

206250

申請日期	80.12.27
案 號	80110183
類 別	新 型 發 明

公告本

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 創作 名稱	中文	水溶性聚合物之漿體
	英文	"Slurries of Water-soluble Polymers"
二、發明人 創作	姓 名	梅葉羅伯特洛森 Meyer Robert Rosen 安東尼查理布拉可 Anthony Charlie Bracco 羅伯特高德曼依格二世 Robert Gouldman Eagar Jr.
	藉 賞 (國籍)	1-3 皆美國
	住、居所	美國紐澤西州08816東布倫茲維克米爾頓22 美國紐澤西州07731哈威爾馬克窩德38 美國紐澤西州08807布瑞吉瓦特馬肯461
三、申請人	姓 名 (名稱)	聯合電石塑膠化學工業技術股份有限公司 Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation
	藉 賞 (國籍)	美國
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄格州丹柏里舊里居柏里路
	代表人 姓 名	汀馬斯安必夏 Timothy N. Bishop

請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄

裝

司

線

五、發明說明（1）

發明領域

本發明是關於水溶性聚合物之漿體。更明確地說，本發明是關於其中含有疏水性改質的親水性粒狀材料的聚氧化乙烯之漿體，其具有增強的穩定性，澆注性及泵抽性。

發明背景

水溶性聚合物（尤指具備相當高的分子量之水溶性聚合物）已經廣泛應用在各種場合。例如，此類聚合物實質上在以下各種場合都極為需要：紙漿細纖維滯留、廢水處理、凝聚、潤滑劑、螢光管製造、米紙製造、粘著劑、化粧品及衛浴用品、牙齒粘著劑、鑿岩、地下煤礦開採、導管潤滑劑、及消防品組成物。只可惜此類聚合物都很難溶於水中。聚氧化乙烯是此類物質的典型代表，因為其乾粉在與水快速結合時很容易凝聚。雖然只要慢慢將聚合物添加到水中即可以稍為降低此種凝聚性，但仍具有凝聚的趨勢，故而造成技術上的困難。凝聚物通常是以乾粉為中心，在其外圍是潤濕的粘稠外部表面，只要凝聚物一形成，即很難或完全無法溶解。

已有很多方法提出利用媒液幫助水溶性聚合物分散而產生比較容易處理的具備優異流動性之漿體。以下專利所敘述的是目前已經提出的一些方法。

在授予 stratta等人的 U.S. Patent No. 3,736,288 中所公開的流體動力學減阻力劑之組成包括：(a) 粒狀的環氧化乙烷之聚合物，(b) 一常態下為液態的惰性水溶混性有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (2)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

機媒液，此類有機媒液對於例如丙二醇之類的所謂環氧乙烷之聚合物而言為非溶劑，(c) 與所謂環氧乙烷之聚合物及所謂有機媒液不起反應之懸浮劑，例如膠質矽石，(d) 界面活性劑。其中進一步還公開將界面活性劑應用在系統中之後，特徵是可以改良其操作特性，例如流動性、泵抽性、和／或澆注性。此外，其中還公開一種由疏水性部份和親水性部份組成之界面活性劑。其中明確公開的界面活性劑包括：乙氧化脂肪酸、乙氧化脂肪酸醯胺、烷基醇胺及多矽氧烷-聚亞烴化合物。

在授予 Wartman 的 U.S. Patent No. 3,843,589 中所公開的存在於液體介質中的一種穩定且具泵抽性的環氧乙烷之聚合物的漿體，其組成包括：(a) 一密度介於大約 1.15 - 1.26 之間的粒狀環氧乙烷之聚合物，(b) 一惰性液體媒液，其對於所謂環氧乙烷之聚合物而言為非溶劑，並且其密度大約為所謂環氧乙烷之聚合物的 96.5%-103.5%。其中進一步還公開另一種媒液，是兩種互溶液體之混合物或以固體溶在液體中形成之一種溶液，其對於環氧乙烷之聚合物而言為非溶劑，並且可溶混於水中，其進一步又指出每單位體積的聚合物粉末所使用的液體媒液之體積比環氧乙烷之聚合物的空隙體積至少超過 3%，但不得超過 500%。

在授予 Baldwin 等人的 U.S. Patent No. 4,016,894 中公開指出可以由細分成吸濕性減阻力粉末所組成的粉末組成物（例如聚氧化乙烯），膠體尺寸的疏水性粉末（例如有機矽改質的膠質矽石），及惰性填充劑（例如硫酸鈉）

五、發明說明（3）

等降低存在於含水擾流中的阻力。其進一步還指出以粉末組成物注入擾流中之方法，首先使粉末與水混合形成漿體，隨即利用一噴射器(eductor) 將漿體抽到造成擾流的泵浦之上下游之間的循環流中。此外，其中還指出，若吸濕性粒子在整個溶解過程中都保持在分開狀況，則吸濕性粉末對於溶解程序將更具有增效性的幫助作用。

在授予 Braun等人的 U.S. Patent No. 4,325,861 中公開一種可以快速溶解的水溶性聚合物，其為以下所組成之濃縮液：(i) 水溶性粒狀聚合物，(ii) 對於聚合物而言為非溶劑之水不溶性有機媒液，(iii) HLB值介於 3-5 及 9-13 之間的非離子界面活性劑，以及一粒狀材料（如有必要的話）。

在授予 Burdick 的 U.S. Patent No. 4,883,536 中公開一種含水懸浮液，其組成包括 15% 以上（佔懸浮液總重量基底）分散在具有多價陰離子之銨鹽水溶液中（其中銨鹽對水之重量比至少在 0.15 以上）的至少一陽離子或非離子水溶性聚合物。其中還進一步指出，若能在真空中進行溶液混合以趕掉伴帶空氣，則可以使懸浮液獲得改良。

雖然上述的漿體組成物有其效果，但是，例如穩定性、澆注性及泵抽性等性質獲得改良之新型漿體組成物更能令人滿意。一般而言，增加漿體之粘度即可使其穩定性也跟著提高。然而，增加漿體之粘度通常也會降低漿體之澆注性及泵抽性。因此，兼具高粘度與高假塑性的新型組成物是極需要的。此外，也極需可以用較少的成分或多官能

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (4)

成分製成之新型漿體組成物。就商業規模而言，由於真空操作極為昂貴，因此不需在真空條件下進行混合的新型漿體組成物也是極需要的。

發明簡述

就本發明聚氧化乙烯之漿體組成物而言，其中所含的粒狀材料在有液體媒液存在的情況下進行剪切時會具有界面活性。粒狀材料是由疏水性改質的親水性粒子組成。在使用本發明粒狀材料之後，漿體組成物將具有高度穩定性〔由於其高粘度（在低剪切率下測定）〕與高度泵抽性及澆注性（由於其假塑性）。此外，本發明漿體組成物也不需在真空條件下進行混合。

本發明的特徵之一是，其所提供的漿體組成物之組成包括：(a) 一水溶性聚氧化乙烯聚合物；(b) 一對於聚合物而言，至少實質上為非溶劑之水溶混性有機液體媒液，(c) 在有液體媒液存在的情況下進行剪切時會具有界面活性之疏水性改質的親水性粒狀材料。

本發明的另一特徵是，其提供一種含有水溶性聚氧化乙烯聚合物的漿體之製法。此方法之步驟包括：(a) 在可以使粒狀材料有效地產生界面活性之條件下剪切一混合物，混合物中含有對於聚氧化乙烯聚合物而言，至少實質上為非溶劑之水溶性有機液體媒液，以及一疏水性改質之親水性粒狀材料；(b) 使聚氧化乙烯聚合物與混合物化合。

發明詳述

本發明聚氧化乙烯聚合物是環氧乙烷之聚合物，其具

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (5)

備水溶性。環氧化乙烷之聚合物的例子包括環氧化乙烷與一個或更多的可聚合烯烴氧化物共聚單體所形成之均聚物及共聚物。適用於本發明之粒狀共聚單體並無特殊限制，其中可含有烴類取代基，例如烷基、環烷基、芳基、烯烴及支鏈烷基。然而，共聚單體（例如1,2-氧化丙烯）不得使用過量以免聚氧化乙烯不溶於水中。典型的烯烴氧化物共聚單體包括：1,2-環氧化丙烷、2,3-環氧化丁烷、1,2-環氧化丁烷、氧化苯乙烯、2,3-環氧化己烷、1,2-環氧化辛烷、氧化丁二烯、氧化環己烯、表氯醇，等等。文獻上關於環氧化乙烷之聚合物的製法已有很完備的記載，例如，授予 Helmut 等人的 U.S. Patent No. 2,969,403；授予 Bailey 等人的 3,037,943；授予 Bailey 等人的 3,167,519；授予 Geoke 等人的 4,193,892；以及授予 Geoke 等人的 4,267,309。

聚氧化乙烯聚合物之平均分子量較好是在約 100,000 g/gmol 以上，而以介於 100,000-10,000,000 g/gmol 之間更佳。聚合物之平均粒徑並無特殊限制，但以介於大約 0.01-1000 μm 之間較佳，而以介於大約 50-250 μm 之間更佳。

本發明漿體中聚氧化乙烯聚合物的濃度可以在很廣的範圍內變動，其濃度相對於漿體總重量基底，最低可以低到大約 5重量%，甚至更低。然而，在如此低的濃度下，由於漿體之稀釋特性需要較大的儲存容量，因此其穩定性通常都很差。另一方面，聚合物之濃度也可以高達 99重量%。含聚合物的低濃度漿體之流變性與液體類似，而含聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (6)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

合物的高濃度漿體之流變性則與流動性粉末類似。聚合物之濃度相對於漿體之總重量基底，以介於大約 10重量% - 99重量% 之間較佳，而介於大約 10重量% - 50重量% 之間更佳，最佳的是介於大約 30重量% - 45重量% 之間。

本發明聚氧化乙烯聚合物之來源很多，例如，POLYOX WATER SOLUBLE RESINS(Union Carbide Chemicals and Plastics Company Inc., Danbury, Ct)；PEO RESINS(Sumitomo Seika, Osaka, Japan)；以及ALKOX RESINS 聚合物(Meisei Chemical Works, Ltd., Kyoto, Japan)。

本發明之媒液包含任何水溶混性的有機液體或液體混合物，其對於聚氧化乙烯聚合物而言，至少在室溫下實質上為非溶劑，亦即其可以使聚合物產生些許的膨潤現象。本發明所使用之媒液可以由含有碳、氫、及氧原子之化合物組成，所謂氧原子之型態可能為醇類羥基氧(-OH)，和／或脂族醚基氧(-O-)。在本文中，所謂“醇類羥基氧”代表與一非環脂族或環脂族碳原子單鍵鍵結的羥基之型態的氧。當粒狀材料在有液體媒液存在的情況下進行剪切時，其中的媒液最好是能夠使粒狀材料產生界面活性者。

√ 適用於本發明之較佳媒液包括：烷基二醇，例如，丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、乙二醇、二甘醇、二縮三乙二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,2-辛二醇、聚丙二醇、等等。烷基二醇與其他微量（例如相對於漿體總重量基底，介於大約 1-10重量% 之間）聚羥基化合

五、發明說明 (7)

物之混合物也不錯，這些聚羥基化合物的例子包括：甘油、聚丙二醇、液態及固態的丙二醇、1,2,3,4,5,6-己六醇、赤藻糖醇(erythritol)、1,2,3,4-丁四醇、異戊四醇、乙二醇碳酸酯、及氯乙醇。漿體中液體媒液之濃度相對於漿體總重量基底，以介於大約 30-90重量% 之間較佳。

本發明較佳的特徵在於液體媒液對於聚氧化乙烯聚合物具有輕微的親和性，而親和性的程度又不會將聚合物溶解掉。因此，液體媒液可能會使得漿體中的聚合物發生些許的膨潤現象。經發現甘油對於聚氧化乙烯聚合物具有某種程度的親和性，因此以其做為本發明液體媒液之成分是很不錯的。在本發明之此一特徵中，如果甘油中含有少量的液體媒液，而且液體媒液中主要是含有例如丙二醇之類的烷基二醇的話，是最佳的。一般而言，如果液體媒液是由丙二醇與甘油組成時，其中甘油對丙二醇之重量比以介於大約 0.01 : 1-0.5 : 1之間較佳，而以介於大約 0.01 : 1-0.2 : 1之間更佳，又以介於大約 0.05 : 1-0.15 : 1之間最佳。此外，如果液體媒液是由丙二醇與甘油組成時，相對於漿體總重量基底，在漿體組成物中最好是含有大約 2-10重量% 的甘油及大約 30-80重量% 的丙二醇。組成本發明液體媒液之化合物是所屬技術之專業人員相當熟悉且在市面上可以買到者。

本發明之粒狀材料是由任何至少已部份改質成疏水性之親水性粒子組成，當其在有液體媒液存在的情況下進行剪切時會具有界面活性。不像任何粒狀理論所局限的一樣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (8)

一般相信，當使用本發明之粒狀材料進行剪切時，在液體媒液中會逐漸顯現疏水性及親水性表面，因此即表現出其界面活性。這通常都會使得本發明液體具備不平常的流變性，我們相信這是使得本發明具備令人滿意的穩定性、可溶解性、澆注性及泵抽性之原因。

當粒狀材料與液體媒液在進行剪切時，若粒狀材料可以促進起泡的話是比較好的，一般相信，起泡作用是由於混合環境中空氣（或其他氣體）的存在以及界面活性所產生的。一般相信，在漿體中如果有氣體（亦即微泡）的存在，將會使漿體具備收縮性，其對於本發明漿體組成物流變性的增強之貢獻相當驚人。因此，本發明較佳的特徵是在漿體中含有氣泡，而又以空氣泡為最佳。

除了以上所述之性質外，粒狀材料最好是能與漿體相容，並且與聚合物不發生反應。最好只要少量的粒狀材料即可使液體媒液稠化程度大為提高和／或被覆聚合物以防止聚合物在經歷一段長時間之後（例如儲存和運輸）發生分層現象。因此，粒狀材料最好同時也是一種增稠劑。

本發明所使用的粒狀材料較好是由不溶於液體媒液之材料組成，若由至少一粒狀材料或類金屬氧化物粉末，例如矽、氧化鋁、高鋁水化合物或粘土，藉助其與疏水性的含矽化合物（尤指有機矽化合物）之反應改質後所組成者更佳。可用以處理粒狀材料的親水性基質之典型的有機矽化合物包括：含有大約 1-3 個烷基、芳基、烷芳基或芳烷基烴基（依次在每一基中具有大約 1-8 個碳原子及在每一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (9)

基中至多含大約 3個鹵素原子) 之矽烷基、矽烷或矽氧烷化合物。適合做為本發明粒狀材料之例子包括：三甲基矽烷基改質之二氧化矽、三甲基矽烷氧(trimethylsiloxy)改質之二氧化矽、三甲基矽烷氧基(trimethylsiloxy)改質之二氧化矽、及二甲基二氯矽烷改質之二氧化矽。適用的粒狀材料也包括授予 Tully 等人之 U.S. Patent No. 3,592,679 及授予 Tully 之 U.S. Patent No. 4,102,703 中所述之粒狀材料。其中較佳的粒狀材料為二甲基二氯矽烷改質之發煙二氧化矽。

以有機矽化合物處理親水性材料之方法已為大家熟知。此外，適合做為本發明粒狀材料使用之疏水性改質的親水性材料在市面上也很容易買到。例如 Sipernet D-17 (Degussa Company of Teterboro, New Jersey) 為一種二甲基二氯矽烷改質之二氧化矽材料。Aerosil R972及R812 (Degussa Company) 則為其他疏水性改質的矽石。此外，Cabot Corporation (Tuscola, Illinois) 則銷售各種不同的處理過之矽石產物，例如，Cab-O-Sil TS-530、Cab-O-Sil TS-610 及 Cab-O-Sil TS-720 等已處理過之發煙矽石，另外，Solem Industries (Norcross, Georgia) 則銷售一種矽烷處理過之氫氧化鋁(alumina trihydrate)及疏水性改質的氧化鎂。

若以疏水性改質的矽石做為粒狀材料使用時，則粒狀材料之用量相對於漿體總重基底，以介於大約 0.1-10重量% 之間較佳，而以介於大約 0.2-5重量% 之間更佳，又以介

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (10)

於大約 0.5-2.0重量% 之間最佳。此外，根據本發明，不論是發煙或沉澱的疏水性改質的矽石都是不錯的，而疏水性改質的發煙矽石更佳。

本發明漿體組成物中也可以含有額外成分，例如除生物劑(biocides)、其他聚合物(可溶或不可溶於液體媒液中均可)、染料或著色劑、及香料。經驗顯示，由於本發明漿體組成物在粒狀材料進行剪切時，會發生起泡現象，因此在漿體中最好能加入一些防沫劑。各類的防沫劑，例如矽酮基、醇基、及乙二醇基防沫劑都是大家熟知並且可以在市面上買到的。

一般而言，本發明漿體組成物中所使用的防沫劑之濃度相對於漿體總重基底，以介於大約 5-5000ppm之間較佳，而若介於大約 10-1000ppm之間則更佳。

高降伏應力是本發明漿體的特性之一，我們認為其可以使得漿體具備穩定性。出乎意料的是高剪力稀釋作用同時也是本發明漿體特性之一，事實上不管漿體原來是否具備高降伏應力，我們相信漿體中澆注性及泵抽性之增強都可以使其具備高降伏應力。因此，高濃度的聚合物，例如相對於漿體總重基底 35重量% 甚至更高之濃度都可以使用，而且仍能保留其良好的澆注性及泵抽性。

如果在液體媒液中以能夠使粒狀材料有效產生界面活性的條件之下對液體媒液與粒狀材料之混合物進行剪切後，再使聚氧化乙烯聚合物與混合物混合，則製成的本發明漿體組成物是相當不錯的。聚氧化乙烯聚合物無論在剪切

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝...
訂...
線...
一

五、發明說明 (11)

階段之前、同時、或之後加入混合物中均可。例如，聚合物與混合物混合之方式包括：可以將聚合物添加到混合物中，也可以將混合物添加到聚合物中。

一般而言，剪切所需之技術與裝置是所屬技術領域中一般人所熟知者。例如，可使用 Greerco Homomixer (Greerco Corp., Hudson, New Hampshire) 剪切混合物。然而，剪切作用必須足以將粒狀材料之粒子粉碎以使其具備疏水性及親水性表面。

在製備漿體的過程中，為了防止聚合物融合，最好使本發明聚氧化乙烯聚合物維持在 40°C 左右或更低的溫度。如果在將液體媒液和粒狀材料的混合物與聚氧化乙烯聚合物混合之前先進行剪切，則剪切階段的溫度將超過 40°C。因此，在聚合物加入之前混合物的溫度應先降低到低於 40°C 左右。如果聚合物是在進行剪切之前先與混合物混合，則在剪切階段中最好能維持低於 40°C 左右之溫度。如所屬技術領域所熟知的，完成剪切所需之時間是依剪切過程中所獲致的溫度而定。

根據本發明，在剪切階段中的有效條件包括提供一足以粉碎粒子之能量水平以使其顯現出疏水性及親水性表面。此外，有效條件還包括足以產生分散性良好的穩定漿體之時間與溫度。本文中所謂穩定漿體代表至少能維持分散狀態（亦即不發生沉降）至少一星期以上（以至少一個月以上較佳，而至少六個月以上則更佳）之漿體。此外，剪切最好是在非真空條件下進行以便能夠將氣體（例如空氣

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (12)

或氮氣) 導入漿體中。

本發明漿體組成物可應用在任何極需聚氧化乙烯聚合物之水溶液的場合。本發明漿體組成物典型的應用場合包括：紙漿細纖維滯留、廢水處理、凝聚、潤滑劑、螢光管製造、米紙製造、粘著劑、化粧品及衛浴用品、牙齒粘著劑、鑿岩、地下煤礦開採、導管潤滑劑、及消防品組成物。

以下各例子只做說明用，而且對下述申請專利範圍中之範疇也沒有任何限制。

例

在以下各例子中使用三種方法製備本發明漿體。

方法 A：

在一高剪力 Cowles Dissolver 中將所有液體及固體成分剪切在一起。溫度不得超過 40°C，否則聚合物粒子將會融合在一起而降低其穩定性，在極端的情況下甚至會發生膠凝化。

方法 B：

首先在一高剪力 Waring Blender 中將所有液體與粒狀材料剪切在一起，接著以增量方式加入聚合物，以短時間（數秒鐘）的高剪力潤濕聚合物。聚合物潤濕之後，繼續剪切大約 2分鐘或直到漿體已經具備令人滿意的稠度為止，定時檢查溫度以確保其不超過 40°C。

方法 C：

在一高剪力 Waring Blender 中將所有液體及粒狀材料剪切在一起。混合物冷卻到 40°C 以下，然後將大約 1/3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (13)

的聚合物加入摻合器中。最後將所得之材料轉移到一低剪力 Hobart bowl 中，接著，再加入剩下的 2／3 聚合物。

各例中所使用的材料如下：

聚合物 1 - 分子量約 8×10^6 g/gmol 的聚氧化乙烯均聚物；商品名為 POLYOX WSR FRA(Union Carbide Chemicals and Plastics Company Inc., Danbury, CT.)

聚合物 2 - 分子量約 4×10^6 g/gmol 的聚氧化乙烯均聚物；商品名為 POLYOX WSR 301(Union Carbide Chemicals and Plastics Company Inc., Danbury, CT.)

聚合物 3 - 分子量約 0.4×10^6 g/gmol 的聚氧化乙烯均聚物；商品名為 POLYOX WSR N-3000(Union Carbide Chemicals and Plastics Company Inc., Danbury, CT.)

聚合物 4 - 一種非離子多糖聚合物；商品名為 Guar Gum (Aldrich Chemical, Inc., Milwaukee, WI.)

聚合物 5 - 分子量約 1×10^6 g/gmol 的部份乙醯化之雜多糖；商品名為 Xanthan Gum(Kelco Division of Merck and Co., Inc., San Diego, CA.)

聚合物 6 - 一種超高分子量的非離子聚丙烯醯胺聚合物；商品名為 Percol 333(Allied Colloids Inc., Suffolk, VA.)

聚合物 7 - 一種超高分子量的陰離子聚丙烯醯胺聚合物；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (14)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

商品名為 Percoll 336 (Allied Colloids Inc.,
Suffolk, VA.)

聚合物 8 - 使用 Brookfield LVF 粘度計，以 3 號迴轉桿在 30 rpm 下測得其 1 重量 % 溶液之粘度為 1000-2500 cp 之陽離子羥乙基纖維素聚合物；商品名為 Polymer JR 30M (Union Carbide Chemicals and Plastics Company Inc., Danbury, CT.)

聚合物 9 - 使用 Brookfield LVF 粘度計，以 4 號迴轉桿在 60 rpm 下測得其 1 重量 % 溶液之粘度為 4800-6000 cp 之羥乙基纖維素聚合物；商品名為 HEC QP 4400 (Union Carbide Chemicals and Plastics Company Inc., Danbury, CT.)

粒狀物 1 - 疏水性發煙矽石；商品名為 Cab-O-Sil TS-720 (Cabot Corporation, Tuscola, Illinois.)

粒狀物 2 - 親水性發煙矽石；商品名為 Cab-O-Sil HS-5 (Cabot Corporation, Tuscola, Illinois.)

粒狀物 3 - 疏水性發煙矽石；商品名為 Spernet D-17 (DeGussa Corp., Teterboro, New Jersey.)

防沫劑 - 填充矽石的矽酮油防沫劑；商品名為 SAG 30 antifoam (Union Carbide Chemicals and Plastics Company Inc., Danbury, CT.)

為評估漿體之穩定性、澆注性及泵抽性，使用具有 He lipath Stand 及 T-Bar Spindle B 或 C (本文稱為 "RVT-B"，"RVT-C"，"RVF-B" 或 "RVF-C") 之 Brookfield RVT 或 RVF

五、發明說明 (15)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

粘度計在不同的 rpm 下測量刻度盤之讀數。泵抽性及澆注性對應的是高度假塑性。在各例子中，假塑性由在某一範圍的 rpm 內可以讀到甚為穩定的刻度盤讀數得到證明，穩定性對應的是高降伏應力，可以在低 rpm 條件下（例如大約 10 rpm 或更低），隨著時間用肉眼讀出其刻度盤讀數大約在 30 以上而得到證明。刻度盤讀數若高於 75 左右即代表超高粘度。T-Bar Spindle "B" 橫棒長度為 36.4 mm。T-Bar Spindle "C" 橫棒長度為 27.1 mm。

例 1

在一 Waring Blender 中將甘油、丙二醇、粒狀材料及防沫劑混合 15 分鐘製成漿體。最終溫度為 45°C。混合物冷卻到 38°C 之後加入大約 1/3 聚合物。將混合物剪切 1 分鐘使其輕微稠化。此時溫度為 39.5°C。接著將剩下的 2/3 聚合物加入混合物中，然後將 Waring Blender 中的混合物移到 Hobart bowl 混合器中以中等速度混合 10 分鐘（亦即方法 C）。

漿體之組成如下：

重量 %

聚合物 1	36.0
甘油	3.0
丙二醇	60.0
粒狀材料 1	0.50
防沫劑, ppm	0.05

裝訂線

五、發明說明 (16)

以 RVT-C 測得之流變性數據如下：

RPM	刻度盤讀數
2.0	45±15
4.0	52±14
10.0	50±12

漿體中甘油／丙二醇之比為 0.05：1，在室溫下超過 53天後仍保持沉降狀態。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

例 2

如例 1所述方法製備漿體。漿體之組成如下：

	重量%
聚合物 1	36.0
甘油	9.5
丙二醇	54.0
粒狀材料 1	0.5
防沫劑，ppm	0.05

裝
訂
線

以 RVT-B 測得之流變性數據如下：

RPM	刻度盤讀數
2.0	49±12
4.0	52±10
10.0	55±8

五、發明說明 (17)

漿體中甘油／丙二醇之比值為 0.15，超過 3週以上
仍很穩定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝...
訂...
線...

例 3

將所有液體成分與聚合物混合在一起之後在一高剪力
Cowles Dissolver 中剪切 20分鐘製備漿
體（亦即方法 A）。最終溫度為 38.5°C。

漿體之組成如下：

	重量 %
聚合物 1	36.0
甘油	6.0
丙二醇	57.0
粒狀材料 1	0.95
防沫劑，ppm	0.05

以 RVT-C 測得之流變性數據如下：

RPM	刻度盤讀數
0.5	39±4
1.0	35±5
2.5	33±8
5.0	29±7
10.0	35±5

此漿體中甘油／丙二醇之比值為 0.1，並且在室溫下
抗沉降時間可以超過 1個月。流變學數據證實在剪切時有

五、發明說明 (18)

高降伏應力的存在。此種行為可以產生良好的抗沉降性，同時使其具備泵抽性及澆注性。此數據同時也證實本發明漿體可以利用將粒狀材料與所有液體及聚合物一起剪切之方法製成。

例 4

製備甘油／丙二醇之比值為 0.1 之漿體。除了使用聚合物 2 之外，其他組成與例 3 相同。例 4 中製備漿體之方法與例 1 所述者相同。

以 RVF-B 測得的流變學數據如下：

RPM	刻度盤讀數
2.0	33±6
4.0	40±6
10.0	46±10

漿體在超過 3 週以上仍很穩定。

例 5

利用方法 C 以聚合物 3 製備漿體。其組成如下：

重量 %	
聚合物 1	36.0
甘油	6.0
丙二醇	57.5
粒狀材料 1	0.5
防沫劑, ppm	0.05

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

五、發明說明 (19)

以 RVF-B 測得的流變學數據如下：

RPM	刻度盤讀數
2.0	30±5
4.0	36±7
10.0	45±9

例 6

用與例 1 相同之組成物製備漿體。將粒狀材料與所有液體成分（但不包括聚合物）一起剪切製備漿體。上述工作在 3 分鐘內完成，最終溫度為 35.5°C。接著以增量方式加入聚合物部份，每次剪切混合物約 15 分鐘，或直到混合物變得均勻為止（亦即方法 B）。完成六次增量式聚合物的添加之後，即製成漿體。此漿體之穩定期約為 28 天。

例 6 證實了本發明漿體可以先剪切液體媒液與粒狀材料之後，隨後再以增量方式加入聚合物。

例 7

剪切粒狀材料與液體媒液之混合物（丙二醇／甘油 = 1 : 1）以測定粒狀材料之界面活性。在剪切粒狀材料 1 之後可以看到有起泡現象。這一點告訴我們對丙二醇／甘油混合物進行高剪切時，粒狀材料 1 具有界面活性。反之，若使用粒狀材料 2 進行相同實驗則看不到起泡現象。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (20)

例 8

使用方法 A 製備具有下述組成之兩種漿體。一種是使用粒狀材料 1 製成，另一種則用粒狀材料 2 製成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

重量 %

聚合物 1	36.0
丙二醇	63.0
粒狀材料 1	1.0
防沫劑, ppm	0.0005

以 RVT-B 測得之流變學數據如下：

疏水性矽石粒狀材料 1 親水性矽石粒狀材料 2

RPM	刻度盤讀數	+/-	RPM	刻度盤讀數	+/-
0.5	44	2	0.5	7	0.5
1.0	52	5	1.0	11	1
2.5	50	10	2.5	15	2
5.0	52	7	5.0	24	2
10.0	75	10	10.0	33	2

可以看出疏水性矽石比親水性矽石可以獲得高出很多的剪切應力數據（亦即刻度盤讀數）。高剪力應力數據（特別是在低剪切下，亦即低 rpm 下）代表著比較穩定的漿體。

五、發明說明 (2)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

例 9

將丙二醇與 0.5重量% 粒狀材料1 搖動混在一起。沒有看到起泡現象。分散液呈混濁狀態。

例 10

將甘油與丙二醇混合製成甘油／丙二醇之比為 0.05 : 1 之混合物，然後加入 0.5重量% 粒狀材料1。懸浮液呈混濁狀態，即使以顯微鏡檢查也看不到泡沫。

例 11

例 10之懸浮液在一 Waring Blender (高剪力) 中以 1 分鐘增量方式剪切 3分鐘，在 1分鐘後即可看到有穩定的微泡出現。用肉眼即可輕易看到。但是在液體體外卻沒有看到泡沫的堆疊。

從例 9-11中，理論上疏水性矽石與液體媒液都是相容的，但是直到高剪力將粒子粉碎之前都沒有具備界面活性。粒子需具備類似界面活性劑之特性，因此粒子部份在進行表面處理之前已經具備疏水性，而新形成的表面部份則為親水性。

當添加聚合物粒子而形成漿體時，可以明顯看出微泡（很明顯地是由於具界面活性的矽石部份對液體媒液發生起泡作用而形成）會被捕獲到分散聚合物粒子的間隙內。如此則分散相的有效體積部份可以大為增加（亦即除了被分散微泡所佔據的體積之外，被聚氧化乙烯粒子所佔據的

五、發明說明 (22)

體積)。因此，本發明漿體的極端且不平常的假塑性很明顯的可以使得分散相部份成為可壓縮性流體(亦即空氣)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

例 12

例 12 證實了疏水性的沉澱矽石之有效性。除了用粒狀材料 3 取代粒狀材料 1 之外，製備與例 3 相同組成之漿體。經 4 天之後檢查漿體之穩定性，證實是穩定的。我們相信漿體的穩定期至少可達 3-4 星期。

裝
訂
線

例 13

例 13 證實古阿膠 (guar gum) 並無法取代聚氧化乙烯。除了用聚合物 1 取代聚合物 4 之外，使用方法 B 製備與例 1 相同組成之漿體。製得的分散液穩定性最低，在不到 1 天之內即發生分離。

例 14

例 14 證實黃酸樹膠 (xathan gum) 也無法取代聚氧化乙烯。除了用聚合物 1 取代聚合物 5 之外，使用方法 B 製備與例 1 相同組成之漿體。製得的分散液穩定性最低，在不到 1 天之內即發生分離。

例 15

例 15 證實超高分子量的非離子聚丙烯醯胺也無法取代

五、發明說明 (23)

聚氯化乙稀。除了用聚合物1取代聚合物6之外，使用方法B製備與例3相同組成並且其中甘油／丙二醇之比值為0.1之漿體。製得的分散液具備澆注性並且為粒狀。其穩定性可保持1天，但是經5天之後即會有一液層分離到上層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線

例16

例16證實一超高分子量的陰離子聚丙烯醯胺也無法取代聚氯化乙稀。除了用聚合物1取代聚合物7之外，使用方法B製備與例3相同組成並且其中甘油／丙二醇之比為0.1:1之漿體。最終製得的並不是分散而是一非常粘稠的粘彈性液體，這一點說明了聚合物可以溶在液體媒液中。

例17

例17證實陽離子羥乙基纖維素也無法取代聚氯化乙稀。除了用聚合物1取代聚合物8之外，製備與例3相同組成並且其中甘油／丙二醇之比為0.1:1之漿體。最終製得的物質為潮濕固體。

例18

例18證實羥乙基纖維素聚合物也無法取代聚氯化乙稀。使用方法B製備其中甘油／丙二醇之比為0.1:1並且組成如下之漿體：

五、發明說明 (24)

重量 %

聚合物 1	15.0
甘油	7.75
丙二醇	76.70
粒狀材料 1	0.5
防沫劑, ppm	0.05

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

最終製得的物質在室溫下為固體，因此無法做為漿體使用。

例 19

本例是要證實在真空及非真空條件下配製成的漿體之效果。利用下述方法製備具備如下組成之兩種漿體（批次 1 和批次 2）：將聚合物與丙二醇混合，然後加入粒狀材料，在一高剪力混合器中剪切此混合物 10 分鐘之後，將聚合物加入混合物中，攪拌 5 分鐘，然後剪切漿體 3 分鐘。

重量 %

聚合物 1	36.0
甘油	5.7
丙二醇	57.3
粒狀材料 1	1.0
防沫劑, ppm	0.05

批次 1 是在大氣條件下使用空氣配製。批次 2 是在真

裝...訂...線...

206250

A 6
B 6

五、發明說明 (25)

空下配製。

批次1的密度為1.048 kg/l，批次2的密度為1.116kg/l，經計算在批次1中空氣濃度大約為6體積%。批次1抗沉降時間超過1個月，批次2經大約2天之後即不穩定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝...訂...線...

206250

A5

B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：

水溶性聚合物之漿體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

本發明所提供的是一種含有其中包含水溶混性的有機液體媒液及疏水性改質的親水性漿體粒狀材料之水溶性聚氧化乙烯聚合物的漿體組成物。在剪切之後，粒狀材料即會具備界面活性，因為可將高粘性與假塑性特性賦予漿體，故而製得的漿體具備穩定性、澆注性及泵抽性。

英文發明摘要(發明之名稱："Slurries of Water-Soluble Polymers")

Slurry compositions containing water-soluble poly(ethylene oxide) polymers are provided which contain a water-miscible, organic, liquid vehicle, and a hydrophobically-modified, hydrophilic, particulate material. Upon shearing, the particulate material exhibits surface active properties and can impart high viscosity and pseudoplastic characteristics to the slurry, thereby making the slurry stable, pourable and pumpable.

附註：本案已向



國(地區)申請專利，申請日期：99.1.17，審查號：7-799,170

A7

B7

C7

D7

修正

補充

六、申請專利範圍

第 80110183 號「水溶性聚合物之漿體」專利案（82年4月修正）

1. 一種漿體組成物，包括：

- (a) 至少約 5 重量% 的一粒狀、水溶性之聚氯化乙烯聚合物，粒子大小為 $0.01 \sim 1000 \mu\text{m}$ ；
- (b) 約 30 ~ 90 重量% 的一水互溶性之有機液體媒液，其對聚合物而言係至少實質上為非溶劑；及
- (c) 約 0.1 ~ 10 重量% 的一疏水性改質之親水性粒狀砂石，其在有機液體媒液存在下受剪切時具備界面活性。

2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中粒狀砂石之含量是使得漿體在受剪切時可以有效促進起泡之含量。

3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中粒狀砂石是由先與一疏水性含矽化合物反應至少具備部份疏水性的砂石組成。

4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其包括約 0.2 ~ 5 重量% 的粒狀砂石。

5. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中的液體媒液包括丙二醇與甘油之混合物。

6. 一種製備如申請專利範圍第 1 項之組成物的方法，包括：

- (a) 在能夠有效使得粒狀砂石之疏水性及親水性表面曝露於液體媒液中及顯現界面活性之條件下剪切一含有水互溶性有機液體媒液之與一疏水性改質的親水性粒狀

A7

B7

C7

D7

206250

六、申請專利範圍

砂石之混合物，該液體媒液對於聚氧化乙烯聚合物而言至少實質上為一非溶劑；

(b)使聚氧化乙烯聚合物與該混合物混合。

7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中聚氧化乙烯聚合物是在步驟(a)之前即先添加到混合物中，而其有效條件還包括溫度不得超過約40℃。

8. 如申請專利範圍第6項之方法，其中聚氧化乙烯聚合物是在步驟(a)之後才先添加到混合物中，而其有效條件還包括溫度不得超過約40℃。

9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中混合物在加入聚氧化乙烯聚合物之前即先冷卻到約40℃以下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝訂線