聚合物可以在多种溶剂例如丙酮、四氢呋喃、甲苯、二甲苯等中制备。在一些情况中,聚合物可溶于反应溶剂中并且可以方便地通过汽提出溶剂而回收,或者,如果聚合物不溶于反应溶剂中,则产物可以方便地通过过滤回收;然而,可以使用任何适合的回收方法。适合的抑制剂包括 2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈)和 2,2-偶氮双异丁腈、过氧化苯甲酰、过氧化氢异丙苯等。

[0045] 在一些实施方案中,此处描述的含硅聚合物可以通过使包含 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团以及可以与现有聚合物的侧链基团或主链原子反应的反应性基团的化合物反应而制备。聚胺可以与多种包含一个或多个 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团的化合物反应,以得到可以用于优选的实施方案中的聚合物。反应性基团可以为烷基卤化物基团例如氯丙基、溴乙基、氯甲基、溴十一烷基、或其他适合的基团。包含一个或多个 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团的化合物可以包含环氧官能团例如缩水甘油氧基丙基、1,2-环氧基戊基、1,2-环氧基癸基、或3,4-环氧基环-己基乙基。反应性基团也可以为羟基基团和卤化物的组合例如3-氯-2-羟基丙基。反应性部分也可以包含异氰酸酯基团例如异氰酸基丙基或异氰酸基甲基,其与胺基团反应以形成脲键或与羟基基团反应以形成聚氨酯键。此外,可以使用包含酸酐基团的硅烷例如三乙氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐。可以“纯的(neat)”进行反应或在适合的溶剂中进行反应。此外,可以通过使聚合物上的其他氨基基团或氮原子与烷基卤化物、环氧化物或异氰酸酯反应而添加其他官能基团例如烷基基团。聚胺可以通过多种方法制备。例如,它们可以通过氮杂环丙烷或相似化合物的开环聚合而制备。它们也可以通过胺例如氨、甲基胺、二甲基胺、乙二胺等与反应性化合物例如1,2-二氯乙烷、表氯醇、表溴醇或相似化合物的缩合反应而制备。

[0046] 包含酸酐基团的聚合物可以与多种含硅化合物(例如包含一个或多个 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团)反应以制备此处描述的含硅聚合物的实施方案。适合的起始聚合物包括马来酸酐均聚物、和马来酸酐与单体例如苯乙烯、乙烯、甲基乙烯基醚等的共聚物。起始聚合物也可以为接枝共聚物例如聚(1,4-丁二烯)-接枝-马来酸酐或聚乙烯-接枝-马来酸酐等。其它适合的酸酐单体包括衣康酸酐和柠康酸酐。适合的反应性硅烷化合物包括但不限于 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、双(γ -三乙氧基甲硅烷基丙基)胺、N-苯基- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、对-氨基苯基三乙氧基硅烷、3-(间-氨基苯氧基丙基)-三甲氧基硅烷、 γ -氨基丁基三乙氧基硅烷等。其他官能基团可以通过使其与胺、醇、和其他化合物反应而被添加至聚合物。

[0047] 在一个优选的实施方案中,含硅聚合物包含重复单元,所述重复单元包含具有结构 $-\text{C}(\text{R}^1)\text{H}-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$ 的第一重复单元和具有结构 $-\text{C}(\text{R}^3)\text{H}-\text{C}(\text{R}^4)\text{H}-$ 的第二重复单元,其中 R^1 、 R^3 和 R^4 为 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$,且其中 R^2 为 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}'-\text{Si}(\text{OR})_3$ 且其中 R 为 I 族或 II 族金属离子,优选地为 Na 或 K,且 R' 为包含 1-12 个碳原子的亚烷基,更优选地为包含 2-6 个碳原子的亚烷基,更优选地为亚丙基。在一个实施方案中,第一重复单元的量至少为至少约 5%,优选地为至少约 8%,数目基于聚合物中的重复单元的总数。聚合物可以包含源自乙烯基单体例如苯乙烯、烷基乙烯基醚和 N-乙烯基吡咯烷酮的其他重复单元。

[0048] 在另一个优选的实施方案中,含硅聚合物包含重复单元,所述重复单元包含具有结构 $-\text{C}(\text{R}^1)\text{H}-\text{C}(\text{R}^2)\text{H}-$ 的第一重复单元、具有结构 $-\text{C}(\text{R}^3)\text{H}-\text{C}(\text{R}^4)\text{H}-$ 的第二重复单元和具有结构 $-\text{C}(\text{R}^5)\text{H}-\text{C}(\text{R}^6)\text{H}-$ 的第三重复单元,其中 R^1 、 R^3 、 R^4 和 R^5 为 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}$,其中 R^2 为 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}'-\text{Si}(\text{OR})_3$,其中 R^6 为 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}''\text{R}'''$ 且其中 R 为 I 族或 II 族金属离子,优选地为 Na 或 K,且 R' 为包含 1-12 个碳原子的亚烷基,更优选地为包含 2-6 个碳原子的亚烷基,更优选地为亚丙基,且其中 R'' 为氢或烷基或烯基基团且 R''' 为烷基或烯基基团,优选地包含 1-18 个碳基团。聚合物可以包含源自乙烯基单体例如苯乙烯、烷基乙烯基醚和 N-乙烯基吡咯烷酮的其他重复单元。在一个实施方案中,第一重复单元的量至少为至少约 5%,优选地为至少约 8%,且第三重复单元的量至少为至少约 10%,数目基于聚合物中的重复单元的总数。

[0049] 包含羟基基团的聚合物可以与环氧基官能团例如缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷反应。包含羟基基团的聚合物的实例包括多糖例如淀粉和羟基乙基纤维素。

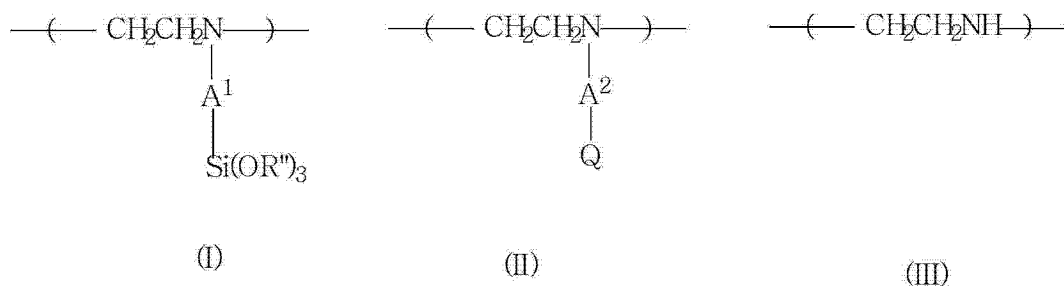
[0050] 在一个实施方案中,含硅聚合物包含重复单元,重复单元包含具有结构 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^1\text{)H]}-$ 的第一重复单元和具有结构 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^2\text{)H]}-$ 的第二重复单元,其中 R^1 为 $-\text{C(=O)O}^-$ 或 $-\text{C(=O)NH}_2$ 或其组合,且其中 R^2 为 $-\text{C(=O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(O}^-\text{)}_3$ 。在一个实施方案中,第二重复单元的量至少为约 8%,例如至少为约 10%,数目基于聚合物中的重复单元的总数。

[0051] 在另一个实施方案中,含硅聚合物包含重复单元,重复单元包括任选存在的 0-50% 的具有结构 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^1\text{)H]}-$ 的第一重复单元,任选存在的 0-90% 的具有结构 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^2\text{)H]}-$ 的第二重复单元,任选存在的 0-60% 的具有结构 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^3\text{)H]}-$ 的第三重复单元,8-100% 的具有结构 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^4\text{)H]}-$ 的第四重复单元,和任选存在的 0-30% 的具有结构 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^5\text{)H]}-$ 的第五重复单元,其中 R^1 为 C(=O)NH_2 、 R^2 为 $-\text{C(=O)O}^-$ 、 R^3 为 $-\text{C(=O)NHO}^-$ 、 R^4 为 $-\text{NHCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(O}^-\text{)}_3$, 且 R^5 为 $-\text{NH}_2$ 。在一个实施方案中,含硅聚合物包含至多约 50% 数目的第一重复单元,至多约 90% 数目的第二重复单元,至多约 60% 数目的第三重复单元,8-50% 数目的第四重复单元,和至多 30% 数目的第五重复单元。

[0052] 在另一个实施方案中,含硅聚合物包含重复单元,重复单元包括具有结构 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^1\text{)H]}-$ 的第一重复单元,具有结构 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^2\text{)H]}-$ 的第二重复单元,具有结构 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^3\text{)H]}-$ 的第三重复单元,具有结构 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^4\text{)H]}-$ 的第四重复单元,和具有结构 $-\text{[CH}_2\text{C(R}^5\text{)H]}-$ 的第五重复单元,其中 R^1 为 C(=O)NH_2 、 R^2 为 $-\text{C(=O)O}^-$ 、 R^3 为 $-\text{C(=O)NHO}^-$ 、 R^4 为 $-\text{NHC(=O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(O}^-\text{)}_3$, 且 R^5 为 $-\text{NH}_2$ 。在一个实施方案中,第一重复单元和第二重复单元一起占重复单元数目的约 65%-约 70%,第三重复单元占重复单元数目的约 20%-约 30%,且第四和第五重复单元一起为剩余的重复单元。

[0053] 另一个实施方案提供了包含结构 (I) 的重复单元,任选存在的结构 (II) 的重复单元,和结构 (III) 的重复单元的聚合物

[0054]



[0055] 其中:

[0056] Q 为 H 或任选地被取代的包含约 1-约 20 个碳的烃基基团;

[0057] A^1 和 A^2 各自独立地为直接键或包含约 1-约 20 个碳的有机连接基团;且

[0058] $\text{R}^m = \text{H}$ 、任选地被取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,任选地被取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基,任选地被取代的 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 芳烷基、任选地被取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烯基、I 族金属离子、II 族金属离子、或 NR^1 , 其中各 R^1 独立地选自 H、任选地被取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、任选地被取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ 芳基、任选地被取代的 $\text{C}_7\text{-C}_{20}$ 芳烷基、和任选地被取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 烯基。

[0059] 此处可以将术语“聚合物 P1”用于指包含结构 (I) 的重复单元,任选存在的结构

(II) 的重复单元,和结构 (III) 的重复单元的聚合物。在一个实施方案中,聚合物 P1 包含结构 (I) 的重复单元,其中 R¹ 为 I 族金属离子 (例如 Na)、(II) 族金属离子 (例如 K) 和 / 或 NR¹₄ (例如铵)。聚合物 P1 中的重复单元的量可以在广泛的范围内变化。例如,在一个实施方案中,基于聚合物 P1 中的重复单元的总摩尔数,聚合物 P1 包含至少约 8 摩尔百分比、优选至少约 15 摩尔百分比的结构 (I) 的重复单元。

[0060] 如上所述,聚合物 P1 中的结构 (I) 和 (II) 的重复单元包括 A¹ 和 A²,其各自独立地为直接键或包含约 1- 约 20 个碳的有机连接基团。适合的有机连接基团的实例包括其中 A¹ 和 A² 各自独立地由 -A³-A⁴-A⁵- 表示的那些,其中:

[0061] A³= 直接键、C=O、任选地被取代的 C₁-C₁₀ 亚烷基,或任选地被取代的 C₆-C₁₂ 芳基;

[0062] A⁴= 直接键、O、NR¹、酰胺、聚氨酯或脲,其中 R¹ 为 H 或 C₁₋₃ 烷基;且

[0063] A⁵= 直接键、O、任选地被取代的 C₁-C₂₀ 烷基、任选地被取代的 C₂-C₂₀ 烯基或任选地被取代的 C₇-C₂₀ 芳烷基。

[0064] 有机连接基团 A¹ 和 A² 的实例包括 - (CH₂)₃-, -CH(OH)-CH₂-, -CH₂-CH(OH)-, -CH(OH)-CH₂-O-, -CH₂-CH(OH)-O-, -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-, -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-CH₂CH₂CH₂-, -C(=O)-CH(CO₂M)-, -C(=O)-CH(CH₂CO₂M)-, -C(=O)-CH₂-CH(CO₂M)- 和 -C(=O)-NH-CH₂CH₂CH₂-, 其中 M 为 H、金属阳离子例如 Na、铵阳离子例如四烷基铵或 NH₄、或有基基团例如任选地被取代的 C₁-C₂₀ 烷基、任选地被取代的 C₆-C₁₂ 芳基、任选地被取代的 C₇-C₂₀ 芳烷基、或任选地被取代的 C₂-C₂₀ 烯基。在一个优选的实施方案中,有机连接基团 A¹ 和 A² 中的至少一个为 -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-CH₂CH₂CH₂-。

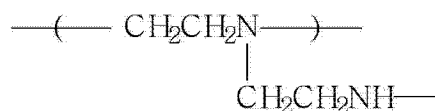
[0065] 本领域技术人员应理解,可以以多种形式任选地将以基团 Q 的形式的疏水性引入聚合物 P1 中。在一个实施方案中,Q 为任选地被取代的 C₁-C₂₀ 烷基、任选地被取代的 C₆-C₁₂ 芳基、任选地被取代的 C₇-C₂₀ 芳烷基、或任选地被取代的 C₂-C₂₀ 烯基。优选地,Q 选自丙基、丁基、戊基、己基、2- 乙基己基、辛基、癸基、C₇-C₂₀ 烷基苯基 (例如甲苯基、壬基苯基)、十六烷基、辛烯基、和十八烷基。在一些实施方案中,Q 选自丁基、2- 乙基己基、苯基、甲苯基、壬基苯基、十六烷基、辛烯基、和十八烷基。在一个实施方案中,A² 为 -CH₂-CH(OH)-CH₂-O- 且 Q 为 C₈-C₁₀ 烷基。

[0066] 另一个实施方案提供了包含至少一种聚乙烯亚胺、第一氮 - 反应性化合物、和任选存在的第二氮 - 反应性化合物的聚合反应产物的组合物,所述聚合反应产物具有至少约 500 的重均分子量,优选地,具有至少约 20000 的重均分子量,其中:

[0067] 第一氮 - 反应性化合物包含 -Si(OR¹)₃ 基团和氮 - 反应性基团,其中 R¹=H,任选地被取代的 C₁-C₂₀ 烷基,任选地被取代的 C₆-C₁₂ 芳基、任选地被取代的 C₇-C₂₀ 芳烷基、任选地被取代的 C₂-C₂₀ 烯基、I 族金属离子、II 族金属离子、或 NR¹₄,各 R¹ 独立地选自 H、任选地被取代的 C₁-C₂₀ 烷基,任选地被取代的 C₆-C₁₂ 芳基、任选地被取代的 C₇-C₂₀ 芳烷基、和任选地被取代的 C₂-C₂₀ 烯基;

[0068] 第二氮 - 反应性化合物包含氮 - 反应性基团且不包含 Si(OR¹)₃ 基团;并且包含具有约 2- 约 40 个碳的任选地被取代的烃基基团。此处可以将术语“PRP1”用于指这样的聚合反应产物。可以使用直链的或支化的聚乙烯亚胺制备 PRP1,其中支化的聚乙烯亚胺的结构包括下示的连接,如本领域普通技术人员应理解的。

[0069]



[0070] 各种包含 Si 的氮-反应性化合物可以被用于制备 PRP1。适合的含 Si 氮-反应性化合物包括氮-反应性基团,例如包含适合地构建的卤化物、硫酸根、环氧化物、异氰酸根、酸酐、羧酸、和 / 或酰氯官能团。适合的氮-反应性基团的实例包括烷基卤化物(例如氯丙基、溴乙基、氯甲基和溴十一烷基)环氧基(例如缩水甘油氧基丙基、1,2-环氧基戊基、1,2-环氧基癸基或 3,4-环氧基环己基乙基)、异氰酸根(例如反应形成脲键的异氰酸基丙基或异氰酸基甲基)、酸酐(例如丙二酸酐、琥珀酸酐)和这样的基团的组合,例如羟基基团和卤化物的组合例如 3-氯-2-羟基丙基。三乙氧基甲硅烷基丙基琥珀酸酐、缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷和氯丙基三甲氧基硅烷是包含 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团和氮-反应性基团的氮-反应性化合物的实例。本领域技术人员已知各种这样的化合物,参见例如美国专利第 6,814,873 号,将其援引加入本文,并且特别地出于描述这样的化合物和将它们引入聚合物的方法的目的。

[0071] 各种包含氮-反应性基团且不包含 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团的氮-反应性化合物可以被用于制备 PRP1。适合的氮-反应性化合物包括包含上述氮反应性基团中的一种或多种的那些。包含氮-反应性基团且不包含 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团的氮-反应性化合物的非限制性实例包括 $\text{C}_1\text{--}\text{C}_{20}$ 烷基卤化物(例如烷基例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基和辛基的氯化物、溴化物和碘化物)、烯基卤化物例如烯丙基卤化物、芳烷基卤化物例如苄基氯、烷基硫酸酯例如二烷基硫酸酯、包含至少一个环氧化物基团的化合物(例如缩水甘油基醇、酚、和胺)、和包含酸酐基团的化合物例如烯基丙二酸酐和 / 或烯基琥珀酸酐。优选的第二氮-反应性化合物的实例包括二甲基硫酸酯、氯辛烷、氯己烷、苄基氯、表氯醇、缩水甘油基 4-壬基苯基醚、丁基缩水甘油基醚、2-乙基己基缩水甘油基醚、苯基缩水甘油基醚、 $\text{C}_8\text{--}\text{C}_{10}$ 烷基缩水甘油基醚、甲苯基缩水甘油基醚、辛烯基琥珀酸酐和十八烯基琥珀酸酐。在一些实施方案中,第二氮-反应性化合物(包含氮-反应性基团且不包含 $-\text{Si}(\text{OR})_3$ 基团)包含至少两个氮-反应性官能团,其彼此可以相同或不同。

[0072] 此处描述的聚合物和组合物可以以各种方式制备。例如,PRP1 和聚合物 P1 可以通过聚乙烯亚胺、第一氮-反应性化合物、和任选存在的第二氮-反应性化合物(如上所述的那些物质)在适合的条件下以任何的顺序一起反应而制备。应理解,聚乙烯亚胺、第一氮-反应性化合物、和第二氮-反应性化合物各自都可以包含具体化合物的混合物。使用通过此处提供的指导而知晓的常规实验,本领域技术人员可以确定适合的反应条件并且制备广泛种类的聚合物和组合物(例如 PRP1 和聚合物 P1)。

[0073] 通过此处提供的指导而知晓的常规实验可以被用于选择对于具体应用有效的含硅聚合物,例如通过选择聚合物主链、分子量、含硅基团及其量以制备能够有效絮凝悬浮的固体的聚合物。例如,通过此处提供的指导而知晓的常规实验可以被用于构建聚合物,使得含硅基团增强含硅聚合物絮凝悬浮的固体的能力。

[0074] 通过此处提供的指导而知晓的常规实验可以被用于选择具有适当的分子量的含硅聚合物。例如,含硅聚合物的分子量可以在广泛的范围例如约 1000-约 1500 万内变化。在一些实施方案中,含硅聚合物的分子量为约 10000 或更多,或约 100000 或更多,例如在约 10000-约 1000 万的范围内,例如约 100000-约 5 百万。除非另有指明,否则此处描述的分

子量为如通过高压尺寸排阻色谱法（光散射检测）确定的重均分子量。

[0075] 含硅聚合物可以选自含硅聚乙烯亚胺、乙烯基三乙氧基硅烷共聚物、丙烯酸和三乙氧基甲硅烷基丙基丙烯酸酰胺的共聚物、丙烯酸和三乙氧基乙烯基硅烷的共聚物、含硅多糖（例如含硅淀粉或含硅纤维素例如羟基乙基纤维素）、含硅苯乙烯 / 马来酸酐共聚物、含硅的改性的苯乙烯 - 马来酸酐共聚物、含硅马来酸酐 / 烷基乙烯基醚共聚物（例如含硅马来酸酐 / 甲基乙烯基醚共聚物）、或其混合物及其盐和混合物。

[0076] 在一个实施方案中，为了形成具有含硅聚合物的第一油包水乳液，将包括含硅聚合物的水溶液与表面活性剂和油互相混合。此处使用的术语“互相混合”通常地指在有或没有物理搅动例如机械搅拌、振动、均质等的情况下通过将一种物质例如组合物或溶液与另一种物质共混或混合在一起而使一种物质与另一种物质接触的任何方式。

[0077] 可用于制备油包水乳液絮凝剂组合物的适合的表面活性剂（即乳化剂或乳化试剂）通常是可商购的，并且包括 North American Edition of McCutcheon's Emulsifiers & Detergents 中汇编的那些。特别适于具有含硅聚合物的水溶液的乳化的表面活性剂为对于碱水解稳定的那些表面活性剂，例如乙氧基化的胺和乙氧基化的醇。

[0078] 表面活性剂的具体实例包括但不限于 Lumulse POE(2)（获自 Lambent Technologies, Gurnee, IL 的油烯基 / 胺 / 氧化乙烯反应产物）和 Hypermer A60（可获自 Croda of Edison, NJ 的聚合物表面活性剂）。

[0079] 油可以为适于形成乳液的任何烃油，包括但不限于异烷烃、直链烃或环烃例如苯、二甲苯、甲苯、燃料油、煤油、无臭溶剂油、及其混合物。具体的实例包括 Exxsol D-80 油（可获自 Exxon Mobil Chemical Companies, Houston TX）。

[0080] 在此实施方案中，将包括含硅聚合物的水溶液与表面活性剂以足以形成油包水乳液的量和比例互相混合。尽管水相与烃相的重量比例可以广泛地变化，但范围在约 4:1 - 约 1:1 之间的重量比例通常是适合的。

[0081] 对于第二油包水乳液，可用的阴离子型聚合物包括丙烯酸或丙烯酸酯的均聚物；丙烯酸或丙烯酸酯单体的共聚物；甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯的均聚物；甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯单体的共聚物；聚丙烯酰胺、所述酸的碱金属盐、碱土金属盐或铵盐；包含异羟肟酸或盐基团的聚合物；或任何上述的组合。在一个实施方案中，阴离子型聚合物为异羟肟酸化的聚合物例如异羟肟酸化的聚丙烯酰胺（HXPAM）。阴离子型聚合物的具体实例包括但不限于 Superfloc HX-400（基于聚丙烯酰胺的异羟肟酸基絮凝剂）和 Superfloc 1227（聚丙烯酸铵絮凝剂），两者均可获自 Cytec Industries Inc., Woodland Park, New Jersey, United States。

[0082] 阴离子型聚合物中的阴离子型重复单元的量可以在广泛的范围内变化。例如，在一个实施方案中，阴离子型聚合物絮凝剂包含至少约 50% 阴离子型重复单元。

[0083] 阴离子型聚合物的重均分子量通常为约 1000 或更多，例如约 10000 或更多；约 100000 或更多；约 1000000 或更多，或约 5000000 或更多。在一些实施方案中，分子量为 30000000 或更少。本领域技术人员应了解，上述提供了对各所述数值之间的范围的描述，并且因此应理解例如阴离子型聚合物可以具有约 5000000 - 约 30000000 的重均分子量。

[0084] 阴离子型聚合物可以通过本领域技术人员已知的方法制备。相似地，在乳液的水相中包含阴离子型聚合物的油包水乳液可以通过本领域技术人员已知的方法制备，包括但

不限于美国专利第 5,539,046 号中公开的方法,将其援引加入本文。

[0085] 另一个实施方案包括在其水相中包含含硅聚合物和阴离子型聚合物的油包水乳液絮凝剂组合物。含硅聚合物与阴离子型聚合物的重量比在约 1:100- 约 100:1 的范围内。在另一个实施方案中,含硅聚合物与阴离子型聚合物的重量比在约 1:10- 约 10:1 的范围内。

[0086] 另一个实施方案是包含含硅聚合物和阴离子型聚合物的絮凝剂组合物,通过将油、表面活性剂和包含阴离子型聚合物的油包水乳液互相混合以形成乳液并将所述乳液与包含含硅聚合物的水溶液互相混合而制备的絮凝剂组合物。在此实施方案中,可以使用如此处上述的表面活性剂和油。

[0087] 本领域技术人员应了解,此处所述的絮凝剂组合物可以包含其他组分。其他组分的实例包括水、盐、稳定剂、和 pH 调节剂,以及其他成分例如 DSP 和 Bayer 法赤泥。

[0088] 此处描述的油包水乳液絮凝剂组合物可用作絮凝剂。例如,一个实施方案提供了絮凝方法,其包括将此处所述的油包水乳液絮凝剂组合物与用于制备氧化铝的方法中的工艺物流互相混合。油包水絮凝剂组合物以足以使悬浮于工艺物流中的固体的至少一部分絮凝的量互相混合。悬浮的固体可以包括例如赤泥、铝硅酸钠、硅酸钙、铝硅酸钙、钛氧化物及其混合物。絮凝的悬浮的固体中的至少一部分可以自工艺物流中分离。

[0089] 一个实施方案提供了减少工艺物流中的悬浮的固体的水平的方法,通过将所述絮凝剂组合物单独地添加、在常规絮凝剂之后添加、在常规絮凝剂之前添加、或与常规絮凝剂一起添加,以有效地絮凝悬浮的固体,使得其可以方便地自工艺物流中分离。悬浮的固体含量的减少量可以被测量并与对照相比较,所述对照通常包含现有技术的氧化铝方法样品。

[0090] 当单独使用或与常规絮凝剂一起使用时,有效地絮凝工艺物流中的具体类型的固体的油包水絮凝剂组合物的量可以通过此处提供的指导而知晓的常规实验而确定。在一个实施例中,以范围为约 0.1ppm- 约 500ppm 的量将油包水乳液絮凝剂组合物添加至工艺物流中。

[0091] 由此处所述的油包水乳液提供的聚合物絮凝剂的量通常在每吨固体(干基)约 0.01lb. - 约 40lbs. 絮凝剂的范围内,例如在约 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、或 0.9lb. - 约 15、20、25、30、或 35lbs 的多个范围内。本领域技术人员应了解,上述提供了对各所述数值之间的范围的描述,并且因此应理解例如油包水絮凝剂组合物可以被用于提供每吨固体(干基)约 1lb. - 约 10lbs. 絮凝剂的范围内的絮凝剂聚合物的量。

[0092] 在商业工厂操作的情况中。通过将油包水乳液添加至含水介质而制备的聚合物絮凝剂的溶液或油包水乳液絮凝剂组合物自身可以被添加至沉降器进料。可选地,通过将油包水乳液添加至含水介质而制备的聚合物絮凝剂的溶液或油包水乳液絮凝剂组合物自身可以被添加至初级沉降器的溢流或添加至消化器的排出物。油包水乳液絮凝剂组合物也可以被用于泥洗涤线路中的泥的沉降中。油包水乳液絮凝剂组合物和由此制备的水溶液也可以被有利地在商业工厂操作的其他点处单独添加或与其他工艺化学品组合添加。

[0093] 根据此处说明的絮凝剂组合物的具体实例列于以下实施例中。实施例并非意图限制此处所述的油包水乳液絮凝剂组合物的范围。具体而言,本领域技术人员应了解,转相表面活性剂的性质和量可以与所具体列举的不同以通过将油包水乳液添加至含水介质获得所需的性质例如转相率,且这样的不同可以取决于具体的含水组合物。作为将转相表面活

性剂包括在油包水乳液中的方案的可选方案,可以预期将转相表面活性剂在油包水乳液之前或与油包水乳液一起被添加至含水介质以实现转相。

[0094] 实施例

[0095] 实施例 1:含硅聚合物溶液的制备(含硅聚合物的 Na^+ 形式)

[0096] 将 14.85g 马来酸酐和 15.15g 苯乙烯在甲苯中的溶液装入反应器中。通过用氮气吹扫,同时加热至 70°C ,在 45min 的时间段中将溶液脱氧。将 0.45g 过氧化月桂酰在 7.5g 甲苯中的脱氧的溶液添加至初始聚合反应中,所述初始聚合反应是放热反应,由此导致温度升高。在整个过程中将溶液机械搅拌。

[0097] 在 1.5hr 的过程中,根据需要通过冷却或加热而将反应保持在 $73\text{--}77^\circ\text{C}$ 。在 1.5hr 之后,将 63.44g 甲苯添加至反应中,随后添加 0.22g 过氧化月桂酰在 3.75g 甲苯中的溶液。将反应加热至 $100\text{--}105^\circ\text{C}$,在此保持 1hr,然后冷却至 50°C 。添加 10.16g(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷和 0.77g 二丙基胺在 48.09g 甲苯中的溶液,并将反应加热至 $100\text{--}103^\circ\text{C}$,并在此保持 0.5hr。

[0098] 在冷却至 40°C 之后,将 386.12g 的 4 重量%氢氧化钠水溶液滴加至反应中。在此添加之后,将温度保持在 40°C ,持续额外的一小时(1hr),以生成透明的顶部甲苯层和乳状的底部含水层。将底部含水层分离并随后在 60°C 下真空汽提以除去一些水和全部甲苯,最终生成 282g 含硅聚合物水溶液。

[0099] 实施例 2:含硅聚合物溶液的制备(含硅聚合物的 K^+ 形式)

[0100] 按照实施例 1 进行含硅聚合物的钾(K^+)形式的制备,不同之处在于添加 309.5g 7 重量%的氢氧化钾(KOH)水溶液,而不是添加 4%NaOH 溶液。

[0101] 实施例 3:含硅聚合物的乳液的制备(含硅聚合物的 Na^+ 形式)

[0102] 为了形成含硅聚合物的乳液,将 40g 获自实施例 1 的含硅聚合物溶液添加至 0.68g Lumulse™ POE(2)(获自 Lambent Technologies of Gurnee, IL 的油胺/氧化乙烯反应产物)在 12.96g Exxsol™ D-80 油(获自 Exxon Mobil Chemical Company, Houston TX)中的溶液,同时搅拌。

[0103] 将手持高速均质器置于混合物中,并在 HI 下运行 30 秒以形成可倾倒的不透明白色油包水乳液。均质器为转子-定子型,产品名为“BioHomogenizer”,可获自 BioSpec Products of Bartlesville, Oklahoma。

[0104] 实施例 4:含硅聚合物的乳液的制备(含硅聚合物的 K^+ 形式)

[0105] 为了形成含硅聚合物的乳液,将 40g 获自实施例 2 的含硅聚合物溶液添加至 0.68g Lumulse™ POE(2)(获自 Lambent Technologies of Gurnee, IL 的油胺/氧化乙烯反应产物)在 12.96g Exxsol™ D-80 油(获自 Exxon Mobil Chemical Company, Houston TX)中的溶液,同时搅拌。

[0106] 将手持高速均质器置于混合物中,并在 HI 下运行 30 秒以形成可倾倒的不透明白色油包水乳液。均质器为转子-定子型,产品名为“BioHomogenizer”,可获自 BioSpec Products of Bartlesville, Oklahoma。

[0107] 实施例 5:含硅聚合物的乳液的制备(含硅聚合物的 Na^+ 形式)

[0108] 为了形成含硅聚合物的乳液,将 70g 获自实施例 1 的含硅聚合物溶液添加至 1.93g Lumulse POE(2)(获自 Lambent Technologies of Gurnee, IL 的油胺/氧化乙烯反应产物)

在 22.75g Exxsol™ D-80 油（获自 Exxon Mobil Chemical Company, Houston TX）中的溶液，同时搅拌。随后将手持高速均质器置于混合物中，并在 HI (10,000rpm) 下运行 30 秒以形成可倾倒的不透明白色油包水乳液。均质器为转子-定子型，产品名为“BioHomogenizer”，可获自 BioSpec Products of Bartlesville, Oklahoma。

[0109] 均质之后，滴加 1.44g Surfonic N-95（获自 Huntsman Performance Products of The Woodlands, Texas）转相表面活性剂，同时将乳液在 350rpm 下机械搅拌，以完成配制。

[0110] 实施例 6：含硅聚合物的乳液的制备（含硅聚合物的 K^+ 形式）

[0111] 为了形成含硅聚合物的乳液，将 70g 获自实施例 2 的聚合物溶液添加至 1.93g Lumulse POE(2)（获自 Lambent Technologies of Gurnee, IL 的油胺/氧化乙烯反应产物）在 22.75g Exxsol™ D-80 油（获自 Exxon Mobil Chemical Company, Houston TX）中的溶液，同时搅拌。

[0112] 随后将手持高速均质器置于混合物中，并在 HI (10,000rpm) 下运行 30 秒以形成可倾倒的不透明白色油包水乳液。均质器为转子-定子型，产品名为“BioHomogenizer”，可获自 BioSpec Products of Bartlesville, Oklahoma。

[0113] 均质之后，滴加 1.44g Surfonic N-95（获自 Huntsman Performance Products of The Woodlands, Texas）转相表面活性剂，同时将乳液在 350rpm 下机械搅拌，以完成配制。

[0114] 实施例 7：含硅聚合物（ Na^+ 形式）乳液与 HXPAM 乳液的乳液共混物的制备

[0115] 将一定量的获自实施例 3 的含硅聚合物乳液（如下表 1 所示）置于广口瓶中，并添加指定量的 HX-400 乳液，随后用玻璃棒剧烈搅拌 30 秒。表中所示的全部三种情况（1:1、1:2、2:1 共混物）都获得可倾倒的不透明的白色液体乳液共混物。

[0116] 表 1

[0117]

	1:1 共混物	1:2 共混物	2:1 共混物
获自实施例 3 的乳液的量 (g)	20.0	13.3	26.7
HX-400 乳液的量 (g)	20.0	26.7	13.3

[0118] 实施例 8：含硅聚合物（ K^+ 形式）乳液与 HXPAM 乳液的乳液共混物的制备

[0119] 将一定量的获自实施例 4 的含硅聚合物乳液（如表 2 所示）置于广口瓶中，并添加指定量的 HX-400 乳液，随后用玻璃棒剧烈搅拌 30 秒。表中所示的全部三种情况（1:1、1:2、2:1 共混物）都获得可倾倒的不透明的白色液体乳液共混物。

[0120] 表 2

[0121]

	1:1 共混物	1:2 共混物	2:1 共混物
获自实施例 4 的乳液的量 (g)	20.0	13.3	26.7
HX-400 乳液的量 (g)	20.0	26.7	13.3

[0122] 实施例 9：含硅聚合物（ Na^+ 形式）乳液与聚丙烯酸酯乳液的乳液共混物的制备

[0123] 将一定量的获自实施例 3 的含硅聚合物乳液（如下表 3 中所示）置于广口瓶中，并添加指定量的 Superfloc 1227 乳液，随后用玻璃棒剧烈搅拌 30 秒。表中所示的全部三种情况（1:1、1:2、2:1 共混物）都获得可倾倒的不透明的白色液体乳液共混物。

[0124] 表 3

[0125]

	1:1 共混物	1:2 共混物	2:1 共混物
获自实施例 3 的乳液的量 (g)	20.0	13.3	26.7
Superfloc1227 乳液的量 (g)	20.0	26.7	13.3

[0126] 实施例 10：含硅聚合物 (K^+ 形式) 乳液与聚丙烯酸酯乳液的乳液共混物的制备

[0127] 将一定量的获自实施例 4 的含硅聚合物乳液（如下表 4 中所示）置于广口瓶中，并添加指定量的 Superfloc 1227 乳液，随后用玻璃棒剧烈搅拌 30 秒。表中所示的全部三种情况（1:1、1:2、2:1 共混物）都获得可倾倒的不透明的白色液体乳液共混物。

[0128] 表 4

[0129]

	1:1 共混物	1:2 共混物	2:1 共混物
获自实施例 4 的乳液的量 (g)	20.0	13.3	26.7
Superfloc1227 乳液的量 (g)	20.0	26.7	13.3

[0130] 实施例 11：含硅聚合物 (Na^+ 形式) 乳液与 HXPAM 乳液的乳液共混物的制备

[0131] 将一定量的获自实施例 5 的含硅聚合物乳液（如下表 5 所示）置于广口瓶中，并添加指定量的 HX-300 乳液，随后用玻璃棒剧烈搅拌 30 秒。表中所示的全部三种情况（1:1、1:2、2:1 共混物）都获得可倾倒的不透明的白色液体乳液共混物。

[0132] 表 5

[0133]

	1:1 共混物	1:2 共混物	2:1 共混物
获自实施例 5 的乳液的量 (g)	20.0	13.3	26.7
HX-300 乳液的量 (g)	20.0	26.7	13.3

[0134] 实施例 12：含硅聚合物 (K^+ 形式) 乳液与 HXPAM 乳液的乳液共混物的制备

[0135] 将一定量的获自实施例 6 的含硅聚合物乳液（如下表 6 所示）置于广口瓶中，并添加指定量的 HX-300 乳液，随后用玻璃棒剧烈搅拌 30 秒。表中所示的全部三种情况（1:1、1:2、2:1 共混物）都获得可倾倒的不透明的白色液体乳液共混物。

[0136] 表 6

[0137]

	1:1 共混物	1:2 共混物	2:1 共混物
获自实施例 6 的乳液的量 (g)	20.0	13.3	26.7
HX-300 乳液的量 (g)	20.0	26.7	13.3

[0138] 实施例 13 :含硅聚合物 (Na^+ 形式) 乳液与聚丙烯酸酯乳液的乳液共混物的制备

[0139] 将一定量的获自实施例 5 的含硅聚合物乳液 (如下表 7 中所示) 置于广口瓶中, 并添加指定量的 Superfloc 1227 乳液, 随后用玻璃棒剧烈搅拌 30 秒。表中所示的全部三种情况 (1:1、1:2、2:1 共混物) 都获得可倾倒的不透明的白色液体乳液共混物。

[0140] 表 7

[0141]

	1:1 共混物	1:2 共混物	2:1 共混物
获自实施例 5 的乳液的量 (g)	20.0	13.3	26.7
Superfloc1227 乳液的量 (g)	20.0	26.7	13.3

[0142] 实施例 14 :含硅聚合物 (K^+ 形式) 乳液与聚丙烯酸酯乳液的乳液共混物的制备

[0143] 将一定量的获自实施例 6 的含硅聚合物乳液 (如下表 8 中所示) 置于广口瓶中, 并添加指定量的 Superfloc 1227 乳液, 随后用玻璃棒剧烈搅拌 30 秒。表中所示的全部三种情况 (1:1、1:2、2:1 共混物) 都获得可倾倒的不透明的白色液体乳液共混物。

[0144] 表 8

[0145]

	1:1 共混物	1:2 共混物	2:1 共混物
获自实施例 6 的乳液的量 (g)	20.0	13.3	26.7
Superfloc1227 乳液的量 (g)	20.0	26.7	13.3

[0146] 实施例 15 :含硅聚合物溶液与 HXPAM 乳液的液体共混物的制备

[0147] 将 1.71g Lumulse POE2 溶于 49.63g Exxsol D-80 油中, 并在搅拌下将此溶液缓慢地添加至 140g HX-200 乳液 (获自 Cytec 的商业样品) 中。在另外搅拌 10 分钟后, 在搅拌下将 140g 的量的获自实施例 1 的含硅聚合物滴加至乳液中, 以获得可倾倒的不透明的白色乳液。

[0148] 比较例 A :含硅聚合物溶液与 HXPAM 乳液的液体共混物的尝试制备

[0149] 在搅拌下将获自实施例 1 的聚合物水溶液添加至 HX-400 乳液 (Cytec Industries, Inc., New Jersey, United States), 尝试制备溶液至乳液的 1:1、1:2、和 2:1 液体共混物。在所有三种情况下, 导致乳液的胶凝, 生成粘稠的固体。

[0150] 比较例 B :含硅聚合物溶液与聚丙烯酸酯乳液的液体共混物的尝试制备

[0151] 在搅拌下将实施例 1 的聚合物水溶液添加至聚丙烯酸酯乳液 (获自 Cytec Industries, Inc. 的 Superfloc 1227 的商业样品), 尝试制备溶液至乳液的 1:1、1:2、和

2:1 液体共混物。在所有三种情况下,这导致乳液的胶凝,生成粘稠的固体。

[0152] 实施例 16 :含硅 PEI- 基聚合物溶液的制备

[0153] 将 44g Epomin P-1050 (可商购自 Nippon Shokubai 的 50 重量 % 聚乙烯亚胺 PEI 水溶液) 和 522.8g 水的溶液装入反应器。在搅拌下以一定的速率缓慢地添加量为 64.94g 的 50 重量 % 的氢氧化钠水溶液,使得温度不超过 40C。随后在搅拌下以一定的速率缓慢地添加量为 42.24g 的 3- 缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷,使得温度不超过 40C。在添加完成之后,在室温下将溶液额外搅拌 6hr。

[0154] 实施例 17 :含硅 PEI- 基聚合物溶液的乳液的制备

[0155] 为了形成含硅聚合物的乳液,将 30g 获自实施例 16 的含硅聚合物溶液添加至 0.83g Lumulse POE(2) (获自 Lambent Technologies of Gurnee, IL 的油胺 / 氧化乙烯反应产物) 在 9.75g Exxsol™ D-80 油 (获自 Exxon Mobil Chemical Company, Houston TX) 中的溶液,同时搅拌。

[0156] 随后将手持均质器置于混合物中,并在 HI (10,000rpm) 下运行 30 秒以形成可倾倒的不透明白色油包水乳液。均质器为转子 - 定子型,产品名为 “BioHomogenizer”,可获自 BioSpec Products of Bartlesville, Oklahoma。

[0157] 均质之后,滴加 0.62g Surfonic N-95 (获自 Huntsman Performance Products of The Woodlands, Texas) 转相表面活性剂,同时将乳液机械搅拌,以完成配制。

[0158] 实施例 18 :含硅 PEI- 基聚合物乳液与 HXPAM 乳液的乳液共混物的制备

[0159] 将一定量的获自实施例 17 的含硅聚合物乳液 (如下表 9 所示) 置于广口瓶中,并添加指定量的 HX-200 乳液,随后用玻璃棒剧烈搅拌 30 秒。表中所示的全部三种情况 (1:1、1:2、2:1 共混物) 都获得可倾倒的不透明的白色液体乳液共混物。

[0160] 表 9

[0161]

	1:1 共混物	1:2 共混物	2:1 共混物
获自实施例 17 的乳液的量 (g)	20.0	13.3	26.7
HX-200 乳液的量 (g)	20.0	26.7	13.3

[0162] 将此处引用的全部参考文献都全文援引加入本文。对于援引加入的出版物和专利或专利申请与本说明书中包含的公开相矛盾的情况,本说明书意图取代和 / 或优先于任何这样的相矛盾材料。

[0163] 此处使用的术语 “包含” 与 “包括”、“含有”、或 “其特征不在于” 同义,并且是包括性的或开放性的,并且不排除其他的未列举的要素或方法步骤。

[0164] 说明书和权利要求书中使用的表示成分的量、反应条件等的所有数字应理解为在所有情况下被术语 “约” 修饰。因此,除非另有指明,否则说明书和所附的权利要求书中列举的数字参数是近似值,其可以根据本发明期望获得的期望的性质而变化。至少,且并非意图限制等同原则应用至权利要求的范围,各数字参数应当根据有效数的数目和普通舍入方法而解释。

[0165] 上述说明书公开了本发明的若干方法和材料。本发明容许就方法和材料进行修改

并且容许就制造方法和设备进行改变。考虑本文公开和此处公开的实践,这样的修改对于本领域技术人员是显而易见的。因此,并非意图将本发明限于此处公开的具体的实施方案,但意图本发明涵盖如所附的权利要求所体现的本发明的真正范围和精神范围内的所有修改和变化。