



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **326200**

(13) **B1**

**NORGE**

(51) Int Cl.

*C08F 2/32 (2006.01)*

*C08F 290/06 (2006.01)*

*C08G 81/02 (2006.01)*

**Patentstyret**

|      |                       |                                                                                                                                                                                                                           |      |                           |                              |
|------|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|---------------------------|------------------------------|
| (21) | Søknadsnr             | 20012923                                                                                                                                                                                                                  | (86) | Int.inng.dag og søknadsnr | 1999.12.09<br>PCT/US99/29177 |
| (22) | Inng.dag              | 2001.06.13                                                                                                                                                                                                                | (85) | Videreføringsdag          | 2001.06.13                   |
| (24) | Løpedag               | 1999.12.09                                                                                                                                                                                                                | (30) | Prioritet                 | 1998.12.14, US, 112306       |
| (41) | Alm.tilgj             | 2001.08.13                                                                                                                                                                                                                |      |                           |                              |
| (45) | Meddelt               | 2008.10.20                                                                                                                                                                                                                |      |                           |                              |
| (73) | Innehaver             | Rhodia Inc, 259 Prospect Plains Road, NJ08512 CRANBURY, US                                                                                                                                                                |      |                           |                              |
| (72) | Oppfinner             | Pascale Corpart, Sannois, FR<br>Dominique Charmot, Le Pré-Saint-Gervais, FR<br>Dominic Wai Kwing Yeung, Mississauga, ON, CA<br>Leo Zhaoqing Liu, Mississauga, ON, CA<br>Bruno R C Langlois, Sainte Geneviève des Bois, FR |      |                           |                              |
| (74) | Fullmektig            | Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO                                                                                                                                                                          |      |                           |                              |
| (54) | Benevnelse            | <b>Polymerer med termofortyknings egenskaper og fremgangsmåte for fremstilling derav</b>                                                                                                                                  |      |                           |                              |
| (56) | Anførte publikasjoner | US-4792343, US-4873086, US-4892916, WO 98/51694                                                                                                                                                                           |      |                           |                              |
| (57) | Sammendrag            |                                                                                                                                                                                                                           |      |                           |                              |

Polymer fremstilt ved polymerisasjon via vann-i-olje emulsjonspolymerisasjon av en eller flere vannoppløselige monomerer med en eller flere polyalkoksylerete monomerer hvori den eller de polyalkoksylerete monomerer inneholder minst 25 alkylenoksideneheter og hvori produktet fremviser termofortykningssegenskaper, fremgangsmåte for fremstilling av polymeren og dens anvendelse er omhandlet.

## BAKGRUNN FOR OPPFINNELSEN

### 1. Oppfinnelsesområdet

5 Den foreliggende oppfinnelse vedrører polymerer som fremviser termofortykningsegenskaper og fremgangsmåte for fremstilling av disse polymerer. Mer spesifikt omfatter fremgangsmåten anvendelse av en invers emulsjon (det vil si vann-i-olje) slik at det kan dannes høykonsentrerte termofortykkende polymeremulsjoner. Fremgangsmåten kan innebære enten kopolymerisasjon av monomerer inne-  
10 holdende flere alkylende oksider eller poding av alkylenoxygrupper på polymerkjeden.

### 2. Teknologibeskrivelsen

15 Reversible termofortykkende polymerer er kjent på området. Disse polymerer representerer materialer som når de er fordelt i et løsningsmiddel, foretrukket vann, øker i viskositet i respons til temperaturøkninger men når først en viss temperatur er nådd vil viskositeten av oppløsningen flate seg ut og kanskje endelig minske med økende temperatur. Den reversible effekt omfatter at avkjøling av den  
20 fortykkede polymer vil berike en reduksjon i viskositeten av polymeroppløsningen. Formålet med å anvende slike polymerer ved industrielle anvendelser er å få dem til å fremvise en ønsket fortykningsprofil ved angitte temperaturer.

Disse polymerer er typisk hydrofobt modifiserte vannoppløselige polymerer. De er essensielt vannoppløselige (hydrofile) polymerer inneholdende en liten an-  
25 del av hydrofobe grupper vanlig i form av substituerte sidekjer eller terminale endegrupper. I vandige media vil de hydrofobe grupper til stede i disse polymere grupper assosiere slik at det skapes de uvanlige og ønskede reologiske egenskaper. Typisk består disse polymerer av en vannoppløselig polymerhovedkjede modifisert med polymersubstituenter som fremviser en lav kritisk oppløselighetstem-  
30 peratur (LCST). Når de utsettes for temperatur over denne LCST vil substituentene assosiere og den resulterende viskositet øker på grunn av disse fysiske tverrbindinger.

Eksempler på referanser som omhandler termofortykkende polymerer og deres mulige anvendelse inkluderer de følgende dokumenter. Hourdet et al., "Re-

versible Thermithickening of Aqueous Polymer Solutions", Polymer, Vol. 35, nr. 12, 1994; Sarrazin-Cartalas et al., "Association and Thermal Gelation in Mixtures of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes and Nonionic Surfactants", Langmuir, Vol. 10, Nr. 5, 1994; Løyen et al., "Reversible Thermal Gelation in Poly-  
 5 mer/Surfactant Systems", Langmuir, Vol. 11, Nr. 4, 1995; Wang et al., "On the Thermal Gelling of Ethyl (hydroxyethyl) cellulose and Sodium Dodecyl Sulfate", Macromolecules, Vol. 30, No. 1, 1997; Sigale et al., "Aspects of Crosslinking Sulfonated Polyacrylamides from Rheological Studies on Their Gels", CCC 0021-8995/97/061067-06, 1996; WO 97/00275; US 4722962, US 5681882 og US  
 10 5478602. I den grad det er nødvendig for fullstendiggjøring er disse dokumenter uttrykkelig innlemmet med henvisning.

I praksis har den tidligere teknikk foreslått den følgende metode for syntese av polymerene: konvensjonell emulsjons polymerisasjon (det vil si olje-i-vann-emulsjon), reversfase polymerisasjon (anvendt ved produksjon av responsive po-  
 15 lymerperler), massepolymerisasjon, oppløsningspolymerisasjon og misellærpolymerisasjon. Disse syntesemetoder er begrenset ved at høykonsentrerte polymeroppløsninger ikke lett kan fremstilles. Følgelig ville det være ønskelig å utvikle en syntesemetode hvor høye konsentrasjoner av termofortykkende polymerfaststoffer kan oppnås fra en polymerisasjonsmetode.

20 Det antas videre at polymerer med en molekylvekt på mer enn 2.000.000 dalton (ved bruk av en størrelses eksklusjonskromatografimetode) ikke kan syntetiseres ved bruk av ovennevnte metode. Det ville følgelig være ønskelig å fremstille polymerer med en molekylvekt over 2.000.000 dalton.

## 25 KORT OPPSUMMERING AV OPPFINNELSEN

I samsvar med den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes en forbedring ved fremgangsmåten for fremstilling av termofortykkende polymerer som overvin-  
 30 ner de problemer som er drøftet i det foregående og tilveiebringer nye produkter som kan brukes i flere anvendelsesområder. Mer spesifikt omfatter forbedringen fremstillingen av de termofortykkende polymerer ved å anvende en syntesemeto-  
 de med invers emulsjon (vanlig olje).

En første utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse omfatter polymer som er fremstilt ved polymerisasjon via vann-i-olje emulsjonspolymerisasjon av en

eller flere vannoppløselige monomerer med en eller flere polyalkoksylerede monomerer hvori den eller de nevnte polyalkoksylerede monomerer inneholder minst 25 alkyleneoksidenheter og hvori polymeren fremviser termofortykningsegenskaper og har en molekylvekt på minst 2.000.000 dalton.

5 Videre omfatter foreliggende oppfinnelse en polymer hvor denne er fremstilt ved polymerisasjon via vann-i-olje emulsjonspolymerisasjon av en eller flere vannoppløselige monomerer og poding av polyalkyleneoksidgrupper på en eller flere deler av de nevnte polymeriserte vannoppløselige monomerer, hvor polyalkyleneoksidgruppen inneholder minst 25 alkyleneoksidenheter og hvori polymeren fremviser termofortykningsegenskaper og har en molekylvekt på minst 10 2.000.000 dalton.

En ytterligere utførelsesform av foreliggende oppfinnelse er en fremgangsmåte for fremstilling av en polymer som fremviser termofortykningsegenskaper som har en molekylvekt på minst 2.000.000 dalton hvor det finner sted polymerisering via vann-i-olje emulsjonspolymerisasjon av en eller flere vannoppløselige monomerer med en eller flere polyalkoksylerede monomerer, hvori den eller de 15 polyalkoksylerede monomerer inneholder minst 25 alkyleneoksidenheter.

Videre omfatter oppfinnelsen en fremgangsmåte for fremstilling av en polymer som fremviser termofortykningsegenskaper, og har en molekylvekt på minst 20 2.000.000 dalton ved polymerisering via vann-i-olje emulsjonspolymerisering av en eller flere vannoppløselige monomerer og påpoding av polyalkyleneoksidgrupper på en eller flere deler av de polymeriserte vannoppløselige monomerer, hvori polyalkyleneoksidgruppene inneholder minst 25 alkyleneoksidenheter.

Polymerene ifølge den foreliggende oppfinnelse kan brukes innenfor hvilke 25 som helst av de følgende anvendelsesområder: farmasøytiske blandinger om oljer, smøremidler, malinger og overtrekksmidler, flytende rensemidler, poleringsmidler, næringsmiddelprodukter, voksarter, kosmetiske og hygieneprodukter, elektroforeseblandinger, kromatografblandinger, bindemiddelblandinger, ekstraksjonsblandinger, støpeblandinger, klebestoffblandinger, blandinger for "kontrollert 30 slipp", eller hvilke som helst annen anvendelse hvor den termofortykkende karakter av blandningene ifølge oppfinnelsen kan utnyttes.

Et formål for den foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe termofortykkende polymerblanding hvor denne omfatter : (a) en polymer ifølge ethvert av kra-

vene 1 til 4 som fremviser termofortykningsegenskaper og (b) en termofortykning-søkende effektiv mengde av et ikke-ionisk overflateaktivt middel.

#### KORT BESKRIVELSE AV TEGNINGENE, hvori

5

Figur 1 representerer saltfortykningen av polymeren fra eksempel #10 (1%).

Figur 2 representerer den termiske fortykning av polymeren fra eksempel #1 i vann eller i 15%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Figur 3 representerer den termiske fortykning av polymeren fra eksempel #10 i mettet  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  eller i nærvær av 15% (vektbasis) natriumkarbonat.

Figur 4 representerer den termiske fortykning av polymeren fra eksempel #10 (1,0%) i nærvær av 15% (vektbasis)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (fremstilt direkte fra emulsjon eller fra det utfelte faststoff).

Figur 5 representerer sjerfortykningen av en 1% polymer fra eksempel #10 (utfelt faststoff) i nærvær av 20% (vektbasis) natriumkarbonat.

Figur 6 representerer den termiske fortykning av polymerer fra eksempler #36 og #1 (0,5 vekt%) i nærvær av 15% (vektbasis)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (fremstilt fra det utfelte faststoff med  $\text{NaOH}$ ).

Figur 7 representerer økningen av den termiske fortykning av polymeren fra eksempel #32 i nærvær av "Rhodasurf" LA-7.

#### DETALJERT BESKRIVELSE AV FORETRUKKET UTFØRELSESFORM

Ved beskrivelse av den foretrukne utførelsesform vil en bestemt terminologi bli anvendt av hensyn til klarheten. Denne terminologi skal omfatte den angjel-

den utførelsesform, så vel som alle tekniske ekvivalenter som opererer på en liknende måte for et liknende formål for å oppnå et liknende resultat.

Den foreliggende oppfinnelse vedrører produksjonen av termofortykkende polymerer via bruk av invers (vann-i-olje) emulsjonsmetoder. Polymeren fremstilles enten ved ko-polymerisering av en eller flere vannoppløselige monomerer med

en monomer innholdende minst 25 alkylensidenheter eller ved påpoding av minst 25 alkylensidenheter på en polymerkjede.

Den første komponent er en eller flere vannoppløselige monomerer. Disse materialer er generelt definert som vannoppløselige materialer med etylenumet-  
tethet og kan velges fra de følgende klasser av monomerer:

(1) En etylenumettet karboksylsyre eller syresalter med mellom omtrent  
5 3 og omtrent 6 karbonatomer. Inkludert i denne klassen av forbindelser er akrylsy-  
re, metakrylsyre, itakonsyre, formalinsyre og fumarsyre og deres syresalter (det vil  
si natrium-, ammonium- eller kaliumsalter) og blandinger derav.

(2) Akrylamid, alkylsubstituerte (alkyl representerer en alkylgruppe med  
mellom 1 og omtrent 6 karbonatomer) akrylamider som metakrylamid, hydrok-  
10 sypropylakrylat, N,N-dimetylakrylamid, hydroksypropylmetakrylat, vinylacetat og  
vinyl pyrrolidon og blandinger derav.

(3) En etylenumettet monomer inneholdende en eller flere sulfonat- eller  
sulfoakrylgruppe. Eksempler på komponent (c) inkluderer syrer (natrium, kalium  
eller ammonium) saltet av: 2-akrylamido-2-metylpropansylfonsyre (AMPS), 1-  
15 allyloksy-2-hydroksy-propylsulfonsyre (AHPS), vinyl-sulfonsyre, 2-  
sulfoetylmetakrylsyre, eller vinyl benzen sulfonsyre og blandinger derav. Spesielt  
foretrukket er natrium- eller ammoniumsaltet av 2-akrylamido-2-  
metylpropansulfonsyre (AMPS).

I særlig foretrukne utførelsesformer omfatter de vannoppløselige monome-  
20 rer en blanding av akrylsyre og AMPS, i det de respektive mengder er 0 til omtrent  
10 vektdeler akrylsyre per 100 vektdeler AMPS.

Den andre komponent omfatter enten en monomer som inneholder minst  
25 alkylenoksidenheter eller alkylenoksidenheter som er podet på sidekjeden og /  
eller endekjedene av polymeren som resulterer fra polymerisasjonen av de vann-  
25 oppløselige monomerer.

Betegnelsen alkylenoksid er uttrykkelig ment å inkludere etylenoksid, propy-  
lenoksid og butylenoksidenheter, med blandinger av hvilke som helst av disse en-  
heter som spesifikt faller innenfor rammen for den foreliggende oppfinnelse. Som  
en generell regel vil de foretrukne utførelsesformer inkludere etylenoksid- og/eller  
30 propylenoksidenheter. I tillegg, som en tendens, vil økning av antallet etylenoksid-  
enheter føre til at de termofortykkende egenskaper blir virksomme ved høyere  
temperaturer mens økning av antallet av propylenoksidenheter vil bevirke at de  
termofortykkende egenskaper blir virksomme ved lavere temperatur. En fagkyndig

vil følgelig velge det eller de passende alkyleneoksider og i respektive mengder for å målrette polymeren til den rette termofortykkende temperatur.

I en første utførelsesform tilsettes de hydrofobe alkylene oksidenheter til den vannoppløselige monomer ved å utvelge og kopolymerisere en etylenumettet monomer inneholdende minst 25 alkylene oksidenheter. Slike monomerer inkluderer alkoksylerte fettalkoholer eller etylenumettede materialer (for eksempel vinylforbindelser, akrylatforbindelser, akrylamidforbindelser, og lignende) inneholdende repeterende glykolenheter. Eksempler på disse materialer inkluderer tridecylalkohol med enten (a) 50, 100 eller 150 mol etylen oksid; (b) 75 mol etylenoksid og 25 mål propylenoksid og som er endeavsluttet med etylenoksid; eller (c) 45 mol av hver av etylenoksid og propylenoksid og endeavsluttet med etylenoksid. Kommerisielt tilgjengelige materialer inneholdende det ønskede nivå av alkoksylasjon inkluderer "Polyglykol"- materialene som selges av Clariant, "Ucon"- materialene som selges av Union Carbide, og "Pluronic"- materialene som selges av BASF.

Ved en andre synteseutførelsesform blir alkylene oksid enhetene tilføyd til kjeden ikke i form av at de er del av en etylenumettet monomer med alkyleneoksid enheter, men snarere ved direkte tilsetning av polyetylenoksid og/eller polypropylen oksid til de vannløselige monomerer for poding av polyalkyleneoksid enhetene og den polymeriserte vannoppløselige monomerhovedkjede.

Polymisasjonsreaksjonen foregår ved utnyttelse av invers emulsjonspolymerisasjon. Anvendelse av et invers emulsjonssystem er særlig foretrukket når det er nødvendig å fremstille en emulsjon med store mengder polymerfaststoffer. Når det dannes en enkel vandig oppløsning vil gjerne multikomponentreaksjonskomponentene anvendt for å danne polymeren gjerne fremstille en oppløsning med meget høye viskositeter med en forholdsvis lav mengde polymerfaststoffer. For anvendelser hvor høye faststoffnivåer trengs (det vil si mer enn 10 %) bør følgelig den inverse emulsjons- polymerisasjonsmetode anvendes.

Denne teknikk er vel dokumentert; se for eksempel CA 1304185 eller US 3,284,393. I den grad det er nødvendig for fullstendiggjøring er disse referanser uttrykkelig innlemmet som referanse. En stabil vann-i-olje emulsjon er sammensatt av en vandig fase og en organisk fase. Den vandige fase omfatte vann, den eller de vannoppløselige monomerer og enten monomeren inneholdende alkylene oksidgrupper eller alkylene oksidene. pH i den vandige fase er vanlig i området fra omtrent 7 til omtrent 9 og er foretrukket omtrent 8 før blandingen med den orga-

niske fase ved bruk av den første kopolymerisasjonmetode, og omtrent 1 til omtrent 3 og foretrukket omtrent 2 ved anvendelse av den andre metode med poding.

Den organiske fase omfatter et hydrokarbonløsningsmiddel og et vann-i-olje emulgeringsmiddel med lav HLB-verdi foretrukket under 6. Et hvilket som helst kjent hydrokarbonløsningsmiddel kan anvendes for dette formål men foretrukne hydrokarbonløsningsmidler er lettbensin. Av hensyn til produktsikkerheten bør lettbensinen ha et lavt aromatisk innhold eller være fritt for aromatisk innhold.

Egnede løsningsmidler inkluderer de alifatiske hydrokarbonløsningsmidler som fås i handelen under betegnelsene "Isopar" K og "Isopar" M fra Esso og "Shell Sol" 715 og "Shell Sol" 150 eller 160 fra Shell. For å redusere innhold av flyktige organiske bestanddeler (VOC) assosiert med bruken av organiske løsningsmidler kan det velges løsningsmidler med et høyt flashpunkt/kokepunkt. Slike løsningsmidler selges av Witco under handelsbetegnelsene "PD-23" eller "PD-45". Disse materialer selges som "lette oljeprodukter" ("white mineral oils"). Andre oljer inkluderer naturlig forekommende planteoljer og oljer som selges av Pennzoil under handelsbetegnelsen "Drakeol". Behandlingsmetoder som for eksempel løsningsmiddelstripping og erstatningsbehandling kan alternativt anvendes for å redusere VOC.

Når polymeren produseres ved å anvende vann-i-olje polymerisasjonsmetoden er den mengde løsningsmiddel som den vandige fase tilsettes til typisk mellom omtrent 10 og 90 vekt% av den totale blanding og mer foretrukket mellom omtrent 15 og omtrent 25 vekt% av den totale blanding.

Egnede vann-i-olje emulgeringsmidler inkluderer den som har en HLB på under 6. Eksempler inkluderer sorbitanestre av fettsyrer og en foretrukket ester er sorbitan monooleat som har en HLB på 4,3. Dette emulgeringsmiddel kan anvendes alene eller blandet med en eller flere C12 til C15 alkoholer og etoksyliert med gjennomsnittlig 3 til 4 etylen oksid molekyler. Andre egnede emulgeringsmidler kan fås fra Witco under betegnelsen "Witcomide" 511. Det antas at denne forbindelse inneholder omtrent 50% ikke-forestret N,N-dietanol fettaktig amid hvor de fettaktige grupper til stede på emulgeringsmiddelkjeden inneholder omtrent 64% oleyl-, 33%liol- og 3% palmitylgrupper. Omtrent 40 vekt% av det overflateaktige middel antas å være en monoforestret variant av forbindelsen, hvor estergruppen inneholder 15 til 22 karbonatomer. Ytterligere er også små mengder diforestret

materiale til stede. Også ansett innenfor rammen for den foreliggende oppfinnelse er de "Hypermer" –overflateaktive midler som selges av ICI.

Polymerisasjonsinitiatoren kan ta form av mange kjente initiatorer som for eksempel azo-, peroksid-, persulfat-, perester- og redoksinitiator. Mengden av initiator som tilsettes oppløsningen er typisk i området fra omtrent 0,05 til omtrent 2 vekt% av emulsjonen i det mengder i området fra omtrent 0,1 til omtrent 0,5 vekt% er særlig foretrukket. Fri radikal initiatorer som kan velges inkluderer peroksidmaterialer som benzoylperoksid, cumenhydroperoksid, hydrogenperoksid, acetylperoksid, lauroylperoksid og persulfater, perestere som for eksempel t-butylperoksydipivalat,  $\alpha$ -cumylperoksydipivalat og t-butylperoctoate, og azotype (azobisnitrile) initiatorer (vann- eller oljeoppløselige) som for eksempel 2,2'-azobis-(2-metylpropanenitril), 2,2'-azobis-(2,4-dimetylpentantenitril), 2,2'-azobis-(metylbutanenitril), 1,1'-azobis-(cyklohexanekarbonitril), 2,2'-azobis-(2,4-foretrukket er bruken av perester- og azoinitiator, med  $\alpha$ -cumylperoksydipivalat og 2,2'-azobis-(2-metylpropanenitril) som særlig foretrukket. Initiatorene kan tilsettes i et inert løsningsmiddel som for eksempel lettbensin, vann eller aceton.

For å fremstille den nye polymer ved bruk av invers emulsjons polymerisasjonsmetode fremstilles en første vandige fase ved å tilsette komponentene hvorfra den hydrofobt modifiserte vannoppløselige polymer skal dannes til vann. pH i denne fase er typisk mellom omtrent 7 og omtrent 9. Hvis et kjedeoverføringsmiddel som for eksempel isopropyl alkohol er ønsket, blir dette typisk tilsatt til denne vandige fase. Den vandige fase tilsettes til en organisk fase som inkluderer det organiske løsningsmiddel og det eller de overflateaktive midler med lav HLB. Den resulterende blanding blir så typisk homogenisert ved utøvelse av skjærkrefter slik at partikkelstørrelsen av monomeremulsjonen er mindre enn 500 mikrometer. Polymerisasjonsinitiatoren tilsettes til systemet ved å anvende en eller flere tilsetninger i rekkefølge. Polymerisasjon finner sted ved vanlig trykk og ved en temperatur mellom omtrent 25 og omtrent 45°C under nitrogenspyling. Reaksjonen fortsetter slik at opp til 99,9% av monomerene kan omdannes til en polymer form.

For noen anvendelser kan det til slutt være ønskelig å invertere den fremstilte vann-i-oljeemulsjon slik at den vandige fase er den kontinuerlige fase mens den organiske fase er den disperse fase. Inversjonen av vann-i-olje emulsjonen kan gjennomføres ved å tilsette et overflateaktivt middel med en høy HLB-verdi. I

praksis skulle tilsetning av et overflateaktivt middel med en HLB på mer enn eller lik 9 til en vann-i-olje emulsjon med hell bevirke inversjon. Eksempler på overflateaktive midler som effektivt kan invertere emulsjonen inkluderer de følgende: nonylfenol etoksylater (8-15 mol EO) og oktylifenol etoksylater (8-15 mol EO). Foretrukket er anvendelse av nonylfenol etoksylater med 9 mål etylenoksid.

Den resulterende polymer ifølge den foreliggende oppfinnelse har en molekylvekt på mer enn omtrent 2.000.000 dalton. Oppnåelsen av en slik høy molekylvekt antas ikke å kunne oppnås ved konvensjonelle polymerisasjonsmetoder, men bare ved bruk av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

For enda ytterligere utførelsesformer, når først polymeren er blitt dannet og enten isolert fra sitt medium eller er i en invertert (det vil si vandig polymeremulsjon) tilstand kan de termofortykkende egenskaper av den resulterende polymer økes ved tilsetning av ett eller flere ikke-ioniske overflateaktive midler i forholdsvis små mengder, for eksempel mellom omtrent 0,1 og omtrent 10 vektdeler per 100 vektdeler polymer. Særlig foretrukne ikke-ioniske overflateaktive midler inkluderer fettsyre alkoholetoksylater som for eksempel kjemikaliet som selges av Rhodia Inc. som "Rhodasurf" LA-3, LA- 7 og LA-9 (lauryl alkohol etoksylat (3, 7 eller 9 mol etylenoksid)) sorbitan monooleat, og "Hypmer" B246 som kan fås fra ICI. Andre mulige grupper av ikke-ioniske overflateaktive midler inkluderer men er ikke begrenset til de følgende: alifatiske syrealkoksylater, høyere aromatiske alkoholalkoksylater, fettsyreamider av alkanolaminer, fettsyrer amid alkoksylater, propylen glykol alkoksylater, blokk- eller tilfeldige kopolymerer av etylen- og propylenoksid, høyere alkohol polyetylen polypropylen blokk- eller tilfeldige addukter og blandinger derav. En foretrukket mengde overflateaktivt middel er fra omtrent 0,25 til omtrent 1,5 vekt% basert på vekten av polymeren. Økningen i termofortykningseffekten iakttas også i nærvær av høy kalsiumionkonsentrasjon.

De resulterende polymerer, som inneholder egenskapsmodifiserende overflateaktive midler, kan anvendes innen de følgende områder: farmasøytiske blandinger, oljer, smøremidler, malinger og overtrekksmidler, flytende rensemidler, poleringsmidler, næringsmiddelprodukter, voksorter, kosmetiske og hygieneprodukter, elektroforeseblandinger, kromatografblandinger, bindemiddelblandinger, ekstrusjonsblandinger, støpeblandinger, klebestoffblandinger, blandinger for "kontrollert slipp" eller hvilke som helst andre anvendelser hvor den termofortykkende karakter av blandingen ifølge oppfinnelsen kan utnyttes.

Oppfinnelsen beskrives mer detaljert av de følgende ikke-begrensende eksempler.

#### EKSEMPEL 1

5

I en første beholder fremstilles en vandig fase inneholdende 243,7 deler destillert vann (a) 160,0 deler 2-akrylamido-2-metylpropansulfonsyre (b) (AMPS fra Lubrizol), 40,0 deler akrylsyre (c), 66,7 deler av "Polyglycol" B11/700 (d) (fra Hoechst) og 12,0 deler 50% NaOH (e). Denne fase dannes ved oppløsning av  
10 AMPS og akrylsyre i vann, innblanding av NaOH-oppløsning og etterfølgende tilsetning av "Polyglycol" B11/700.

I en andre beholder fremstilles en oljefase ved å blande 12,0 deler sorbitan monooleat (f), 10,0 deler C12-C15 alkoholer etoksylert med 3 mol etylenoksid (g) og 6,0 deler "Hypermer" B246 (h) (kan fåes i handelen fra ICI) i 170,0 deler lett-  
15 bensin "Shell Sol" 151 (i) (kan fåes i handelen fra Shell). Den vandige fase helles sakte inn i oljefasen under omrøring og den resulterende blanding homogeniseres i en blander i 15-25 sekunder. Den oppnådde monomer emulsjon overføres så til en reaksjonsbeholder utstyrt med et rørvert, termometer, nitrogen innløpsledning og en innløpsledning for tilførsler om nødvendig. Emulsjonen spyles med nitrogen  
20 i en time før reaksjonen begynner og opprettholdes under reaksjonen. Denne monomer emulsjonen polymeriseres så under konstant omrøring ved å bruke en av de følgende initiasjonsmetoder:

Metode 1. Etter spyling med nitrogen i 1 time tilsettes 0,10 deler ammonium persulfat i 1,0 del vann til beholderen og innholdet oppvarmes sakte til 35°C og  
25 denne temperatur opprettholdes i 4 timer. Eksotermisk reaksjon utvikles etter omtrent 10 minutter og vil vare omtrent 1 time. Forsiktig vannkjøling utøves ved det tidlige trinn av reaksjonen. Etter 2 timers reaksjon tilsettes 0,25 deler ammonium persulfat i 3 deler vann til reaksjonsblandingen i løpet av 30 minutter. Emulsjonen blir mer gjennomskinnelig etter 4 timers reaksjon. Ved dette trinn økes temperaturen til 40-43°C og blandingen opprettholdes ved denne temperatur i ytterligere 2  
30 timer hvorunder 0,120 deler ammonium jern (II) sulfat heksahydrat i 2 deler vann tilføres reaksjonsbeholderen i løpet av en halv time ette 1 time ved 40-43°C, etterfulgt av 0,025 deler ammonium persulfat i 2 deler vann i løpet av en halv time.

Metode 2. Emulsjonen oppvarmes til 40°C for en automatisk reaksjon etter spyling med nitrogen i 1 time. Eksotermisk reaksjon utvikles i løpet av en halv time ved 40°C. Etter 2,5 timers reaksjon innføres 0,025 deler ammonium persulfat i 3 deler i reaksjonsbeholderen i løpet av 45 minutter og deretter tilsettes 0,100 deler ammonium persulfat i 3 deler vann til beholderen i løpet av 40 minutter, etterfulgt av 0,025 deler ammonium persulfat i 3 deler vann i løpet av en halv time. Etter at all initiator er tilsatt holdes innholdet ved 40°C i ytterligere en halv time og avkjøles så til romtemperatur.

Metode 3. Etter at monomeremulsjonen er blitt spylt med nitrogen i en time tilsettes 0,10 deler ammonium persulfat i 1 del vann til beholderen og blandingen oppvarmes så til 35°C og denne temperatur opprettholdes i 4 timer og deretter ved 41°C i en ytterligere time etter tilsetning av 0,05 deler ammonium persulfat i 1 del vann. Ved dette trinn tilsettes 0,120 deler ammonium jern (II) sulfat heksahydrat i 1 del vann til reaksjonsblandingen, etterfulgt av 0,025 deler ammonium persulfat i 1 del vann. Reaktorinnholdet holdes ved 41°C i ytterligere en halv time og reaksjonen bringes så til opphør. Alternativt blir reaksjonstemperaturen også styrt ved 45,50 og 50°C.

Metode 4. Etter 1 times nitrogenspyling tilsettes 0,020 deler ammonium persulfat i en del vann til emulsjonen og beholderinnholdet opprettholdes ved 25°C og kjølingen holdes på plass. En tiendedel av 0,120 deler ammonium jern (II) sulfat heksahydrat i 5 deler vann tilføres i reaksjonsbeholderen for å starte reaksjonen. Eksotermisk reaksjon opptrer etter omtrent 5 minutter og reaksjonstemperaturen styres ved 25-33°C ved hjelp av vannkjøling. Resten av ammonium jern (II) sulfat heksahydratopløsningen tilføres reaksjonsblandingen på en slik måte at temperaturen kan holdes under 33°C ved avkjøling. Etter en halv time når den eksotermiske varmeutvikling er mindre tilsettes 0,025 deler ammonium persulfat i 1 del vann til beholderen. Tilførselstrakten for ammonium jern (II) sulfat heksahydrat reguleres slik at all oppløsning er tilsatt reaksjonsbeholderen i løpet av omtrent en time. Reaksjonsbeholderen oppvarmes til 40°C i 1 ytterligere time. Alternativt erstattes ammonium jern (II) sulfat heksahydratet med askorbinsyre (0,058 deler).

Metode 5. Innholdet i beholderen oppvarmes til 37°C etter spyling med nitrogen i 1 time og opprettholdes ved denne temperatur under hele reaksjonen.

0,20 deler "Trigonox" 99-C75 (75% cumyl perokylneodecanoat) tilsettes reaksjonsblandingen 3 ganger hver 1,5 time. Reaksjonen gjennomføres ved 37°C i 5 timer og stanser så.

#### 5 EKSEMPLER 2-6

I eksempel #2 blir "Lubricant" 50-HB-5100 fra Union Carbide erstattet med "Polyglycol" B11/700, mens i eksempel #3-6 erstatter "Lubricant" 50-HB-3520 delvis "Polyglycol" B11/700. De angjeldende mengder av "Polyglycol" i eksemplene  
10 #3-6 er oppført i tabell 1 hvor mengdene er angitt som vektdeler. De andre komponenter i disse eksempler er komponentene i eksempel #1. Polymerisasjonsmetoden 2 anvendes for syntese av polymeremulsjonene.

#### EKSEMPLER 7-34

15

Emulsjoner fremstilles på samme måte som i eksempel #1 med forskjellige blandinger av (a) til (h) komponenter. Disse monomeremulsjoner blir så polymerisert ved bruk av den eller de angitte metoder. Disse eksempler er oppført i tabell 2, idet mengdene er angitt i vektdeler og polymerisasjonsmetoden eller metodene  
20 i den siste kolonnen.

#### EKSEMPLER 35-39

I en reaksjonsbeholder utstyrt med et røreverk, kondensator, gassinnløp,  
25 innføres 150 deler tridecylalkohol tilfeldig etoksyliert med 50 mol etylen oksid og 50 mol propylenoksid, 0,070 deler p-metoksylyfenol og 4,54 deler metakrylsyre anhydrid. Innholdet oppvarmes ved 75-80°C i 4 timer under spyling med luft. Etter at reaksjonsblandingen er avkjølt til 60°C tilsettes 154,0 deler destillert vann og reaksjonen stanses. En annen type av polyetylenoksid eller dens kopolymer med propylenoksid blir også metakryliert med denne metode inklusiv "Polyglycol" B11/700,  
30 tridecyl alkohol etoksyliert med 75 etylen oksid og 25 propylen oksid.

Monomer emulsjonen fremstilles som beskrevet i eksempel #1 ved å bruke polyglycol (d) fremstilt i det foregående mens mengden av de andre komponenter

er oppført i tabell 2. pH av den vandige fase innstilles til 7-8 med natrium hydroksid. Polymerisasjonen gjennomføres ved bruk av metode 5 i 5 timer ved 37-40°C. "Triganox" 99 C-75 tilsettes ved hver times reaksjon. Polymerprøve isoleres ved å tilsette emulsjonen til overskudd av aceton.

5

#### EKSEMPLER 40-45

I en reaksjonsbeholder innføres 556,0 deler butyl alkohol tilfeldig etoksylert med 50 mol etylenoksid og 50 propylen oksid (etylenoksid endesubstituert) og  
 10 23,1 deler 25% natrium metylat i metanol. Innholdet blir så oppvarmet til 95-100°C under vakuum i 3 timer og blir så avkjølt til romtemperatur. Reaksjonsbeholderen utstyres så med et røreverk. Til den ovennevnte tilsettes 17,8 deler vinylbenzylklorid (inhibert med 1000 ppm fenotiazin) under omrøring. Innholdet blir så forseglet under omrøring over natten. Det således oppnådde produkt blir så blandet med  
 15 0,2 deler p-metoksyfenol, mettet med luft og lagret ved romtemperatur.

Monomeremulsjonen fremstilles som beskrevet i eksempel #1 ved å bruke polyglykol (d) fremstilt i det foregående, "Hypermer" B261 (h) snarere enn B246 anvendes for å fremstille oljefasen, mens mengden av de andre komponenter er oppført i tabell 2. pH i den vandige fase innstilles til 7-8 med natrium hydroksid.  
 20 Metode 2 anvendes polymerisasjon. Reaksjonen gjennomføres ved 41°C i 2 timer etter tilsetning av 0,50 deler "Triganox 99 C-75 og deretter ved 55°C i 1 timer med ytterligere 0,30 vektdeler "Triganox" 99 C-75. Polymerprøve isoleres ved å tilsette emulsjonen til overskudd av aceton eller etanol.

25

#### EKSEMPEL 46

Dette eksempel beskriver isolasjonen av polymeren fra emulsjonen i eksemplene #1-34.

Isolasjon ved hjelp av  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . 400 deler emulsjon fra eksempel #22 for-  
 30 tynnes med 100 deler lettbensin. Til denne omrørte emulsjon tilsettes 100 deler natriumkarbonat til å gi en slurry (enkelte ganger mikropellets). Lettbensinen blir så presset ut gjennom en 75 mikrometers nylonfilterpose. Det ikke-klebrige halvfast stoff tørkes i vakuum ved 60-100°C over natten til å gi 430 deler fast produkt. Al-

ternativt erstattes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  med 50%  $\text{NaOH}$  for å nøytralisere og utfelle polymeren. Isolasjonen foretas også uten ytterligere fortynning med lettbensin. Mengden av  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anvendes i det minste for å nøytralisere emulsjonen stokiometrisk opp til 50% overskudd.

5

#### EKSEMPEL 47

Dette eksempel beskriver karakterisasjonen av de termofortykkende egenskaper av polymerene fremstilt på denne måte.

10 De fortykkende egenskaper av polymeren karakteriseres ved måling av viskositeten mot saltkonsentrasjon (saltfortykning), temperaturer (termisk fortykning) eller skjærhastighet (skjærfortykning). Polymeroppløsning fremstilles enten med det ovenfor isolerte faste produkt eller med den inverterte emulsjon ved hjelp av nonylfenol etoksylert ved 9 mol etylenoksid. Inversjonen av emulsjonen foretas  
15 ved å blande 10,0 deler av emulsjonen med 0,50 deler nonylfenol etoksylert med 9 mol etylenoksid. Blandingen blir så fortynnet med 40,0 deler vann og nøytralisert med 1,4 deler 50 vektprosent natrium hydroksid. Denne oppløsning anvendes så for fortyknings karakterisasjon.

Natriumkarbonat anvendes som salt for å vise saltfortykning. En 1,0% polymeroppløsning fremstilles enten ved å fortynne invertert emulsjon eller ved å  
20 oppløse det isolerte faststoffet i vann. Viskositeten noteres enten som den er eller hver tilsetning av den spesifikke mengden natriumkarbonat. Saltfortykningsprofilen er vist i figur 1.

Termofortykningen av polymeroppløsningen måles ved å opptegne viskositetsprofil versus temperaturen. En 2,0% polymer i vann eller i mettet  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oppløsning fremstilles ved å oppløse 2 deler polymer i 98 deler mettet  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  og viskositet versus temperatur opptegnes på et fann 50 rheometer ved en skjærhastighet på  $170 \text{ s}^{-1}$  (figurene 2-3). Alternativt fremstilles 0,5-1% polymer i 15%  
25  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -oppløsning ved å oppløse eller fortynne 0,5 til 1,0 deler (aktiv polymer) i 85 deler destillert vann og deretter oppløses 15 deler  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i oppløsningen. Viskositetsprofilen versus temperatur (figurene 2-4, 6) opptegnes på et Brookfield LV viskosimeter ved 30 opm ( $36,7 \text{ s}^{-1}$ ).  
30

Skjærfortykning måles på et Brookfield Programmable Rheometer med spindel CP51. Polymeroppløsningen (1% fra utfelt faststoff) inneholdende 20

(vekt%) natriumkarbonat fremstilles og viskositet mot skjærhastighet bestemmes (figur 6).

#### EKSEMPEL 48

5

Dette eksempelet viser at de ikke-ioniske overflateaktive midler øker termofortykkelsen av polymeren syntetisert i eksemplene # 1-45.

Polymeroppløsning (0,5-1 vekt%) fremstilles ved å oppløse den isolerte polymer i destillert vann. til denne oppløsning innblandes ikke-ionisk overflateaktivt middel (0-2 vektprosent av "Rhodasurf" LA-7). Om nødvendig tilsettes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  for å mette oppløsningen. Oppløsningen oppvarmes og dens viskositet ved forskjellig temperatur opptegnes på et Brookfield LV viskosimeter ved 60 opm (skjærhastighet  $76,3 \text{ s}^{-1}$ ). Polymerer fra eksemplene #1, #21, #32 (polymerisert ved  $45,55 \text{ }^\circ\text{C}$ ), #34 (polymerisert ved  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ), #39 og #43 testes med ett eller flere av de ikke-

15 ioniske overflateaktive midler, som er C12-15 alkoholer etoksyliert med 3, 7 eller 9 mol etylenoksid (ett eksempel med et representativt overflateaktivt middel med 7 mol etylenoksid er vist i figur 7).

TABELL 1

20

| Eksempel<br>(MW 3520) | "Lubricant" 50-HB-3520<br>(MW 5000) | "Polyglycol" B11/700 |
|-----------------------|-------------------------------------|----------------------|
| 3                     | 20.0                                | 40.0                 |
| 4                     | 30.0                                | 30.0                 |
| 5                     | 40.0                                | 20.0                 |
| 6                     | 60.0                                | -                    |

TABELL 2

| Eksempel<br># | Menge av komponenter (vektdele) |       |      |      |      |      |      |     |       |     | Polymerisasjons-<br>metode #                                                 |  |
|---------------|---------------------------------|-------|------|------|------|------|------|-----|-------|-----|------------------------------------------------------------------------------|--|
|               | a                               | b     | c    | d    | e    | f    | g    | h   | i     | j   |                                                                              |  |
| 7             | 233.3                           | 160.0 | 40.0 | 66.7 | -    | 12.8 | 12.5 | 6.0 | 214.3 | 4.5 | <u>4</u> og <u>5</u>                                                         |  |
| 8             | 249.9                           | 171.4 | 42.9 | 71.5 | -    | 10.9 | 10.7 | 5.1 | 183.6 | 3.9 | <u>4</u> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |  |
| 9             | 249.9                           | 171.4 | 42.9 | 71.8 | -    | 10.9 | 10.7 | 5.1 | 183.6 | -   | <u>4</u> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |  |
| 10            | 245.0                           | 160.0 | 40.0 | 66.7 | 5.0  | 12.0 | 10.0 | 6.0 | 170.0 | -   | <u>4</u> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |  |
| 11            | 296.0                           | 120.0 | 30.0 | 50.0 | 4.0  | 12.0 | 10.0 | 6.0 | 170.0 | -   | <u>4</u> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |  |
| 12            | 225.0                           | 160.0 | 40.0 | 66.7 | 20.0 | 12.0 | 10.0 | 6.0 | 170.0 | -   | <u>4</u> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |  |
| 13            | 284.0                           | 120.0 | 30.0 | 50.0 | 16.0 | 12.0 | 10.0 | 6.0 | 170.0 | -   | <u>4</u> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |  |
| 14            | 215.0                           | 160.0 | 40.0 | 66.7 | 30.0 | 12.0 | 10.0 | 6.0 | 170.0 | -   | <u>4</u> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> |  |
| 15            | 250.0                           | 160.0 | 40.0 | 66.7 | -    | 12.0 | 10.0 | 6.0 | 170.0 | -   | <u>2</u> og <u>4</u>                                                         |  |
| 16            | 268.0                           | 144.0 | 36.0 | 60.0 | -    | 12.0 | 10.0 | 6.0 | 170.0 | -   | <u>2</u>                                                                     |  |
| 17            | 268.0                           | 160.0 | 40.0 | 66.7 | 12.7 | 12.0 | 10.0 | 6.0 | 170.0 | -   | <u>2</u>                                                                     |  |
| 18            | 243.7                           | 176.0 | 24.0 | 66.7 | 12.7 | 12.0 | 10.0 | 6.0 | 170.0 | -   | <u>1</u>                                                                     |  |
| 19            | 243.7                           | 190.0 | 10.0 | 66.7 | 12.7 | 12.0 | 10.0 | 6.0 | 170.0 | -   | <u>1</u>                                                                     |  |
| 20            | 243.7                           | 184.0 | 16.0 | 66.7 | 12.7 | 12.0 | 10.0 | 6.0 | 170.0 | -   | <u>1</u>                                                                     |  |
| 21            | 243.7                           | 200.0 | -    | 66.7 | 12.7 | 12.0 | 10.0 | 6.0 | 170.0 | -   | <u>1</u>                                                                     |  |
| 22            | 241.4                           | 200.0 | -    | 66.7 | -    | 12.0 | 10.0 | 6.0 | 170.0 | -   | <u>1</u>                                                                     |  |

| Eksempel<br># | Mengde av komponenter (vektdele) |       |      |      |      |      |      |      |       |   | Polymerisasjons-     |  |
|---------------|----------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|---|----------------------|--|
|               | a                                | b     | c    | d    | e    | f    | g    | h    | i     | j | metode #             |  |
| 23            | 150.0                            | 200.0 | -    | 66.7 | 8.0  | 12.0 | 10.0 | 6.1  | 151.7 | - | 3, (35 °C)           |  |
| 24            | 265.0                            | 200.0 |      | 50.0 | 8.0  | 12.0 | 10.0 | 6.0  | 170.0 |   | 3, (35 °C)           |  |
| 25            | 243.7                            | 200.0 |      | 66.7 | 12.0 | 15.0 | 12.5 | 7.5  | 163.0 |   | 3, (35 °C)           |  |
| 26            | 243.7                            | 200.0 |      | 66.7 | 12.0 | 18.0 | 15.0 | 9.0  | 156.0 |   | 3, (35 °C)           |  |
| 27            | 313.4                            | 150.0 | -    | 50.0 | 9.0  | 12.0 | 10.0 | 6.0  | 170.0 | - | 3, (35 °C)           |  |
| 28            | 150.0                            | 200.0 | -    | 66.7 | 12.0 | 12.0 | 10.0 | 6.0  | 170.0 | - | 3, (35 °C)           |  |
| 29            | 265.0                            | 200.0 | -    | 50.0 | 8.0  | 12.0 | 10.0 | 6.0  | 170.0 | - | 3, (35 °C)           |  |
| 30            | 280.0                            | 200.0 | -    | 35.0 | 8.0  | 12.0 | 10.0 | 6.0  | 170.0 | - | 3, (35 °C)           |  |
| 31            | 243.7                            | 200.0 | -    | 66.7 | 12.0 | 36.0 | 30.0 | 18.0 | 160.0 | - | 3, (35 °C)           |  |
| 32            | 150.0                            | 200.0 | -    | 35.0 | 8.0  | 12.0 | 10.0 | 6.0  | 170.0 | - | 3, (35, 45 og 55 °C) |  |
| 33            | 243.7                            | 200.0 | -    | 66.7 | 12.0 | 18.0 | 15.0 | 9.5  | 156.0 | - | 3, (45 °C),          |  |
| 34            | 150.0                            | 160.0 | 40.0 | 45.0 | 12.0 | 12.0 | 10.0 | 6.0  | 170.0 | - | 3, (40 og 50 °C)     |  |

| Eksempel<br># | Mengde av komponenter (vektdelel) |       |       |      |       |      |      |     |       |     | Polymerisasjons-   |  |
|---------------|-----------------------------------|-------|-------|------|-------|------|------|-----|-------|-----|--------------------|--|
|               | a                                 | b     | c     | d    | e     | f    | g    | h   | i     | j   | metode #           |  |
| 35            | 317.0                             | 37.0  | 86.3  | 24.7 | 109.4 | 30.0 | 15.0 | -   | 250.0 | 8.0 | <u>5</u>           |  |
| 36            | 336.1                             | 32.7  | 76.5  | 32.8 | 95.1  | 30.0 | 15.0 | -   | 250.0 | 8.0 | <u>5</u>           |  |
| 37            | 312.0                             | -     | 120.0 | 12.0 | 130.0 | 30.0 | 15.0 | -   | 250.0 | 8.0 | <u>5</u>           |  |
| 38            | 376.0                             | 92.0  | 23.0  | 23.0 | 61.3  | 30.0 | 15.0 | -   | 250.0 | 8.0 | <u>5</u>           |  |
| 39            | 381.8                             | 92.0  | 23.0  | 28.8 | 61.3  | 30.0 | 15.0 | -   | 250.0 | 8.0 | <u>5</u> (41 °C)   |  |
| 40            | 130.0                             | 200.0 |       | 66.7 | 77.0  | 22.0 | 5.5  | 5.5 | 157.0 | -   | <u>5</u> (41 °C)   |  |
| 41            | 130.0                             | 200.0 | -     | 50.0 | 77.0  | 20.0 | 5.0  | 5.0 | 160.0 | -   | <u>5</u> , (41 °C) |  |
| 42            | 130.0                             | 100.0 | 25.0  | 31.2 | 65.0  | 15.0 | 4.0  | 4.0 | 138.0 | -   | <u>5</u> , (41 °C) |  |
| 43            | 130.0                             | 200.0 | -     | 33.3 | 77.0  | 22.0 | 5.5  | 5.5 | 160.0 | -   | <u>5</u> , (41 °C) |  |
| 44            | 122.0                             | 204.0 | -     | 51.0 | 78.4  | 21.0 | 5.3  | 5.3 | 200.0 | -   | <u>5</u> , (41 °C) |  |
| 45            | 130.0                             | 200.0 | -     | 50.0 | 77.0  | 22.0 | 5.5  | 5.5 | 190.0 | -   | <u>5</u> , (41 °C) |  |

Etter å ha beskrevet oppfinnelsen i detalj og ved henvisning til de foretrukne utførelsesformer derav, vil det være klart at modifikasjoner og variasjoner er mulig uten å gå utenfor rammen for de senere anførte patentkrav.

**PATENTKRAV****1. Polymer,**

karakterisert ved at den er fremstilt ved polymerisasjon via vann-i-olje  
5 emulsjonspolymerisasjon av en eller flere vannoppløselige monomerer med en  
eller flere polyalkoksylerter monomerer hvori den eller de nevnte polyalkoksylerter  
monomerer inneholder minst 25 alkyleneoksideneheter og hvori polymeren fremviser  
termofortykningsegenskaper og har en molekylvekt på minst 2.000.000 dalton.

**2. Polymer,**

karakterisert ved at den er fremstilt ved polymerisasjon via vann-i-olje  
emulsjonspolymerisasjon av en eller flere vannoppløselige monomerer og poding  
av polyalkyleneoksidgrupper på en eller flere deler av de nevnte polymeriserte  
vannoppløselige monomerer,

15 karakterisert ved at polyalkyleneoksidgruppen inneholder minst 25 al-  
kyleneoksideneheter og hvori polymeren fremviser termofortykningsegenskaper og  
har en molekylvekt på minst 2.000.000 dalton.

**3. Polymer ifølge krav 1,**

20 karakterisert ved at den er reaksjonsproduktet av en eller flere vann-  
oppløselige monomerer og en eller flere polyalkoksylerter monomerer hvori den  
eller de nevnte polyalkoksylerter monomerer inneholder minst 25 alkyleneoksidene-  
heter og hvori polymeren fremviser termofortykningsegenskaper og har en mole-  
kylvekt på minst 2.000.000 dalton.

**4. Polymer ifølge krav 2,**

karakterisert ved at den er reaksjonsproduktet av en eller flere vann-  
oppløselige monomerer og på en av sine deler er blitt påpodet polyalkyleneok-  
sidgrupper, hvori polyalkyleneoksidgruppene inneholder minst 25 alkyleneoksidenehe-  
30 ter og hvori polymeren fremviser termofortykningsegenskaper og har en molekyl-  
vekt på minst 2.000.000 dalton.

**5. Fremgangsmåte for fremstilling av en polymer som fremviser termo-  
fortykningsegenskaper,**

karakterisert ved en molekylvekt på minst 2.000.000 dalton ved polymerisering via vann-i-olje emulsjonspolymerisasjon av en eller flere vannoppløselige monomerer med en eller flere polyalkoksylerede monomerer, hvori den eller de polyalkoksylerede monomerer inneholder minst 25 alkyleneksidenheter.

5

6. Fremgangsmåte for fremstilling av en polymer som fremviser termofortykningsegenskaper,

karakterisert ved en molekylvekt på minst 2.000.000 dalton ved polymerisering via vann-i-olje emulsjonspolymerisering av en eller flere vannoppløselige monomerer og påpoding av polyalkyleneksidgrupper på en eller flere deler av de polymeriserte vannoppløselige monomerer, hvori polyalkyleneksidgruppene inneholder minst 25 alkyleneksidenheter.

7. Farmasøytisk blanding, olje, smøremiddel, maling, overtrekksmiddel, flytende rensemiddel, poleringsmiddel, næringsmiddelprodukt, voks, kosmetisk, hygieneprodukt, elektroforeseblanding, kromatografiblanding, bindemiddelblanding, ekstrusjonsblanding, støpeblanding, klebestoffblanding eller blandinger med "kontrollert slipp",

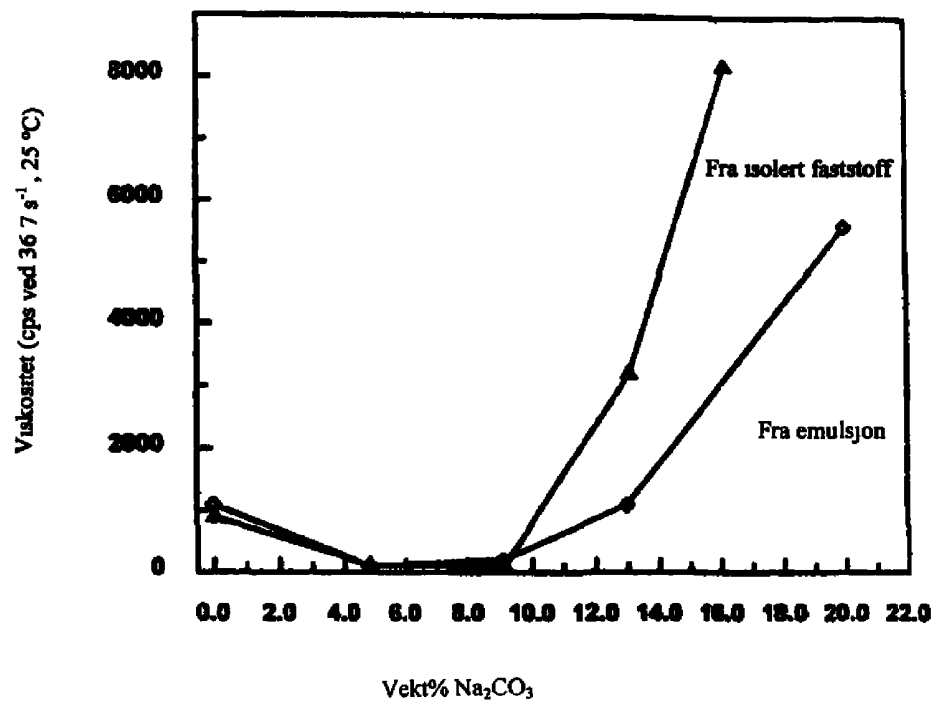
karakterisert ved at den inkluderer en polymer fremstilt ifølge ethvert av kravene 1 til 14.

8. Termofortykkende polymerblanding

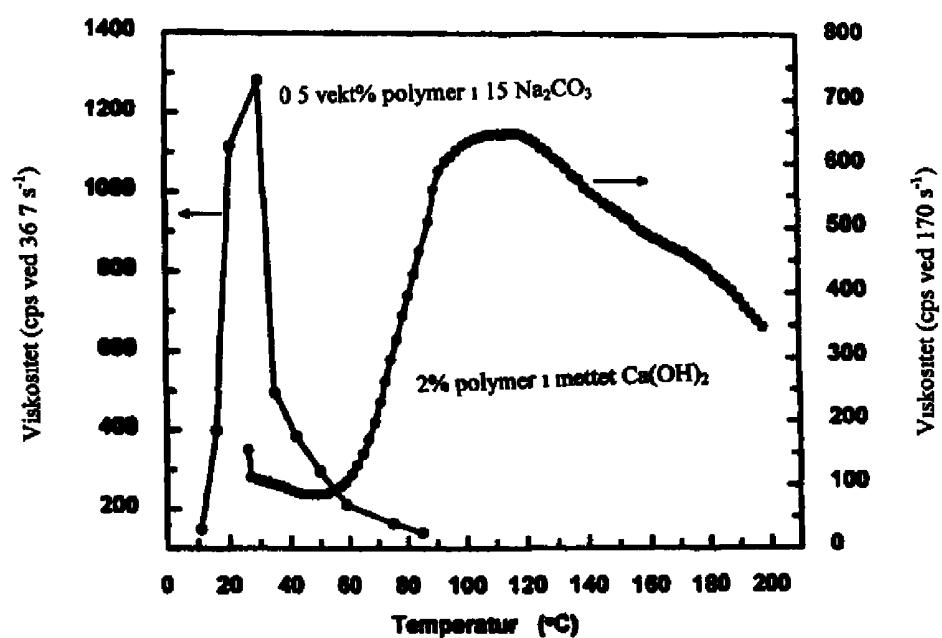
karakterisert ved at den omfatter: (a) en polymer ifølge ethvert av kravene 1 til 4 som fremviser termofortykningsegenskaper og (b) en termofortykningssøkende effektiv mengde av et ikke-ionisk overflateaktivt middel.

25

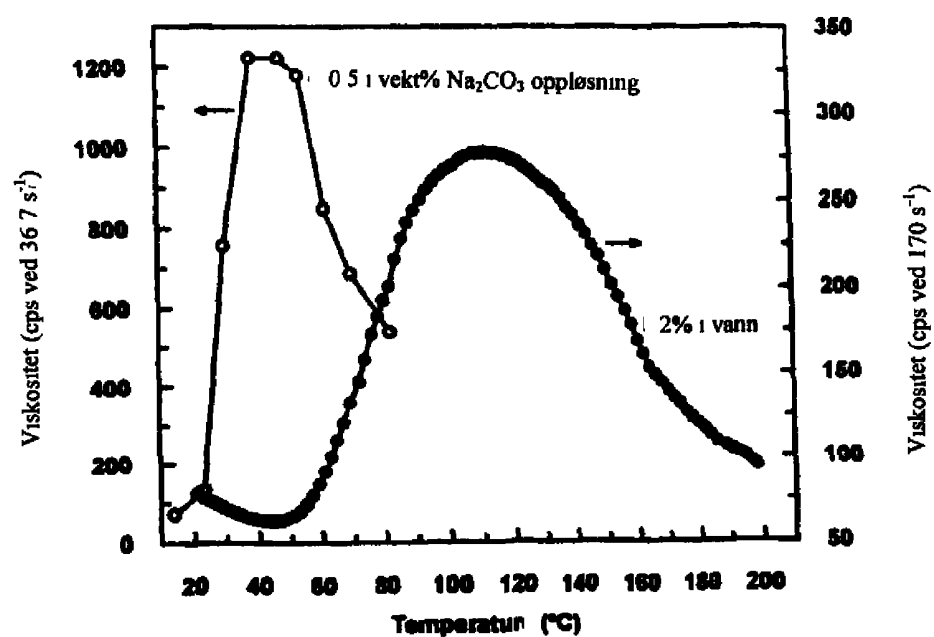
Figur 1 Saltfortykning av polymere fra eksempel #10 (1%)



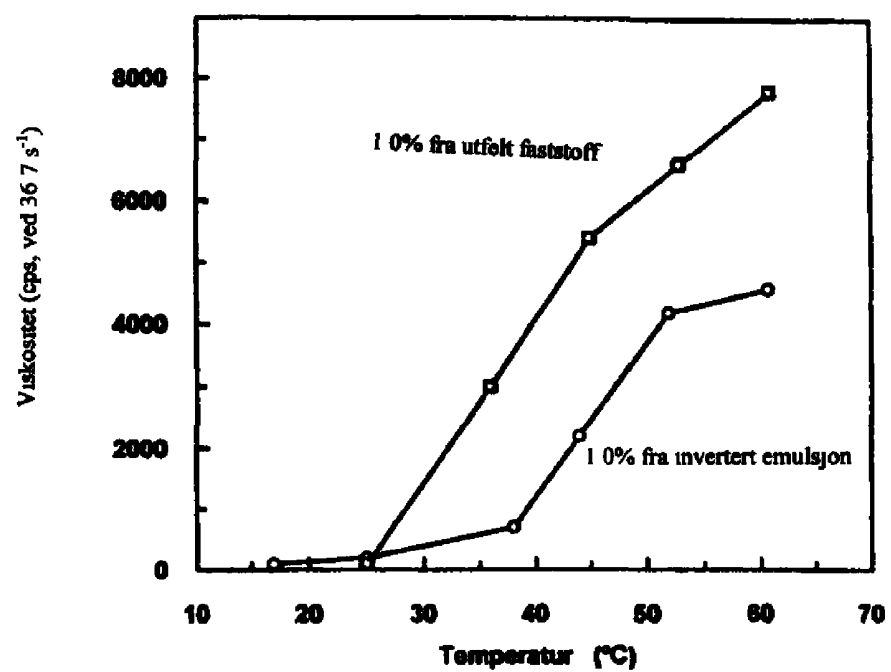
Figur 2 Termofortykning av polymerer fra eksempel #1 i vann eller i 15 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



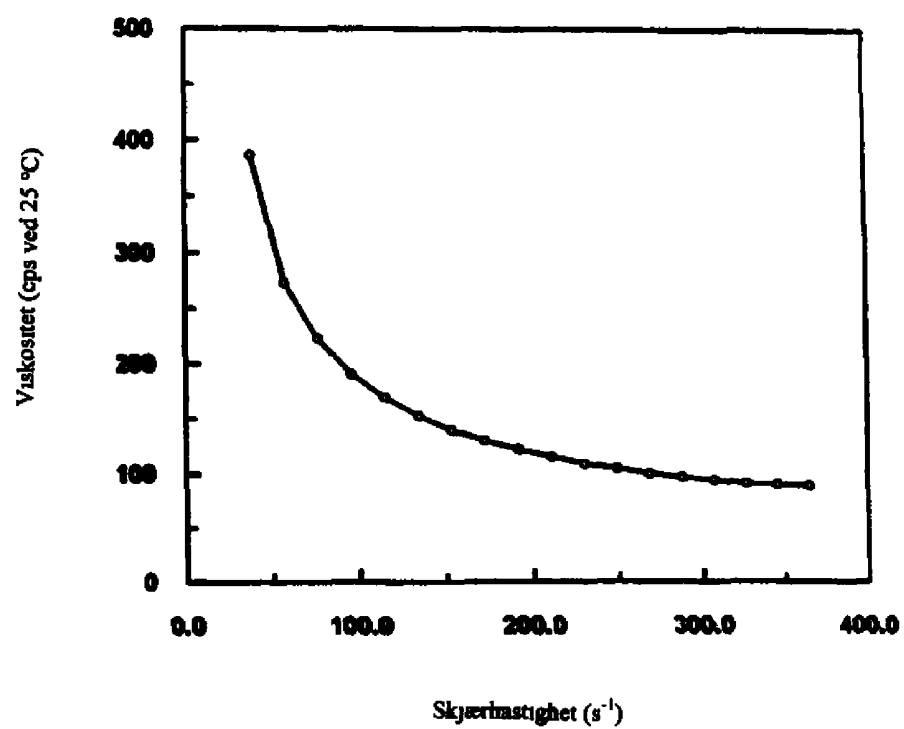
Figur 3 Termofortykning av polymerer fra eksempel #10 i mettet  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  eller i nærvær av 15 vekt% natriumkarbonat



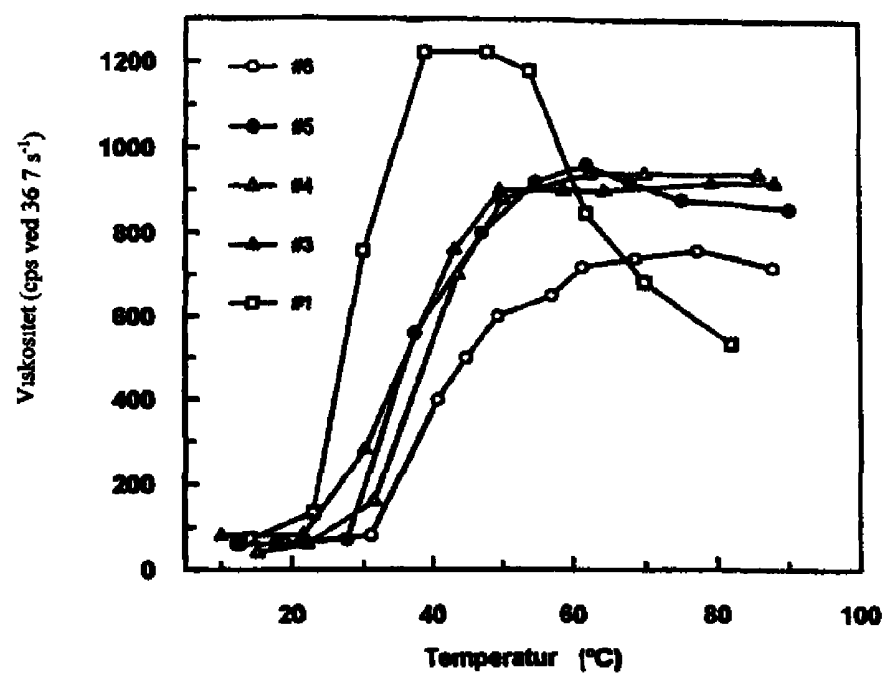
Figur 4 Termofortykning av polymerer fra eksempel #10 (1 0%) i nærvær av 15 vekt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
(Fremstilt direkte fra emulsjon eller fra det utfelte faststoff)



Figur 5 Skjærfortykning av 1 polymer fra eksempel #10 (utfelt faststoff i nærvær av 20 vekt% natriumkarbonat



Figur 6 Termofortykning av polymer fra eksempler #3-6 og #1 (5 0vekt%)  
i nærvær av 15 vekt%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (fremstilt fra det utfele faststoff med NaOH)



Figur 7 Økning av termofortykningen av polymer fra #32 i nærvær av "Rhodasurf" LA-7

