



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105073788 B

(45)授权公告日 2017.07.28

(21)申请号 201480009814.X

(22)申请日 2014.02.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105073788 A

(43)申请公布日 2015.11.18

(30)优先权数据

1351498 2013.02.21 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.08.21

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2014/050338 2014.02.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/128400 FR 2014.08.28

(73)专利权人 S.P.C.M.股份公司

地址 法国安德雷吉优布泰翁

(72)发明人 F·勃朗德尔 L·尚帕尼翁

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

代理人 吴小瑛 张福根

(51)Int.Cl.

C08F 2/32(2006.01)

(56)对比文件

CN 100999875 A,2007.07.18,

CN 101619543 A,2010.01.06,

CN 102504078 A,2012.06.20,

CN 101903427 A,2010.12.01,

EP 0161038 A1,1985.11.13,

WO 01/97772 A1,2001.12.27,

审查员 王金泽

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

弱中和聚合物的低浓度反相乳液聚合的方法和获得的反相乳液

(57)摘要

本发明涉及通过在油包水反相乳液中聚合一种或多种单体的水溶液来制备聚合物的方法,其中所用单体的一种或多种包含至少一个酸官能团,带有至少一个弱酸官能团的单体相对于所有所用单体的摩尔百分比为至少30%,其中:i)在水溶液中所有单体的浓度为每克水溶液1.3毫摩尔至3.6毫摩尔的条件下进行聚合,ii)在该聚合过程中,存在于具有至少一个酸官能团的单体上的酸官能团的最多20%为中和形式,并且本发明还涉及可以通过此类方法获得的聚合物。

1. 通过在油包水反相乳液中聚合一种或多种单体的水溶液制备聚合物的方法,其中所用单体的一种或多种包含至少一个酸官能团,带有至少一个弱酸官能团的单体相对于所有所用单体的摩尔百分比为至少30%,其中:

i) 在水溶液中所有单体的浓度为每克水溶液1.3毫摩尔至3.6毫摩尔的条件下进行聚合,

ii) 在该聚合过程中,存在于具有至少一个酸官能团的单体上的酸官能团的最多20%为中和形式。

2. 如权利要求1所述的方法,其中,在该聚合过程中,存在于具有至少一个酸官能团的单体上的酸官能团的最多10%为中和形式。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其中存在于所述单体上的所有酸官能团在该聚合过程中为游离酸形式。

4. 如权利要求1或2所述的方法,其中该聚合在水溶液中所有单体的浓度为每克水溶液1.7毫摩尔至3.3毫摩尔的条件下进行。

5. 如权利要求1或2所述的方法,其中带有一个或多个弱酸官能团的单体相对于带有酸官能团的所有所用单体的摩尔百分比为至少50%。

6. 如权利要求1或2所述的方法,其中所有所用单体是具有至少一个烯属不饱和度的单体。

7. 如权利要求1或2所述的方法,其中游离酸形式的带有至少一个弱酸官能团的单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸和富马酸。

8. 如权利要求1或2所述的方法,其中用至少一种中性单体进行该聚合,所述中性单体选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙基甲基乙酰胺、N-乙基甲酰胺、乙酸乙烯酯、双丙酮丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-[2-羟基-1,1-双(羟基甲基)乙基]丙烯酰胺、(2-羟基乙基)丙烯酸酯、(2,3-二羟基丙基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、(2-羟基乙基)甲基丙烯酸酯、(2,3-二羟基丙基)甲基丙烯酸酯和乙烯基吡咯烷酮。

9. 如权利要求1所述的方法,其中带有至少一个酸官能团的所有所用单体是带有一个或多个弱酸官能团的单体。

10. 如权利要求9所述的方法,其中用丙烯酸/丙烯酰胺单体的混合物进行聚合,且所述酸官能团按照权利要求1、2或3中所示的中和度。

11. 如权利要求1所述的方法,其中用至少一种带有一个或多个强酸官能团的单体进行该聚合。

12. 如权利要求11所述的方法,其中以小于50%的带有一个或多个强酸官能团的单体相对于所有所用单体的摩尔百分比进行该聚合。

13. 如权利要求11或12所述的方法,其中游离酸形式的带有一个或多个强酸官能团的单体选自丙烯酰胺基烷基磺酸。

14. 如权利要求10或11所述的方法,其中用2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/丙烯酸单体的混合物或2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸/丙烯酸/丙烯酰胺单体的混合物进行该聚合,且酸官能团按照权利要求1、2或3中所示的中和度。

15. 如权利要求1或2所述的方法,其中该水相含有至少一种充当支化剂的单体,使得该聚合获得交联的聚合物。

16. 如权利要求15所述的方法,其中该支化剂选自亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸聚乙二醇酯、二丙烯酰胺、丙烯酸氰基甲酯、丙烯酸乙烯氧基乙酯、乙烯氧基甲基丙烯酸酯、三烯丙基胺、甲醛、乙二醛、缩水甘油醚和环氧化物,以及其混合物。

17. 如权利要求1或2所述的方法,其中该聚合反应在油包水乳化剂的存在下进行。

18. 如权利要求1或2所述的方法,其中在聚合之后进行中和存在于聚合物上的至少一部分游离酸官能团的步骤。

19. 如权利要求1或2所述的方法,其使用转移剂,所述转移剂选自甲醇、异丙醇、次磷酸钠、2-巯基乙醇和甲代烯丙基磺酸钠,以及其混合物。

20. 如权利要求1所述的方法,其包括以下步骤:

a) 提供所选单体的水溶液,称为水相,

b) 在称为油相的不与水混溶的相中乳化所述水溶液,

c) 进行聚合反应。

21. 如权利要求20所述的方法,其中该水相对油相的重量比为50/50至90/10。

22. 如权利要求20或21所述的方法,其中该油相由含有在环境温度下密度为0.7至0.9的饱和链烷烃、饱和异链烷烃、饱和环烷烃或萘型饱和烃的矿物油组成;由植物油组成;由合成油组成;由一种或多种酯组成;或由这些油的几种的混合物组成。

23. 如权利要求20或21所述的方法,其中所述油相含有油包水乳化剂,在所述油相中水溶液被乳化。

24. 如权利要求20或21所述的方法,其中通过向步骤b)中形成的乳液中引入自由基引发剂来引发步骤c)的聚合反应。

25. 如权利要求1或20所述的方法,其中,在该聚合后,引入一种或多种水包油乳化剂。

26. 如权利要求1或20所述的方法,其中,在该聚合反应后,将获得的乳液稀释或浓缩。

27. 如权利要求1或20所述的方法,其中在该聚合反应后进行存在于获得的聚合物中的游离酸官能团的至少部分中和的步骤。

28. 如权利要求27所述的方法,其中该中和步骤获得的中和酸官能团相对于聚合物上存在的所有酸官能团的百分比为30%至100%。

29. 一种反相乳液,其含有通过根据权利要求1或20所述的方法获得的聚合物。

30. 如权利要求29所述的反相乳液,其中在所述聚合物中,存在的酸官能团的最多20%为中和形式。

31. 如权利要求30所述的反相乳液,其中所述聚合物在随后进行中和步骤后获得的中和酸官能团相对于聚合物上存在的所有酸官能团的百分比为30%至100%。

32. 如权利要求29或30所述的反相乳液,其中所述聚合物是支链的或交联的。

33. 如权利要求29或30所述的反相乳液,其中所述聚合物在随后进行分离步骤后为粉末形式。

34. 如权利要求33所述的反相乳液,其中所述分离步骤选自沉淀、共沸蒸馏和喷雾干燥技术。

35. 如权利要求29或30所述的反相乳液,其中所述聚合物是水溶性或水溶胀性的。

弱中和聚合物的低浓度反相乳液聚合的方法和获得的反相乳液

技术领域

[0001] 本发明涉及通常用作含水介质的增稠剂和/或稳定剂的包含弱酸官能团的合成聚合物的技术领域,更确切涉及制造经由反相乳液聚合法由至少一种带有弱酸官能团的单体获得的聚合物的方法,还涉及可以通过此类方法获得的聚合物。

[0002] 发明背景

[0003] 由至少一种含有弱酸官能团的单体形成的各种类型的聚合物在不同类型的应用中用作增稠剂和/或稳定剂。例如可以提及专利FR 2 810 545和FR 2 873 126或专利US 3 724 547。最通常地,为了获得所需增稠和/或稳定效果,此类聚合物以其酸官能团被至少部分中和的聚合物形式直接制备,中和度最通常大于50%,或中和度甚至100%。事实上,由现有技术已经知道,通过反相乳液聚合并由含酸官能团的单体获得的合成增稠剂,例如丙烯酸聚合物,在使用前必须完全或以充分的中和度中和,以获得令人满意的增稠效果。事实上,酸官能团转化为盐能够改变聚合物的状态,并发展含水介质的粘度。专利EP 0 161 038描述了这些性质。

[0004] 当聚合物制备经由油包水反相乳液聚合法直接进行时,出于可行性原因,如在文献US 5 216 070中特别说明的那样,在所需聚合物由至少一种包含弱酸官能团的单体如丙烯酸制备的情况下,为了进行该聚合反应,必须使用其弱酸官能团处于中和形式的单体以避免采用经由反相乳液的制备方法过程中的沉淀问题。例如专利US 5 380 465、US 4 539 368和US 4 656 222以及Chinese Chemical Letters,第13卷,第10期,第993-996页,2002中的公开文献均采用带有弱酸官能团的单体的高中和百分比、或甚至完全中和来进行反相乳液聚合反应。这是因为,如现有技术中,特别是专利US 5 216 070中所示,在不中和所用的带有弱酸官能团的单体的情况下直接经由反相乳液聚合法制备此类聚合物造成了沉淀/失稳问题。事实上,特别如文献US 3 284 393中所示,经由此类方法制备聚丙烯酸胶乳(如实施例3中具体描述的那样)造成了稳定性问题,获得的胶乳必须用盐酸絮凝和浓缩以便通过过滤获得该聚合物。

[0005] 通过反相乳液聚合获得的聚合物广泛用作流变改性剂。由此,仍在寻找该领域中在粘度和增稠和/或稳定能力方面表现出改善性质的聚合物。例如,专利申请WO 2005/097834提供了制备具有改善的增稠性质的反相乳液形式的包含酸官能团的聚合物。该聚合物具有25%至100%、优选30%至40%的中和百分比。

[0006] 发明概述

[0007] 在这方面,申请人的目的之一是开发通过反相乳液聚合获得的表现出改善的增稠性能水平的聚合物。本发明提供了一种能够实现此目的的新方法。

[0008] 在本发明中,申请人已经着眼于经由油包水反相乳液聚合制备聚合物的反相乳液,该聚合物的反相乳液包含高摩尔百分比(相对于所有所用单体)的带有一个或多个弱酸官能团的单体,特别是包含至少30摩尔%的带有至少一个弱酸官能团的单体。本发明人已经证实,采用该摩尔百分比的带有弱酸官能团的单体时,所获得的聚合物的特性实际上一

方面取决于聚合过程中所用单体的酸官能团的中和度,另一方面取决于水相中单体的总浓度。以与现有技术中提出的推荐以酸官能团的高中和度进行聚合的方法相比独创的方式,申请人在本发明中已经转向于聚合物反相乳液聚合方法,该方法表现为低中和度,特别是最多20%的存在的酸官能团的中和度。

[0009] 在本发明中,申请人提供了通过在油包水反相乳液中聚合单体水溶液来制备此类聚合物的方法,其中在所有单体的浓度为每克水溶液1.3毫摩尔至3.6毫摩尔的条件下进行聚合。此外,申请人已经证实,不同于特别用于现有技术的更高浓度,此浓度范围与所获得的具有所有存在的弱酸官能团的低中和度的聚合物相容并能够免除现有技术中观察到的稳定性问题。

[0010] 在这方面,本发明涉及通过在油包水反相乳液中聚合一种或多种单体的水溶液来制备聚合物的方法,其中所用单体的一种或多种包含至少一个酸官能团,带有至少一个弱酸官能团的单体相对于所有所用单体的摩尔百分比为至少30%,其中:

[0011] i) 在水溶液中所有单体的浓度为每克水溶液1.3毫摩尔至3.6毫摩尔的条件下进行聚合,

[0012] ii) 在该聚合过程中,存在于具有至少一个酸官能团的所用单体上的酸官能团的最多20%为中和形式。

[0013] 特别地,在该聚合过程中,存在于具有至少一个酸官能团的所用单体上的酸官能团的最多10%、优选最多5%且更优选最多2%为中和形式,由此能够获得甚至更有利的增稠性质。根据一个特定实施方案,存在于所用单体上的酸官能团的100%在该聚合过程中为游离酸形式。

[0014] 在本发明中,该聚合最好以水溶液中存在的单体总浓度为每克水溶液1.7毫摩尔至3.3毫摩尔的条件来进行。在本发明中,相对于水溶液(也称为水相)的总重量给出该单体浓度,即包含的单体的重量。

[0015] 特别地,因此有可能以下列组合进行该聚合:

[0016] -水溶液中所有单体的浓度为每克水溶液1.3毫摩尔至3.6毫摩尔,并且存在于具有至少一个酸官能团的单体上的酸官能团的最多20%、有利地最多10%、优选最多5%和更优选最多2%、或甚至0%为中和形式,

[0017] -水溶液中所有单体的浓度为每克水溶液1.7毫摩尔至3.3毫摩尔,并且存在于具有至少一个酸官能团的单体上的酸官能团的最多20%、有利地最多10%、优选最多5%和更优选最多2%、或甚至0%为中和形式。

[0018] 带有至少一个弱酸官能团的单体相对于所有所用单体的摩尔百分比优选为至少50%、优选至少70%、且非常优选至少80%。此类摩尔百分比可以与前述任何单体浓度/中和度组合一起使用。

[0019] 在本发明中,优选具有至少一个烯属不饱和度的单体来进行该聚合。

[0020] 优选地,用带有至少一个弱酸官能团的单一单体来进行该聚合,其相对于所有所用单体的摩尔百分比为至少30%,其游离酸形式选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸和富马酸。该带有至少一个弱酸官能团的单体非常优选为游离酸形式或具有根据本发明的中和度的丙烯酸。还有可能使用多种带有至少一个弱酸官能团的单体,特别是选自前面列举的那些,其相对于所有所用单体的总摩尔百分比为至少30%。优选地,这些单体之

一是游离酸形式或具有根据本发明的中和度的丙烯酸。

[0021] 可以用至少一种带有至少一个强酸官能团的单体来进行该聚合。在这种情况下优选以相对于所有所用单体小于50%且更优选小于30%的带有至少一个强酸官能团的单体浓度来进行该聚合。例如可以用带有至少一个强酸官能团的单体来进行该聚合,其游离酸形式选自丙烯酰胺基烷基磺酸,如2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(ATBS)。在这种情况下,例如可以用丙烯酸/ATBS或丙烯酸/ATBS/丙烯酰胺组合进行该聚合,该酸单体可能为游离酸形式,或具有根据本发明的中和度。

[0022] 本发明的主题还是可以通过本发明的方法获得的聚合物,无论其实施变体如何。

[0023] 在本发明中,已经注意到,通过选择落在每克水溶液1.3毫摩尔至3.6毫摩尔的范围内的单体浓度来进行该反相乳液聚合反应,有可能制备具有低中和度、或甚至未中和的带有酸官能团的聚合物的反相乳液,其是稳定的,即没有观察到快速沉淀现象。此外,已经证实此类浓度范围(与尤其用于现有技术的更高浓度相反)与存在的酸官能团的弱中和结合能够在至少部分中和的步骤后获得提供增稠和/或稳定效力的聚合物,该效力大于通过反相乳液聚合获得的现有技术聚合物。

[0024] 术语“带有至少一个酸官能团的单体”意指带有一个或多个游离或中和的(即通过碱的作用盐化)酸官能团的单体。当单体包含超过一个酸官能团时,其有可能仅具有一部分中和形式的酸官能团。存在的酸官能团可以是弱酸或强酸官能团。通常,所用的单体仅包含弱酸官能团或仅包含强酸官能团,并且最通常地,将使用带有单一酸官能团的单体。

[0025] 作为-COOH类型的游离酸形式的带有至少一个弱酸官能团的单体的实例,可以提及丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和巴豆酸,其均仅包含一个弱酸官能团,以及马来酸和富马酸,其就此而言包含两个弱酸官能团。

[0026] 作为游离酸形式的带有强酸官能团的单体的实例,可以提及带有膦酸或磺酸官能团的单体,例如丙烯酰胺基烷基磺酸,如2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸。

[0027] 在它们的中和形式中,该酸官能团为阴离子形式,具有取决于用于该中和的碱的抗衡离子或阳离子,例如当使用氢氧化钠时为 Na^+ 类型,或当使用氨水时为 NH_4^+ 类型。以往,通过选择单体水溶液的pH来控制中和形式的酸官能团数量,所述pH可以根据存在的酸官能团的pKa来调节。

[0028] 该聚合可以涉及单一类型的单体,其选自带有至少一个弱酸官能团的单体,或涉及多种单体类型,其至少一种带有至少一个弱酸官能团,存在于所用单体上并因此存在于所获得的共聚物上的中和形式的酸官能团的比例小于或等于20%。特别地,除了上文所述的带有至少一个弱酸官能团的单体外,获得的聚合物可以含有其它单体,如带有至少一个强酸官能团的单体、中性(或非离子)单体、阳离子单体和/或具有疏水性质的单体。无论哪种情况,水相形成和聚合的条件使得涉及的单体的酸官能团主要保持为游离酸形式,并且不会通过形成盐化形式被中和,或以小于或等于20%的有限中和度被弱中和。当发生小于或等于20%的中和时,其通常通过添加适当量的碱在水相中进行。可以使用诸如氢氧化钠或氨水的碱。

[0029] 特别地,可以用至少一种中性单体来进行该聚合反应,所述中性单体选自丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙烯基甲基乙酰胺、N-乙烯基甲酰胺、乙酸乙烯酯、双丙酮丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-[2-羟基-1,1-双(羟基甲基)乙基]丙烯酰胺、

(2-羟基乙基)丙烯酸酯、(2,3-二羟基丙基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、(2-羟基乙基)甲基丙烯酸酯、(2,3-二羟基丙基)甲基丙烯酸酯、乙烯基吡咯烷酮、或其它丙烯酸酯,或其它烯属不饱和酯。例如,可以用30至99摩尔%的至少一种具有一个或多个弱酸官能团的单体和1至70摩尔%的至少一种中性单体来进行该聚合。该聚合可以例如用丙烯酸/丙烯酰胺组合来进行,该丙烯酸为中性形式或具有根据本发明的中和度。

[0030] 还有可能用至少一种阳离子单体进行共聚合。作为阳离子单体的实例,可以提及二烯丙基二烷基铵盐,例如二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC);二烷基氨基烷基丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、特别是丙烯酸二烷基氨基乙酯(ADAME)和甲基丙烯酸二烷基氨基乙酯(MADAME)的酸化或季铵化的盐;二烷基氨基烷基丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺,例如甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)、丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵(APTAC)的酸化或季铵化的盐,以及曼尼希产物,如季铵化的二烷基氨基甲基丙烯酰胺。

[0031] 酸化盐经由本领域技术人员已知的方法获得,特别是通过质子化。季铵化盐也经由本领域已知的方法获得,特别是通过与苄基氯、甲基氯(MeCl)、芳基氯、烷基氯或硫酸二甲酯的反应。

[0032] 还有可能与至少一种具有疏水性质的单体进行共聚合。作为具有疏水性质的单体的实例,可以提及十一烷酸丙烯酰胺、十二烷酸甲基丙烯酰胺和丙烯酸衍生物如丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯,例如乙氧基化(25)甲基丙烯酸山萮酯。

[0033] 根据本发明的方法的第一变体,用于进行该聚合的所有带有至少一个酸官能团的单体均为带有至少一个弱酸官能团的单体。

[0034] 根据本发明的方法的第二变体,除了至少一种带有至少一个弱酸官能团的单体之外,用至少一种带有至少一个强酸官能团的单体进行该聚合。在这种情况下,带有至少一个强酸官能团的单体相对于所有所用单体的摩尔百分比优选小于50%,非常优选小于30%。

[0035] 根据本发明的方法获得的共聚物可以特别由至少一种带有至少一个弱酸官能团的单体和至少一种带有至少一个强酸官能团的单体的组合构成,特别是由丙烯酸/ATBS组合构成,这些酸单体为中性形式或具有根据本发明的中和度;可以由至少一种带有至少一个弱酸官能团的单体与至少一种中性单体和任选的至少一种带有至少一个强酸官能团的单体的组合构成,特别是由丙烯酸/丙烯酰胺组合或丙烯酸/ATBS/丙烯酰胺组合构成,该丙烯酸和该ATBS为中性形式或具有根据本发明的中和度;可以由至少一种带有至少一个弱酸官能团的单体与至少一种阳离子单体和任选的至少一种带有至少一个强酸官能团的单体的组合构成;或者由至少一种带有至少一个弱酸官能团的单体与至少一种中性单体和至少一种阳离子单体以及任选的至少一种带有至少一个强酸官能团的单体的组合构成。

[0036] 将该单体置入水溶液中。该水溶液对应于该反相乳液的水相。根据本发明,在用于该聚合的水溶液中,存在于具有至少一个酸官能团的单体上的酸官能团的最多20%为中和形式。

[0037] 本发明的方法特别适于制备水溶性或水溶胀性聚合物。

[0038] 术语“水溶性聚合物”意指一种聚合物,当其以50克/升的浓度在温度25℃下的水中被搅拌时获得不含不溶颗粒的溶液。

[0039] 术语“水溶胀性聚合物”意指一种聚合物,当其在温度25℃下的水中时膨胀并增稠该溶液。

[0040] 在本发明中获得的聚合物可以是直链的、结构化的或交联的。术语“结构化聚合物”意指星形或梳形的支链聚合物。这些支链聚合物通常是具有侧链的非直链聚合物。术语“交联聚合物”通常意指三维网络形式的非直链聚合物，其不溶于水但是是水溶胀性的。

[0041] 当获得的聚合物是支链或交联的时，其更特别用包含两个或更多个烯属不饱和度的单体来支化或交联。为了构成支链或交联聚合物，将充当支化剂的至少一种单体并入到该水相中。此类试剂例如选自亚甲基双丙烯酰胺 (MBA)、二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸聚乙二醇酯、二丙烯酰胺、丙烯酸氰基甲酯、丙烯酸乙烯氧基乙酯、乙烯氧基甲基丙烯酸酯、三烯丙基胺、甲醛、乙二醛、缩水甘油醚如乙二醇二缩水甘油醚和环氧化物，以及其混合物。

[0042] 在本发明中，应当规定，单体总浓度包括充当支化剂的单体。

[0043] 本发明的方法对于制备直链、结构化或交联的聚合物的任何结构体是有利的，并特别适于制备支链或交联聚合物。

[0044] 还有可能使用转移剂，也称为链限制剂 (chain limiter)。使用转移剂对控制获得的聚合物的分子量特别有利。作为转移剂的实例，可以提及甲醇、异丙醇、次磷酸钠、2-巯基乙醇和甲代烯丙基磺酸钠，以及其混合物。本领域技术人员将以已知方式调节支化剂和任选的转移剂的量，这可以根据本领域技术人员希望获得支化聚合物还是交联聚合物的意愿来使用。

[0045] 更详细地，本发明的方法包括以下步骤：

[0046] a) 提供所选单体的水溶液，称为水相，

[0047] b) 在不与水混溶的相 (称为油相) 中乳化所述水溶液，

[0048] c) 进行聚合反应。

[0049] 当然，步骤a) 的水溶液具有根据本发明的单体总浓度、带有至少一个弱酸官能团的单体相对于所有所用单体的摩尔百分比和存在于具有至少一个酸官能团的单体上的酸官能团的中和度。

[0050] 为了获得所需增稠效果，在聚合后最通常进行中和步骤，也称为后中和步骤，以便中和存在于该聚合物上的游离酸官能团的至少一部分，或甚至全部。在其中在聚合反应后进行所获得的聚合物中存在的游离酸官能团的至少部分中和的步骤的情况下，优选获得30%至100%的存在于该聚合物上的全部酸官能团的中和百分比。

[0051] 此后中和步骤可以以多种方式进行：

[0052] -可以对本发明的方法结束时获得的反相乳液进行该后中和。这通常是当制造商本身中和反相乳液形式的聚合物时的情况。

[0053] -可以对在水中反转该反相乳液后获得的水溶液进行该后中和。这通常是当最终使用者在称为储备溶液的水溶液中使用该反相乳液或由此获得的粉末时的情况，所述储备溶液随后添加到待增稠或待稳定的介质中。所述最终使用者随后可以自由地调节该溶液的聚合物浓度、中和度和中和剂的性质。

[0054] -还可以对含有该反相乳液或由此获得的粉末的组合物进行该后中和。此类组合物根据预期应用包含其它成分。这通常是当最终使用者直接在待增稠或待稳定的组合物中使用该反相乳液或由此获得的粉末时的情况。以与上述情况相同的方式，使用者能够自由地调节中和度和中和剂的性质。

[0055] 以类似于前述中和单体的方式通过碱来进行该中和，本领域技术人员可以选择其

量和性质。

[0056] 通常,该聚合反应在油包水乳化剂的存在下进行。后者最通常引入到水溶液在其中乳化的油相中。术语“油包水(W/O)类型的乳化剂”意指其HLB值足够低,特别是小于10的HLB值以提供油包水乳液的乳化剂。

[0057] 根据以下关系式计算该HLB值:

[0058] $HLB = (\text{亲水部分的重量}\%) / 5$

[0059] 亲水部分的重量百分比是亲水部分的分子量对该分子的总分子量的比。

[0060] 作为此类油包水乳化剂的实例,可以提及表面活性剂聚合物,如分子量为1000至3000的聚酯,聚(异丁烯基)琥珀酸或其酸酐与聚乙二醇之间的缩合产物,分子量为2500至3500的嵌段共聚物,例如以名称Hypermer®出售的那些,失水山梨糖醇提取物,例如失水山梨糖醇单油酸酯、失水山梨糖醇异硬脂酸酯或失水山梨糖醇倍半油酸酯,某些聚乙氧基化失水山梨糖醇酯,例如五乙氧基化失水山梨糖醇单油酸酯或五乙氧基化失水山梨糖醇异硬脂酸酯,或者二乙氧基化油酰基十六烷醇或四乙氧基化丙烯酸月桂酯。

[0061] 该水溶液含有单体和任选的支化剂和转移剂。其还可能含有络合剂如乙二胺或乙二胺四乙酸。

[0062] 最常见地,通过向步骤b)中形成的乳液中引入自由基引发剂来引发步骤c)的聚合反应。作为自由基引发剂的实例,可以提及氧化还原电对,氧化剂尤其为氢过氧化枯烯或叔丁基羟基过氧化物,还原剂尤其为过硫酸盐如焦亚硫酸钠和莫尔盐。也可以使用偶氮化合物如2,2'-偶氮双(异丁腈)和2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)盐酸盐。

[0063] 常规上,该聚合通常等温、绝热或在受控温度下进行。也就是说,温度保持恒定,通常为10至50℃(等温),或者使温度自然升高(绝热),在这种情况下该反应通常在低于10℃的温度下开始,最终温度通常高于50℃,或者最后,控制升温以具有在等温曲线与绝热曲线之间的温度曲线。

[0064] 在本发明的方法中,有可能在聚合反应结束时引入一种或多种水包油乳化剂,优选在低于50℃的温度下。

[0065] 术语“水包油(O/W)类型的乳化剂”意指其HLB值足够高,特别是大于10的HLB值以提供水包油乳液的乳化剂。作为此类水包油乳化剂的实例,可以提及乙氧基化失水山梨糖醇酯如用20当量的环氧乙烷乙氧基化(E020)的失水山梨糖醇油酸酯、用20摩尔环氧乙烷聚乙氧基化的失水山梨糖醇月桂酸酯、用40摩尔环氧乙烷聚乙氧基化的蓖麻油、十乙氧基化油酰基癸醇、七乙氧基化月桂醇或用20摩尔环氧乙烷聚乙氧基化的失水山梨糖醇单硬脂酸酯。

[0066] 在本发明中,引入的乳化剂的量使得获得的聚合物的反相乳液通常含有1重量%至10重量%、优选2.5重量%至9重量%的油包水(W/O)类型乳化剂,以及任选2重量%至10重量%、优选2.5重量%至6重量%的水包油(O/W)类型乳化剂。

[0067] 通常,水相对油相的重量比为50/50至90/10。

[0068] 该油相例如可以由矿物油组成,特别是市售矿物油,含有在环境温度(22℃)下密度为0.7至0.9的饱和链烷烃、饱和异链烷烃、饱和环烷烃或萘型饱和烃;由植物油组成;由合成油如氢化聚癸烯或氢化聚异丁烯组成;由酯如硬脂酸辛酯或油酸丁酯组成;由植物油如植物来源的角鲨烷组成;或由这些油的几种的混合物组成。

[0069] 在该聚合反应结束时,有可能将获得的乳液稀释或浓缩。特别地,有可能通过蒸馏浓缩获得的乳液或将其完全干燥以获得粉末。此类浓缩或干燥可以在预先引入或没有预先引入水包油(O/W)类型的乳化剂的情况下进行。

[0070] 本发明的主题还有是通过本发明的方法获得的油包水反相乳液形式的聚合物,无论其实施变体如何。

[0071] 根据本发明的方法获得的聚合物在它们用作增稠剂和/或稳定剂之前通常需要中和步骤。在没有附加中和步骤的情况下,在本发明的聚合物中,存在的酸官能团的最多20%,优选最多10%,甚至更优选最多5%,最优选最多2%为中和形式。存在的酸官能团的这种低中和度向使用者提供了在使用方面的高灵活性,使使用者能够通过随后将中和度调节至他所需程度,从而在使用时调节聚合物的性质并由此调节所需效果,特别是增稠和/或稳定效果。此类方法还允许使用者选择所用中和剂的性质,与目标用途相容。本发明还涉及随后施以中和步骤以获得中和酸官能团相对于聚合物上存在的所有酸官能团的百分比为30%至100%的此类聚合物。

[0072] 由此中和的这些聚合物提供好得多的增稠性质,其余所有条件与未遵守本发明的方法中定义的浓度与中和条件的通过反相乳液聚合获得的聚合物相比均相同。特别是在中和之后,与由相同单体组成但是在高中度和/或在不同的单体总浓度下通过反相乳液聚合直接制备的聚合物相比,该聚合物提供有利的性质。

[0073] 有利地,通过本发明的方法获得的聚合物在完全中和存在的游离酸官能团或至少更大程度上中和后能够更有效地增稠和/或稳定水性介质。

[0074] 使用本发明的方法获得的反相乳液可以例如通过蒸馏来浓缩。随后获得其聚合物浓度可以为30重量%至75重量%、优选40重量%至65重量%的反相乳液。

[0075] 随后对获自本发明的反相乳液的聚合物施以分离步骤以便处于粉末形式,其也是本发明的组成部分。此类分离步骤例如可以选自沉淀、共沸蒸馏和喷雾干燥技术。

[0076] 事实上,在本发明中,有可能浓缩或分离在离开本发明的方法时直接获得的反相乳液形式的聚合物,而不损失获得的聚合物的有利性质。特别存在多种由聚合物的反相乳液获得粉末的方法,其包括将活性材料与乳液的其它成分分离,例如:

[0077] -从非溶剂介质中沉淀,所述非溶剂介质诸如丙酮、甲醇或聚合物不溶于其中的任何其它极性溶剂。简单的过滤随后能够分离聚合物颗粒;

[0078] -在附聚剂(agglomerating agent)和稳定化聚合物的存在下的共沸蒸馏能够制造在进行颗粒干燥前容易通过过滤分离的聚集体;

[0079] -喷雾干燥包括在受控时期内在热空气流中制造乳液的微细液滴的云。

实施例

[0080] I. 制备丙烯酸/丙烯酸钠基均聚物的实施例

[0081] 实施例1:

[0082] 在磁力搅拌下将水相的成分加入到1升烧杯中:

[0083] -150克冰冷的丙烯酸

[0084] -605克去离子水

[0085] -0.023克次磷酸钠

- [0086] -0.10克二乙烯三胺五乙酸钠
- [0087] -0.075克亚甲基双丙烯酰胺
- [0088] -0.15克溴酸钠
- [0089] 接着,在1升玻璃反应器中,在磁力搅拌下用以下成分制备有机相:
- [0090] -102克脂族烃(Isopar L)
- [0091] -98克白矿油(Marcol 152)
- [0092] -20克山梨醇单油酸酯
- [0093] -25克聚合稳定剂(Hypermer 1083)
- [0094] 将该水相逐步转移到该有机相中。由此形成的预乳液随后施以强剪切1分钟(Ultra Turrax, IKA)。
- [0095] 该反相乳液随后通过简单的氮气鼓泡脱气30分钟。
- [0096] 含有1.0重量%的焦亚硫酸钠的水溶液随后以2.5毫升/小时的流速经1小时30分钟加入。一旦达到最大温度,反应混合物的温度保持60分钟,随后冷却。
- [0097] 最后,在大约30℃下加入40克乙氧基化(6摩尔)的十三烷醇。
- [0098] 实施例2:
- [0099] 在磁力搅拌下将水相的成分加入到1升烧杯中:
- [0100] -175克冰冷的丙烯酸
- [0101] -580克去离子水
- [0102] -0.03克次磷酸钠
- [0103] -0.10克二乙烯三胺五乙酸钠
- [0104] -0.087克亚甲基双丙烯酰胺
- [0105] -0.15克溴酸钠
- [0106] 接着,根据实施例1进行有机相的制备和该制备方法的剩余部分。
- [0107] 实施例3:
- [0108] 在磁力搅拌下将水相的成分加入到1升烧杯中:
- [0109] -100克冰冷的丙烯酸
- [0110] -655克去离子水
- [0111] -0.02克次磷酸钠
- [0112] -0.10克二乙烯三胺五乙酸钠
- [0113] -0.05克亚甲基双丙烯酰胺
- [0114] -0.15克溴酸钠
- [0115] 接着,根据实施例1进行有机相的制备和该制备方法的剩余部分。
- [0116] 实施例4:中和3.5%/浓度2.76
- [0117] 进行与实施例1相同的过程,将5.83克50%氢氧化钠溶液添加到水相中,同时通过调节去离子水的量保持水相的相同重量。
- [0118] 实施例5:中和19%/浓度3.5
- [0119] 在磁力搅拌下将水相的成分加入到1升烧杯中:
- [0120] -190克冰冷的丙烯酸
- [0121] -40克50%氢氧化钠溶液

- [0122] -525克去离子水
- [0123] -0.03克次磷酸钠
- [0124] -0.10克二乙烯三胺五乙酸钠
- [0125] -0.095克亚甲基双丙烯酰胺
- [0126] -0.15克溴酸钠
- [0127] 接着,根据实施例1进行有机相的制备和该制备方法的剩余部分。
- [0128] 对比例1:
- [0129] 在磁力搅拌下将水相的成分加入到1升烧杯中:
- [0130] -50克冰冷的丙烯酸
- [0131] -705克去离子水
- [0132] -0.01克次磷酸钠
- [0133] -0.10克二乙烯三胺五乙酸钠
- [0134] -0.043克亚甲基双丙烯酰胺
- [0135] -0.15克溴酸钠
- [0136] 接着,根据实施例1进行有机相的制备和该制备方法的剩余部分。
- [0137] 对比例2:
- [0138] 在磁力搅拌下将水相的成分加入到1升烧杯中:
- [0139] -199克冰冷的丙烯酸
- [0140] -115克50%氢氧化钠溶液
- [0141] -441克去离子水
- [0142] -0.03克次磷酸钠
- [0143] -0.10克二乙烯三胺五乙酸钠
- [0144] -0.15克亚甲基双丙烯酰胺
- [0145] -0.15克溴酸钠
- [0146] 接着,根据实施例1进行有机相的制备和该制备方法的剩余部分。
- [0147] 对比例3:
- [0148] 在磁力搅拌下将水相的成分加入到1升烧杯中:
- [0149] -199克冰冷的丙烯酸
- [0150] -556克去离子水
- [0151] -0.03克次磷酸钠
- [0152] -0.10克二乙烯三胺五乙酸钠
- [0153] -0.1克亚甲基双丙烯酰胺
- [0154] -0.15克溴酸钠
- [0155] 接着,根据实施例1进行有机相的制备。
- [0156] 将该水相逐步转移到该有机相中。由此形成的预乳液随后施以强剪切1 分钟(Ultra Turrax, IKA)。
- [0157] 该反相乳液随后通过简单的氮气鼓泡脱气30分钟。
- [0158] 含有1.0重量%的焦亚硫酸钠的水溶液随后以2.5毫升/小时的流速加入。在还原性溶液开始加入后瞬间,该乳液失稳并随后凝结。无法进行聚合,该体系是不稳定的。

[0159] 对比例4:

[0160] 在磁力搅拌下将水相的成分加入到1升烧杯中:

[0161] -150克冰冷的丙烯酸

[0162] -83克50%氢氧化钠溶液

[0163] -522克去离子水

[0164] -0.023克次磷酸钠

[0165] -0.10克二乙烯三胺五乙酸钠

[0166] -0.75克亚甲基双丙烯酰胺

[0167] -0.15克溴酸钠

[0168] 接着,根据实施例1进行有机相的制备和该制备方法的剩余部分。

[0169] 聚合物表征

[0170] 步骤:在等浓度下 [0.16重量%] 测量聚合物水溶液的粘度

[0171] 将250克去离子水放置在400毫升烧杯中,随后,在机械搅拌下(三叶片,500转/分钟),逐渐加入所需量的反相乳液以获得含有0.16重量%的活性聚合物的溶液。随后用氢氧化钠将pH调节至7+/-0.1。在该pH下,存在于该聚合物上的酸官能团的100%被中和。令该溶液继续搅拌15分钟,随后静置5分钟。随后用模块4和20转/分钟的旋转速度使用Brookfield RVT粘度计测量粘度。

[0172] 结果记录在表1中。

[0173] 表1

[0174]	实施例	酸官能团中和百分	水相的单体浓度毫摩尔/	粘度 0.16%在水中(cps)
		比(%)	克	
	1	0%	2.8	6500
	2	0%	3.2	4000
	3	0%	1.8	6200
	4	3.5%	2.8	6500
	5	19%	3.5	2500
[0175]	对比例 1	0%	0.9	1700
	对比例 2	52%	3.7	500
	对比例 3	0%	3.7	乳液不稳定
	对比例 4	50%	2.8	1500
	对比例 5 - ET75	50%	3.8	50

[0176] ET75是市售的丙烯酸均聚物的反相乳液,其酸官能团的50%在聚合前中和。

[0177] 通过本发明的反相乳液聚合法获得的聚合物具有比通过未遵守本发明的条件的反相乳液法获得的聚合物好得多的增稠效果。

[0178] 根据本发明获得的聚合物在非常低的浓度下非常有效。

[0179] II. 相对于现有技术中提出的反相乳液法和聚合物的比较研究

[0180] 比较如现有技术中所述通过反相乳液聚合获得的聚合物的增稠效果和根据本发明获得的聚合物的增稠效果,所有其它条件均相同。

[0181] 重复各种现有技术文献的实施例,仅改变浓度和/或中和百分比以符合本发明。接着,使用该反相乳液并按照与上文所述相同的方案测量粘度。

[0182] 在下文中,AA表示丙烯酸,AM表示丙烯酰胺,ATBS表示2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸。

[0183] a. EP 0 161 038

[0184] 重复在专利EP 0 161 038的第5-6页上描述的实施例1A和1B。该实施例1A和1B随后被修改以符合本发明。

[0185] 实施例6

[0186] 实施例6对应于实施例1A,其中减少丙烯酰胺、丙烯酸和MBA单体的量并代之以去离子水,以便获得相同量的水相,并且水相的单体总浓度为2.8毫摩尔/克,而非4.9。

[0187] 实施例7

[0188] 实施例7对应于实施例1A,其中进行与实施例6中相同类型的调节,以获得3.5毫摩尔/克的水相的单体总浓度,而非4.9。

[0189] 实施例8

[0190] 实施例8对应于实施例1B,其中进行与上文相同类型的单体方面的调节,并还加入氨水以中和20%的酸官能团,以获得2.8毫摩尔/克的单体总浓度,而非4.9。

[0191] 实施例9

[0192] 实施例9对应于实施例1B,其中进行与实施例8中相同类型的调节,以获得水相的3.5毫摩尔/克的单体总浓度,而非4.9。

[0193] 结果记录在表2中。

[0194] 表2

[0195]

实施例	酸官能团中和百分比(%)	单体比(摩尔%)	[单体]毫摩尔/克 水相	粘度 0.16%在水中(cps)
来自 EP 0 161 038 的例 1A	0%	AA: 80% AM: 20%	4.9	凝结 – 乳液不稳定
6	0%	AA: 80% AM: 20%	2.8	6800
7	0%	AA: 80% AM: 20%	3.5	4500
来自 EP 0 161 038 的例 1B	20%	AA: 80% AM: 20%	4.9	50
8	20%	AA: 80% AM: 20%	2.8	6800
9	20%	AA: 80% AM: 20%	3.5	5500

[0196] 这些实施例证实了结合低单体浓度和包含酸官能团的单体的弱中和的优点。此类选择能够显著地改善获得的增稠性质。

[0197] b. EP 0 503 853

[0198] 重复专利EP 0 503 853的第5-6页上描述的实施例1、2和7。该实施例1、2和7随后被修改以符合本发明。

[0199] 实施例10

[0200] 实施例10对应于实施例1,其中减少丙烯酸单体与NaOH的量并代之以去离子水,以获得相同的水相量,水相的单体总浓度为3.4毫摩尔/克,而非4.3,并且酸官能团中和百分比为15%,而非100%。

[0201] 实施例11

[0202] 实施例11对应于实施例2,其中减少丙烯酸单体、NaOH和MBA的量并代之以去离子水,以获得相同的水相量,水相的单体总浓度为3.4毫摩尔/克,而非4.3,并且酸官能团中和百分比为15%,而非100%。

[0203] 实施例12

[0204] 实施例12对应于实施例2,其中减少丙烯酰胺和丙烯酸单体和MBA以及NaOH的量并代之以去离子水,以获得3.4毫摩尔/克的水相的单体总浓度,而非4.3,以及15%的酸官能团中和百分比,而非100%。

[0205] 结果记录在表3中。

[0206] 表3

[0207]

实施例	酸官能团中和 百分比(%)	单体比(摩尔%)	[单体]毫摩尔/克 水相	粘度0.16%在 水中(cps)
来自 EP 0 503 853 的 例 1	100%	AA: 100% 无支化剂	4.3	10
10	15%	AA: 100% 无支化剂	3.4	20
来自 EP 0 503 853 的 例 2	100%	AA: 100% 含支化剂	4.3	20
11	15%	AA: 100% 含支化剂	3.4	6500
来自 EP 0 503 853 的 例 7	100%	AM: 50% AA: 50% 含支化剂	4.3	50
12	15%	AM: 50% AA: 50% 含支化剂	3.4	4500

[0208] 这些试验还显示了本发明的方法与现有技术的方法相比的优势。甚至在其中粘度保持较低直链聚合物的情况下(来自EP 0 503 853的实施例1,以及实施例10),当采用本发明的方法时,获得的粘度翻倍,这符合性能水平的显著改善。

[0209] 本发明的两种基本特征的组合,即单体的低浓度与包含酸官能团的单体的低中和度结合,能够在存在或不存在支化剂的情况下获得提供改善的增稠效果的聚合物。

[0210] c.WO 2005/097834

[0211] 重复在专利WO 2005/097834的第14页上描述的实施例2。随后降低中和百分比和单体浓度以符合本发明(实施例13)。

[0212] 结果记录在表4中。

[0213] 表4

	实施例	中和	单体比(摩尔%)	[单体]毫摩尔/克 水相	粘度 0.16%在水中(cps)
[0214]	来自 WO 2005/097834 的例 2	37.5%	AA: 100%	4.7	20
	实施例 13	18%	AA: 100%	3.4	2500

[0215] 再一次,这些试验显示了本发明的方法与现有技术方法相比的优势,因为其能够显著改善获得的聚合物的增稠能力。

[0216] d.US 4 677 152

[0217] 重复专利US 4 677 152第8栏的实施例2。随即降低中和百分比和单体浓度以符合本发明(实施例14)。

[0218] 结果记录在表5中。

[0219] 表5

	实施例	酸官能团中和	单体比(摩尔%)	[单体]毫摩尔/克 水相	粘度 0.16%在水中(cps)
[0220]	来自 US 4 677 152 的 例 2	76%	AM: 20% AA: 80%	3.7	1500
	实施例 14	18%	AM: 20% AA: 80%	3.4	5500

[0221] 再一次,本发明的两种基本特征的组合,即水相中单体的低浓度与包含酸官能团的单体的低中和度结合,能够获得提供更大增稠效果的聚合物。

[0222] e.EP 0 645 429

[0223] 重复专利申请EP 0 645 429的第5页上的实施例3。随后降低中和百分比以符合本发明(实施例15和16)。

[0224] 结果记录在表6中。

[0225] 表6

[0226]

实施例	酸官能团中和	单体比(摩尔%)	[单体]毫摩尔/克 水相	粘度 0.16%在 水中(cps)
来自 EP 0 645 429 的例 3	73%	AA: 90% ATBS: 10%	3.6	500
实施例 15	10%	AA: 90% ATBS: 10%	2.3	6000
实施例 16	20%	AA: 90% ATBS: 10%	3.6	3000

[0227] 当使用本发明的条件时,获得的聚合物具有极大改善的增稠效果。