



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101094870 B

(45) 授权公告日 2011. 04. 20

(21) 申请号 200580045469. 6

(22) 申请日 2005. 11. 30

(30) 优先权数据

102004063791. 1 2004. 12. 30 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 06. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/012759 2005. 11. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02006/072294 DE 2006. 07. 13

(73) 专利权人 亚什兰许可和知识产权有限公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 S·贝尔曼 N·施泰纳

J·伊斯贝纳 C·伯凯罗

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.

C08F 2/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1479762 A, 2004. 03. 03, 权利要求书, 说明书 3 - 5 页.

CN 1226564 A, 1999. 08. 25, 全文.

CN 1084859 A, 1994. 04. 06, 全文.

审查员 田野

权利要求书 3 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

阳离子型聚合物分散体、其制备方法及其用途

(57) 摘要

本发明涉及水包水的聚合物分散体, 其包含具有不高于 60 重量% 的阳离子单体成分的聚合物 A 和至少一种聚合物分散剂 B, 所述聚合物分散剂 B 基于平均分子量介于 75, 000 至 350, 000g/mol 之间的阳离子化的二烷基氨基烷基 (甲基) 丙烯酰胺。本发明还涉及所述分散体的制备方法及其用途。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的水包水的聚合物分散体，其特征在于所述分散体包含 40-90 重量%比例的水。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的水包水的聚合物分散体，其特征在于相对于总的分散体，所述分散体包含各自含量为 0.1-3 重量%的水溶性盐和 / 或水溶性酸，并且如果存在酸和盐，存在的总量不超过 5 重量%。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的水包水的聚合物分散体，其特征在于所述分散体包含不高于 30 重量%的水溶性多官能团醇和 / 或它们与脂肪胺的反应产物。

14. 根据权利要求 1 或 2 所述的水包水的聚合物分散体，其特征在于所述分散体在稀释以形成 5%的水溶液后具有 3-4 的 pH 值。

15. 根据权利要求 1-14 所述的水包水的聚合物分散体的制备方法，其由阳离子聚合物 A 和至少一种聚合物阳离子分散剂 B 制备，其特征在于，在聚合反应器中，

- 结合由下述组分合成的平均分子量 M_w 为 75,000 至 350,000g/mol 的聚合物阳离子分散剂 B 的水溶液：

b1) 30-100 重量%的阳离子化的二烷基氨基烷基（甲基）丙烯酰胺和 / 或阳离子化的 N- 烷基（甲基）丙烯酰胺或 N, N- 二烷基（甲基）丙烯酰胺，和

b2) 0-70 重量%的非离子单体，和

- 如下的单体混合物：

a1) 1-60 重量%的阳离子化的二烷基氨基烷基（甲基）丙烯酸酯和 / 或二烷基氨基烷基（甲基）丙烯酰胺，和

a2) 40-99 重量%的非离子单体，

- 在加入自由基引发剂下，进行所述单体混合物的自由基聚合。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于以 20-80 重量%的水溶液的形式使用所述聚合物分散剂 B。

17. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法，其特征在于所述待聚合的单体以 5-60 重量%的含量存在于所述单体和分散剂水溶液的总混合物中。

18. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法，其特征在于最初只引入一部分所述待聚合的单体，其余在自由基聚合反应过程期间以计量的部分或者以连续的进料加入。

19. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法，其特征在于最初只引入一部分所述待聚合的单体和所述分散剂水溶液，其余在自由基聚合反应过程期间以计量的部分或者以连续的进料加入。

20. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法，其特征在于在 0-120°C 之间的温度下，使用氧化还原和 / 或偶氮引发剂进行所述自由基聚合。

21. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法，其特征在于在聚合的整个过程期间连续加入用于自由基聚合的引发剂系统。

22. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法，其特征在于在自由基聚合之前、期间或之后加入酸。

23. 根据权利要求 1-14 所述的水包水的聚合物分散体的用途，其在固体沉淀中，在原材料的回收中作为絮凝剂；或者在包含油和 / 或脂肪的含水混合物的分离中作为破乳剂。

24. 根据权利要求 23 所述的用途，其中，所述固体沉淀涉及水和过程水处理或废水净化。

25. 根据权利要求 23 所述的用途，其中，所述原材料是煤、铝或石油。

26. 根据权利要求 1-14 所述的水包水的聚合物分散体的用途，其在造纸中作为保留剂和脱水剂。

27. 根据权利要求 1-14 所述的水包水的聚合物分散体的用途，其作为增稠剂。

28. 根据权利要求 1-14 所述的水包水的聚合物分散体的用途，其任选地与其它生物活性物质一起，在植物检疫剂中作为添加剂。

29. 根据权利要求 1-14 所述的水包水的聚合物分散体的用途，其在抗腐蚀剂中作为添加剂。

阳离子型聚合物分散体、其制备方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及阳离子型水包水的聚合物分散体，其包含阳离子单体含量不高于 60 重量%的细分散的水溶性的或水可溶胀的聚合物 A，和包含阳离子聚合物分散剂 B 的连续水相，本发明涉及所述聚合物分散剂的制备方法及其用途，例如在造纸或固体沉淀中作为絮凝助剂。

背景技术

[0002] 在下文中，缩写“(甲基)丙烯(酸)”表示丙烯(酸)和甲基丙烯(酸)；例如(甲基)丙烯酰胺指丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0003] 在现有技术中已经重复描述了水包水的聚合物分散体及其制备方法。一般，通过混合在水溶液中的低分子量聚合物分散剂，和阳离子单体组分，并且随后对其聚合来制备所述分散体。本质上力求的是在其制备期间避免流变学问题并且获得容易处理的水包水的分散体。

[0004] WO 98/14405 教导了阳离子型水包水的分散体，其中在聚合期间只存在改变分子结构顺序的(cosmotropic)和离液序列高的或者阴离子有机盐可能降低所得水包水的分散体的粘度。举例来说，使用在高分子量聚合物部分中具有 20 和 83%之间的阳离子单体含量和具有平均分子量介于 180,000 和 1,500,000 之间的聚合物分散剂的分散体。尽管上述加入了盐，但是可能与阳离子单体含量无关地，在盐含量的很小偏差或者阳离子单体组分很小变化的情况下可能发生意外巨大的不可控制的粘度增加。

[0005] WO 98/31748 描述了阳离子型水包水的分散体，其包含 2-3 重量%的基于二胺和环氧氯丙烷的缩合产物的低分子量聚合物胺作为聚合物分散剂。假定在聚合分散的单体溶液之前在制备期间加入至少 10 重量%的水溶性无机盐和有机酸下，该分散体是稳定的，并且尽管相对较高比例的分散的聚合物，但仍是可倾倒的。如此高含量的盐对于水包水的分散体的许多目的应用是不可接受的。

[0006] WO 98/31749 不同于 WO 98/31748，在于在聚合期间还使用多羟基化合物例如聚乙二醇。另外，举例来说，使用聚-DADMAC 和聚二氰基二酰胺作为聚合物分散剂。所得的水包水的分散体，任选地还包括盐，是可倾倒的并且在储存时不会表现出任何不可逆的团聚。但是当进一步稀释时，必须将它们稀释至特定的水平以上，因为否则稀释导致与未稀释的水包水的分散体相比，Brookfield 粘度不理想的高度增加。但是，这在使用水包水的分散体时是不利的。

[0007] 为了降低在聚合期间发生的粘度峰，EP-A-0630909 建议了一种聚合方法，其中最初向水溶液中引入水包水的分散体的分散剂聚合物并且随着时间分配待聚合的一部分单体。除了这些措施，对于粘度控制仍需要加入含量至少 15 重量%的多价阴离子盐。除了降低所得水包水的分散体的粘度之外，还加入其它的盐。同样在此情况下，归因于高含量的盐不能在所有目的应用中无问题地使用水包水的分散体。

[0008] 从 EP 262 945 A2 中已知由两种不同的聚合物组分组成的阳离子絮凝剂及其制备

方法。并非通过混合聚合物组分，在低分子量阳离子聚合物组分（混凝剂）的存在下通过聚合阳离子单体来获得高分子量阳离子聚合物组分（絮凝剂）来形成所述絮凝剂。混凝剂具有小于 1 百万 g/mol 的平均分子量 M_w 。在聚合反应期间，在刚引入的聚合物上可以进行接枝反应。归因于与基于丙烯酸酯单体的絮凝剂的不相容性，优选使用如下的混凝剂聚合物：烯丙基单体的聚合物，特别是聚-DADMAC 和胺-环氧氯丙烷聚合物。混凝剂与高分子量聚电解质组分的比例规定为 10 : 1-1 : 2，优选 5 : 1-1 : 1.5，即在优选的实施方式中，混凝剂在聚合物混合物中的比例为 83-40 重量%。在聚合溶剂制备期间高比例的混凝剂比例引起粘度问题。所公开的絮凝剂的性质在快速和有效性方面不能满足工业上絮凝过程的要求。

[0009] DE 100 61 483 A1 教导了一种水包水的分散体的制备方法，在该方法中通过加入少量的盐和酸实现了具有长储存寿命的分散体质量。在该申请文件中没有提供关于制备期间流变学问题的信息。

[0010] 在水包水的分散体的制备期间，作为聚合批料增稠的结果，在搅拌器处不断出现转矩 (torque) 的巨大增加，它不再由聚合反应器的搅拌器控制。经常地，仅在冷却聚合批料后观察到转矩的增加。这些聚合批料不再是可用的并且必须丢弃。现有技术没有教导在无盐或低盐聚合物分散体下对这种流变学问题的任何解决方法。

[0011] 另外，在延长的储存期间，尤其是在极端条件例如 25°C 以上并且不高于 50°C 的温度下，从现有技术中已知的水包水的分散体可能经受改变，即损害水包水的分散体的有利性质，导致例如延长的脱水时间。

发明内容

[0012] 因此，本发明的目的是提供在极端条件例如不高于 40°C 的温度下储存时表现出基本上不变的使用性能的低盐或无盐的阳离子型水包水的聚合物分散体。此外，如果可能，5% 的溶液的粘度不应降至 1000mPa · s 以下，并且产物粘度不应超过 25,000mPa · s。优选地，应该实现残余单体的低值为 1000ppm 以下。如果可能，与现有技术产物相比，聚合物分散体应该进一步具有与絮凝剂相当或改进的性能。

[0013] 本发明的另一个目的是提供所述阳离子型水包水的聚合物分散体的制备方法。通过所述方法，旨在保证在聚合期间不会发生不可控制的流变学增稠现象，该方法产物具有良好的流动性，甚至在储存期间也不会出现增稠，具有低含量的残余单体，并且满足最近对絮凝剂的工业要求。

[0014] 通过提供包含阳离子聚合物 A 和至少一种聚合物阳离子分散剂 B 的阳离子型水包水的聚合物分散体实现了所述目的，其特征在于聚合物 A 由下述组分形成：

[0015] a1) 1-60 重量%的阳离子化的二烷基氨基烷基（甲基）丙烯酸酯和 / 或二烷基氨基烷基（甲基）丙烯酰胺型的阳离子单体，和

[0016] a2) 99-40 重量%的非离子单体，并且

[0017] 聚合物阳离子分散剂 B 由下述组分形成：

[0018] b1) 30-100 重量%的阳离子化的二烷基氨基烷基（甲基）丙烯酰胺和 / 或阳离子化的 N-烷基 - 或 N, N-二烷基（甲基）丙烯酰胺，和

[0019] b2) 0-70 重量%的非离子单体，并且所述聚合物分散剂 B 具有 75,000 至

350,000g/mol 的平均分子量 M_w 。

[0020] 已经发现阳离子分散剂 B 的分子量对根据本发明的阳离子型水包水的聚合物分散体的稳定性和性质具有很大的影响。存在于根据本发明的聚合物分散体中的平均分子量 M_w 为 75,000-350,000g/mol (通过凝胶渗透色谱, 使用 1.5% 甲酸作为洗脱剂相对于普鲁兰多糖 (Pullulan) 标准测定) 的分散剂获得相对于储存期间的流变学行为、使用稀溶液的粘度及它们的储备性质方面具有高度稳定性的产物。优选地, 使用平均分子量范围为 90,000 至 280,000g/mol 并且更优选 95,000 至 235,000g/mol 的聚合物分散剂。

[0021] 作为聚合物分散剂 B, 使用如下的阳离子聚合物, 其由 30-100 重量%, 优选 50-100 重量% 并且更优选 100 重量% 的阳离子单体单元合成, 所述阳离子单体单元衍生于二烷基氨基烷基 (甲基) 丙烯酰胺和 / 或 N-烷基 - 或 N, N-二烷基 (甲基) 丙烯酰胺型阳离子的烯键式不饱和单体。

[0022] 此类单体的实例是在烷基或亚烷基中具有 1-6 个 C 原子, 优选具有 1-3 个 C 原子的二烷基氨基烷基 (甲基) 丙烯酰胺, 例如二甲基氨基乙基 (甲基) 丙烯酰胺、二乙基氨基乙基 (甲基) 丙烯酰胺、二乙基氨基丙基 (甲基) 丙烯酰胺、二甲基氨基丙基 (甲基) 丙烯酰胺、二乙基氨基丙基 (甲基) 丙烯酰胺、二甲基氨基丁基 (甲基) 丙烯酰胺、二乙基氨基丁基 (甲基) 丙烯酰胺、以及烷基残基具有 1-6 个 C 原子的阳离子化的 N-烷基 - 或 N, N-二烷基 (甲基) 丙烯酰胺, 例如 N-甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N, N-二甲基丙烯酰胺、N-乙基 (甲基) 丙烯酰胺、N-丙基 (甲基) 丙烯酰胺、叔丁基 (甲基) 丙烯酰胺。

[0023] 碱性单体以用无机酸或有机酸中和的形式或者以季铵化的形式使用, 所述季铵化优选使用硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、氯代甲烷、氯乙烷或者苄基氯来进行。在优选的实施方式中, 使用用氯代甲烷或苄基氯季铵化的单体。

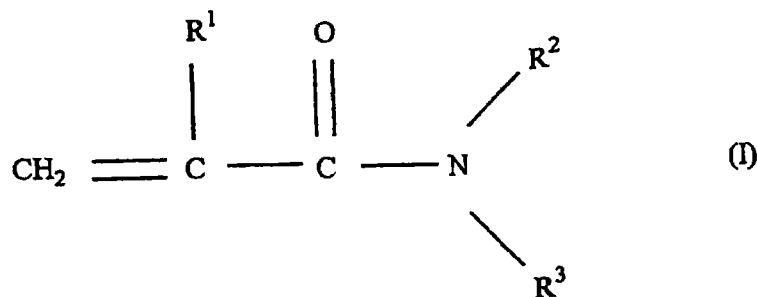
[0024] 优选的阳离子单体组分是 (甲基) 丙烯酸的阳离子化的酰胺, 各自包含季铵化的 N 原子, 并且特别优选使用季铵化的二甲基氨基丙基丙烯酰胺。

[0025] 任选地, 聚合物分散剂 B 可以包含不高于 60 重量%, 优选不高于 40 重量%, 并且更优选不高于 25 重量% 的另外的阳离子单体例如二烷基氨基烷基 (甲基) 丙烯酸酯。

[0026] 除了上述阳离子单体外, 在聚合物分散剂 B 的合成中可以涉及其它的非离子和两性单体。

[0027] 可以将通式 (I) 的化合物:

[0028]



[0029] 其中:

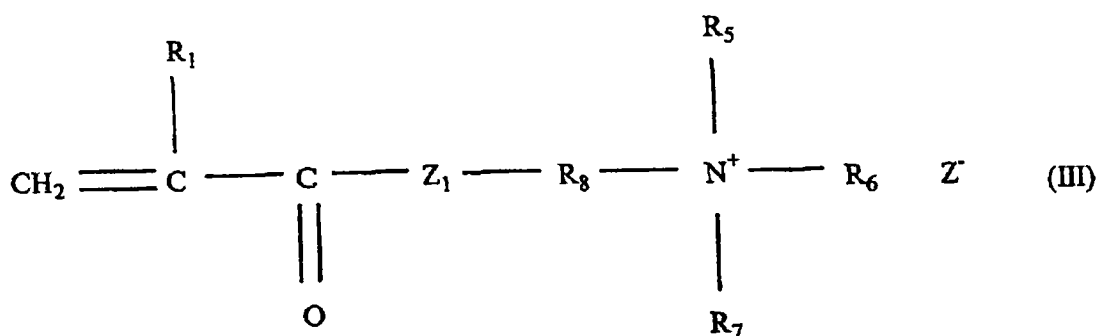
[0030] R_1 表示氢或甲基残基, 和

[0031] R_2 和 R_3 相互独立地表示氢、具有 1-5 个 C 原子的烷基或羟烷基残基,

[0032] 在分散剂聚合物 B 的制备期间用作非离子单体。优选地，使用（甲基）丙烯酸、N-甲基（甲基）丙烯酰胺、N-异丙基（甲基）丙烯酰胺或 N，N-取代的（甲基）丙烯酰胺例如 N，N-二甲基（甲基）丙烯酰胺、N，N-二乙基（甲基）丙烯酰胺、N-甲基-N-乙基（甲基）丙烯酰胺、或者 N-羟乙基（甲基）丙烯酰胺，丙烯酰胺是特别优选的。通过聚合可以向分散剂聚合物中加入含量不高于 70 重量%，优选不高于 50 重量%的非离子单体组分。

[0033] 可以将通式 (III) 或 (IV) 的化合物：

[0034]



[0035] 其中：

[0036] Z_1 表示 O、NH、 NR_4 ，其中 R_4 表示具有 1-4 个碳原子的烷基，

[0037] R_1 表示氢或甲基残基，

[0038] R_8 表示具有 1-6 个碳原子的亚烷基，

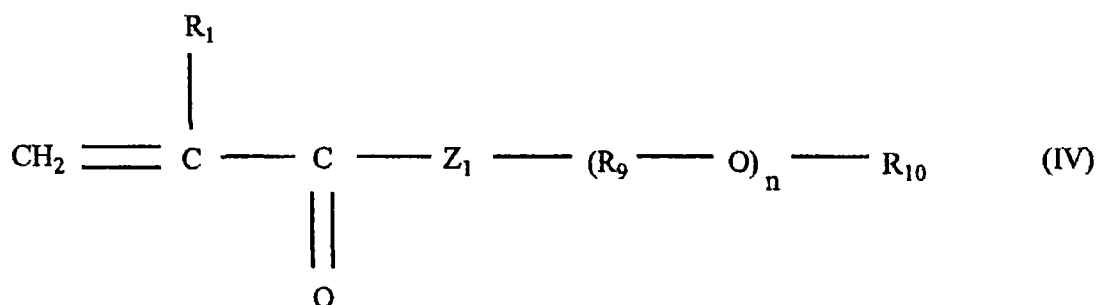
[0039] R_5 和 R_6 相互独立地表示具有 1-6 个碳原子的烷基残基，

[0040] R_7 表示具有 8-32 个碳原子的烷基、芳基和 / 或芳烷基残基，和

[0041] Z^- 表示卤素、拟卤素、 SO_4CH_3^- 或乙酸根，

[0042] 或者

[0043]



[0044] 其中：

[0045] Z_1 表示 O、NH、 NR_4 ，其中 R_4 表示具有 1-4 个碳原子的烷基，

[0046] R_1 表示氢或甲基残基，

[0047] R_{10} 表示氢、具有 8-32 个碳原子的烷基、芳基和 / 或芳烷基残基，

[0048] R_9 表示具有 2-6 个碳原子的亚烷基残基，和

[0049] n 表示 1-50 的整数，

[0050] 用作分散剂聚合物 B 中的两亲型单体组分。

[0051] 这些物质优选包括（甲基）丙烯酸和聚乙二醇（10-40 个氧化乙烯单元）的反应产物，其用脂肪醇醚化，或者与（甲基）丙烯酰胺相应的反应产物。在分散剂聚合物的合

成中可以涉及含量不高于 30 重量%，优选不高于 15 重量%的两亲型单体组分。但是，在任何情况中，以不会损害聚合时获得的聚合物 A 的水溶性或水可溶胀的方式，注意选择两亲型烯键式不饱和单体的任选的水不溶性的比例。

[0052] 聚合物分散剂 B 和聚合物 A 彼此不同，所述差异可能涉及物理变量，例如不同的分子量和 / 或化学结构，以及不同的单体组成。

[0053] 根据本发明的阳离子型水包水的聚合物分散体的阳离子聚合物 A 由与非离子和任选存在的两亲型单体结合的阳离子单体单元组成。

[0054] 制备聚合物 A 的合适的阳离子单体是在烷基或亚烷基残基中具有 1-6 个 C 原子的阳离子化的二烷基氨基烷基（甲基）丙烯酸酯和二烷基氨基烷基（甲基）丙烯酰胺。

[0055] 优选地，烷基或亚烷基中具有 1-3 个 C 原子的质子化的或者季铵化的二烷基氨基烷基（甲基）丙烯酸酯或二烷基氨基烷基（甲基）丙烯酰胺是合适的，更优选二甲基氨基乙基（甲基）丙烯酸酯、二乙基氨基丙基（甲基）丙烯酸酯、二甲基氨基乙基（甲基）丙烯酸酯、二乙基氨基乙基（甲基）丙烯酸酯、二甲基氨基甲基（甲基）丙烯酸酯、二甲基氨基乙基（甲基）丙烯酰胺和 / 或二甲基氨基丙基（甲基）丙烯酰胺的氯化甲烷季铵化的铵盐。优选使用二甲基氨基乙基丙烯酸酯和二甲基氨基丙基丙烯酰胺，其中，二甲基氨基乙基丙烯酸酯是特别优选的。

[0056] 碱性单体以用无机酸或有机酸中和的形式或者以季铵化的形式使用，所述季铵化优选使用硫酸二甲酯、硫酸二乙酯、氯代甲烷、氯乙烷或者苄基氯来进行。在优选的实施方式中，使用用氯代甲烷或苄基氯季铵化的单体。

[0057] 在每种情况中相对于单体的总量，聚合物 A 包含具有 1-60 重量%，优选 5-55 重量%并且更优选 20-50 重量%的阳离子单体的单体组合物。

[0058] 可以将与在聚合物分散剂 B 中描述的相同的单体化合物作为阳离子聚合物 A 的非离子或两亲型单体构建模块。聚合物 A 中非离子单体的比例为 99-40 重量%，优选 95-45 重量%，并且更优选 80-50 重量%。聚合物 A 中两亲型单体的比例为 0-30 重量%，优选 0-15 重量%。

[0059] 优选地，聚合物 A 由非离子单体，优选丙烯酰胺，以及阳离子单体，优选季铵化的二烷基氨基烷基（甲基）丙烯酸酯和 / 或二烷基氨基烷基（甲基）丙烯酰胺的混合物组成。特别优选使用用氯代甲烷季铵化的二甲基氨基乙基（甲基）丙烯酸酯。

[0060] 存在于根据本发明的水包水的聚合物分散体中的聚合物 A 是根据 GPC 方法测量的平均分子量 $M_w > 1.5 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 的高分子量，但仍是水溶性的或水可溶胀的聚合物。

[0061] 根据本发明的水包水的聚合物分散体包含相对于包含聚合物 A 和聚合物分散剂 B 的聚合物部分，含量为 30-70 重量%，优选 50-65 重量%的高分子量阳离子聚合物 A。

[0062] 根据本发明的水包水的聚合物分散体包含 40-90 重量%，优选 50-80 重量%比例的水。

[0063] 在聚合物 A 中增加固体含量或者增加阳离子单体比例下，已经得出在根据本发明的聚合物分散剂中使用增加量的分散剂聚合物 B 是有利的。

[0064] 当结合聚合物分散剂 B 共同使用另外的水溶性分散剂组分时，建议使聚合物分散剂 B 与所述组合的重量比维持在 1 : 0.01-0.5，优选 1 : 0.01-0.3。举例来说，作为另外的分散剂，可以提及纤维素衍生物、聚乙酸乙烯酯、淀粉、淀粉衍生物、葡聚糖、

聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯吡啶、聚乙烯亚胺、聚胺、聚乙烯基咪唑、聚乙烯基琥珀酰亚胺、聚乙烯基-2-甲基琥珀酰亚胺、聚乙烯-1,3-噁唑烷-2-酮、聚乙烯-2-甲基咪唑啉和/或它们与马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、衣康酸酐、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸的盐和/或(甲基)丙烯酰胺化合物的各自共聚物。

[0065] 任选地,根据本发明的水包水的聚合物分散体可以包含其它的传统组分,例如以水溶性的酸和/或盐的形式。相对于总分散体,均最多可以存在0.1-3重量%的酸和0.1-3重量%的盐,并且相对于总分散体总共可以存在最多5重量%,优选4重量%的酸和盐。

[0066] 还可以存在水溶性的有机酸和/或无机酸。更具体地说,合适的有机水溶性酸是有机羧酸、磺酸、膦酸,优选脂族或芳族的单-、二-、多元羧酸和/或羟基羧酸,优选乙酸、丙酸、柠檬酸、草酸、琥珀酸、丙二酸、己二酸、富马酸、马来酸、苯甲酸,尤其优选柠檬酸、己二酸和/或苯甲酸。合适的无机酸是水溶性无机酸,优选盐酸、硫酸、硝酸和/或磷酸。非常特别优选的是柠檬酸、己二酸、苯甲酸、盐酸、硫酸和/或磷酸。

[0067] 可以使用铵,碱金属和/或碱土金属盐,优选铵、钠、钾、钙和/或镁盐作为水溶性盐。这些盐可以是无机酸或有机酸的盐,优选有机羧酸、磺酸、膦酸、或者无机酸的盐。水溶性盐优选是脂族或芳族的单-、二-、多元羧酸的盐、羟基羧酸的盐、优选乙酸、丙酸、柠檬酸、草酸、琥珀酸、丙二酸、己二酸、富马酸、马来酸、或者苯甲酸,或者硫酸、盐酸或磷酸的盐。非常特别优选地使用氯化钠、硫酸铵和/或硫酸钠作为水溶性盐。可以在聚合之前、期间或之后加入盐,优选在存在水溶性盐下进行聚合。

[0068] 此外,根据本发明的水包水的聚合物分散体可以包含相对于聚合物分散剂B,含量不高于30重量%,优选不高于15重量%并且更优选不高于10重量%的水溶性多官能团醇和/或它们与脂肪胺的反应产物。本发明上下文中更特别合适的是分子量50至50,000,优选1,500至30,000的聚亚烷基二醇,优选聚乙二醇、聚丙二醇、环氧丙烷/环氧乙烷的嵌段共聚物;低分子量多官能团醇,例如甘油、乙二醇、丙二醇、季戊四醇和/或山梨醇作为多官能团的水溶性醇和/或它们与在烷基或亚烷基残基中具有C₆-C₂₂的脂肪胺的反应产物。

[0069] 本发明还提供了用于制备根据本发明的水包水的聚合物分散体的聚合方法。

[0070] 根据本发明,由阳离子聚合物A和至少一种聚合物阳离子分散剂B制备水包水的聚合物分散体的特征在于,在聚合反应器中,

[0071] -结合由下述组分合成的平均分子量M_w为75,000至350,000g/mol的聚合物阳离子分散剂B的水溶液:

[0072] b1)30-100重量%的阳离子化的二烷基氨基烷基(甲基)丙烯

[0073] 酰胺和/或阳离子化的N-烷基-或N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺,和

[0074] b2)0-70重量%的非离子单体,和

[0075] -如下的单体混合物:

[0076] a1)1-60重量%的阳离子化的单-和/或二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯和/或二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺,和

[0077] a2)40-99重量%的非离子单体,

[0078] - 在加入自由基引发剂下, 进行所述单体混合物的自由基聚合。

[0079] 根据本发明的方法允许可靠地制备在分子量聚合物部分中具有阳离子部分 1-60 重量%的水包水的聚合物分散体, 同时避免了流变学问题, 并且相对于聚合物分散体的储存, 赋予了非常稳定的性质, 并且实现出有利的溶液粘度和应用性能。

[0080] 为了实施根据本发明的方法, 包含聚合物分散剂 B 并且任选还包含添加剂例如盐、酸或多官能团醇的连续水相通过根据已知的分散方法, 优选通过搅拌, 分散单体或者其水溶液来制备。

[0081] 优选以水溶液的形式分散了单体的水相必须包含足够的水溶性聚合物分散剂 B, 从而在聚合期间形成的聚合物 A 保持分散并且防止形成不可控制的聚合物颗粒的生长和 / 或聚合物颗粒的团聚。 优选地, 以 20-80 重量%, 更优选 30-50 重量%的水溶液的形式使用聚合物分散剂 B。

[0082] 在包含至少一种分散剂 B 的水相中分散相对于总溶液或所得总分散体含量为 5-60 重量%, 优选 10-50 重量%的单体。 单体经受聚合以形成高分子量聚合物 A。

[0083] 当与聚合物分散剂 B 一起共同使用另外的水溶性分散剂组分时, 各种分散剂或者一起溶解在水相中, 或者在优选的实施方式中预先单独溶解并随后合并以形成单一溶液。 聚合物分散剂 B 与另外的组分的重量比是 1 : 0.01-0.5, 优选 1 : 0.01-0.3。

[0084] 可以原样将待形成聚合物 A 的单体直接加入至包含聚合物分散剂的连续水相中, 或者优选以单体水溶液的形式。 类似地, 可以在聚合开始时进行单体或单体溶液在分散剂 B 中的完全或部分分散, 以计量的部分或者以分布在整个聚合过程内的连续加料加入其余单体或单体溶液。

[0085] 例如, 使用自由基引发剂, 所谓的聚合引发剂来引发聚合。 优选地, 使用偶氮化合物, 例如 2, 2' - 偶氮二异丁腈、2, 2' - 偶氮二 (2-氨基丙烷) 二氢氯化物或者优选过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢, 任选地结合还原剂例如胺或亚硫酸钠, 作为自由基引发剂。 引发剂的含量相对待聚合的单体一般在 10^{-3} 至 1 重量%, 优选 10^{-2} 至 0.1 重量%的范围内。 可以在聚合开始时全部加入或者也可以仅加入一部分引发剂, 随后在整个聚合过程期间分配其余的量。 在优选的实施方式中, 通过氧化还原引发剂系统引发聚合, 并且在达到最大温度后, 用偶氮引发剂继续引发以降低残余单体的含量。

[0086] 在另一个有利的实施方案中, 一旦放热聚合反应完成, 即通常在温度最大后, 通过随后加入氧化还原引发剂进一步降低残余单体含量。

[0087] 在本发明另一个有利的实施方式中, 在聚合期间将单体溶液和分散剂溶液分配入聚合反应器中。 一般, 首先加入一份, 例如 10-20%单体溶液和分散剂溶液。 在聚合引发后, 进行上述分配, 任选地伴随着再分配聚合引发剂。

[0088] 另外, 还可以根据 EP-A-0 664 302 的方法制备水包水的分散体, 在此将其相关的公开内容以引用的方式加入本文。 基本上, 这个过程涉及在聚合期间除去水和任选地加入聚合物分散剂 B。

[0089] 聚合温度一般为 0-120°C, 优选 30-90°C。 优选以用惰性气体冲洗系统的方式进行聚合并且在惰性气氛下, 例如在氮气气氛下聚合。 通过测定残余单体的含量可以容易地检测聚合转化率或聚合结束。 用于该方法的方法是本领域技术人员熟悉的。

[0090] 在聚合后, 优选在搅拌下, 在任选地向分散体中加入另外的添加剂例如盐或酸

之前冷却反应混合物是有利的。

[0091] 如果设计加入酸，以相对总分散体含量为 0.1-3.0 重量%加入后者。可以在聚合之前、期间或之后进行这种加入。聚合后加入是优选的。在有利的实施方式中，一旦已经加入了酸组分，当稀释形成 5%溶液时聚合物具有 3-4 的 pH。

[0092] 如果在水包水的聚合物分散体的制备期间使用盐，优选相对于总分散体以 0.1-3.0 重量%的含量加入盐。可以在聚合之前、期间或之后加入盐，在聚合之前加入是优选的。水溶性酸和任选加入的水溶性盐相对于总分散体的加入量优选为最多 5 重量%，更优选 4 重量%。

[0093] 如果与水溶性多官能团醇和 / 或它们与脂肪胺的反应产物一起使用聚合物分散剂 B，在聚合之前将它们加入到聚合物分散剂 B 的水溶液中。

[0094] 根据本发明的方法制备的聚合物 A 是高分子量，但仍是水溶性的或者水可溶胀的聚合物。存在于聚合物分散体中的聚合物混合物（包含聚合物 A 和聚合物分散剂 B）的平均分子量 M_w 在 1.5×10^6 g/mol 以上的范围内，根据 GPC 方法测量分子量。

[0095] 根据本发明获得的水包水的聚合物分散体具有出人意料的优点：在固体沉淀、优选在水和过程水处理中或者在废水净化中，或者在原材料，优选煤、铝或石油的回收中是优异的絮凝剂；在造纸中是助剂；或者在包含油和 / 或脂肪的含水混合物的分离中是破乳剂；优异的增稠剂；造纸中的保留和脱水剂和 / 或任选地与其它生物活性物质一起，用于植物检疫剂 (phytosanitary agent) 的添加剂；或者是抗腐蚀剂，并且实际上不仅在其制备后，即没有明显的储存，而且任选地在用水稀释后也具有上述优点。根据本发明可获得的水包水的分散体甚至在极端条件，例如高温即 25°C 以上并且不高于最大 50°C 的温度下延长的储存后，也会表现出基本上未改变的所述突出的有效性。根据本发明可获得的分散体的这种质量保存是迄今未实现的并且不可缺少的用户行业的要求，特别是在运输这种分散体并且在具有极端气候条件的区域中使用的那些情况中。

[0096] 测定方法

[0097] 溶液粘度：

[0098] 为了测定根据本发明制备的水包水的聚合物分散体的溶液粘度，制备 5% 的溶液。所述测量需要 340g 的所述 5% 溶液。为此，将所需量的去离子水置于 400ml 烧杯中。随后，用指形搅拌器 (finger agitator) 搅拌开始加入的水，搅拌强度使得形成向下达到烧杯底部的锥形。使用一次性注射器，向以单一部分的初始加入的搅拌的水中注入制备 5% 的溶液所需量的水包水的分散体。此后，在 300rpm (± 10 rpm) 下搅拌溶液 1 小时。在保持 10 分钟后，使用具有 2 号锭子的 RVT-DV IIBrookfield 粘度计在速度 10 下测定 Brookfield 粘度。

[0099] 盐粘度：

[0100] 称取 289g 量的去离子水，加入至 400ml 烧杯中。随后，用指形搅拌器搅拌开始加入的水，搅拌强度使得形成向下达到烧杯底部的锥形。使用一次性注射器，向以单一部分的初始加入的搅拌的水中注入 17g 量的根据本发明制备的水包水的分散体。一旦水包水的分散体已经溶解，喷洒 34g 氯化钠 (技术级)。在 300rpm (± 10 rpm) 下搅拌 16 分钟后，使溶液再保持 10 分钟。然后，使用具有 1 号锭子的 RVT-DVII Brookfield 粘度计在速度 10 下测定 Brookfield 粘度。

[0101] 实施例

[0102] 以 40 重量%溶液的形式使用在实施例中所用的所有聚合物分散剂。

[0103] 实施例 E1-E4 和对比例 C1 (在聚合物 A 中均包含 25 重量%的阳离子单体)

[0104] 向 300g 丙烯酰胺 (50%)、244g 水、2g Versenex 80 (5%)、62.5g 丙烯酸乙酯基三甲基氯化铵 (trimethylammoniummethacrylate chloride) (80%)、9.5g 硫酸铵的溶液中加入 360g 分散剂 (聚 (三甲基丙基丙烯酰胺氯化铵)) (poly(trimethylammoniumpropylacrylamide chloride))。调节 pH 至 4。将混合物置于 2 升的配备有 KPG 搅拌器的烧瓶中并且加热至 42°C 的初始温度。在用氮气冲洗除氧后, 加入 200ppm 的 VA 044。一旦达到温度最大值, 再加入引发剂 (1500ppm 亚硫酸氢钠 (sodiumdisulfite)、1500ppm 过硫酸氢钠 (sodium peroxydisulfate)), 并且使在该温度下再反应 15 分钟, 然后加入 5g 柠檬酸。冷却并且包装最后的产物。

[0105] 下面的表 1 显示具有不同平均分子量 (Mw) 的分散剂的测试结果。

[0106] 表 1

[0107]

实施例	分散剂 M _w [g/mol]	聚合期间 最大转矩 [Ncm]	冷却后 转矩 [Ncm]	产物粘度 [mPa · s]	5%溶液粘 度 [mPa · s]	盐溶液粘 度 [mPa · s]
C1	95,000	65	固化			
E1	115,000	27	18	3,680	1,420	580
E2	135,000	29	22	5,280	1,620	680
E3	150,000	28.7	32	6,200	1,720	738
E4	180,000	36	38	9,400	1,780	730

[0108] E2 中残留单体的含量低于 10ppm 丙烯酰胺。

[0109] 实施例 E5 至 E11 (在聚合物 A 中均包含 35 重量%的阳离子单体)

[0110] 向 245g 丙烯酰胺 (50%)、295g 水、2g Versenex 80 (5%)、84g 丙烯酸乙酯基三甲基氯化铵 (80%) 的溶液中加入 360g 分散剂 (聚 (三甲基丙基丙烯酰胺氯化铵))。将混合物置于 2 升的配备有 KPG 搅拌器的烧瓶中并且加热至 35°C 的初始温度。在用氮气冲洗除氧后, 加入 50ppm 亚硫酸氢钠、40ppm 过硫酸氢钠和 5ppm 叔丁基氢过氧化物。一旦达到温度最大值, 再加入引发剂 (400ppm ABAH), 并且使在该温度下再反应 15 分钟。然后加入 5g 柠檬酸。冷却并且包装最后的产物。

[0111] 下面的表 2 显示具有不同平均分子量 (Mw) 的分散剂的测试结果。

[0112] 表 2

[0113]

实施例	分散剂 M _w [g/mol]	聚合期间 最大转矩 [Ncm]	冷却后 转矩 [Ncm]	产物粘度 [mPa · s]	5%溶液粘 度 [mPa · s]	盐溶液粘 度 [mPa · s]
E5	95,000	38.9	12	3,520	1,080	210
E6	105,000	14	12	4,720	1,190	269
E7	135,000	10	15.7	7,880	1,370	278
E8	150,000	9.7	15.4	7,880	1,200	240
E9	180,000	10.6	18	12,500	1,360	273
E10	200,000	11.8	20	11,800	1,220	241
E11	235,000	16.6	26.6	19,600	1,380	283

[0114] 实施例 E12 至 E16 (在聚合物 A 中均包含 50 重量%的阳离子单体)

[0115] 向 190g 丙烯酰胺 (50%)、316g 水、2g Versenex 80 (5%)、119g 丙烯酸乙酯基三甲基氯化铵 (80%) 的溶液中加入 360g 分散剂 (聚 (三甲基丙基丙烯酰胺氯化铵))。将混合物置于 2 升的配备有 KPG 搅拌器的烧瓶中并且加热至 35°C 的初始温度。在用氮气冲洗除氧后, 加入 50ppm 亚硫酸氢钠、50ppm 过硫酸氢钠和 5ppm 叔丁基氢过氧化物。一旦达到温度最大值, 再加入引发剂 (400ppm ABAH), 并且使在该温度下再反应 15 分钟。然后加入 5g 柠檬酸。冷却并且包装最后的产物。

[0116] 下面的表 3 显示具有不同平均分子量 (M_w) 的分散剂的测试结果。

[0117] 表 3

[0118]

实施例	分散剂 M _w [g/mol]	聚合期间 最大转矩 [Ncm]	冷却后 转矩 [Ncm]	产物粘度 [mPa · s]	5%溶液粘 度 [mPa · s]	盐溶液粘 度 [mPa · s]
E12	150,000	31.2	16.2	7,480	1,840	235
E13	180,000	12	16.6	9,600	2,100	294
E14	200,000	7.6	14.6	10,200	2,100	278
E15	235,000	8	17.8	11,600	2,140	300

E16	280,000	9.4	21	14,000	1,930	254
-----	---------	-----	----	--------	-------	-----

[0119] E14 中残留单体的含量为 620ppm 丙烯酰胺。

[0120] 实施例 E17(聚合物 A 中 60 重量%水平的阳离子单体)

[0121] 向 144g 丙烯酰胺 (50%)、245g 水、2g Versenex 80 (5%)、135g 丙烯酸乙酯基三甲基氯化铵 (80%) 的溶液中加入 450g 分散剂 (聚 (三甲基丙基丙烯酰胺氯化铵))。将混合物置于 2 升的配备有 KPG 搅拌器的烧瓶中并且加热至 35℃ 的初始温度。在用氮气冲洗除氧后, 加入 50ppm 亚硫酸氢钠、50ppm 过硫酸氢钠和 5ppm 叔丁基氢过氧化物。一旦达到温度最大值, 再加入引发剂 (400ppm ABAH), 并且使在该温度下再反应 15 分钟。然后加入 5g 柠檬酸。冷却并且包装最后的产物。

[0122] 下面的表 4 显示测试结果。

[0123] 表 4

[0124]

实 施 例	分散剂 M _w [g/mol]	聚合期间 最大转矩 [Ncm]	冷却后 转矩 [Ncm]	产物粘度 [mPa · s]	5%溶液粘 度 [mPa · s]	盐溶液粘 度 [mPa · s]
E17	235,000	10.9	20.9	9,360	1,130	175

[0125] 对比例 C2(聚合物 A 中 70 重量%水平的阳离子单体)

[0126] 向 108g 丙烯酰胺 (50%)、234g 水、9.8g 硫酸铵、2g Versenex80 (5%)、158g 丙烯酸乙酯基三甲基氯化铵 (80%) 的溶液中加入 450g 分散剂 (聚 (三甲基丙基丙烯酰胺氯化铵))。将混合物置于 2 升的配备有 KPG 搅拌器的烧瓶中并且加热至 35℃ 的初始温度。在用氮气冲洗除氧后, 加入 50ppm 亚硫酸氢钠、50ppm 过硫酸氢钠和 5ppm 叔丁基氢过氧化物。一旦达到温度最大值, 再加入引发剂 (400ppm ABAH), 并且使在该温度下再反应 15 分钟。然后加入 5g 柠檬酸。冷却并且包装最后的产物。

[0127] 下面的表 5 显示测试结果。明显地, 根据本发明使用的分散剂不适于高度阳离子性的聚合物分散体。

[0128] 表 5

[0129]

实 施 例	分散剂 M _w [g/mol]	聚合期间 最大转矩 [Ncm]	冷却后 转矩 [Ncm]	产物粘度 [mPa · s]	5%溶液粘 度 [mPa · s]	盐溶液粘 度 [mPa · s]
C2	235,000	53	29.5	固化		

[0130] 实施例 E18 及对比例 C3 和 C4(在聚合物 A 中均包含 50 重量%的阳离子单体, 分散剂 B, M_w 为 180,000)

[0131] 向 190g 丙烯酰胺 (50%)、316g 水、2g Versenex 80 (5%)、119g 丙烯酸乙酯基三

甲基氯化铵 (80%) 的溶液中加入 360g 分散剂 (聚 (三甲基丙基丙烯酰胺氯化铵))。将混合物置于 2 升的配备有 KPG 搅拌器的烧瓶中并且加热至 35°C 的初始温度。在用氮气冲洗除氧后, 加入 50ppm 亚硫酸氢钠、50ppm 过硫酸氢钠和 5ppm 叔丁基氢过氧化物。一旦达到温度最大值, 再加入引发剂 (400ppm ABAH), 并且使在该温度下再反应 15 分钟。然后加入 5g 柠檬酸。冷却并且包装最后的产物。

[0132] 下面的表 7 显示测试结果。

[0133] 表 7

[0134]

实施 例	分散剂 M_w [g/mol]	聚合期间 最大转矩 [Ncm]	冷却后 转矩 [Ncm]	产物 粘度 [mPa · s]	5%溶液粘 度 [mPa · s]	盐溶液粘 度 [mPa · s]
E18	Polydimapa quat. ¹	4.8	8.5	9600	1820	250
C3	Polyadame quat. ²	> 50	固化			
C4	Polydadmac ³	> 50	固化			

[0135] ¹ 基于用氯代甲烷季铵化的二甲基氨基丙基丙烯酰胺的阳离子聚合物

[0136] ² 基于用氯代甲烷季铵化的二甲基氨基乙基丙烯酸酯的阳离子聚合物

[0137] ³ 基于二烯丙基二甲基氯化铵的阳离子聚合物

[0138] 工业应用实施例

[0139] 纸浆悬浮液脱水速率的测定

[0140] 使用 BTG Müttek 的 DFS 03 设备, 通过向特定的纸浆悬浮液中加入根据本发明的聚合物分散体来测定作为时间的函数的脱水速率。

[0141] 为此, 使用去离子水将根据本发明的聚合物分散体调节至 0.1% 的浓度。在 Schopper-Riegler 游离度测试仪 (freeness tester) 中用自来水将 300g 的 1% 的标准废纸浆悬浮液 (15% 灰分, 57° SR*) 稀释至 1000ml。在根据本发明的聚合物分散体的 3 个不同浓度 (400/800/1200g/l) 下进行脱水试验。总共, 使纸浆水混合物在 600min⁻¹ 下维持 25s, 并且在第一个 10s 后分配根据本发明的稀分散体。在 60s 内, 进行脱水, 但是最多使用 500g。可以在下表中发现对于 500g 的各种聚合物分散体的脱水时间和浓度。

[0142] * 在精制期间特定的纸浆条件在 ° SR (Schopper-Riegler degrees) 中以打浆度 (freeness) 表示。

[0143] 表 8

[0144]

聚合物实施例	浓度 [g/l]	脱水时间 [s]
E1	400/800/1200	23/19/14.5

E4	400/800/1200	21/17/12.5
E13	400/800/1200	20/15.5/12.5
E15	400/800/1200	21/15.5/13

[0145] 保留率和灰分保留率的测定

[0146] 使用 BTG Mütek 的 DFS 03 设备，通过向特定的纸浆悬浮液中加入根据本发明的聚合物分散体来测定保留率。

[0147] 为此，使用去离子水将根据本发明的聚合物分散体调节至 0.1 重量%的浓度。在 Schopper-Riegler 游离度测试仪中用自来水将 500g 的 1% 的标准废纸浆悬浮液稀释至 1000ml。在根据本发明的聚合物分散体的 3 个不同浓度 (400/800/1200g/l) 下进行保留率试验。总共，使纸浆水混合物在 600min^{-1} 下维持 25s，在第一个 10s 后分配稀释的聚合物分散体，并且在另一个 15s 后除去保留滤液，通过 Schwarzband 级过滤器并且在 105°C 干燥至恒重 1 小时。为了确定灰分保留率，在 550°C 下进行灰化 2h 并且在绝对干燥的条件下再次称重灰分。

[0148]

$$\text{保留率}\% = \frac{\text{PD流入物} - \text{PD流出物}}{\text{PD流入物}} \times 100$$

[0149]

$$\text{灰分保留率}\% = \left(1 - \frac{\text{PD流出物} \times \text{灰分流出物}\%}{\text{PD流入物} \times \text{灰分流入物}\%} \right) \times 100$$

[0150] PD 流入物：流入（纸浆悬浮液）的纸浆密度，重量%

[0151] PD 流出物：滤液（回水）的纸浆密度，重量%

[0152] 灰分流出物：滤液（回水）的无机燃烧残余物的百分含量，重量%

[0153] 灰分流入物：流入物（纸浆悬浮液）的无机燃烧残余物的百分含量，重量%

[0154] 表 9

400 g/l		
聚合物实施例	保留率%	灰分保留率%
E1	88.21	75.80
E4	89.15	78.13
E13	87.48	77.09
E15	89.20	80.27

[0155]

[0156] 表 10

800 g/l		
聚合物实施例	保留率%	灰分保留率%
E1	90.41	83.20
E4	89.17	79.98
E13	90.54	83.88
E15	91.11	83.22

[0157]

[0158] 表 11

1200g/l		
聚合物实施例	保留率%	灰分保留率%
E1	91.72	85.71
E4	92.89	86.11
E13	93.15	87.31
E15	92.83	85.67

[0160] 确定纸浆悬浮液的脱水时间并且同时评价形成（渗透性）和浊度

[0161] 使用 Akribi Kemiconsulter 的 Dynamic Drainage Analyser (DDA)，在向特定的纸浆悬浮液中加入根据本发明的聚合物分散体时测定真空下的脱水时间。测量浊度和渗透性，这可以得出关于形成排水的纸浆悬浮液的结论。

[0162] 为此，将 500ml 的 1% 纸浆悬浮液置于搅拌的容器中，加入根据实施例 1 和 2 的本发明产品以及下表的产品，在 600rpm 下搅拌 10 秒，随后在 500 毫巴的真空下在筛网上排出。该设备表示了以秒计的脱水时间和以毫巴确定的渗透性。收集滤液并且单独确定浊度。

[0163] 在双重系统中，加入 6kg/t Polymin SK 并且在 1200rpm 下剪切 15 秒。接着加入 0.6kg/t Organopol，将其在 600rpm 下搅拌 10 秒。其它试验程序如上所述。

[0164] 使用去离子水将所用的聚合物调节至 0.1 重量%的浓度。

[0165] 表 12

产品	加入速率 (kg/t)	脱水 (s)	渗透性 (mbar)	浊度 (NTU)
Polymin® SK	6	6.3	177.6	180
Organopol® 5670	0.6			
E13	3	8.5	168	170

[0167] Polymin SK 是 BASF 的改性的阳离子聚乙烯亚胺。

[0168] Organopol 5670 是 CIBA 的聚丙烯酰胺。

[0169] 结果证实了根据本发明的聚合物分散体的优点。在低的浓度下实现了相当的结果，不再需要以两步加入聚合物。