

403768

公告本

A4

C4

申請日期	86.6.11.
案 號	86108059
類 別	C-8 J ³ /2

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	機械安定之自身轉化的油包水聚合物乳液
	英 文	MECHANICALLY STABLE SELF INVERTING WATER-IN-OIL POLYMER EMULSIONS
二、發明 人	姓 名	郝瓦德 艾凡 海特諾
	國 籍	美國
	住、居所	美國田納西州史丹佛市微坡路121號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商氰特科技股份有限公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德拉瓦州威明頓市
	代 表 人 姓 名	麥可.J.開利

403768

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1996.6.13. 案號：08/662,393，☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先明背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (公)告 本

發明摘要

本發明提出一種其中含有分散之細碎聚合物顆粒的自身轉化油包水乳液，該乳液包括水相水溶性乙烯基聚合物；油溶性界面活性劑；以及含有化學式為 $R-O-(CH_2CH_2O)_nCOOH$ 之羧化乙氧基化烷基酚類和醇類的轉化界面活性劑，其中 R 係由 C_8 至 C_{20} 之烷基或其它疏水基或是由 C_{10} 至 C_{20} 之烷基苯基，n 係氧化乙烯之莫耳數，由 5 至 25；以及選擇性包括至少一種其它轉化界面活性劑。

該乳液之聚合物可選自聚丙烯醯胺、聚丙烯酸酯類以及其與其它水溶性單體之共聚物。

發明之詳細說明

本發明方法可伴隨任何水溶性烯基不飽和單體之聚合作用或此等單體組合產生均聚物或共聚物。共聚物可定義為具有二或多種不同基體之任何聚合物。適用單體包括丙烯醯胺；甲基丙烯醯胺；丙烯酸；甲基丙烯酸；苯乙烯磺酸鈉；3-丙烯醯胺基-3-甲基丁基三甲基氯化銨；2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸；二烯丙基四級銨化合物，諸如二甲基二烯丙基氯化銨；二乙基二烯丙基氯化銨；2-丙烯醯胺基-2-甲丙基三甲基氯化銨；2-甲基丙烯醯氧乙基三甲基氯化銨；3-甲基丙烯醯-2-羥基丙基三甲基氯化銨；乙烯基吡咯烷；延胡索酸；巴豆酸；順丁烯二酸；甲基丙烯醯胺基丙基三甲基氯化銨；丙烯腈；乙烯基苄基三甲基氯化銨及其它適用之水溶性乙烯基單體。不過，較佳單體係丙烯醯胺基-3-甲基丁基三甲基氯化銨，2-丙烯醯胺基-2-甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明領域

本發明有關自身轉化油包水聚合物乳液，其用於工業水處理、廢水處理、調節淤泥、選礦、製紙及二級與四級油回收。

發明背景

油包水乳液係水溶性乙烯基聚合物，諸如聚丙烯，鹽胺、聚丙烯酸酯以及與其它水溶性單體共聚物之有效運送系統。此等乳液適用於工業應用，諸如工業水處理、廢水處理、調節淤泥、選礦、製紙及二級和四級油回收。

如美國新版專利 28,474 號，1974 年 7 月 8 日出版所述，為溶解水中的聚合物，通常必須添加所謂轉化界面活性劑於水或聚合物乳液其中之一。

自身轉換之油包水乳液及其用途係本技藝中已知者。例如，史奇密特在美國專利 4,022,731 號中說明含有水相丙烯鹽胺聚合物之自身轉化油包水乳液、煙油、油包水乳化劑以及含有二種磺基丁二酸酯類或是一種磺基丁二酸酯與烷基酚乙氧化物之轉化界面活性劑混合物。

如美國專利 4,022,736 號所教示，用於製造自身轉化乳液主要化合物種類之一係乙氧基化烷基酚類及醇類。使用乙氧基化烷基酚類和醇類作為轉化界面活性劑的缺點之一係形成之乳液進行機械切變時可能膠凝。

已發現在高度電解溶液中提供平滑聚合物溶液而且具有機械安定性之自身轉化油包水聚合物乳液可使用羧化乙氧基化酚類和醇類製備。

(請先閱讀背面之注意事項，共寫本頁)

表

訂

五、發明說明(5)

403768

聚合，形成一種油包水聚合物乳液。將 3 份具有化學式 $C_{15}H_{23}-O-(CH_2CH_2O)_9COOH$ 之界面活性劑("界面活性劑 A")加入 97 份該聚合物乳液中。將 1.5 公克產物乳液加入 298.5 公克之 2 % (w/w) 氫氧化鈉中，並以每分鐘 200 轉之葉漿攪拌 5 分鐘。使該溶液放置 30 分鐘。該溶液黏度為 31.9 厘泊(布魯克菲爾德，以每分鐘 60 轉之 #1 錠子測得)。黏度增加證明乳液係自身轉化。在含有磁性攪拌棒之小型罐中裝滿含有界面活性劑 A 之聚合物乳液。連續攪拌該聚合物乳液 1 週，其仍維持液態。

使用上述相同程序，將 3 份且有實驗化學式 $C_{15}H_{23}-O-(CH_2CH_2O)_{8.5}-CH_2CH_2OH$ 之非離子界面活性劑(乙氧基化壬酚)加入 97 份上述相同之丙烯酸銨/丙烯醯胺聚合物中。將 1.5 公克該乳液加入 298.5 公克 2 % (w/w) 氫氧化鈉中，並以每分鐘 200 轉之葉漿攪拌器攪拌 5 分鐘。使該溶液放置 30 分鐘。該溶液黏度為 31.6 厘泊(布魯克菲爾德黏度計，以每分鐘 60 轉之 #1 錠子測得)。黏度之增加證明該乳液係自身轉化。在含有磁性攪拌棒之小罐中裝滿該聚合物乳液，並於含有界面活性劑 A 之聚合物乳液所用之相同條件下連續攪拌。3 天後該乳液已完全膠凝。

實施例 2

製備自身轉化油包水丙烯酸銨/丙烯醯胺共聚物乳液

將 3 份具有化學式 $C_{13}H_{27}-O-(CH_2CH_2O)_{19}-COOH$ 之界面活性劑("界面活性劑 B")加入 97 份實施例 1 所述之轉化界面活性劑自由丙烯酸銨/丙烯醯胺聚合物乳液中。將 1.5 公

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (公)告 本

發明摘要

本發明提出一種其中含有分散之細碎聚合物顆粒的自身轉化油包水乳液，該乳液包括水相水溶性乙烯基聚合物；油溶性界面活性劑；以及含有化學式為 $R-O-(CH_2CH_2O)_nCOOH$ 之羧化乙氧基化烷基酚類和醇類的轉化界面活性劑，其中 R 係由 C_8 至 C_{20} 之烷基或其它疏水基或是由 C_{10} 至 C_{20} 之烷基苯基，n 係氧化乙烯之莫耳數，由 5 至 25；以及選擇性包括至少一種其它轉化界面活性劑。

該乳液之聚合物可選自聚丙烯醯胺、聚丙烯酸酯類以及其與其它水溶性單體之共聚物。

發明之詳細說明

本發明方法可伴隨任何水溶性烯基不飽和單體之聚合作用或此等單體組合產生均聚物或共聚物。共聚物可定義為具有二或多種不同基體之任何聚合物。適用單體包括丙烯醯胺；甲基丙烯醯胺；丙烯酸；甲基丙烯酸；苯乙烯磺酸鈉；3-丙烯醯胺基-3-甲基丁基三甲基氯化銨；2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸；二烯丙基四級銨化合物，諸如二甲基二烯丙基氯化銨；二乙基二烯丙基氯化銨；2-丙烯醯胺基-2-甲丙基三甲基氯化銨；2-甲基丙烯醯氧乙基三甲基氯化銨；3-甲基丙烯醯-2-羥基丙基三甲基氯化銨；乙烯基吡咯烷；延胡索酸；巴豆酸；順丁烯二酸；甲基丙烯醯胺基丙基三甲基氯化銨；丙烯腈；乙烯基苄基三甲基氯化銨及其它適用之水溶性乙烯基單體。不過，較佳單體係丙烯醯胺基-3-甲基丁基三甲基氯化銨，2-丙烯醯胺基-2-甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(3)

丙烷磺酸(及其塩類, 2-甲基丙烯鹽基氧乙基三甲基甲硫酸銨、丙烯鹽胺、丙烯酸(及其塩類)以及二烯丙基四級銨化合物。使用單體水溶液時, 該水相可能佔大約全部單體重量之 20 至 80 百分比。

適用之油溶性乳液界面活性劑包括花揪丹之脂肪酸酯、花揪丹之乙氧基化脂肪酸酯類, 經取代脂肪酸鹽胺類以及其它油溶性界面活性劑。

該油溶性乳液界面活性劑一般存在 0.1 % 至 15 重量 % 範圍內, 其以乳液總重為基準。該油溶性界面活性劑存在相同基準之 1 % 至 3 % 範圍內為佳。

本發明方法及乳液中使用之轉化界面活性劑混合物特別指含有化學式為 $R-O-(CH_2CH_2O)_nCOOH$ 之羧化乙氧基化烷基酚類和醇類, 其中 R 係由 C_8 至 C_{20} 親水基或由 C_{10} 至 C_{20} 酚, n 係氧化乙烯之莫耳數, 即由 5 至 25。

該轉化界面活性劑以全部乳液為基準, 一般存在 0.1 % 至 5.0 重量 %。在相同基準下, 該轉化界面活性劑存在 1.0 至 4.0 % 為佳。

可選擇性添加其它轉化表面活性劑。較佳之選擇性界面活性劑包括大約 1 莫耳具有大約 12 至 18 個碳原子之脂肪醇與由大約 6 至 12 莫耳之氧化乙烯之反應產物。其它轉化界面活性劑可包括雙(2-乙基己基)磺基丁二酸鈉, 或者雙(C_{11} - C_{15} 烷基)磺基丁二酸鈉, 或者乙氧基化烷基酚。

該油相可能為惰性疏水液體。較佳之有機液體類係烴類液體, 其可包括芳族和脂族化合物二者。如此, 此種有機

(請先閱讀背面之注意事項, 再寫本頁)

衣

訂

五、發明說明(4)

烴類液體包括苯、二甲苯、甲苯、礦油類、礦油精類、煤油類及萘類。

用以與水製備乳液之油用量變化圍極廣。一般而言，水對油比率可在 5 : 1 至 1 : 10 之間變動，較佳之水對油比率由 3 : 1 至 1 : 10。此等比率係由可製備乳液者為例，但是必須注意的是本發明不受限於此。

可由大約 0 °C 至大約 100 °C 溫度進行聚合反應。然而較佳範圍係由大約 25 °C 至大約 75 °C。

執行本發明時，代表性程序如下所述。將油包水乳化劑溶解於油相中。然後在該油相中加入單體或混合單體之水溶液，並攪拌之直到該單體相在油相中乳化為止。將一種自由基引發劑溶解於油相或單體相中，視所使用者為油溶性或水溶性而定。可使用熱偶合或氧化還原偶合自由基引發劑。然後開始聚合作用，形成對應之聚合物乳液，隨後於其中加入該轉化組份。

有許多使用本發明之工業應用。特別適用者係在鋁礬土浸煮範圍中充作紅泥絮凝劑和清洗絮凝乳液。

以下列實施例進一步說明以及例證本發明方法，其用意不在限制本發明範疇，而是作為例證目的。

實施例 1

製備自身轉化油包水丙烯酸銨/丙烯醯銨共聚物乳液

將丙烯酸銨與丙烯醯銨(以 95 : 5 之百分比莫耳比率)混合物與一種油溶性界面活性劑與脂族烴油之溶液混合，形成一種油包水單體乳液。該單體係藉由添加自由基引發劑

(請先閱讀背面之注意事項，再寫本頁)

表

訂

五、發明說明(5)

403768

聚合，形成一種油包水聚合物乳液。將 3 份具有化學式 $C_{15}H_{23}-O-(CH_2CH_2O)_9COOH$ 之界面活性劑("界面活性劑 A")加入 97 份該聚合物乳液中。將 1.5 公克產物乳液加入 298.5 公克之 2 % (w/w) 氫氧化鈉中，並以每分鐘 200 轉之葉漿攪拌 5 分鐘。使該溶液放置 30 分鐘。該溶液黏度為 31.9 厘泊(布魯克菲爾德，以每分鐘 60 轉之 #1 錠子測得)。黏度增加證明乳液係自身轉化。在含有磁性攪拌棒之小型罐中裝滿含有界面活性劑 A 之聚合物乳液。連續攪拌該聚合物乳液 1 週，其仍維持液態。

使用上述相同程序，將 3 份且有實驗化學式 $C_{15}H_{23}-O-(CH_2CH_2O)_{8.5}-CH_2CH_2OH$ 之非離子界面活性劑(乙氧基化壬酚)加入 97 份上述相同之丙烯酸銨/丙烯醯胺聚合物中。將 1.5 公克該乳液加入 298.5 公克 2 % (w/w) 氫氧化鈉中，並以每分鐘 200 轉之葉漿攪拌器攪拌 5 分鐘。使該溶液放置 30 分鐘。該溶液黏度為 31.6 厘泊(布魯克菲爾德黏度計，以每分鐘 60 轉之 #1 錠子測得)。黏度之增加證明該乳液係自身轉化。在含有磁性攪拌棒之小罐中裝滿該聚合物乳液，並於含有界面活性劑 A 之聚合物乳液所用之相同條件下連續攪拌。3 天後該乳液已完全膠凝。

實施例 2

製備自身轉化油包水丙烯酸銨/丙烯醯胺共聚物乳液

將 3 份具有化學式 $C_{13}H_{27}-O-(CH_2CH_2O)_{19}-COOH$ 之界面活性劑("界面活性劑 B")加入 97 份實施例 1 所述之轉化界面活性劑自由丙烯酸銨/丙烯醯胺聚合物乳液中。將 1.5 公

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(6)

克該產物乳液加入 298.5 公克去離子水中，並以每分鐘 200 轉之葉槳攪拌器攪拌之。攪拌該溶液 5 分鐘後，其黏度為 384 厘泊(布魯克菲爾德黏度計，以每分鐘 60 轉 #2 錠子測得)。將 1.5 公克該乳液加入 298.5 公克 2 % (w/w) 氫氧化鈉中，並以每分鐘 200 轉之葉槳攪拌器攪拌。攪拌該溶液 5 分鐘後，其黏度為 17.4 厘泊(布魯克菲爾德黏度計，以每分鐘 60 轉之 #1 錠子測得)。黏度增加證明該乳液係自身轉化。

實施例 3

製備自身轉化油包水之四級化經改良聚丙烯醯胺聚合物微分散劑

將聚丙烯醯胺溶劑與煙油和油溶性界面活性劑混合製成轉化微分散劑，然後添加自由基引發劑使其進入聚合狀態，而產生油包水聚合物微分散劑。隨後該產物與甲醛和二胺之反應產物反應，產生胺基甲基化聚丙烯醯胺之微分散劑。之後，該產物再與氯甲烷反應產生含有四級銨類之油包水聚丙烯醯胺聚合物微分散體。將 2 份界面活性劑加入 98 份該乳液中。將 1.5 公克形成產物乳液加入 298.5 公克之 0.5 % (w/w) 碳酸鈉溶液中，並以每分鐘 200 轉之葉槳攪拌器攪拌 5 分鐘。然後再以磁性攪拌器溫和攪拌該溶液 60 分鐘。該溶液黏度為 19.6 厘泊(布魯克菲爾德黏度計，以每分鐘 60 轉之 #1 錠子測得)。黏度增加證明該微分散劑係自身轉化。

實施例 4

製備自身轉化油包水聚丙烯醯胺/聚丙烯醯氧乙基三甲基氯化

(請先閱讀背面之注意事項，再寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

銨共聚物乳液

以與實施例 1 相同方式，使用油溶性乳化劑和煙油乳化丙烯醯胺與丙烯醯氧乙基三甲基氯化銨(莫耳比為 9 : 1)溶液，製得油包水單體乳液。添加自由基引發劑以聚合該單體，製成油包水共聚物乳液。將 2 份"界面活性劑 A"加入 98 份該聚合物乳液中。將 1.5 公克該產物乳液加入 298.5 公克去離子水中，並以每分鐘 200 轉之葉漿攪拌器攪拌。攪拌該溶液 5 分鐘後，其黏度為 73.8 厘泊(布魯克菲爾德黏度計，以每鐘 60 轉之#1 錠子測得)。黏度增加證明該乳液為自身轉化。

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

訂

後

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 機械安定之自身轉化的油包水聚合物乳液)

本發明提出機械安定之自身轉化的油包水聚合物乳液，其用於工業水處理，廢水處理、調節淤泥、選礦、製紙、含有經羧化乙氧基化酚類和醇類之二級與三級油回收。

英文發明摘要 (發明之名稱： MECHANICALLY STABLE SELF INVERTING)
WATER-IN-OIL POLYMER EMULSIONS

Mechanically stable, self-inverting water-in-oil polymer emulsions for use in industrial water treatment, waste water treatment, sludge conditioning, ore dressing, papermaking, secondary and tertiary oil recovery containing carboxylated ethoxylated phenols and alcohols are provided.

六、申請專利範圍

403768

1. 一種製備機械安定之自身轉化且其中含有分散體之油包水乳液之方法，其包括
 - (a) 形成油包水單體乳液；
 - (b) 由 a) 之單體使用自由基引發劑形成油包水聚合物乳液；以及
 - (c) 摻和 b) 之聚合物乳液與轉化界面活性劑混合物，該界面活性劑混合物佔總乳液重量之 0.1% 至 5.0% 並含有具化學式 $R-O-(CH_2CH_2O)_nCOOH$ 之羧化乙氧基化烷基酚類和醇類，其中 R 為 C_8 至 C_{20} 之烷基或 C_{10} 至 C_{20} 之烷基苯基，n 係氧化乙烯之莫耳數，及選用之至少一種其它轉化界面活性劑。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚合物乳液包含粒子，選自包括聚丙烯醯胺、聚丙烯酸酯類以及與其它水溶性聚合物之共聚物。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該油包水聚合物乳液係由丙烯酸銨-丙烯醯胺共聚物構成。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中丙烯酸銨對丙烯醯胺之比率為 95 : 5 莫耳比。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中油包水聚合物乳液包含一種丙烯醯胺聚合物。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中 R 為十三基且 n 為 19。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中 R 為壬酚且 n 為 9。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

403768

1. 一種製備機械安定之自身轉化且其中含有分散體之油包水乳液之方法，其包括
 - (a) 形成油包水單體乳液；
 - (b) 由 a) 之單體使用自由基引發劑形成油包水聚合物乳液；以及
 - (c) 摻和 b) 之聚合物乳液與轉化界面活性劑混合物，該界面活性劑混合物佔總乳液重量之 0.1% 至 5.0% 並含有具化學式 $R-O-(CH_2CH_2O)_nCOOH$ 之羧化乙氧基化烷基酚類和醇類，其中 R 為 C_8 至 C_{20} 之烷基或 C_{10} 至 C_{20} 之烷基苯基，n 係氧化乙烯之莫耳數，及選用之至少一種其它轉化界面活性劑。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚合物乳液包含粒子，選自包括聚丙烯醯胺、聚丙烯酸酯類以及與其它水溶性聚合物之共聚物。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該油包水聚合物乳液係由丙烯酸銨-丙烯醯胺共聚物構成。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中丙烯酸銨對丙烯醯胺之比率為 95 : 5 莫耳比。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中油包水聚合物乳液包含一種丙烯醯胺聚合物。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中 R 為十三基且 n 為 19。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中 R 為壬酚且 n 為 9。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

8. 一種機械安定之自身轉化油包水乳液，其中含有細分聚合物粒子之分散體，該乳液包含：
- a) 水相中之水溶性乙烯基聚合物；
 - b) 油溶性界面活性劑；
 - c) 轉化界面活性劑混合物，其佔乳液總重量之 0.1% 至 5% 並含有具有化學式 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COOH}$ 之羧化乙氧基化烷基酚類和醇類，其中 R 為 C_8 至 C_{20} 之烷基，或 C_{10} 至 C_{20} 之烷基苯基，而 n 係氧化乙烯之莫耳數；以及
 - d) 選用之至少一種其它轉化界面活性劑。
9. 根據申請專利範圍第 8 項之乳液，其中該乙烯基聚合物粒子係選自包括聚丙烯醯胺、聚丙烯酸酯類以及與其它水溶性聚合物之共聚物。
10. 根據申請專利範圍第 8 項之乳液，其中該乙烯基聚合物包含丙烯酸銨與丙烯醯胺共聚物。
11. 根據申請專利範圍第 10 項之乳液，其中混合物中丙烯酸銨對丙烯醯胺為 95 : 5 莫耳比。
12. 根據申請專利範圍第 8 項之乳液，其中該油包水聚合物乳液包含丙烯醯胺聚合物。
13. 根據申請專利範圍第 8 項之乳液，其另外包含自由基引發劑以形成油包水聚合物乳液。
14. 根據申請專利範圍第 8 項之乳液，其中 R 為十三基且 n 為 19。
15. 根據申請專利範圍第 8 項之乳液，其中 R 為壬酚且 n 為 9。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線