



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103249771 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 22

(21) 申请号 201080070407. 1

审查员 张爱欣

(22) 申请日 2010. 09. 29

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2013. 05. 29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2010/077477 2010. 09. 29

(87) PCT国际申请的公布数据
W02012/040921 EN 2012. 04. 05

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州
专利权人 罗姆及哈斯公司

(72) 发明人 R. 严 W.W. 古 D. 王 W. 尚
G.M. 斯特兰伯格

(74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 11484
代理人 张永新

(51) Int. Cl.
C08K 5/17(2006. 01)

(56) 对比文件
US 4504653 , 1985. 03. 12, 权利要求 1-12.

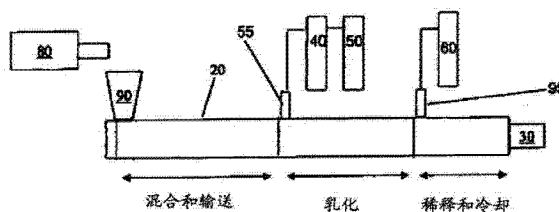
权利要求书2页 说明书29页 附图1页

(54) 发明名称

减敏的热塑性聚合物含水分散体

(57) 摘要

本发明总地涉及热塑性聚合物含水分散体, 该热塑性聚合物含水分散体的使用方法以及由其制造的制品, 该热塑性聚合物含水分散体包含的成分其中包括分散体减敏剂。



1. 不敏感的有团聚倾向的热塑性聚合物含水分散体,其包含含有以下成分(a)至(d)的混合物:(a)作为分散介质的水;(b)有团聚倾向的热塑性聚合物 APTP 粒子,其根据 PROCEDURE PSM 测得的最大粒度体积平均值为 5 微米,和广泛分散在水中;(c)形成分散体有效量的分散羧酸盐;以及(d)抑制团聚有效量的分散体减敏剂;其中所述分散羧酸盐为阴离子 $R-CO_2^-$ 的阳离子盐、具有含羧基单体剩余物的羧酸聚合物的多阳离子盐,或其组合;其中当所述分散羧酸盐为具有含羧基单体剩余物的羧酸聚合物的多阳离子盐时,所述不敏感的有团聚倾向的热塑性聚合物含水分散体含有至少 1wt% 的所述含羧基单体剩余物,基于所述含羧基单体剩余物的重量与成分(b)加上所述羧酸聚合物的多阳离子盐的总重量之比;其中 R 为脂族基团,所述脂族基团是未取代的或取代有 1-6 个选自 $-OH$ 、 $-CO_2H$ 或 $-CO_2^-$ 阳离子盐的取代基;其中各阳离子独立地为元素周期表的第 1 族或第 2 族的金属的阳离子、铵 $-NH_4^+$ 或者单 C_1-C_{60} 烷基取代的铵、二 C_1-C_{60} 烷基取代的铵、三 C_1-C_{60} 烷基取代的铵或四 C_1-C_{60} 烷基取代的铵;其中所述 APTP 粒子暴露于将会导致团聚的条件,且所述分散体减敏剂起作用的方式使得抑制所述不敏感的有团聚倾向的热塑性聚合物含水分散体中所述 APTP 粒子的团聚。

2. 权利要求 1 的分散体,其中所述将会导致团聚的条件包括 pH 小于 pH9.0,所述分散体的 pH 小于 pH9.0;所述分散体减敏剂起作用的方式使得抑制有团聚倾向的热塑性聚合物粒子的 pH 敏感的团聚。

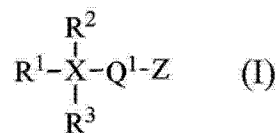
3. 权利要求 1 的分散体,其中所述将会导致团聚的条件包括可促进团聚量的另外金属阳离子,其中所述另外金属阳离子源自不同于成分(b)至(d)的成分,所述分散体含有可促进团聚量的所述另外金属阳离子;所述分散体减敏剂起作用的方式使得抑制有团聚倾向的热塑性聚合物粒子的对金属阳离子含量敏感的团聚。

4. 权利要求 2 的分散体,其中所述将会导致团聚的条件包括可促进团聚量的另外金属阳离子,其中所述另外金属阳离子源自不同于成分(b)至(d)的成分,所述分散体含有可促进团聚量的所述另外金属阳离子;所述分散体减敏剂起作用的方式使得抑制有团聚倾向的热塑性聚合物粒子的对金属阳离子含量敏感的团聚。

5. 前述权利要求中任一项的分散体,其中有团聚倾向的热塑性聚合物粒子为聚烯烃粒子,所述聚烯烃粒子的浓度为分散体的 40wt% 至 50wt%,基于分散体的总重量;分散羧酸盐浓度为分散体的 0.5wt% 至 20wt%,基于聚烯烃粒子加上分散羧酸盐的总重量;分散体减敏剂浓度为分散体的 0.05wt% 至 20wt%,基于聚烯烃粒子加上分散体减敏剂的总重量。

6. 权利要求 1 的分散体,其中所述各阳离子包括所述多阳离子盐的阳离子。

7. 权利要求 1 的分散体,其中所述分散体减敏剂为具有式(I)化合物:



其中, X 为 N 阳离子或 P 阳离子; Z 为 $-CO_2^-$ 阴离子、 $-SO_3^-$ 阴离子、 $-O-PO_2OH$ 阴离子、 $-O-PO_3$ 二价阴离子或 $-O-SO_3^-$ 阴离子; R^2 和 R^3 各自独立地为 C_1-C_{10} 烷基或 C_2-C_{10} 烯基; R^1 为 C_6-C_{30} 烷基、 C_6-C_{30} 烯基或 $R^4-CONH-Q^2-$; Q^1 和 Q^2 各自独立地为 C_1-C_{10} 亚烷基; R^4 为 C_6-C_{30} 烷基。

8. 权利要求 7 的分散体,其中 X 为 N 阳离子, Z 为 $-CO_2^-$ 阴离子, R^1 为 C_6-C_{30} 烷基, Q^1 为 C_1-C_5 亚烷基, R^2 和 R^3 各自独立地为 C_1-C_{10} 烷基;或者,其中 X 为 N 阳离子, Z 为 $-CO_2^-$ 阴离子

或 $-\text{SO}_3^-$ 阴离子, R^1 为 $\text{R}^4-\text{CONH}-\text{Q}^2-$, Q^2 为 C_2-C_6 亚烷基, Q^1 为 C_1-C_5 亚烷基, R^2 和 R^3 各自独立地为 C_1-C_{10} 烷基。

减敏的热塑性聚合物含水分散体

[0001] 发明背景

技术领域

[0002] 本发明总地涉及热塑性聚合物含水分散体、其使用方法以及由其制备的制造制品和配制产品。

背景技术

[0003] 热塑性聚合物如聚烯烃广泛地用于工业来制备各种不同的制造产品。可以用于制造许多产品的热塑性聚合物如聚烯烃的可用制备类型是热塑性聚合物（例如聚烯烃）含水分散体。热塑性聚合物含水分散体使用水作为分散介质来分散细粒固体形式的热塑性聚合物。

[0004] 当然，许多热塑性聚合物（包括聚烯烃）的疏水性使得形成和稳定热塑性聚合物含水分散体是不可预期的。分散剂通常试图形成分散体，或使分散体稳定，或者形成分散体和使分散体稳定两者。一些类型的分散剂的实例是表面活性剂和某些含极性基团的合成聚合物。

[0005] 其中，美国专利申请公开号 US2007/0292705A1 提及含水分散体，其包括：(A) 形成聚合物分散相的至少一种基于乙烯的聚烯烃；(B) 至少一种分散剂；和 (C) 水，其中该分散体的 pH 小于 12，其中聚合物分散相的体积平均粒度 (volume average particle size) 小于约 5 微米。该公开还提及应该避免含高含量碱土金属离子如 Ca^{2+} 的水。

[0006] 其中，US2010/0143652A1 提及复合材料结构体以及施用泡沫至基底上的方法。该泡沫包括水和热塑性聚合物如聚烯烃。一些方法实施方式使用聚烯烃的发泡的含水分散体，其含有分散剂和发泡表面活性剂。发泡表面活性剂使得用于起泡的气体（通常为空气）均匀和有效地分散进入到发泡分散体中。

[0007] 本领域需要新型的热塑性聚合物含水分散体。

发明内容

[0008] 本发明发明人期望制备配制的产品，该产品具有小于 9 的 pH，或允许额外的金属阳离子如 Ca^{2+} ，或者具有小于 9 的 pH 和允许额外的金属阳离子如 Ca^{2+} 两者。例如，对于香波制物，期望的 pH 为 pH5；对于皮革应用，期望的 pH 为 pH2 至约 pH8；对于粘合剂应用（其含有含羧基的官能团的成分如聚丙烯酸），期望的 pH 为 pH5。本发明发明人确定，用于这些配制产品的有用成分应该是聚烯烃含水分散体，其包含呈细碎固体形式的至少一种聚烯烃、作为分散介质的水和作为分散剂的至少一种含疏水链的羧酸盐。

[0009] 但是，本发明发明人意料不到地发现当他们尝试制备分散体时存在问题。当发明人降低这些分散体的 pH（例如通过添加测定量的盐酸至约 pH10 的初始分散体）时，在 pH8.9 至 pH8.5（例如 pH8.6），分散体很快变得不稳定，快速形成相分离的混合物，所述相分离的混合物具有主要是液体的相和主要含有细粒固体聚烯烃的聚集体的相。该聚集体的粘

度显著高于分散体,不适合作为预期配制产品中的成分。

[0010] 同样,发明人设法解决前述问题(参见 US2007/0292705A1),即可能含有另外金属阳离子(例如来自所谓硬水的另外金属阳离子)的分散体的分散体-失稳效应。发明人发现,即使当分散体的 pH 大于 pH9 时,另外金属阳离子导致在聚烯烃含水分散体中形成聚集体。

[0011] 尽管聚烯烃含水分散体领域的不可预测性,发明人发现对于前述问题的解决方案。发明人开发一种类型的分散体减敏剂(dispersion desensitizer)以及确定其抑制团聚有效量,这会向聚烯烃含水分散体赋予对于低于 pH9.0 的 pH 的耐受性、对于另外金属阳离子含量的耐受性或者优选对于低于 pH9.0 的 pH 和另外金属阳离子含量的耐受性两者,从而形成不敏感的聚烯烃含水分散体。发明人确定这种分散体减敏剂的实例,然后开发使用它们的方法从而制备不敏感聚烯烃含水分散体(不敏感分散体)的实例。

[0012] 所开发的分散体减敏剂意料不到地良好地起作用。例如,本申请实验显示,该不敏感分散体甚至当其 pH 降低至 pH5(以及至少在一些情形中降低至 pH1.4 或 0.7) 时不团聚。同样,在不敏感分散体含有另外金属阳离子的实验中,不形成聚集体。因此,不敏感分散体可用作 pH 低于 pH9.0 的配制产品的成分,或者含有另外金属阳离子的配制产品的成分,或者用作 pH 低于 pH9.0 和含有另外金属阳离子两者的配制产品的成分。发明人发现,他们的解决方案也对任何有团聚倾向的热塑性聚合物的含水分散体起作用,所述有团聚倾向的热塑性聚合物否则当暴露于将会导致团聚的条件(would-be agglomeration condition)如前述 $\text{pH} < \text{pH}9$ 或另外金属阳离子含量条件时会团聚。发明人还发现,他们的解决方案对含疏水链的羧酸根的任何盐起作用,其中在该不敏感分散体中使用或不使用含极性基团的聚合物作为额外的分散体形成试剂。

[0013] 在第一实施方式中,本发明提供不敏感的有团聚倾向的热塑性聚合物含水分散体(本发明分散体),其包含含有以下成分(a)至(d)的混合物:(a)作为分散介质的水;(b)有团聚倾向的热塑性聚合物(APTP)粒子,其根据 PROCEDURE PSM(下面描述)测得的最大粒度体积平均值为 5 微米,和广泛分散在水中;(c)形成分散体有效量的分散羧酸盐;以及(d)抑制团聚有效量的分散体减敏剂;其中所述分散羧酸盐为阴离子 R-CO_2^- 的阳离子盐、具有含羧基单体剩余物的羧酸聚合物的多阳离子盐,或其组合;其中当所述分散羧酸盐为具有含羧基单体剩余物的羧酸聚合物的多阳离子盐时,所述本发明含水分散体含有至少 1wt% 的所述含羧基单体剩余物,基于所述含羧基单体剩余物的重量与成分(b)加上所述羧酸聚合物的多阳离子盐的总重量之比;其中 R 为脂族基团,所述脂族基团是未取代的或取代有 1-6 个选自 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 或 $-\text{CO}_2^-$ 阳离子盐的取代基;其中各阳离子(包括所述多阳离子盐的阳离子)独立地为元素周期表的第 1 族或第 2 族的金属的阳离子、铵($-\text{NH}_4^+$)或者单(C_1-C_{60})烷基取代的铵、二(C_1-C_{60})烷基取代的铵、三(C_1-C_{60})烷基取代的铵或四(C_1-C_{60})烷基取代的铵;其中所述 APTP 粒子暴露于将会导致团聚的条件,且所述分散体减敏剂起作用的方式使得抑制所述不敏感的有团聚倾向的热塑性聚合物含水分散体中所述 APTP 粒子的团聚。

[0014] 在第二实施方式中,本发明提供制备第一实施方式的本发明分散体的方法,所述方法(本发明方法)包括使抑制团聚有效量的分散体减敏剂与有团聚倾向的热塑性聚合物含水预分散体接触,所述含水预分散体包括以下成分(a)至(c):(a)作为分散介质的水;(b)有团聚倾向的热塑性聚合物(APTP)粒子,其根据 PROCEDURE PSM(下面描述)测

得的最大粒度体积平均值为 5 微米,和广泛分散在水中;(c) 形成分散体有效量的分散羧酸盐;其中所述接触包括混合,以及如果需要,产生将会导致团聚的条件使得接触进行的方式从而制备本发明第一实施方式的本发明分散体;以及其中所述 APTP 粒子在所述分散体中暴露于将会导致团聚的条件,且所述分散体减敏剂起作用的方式使得抑制所述分散体中所述 APTP 粒子的团聚。

[0015] 在第三实施方式中,本发明提供配制产品(本发明配制产品),其包括配制混合物,所述配制混合物包含第一实施方式的本发明分散体和至少一种额外配制成分,或者由第一实施方式的本发明分散体和至少一种额外配制成分制成。在一些实施方式中,本发明配制产品为香波、护发素、施用至皮肤的个人护理产品(例如皮肤调理剂、遮光或防晒产品和化妆品)、皮革增塑剂配制物或粘合剂材料。

[0016] 在第四实施方式中,本发明提供制造产品(本发明制造产品),其包含第一实施方式的本发明分散体或由第一实施方式的本发明分散体制成。在一些实施方式中,所述制造产品为鞋类制品、涂布织物、涂布纸、涂料、容器、膜、包装件、片材、合成润滑剂或管材。在一些实施方式中,所述制造产品为鞋类制品、涂布织物、涂布纸、或包装件。在一些实施方式中,所述制造产品已经通过如下方法制备:所述方法包括使所述 APTP 粒子团聚(例如熔融在一起)从而形成凝聚的制造产品。

[0017] 在第一至第四实施方式任一项中,优选地,所述有团聚倾向的热塑性聚合物为聚烯烃,所述 APTP 粒子为聚烯烃粒子。

[0018] 如本申请使用的,术语“额外的配制成分”是指这样的物质或分子,其不是成分(a)至(d)的任一种,且与本发明分散体起作用的方式使得包含或制备本发明配制产品。该物质或分子可以是除了成分(a)至(d)之外的加入物质或者原位制备的反应产物,包括由成分(a)至(d)中的至少一种原位制备的反应产物。优选地,该物质或分子为所述加入物质。

[0019] 术语“抑制团聚有效量”是指该量足以能够抑制(例如压制、延迟开始或防止) APTP 粒子聚集成团块。如果组成为(即仅包含)成分(a)至(d)且具有 pH8.0 的分散体的粘度小于 2,000 厘泊(cP),则 APTP 粒子的团聚被抑制。如果本发明分散体进一步包含提高粘度的添加剂如增稠剂,本发明分散体可以具有大于 2,000cP 的粘度。因此,在一些实施方式中,在一些实施方式中,成分(a)至(d)的混合物的特征在于根据 PROCEDURE VM 测得的粘度小于 2,000 厘泊,本发明分散体由该混合物组成或由该混合物制成。在一些情形中,通过比较作为本发明分散体的 pH 的变化的函数的粘度变化,可以期望地表征本发明分散体。例如,可以如下获得该比较:测量本发明分散体至少两个样品的粘度,其中一个样品具有 pH8.0,至少一个样品具有 pH7.5 至 pH1.0 的 pH,记录该 pH 和粘度测量数据。通常,所有其它因素是相同的,粘度预期随着 pH 降低而增加。通过图表化表示记录的粘度与 pH 数据的关系可以容易地得到该比较。本发明术语“粘度”是指在 25 摄氏度(°C)根据以下程序(其改编自 ASTM D-3236 的程序)测得的动态粘度:使用 Brookfield 粘度计(例如 Brookfield DV-II+Pro Extra 数字粘度计),将圆柱形或盘形的锭子(基于预期的粘度选择锭子号数,其中预期的粘度越大,选择越高的锭子号数)浸没到所研究的 APTP 粒子含水分散体中,该锭子以恒定速度(通常为 50 转/分钟(rpm))由同步电动机驱动。测量聚烯烃含水分散体对锭子施加的阻力,并数字化显示在 Brookfield 粘度计(Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, Massachusetts, USA)上。除非另外说明,本申请使用该粘度测量程

序,为简便起见本申请中将该程序称为“PROCEDURE VM”。

[0020] 术语“可促进团聚量 (agglomeration-promotable amount)”是指这样的量,该量能够足以在如果没有分散体减敏剂的存在下使聚烯烃粒子聚集成团块。

[0021] 用语“有团聚倾向的热塑性聚合物”是指这样的有机物,其包含至少 7 个重复单元,其中该重复单元各自独立地为单体的剩余物,其中各单体与另一单体相同或不同,其中该有机物当至少加热到高于其玻璃化转变温度和熔融温度的温度时变成液态,当冷却时变成固体,其中其粒子在不存在形成分散体有效量的分散羧酸盐(或成分(d))的情况下不易于分散在水中,在不存在抑制团聚有效量的分散体减敏剂的情况下,由成分(a)至(c)组成和 pH8.0 的含水预分散体的粒子自然地在将会导致团聚的条件下聚集在一起,形成粘度大于 2,000cP 的收集物质。优选地,该 APTP 的最大数均分子量为 10,000,000 克/摩尔(g/mol),通过凝胶渗透色谱(GPC)根据下面描述的 GPC 程序测得。

[0022] 在一些实施方式中,该 APTP 为聚烯烃。本申请使用的术语“聚烯烃”是指包含至少 7 个重复单元的有机物,其中该重复单元各自独立地为单体的剩余物,其中各单体与另一单体相同或不同,至少一种(优选每一种)单体含有至少一个(优选至多两个)碳碳三键或优选碳碳双键。

[0023] 术语“脂族基团”是指开链分子,其中所述链由至少 6 个碳原子形成,其中所述开链为直链或支链、饱和或不饱和、未取代的或取代的。优选地,该脂族基团为饱和的。在一些实施方式中,脂族基团为未取代的。在一些实施方式中,脂族基团取代有 1 至 6 个先前描述的取代基。优选地,脂族基团(即 R)具有 6 至 59 个碳原子,本申请命名为(C₆-C₆₀)脂族基团。

[0024] 术语“含水的”是指含有水作为液体介质。

[0025] 术语“含羧基”是指具有 -CO₂H 或羧酸根(即 -CO₂⁻)官能团。

[0026] 术语“分散的”是指广泛地分布。

[0027] 术语“分散体减敏剂”是指这样的物质或分子,该物质或分子能够压制或防止 APTP 粒子的聚集体的产生,或者延迟 APTP 粒子的聚集体的产生的开始,或者停止 APTP 粒子的聚集体的产生。优选地,产生的任何聚集体在 1 小时后构成 APTP 总重量的至多 10wt%;或者任何聚集体的产生会延迟至少 1 小时;或者在添加成分(d)之前出现的聚集体的任何产生会停止;或者,优选地,以上的组合。

[0028] 用语“形成分散体有效量”是指量足以使得能够在水中产生 APTP 粒子的广泛分布。

[0029] 术语“配制产品”是指自然界中未发现的物质的组合物,其含有至少两种成分,其中所述至少两种成分各自独立地存在的量在对于所述配制产品的预期用途的有效浓度范围内。

[0030] 术语“成分”是指添加到或待添加到包含该成分或由该成分制成的物质中的物质。

[0031] 用语“抑制团聚”是指防止或压制聚集体的产生、延迟聚集体产生的开始或者停止聚集体的产生。在一些实施方式中,APTP 粒子的团聚以以下方式被抑制:由成分(a)至(d)的混合物组成的本发明分散体的粘度在 10 分钟后小于 2,000cP,或者本发明分散体由该混合物制备;或者,任何聚集体的产生会被延迟至少 10 分钟;或者,在添加成分(d)之前出现的聚集体的任何产生会停止;或者,优选地,以上的组合。

[0032] 术语“不敏感的有团聚倾向的热塑性聚合物含水分散体”是指 APTP 粒子在水中的广泛分布,在特定 pH、另外金属阳离子含量(组成、浓度或者两者)或其组合基本上缺乏聚集体。在一些实施方式中,基本上缺乏聚集体可以定性确定(例如通过目测该分布)。在一些实施方式中,基本上缺乏聚集体可以定量确定(例如通过 PROCEDURE VM 测定该分布的粘度)。

[0033] 术语“制造产品(manufactured product)”是指在自然界未发现的合适于其预期目的的物质制品或组合物。

[0034] 术语“混合”是指包括掺混在一起的动作。

[0035] 表述“包含…的混合物”当其位于该混合物的成分列举之前时是指这些成分的掺混物、至少一种所述成分(例如与混合物中其它成分或杂质(如果存在的话))的反应产物(例如酸碱反应),或其组合。

[0036] 术语“粒度体积平均值(particle size volume mean)”是指在 25 °C 的温度基于体积分率的颗粒的尺寸,其使用具有 Polarization Intensity Differential Scattering(PIDS) 模块和以下附件的 Beckman Coulter LS230 激光衍射粒度分析仪(Laser Diffraction Particle Size Analyzer) 测定;SVM+(Small Volume Module Plus with sonic),Fluid Transfer Pump Kit(for SMV) 和 Software Version 3.29,测定程序如下:分散体样品在水中稀释,所得的稀释混悬体循环通过激光和/或钨-卤素白炽光的通路。如果存在的话,在混悬体中的较大粒子散射激光,形成通过傅里叶透镜过滤的衍射图案。多图像探测器将检测到的光转换为传输至软件系统的电信号用于计算和数据显示。如果存在的话,混悬体中较小的粒子通过光偏振来检测,这使用通过球形粒子散射的光的已知 Fraunhofer 和 Mie 理论来计算粒度体积分布和平均值。Beckman Coulter LS230 中的 PIDS(Polarization Intensity Differential Scattering) Assembly 使用钨-卤素白炽灯和三组垂直和水平偏振的滤镜,以提供波长为 450 纳米(nm; 蓝色),600nm(橙色)和 900nm(近红外,不可见)的单色光。PIDS 测量垂直和水平取向的光的散射上的图案区别,从而提供 0.004 微米至 0.4 微米粒度范围中的粒子的尺寸信息。该粒度测量程序可以提供 0.4 微米至 2000 微米粒度范围中的粒子的尺寸信息。除非另外说明,本申请使用该程序,为简便起见本申请中将该程序称为“PROCEDURE PSM”。

[0037] 用语“元素周期表”是指 International Union of Pure and Applied Chemistry(IUPAC) 公布的 2007 年 6 月 22 日版本的官方周期表。关于族的任何指示应该是在该元素周期表中反映的族。

[0038] 术语“pH”是指氢的电势(potential)。用语“小于 pH9.0 的 pH”是指 pH 为最多 pH8.9900。

[0039] 术语“pKa”是指酸解离常数的以 10 为底的对数的相反数。未取代的链烷酸在水中的 pKa 通常为约 pKa4.8,使得在 pH4.8,50 摩尔%的所述链烷酸认为呈酸形式(-COOH)以及 50 摩尔%为共轭碱(-CO₂⁻)形式。

[0040] 本申请使用的术语“将会导致团聚的条件(would-be agglomeration condition)”是指在如果没有抑制团聚有效量的分散体减敏剂时,物质的性质如化学性质(例如成分,优选除成分(a)至(d)之外,pH,或其组合)否则会引发或导致粒子(例如 APTP 粒子)聚集成团块。也就是说,在不存在抑制团聚有效量的分散体减敏剂时,将会发生聚

集。优选地,物质性质为所述化学性质,优选地化学性质,或者至少两种化学性质的组合,如下面描述的本发明实施例任一个所述。

[0041] 在一些实施方式中,该将会导致团聚的条件可包括 pH 小于 pH9.0 (在一些实施方式中, pH 为大于 1.0 至小于 pH9.0), 本发明分散体或配制混合物具有 $\text{pH} < 9.0$, 所述分散体减敏剂起作用的方式使得抑制有团聚倾向的热塑性聚合物 (AOTP) 粒子的 pH-敏感的团聚。在一些实施方式中,所述将会导致团聚的条件包括可促进团聚量的另外金属阳离子,其中所述另外金属阳离子源自不同于成分 (b) 至 (d) 的成分,本发明分散体或配制混合物含有可促进团聚量的所述另外金属阳离子;所述分散体减敏剂起作用的方式使得抑制 AOTP 粒子的金属阳离子含量敏感的团聚。在一些实施方式中,所述另外金属阳离子源自水 (成分 (a))。在一些实施方式中,所述另外金属阳离子源自含有金属阳离子的非分散添加剂 (即,金属阳离子源自不同于分散剂的添加剂),本发明分散体或配制混合物进一步包含非分散添加剂。在一些实施方式中,所述将会导致团聚的条件包括 pH 小于 pH9.0 和可促进团聚量的所述另外金属阳离子,本发明分散体或配制混合物具有的 pH 小于 pH9.0 和含有可促进团聚量的所述另外金属阳离子,所述分散体减敏剂起作用的方式使得抑制 AOTP 粒子的 pH-敏感的团聚和金属阳离子含量敏感的团聚。

[0042] 有利地,本发明分散体为 pH 不敏感、或者金属阳离子不敏感,或者优选 pH 和金属阳离子不敏感。不拘于理论,认为该不敏感性是由于分散体减敏剂的作用。分散体减敏剂对分散羧酸根的任何盐起作用,其中在本发明分散体中使用或不使用含极性基团的聚合物作为额外的分散体形成试剂。根据本发明方法,向含有成分 (a) 至 (c) 的 AOTP 含水预分散体添加抑制团聚有效量的分散体减敏剂形成本发明分散体。在一些实施方式中,所述接触步骤包括该将会导致团聚的条件。在其它实施方式中,接触步骤形成缺乏该将会导致团聚的条件的混合物 (例如,混合物的 $\text{pH} > \text{pH}9.0$, 不存在足够的另外金属阳离子含量,或者 $\text{pH} > \text{pH}9.0$ 和不存在足够的另外金属阳离子含量两者),本发明方法进一步包括使所得混合物经受将会导致团聚的条件从而形成本发明分散体。当本发明分散体的 pH 低于 pH9, 或者当本发明分散体还含有可促进团聚量的另外金属阳离子,或者本发明分散体的 pH 低于 pH9 且还含有可促进团聚量的另外金属阳离子,其中聚集体形成被抑制。因此,本发明分散体可用作本发明配制产品的成分,即使本发明配制产品的 pH 小于 pH9 (包括小于 pH8.5), 或者含有含金属阳离子的非分散添加剂,或者在一些实施方式中本发明配制产品的 pH 小于 pH9 (包括小于 pH8.5) 且含有含金属阳离子的非分散添加剂。如果需要,本发明分散体可以不含有有机溶剂,或者具有高固含量 (例如 $>50\text{wt}\%$ (wt%), 例如 75wt%), 或者本发明分散体可以不含有有机溶剂且具有高固含量 (例如 $>50\text{wt}\%$ (wt%), 例如 75wt%)。

[0043] 本发明分散体可用于制备本发明配制产品和制造产品。本发明制造产品可以目标用于热塑性聚合物 (例如聚烯烃) 领域的许多应用的任一种,例如作为涂布织物、涂布纸、包装材料、层合复合材料的层或者用于输送气体或液体的管材。本发明配制产品可以目标用于热塑性聚合物 (例如,聚烯烃) 领域的许多应用的任一种,例如用于清洗毛发 (人或动物毛发)、皮肤应用 (人或动物)、软化皮革或作为粘合剂的成分 (例如剥离剂)。本发明涵盖本申请未列举的本发明分散体、制造产品和配制产品的另外用途。

[0044] 在以下附图和说明书的剩余部分包括权利要求书中描述另外的实施方式。

附图说明

[0045] 这里,根据附图描述本发明的一些实施方式,这些附图将至少辅助说明实施方式的各种特征。

[0046] 图 1 示出可用于本发明方法的熔体-捏合机装置。

具体实施方式

[0047] 本发明涉及不敏感的有团聚倾向的热塑性聚合物含水分散体,该分散体的使用方法,以及由其制备的制造制品和配制产品,该分散体包含的组分中包括分散体减敏剂,先前总结且并入本申请作为参考。

[0048] 为了美国专利实践以及允许通过引用并入主题的其他专利实践的目的,如果没有相反说明,在发明内容部分和具体实施方式部分引用的各美国专利、美国专利申请公开、PCT 国际专利申请以及其 WO 公开物的全部内容由此通过引用并入。在本申请说明书中所记载的以及通过引用并入的专利、专利申请或专利申请公开或其一部分中所记载的之间存在矛盾的情况下,以本申请说明书记载的为准。

[0049] 在本申请中,数值范围的任何下限或该范围的任何优选下限可以与该范围的任何上限或该范围的任何优选上限组合来限定该范围的优选方面或实施方式。除非相反说明,任何数值范围包括包含在该范围内的所有数,包括有理数和无理数两者(例如,约 1- 约 5 的范围包括例如 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4 以及 5)。

[0050] 用语“任选地”是指“有或没有”。例如,“任选的添加剂”是指具有或没有添加剂。术语“基本上”优选是指至少 90%, 优选至少 95%, 以及更优选至少 98%。

[0051] 在化合物名称与其结构之间存在矛盾的情况下,以其结构为准。

[0052] 在不使用括号记载的单位值例如 2 英寸以及在括号中记载的相应单位值例如 (5 厘米) 存在矛盾的情况下,以不使用括号记载的单位值为准。

[0053] 本申请使用的“a”、“an”和“所述”在开放式术语如包含之后使用,表示“至少一个或一种”。在本申请描述的本发明任何方面或实施方式中,在表示数值的用语中的术语“约”可以从该用语删除,得打本发明的另一方面或实施方式。在使用术语“约”的前一方面或实施方式中,“约”的含义可以从其使用的上下文中理解。优选地,“约”是指该数值的 90%-100%, 该数值的 100%-110%, 或该数值的 90%-110%。在本申请描述的本发明任何方面或实施方式中,开放式术语“包括 (comprising)”、“包含 (comprises)”等(其与“包括 (including)”、“具有 (having)”和“特征为 (characterized by)”)可以用相应的半封闭式用语“基本上由...组成 (consisting essentially of)”、“组成基本上为... (consists essentially of)”等或相应的封闭式用语“由...组成 (consisting of)”“组成为... (consists of)”等代替,得到本发明的另一方面或实施方式。半封闭式用语如“基本上由...组成”等将权利要求的范围限定至其中所记载的物质或步骤以及不实质性影响所要求保护的发明的基础和新颖性特征。术语“特征为... (characterizable)”为开放式术语,如果需要的话,是指可区别的,优选是指与所描述的相区别。

[0054] 在本申请中,当提及元素(例如成分)的之前列举时,用语“它们的混合物”、“它们的组合”等是指任何两种或更多种(包括全部)所列举的元素。除非另外说明,用于一组成员的术语“或”是指单个所列的成员以及组合形式的所列成员,支持另外的实施方式

(其记载任何一种单独成员)(例如,在记载用语“10%或更高”的实施方式中,“或”支持记载“10%”的另一实施方式以及记载“超过10%”的再一实施方式)。术语“多个”是指两个或更多个,其中除非另外说明,各多个是独立地选择。术语“独立地”是指单独地,不考虑其他。术语“第一”、“第二”等用于方便表示在两个或更多个元素或限定之间的区别(例如第一椅子和第二椅子),除非明确说明并不表示数量或顺序。符号“ \leq ”和“ \geq ”分别表示小于或等于以及大于或等于。符号“ $<$ ”和“ $>$ ”分别表示小于和大于。如果需要,术语“可区别的(characterizable)”表示能够区别的。

[0055] 仅为了方便读者而使用本申请中的任何标题,并不限定以及不应该理解为限定本发明。

[0056] 在本发明或其一部分(例如元素或步骤)以择一方式通过具有两个或更多个元素的马库什组来限时,本发明涵盖优选的实施方式,其数量太多以至于未在本申请中列出每一个。为了方便,这些优选的实施方式可以容易地如下确定:(i)从该马库什组中选择任何单个成员,由此限定马库什组的范围为其所选定的单个成员;或者从马库什组中删除任何单个成员,由此限定马库什组为其剩余成员的任意之一。在一些实施方式中,所选定的或删除的成员基于本申请所描述的本发明的实施例之一或其他物质。

[0057] 本说明书可以引用某些机构颁布的一些公知的测试标准,将这些标准通过其首字母缩写并入本申请。首字母缩写“ANSI”代表 American National Standards Institute,总部位于 Washington, D. C., USA 的机构的名称。首字母缩写“ASTM”代表 ASTM International,总部位于 West Conshohocken, Pennsylvania, USA 的机构的名称;ASTM International 先前称之为 American Society for Testing and Materials。首字母缩写“DIN”代表 Deutsches Institut für Normung e. V., 总部位于 Berlin, Germany 的机构的名称。首字母缩写“ISO”代表 International Organization for Standardization, 总部位于 Geneva20, Switzerland 的机构的名称。

[0058] 如前所述,本发明分散体包括如下成分:水(成分(a))、APTP 粒子(成分(b))、分散羧酸盐(成分(c))以及分散体减敏剂(成分(d))。在一些实施方式中,本发明分散体通过以下特征至少之一来表征:各成分的浓度;固含量;pH;本发明分散体中的另外金属阳离子的组成或浓度(如果存在的话);粘度;以及各成分的组成、尺寸或尺寸分布。

[0059] 在本发明分散体中,成分(b)至(d)优选以以下浓度范围存在:

[0060] 成分(b): APTP 粒子浓度为本发明分散体的 1wt% 至 78wt%, 优选为 31wt% 至 69wt%, 更优选为 40wt% 至 50wt%, 基于本发明分散体的总重量;

[0061] 成分(c): 分散羧酸盐浓度为本发明分散体的 0.5wt% 至 20wt%, 基于 APTP 粒子与分散羧酸盐的总重量;以及

[0062] 成分(d): 分散体减敏剂浓度为本发明分散体的 0.05wt% 至 20wt%, 基于 APTP 粒子与分散体减敏剂的总重量。

[0063] 水(成分(a))补足本发明分散体的任何余量的 wt% 浓度。在一些实施方式中,当本发明分散体进一步包含至少一种不同于成分(a)至(d)的另外分散体成分时,或者本发明分散体是本发明配制产品的成分时,在考虑至少一种另外分散体成分或配制产品的至少一种另外配制成分之后水补足余量的 wt% 浓度。优选地,水为本发明分散体的 50wt% 至 60wt%。使用分散羧酸盐和分散体减敏剂的相对浓度,以及 APTP 粒子和水的绝对浓度,可以

容易地确定本发明分散体中前两种成分以及任何另外分散体成分的绝对浓度。使用成分 (a) 至 (d) 以及本发明分散体的任何另外分散体成分的绝对浓度, 以及至少一种另外配制成分的浓度, 可以容易地确定配制产品中它们的浓度。在一些实施方式中, 本发明分散体的各成分的浓度如后面描述的任一本发明实施例所定义。

[0064] 在一些实施方式中, 本发明分散体由其体积百分比 (vol%) 固含量来表征。在一些实施方式中, 本发明分散体的最大 vol% 固含量为 75vol%, 优选小于 70vol%, 更优选小于 65vol%, 以及更加优选小于 55vol%。在一些实施方式中, 本发明分散体的最小 vol% 固含量为至少 4vol%, 优选至少 10vol%, 更优选至少 20vol%, 更加优选至少 40vol%。在一些实施方式中, 本发明分散体的最小 vol% 固含量为 40vol% 至 50vol%。在一些实施方式中, 本发明分散体的 vol% 固含量如后面描述的任一本发明实施例所定义。

[0065] 在一些实施方式中, 本发明分散体由其 pH 来表征。在一些实施方式中, 本发明分散体的最大 pH 为 pH8.8; 在一些实施方式中, 为 pH8.0; 在一些实施方式中, 为 pH7.0; 在一些实施方式中, 为 pH6.0; 在一些实施方式中, 为 pH5.0。在一些实施方式中, 本发明分散体的最小 pH 为 pH1.0 (或 >pH1.0); 在一些实施方式中, 为 pH1.4; 在一些实施方式中, 为 pH2.0; 在一些实施方式中, 为 pH3.0; 在一些实施方式中, 为 pH4.0。在一些实施方式中, 本发明分散体的 pH 如后面描述的任一本发明实施例所定义。

[0066] 在一些实施方式中, 本发明分散体由其额外金属阳离子含量表征。在该上下文中, 术语“含量”是指该额外金属阳离子的组成或浓度或者组成和浓度两者。术语“额外金属阳离子”是指源于不同于成分 (b) 至 (d) 的本发明分散体或配制产品的成分或者本申请限定的任何另外分散剂的阳离子。如果成分 (b) 至 (d) 的任何一种、两种或全部含有金属阳离子, 其金属阳离子不算作所述额外金属阳离子。在一些实施方式中, 所述额外金属阳离子为第 2 族金属阳离子, 优选为镁或钙阳离子。在一些实施方式中, 所述额外金属阳离子为所谓的重金属阳离子, 更优选为铝、铁或钛的阳离子。在一些实施方式中, 所述额外金属阳离子以金属盐的形式加入到本发明分散体中。在一些实施方式中, 所述金属盐包含该额外金属阳离子以及阴离子, 所述阴离子为卤素离子 (例如氟离子、氯离子或溴离子)、羧酸根、氢氧根或含氧阴离子 (oxide)。在一些实施方式中, 额外金属阳离子来源于水 (成分 (a))。在一些实施方式中, 本发明分散体由其额外金属阳离子浓度表征。当将会导致团聚的条件包括该额外金属阳离子含量, 其浓度足以提供可促进团聚量。在一些实施方式中, 额外金属阳离子浓度为 >0 摩尔 % (mol%) 至小于分散体减敏剂的摩尔百分浓度。在这些实施方式中, 优选地, 额外金属阳离子浓度为 >0wt% 至 5wt%, 优选为 >0wt% 至 2wt%; 更加优选为 >0wt% 至 1wt%; 甚至更加优选为 >0wt% 至 0.5wt%。在一些实施方式中, 本发明分散体的额外金属阳离子含量如后面描述的任一本发明实施例所定义。

[0067] 在一些实施方式中, 本发明分散体由其使用 PROCEDURE VM 测定的粘度所表征。在一些实施方式中, 本发明分散体在 pH8.0 的粘度小于 1000cP, 在一些实施方式中小于 600cP, 在一些实施方式中小于 200cP, 以及在一些实施方式中小于 100cP。在一些实施方式中, 在 pH (越来越优选, pH7.0, pH6.0, pH5.0, pH4.0, pH3.0, pH2.0, 或 pH1.2), 本发明分散体的粘度小于 1000cP。在一些实施方式中, 在 pH (越来越优选, pH7.0, pH6.0, pH5.0, pH4.0, pH3.0, pH2.0, 或 pH1.2), 本发明分散体的粘度小于 500cP。在一些实施方式中, 在 pH (越来越优选, pH7.0, pH6.0, pH5.0, pH4.0, pH3.0, pH2.0, 或 pH1.2), 本发明分散体的粘度小于

300cP。在一些实施方式中,在 pH(越来越优选, pH7.0, pH6.0, pH5.0, pH4.0, pH3.0, pH2.0, 或 pH1.2), 本发明分散体的粘度小于 100cP。在一些实施方式中, 本发明分散体的粘度如后面描述的任一本发明实施例所定义。

[0068] 在一些实施方式中, 本发明分散体由各成分浓度、vol% 固含量、pH、额外金属阳离子含量以及粘度的前述特征的任何两种的组合来表征。优选的组合是 pH 和粘度。另一优选组合是额外金属阳离子含量和粘度。另一优选组合是 pH、额外金属阳离子含量和粘度。

[0069] 本发明分散体的各成分和由其制成的产品包括其溶剂化物, 包括水化物。

[0070] 成分 (a) 为水。在一些实施方式中, 水包括天然存在的水如来自淡水湖或江河的水。在一些实施方式中, 水包括从工业废水(例如来自 APTP 分散体制备工艺的废水)回收的水。在一些实施方式中, 水包括饮用水如自来水。在一些实施方式中, 水为纯化水。更优选地, 水为纯化的水, 所述纯化的水为蒸馏水或更优选地为去离子水。如果需要, 水的金属阳离子含量(组成和浓度)尤其是钙和镁阳离子含量可以容易地根据 ASTM D511-09 确定。

[0071] 成分 (b) 为 APTP 粒子。在一些实施方式中, APTP 粒子由其粒度体积平均值来表征, 根据 PROCEDURE PSM 该粒度体积平均值优选小于 10 微米。通常, 该粒度体积平均值为至多 5 微米。在一些实施方式中, APTP 粒子的最大粒度体积平均值为 4 微米, 在一些实施方式中为 3 微米, 在一些实施方式中为 2 微米, 在一些实施方式中为 1.5 微米, 以及在一些实施方式中为 1.0 微米。在一些实施方式中, APTP 粒子的最小粒度体积平均值通常为至少 0.05 微米。在一些实施方式中, APTP 粒子的最小粒度体积平均值为 0.07 微米, 在一些实施方式中为 0.10 微米, 在一些实施方式中为 0.5 微米, 在一些实施方式中为 1.0 微米, 在一些实施方式中为 2.0 微米。在一些实施方式中, APTP 粒子的粒度体积平均值为 0.05 微米至 1.5 微米, 在其它实施方式中为 0.5 微米至 1.5 微米。根据 APTP 粒子的粒度体积平均值, 可以容易地调节分散体减敏剂的团聚抑制有效量至较高或较低。

[0072] 在一些实施方式中, APTP 粒子可以由其粒度分布来表征。术语“粒度分布”是指这样的值, 其等于根据 PROCEDURE PSM 得到的体积平均颗粒直径 (D_v) 除以数量平均颗粒直径 (D_n)。在一些实施方式中, APTP 粒子的特征为粒度分布小于或等于 2.0; 在一些实施方式中, 小于 1.95; 在一些实施方式中, 小于 1.75; 在一些实施方式中, 小于 1.5。

[0073] 在一些实施方式中, APTP 粒子由其粒度范围表征。根据 PROCEDURE PSM, 在一些实施方式中, 粒度范围为 0.05 微米至 5 微米, 在一些实施方式中为 0.3 微米至 2 微米。

[0074] 在一些实施方式中, 有团聚倾向的热塑性聚合物为聚烯烃, APTP 粒子为聚烯烃粒子。在一些实施方式中, 聚烯烃粒子由其聚烯烃组合物来表征, 在一些实施方式中聚烯烃组合物包括单一类型的聚烯烃以及至少两种聚烯烃的混合物或共混物。在一些分散体中, 聚烯烃为乙烯与至少一种 α -烯烃共聚单体的 α -烯烃互聚物, 其中所述 α -烯烃共聚单体选自 (C_4 - C_{20}) 直链、支链或环状二烯, 或者乙烯烯基化合物如乙酸乙烯酯, 以及式 $H_2C=CHR$ 表示的化合物其中 R 为 (C_1 - C_{20}) 直链、支链或环状烷基或者 (C_6 - C_{20}) 芳基。优选的烯烃共聚物单体包括丙烯, 1-丁烯, 3-甲基-1-丁烯, 4-甲基-1-戊烯, 3-甲基-1-戊烯, 1-庚烯, 1-己烯, 1-辛烯, 1-癸烯和 1-十二烯。其它优选的烯烃共聚单体为 1,3-丁二烯或苯乙烯, 或者 1,3-丁二烯和苯乙烯两者。在一些实施方式中, 烯烃单体(以及聚烯烃)是未取代的, 即由碳原子和氢原子组成。在其它实施方式中, 烯烃单体取代有氟(如氟乙烯), 氯(如氯乙烯和偏二氯乙烯), 氰基(-CN; 如丙烯腈), -OH(如乙醇), -COOH(如丙烯酸和甲基丙

烯酸),或-C(O)O-甲基(如甲基丙烯酸甲酯)或-C(O)O-乙基(丙烯酸乙酯)。

[0075] 在其它实施方式中,聚烯烃包括丙烯与至少一种 α -烯烃共聚单体的 α -烯烃互聚物,其中所述 α -烯烃共聚单体选自乙烯, (C_4-C_{20}) 直链、支链或环状二烯,以及式 $H_2C=CHR$ 表示的化合物其中R为 (C_1-C_{20}) 直链、支链或环状烷基或者 (C_6-C_{20}) 芳基。优选的烯烃共聚单体如前所列。在一些实施方式中,烯烃共聚单体存在的量为所述互聚物的约5wt%至25wt%。在一些实施方式中,优选丙烯-乙烯互聚物。

[0076] 在一些实施方式中,聚烯烃包括在US2007/0292705A1的[0016]段至[0019]段,[0045]段,[0055]段至[0125]段和[0153]段至[0159]段描述的任何聚烯烃,将这些段落(以及仅这些段落)通过引用并入本申请。

[0077] 在一些实施方式中,聚烯烃为乙烯-1-辛烯共聚物(聚烯烃弹性体),其以粒料形式以商品名**ENGAGE® 8200**由The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, USA提供,具有后面所列的各种性能。在其它实施方式中,**ENGAGE® 8200**与聚丙烯(PP)或聚乙烯(PE)共混,得到**ENGAGE® 8200/PP**或**ENGAGE® 8200/PE**共混物。在一些实施方式中,聚烯烃粒子如后面描述的任一本发明实施例所定义。

[0078] 在一些实施方式中,有团聚倾向的热塑性聚合物不是聚烯烃,APTP粒子为非聚烯烃 APTP 粒子。在一些实施方式中,APT P 为聚酰胺、聚酯、聚酯醚、聚碳酸酯、聚氨酯、聚环氧烷烃或聚苯醚,该非聚烯烃 APTP 粒子为聚酰胺、聚酯、聚酯醚、聚碳酸酯、聚氨酯、聚环氧烷烃或聚苯醚的粒子。

[0079] 优选地,APT P 从商业供应商(例如The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, USA)获得。如果需要,APT P 可以容易地通过常规方法如以下专利中描述的那些来制备:US3,645,992(均聚物);US4,076,698(高密度聚乙烯);US5,272,236和US5,278,272(乙烯/ α -烯烃共聚物)。其它合适的聚合物制备描述于以下专利中:US5,677,383;5,844,045;US5,869,575;US6,111,023;US6,316,549;US6,448,341;US6,538,070;以及US6,566,446。

[0080] 成分(c)为分散羧酸盐。在一些实施方式中,分散羧酸盐为阴离子 $R-CO_2^-$ 的阳离子盐。在一些实施方式中,阴离子 $R-CO_2^-$ 的阳离子盐的浓度为本发明分散体的0.5wt%至10wt%,基于APT P 粒子和分散羧酸盐的总重量。在一些实施方式中,分散羧酸盐包括 (C_6-C_{60}) 烷羧酸根的铵盐 $(-NH_4^+)$,和单 (C_1-C_{60}) 烷基取代的、二 (C_1-C_{60}) 烷基取代的、三 (C_1-C_{60}) 烷基取代的或四 (C_1-C_{60}) 烷基取代的铵阳离子盐,或者 (C_6-C_{60}) 烷羧酸根的第1族或第2族金属阳离子盐。在一些实施方式中,分散羧酸盐包括 (C_6-C_{60}) 烷羧酸根的第1族或第2族金属阳离子盐。术语“ (C_6-C_{60}) 烷羧酸根”是指总计具有6-60个碳原子的脂族羧酸的共轭碱(即具有 $-CO_2^-$ 阴离子)。在一些实施方式中, (C_6-C_{60}) 烷羧酸根为 $(C_{12}-C_{50})$ 烷羧酸根,在一些实施方式中为 $(C_{25}-C_{50})$ 烷羧酸根,在一些实施方式中为 $(C_{12}-C_{30})$ 烷羧酸根,在一些实施方式中为 $(C_{12}-C_{24})$ 烷羧酸根,在一些实施方式中为 $(C_{16}-C_{26})$ 烷羧酸根。在其它实施方式中, (C_6-C_{60}) 烷羧酸根为以下任意之一: (C_{15}) 烷基 $-CO_2^-$ 阴离子, (C_{16}) 烷基 $-CO_2^-$ 阴离子, (C_{17}) 烷基 $-CO_2^-$ 阴离子, (C_{18}) 烷基 $-CO_2^-$ 阴离子, (C_{19}) 烷基 $-CO_2^-$ 阴离子, (C_{20}) 烷基 $-CO_2^-$ 阴离子, (C_{21}) 烷基 $-CO_2^-$ 阴离子, (C_{22}) 烷基 $-CO_2^-$ 阴离子, (C_{23}) 烷基 $-CO_2^-$ 阴离子, (C_{24}) 烷基 $-CO_2^-$ 阴离子,以及 (C_{25}) 烷基 $-CO_2^-$ 阴离子。在一些实施方式中, (C_6-C_{60}) 烷羧酸根为 (C_{21})

烷基-CO₂阴离子。在一些实施方式中,第1族或第2族金属阳离子为第1族金属阳离子。在一些实施方式中,第1族金属阳离子为钠阳离子或钾阳离子。在一些实施方式中,第1族或第2族金属阳离子为第2族金属阳离子。在一些实施方式中,第2族金属阳离子为镁阳离子或钙阳离子。(C₆-C₆₀)烷基羧酸根的第2族金属阳离子盐包括1:1盐和半盐。例如,(C₆-C₆₀)烷基羧酸根的第2族金属阳离子盐包括以下式的盐:(C₅-C₅₉)烷基-CO₂Ca(OH)和[(C₅-C₅₉)烷基-CO₂]₂Ca。(C₆-C₆₀)烷基羧酸根的第1族或第2族金属阳离子盐优选为二十二烷酸钠(即CH₃(CH₂)₂₀CO₂Na)或芥酸钠,芥酸的钠盐,其具有22个碳原子。在一些实施方式中,该芥酸盐源自菜籽油,一种含有约40至约50的芥酸(其中剩余的主要由具有18个碳原子的羧酸组成)的天然油。在一些实施方式中,分散羧酸盐为用碱(通常为NaOH、KOH或NH₄OH)中和的(C₁₈-C₃₂)脂肪酸。该类型的具体实例为用KOH中和的油酸(即CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH)。

[0081] 在一些实施方式中,分散羧酸盐包括(C₆-C₆₀)烷基羧酸根的铵盐(-NH₄⁺),和单(C₁-C₆₀)烷基取代的、二(C₁-C₆₀)烷基取代的、三(C₁-C₆₀)烷基取代的或四(C₁-C₆₀)烷基取代的铵阳离子盐,其中(C₆-C₆₀)烷基羧酸根如前所述。在一些实施方式中,该阳离子为铵阳离子。在一些实施方式中,该阳离子为单(C₁-C₆₀)烷基取代的铵阳离子。在一些实施方式中,该阳离子为二(C₁-C₆₀)烷基取代的铵阳离子。在一些实施方式中,该阳离子为三(C₁-C₆₀)烷基取代的铵阳离子。在一些实施方式中,该阳离子为四(C₁-C₆₀)烷基取代的铵阳离子。在一些实施方式中,(C₁-C₆₀)烷基各自独立地为(C₁-C₁₀)烷基。在一些实施方式中,(C₁-C₁₀)烷基各自独立地为如前所述的优选(C₁-C₁₀)烷基。

[0082] 在一些实施方式中,分散羧酸盐包括羧酸聚合物的多阳离子盐。含羧基的单体剩余物独立地源自至少一种含羧基的单体。在一些实施方式中,羧酸聚合物(作为其多阳离子盐)由至少一种含羧基的单体的剩余物组成,不含有源自缺乏羧基的单体的剩余物。在其它实施方式中,羧酸聚合物(作为其多阳离子盐)包括源自至少一种含羧基的单体(例如丙烯酸)的剩余物以及源自缺乏羧基的单体(例如乙烯)的剩余物。在一些这种实施方式中,本发明分散体含有至少1.2wt%的含羧基单体的剩余物,在其它实施方式中含有至少1.5wt%的含羧基单体的剩余物,在其它实施方式中含有至少1.6wt%的含羧基单体的剩余物。在一些这种实施方式中,本发明分散体含有至多20wt%的含羧基单体的剩余物,在其它实施方式中含有至多15wt%的含羧基单体的剩余物,在其它实施方式中含有至多10wt%的含羧基单体的剩余物,在其它实施方式中含有至多7wt%的含羧基单体的剩余物。前面两句话中的wt%值基于含羧基单体的剩余物的重量与成分(b)加上羧酸聚合物的多阳离子盐的重量之和的比例。在一些实施方式中,羧酸聚合物(作为其多阳离子盐)的浓度为本发明分散体的0.5wt%至20wt%,优选为5wt%至18wt%,更优选为8wt%至15wt%,基于APTP粒子加上分散羧酸盐的重量之和。优选地,羧酸聚合物的多阳离子盐的最大数均分子量为10,000,000克/摩尔(g/mol),如根据后面描述的GPC过程所测定。在一些实施方式中,包含至少一个羧基的单体为丙烯酸或在至少一个碳原子上取代有甲基或乙基的丙烯酸。在一些实施方式中,包含至少一个羧基的单体为丙烯酸或甲基丙烯酸。在一些实施方式中,羧酸聚合物进一步包含烯属单体的剩余物。在一些实施方式中,所述烯属单体为苯乙烯、(C₄-C₁₀)α-烯烃,更优选为丙烯,更加优选为乙烯。在一些实施方式中,羧酸聚合物的多阳离子盐为聚(丙烯-共聚-丙烯酸),更优选聚(乙烯-共聚-甲基丙烯酸),更加优选为聚(乙烯-共聚-丙烯酸)。在一些实施方式中,羧酸聚合物的多阳离子

盐为 The Dow Chemical Company 以商品名 **PRIMACOR®** 销售的聚(乙烯-共聚-丙烯酸), 更优选 **PRIMACOR®** 5980I (20wt% 丙烯酸剩余物, 300MI)。在一些实施方式中, APTP 为聚烯烃, **PRIMACOR®** 5980I 的量为 8wt% 至 15wt%, 基于 **PRIMACOR®** 5980I 的重量与 **PRIMACOR®** 5980I 和聚烯烃的重量之和的比例; 含羧基单体剩余物的量为 1.6wt% 至 3wt% ((8wt%×0.20) 至 (15wt%×0.20)), 基于丙烯酸剩余物的重量与烯烃加上 **PRIMACOR®** 5980I 的的重量之和的比例。

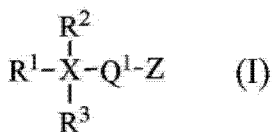
[0083] 优选地, 分散羧酸盐从商业供应商(例如 Sigma-Aldrich Company, St. Louis, Missouri, USA) 获得。如果需要, 分散羧酸盐可以通过用第 1 族或第 2 族金属阳离子碱如氢氧化钠或氢氧化钾或碳酸钙或者用氢氧化铵或各种 (C₁-C₆₀) 烷基取代的铵氢氧化物中和相应的羧酸(共轭酸如 **PRIMACOR®** 5980I 或 (C₆-C₆₀) 链烷酸) 来制备。或者, 该分散羧酸第 1 族或第 2 族金属阳离子盐可以通过用第 1 族或第 2 族金属阳离子氢氧化物皂化相应的羧酸酯来制备。在一些实施方式中, 分散羧酸盐的 R- 或羧酸聚合物源自可持续来源。例如, 在一些实施方式中, 分散羧酸盐为脂肪酸羧酸盐, 其源于或基于天然存在的脂肪酸。天然存在的脂肪酸可以通过皂化从动物或优选植物来源获得的甘油三酯来制备。市售脂肪酸的实例为 UNCID™350、550 和 700 酸, 其碳链长度为 25 至 50 个碳原子, 可得自 Baker Petrolite Corporation, 其为 Baker Hughes Incorporated, Houston, Texas, USA 的子公司。UNCID™350、550 和 700 酸为约 80% 线性 (linear) 和 20% 聚乙烯。在一些实施方式中, 分散羧酸盐如后面描述的任一本发明实施例所定义。

[0084] 成分 (d) 为分散体减敏剂。分散体减敏剂可以是如前述起到分散体减敏剂的作用的任何物质或分子。分散体减敏剂与分散羧酸盐不相同。

[0085] 在一些实施方式中, 分散体减敏剂为含有以下官能团的两性离子化合物: 季铵官能团或季磷官能团; (C₆-C₃₀) 烷基、(C₆-C₃₀) 烯基, (C₆-C₃₀) 烷基 C(O)NH- 官能团; 以及 -COOH 或 -COO 阴离子盐官能团。

[0086] 在一些实施方式中, 分散体减敏剂为具有式 (I) 化合物:

[0087]



[0088] 其中 X 为 N 阳离子或 P 阳离子; Z 为 -CO₂ 阴离子, -SO₃ 阴离子, -O-P(O)₂OH 阴离子, -O-P(O)₃ 二价阴离子或 -O-S(O)₃ 阴离子; R² 和 R³ 各自独立地为 (C₁-C₁₀) 烷基或 (C₂-C₁₀) 烯基; R¹ 为 (C₆-C₃₀) 烷基、(C₆-C₃₀) 烯基或 R⁴-C(O)N(H)-Q²-; Q¹ 和 Q² 各自独立地为 (C₁-C₁₀) 亚烷基; R⁴ 为 (C₆-C₃₀) 烷基。式 (I) 化合物整体在形式上为中性。

[0089] 式 (I) 中, 术语“(C₆-C₃₀) 烯基 (alkylenyl)”和“(C₂-C₁₀) 烯基”是指分别具有 6 至 30 个碳原子或 2-10 个碳原子的不饱和直链或支链烃基, 其是未取代的且含有 1-3 个碳碳双键, 但是不包括累积多烯。

[0090] 术语“(C₆-C₃₀) 烷基”和“(C₁-C₁₀) 烷基”是指分别具有 6 至 30 个碳原子或 1-10 个碳原子的饱和的直链或支链烃基, 其是未取代的。其它烷基(例如 (C₁₀-C₂₂) 烷基和 (C₁₂-C₂₂))

烷基)) 以类似方式定义。在一些实施方式中, (C₁₀-C₂₂) 烷基为以下任意之一: (C₁₀) 烷基、(C₁₁) 烷基、(C₁₂) 烷基、(C₁₃) 烷基、(C₁₄) 烷基、(C₁₅) 烷基、(C₁₆) 烷基、(C₁₇) 烷基、(C₁₈) 烷基、(C₁₉) 烷基、(C₂₀) 烷基、(C₂₁) 烷基和 (C₂₂) 烷基。(C₁-C₁₀) 烷基的实例为 (C₁-C₅) 烷基; 甲基; 乙基; 1-丙基; 2-丙基; 1-丁基; 2-丁基; 2-甲基丙基; 1, 1-二甲基乙基; 1-戊基; 1-己基; 1-庚基; 1-壬基; 和 1-癸基。(C₆-C₃₀) 烷基的实例为 (C₆-C₁₁) 烷基、(C₁₂-C₂₂) 烷基和 (C₂₃-C₃₀) 烷基。(C₁₂-C₂₂) 烷基的实例为 (C₁₂) 烷基、(C₁₃) 烷基、(C₁₄) 烷基、(C₁₅) 烷基、(C₁₆) 烷基、(C₁₇) 烷基、(C₁₈) 烷基、(C₁₉) 烷基、(C₂₀) 烷基、(C₂₁) 烷基和 (C₂₂) 烷基。

[0091] 术语“(C₁-C₁₀) 亚烷基”是指具有 1-10 个碳原子的饱和的直链或支链二基(即这两个自由基不是在环原子上), 其是未取代的。(C₁-C₁₀) 亚烷基的实例为 (C₁-C₅) 亚烷基, 包括 1, 2-(C₂-C₅) 亚烷基; 1, 3-(C₃-C₅) 亚烷基; 1, 4-(C₄-C₅) 亚烷基; -CH₂-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₃-、 $-\overset{\text{I}}{\text{CH}_2}\text{CHCH}_3$ 、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-、-(CH₂)₆-、-(CH₂)₇-、-(CH₂)₈- 和 -(CH₂)₄C(H)(CH₃)-

[0092] 为了方便, 本申请描述的一些官能团采用括号 () 来表示不在原子链上的原子。例

如, 二基“-C(O)N(H)-”是指具有以下结构的酰胺二基: $\xi-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\xi$, 其中 ξ 和 ξ 各自

表示一个基。类似地, -O-P(O)₂OH 阴离子和 -O-P(O)₃ 二价阴离子分别是指磷酸根阴离子和磷酸根二价阴离子; -O-S(O)₃ 阴离子表示硫酸根阴离子。除非另外说明, 术语“基”是指含有该官能团的分子中的官能团的连接或结合的形式点。例如, “二基”是指两个这种连接或结合的形式点。

[0093] 在一些实施方式中, 分散体减敏剂为式 (I) 化合物, 其中 X 为 N 阳离子。在其它实施方式中, X 为 P 阳离子。

[0094] 在一些实施方式中, 分散体减敏剂为式 (I) 化合物, 其中 Z 为 -CO₂ 阴离子。在其它实施方式中, Z 为 SO₃ 阴离子。在其它实施方式中, Z 为 -O-P(O)₂OH 阴离子。在其它实施方式中, Z 为 -O-P(O)₃ 二价阴离子。在其它实施方式中, Z 为 -O-S(O)₃ 阴离子。

[0095] 在一些实施方式中, 分散体减敏剂为式 (I) 化合物, 其中 R¹ 为 (C₆-C₃₀) 烷基。在一些实施方式中, R¹ 为 (C₁₂-C₂₂) 烷基。

[0096] 在一些实施方式中, 分散体减敏剂为式 (I) 化合物, 其中 R¹ 为 (C₆-C₃₀) 烯基。在一些实施方式中, R¹ 为 (C₁₂-C₂₂) 烯基。

[0097] 在一些实施方式中, 分散体减敏剂为式 (I) 化合物, 其中 Q¹ 为 (C₁-C₅) 亚烷基。在一些实施方式中, Q¹ 为以下任意之一: -CH₂-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄- 和 -(CH₂)₅-。在一些实施方式中, Q¹ 为 -CH₂- 或 -CH₂CH₂-。

[0098] 在一些实施方式中, 分散体减敏剂为式 (I) 化合物, 其中 R¹ 为 R⁴-C(O)N(H)-Q²-。在一些实施方式中, R⁴ 为 (C₁₀-C₂₂) 烷基。

[0099] 在一些实施方式中, 分散体减敏剂为式 (I) 化合物, 其中 R¹ 为 R⁴-C(O)N(H)-Q²-、Q² 为 (C₂-C₆) 亚烷基, 在一些实施方式中 Q² 为 (C₂-C₃) 亚烷基, 在一些实施方式中 Q² 为 (C₃) 亚烷基, 优选地 Q² 为 -(CH₂)₃-。在一些实施方式中, R⁴ 为在前一段落中描述的优选 R⁴。

[0100] 在一些实施方式中, 分散体减敏剂为式 (I) 化合物, 其中 R² 和 R³ 各自独立地为 (C₁-C₁₀) 烷基。在一些实施方式中, R² 和 R³ 各自独立地为 (C₁-C₃) 烷基, 优选为甲基。

[0101] 在一些实施方式中, 分散体减敏剂为式 (I) 化合物, 其中 R² 和 R³ 各自独立地为

(C₂-C₁₀) 烯基。在一些实施方式中, R² 和 R³ 各自独立地为 (C₂-C₄) 烷烯基。

[0102] 在一些实施方式中, 分散体减敏剂为式 (I) 化合物, 其中: X 为 N 阳离子; Z 为 -CO₂ 阴离子; R¹ 为 (C₆-C₃₀) 烷基; Q¹ 为 (C₁-C₅) 亚烷基; R² 和 R³ 各自独立地为 (C₁-C₁₀) 烷基。在一些这种实施方式中, X 为 N 阳离子; Z 为 -CO₂ 阴离子; R¹ 为 (C₁₂-C₂₂) 烷基; Q¹ 为以下任意之一: -CH₂-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄- 和 -(CH₂)₅-; R² 和 R³ 各自独立地为 (C₁-C₂) 烷基。在一些这种实施方式中, X 为 N 阳离子; Z 为 -CO₂ 阴离子; R¹ 为以下任意之一: (C₁₂) 烷基、(C₁₃) 烷基、(C₁₄) 烷基、(C₁₅) 烷基、(C₁₆) 烷基、(C₁₇) 烷基、(C₁₈) 烷基、(C₁₉) 烷基、(C₂₀) 烷基、(C₂₁) 烷基和 (C₂₂) 烷基; Q¹ 为 -CH₂- 或 -CH₂CH₂-; R² 和 R³ 各自独立地为甲基。

[0103] 在一些实施方式中, 分散体减敏剂为式 (I) 化合物, 其中: X 为 N 阳离子; Z 为 -CO₂ 阴离子; R¹ 为 R⁴-C(O)N(H)-Q²-; Q² 为 (C₂-C₆) 亚烷基; Q¹ 为 (C₁-C₅) 亚烷基; R² 和 R³ 各自独立地为 (C₁-C₁₀) 烷基。在一些这种实施方式中, X 为 N 阳离子; Z 为 -CO₂ 阴离子; R⁴ 为 (C₁₀-C₂₂) 烷基; Q² 为 (C₃) 亚烷基; Q¹ 为以下任意之一: -CH₂-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄- 和 -(CH₂)₅-; R² 和 R³ 各自独立地为 (C₁-C₂) 烷基。在一些这种实施方式中, X 为 N 阳离子; Z 为 -CO₂ 阴离子; R⁴ 为以下任意之一: (C₁₀) 烷基、(C₁₁) 烷基、(C₁₂) 烷基、(C₁₃) 烷基、(C₁₄) 烷基、(C₁₆) 烷基、(C₁₈) 烷基、(C₁₉) 烷基、(C₂₀) 烷基、(C₂₁) 烷基、和 (C₂₂) 烷基; Q² 为 -(CH₂)₃-; Q¹ 为 -CH₂- 或 -CH₂CH₂-; R² 和 R³ 各自独立地为甲基。

[0104] 在一些实施方式中, 分散体减敏剂为式 (I) 化合物, 其中: X 为 N 阳离子; Z 为 -SO₃ 阴离子; R¹ 为 R⁴-C(O)N(H)-Q²-; Q² 为 (C₂-C₆) 亚烷基; Q¹ 为 (C₁-C₅) 亚烷基; R² 和 R³ 各自独立地为 (C₁-C₁₀) 烷基。在一些这种实施方式中, X 为 N 阳离子; Z 为 -SO₃ 阴离子; R⁴ 为 (C₁₀-C₂₂) 烷基; Q² 为 (C₃) 亚烷基; Q¹ 为以下任意之一: -CH₂-、-CH₂CH₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄- 和 -(CH₂)₅-; R² 和 R³ 各自独立地为 (C₁-C₂) 烷基。在一些这种实施方式中, X 为 N 阳离子; Z 为 -SO₃ 阴离子; R⁴ 为以下任意之一: (C₁₀) 烷基、(C₁₁) 烷基、(C₁₂) 烷基、(C₁₃) 烷基、(C₁₄) 烷基、(C₁₆) 烷基、(C₁₈) 烷基、(C₁₉) 烷基、(C₂₀) 烷基、(C₂₁) 烷基和 (C₂₂) 烷基; Q² 为 -(CH₂)₃-; Q¹ 为 -CH₂- 或 -CH₂CH₂-; R² 和 R³ 各自独立地为甲基。

[0105] 在一些实施方式中, 分散体减敏剂为式 (I) 化合物, 其选自:

[0106] N-(3- 瓢儿菜基氨基) 丙基 -N, N- 二甲基甘氨酸 (N-(3-erucylamino) propyl-N, N-dimethylglycine);

[0107] N-(3- 可可衍生的酰胺基) 丙基 -N, N- 二甲基甘氨酸 (N-(3-coco-derived acylamino) propyl-N, N-dimethylglycine);

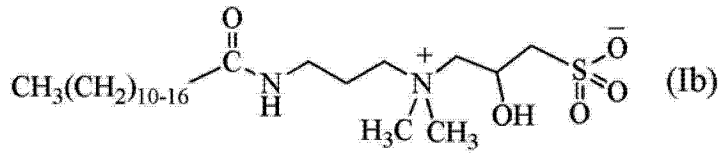
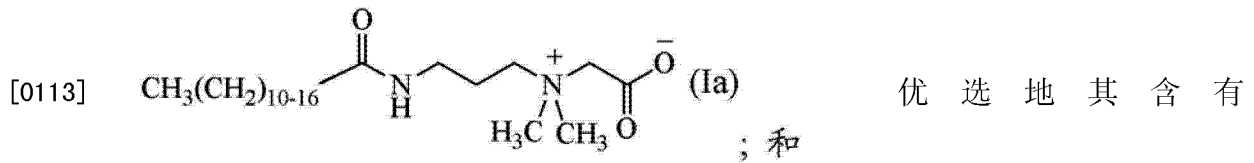
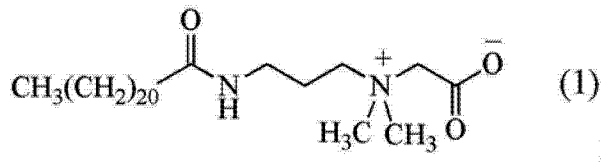
[0108] N-(3- 月桂基氨基) 丙基 -N, N- 二甲基甘氨酸;

[0109] N-(3- 十四烷基氨基) 丙基 -N, N- 二甲基甘氨酸;

[0110] N-(3- 十六烷基氨基) 丙基 -N, N- 二甲基甘氨酸; 和

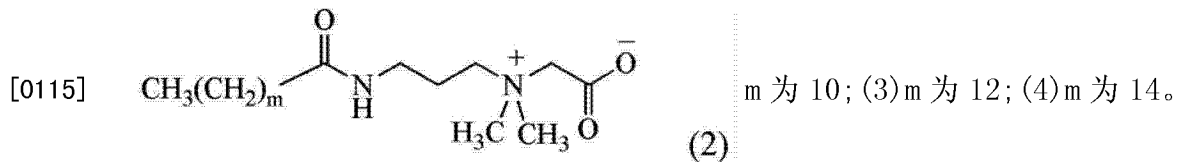
[0111] N-(3- 可可酰胺基丙基) -N, N- 二甲基 -N-(2- 羟基 -3- 磺酰基丙基) 铵甜菜碱 (N-(3-cocoamidopropyl) -N, N-dimethyl-N-(2-hydroxy-3-sulfopropyl) ammonium betaine)。

[0112] N-(3- 瓢儿菜基酰胺基) 丙基 -N, N- 二甲基甘氨酸、N-(3- 可可衍生的酰胺基) 丙基 -N, N- 二甲基甘氨酸和 N-(3- 可可酰胺基丙基) -N, N- 二甲基 -N-(2- 羟基 -3- 磺酰基丙基) 铵甜菜碱分别具有以下结构式 (1)、(Ia) 和 (Ib):



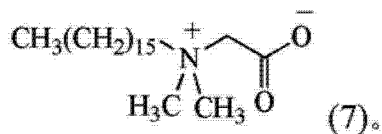
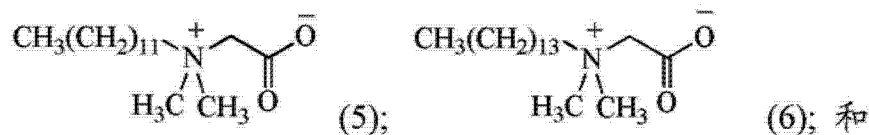
$\text{CH}_3\text{CH}_{10}\text{-C}(=\text{O})\text{-}$ 的成员。

[0114] N-(3-月桂基氨基)丙基-N,N-二甲基甘氨酸;N-(3-十四烷基氨基)丙基-N,N-二甲基甘氨酸和N-(3-十六烷基氨基)丙基-N,N-二甲基甘氨酸分别具有以下结构式(2)至(4):



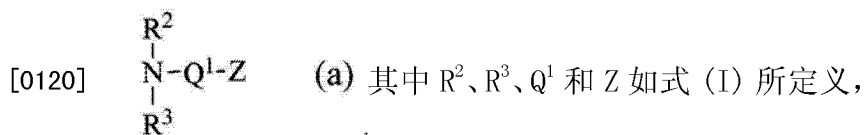
[0116] 在一些实施方式中,分散体减敏剂为式(I)化合物,其选自:N-十二烷基-N,N-二甲基甘氨酸;N-十四烷基-N,N-二甲基甘氨酸;和N-十六烷基-N,N-二甲基甘氨酸,其分别具有以下结构式(5)至(7):

[0117]



[0118] 在一些实施方式中,分散减敏剂如后面描述的任一本发明实施例所定义。

[0119] 在制备本发明分散体中采用的某些式(I)化合物可以得自商业供应商(例如Sigma-Aldrich Company, St. Louis, Missouri, USA以及Rhodia Group, Paris, France)。优选地,为了成本原因,分散体减敏剂得自商业来源。如果需要,式(I)化合物可以容易地通过常规方法合成。例如,当 R^1 为 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 烷基或 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 烯基时,式(I)化合物可以如下制备:在极性溶剂如丙酮、乙腈、四氢呋喃或乙醇,在环境温度至 200°C 的温度,使式(a)的氨基酸的共轭碱与具有式(b1)或(b2)的化合物接触,得到其中 R^1 为 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 烷基或 $(\text{C}_6\text{-C}_{30})$ 烯基的式(I)化合物,



[0121] (C₆-C₃₀) 烷基 -LG(b1) 或 (C₆-C₃₀) 烯基 -LG(b2), 其中 LG 为离去基团如卤素、甲苯磺酸根、三氟甲磺酸根或三氟乙酸根。其中 X 为 P 阳离子而不是 N 阳离子的式 (I) 化合物可以以类似方式制备。当 R¹ 为 R⁴-C(O)N(H)-Q²- 时, 式 (I) 化合物可以如下制备: 在偶联条件下, 任选地对于 R⁴-C(O)-OH 使用偶联剂如二环己基碳二酰亚胺, 在疏质子溶剂如乙腈、丙酮或四氢呋喃中, 在 -70° C 至 100° C 的温度, 使式 (c1) 或 (c2) 的化合物: R⁴-C(O)-卤素 (c1) 或 R⁴-C(O)-OH(c2) 与式 (d) 化合物 NH₂-Q²-LG(d) 接触, 得到式 (e) 中间体 R⁴-C(O)-NH-Q²-LG(e), 其中 Q² 如式 (I) 所定义, LG 为如前定义的离去基团。在用于该偶联的如前所述的接触条件下, 式 (e) 中间体然后可以与式 (a) 的氨基酸的共轭碱接触, 得到其中 R¹ 为 R⁴-C(O)N(H)-Q²- 的式 (I) 化合物, 其中式 (a) 的氨基酸的共轭碱定义如前。

[0122] 一些式 (I) 化合物的合成可以利用含有超过 1 个反应性官能团的原料、中间体或反应产物。在化学反应中, 反应性官能团可以通过保护基团来保护避免不想要的副反应, 所述保护基团使得该反应性官能团对于所采用的反应条件基本上是惰性的。在进行需要保护基团的反应步骤之前, 保护基团选择性地引入到原料或中间体中。一旦保护基团不再需要, 可以除去该保护基团。在合成过程中引入保护基团以及之后除去它们是本领域技术人员周知的。引入和除去保护基团的过程是已知的, 例如记载在以下文献中: Protective Groups in Organic Synthesis, 3rd ed., Greene T.W. and Wuts P.G., Wiley-Interscience, New York, 1999。以下基团是可以用于保护氨基、羟基或其他反应性官能团的保护基团的实例: 羧酸酰基如甲酰基、乙酰基和三氟乙酰基; 烷氧基羰基如乙氧基羰基、叔丁氧基羰基 (BOC)、β, β, β-三氯乙氧基羰基 (TCEC) 和 β-碘代乙氧基羰基; 芳烷氧基羰基如苄氧基羰基 (CBZ)、对-甲氧基苄氧基羰基和 9-苄基甲氧基羰基 (FMOC); 三烷基甲硅烷基如三甲基甲硅烷基 (TMS) 和叔-丁基二甲基甲硅烷基 (TBDMS); 以及其他基团如三苯基甲基 (trityl)、四氢吡喃基, 乙烯基氧基羰基、邻-硝基苯基亚磺酰基, 二苯基氧磷基, 对-甲苯磺酰基 (Ts), 甲磺酰基, 三氟甲磺酰基, 甲氧基甲基 (MOM) 和苄基。除去保护基团的过程的实例包括使用如氢气在约 3.4 个大气压在氢化催化剂如 10% 钯-碳存在下进行的 CBZ 基团的氢解, 使用如氯化氢在二氯甲烷或三氟乙酸 (TFA) 在二氯甲烷的溶液进行的 BOC 或 MOM 基团的酸解, 甲硅烷基与氟离子的反应, 以及 TCEC 基团与金属锌的还原裂解。

[0123] 在一些实施方式中, 本发明分散体由前述成分 (a) 至 (d) 的任意两种的特定组合来表征。在一些实施方式中, 本发明分散体实质上由成分 (a) 至 (d) 组成。

[0124] 在一些实施方式中, 本发明分散体进一步包含不是成分 (a) 至 (d) 的至少一种另外分散体成分。该至少一种另外分散体成分可以是分散添加剂或非分散 (辅助) 添加剂。该至少一种另外分散体成分的存在量不会不利地影响本申请所述本发明分散体的用途。该量优选为本发明分散体总重量的 >0wt% 至 10wt%。

[0125] 在一些实施方式中, 该至少一种另外分散体成分是分散添加剂。该分散添加剂不是额外金属阳离子含量的来源。优选地, 该分散添加剂可用于进一步改善本发明分散体某些实施方式的分散体稳定性。在一些实施方式中, 该分散添加剂还具有另外功能。在一些实施方式中, 该至少一种另外分散体成分是分散添加剂, 该分散添加剂是独立于先前为成

分 (c) 描述的另一种分散羧酸盐。在其它实施方式中,该至少一种另外分散体成分分散添加剂,所述添加剂为有机增稠剂(例如聚乙烯醇,聚乙烯基吡咯烷酮,聚乙烯基甲基醚,聚环氧乙烷,聚丙烯酰胺,聚丙烯酸,羧甲基纤维素,甲基纤维素和羟乙基纤维素);无机增稠剂(如二氧化硅,活性粘土和膨润土);非离子型分散剂;阴离子型分散剂(如磺酸根阴离子);或水溶性多价金属盐。在其他实施方式中,分散添加剂包括含极性基团的聚合物。在一些实施方式中,含极性基团的聚合物包括烷基醚羧酸酯,石油磺酸酯,磺酸化的聚氧乙基化的醇(sulfonated polyoxyethylenated alcohol),硫酸化或磷酸化的聚氧乙基化的醇,环氧乙烷/环氧丙烷/环氧乙烷聚合物分散剂,伯和仲醇乙氧基化物,烷基糖苷或烷基甘油酯。在其它实施方式中,含极性基团的聚合物包括乙烯-羧酸共聚物如乙烯-丙烯酸共聚物乙基(即聚(乙烯-共聚-丙烯酸))或乙烯-甲基丙烯酸共聚物(即聚(乙烯-共聚-甲基丙烯酸))。优选地,含极性基团的聚合物包括乙烯-丙烯酸共聚物乙基和乙烯-甲基丙烯酸共聚物中的至少一种。乙烯-丙烯酸共聚物的一个实例为 **PRIMACOR® 5980I** 共聚物。

[0126] 在一些实施方式中,该至少一种另外分散体成分是非分散添加剂。非分散(辅助)添加剂为额外金属阳离子的潜在来源。非分散添加剂的实例为水溶性氨基树脂(如水溶性蜜胺树脂和水溶性苯代三聚氰胺树脂);水溶性环氧树脂;防锈剂;脱模剂(anti-mold agent);紫外光(UV)吸收剂;热稳定剂;发泡剂(如气体分散剂);消泡剂;颜料(例如钛白,红色氧化铁,酞菁,炭黑,和永固黄);和填料(例如碳酸钙、碳酸镁、碳酸钡、滑石、氢氧化铝、硫酸钙、高岭土、云母、石棉、云母和硅酸钙)。在一些实施方式中,非分散添加剂含有金属阳离子。在其它实施方式中,非分散添加剂不含金属阳离子。

[0127] 在一些实施方式中,本发明分散体进一步包含另外分散体成分,该另外分散体成分包括额外金属阳离子。该额外金属阳离子可以是本发明分散体的期望成分或其中的杂质。例如通过使用所谓的硬水作为成分(a)可以产生该杂质,其中硬水含有一定量的额外金属阳离子,如果没有抑制团聚有效的成分(d),该一定量的额外金属阳离子将导致 APTP 粒子的团聚。

[0128] 在一些实施方式中,本发明分散体进一步包含另外分散体成分,该另外分散体成分与至少一种配制成分相同。在其它实施方式中,该另外分散体成分与至少一种配制成分不同。

[0129] 在一些实施方式中,本发明分散体进一步包含另外分散体成分,该另外分散体成分包括至少一种溶剂。含溶剂的本发明分散体的实施方式能够用于如下应用:期望使在待涂布的有机聚合物基材上的本发明分散体润湿。当存在时,溶剂优选为本发明分散体总重量的 >0wt% 至 10wt%。在任何情形中,任何溶剂存在的量不会不利地影响本申请所述的本发明分散体的用途。在这些实施方式中,溶剂优选为 (C₄-C₁₂) 烃。在一些实施方式中,(C₄-C₁₂) 烃为 (C₄-C₁₂) 烷烃(直链或支链),(C₄-C₁₂) 烯烃(直链或支链),(C₄-C₁₂) 环烷烃(单环或 (C₇-C₁₂) 双环),(C₄-C₁₂) 环烯烃,或 (C₆-C₁₂) 芳烃(例如苯或萘)。优选地,本发明分散体不含所述至少一种溶剂。

[0130] 本发明方法可以用于制备本发明分散体的任何前述实施方式。在一些实施方式中,本发明方法进一步包括制备 APTP 含水预分散体的预备步骤。优选地,该预备步骤包括如下制备 APTP 含水预分散体:在包含水(成分(a))和分散羧酸盐(成分(c))的含水混合

物中使 APTP 树脂（例如粒料、片料或细粒）熔融，在分散条件下使所得熔融的 APTP 冷却，从而形成 APTP 含水预分散体。尽管可以使用任何合适方法来制备 APTP 含水预分散体，但是一种常规方法为熔体捏合方法。

[0131] 可以使用本领域已知的任何熔体捏合装置来制备 APTP 含水预分散体。熔体捏合可以在通常用于熔体捏合热塑性树脂如聚烯烃的条件下进行。优选的熔体捏合工艺的实例是根据 US5, 756, 659 或 US6, 455, 636 的熔体捏合工艺来熔体捏合上述成分。

[0132] 通常，制备 APTP 含水预分散体的熔体捏合工艺通常包括将成分 (c) 的碱性物质和来源（例如成分 (c) 的共轭酸或烷基酯）加入到包含前述 APTP 的 APTP 树脂的熔体中。优选地，APTP 树脂以粒料、粉末、细粒或片料的形式供应。优选地，分散羧酸盐（成分 (c)）以原样、纯的形式或水溶液形式提供，或者作为其共轭酸（即分散羧酸）（其在工艺中被中和）提供，或者作为其次末级酯（penultimate ester）（例如 (C₁-C₄) 烷基分散羧酸）（其中在工艺中被皂化）提供。在一些实施方式中，碱性物质为纯的材料（例如 NaOH 粒料），或其水溶液、分散体或浆液。可以用于在熔体捏合工艺中中和共轭羧酸或者皂化其次末级酯的碱性物质的实例包括第 1 族和第 2 族金属阳离子的碳酸盐、一氢碳酸盐（即碳酸氢盐）、氢化物、氢氧化物和氧化物；无机胺；有机胺和氢氧化铵。在一些实施方式中，碱性物质为第 1 族金属阳离子的氢氧化物或第 2 族金属阳离子的氢氧化物。在一些实施方式中，碱性物质选自氢氧化钾、氢氧化钠和其组合。

[0133] 在一些实施方式中，制备 APTP 含水预分散体的熔体捏合工艺采用捏合机、BANBURY 混合机、单螺杆挤出机或多螺杆挤出机。优选的熔体捏合机械例如为具有两个或更多个螺杆的多螺杆挤出机，捏合段可以在螺杆的任意位置加入到该多螺杆挤出机。在一些实施方式中，混合机包括螺杆输送机 / 混合器（例如水平双螺杆输送机 / 混合器）例如 Sirator DU- 槽输送机或螺杆，可得自 **Segler-Förderanlagen Maschinenfabrik GmbH, Berge, Germany**。在一些实施方式中，挤出机具有的流动方向用于使从上游位置进入的待捏合物料向下游位置流动，且该挤出机包括沿着待捏合物料的流动方向从最上游到最下游依次的第一、第二、第三和第四物料供应入口。待熔体捏合的物料包括成分 (a)、(c) 以及作为成分 (b) 的 APTP。待熔体捏合的物料优选不包括成分 (d)，该成分 (d) 优选之后加入到包含成分 (a) 至 (c) 的 APTP 含水预分散体中。此外，在一些实施方式中，挤出机进一步包括真空排气口，所述真空排气口可以位于挤出机的任选下游位置。在一些实施方式中，在熔体捏合之前，待熔体捏合的物料首先稀释至含有约 1wt% 至约 3wt% 的水，然后接着进一步稀释至包含大于 25wt% 的水。在一些实施方式中，该进一步稀释提供包含 APTP、成分 (c) 和至少约 30wt% 水的待熔体捏合的物料。在一些实施方式中，通过熔体捏合工艺获得的 APTP 含水预分散体通过与乙烯 - 乙烯基化合物共聚物的含水分散体或另外分散剂混合来进行补充。优选地，成分 (b) 包括聚烯烃粒子，APTP 含水预分散体包括聚烯烃含水预分散体。

[0134] 图 1 示意性说明可用于本发明方法的实施方式的熔体挤出装置。挤出机 20（在一些实施方式中为双螺杆挤出机）与反压调节器 / 熔体泵或齿轮泵 30 连接。实施方式还提供碱性物质储罐 40（例如保存碱性物质）和初始水储罐 50，两者各自包括泵（未示出）。分别由碱性物质储罐 40 和初始水储罐 50 提供期望量的碱性物质（例如 NaOH 水溶液）和初始水（例如去离子水）。可以使用任何合适的泵（未示出）来泵送碱性物质和水，但是在一些实施方式中，可以使用在 240bar (24, 000 千帕 (kPa)) 的压力提供约 150 毫升 / 分钟的

流量的泵（未示出）来将所述碱和初始水供应到挤出机 20 中。在其它实施方式中，液体注射泵（未示出）在 200bar (20,000kPa) 提供 300mL/min 的流量或在 133bar (13,300kPa) 提供 600mL/min 的流量。在一些实施方式中，在泵送到挤出机 20 之前，将碱性物质和初始水在预热器（未示出）中预热。

[0135] 可以在熔体捏合工艺的任何点将碱性物质加入到 APTP 熔体中。优选地，如前所述，由碱储罐 40 将碱性物质加入到挤出机 20 中。通常，碱性物质以其水溶液添加，但是在一些实施方式中，可以以另一便利形式如粒料或细粒添加碱性物质。在一些实施方式中，碱性物质和水通过单独的进口（例如挤出机 20 的进口 55 和另一进口（未示出））来添加。APTP 树脂（用于形成成分 (b)）由进料器 80 送到挤出机 20 的进口 90。APTP 树脂在挤出机 20 中熔融或混配。在一些实施方式中，分散羧酸盐（成分 (c)）或其共轭酸（即分散羧酸）或其末级酯（例如 (C₁-C₄) 烷基分散羧酸）与 APTP 树脂一起通过挤出机 20 的开口（例如进口 90）加入到在挤出机 20 中的 APTP 树脂。在其它实施方式中，分散羧酸盐（成分 (c)）或其共轭酸（即分散羧酸）或其末级酯（例如 (C₁-C₄) 烷基分散羧酸）通过单独的开口（未示出）供应到挤出机 20 中。APTP 树脂熔体然后由挤出机 20 的标记为“混合和输送”的区段递送到挤出机 20 的标记为“乳化”的区段。在乳化区，分别由储罐 40 和 50 通过其进口 55 将初始量的碱和水添加到挤出机 20 中，制备乳化混合物或皂化和乳化混合物（在使用其末级酯的情形）。在一些实施方式中，分散羧酸盐（成分 (c)）或其共轭酸（即分散羧酸）或其末级酯（例如 (C₁-C₄) 烷基分散羧酸）也可以另外或全部加入到水中。在一些实施方式中，乳化混合物或者皂化和乳化混合物进一步用另外的水稀释，将其经由进口 95 由在挤出机 20 的标记为“稀释和冷却”的区段中的储罐 60 添加到挤出机 20 中。在任何情形中，在挤出机 20 的稀释和冷却区段制备 APTP 含水预分散体。在稀释和冷却区段，熔融和分散的 APTP 固化，由此形成在成分 (c) 的帮助下广泛分散在水中的 APTP 粒子，该成分 (c) 已经直接添加或原位形成。在一些实施方式中，在稀释和冷却区段将所得 APTP 含水预分散体稀释至水含量为至少 30wt%，得到稀释的 APTP 含水预分散体。在稀释和冷却区段中，可以将稀释的 APTP 含水预分散体稀释任意次数，直到获得期望的稀释水平。稀释的 APTP 含水预分散体的 pH 为至少 pH9.0，其额外金属阳离子含量低于金属离子的促进团聚浓度。

[0136] 在其它实施方式中，APTP 含水预分散体不在挤出机 20 中形成，而是在其下游形成。也即，在这样的实施方式中，挤出机排出 APTP 熔体或 APTP/成分 (c) 熔体，水不添加到挤出机 20 中，而是在 APTP 熔体或 APTP/成分 (c) 熔体从挤出机 20 排出后将水添加到 APTP 熔体或 APTP/成分 (c) 熔体中。以这种方式，消除挤出机 20 中的汽压累积。

[0137] 一旦形成 APTP 含水预分散体（其含有成分 (a) 至 (c)，但是不含成分 (d)），优选将其根据本发明方法转化为本发明分散体。该方法的实例已经先前在本申请中描述。在另一实例中，APTP 含水预分散体可以与抑制团聚有效量的分散体减敏剂分散体减敏剂（成分 (d)）接触，以后如果需要接触降低 pH 的手段、提高额外金属离子含量的手段或者这些手段的组合，接触以这种方式进行从而形成本发明分散体。或者，接触形成次末级分散体 (penultimate dispersion)，其包含成分 (a) 至 (d)，pH 为至少 pH9.0，具有小于促进团聚浓度的额外金属离子，或者基于任何原因不含 APTP 粒子的团聚体（例如由于团聚的缓慢动力学）。此后，该次末级分散体可以用降低 pH 试剂或提高额外金属阳离子试剂或者降低 pH

试剂和提高额外金属阳离子试剂两者的组合处理,从而将次末级分散体的 pH 降低到低于 9.0,提高次末级分散体的额外金属阳离子含量或其组合,由此制备本发明分散体。在任何情形中,接触步骤可以在挤出机 20 的稀释和冷却区段或其下游进行,包括在单独的储存或制备容器(例如用于制备配制混合物)中进行,其中该单独容器装配有搅拌其内容物的装置。接触可以在比 APTP 含水预分散体的制备晚很多的时间进行,条件是 APTP 含水预分散体或次末级分散体的 pH 保持在约 9.0 或更高,保持 APTP 含水预分散体的额外金属阳离子含量低于促进团聚浓度,直到接触步骤已经有效地用于制备本发明分散体。优选地,抑制团聚有效量的分散体减敏剂(成分(d))在剧烈混合下与 APTP 含水预分散体接触,从而制备本发明分散体,其中本发明分散体为基本上均匀的混合物。应用于混合物的术语“均匀”是指均匀混合的。在任何情形中,可以根据需要,通过任何合适手段例如本申请描述的那些手段(例如添加纯的酸或酸溶液或含额外金属阳离子的物质),调节本发明分散体的 pH 和金属阳离子含量。在一些实施方式中,本发明方法进一步包括一个或多个前述熔体捏合工艺的步骤。

[0138] 本发明分散体的组成及其制备有利的是灵活的。例如,各成分的重量百分数、体积百分比固含量、pH、额外金属阳离子含量和粘度可以在前述范围内变化,从而为了特定情形而最优化它们。特定情形的实例是分散体减敏剂的特定结构或者其量或减敏有效性(例如,使用增加大小或长度的 R^1 ,通常观察到较好的分散体减敏);分散羧酸盐的特定结构或其量或形成分散体的有效性;一种使用的成分的特定量;制备本发明分散体的容易性;制备条件(例如温度);存在或不存在任何另外成分(例如含极性基团的聚合物作为本发明分散体的另外成分分散体的试剂或者配制产品的至少一种配制成分);以及预期的最终应用。为方便起见,本发明分散体可以使用特定的 APTP 和粒度、特定分散羧酸盐和特定分散体减敏剂来制备,成分(b)至(d)的浓度可以设定为它们重量百分浓度范围的下限。此后,在 APTP 分散体领域的普通技术人员知识范围内,各成分的 wt% 浓度(其中提高或不提高本发明分散体的体积百分固含量)可以逐步提高,直到在该情形中获得本发明分散体的期望效果。或者,具有期望的各成分重量百分浓度设定值(如果需要,具有期望的体积百分固含量的设定值)的本发明分散体可以通过使用各成分的测定量来制备,根据本发明方法直接制备本发明分散体。在任何情形中,如果需要,所得本发明分散体的 pH 可以逐步降低至期望的 pH 值;它们的额外金属离子含量可以逐步提高;或者,逐步降低至期望的 pH 值以及逐步提高它们的额外金属离子含量两者。可以通过例如添加无机质子酸如 0.1 摩尔浓度的盐酸来降低本发明分散体的 pH。无机质子酸添加可以是周期性的(例如逐滴),同时使用 pH 计来监测本发明分散体,或者无机质子酸添加可以是一次性直接添加,即通过添加计算得到期望 pH 的预定量无机质子酸。可以通过添加无机或有机金属盐如氯化钙或乙醇锌来提高本发明分散体的额外金属阳离子含量。或者,额外金属阳离子含量可以通过用含杂质或含有额外金属阳离子的水(例如所谓的硬水)来制备或稀释本发明分散体来提供,其中所述水含有促进团聚有效量的额外金属阳离子。所添加的金属盐可以是固体或液体(例如金属盐水溶液)。金属盐添加可以是周期性的(例如逐滴添加 0.1 摩尔浓度的氯化钙水溶液)或者一次性的。如果需要,可以将金属盐水溶液的 pH 调节至期望 pH 值。在一些实施方式中,例如通过添加金属盐水溶液(调节其 pH 从而降低本发明分散体的 pH)来同时降低本发明分散体的 pH 和提高额外金属阳离子含量。可以连续进行 pH 的降低或额外金属阳

子含量的提高,直到在该情形中获得本发明分散体的期望 pH、金属阳离子含量或者两者。

[0139] 本发明分散体的一种实施方式可以用于制备本发明分散体的另一不同实施方式(例如如前所述通过改变 pH、金属离子含量或添加另外分散体成分)。

[0140] 如先前提及的,本发明分散体可以用于制备本发明配制产品。在一些实施方式中,本发明为制备本发明配制产品的方法,该方法包括使本发明分散体与至少一种另外配制物成分接触,其接触方式使得制备本发明配制混合物。

[0141] 在本发明配制产品(其为本发明毛发护理产品或施用至皮肤的个人护理产品)的一些实施方式中,本发明分散体用于其中或者起到润肤剂的作用。在这些实施方式中,优选所述至少一种另外配制物成分中的至少一种包括消炎剂、止痒剂、着色剂、稀释剂、消毒剂(例如乙醇)、另外润肤剂(非本发明润肤剂)或香剂。

[0142] 在本发明配制产品(其为本发明香波)的一些实施方式中,本发明分散体用于其中或者起到润肤剂的作用。在这些实施方式中,优选所述至少一种另外配制物成分中的至少一种包括止痒剂、清洗成分(例如阴离子型表面活性剂)、着色剂、稀释剂、消毒剂(例如乙醇)、另外润肤剂(非本发明润肤剂)或香剂。

[0143] 在本发明配制产品(其为本发明皮革增塑剂)的一些实施方式中,本发明分散体用于其中或者起到软化剂或调理剂的作用。在这些实施方式中,优选所述至少一种另外配制物成分中的至少一种包括染料或软化剂,其为羊毛脂、蜂蜡、鸕鹚油(emu oil)、茶树油、松脂(pinegum)、桉树、皮革用防水油、植物油或动物脂肪。

[0144] 在本发明配制产品(其为本发明粘合剂物质)的一些实施方式中,本发明分散体用于其中或者起到隔离剂的作用。在这些实施方式中,优选所述至少一种另外配制物成分中的至少一种包括酸性有机聚合物如聚丙烯酸(PAA)。

[0145] 优选地,由如前所述的本发明分散体制备制造产品。

[0146] 下面提供本发明的说明性实施例,其中这些实施例使用某些方法和物质,和包括某些制备例。在下面部分描述这些方法、物质和制备例。

[0147] 材料、方法和制备

[0148] 山嵛酸购自 Parchem Fine & Specialty Chemical Company, New Rochelle, New York, USA。

[0149] N-(3- 瓢儿菜基氨基)丙基 -N,N- 二甲基甘氨酸购自 Rhodia Group, Paris, France。

[0150] N-(3- 可可衍生的酰胺基)丙基 -N,N- 二甲基甘氨酸购自 Rhodia Group。

[0151] N-(3- 月桂基氨基)丙基 -N,N- 二甲基甘氨酸购自 Rhodia Group。

[0152] N- 十二烷基 -N,N- 二甲基甘氨酸购自 Rhodia Group

[0153] N- 十四烷基 -N,N- 二甲基甘氨酸购自 Rhodia Group

[0154] N- 十六烷基 -N,N- 二甲基甘氨酸购自 Rhodia Group

[0155] **ENGAGE® 8200** 乙烯 /1- 辛烯共聚物购自 The Dow Chemical Company, 其性质示于表 1。

[0156] 表 1 : **ENGAGE® 8200** 的性质

[0157]

性质	测试方法	值
物理性质:		
熔体指数(190 °C/2.16 kg, 以分克/分钟(dg/min)计)	ASTM D 1238	5.0 dg/min
密度, 以克/立方厘米(g/cm ³)计	ASTM D 792	0.870 g/cm ³
门尼粘度 (门尼(ML) 1+4, 121 °C)	ASTM D 1646	8 ML
模塑(压缩)性质:		
极限抗拉强度(508 毫米/分钟(mm/min); 兆帕(MPa))	ASTM D 638	5.7 MPa
极限拉伸伸长率(508 mm/min; 百分数 (%))	ASTM D 638	1140%
100% 模量(508 mm/min; MPa)	ASTM D 638	2.3 MPa
硬度		
Shore A (1 秒)		66
Shore D (1 秒)	ASTM D 2240	17
挠曲模量 (MPa)		
1% 正切		10.9
2% 正切	ASTM D 790	10.8
撕裂强度(类型 C; 千牛顿/米(kN/m))	ASTM D 624	37.1
热性质:		
维卡软化点(°C)	ASTM D 1525	37 °C
差示扫描量热法(DSC) 熔点(10 °C/min 速率; °C)	以下 DSC 方法	59 °C
玻璃化转变温度(Tg; °C)	以下 DSC 方法	-53 °C
峰值结晶温度(Tc; °C)	以下 DSC 方法	44 °C

[0158] 聚烯烃的差示扫描量热法

[0159] 型号 Q1000DSC 的 DSC 仪器得自 TA Instruments, Inc., 其装配有 RCS 冷却辅助件和自动进样器, 使用铟和去离子进行校准, 该 DSC 仪器如下进行校准。首先, 在铝 DSC 盘中没有任何样品的情况下, 从 -90°C 运行 DSC 获得基线。然后, 通过加热 7 毫克新鲜铟样品至 180°C, 以 10°C /min 的冷却速率冷却样品至 140°C, 接着在 140°C 恒温保持样品 1 分钟, 接着以 10°C /min 的加热速率将样品由 140°C 加热至 180°C, 分析该样品。确定铟样品的熔化热和熔化的开始点, 对于熔化的开始点检查是否在 156.6°C 的 ±0.5°C 内, 对于熔化热检查是否在 28.71J/g 的 ±0.5J/g 内。然后, 以 10°C /min 的冷却速率使 DSC 盘中的小滴新鲜去离子水样品从 25°C 冷却至 -30°C, 分析去离子水。该样品在 -30°C 恒温保持 2 分钟, 以 10°C /min 的加热速率加热至 30°C。确定熔化的开始点, 检查是否在 0°C 的 ±0.5°C 内。

[0160] DSC 分析: 使用 50 毫升 / 分钟 (mL/min) 的氮气吹扫气流。在压机中在约 175°C 将

样品压成薄膜,并熔融,然后空气冷却至室温(25°C)。然后将 3mg-10mg 聚烯烃切割成 6mm 直径盘,精确称重(约 50mg),置于轻质铝盘中,将盘折起关闭。使用以下温度分布研究样品的热特性。样品快速加热到 180°C,恒温保持 3 分钟,以除去任何先前热历史。然后将样品以 10°C/min 的冷却速率冷却至 -40°C,在 -40°C 保持 3 分钟。然后以 10°C/min 的加热速率将样品加热至 150°C。记录冷却和第二加热曲线。DSC 熔融峰测量为对于在 -30°C 和熔融结束之间所画的基线热流量(W/g)的最大值。熔化热测量为使用线性基线在 -30°C 和熔化结束之间的熔融曲线下的面积。记为 T_{mc} (熔化结束时的温度)和 T_{max} (峰值熔化温度)。

[0161] 聚烯烃的玻璃化转变温度、熔点、峰结晶温度和结晶度百分数:使用得自 TA Instruments, Inc 的型号 Q1000DSC 进行 DSC,该型号 Q1000DSC 使用钢和去离子水进行校准。在将样品快速加热至 230°C 并保持 3 分钟之后,以 10°C/min 的速率冷却至 -40°C 获得冷却曲线。在 -40°C 保持 3 分钟之后,记录 DSC 熔化吸热曲线,同时以 10°C/min 的速率加热。使用标准 TA Instruments DSC 软件确定玻璃化转变温度(Tg)、熔点(Tm)、峰结晶温度(Tc)和结晶度百分数。

[0162] 使用凝胶渗透色谱(GPC)在装配有四个线性混合床柱(Polymer Laboratories(20-微米粒度))的 Polymer Laboratories PL-GPC-220 高温色谱单元上确定聚合物的分子量分布。烘箱温度为 160°C,自动进样器热区为 160°C,温热区(warm zone)为 145°C。溶剂为含有 200ppm 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的 1,2,4-三氯苯。流速为 1.0 毫升/分钟,注入量为 100 微升。如下制备用于注入的约 0.2wt% 的样品溶液:在 160°C,在轻柔混合下,将样品溶解在含有 200ppm 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚的氮气吹扫过的 1,2,4-三氯苯中,保持 2.5 小时。

[0163] 使用十个窄分子量分布聚苯乙烯标样(得自 Polymer Laboratories, EasiCal PSI, 范围为 580g/mol 至 7,500,000g/mol)与它们的洗脱体积一起推导出分子量分布。等同丙烯-乙烯共聚物分子量通过在 Mark-Houwink 方程中使用对于聚丙烯的适当 Mark-Houwink 系数(如描述于 Th. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, and A. M. G. Brands, Journal of Applied Polymer Science, 29, 3763-3782(1984))和对于聚苯乙烯的适当 Mark-Houwink 系数(如描述于 E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507(1971))来确定: $[N]=KMa$, 其中 $K_{pp}=1.90E-04$, $a_{pp}=0.725$, 以及 $K_{pa}=1.26E-04$, $a_{ps}=0.702$ 。

[0164] 制备例 1

[0165] 使用山嵛酸钾制备 pH11 的乙烯/1-辛烯共聚物的含水预分散体,得到预分散体 P1

[0166] 将 10,000 份乙烯/1-辛烯共聚物(ENGAGE® 8200)与 300 份(活性重量)分散剂(山嵛酸,含有 22 个碳原子链的脂肪酸作为活性成分的分散剂)一起供料到聚合物挤出机(挤出机型号值 ZSK26MEGA compounder PLUS (McPLUS), 制造商名称 Coperion Corp., Ramsey, New Jersey, USA)的树脂料斗,通过单个挤出机在约 160°C 熔体捏合,得到熔融聚合物/山嵛酸共混物(熔融共混物)。此后,在压力和约 165°C 的温度,向双螺杆挤出机的机筒,将 32 份氢氧化钾溶解在 398 份去离子水的溶液泵送到该熔融共混物中。随着熔融共混物/KOH 水溶液混合物向下通过挤出机的机筒,添加去离子水直到生成具有约 40wt% 至 60wt% 固体的预分散体。将该预分散体冷却至低于 90°C,接着将其从挤出机挤出,然后在容器中收集,得到预分散体 P1。

[0167] 预分散体 P1 具有 pH11.41 和 44.86wt% 固含量。该固体为 97wt% 乙烯 /1-辛烯共聚物和 3wt% 山嵛酸钾。乙烯 /1-辛烯共聚物的多分散性指数为 0.431, 粒度体积平均值 (即根据 PROCEDURE PSM 测得的基于体积的平均粒度) 为 0.927 微米, 粒度范围为 0.4 微米至 1.5 微米, 根据 PROCEDURE PSM 测得。

[0168] 除非另外说明, 基于所用的山嵛酸的重量和 (预) 分散体的总重量计算山嵛酸钾的重量百分数。

[0169] 制备例 2

[0170] 使用 UNICID™350Acid 的钾盐制备 pH11 的乙烯 /1-辛烯共聚物的含水预分散体, 得到预分散体 P2 (即 8101-PETROSTEP SB)

[0171] 使用与制备例 1 的过程类似的方式, 使用乙烯 /1-辛烯共聚物 (ENGAGE® 8200)、UNICID™350Acid (根据 ASTM D-127, 熔点为 92° C; 根据 ASTM D-1321, 在 25°C 的渗透 (penetration) 为 9dmm; 根据 ASTM D-3236 在 149°C 的粘度为 4 厘泊; 根据 BWM3.01A, 酸值为 120 毫克 KOH/克样品) 和氢氧化钾制备该预分散体, 得到预分散体 P2。预分散体 P2 (即 8101-PETROSTEP SB; 数据来自 ICD) 具有 pH>9, 和 45wt% 固含量。固体为 97wt% 乙烯 /1-辛烯共聚物和 3wt% UNICID™350Acid 的钾盐。根据 PROCEDURE PSM, 该乙烯 /1-辛烯共聚物的粒度体积平均值 (即基于体积的平均粒度) 为 0.912 微米。

[0172] 制备例 3

[0173] 使用乙烯-丙烯酸共聚物 (其为 PRIMACOR® 5980I 共聚物) 制备 pH11 的乙烯 /1-辛烯共聚物的含水预分散体, 得到预分散体 P3 (即 8502)

[0174] 使用与制备例 1 的过程类似的方式 (不同之处在于使用 PRIMACOR® 5980I 共聚物代替山嵛酸), 使用乙烯 /1-辛烯共聚物 (ENGAGE® 8200) 和乙烯-丙烯酸共聚物 (其为 PRIMACOR® 5980I 共聚物, 含有 20wt% 的丙烯酸剩余物) 制备该预分散体, 得到预分散体 P3。预分散体 P3 (即 8502; 数据来自 ICD) 具有 pH>9, 和 42wt% 固含量。固体为 85wt% 乙烯 /1-辛烯共聚物和 15wt% 乙烯-丙烯酸共聚物。预分散体 P3 含有 3wt% 的丙烯酸剩余物 (15wt%×0.20)。根据 PROCEDURE PSM, 该乙烯 /1-辛烯共聚物的粒度体积平均值为 1.0 微米。

[0175] 对比例 (非发明)

[0176] 本申请提供对比例作为本发明某些实施方式的对照, 并不意味着理解为现有技术或代表非发明实施例。

[0177] 对比例 A1

[0178] 在两个单独小瓶 (a) 和 (b) 中, 添加 97 体积份去离子水和 3 体积份制备例 1 的预分散体 P1。在各小瓶中完全混合稀释的预分散体。向小瓶 (a) 和 (b) 中逐渐添加 0.1 摩尔浓度的盐酸, 从而分别降低其中的稀释分散体的 pH 至 pH9.84 和 pH6.5。观察到小瓶 (a) 中的稀释分散体保持完好, 耐受降低其 pH 至 pH9.84, 然而小瓶 (b) 中的稀释分散体不耐受降低其 pH 至 pH6.5, 而是形成团聚体, 该团聚体漂浮至小瓶 (b) 中的水的上部。

[0179] 对比例 A2

[0180] 如对比例 A1 所述的制备稀释分散体, 使用预分散体 P1、P2 或 P3 在单独的小瓶中

重复三次。对于使用预分散体 P1 制备的稀释分散体,逐渐添加 0.1 摩尔浓度的盐酸从而将稀释分散体的 pH 逐步由 pH11 降低至约 pH3。对于使用预分散体 P2 或 P3 制备的稀释分散体,逐渐添加 0.1 摩尔浓度的盐酸从而将稀释分散体的 pH 逐步由 pH11 降低至约 pH8.3。在逐渐降低 pH 的过程中周期性取样该稀释分散体,根据 PROCEDURE VM 测量样品的粘度。对于使用预分散体 P1 的实验,图示 pH 值与以厘泊 (cP) 计的粘度的关系,观察到从 pH11.4 降低到约 pH9.2 基本上恒定粘度 (约 250cP),然后在约 pH8.5 稀释分散体的粘度急剧上升至约 4100cP,在 pH8.0 急剧上升至 >15,000cP。对于使用预分散体 P2 的实验,图示 pH 值与以厘泊 (cP) 计的粘度的关系,观察到从 pH11.8 降低到约 pH10.4 基本上恒定粘度 (约 250cP),然后在约 pH8.3 稀释分散体的粘度急剧上升至约 72000cP。对于使用预分散体 P3 的实验,图示 pH 值与以厘泊 (cP) 计的粘度的关系,观察到从 pH11.8 降低到约 pH8.5 基本上恒定粘度 (约 250cP),然后在约 pH8.3 稀释分散体的粘度急剧上升至约 3000cP,然后在 pH8.2 急剧上升至 >5,000cP。

[0181] 对比例 B1

[0182] 向烧瓶中,添加 80 体积份去离子水和 20 体积份的制备例 1 的预分散体 P1。将瓶中所得稀释分散体充分混合。在搅拌下将 2wt% 的氯化钙去离子水溶液缓慢添加至稀释分散体中,直到任何相分离出现形成上层团聚体相和下层液相。观察到在添加 0.17mL 该 2wt% 氯化钙溶液之后发生严重的团聚。

[0183] 以下描述本发明的非限制性实施例,说明本发明的一些具体实施方式和前述优点,为方便起见使用聚烯烃粒子作为 APTP 粒子的实例。本发明的优选实施方式合并实施例的一个限定 (更优选任何两个限定),由此这些限定用作修改权利要求的基础。

[0184] 本发明实施例

[0185] 实施例 1, 2a, 2b 以及 3 至 8

[0186] 减敏乙烯 /1-辛烯共聚物分散体的制备

[0187] 使已知重量的制备例 1 的预分散体 P1 (实施例 1, 2a, 2b 以及 3 至 5); 预分散体 P2 (实施例 6); 或者预分散体 P3 (实施例 7 和 8) 与一定量的分散体减敏剂接触,从而分别制备实施例 1, 2a, 2b 以及 3 至 8 的减敏乙烯 /1-辛烯共聚物分散体,这些分散体具有它们相应的分散体减敏剂 wt%, 基于减敏乙烯 /1-辛烯共聚物分散体的总重量,如表 2 所示,所述分散体减敏剂为 N-(3- 瓢儿菜基酰胺基) 丙基 -N, N- 二甲基甘氨酸 (C22ABET); N-(3- 可可衍生的酰胺基) 丙基 -N, N- 二甲基甘氨酸 (COABET) X2; N- 十二烷基 -N, N- 二甲基甘氨酸 (C12BET); N- 十四烷基 -N, N- 二甲基甘氨酸 (C14BET); N- 十六烷基 -N, N- 二甲基甘氨酸 (C16BET); N-(3- 可可酰胺基丙基) -N, N- 二甲基 -N-(2- 羟基 -3- 磺酰基丙基) 铵甜菜碱; 或 COABET X2。

[0188] 表 2: 实施例减敏乙烯 /1-辛烯共聚物分散体的组成

[0189]

实施例号	预分散体制备 例号	分散体减敏剂	分散体减敏剂的 浓度 - 聚烯烃 (wt%)*	分散体减敏剂的浓度 - 分散体 (wt%)**
1	P1	C22ABET	2.3	1
2a	P1	COABET	2.3	1
2b	P1	COABET	0.57	0.25
3	P1	C12BET	2.3	1
4	P1	C14BET	2.3	1
5	P1	C16BET	2.3	1
6	P2	COSABET	2.3	1
7	P3	COABET	2.3	1
8	P3	COABET	6.9	3

[0190] * 分散体减敏剂的浓度 - 聚烯烃 (wt%) 是指分散体减敏剂的重量 ÷ (分散体减敏剂的重量 + 聚烯烃的重量) 之和, 表示为百分数;

[0191] ** 分散体减敏剂的浓度 - 分散体 (wt%) 是指分散体减敏剂的重量 ÷ 分散体的总重量, 表示为百分数。

[0192] 实施例 A1 和 A2a

[0193] C22ABET- 减敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体和 COABET- 减敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体的各自 pH 耐受性

[0194] 向三个单独小瓶 (a) 至 (c) 中, 添加 97 体积份去离子水和 3 体积份实施例 1 的 1wt%C22ABET- 减敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体。同样地, 三个另外单独小瓶 (d) 至 (f) 中, 添加 97 体积份去离子水和 3 体积份实施例 2a 的 COABET- 减敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体。充分混合各瓶中的稀释分散体。向小瓶 (a) 和 (d) 中, 搅拌下, 逐渐添加 0.1 摩尔浓度的盐酸, 从而将其中稀释分散体的 pH 分别降低至 pH9.27 和 pH9.96。向小瓶 (b) 和 (e) 中, 搅拌下, 逐渐添加 0.1 摩尔浓度的盐酸, 从而将其中稀释分散体的 pH 分别降低至 pH1.87 和 pH1.86。向小瓶 (c) 和 (f) 中, 搅拌下, 逐渐添加 0.1 摩尔浓度的盐酸, 从而将其中稀释分散体的 pH 分别降低至 pH1.4 和 pH1.39。观察到各小瓶 (a) 至 (f) 中的各稀释分散体保持完好, 耐受降低其 pH 至上述 pH 值。

[0195] 实施例 A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9 和 A10

[0196] C22ABET-、COABET-、C12BET-、C14BET-、C16BET-、COSABET- 和 COABET- 减敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体的各自 pH 耐受性

[0197] 在两个小瓶中, 单独重复实施例 A1 和 A2a 在小瓶 (a) 和 (d) 中稀释分散体的制备, 分别得到实施例 A3 的稀释 C22ABET- 减敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体, 以及实施例 A4 的稀释 COABET- 减敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体。向六个小瓶中, 单独重复六次实施例 A1 在小瓶 (a) 中稀释分散体的制备, 不同之处在于使用实施例 3 至 8 的 C12BET-、C14BET-、C16BET-、COSABET- 或 COABET- 减敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分别代替实施例 1 的 C22ABET- 减

敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体,得到实施例 A5 的稀释的 C12BET- 减敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体 ;实施例 A6 的稀释的 C14BET- 减敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体 ;实施例 A7 的稀释的 C16BET- 减敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体 ;实施例 A8 的稀释的 COSABET- 减敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体 ;实施例 A9 和 A10 的稀释的 COABET- 减敏乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体。搅拌下,向小瓶中逐渐添加 0.1 摩尔浓度的盐酸,从而将稀释分散体的 pH 逐步从 pH11 降低至约 pH1 (对于实施例 A3 和 A4);从 pH11 逐步降低至 pH7.9 (对于实施例 A5);从 pH11 逐步降低至 pH6.1 (对于实施例 A6);从 pH11 逐步降低至 pH3.0 (对于实施例 A7);从 pH11 逐步降低至 pH4.3 (对于实施例 A8);从 pH11 逐步降低至 pH7.2 (实施例 A9);或者从 pH11 逐步降低至 pH0.7 (实施例 A10)。在逐渐降低 pH 的过程中周期性取样该稀释分散体,根据 PROCEDURE VM 测量样品的粘度。图示 pH 值与以厘泊 (cP) 计的粘度的关系。对于稀释的 C22ABET- 减敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体以及 COABET- 减敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体,观察 pH 降低的稀释分散体的粘度。结果如下表 3 所示。

[0198] 表 3 :减敏的分散体的粘度与 pH 的关系

[0199]

减敏分散体的实施例	近似 pH 值	近似粘度值 (cP)	减敏分散体的实施例	近似 pH 值	近似粘度值 (cP)
A3	10.2	500	A4	9.1	590
A3	9.1	200	A4	8.0	5
A3	6.9	510	A4	7.2	10
A3	5.4	520	A4	6.3	5
A3	2.9	800	A4	4.0	10
A3	2.1	480	A4	3.7	50
A3	1.2	500	A4	3.0	400
N/a*	N/a	N/a	A4	2.0	10
N/a	N/a	N/a	A4	1.5	10
N/a	N/a	N/a	A4	1.0	10
A5	9.5	600	A6	9.2	< 50
A5	9.3	100	A6	8.8	< 50
A5	8.8	< 50	A6	8.2	< 50
A5	8.3	< 50	A6	7.8	< 50
A5	7.95	< 50	A6	7.2	50

[0200]

A5	7.8	5000	A6	6.6	1300
A7	10.1	2600	A6	6.1	11,300
A7	9.7	1900	A7	6.2	< 50
A7	9.2	< 50	A7	4.9	900
A7	8.6	< 50	A7	4.4	3500
A7	7.9	< 50	A7	3.0	4500
A7	7.1	< 50	A8	10.7 to 5.0	< 400
A8	4.3	68,000	A9	9.8 to 8.7	< 200
A9	8.1	300	A9	7.9	400
A9	7.6	5700	A9	7.2	8500
A10	9.4 to 6.6	< 200	A10	5.7	700
A10	4.9	4000	A10	2.2	7500
A10	1.4	650	A10	0.7	< 200

[0201] *N/a 表示不适用。

[0202] 比较表 3 的结果与对比例 A2 的相应结果。

[0203] 实施例 A11

[0204] 重复实施例 A4, 不同之处在于使用实施例 2b 的 COABET- 减敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体 (0.25wt%COABET) 代替实施例 2a (1.0wt%COABET); 将 pH 仅降低至 pH6.9。观察到在 pH8.6 所得稀释分散体保持完好, 在 pH7.3 粘度为 2100cP, 在 pH6.9 粘度为 14000cP。

[0205] 实施例 B1

[0206] COABET- 减敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体的额外金属阳离子耐受性

[0207] 向烧瓶中, 添加 80 体积份去离子水和 20 体积份实施例 2a 的 COABET- 减敏的乙烯 /1- 辛烯共聚物分散体。将瓶中所得稀释分散体充分混合。在搅拌下将 2wt% 的氯化钙去离子水溶液缓慢添加至稀释分散体中, 直到任何相分离出现形成上层团聚体相和下层液相。观察到在添加 0.34mL 该 2wt% 氯化钙溶液之后没有发生团聚。有利地比较表 2 的结果与对比例 B1 的相应结果。

[0208] 如实施例所示, 本发明分散体是 pH 不敏感的, 或额外金属阳离子不敏感的, 或者优选 pH 和额外金属阳离子不敏感的。在本发明分散体中使用或不使用含极性基团的聚合物作为另外分散体形成试剂的情形中, 分散体减敏剂对分散羧酸根的任何盐起作用。当本发明分散体的 pH 降低至低于 pH9 时, 或者当本发明分散体也含有具有金属阳离子的非分散添加剂时, 或者当本发明分散体的 pH 降低至低于 pH9 以及本发明分散体也含有具有金属阳离子的非分散添加剂时, 其中的团聚体形成被抑制。

[0209] 尽管根据其优选方面或实施方式已经描述了本发明, 但是在本申请公开内容的精神和范围内可以进行改进。本申请因此意图覆盖使用本发明披露的一般原理的本发明的任何变型、用途或其变化。此外, 本申请意图覆盖对本申请公开内容的这种偏离, 这种偏离来自于本发明所属的技术领域的已知或惯用实践, 并落入所附权利要求的限制内。

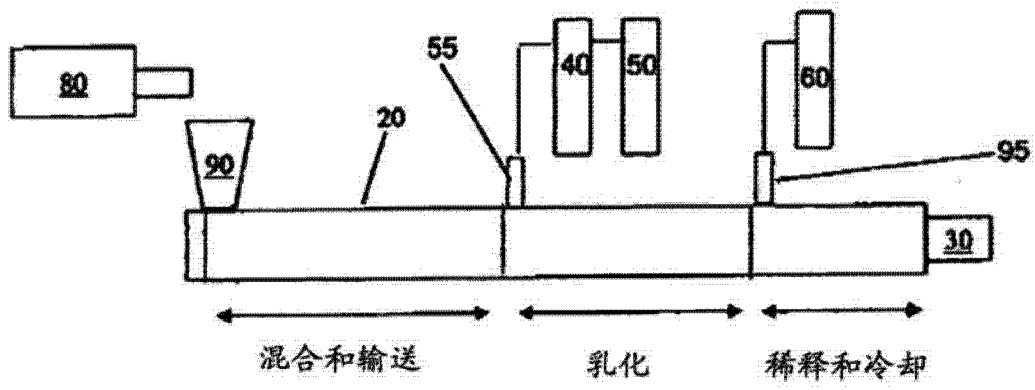


图 1