

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580015871.X

[51] Int. Cl.

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 2/04 (2006.01)

C08F 2/10 (2006.01)

C08F 2/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100556923C

[22] 申请日 2005.3.9

[21] 申请号 200580015871.X

[30] 优先权

[32] 2004.3.18 [33] US [31] 10/803,306

[86] 国际申请 PCT/US2005/007660 2005.3.9

[87] 国际公布 WO2005/090422 英 2005.9.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.11.17

[73] 专利权人 伯斯蒂克公司

地址 美国威斯康星

[72] 发明人 格伦·C·卡尔霍恩

罗德尼·M·韦斯顿

[56] 参考文献

US 2003/0027470 A 2003.2.6

审查员 刘 瑶

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 4 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

含乙烯基共聚物的季铵盐水分散体的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了通过溶液共聚合一种或多种乙烯基官能化的阳离子单体、一种或多种具有含至多 4 个碳原子的烷基侧链的水不溶性或疏水性乙烯基单体和任选存在的少量的一种或多种具有含 4 个以上碳原子的线性或支化的烷基基团、烷基羟基、聚氧化亚烷基或其它官能团的乙烯基单体来制造一种可离子触发的阳离子聚合物的方法。该溶液聚合通过在丙酮和水的混合物中的自由基聚合实现。

1、一种可离子触发的阳离子聚合物的溶液聚合方法，包括以下步骤：

A.制备水和丙酮的混合溶剂溶液；

B.加热该溶剂溶液；

C.将该溶剂溶液和以下物质混合：

1)一种或多种乙烯基官能化阳离子单体，

2)一种或多种具有含 1 到 4 个碳原子的烷基侧链的疏水性乙烯基单体，

3)任选存在的 0%到 30mol%的一种或多种其它乙烯基单体，它具有含多于 4 个碳原子的线性或支化的烷基基团、烷基羟基、聚氧化亚烷基或其它官能团，和

4)自由基引发剂，

从而形成反应混合物；

D.加热该反应混合物足够长的时间以聚合所述单体并提供所述可离子触发的阳离子聚合物；

E.在聚合之后，往所述反应混合物中加水以提供所述可离子触发的阳离子聚合物的水分散体；

F.在加水后，从所述反应混合物中移去丙酮；和

G.使用在聚合后从步骤F移出的丙酮来制备步骤A的所述混合溶剂溶液，

之后重复步骤B到G。

2、如权利要求1的方法，进一步包括在形成所述反应混合物之前从所述溶剂溶液中除去氧气的步骤。

3、如权利要求1方法，其中所述溶剂溶液由 50wt%到 90wt%的丙酮和 10wt%到 50wt%的水组成。

4、如权利要求 1 的方法，其中所述溶剂溶液由 75wt%丙酮和 25wt%水组成。

5、如权利要求 1 的方法，其中加热所述溶剂溶液的步骤包括在向该溶剂溶液中添加所述乙烯基官能化阳离子单体、所述疏水性乙烯基单体和所述自由基引发剂从而形成所述反应混合物之前将该溶剂溶液加热至回流。

6、如权利要求 1 的方法，其中将所述一种或多种乙烯基官能化阳离子单体以水溶液形式添加到所述溶剂溶液中。

7、如权利要求 1 的方法，其中所述乙烯基官能化阳离子单体是选自[2-(丙烯酰氧基)乙基]二甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基氯化铵、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、(3-丙烯酰胺基丙基)三甲基氯化铵、N,N-二烯丙基二甲基氯化铵、[2-(丙烯酰氧基)乙基]二甲基苄基氯化铵和[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基苄基氯化铵中的一种或多种。

8、如权利要求 1 的方法，其中所述乙烯基官能化阳离子单体是选自从乙烯基吡啶、丙烯酸二甲氨基乙酯和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯中选择的前体单体中的一种或多种，所述前体单体能够通过后聚合反应聚合和季铵化。

9、如权利要求 1 的方法，其中所述乙烯基官能化阳离子单体是选自[2-(丙烯酰氧基)乙基]二甲基氯化铵、[2-(丙烯酰氧基)乙基]二甲基溴化铵、[2-(丙烯酰氧基)乙基]二甲基碘化铵和甲基硫酸[2-(丙烯酰氧基)乙基]二甲基铵中的一种或多种。

10、如权利要求 1 的方法，其中所述乙烯基官能化阳离子单体是选自[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基溴化铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基碘化铵和甲基硫酸[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基铵中的一种或多种。

11、如权利要求 1 的方法，其中所述乙烯基官能化阳离子单体是

选自[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基溴化铵、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基碘化铵和甲基硫酸[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵中的一种或多种。

12、如权利要求1的方法，其中所述乙烯基官能化阳离子单体是选自[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基溴化铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基碘化铵和甲基硫酸[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基铵中的一种或多种。

13、如权利要求1的方法，其中所述乙烯基官能化阳离子单体是选自(3-丙烯酰胺基丙基)三甲基氯化铵、(3-丙烯酰胺基丙基)三甲基溴化铵、(3-丙烯酰胺基丙基)三甲基碘化铵和甲基硫酸(3-丙烯酰胺基丙基)三甲基铵中的一种或多种。

14、如权利要求1的方法，其中所述乙烯基官能化阳离子单体是选自N,N-二烯丙基二甲基氯化铵、N,N-二烯丙基二甲基溴化铵、N,N-二烯丙基二甲基碘化铵和甲基硫酸N,N-二烯丙基二甲基铵中的一种或多种。

15、如权利要求1的方法，其中所述乙烯基官能化阳离子单体是选自[2-(丙烯酰氧基)乙基]二甲基苄基氯化铵、[2-(丙烯酰氧基)乙基]二甲基苄基溴化铵、[2-(丙烯酰氧基)乙基]二甲基苄基碘化铵和甲基硫酸[2-(丙烯酰氧基)乙基]二甲基苄基铵中的一种或多种。

16、如权利要求1的方法，其中所述乙烯基官能化阳离子单体是选自[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基苄基氯化铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基苄基溴化铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基苄基碘化铵和甲基硫酸[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基苄基铵中的一种或多种。

17、如权利要求1的方法，其中所述疏水性乙烯基单体是选自支化或线性的烷基乙烯基醚、乙烯基酯、丙烯酰胺和丙烯酸酯中的一种或多种。

18、如权利要求 1 的方法，其中所述疏水性乙烯基单体是丙烯酸甲酯。

19、如权利要求 1 的方法，其中所述乙烯基官能化阳离子单体是[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵。

20、如权利要求 1 的方法，其中所述疏水性乙烯基单体是选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯和丙烯酸丁酯中的一种或多种。

21、如权利要求 1 的方法，其中所述自由基引发剂是选自 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)和 2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁基脒)中的一种或多种的偶氮引发剂。

22、如权利要求 1 的方法，其中所述自由基引发剂是选自过氧化二碳酸二(正丙基)酯、过氧化二碳酸二(仲丁基)酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化新癸酸叔戊基酯、过氧化新癸酸叔丁基酯、过氧化新戊酸叔戊基酯和过氧化新戊酸叔丁基酯中的一种或多种的过氧化物引发剂。

23、如权利要求 22 的方法，进一步包括：当制备所述混合溶剂溶液时，将补充量的丙酮添加到得自步骤 F 的丙酮中。

含乙烯基共聚物的季铵盐水分散体的制备方法

技术领域

本发明涉及一种离子灵敏的或可触发的，可水分散的或水溶性的阳离子聚合物，并且尤其涉及制造此类阳离子聚合物的方法。

背景技术

已经认为可离子触发的阳离子聚合物可在例如尿布、湿纸巾、失禁用品和女性护理产品的一次性产品制造中用作纤维织物的粘结剂。已经发现此类可离子触发的阳离子聚合物具有足够的使用强度来粘合一次性用品不同的纤维层，但是如果需要通过将这些产品冲到马桶中来处理这些产品的能力的话，它们也会易在水中溶解或分解。聚合物具有“可触发性”是指该聚合物是不溶于约 0.3wt%以上浓度的一价盐和/或二价盐溶液的，但当该溶液用水稀释时，例如当产品被丢弃到厕所的水中时，它是可溶的。这提供了纤维织物分裂和分散的可能，使得产品是可冲弃的。

美国专利 5,312,883、美国专利 5,317,063 和美国专利 5,384,189 公开了包含丙烯酸和丙烯酸烷基酯或丙烯酸芳基酯的离子灵敏的聚合物。这些专利公开的可离子触发的聚合物是基于丙烯酸的三元共聚物，它包含部分中和的丙烯酸、丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己基酯。然而这些公开的三元共聚物受限于它们只能在具有软水而不是硬水地区作为可冲弃粘结剂材料的应用，因为这些三元共聚物不能充分分散在含有超过约 15ppm Ca^{2+} 和/或 Mg^{2+} 离子的水中。

在美国专利 6,423,804 中公开了上述'883、'063 和'189 专利中的丙烯酸三元共聚物的改性物。更具体地说，'804 专利公开了磺酸盐阴离子改性的丙烯酸三元共聚物，和上述专利的未改性的三元共聚物相比，它具有在相对硬的水中改进的可分散性。'804 专利的磺酸盐改性

三元共聚物由四种单体制备，也就是丙烯酸、含有单体的磺酸盐例如2-丙烯酰胺基-2-甲基-1-丙磺酸(AMPS)或其钠盐(NaAMPS)、丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己基酯。这四种单体溶于丙酮/水混合物中。单体溶液是脱氧的，而且该单体溶液是与溶于丙酮的引发剂一起添加和聚合的。蒸馏除去过量的丙酮，然后将去离子水加入以降低聚合物溶液的粘度。

虽然很多的溶液聚合技术是已知的，但仍需要提供一种制备可离子触发的阳离子聚合物的方法，因为上述专利的基于阴离子丙烯酸的离子灵敏聚合物和磺酸盐阴离子改性的丙烯酸三元共聚物在用作个人护理产品的粘结剂例如湿纸巾时，其典型地具有降低的初始片润湿性、提高的干燥片刚度、提高的片粘性、降低的粘结剂可喷性和比较高的产品成本。优选地，该方法应该理想地得到高产率的聚合物，是相对经济的，并可以达到商业规模。另外，该方法必须能提供一种具有比较高分子量的阳离子聚合物，因为高分子量保证了用作纤维织物粘结剂所必需的强度。最后，该方法还应该对环境无害，也就是它应该优选不使用任何有害的空气污染物（HAP）和/或任何可能促进空气污染的挥发性有机化合物(VOC)。

发明内容

一种制造可离子触发的阳离子聚合物的方法，其包括溶液共聚合一种或多种乙烯基官能化阳离子单体、一种或多种具有含至多4个碳原子的烷基侧链的水不溶性或疏水性乙烯基单体和任选存在的少量的一种或多种具有含4个以上碳原子的线性或支化的烷基基团、烷基羟基、聚氧化亚烷基或其它官能团的乙烯基单体。该溶液聚合通过在丙酮和水的混合物中的自由基聚合来实现。在共聚反应完成之后，除去丙酮溶剂，并用水替换丙酮，得到可离子触发的阳离子聚合物的水分散体。

更具体地说,该方法的步骤包括制备水和丙酮的混合溶剂溶液和加热该溶剂溶液。优选将溶剂溶液加热至回流。其后,该方法步骤包括将溶剂溶液和一种或多种乙烯基官能化阳离子单体、一种或多种具有含 1-4 个碳原子的烷基侧链的疏水性乙烯基单体、任选存在的约 0mol%到 30 mol%的一种或多种具有含 4 个以上碳原子的线性或支化的烷基基团、烷基羟基、聚氧化亚烷基或其它官能团的其它乙烯基单体、以及自由基引发剂混合,形成反应混合物。在足够的温度下,加热该反应混合物足够长的时间来聚合单体,生产可离子触发的阳离子聚合物。在聚合反应完成之后,除去丙酮,加入水得到可离子触发的阳离子聚合物的水分散体,其基本上是无丙酮的。去除丙酮和加水的步骤可以以任何顺序进行,包括同时进行。优选的乙烯基官能化阳离子单体是含有乙烯基单体的季铵盐,例如[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵,优选的疏水性乙烯基单体是丙烯酸甲酯。

该方法优选包括再循环丙酮以重新用作初始丙酮和水溶剂溶液的丙酮成分。再循环丙酮使得本方法具有在商业上经济和可行的优点。另外,丙酮不被列为一种挥发性有机化合物(VOC)和/或有害的空气污染物(HAP),这同时有利于工业化的目的。同时,与那些可以用作乙烯基单体溶剂的其它低级醇(例如甲醇或乙醇)或低级酮相反,丙酮有利于实现具有比较高分子量的最终产物。最后,相比其它溶剂,丙酮是比较容易除去的和从高纯度反应混合物中回收的,因此它能够回收供后续的聚合反应之用。

具体实施方式

根据本发明合成的聚合物可用作粘结剂和结构部件,应用于各种场合的气流成网和湿法成网的无纺布,例如贴身衬里、流体分配材料、流体吸收材料(surge)或各种个人护理产品的覆面材料。本发明的聚合物配制剂特别用作可冲弃个人护理产品的粘结剂材料,特别是用

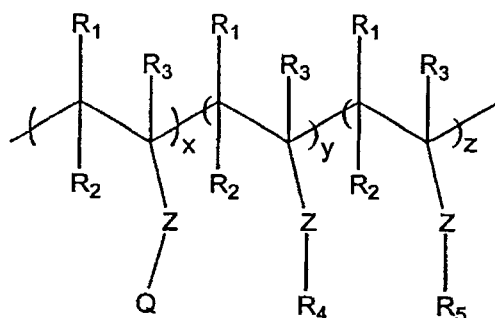
于个人应用如用于清洁或处理皮肤、卸妆、除去指甲油、医疗护理的湿纸巾，以及用于硬表面清洁、汽车护理的拭巾，包括含有清洗剂、消毒剂等的拭巾。可冲弃产品在储存和使用时保持完整或湿强度，并且在厕所冲弃后当盐浓度或离子浓度降到临界水平之下时会分裂或分散。合适的用于处理的基材包括织物，例如绉纹或非绉纹织物、coform 产品，流体缠结织物、气流成网的垫、短纤浆、无纺织物及其复合材料。

本发明涉及离子灵敏的或可触发的阳离子聚合物的制造方法，所述阳离子聚合物是水可分散的或水溶性的，作为粘结剂用于上述无纺织物。该粘结剂在干燥状态下提供强度，但更重要地的是它通过离子可触发性保持了在润湿状态下理想的强度水平。润湿溶液中控制的盐浓度可使得粘结剂不溶解，使其能用作织物的粘合剂。当产品优选是湿纸巾被丢弃到废水中时，盐浓度被稀释，粘结剂变得可溶，强度降低到临界水平。本发明的可离子触发聚合物因此具有“可触发性”，这样该聚合物不溶于含有特定种类和浓度不溶试剂的润湿组合物，如浓度为约 0.3wt% 的一价和/或二价盐溶液，但是在用水包括具有至多 200 ppm (百万分率) 钙和镁离子的硬水稀释的时候是可溶的。这使得织物会分裂成小块，最终分散。

该可离子触发的阳离子聚合物是一种或多种乙烯基官能化阳离子单体和一种或多种具有含最多 4 个碳原子长的烷基侧链的疏水性乙烯基单体的聚合产物。在一个优选的实施方案中，该可离子触发的阳离子聚合物是乙烯基官能化阳离子单体和以无规方式引入的一种或多种具有含最多 4 个碳原子的烷基侧链的疏水性乙烯基单体的聚合产物。另外还可以使用少量的，也就是约 0 到 30 mol% 的一种或多种具有含 4 个以上碳原子的线性或支化的烷基基团、烷基羟基、聚氧化亚烷基或其它官能团的其它乙烯基单体。该可离子触发的阳离子聚合物作为粘合剂用于薄织物、气流成网纸浆和其它无纺织物，而且提

供在盐溶液，尤其是氯化钠溶液中足够的使用强度(典型>300g/in.)。该无纺布还可分散在自来水(包括含至多 200 ppm 金属离子的硬水)中，其在 24 小时或更少的时间之后一般会损失其大部分的湿强度(<30-75 g/in.)。

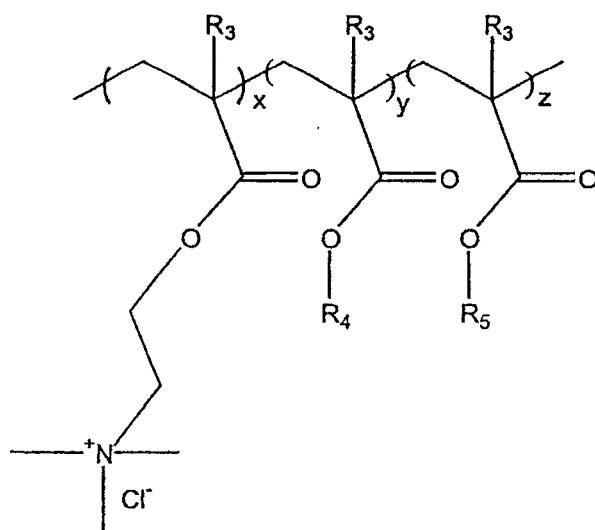
根据本发明方法聚合的可离子触发的阳离子聚合物的通式如下所示：



其中 $x = 1$ 到约 15 mol%； $y =$ 约 60 到约 99mol%； $z = 0$ 到约 30 mol%； Q 选自 C_1 - C_4 烷基铵， C_1 - C_4 烷基季铵和苄基铵； Z 选自 -O-、-COO-、-OOC-、-COHN-和-NHCO-； R_1 、 R_2 、 R_3 独立地选自氢和甲基； R_4 选自 C_1 - C_4 烷基，也就是甲基、乙基、丙基和丁基； R_5 选自氢、甲基、乙基、丁基、乙基己基、癸基、十二烷基、羟乙基、羟丙基、聚氧化亚乙基和聚氧化亚丙基。能用于本发明方法合适的乙烯基官能化阳离子单体包括但不限于，[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵 (ADAMQUAT)；[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵 (MADQUAT)；(3-丙烯酰胺基丙基)三甲基氯化铵；N,N-二烯丙基二甲甲基氯化铵；[2-(丙烯酰氧基)乙基]二甲基苄基氯化铵；(2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基苄基氯化铵；[2-(丙烯酰氧基)乙基]二甲基氯化铵和[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基氯化铵。能通过后聚合反应聚合和季铵化的前体单体也是可以的，如乙烯基吡啶、丙烯酸二甲氨基乙酯和甲基丙烯酸二甲氨基乙酯。提供不同的抗衡离子的单体或季铵化试剂也是有用的，如溴化物、碘化物或甲基硫酸盐。可以与疏水性乙烯基单体共聚合的其它乙烯基官能化阳离子单体也能用于本发明。

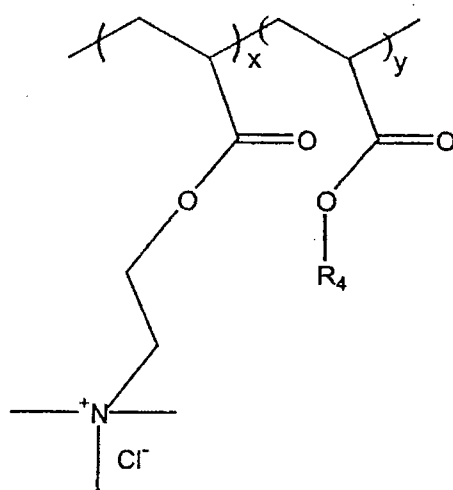
合适的用于本发明离子灵敏的阳离子聚合物的疏水性单体包括但不限于，支化或线性的 C_1 - C_{18} 烷基乙烯基单体，优选 C_1 - C_4 烷基乙烯基醚、乙烯基酯、丙烯酰胺、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和其它能够与阳离子单体共聚合的单体。作为这里使用的单体，丙烯酸甲酯被认为是疏水性单体。丙烯酸甲酯在 20°C 下具有 $6\text{g}/100\text{ ml}$ 的水溶解度。

在优选的实施方案中，粘结剂是阳离子丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和一种或多种丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸酯的具有以下通式的聚合产物：



其中 $x = 1$ 到约 $15\text{ mol}\%$ ； $y =$ 约 60 到约 $99\text{ mol}\%$ ； $z = 0$ 到约 $30\text{ mol}\%$ ； R_4 选自 C_1 - C_4 烷基，也就是甲基、乙基、丙基和丁基； R_5 选自乙基己基、癸基、十二烷基、羟乙基、羟丙基、聚氧化亚乙基和聚氧化亚丙基。

在一个特别优选实施方案中，可离子触发的聚合物具有如下结构：



其中 $x = 1$ 到约 15 mol%； $y =$ 约 85 到约 99 mol%， R_4 是 C_1 - C_4 烷基。在一个最理想的实施方案中，当 R_4 是甲基时， $x = 3$ 到约 6 mol%； $y =$ 约 94 到约 97 mol%。

该可离子触发的阳离子聚合物可以具有取决于聚合物最终应用而变化的平均分子量。该可离子触发的阳离子聚合物具有约 10,000 到约 5,000,000 道尔顿的重均分子量。更具体地说，该可离子触发的阳离子聚合物具有约 25,000 到约 2,000,000 道尔顿的重均分子量，更进一步地是约 120,000 到约 1,000,000 道尔顿。

本发明的可离子触发的阳离子聚合物可通过各种聚合方法来制备，理想地是溶液聚合法。用于该聚合方法的一种合适溶剂是水和丙酮的混合溶剂溶液。水用作阳离子单体的溶剂，而丙酮用作乙烯基单体的溶剂。溶剂溶液优选含有约 50wt% 到约 90wt% 的丙酮，更优选为约 60% 到约 85% 的丙酮，并且最优选为约 70% 到约 75% 的丙酮，其余是水（也就是约 10wt% 到约 50wt%）。在任何情况下，必须使用足够量的丙酮来溶解所使用的所有乙烯基单体和引发剂，并且必须使用足够量的水来溶解本方法中所使用的所有阳离子单体。

本发明的聚合方法使用自由基聚合引发剂。特定引发剂的选择将取决于许多因素，它包括但不限于聚合温度、溶剂和所使用的单体。用于本发明的合适聚合引发剂包括但不限于偶氮引发剂，例如 2,2'-

偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)和 2,2'-偶氮双(N,N'-二亚甲基异丁基脒)。也可以使用过氧化物引发剂,例如过氧化二碳酸二(正丙基)酯、过氧化二碳酸二(仲丁基)酯、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧化新癸酸叔戊基酯、过氧化新癸酸叔丁基酯、过氧化新戊酸叔戊基酯和过氧化新戊酸叔丁基酯。聚合引发剂的量理想地是基于所存在单体总重量的大约 0.01—5wt%。

聚合温度根据所使用的聚合溶剂、单体和引发剂变化,但一般是在大约 20℃到大约 90℃范围内。聚合时间通常是大约 2 小时到约 8 小时。

在聚合完成后,从反应混合物中基本上移出所有的丙酮,使得丙酮可以再使用或再循环。再循环丙酮是出于商业目考虑,为了方法相对经济和可行。优选通过蒸馏从反应混合物中除去丙酮。然而,可以使用任何本领域中已知的其它方法,例如挤出方法和/或薄膜蒸发方法。一旦丙酮被从反应混合物中移除,将其收集并再循环来用作初始丙酮和水溶剂溶液的丙酮成分。在使用回收的丙酮来制备丙酮/水溶剂溶液时还需要添加补充的丙酮,因为一般来说难以从反应混合物中 100%回收丙酮。

已经发现对于本发明的方法,用丙酮作为乙烯基单体的溶剂是必要的。如上所述,可以将丙酮再循环从而减少了本方法中所需要的原料量。其它水混溶性的低级醇和/或低级酮是相对更加难以从反应混合物中除去的,而且不易在水的存在下高浓度地获得,这是溶剂再循环的关键。另外,丙酮不被列为挥发性有机化合物(VOC)和/或有害的空气污染物(HAP)。因此,就没有所需的可能会大幅提高本方法费用的限制性的特别使用要求。最后还发现本聚合过程中使用丙酮,而不是其它低级醇和/或低级酮,有利于得到具有比较高分子量的最终阳离子聚合物产物。高分子量提供了聚合物作为纤维织物粘结剂使用所需要的高强度。阳离子聚合物的分子量用其比浓对数粘度(本领域的

公知技术)来表征的话, 优选等于或大于 1.0, 更优选等于或大于 1.6。

实施例

实施例 1: 离子灵敏的阳离子聚合物的制备和评价;

制备:

将丙酮(VWR 产品, Westchester, PA, 444.14 克)和去离子水(148.05 克)装入装有回流冷凝器、搅拌装置和热电偶的 3 升圆底烧瓶中。在冰水浴中冷却该混合物, 并通入氮气鼓泡 20 分钟来除去氧气。在 20 分钟后将反应混合物保持在氮气正压下, 并使用加热套作为热源将温度提升到混合物的沸点 (约 60°C)。

将 9.15 克去离子水和 39.32 克 Adamquat MC-80 ([[(2-丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵 (Atofina 的产品, 费城, PA) 的 80%的水溶液) 混合来制备第一单体混合物。将 335.26 克丙烯酸甲酯(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)、51.08 克丙酮和 2.23 克 VAZO 52 (来自杜邦的自由基引发剂, Wilmington, DE)混合制备第二单体混合物。这两种单体混合物在 4 小时内同时添加到含有回流丙酮/水的混合物的烧瓶中。单体添加结束后, 将 5.19 克去离子水和 15.57 克丙酮添加到反应混合物中。在单体添加结束后额外加热反应混合物 4 小时。将反应产物冷却后得到约 35%固体含量和 1220 cps 粘度(布鲁克费尔德粘度计, 室温, RVT #2 心轴, 速度 20)的透明聚合物溶液。基于气相色谱法分析, 单体转化率是 96%。

为了除去丙酮, 该烧瓶备有蒸馏冷凝器和收集烧瓶。将去离子水(1220 克)加入聚合物溶液, 升温。保持轻微氮气流通过混合物, 以有助于馏出物的脱离。回收馏出物(608 克)约 4 个多小时, 产物温度从室温上升到约 99°C。通过气相色谱法分析发现馏出物组合物含有 73.0%丙酮和 1.5%丙烯酸甲酯。因为通过气相色谱法没有鉴别到别的材料, 所以认为剩余的 25.5%是水。

在蒸馏结束时，将剩余含水混合物冷却，添加由 4.8 克 50%过氧化氢(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)和 8.0 克去离子水组成的混合物。含水聚合物混合物是轻微混浊的。它的 pH 是 3.9，粘度是 40 厘泊，固体含量百分数是 21.7。聚合物含有低于 0.5wt%的残留丙酮。作为分子量的表征，聚合物比浓对数粘度是 1.54。

产物评价：

热粘合气流成网无纺布物

不牢固的热粘合气流成网 (TBAL) 无纺布试验基材是由 Weyerhaeuser NF405 木质纸浆和 KoSA T-255 粘结剂纤维制造的。该粘结剂纤维具有聚酯芯材和会在大约 130°C 下熔化的聚乙烯外皮。该气流成网织物是用大约 4% 粘结剂纤维并在此温度以上的温度下热粘合而成的。该 TBAL 基片具有 51gsm 的平均基重和 1.0 mm 的平均厚度。该 TBAL 基材在水中具有大约 30 g/in. 的残留横向(CD)湿抗拉强度。通过加压喷雾单元在该基材上施用均匀的和一致量的各种粘结剂。这个手抄纸 (hangdsheet) 喷雾单元设计成能精密地类似工业用的使用液体或乳液粘合剂的气流成网机器的操作，只不过比例小得多。该单元放在小构架外壳内，它可以放置在实验室通风柜内。该单元具有在单元中心的固定试样夹(10" x 13")和直接穿过该试样夹的可移动喷头。真空箱安装在试样夹部件下以帮助粘结剂在施用过程时进入织物。将手抄纸放在真空箱上，在将粘结剂以平的 V 形图案喷雾时喷头横移过基材。粘结剂放在一个位于喷室外的增压储存容器中，通过高压挠性管路传送到喷嘴。装配有喷嘴的喷头(喷淋系统公司)组件通过皮带传动滑动组件在样品上方移动，提供希望的施用均匀性和速度。喷头能够以接近 180 fpm 的速度操作，喷雾的雾化压力可以设置为高达 200 磅/平方英寸。将样品手工取下，在 Werner Mathis, LTV 型通风干燥机(TAD)中在指定温度和指定时间下干燥。最终的带有粘

结剂的样品的基重大约是 63-64 gsm。

拉伸试验

用 Sin Tech 1/D 拉伸试验机以 Testworks 3.03 版软件进行全部试样试验。使用一个带有气动柄的 100 牛顿负载传感器。采用 2 英寸的标距长度和 12in./分钟的十字头速度。根据测量的方式，重复记录样品的负载峰值(单位: g/in)，取平均，作为轴向湿抗拉强度(MDWT)或横向湿抗拉强度(CDWT)。

各个样品的使用强度通过如下进行模拟：1)将拉伸试样浸泡在希望的盐类型和浓度的盐溶液中或配制好的含盐润湿溶液中；或者 2)以固定的添加量（一般是 200%-300%）施加上述溶液中的一种。在测量抗拉强度前平衡化试样几个小时。通过将作为“使用中”的已处理的试样转移到过量(一般为 800 mL)的去离子水或规定硬度等级(以金属离子计)的硬水中，并让它们在测量抗拉强度前浸泡指定时间来评定处理强度或分散性。

结果

对于 TBAL 的未调整的 CDWT (g/in)，25%粘结剂
干燥箱条件：180℃，23 秒

		4%NaCl（浸泡过夜）	
实施例 4%NaCl（浸泡过夜）		↓	
		去离子水(1 小时浸泡)	
1	343±27	50±5	

实施例 2-5：使用再循环的馏出物的离子灵敏的阳离子聚合物的制备和评定
制备：

以大体类似实施例 1 的步骤制备实施例 1 的聚合物组合物。因为在聚合开始的时候添加含有丙烯酸甲酯的馏出物、若干 Adamquat 和 VAZO 52 来归一化烧瓶中的单体组合物。同样地，校正馏出物中丙酮/水比例的轻微差别。下表列出了这些改变和得到的反应产物。来自实施例 1 的丙酮馏出物在实施例 2 的聚合过程中使用，而从实施例 2 蒸馏提取的丙酮用于实施例 3 的聚合过程。同样地，从实施例 3 蒸馏提取的丙酮用于实施例 4 的聚合过程，从实施例 4 蒸馏提取的丙酮用于实施例 5 的聚合过程。

参数	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
烧瓶中来自上一组的 馏出物的克数	601.2	598	602.4	525.0
烧瓶中 Adamquat 的 克数	1.05	1.19	1.20	0.99
烧瓶中 VAZO 52 的 克数	0.06	0.07	0.07	0.06
烧瓶中新鲜丙酮的克数	1.37	1.6	1.56	76.9
烧瓶中新鲜水的克数	0.24	3.0	0.28	0.23
单体原料 1 Adamquat	38.27	38.13	38.12	38.33
单体混合物 1 去离子水	8.92	6.16	8.88	8.93
单体混合物 2 丙烯酸甲酯	326.26	325.1	325.02	326.86
单体混合物 2 丙酮	49.71	49.48	49.52	49.81
单体混合物 2 VAZO 52	2.17	2.16	2.16	2.17
收集的馏出物克数	598.7	627.52	617.9	639.5
馏出物组合物中 丙酮的百分率	74.0	74.0	70.2	72.5

馏出物组合物中丙烯酸				
甲酯的百分率	1.7	1.7	1.6	1.7
含水产物 pH 值	4.0	4.0	4.1	4.1
含水产物粘度	35	75	35	55
含水产物中固体百分率	21.3	22.3	21.4	22.3
聚合物比浓对数粘度	1.54	1.50	1.52	1.52

这些实施例说明了收集溶剂馏出物在收集量和组合物方面的能力与实施例 1 类似。

产物评定:

该产物评定按照实施例 1 的同样方式进行。

对于 TBAL 的未调整的 CDWT (g/in), 25%粘结剂
干燥箱条件: 180°C, 23 秒

		4%NaCl (浸泡过夜)
实施例 4%NaCl (浸泡过夜)		↓
		去离子水(1 小时浸泡)
1	343±27	50±5
2	316±36	60±19
3	349±40	68±15
4	333±20	67±10
5	323±25	55±9

结论:

高达 5 倍的丙酮回收对聚合物的分子量或聚合物作为粘结剂的性能没有影响。

实施例 6-8：改变引发剂水平进行的其它离子灵敏的阳离子聚合物的其它制备和评定。

实施例 6 聚合物制备：

将丙酮(426.94 克)和去离子水(133.84 克)装入 3 升烧瓶，接下来的步骤和实施例 1 相同。第一单体混合物由 42.42 克 Adamquat MC-80 和 45 克去离子水组成。第二单体混合物由 286.56 克丙烯酸甲酯、135 克丙酮和 1.92 克 VAZO 52 组成。在反应温度下引发剂的半衰期大约是 180 分钟。单体和实施例 1 一样的方式添加。在添加完单体之后，在冷却前额外加热反应产物两个小时。反应产物是含溶液的透明 30 % 聚合物，粘度大约是 300 厘泊。单体转化率是 93.5%。添加 800 克水并蒸馏出丙酮约多于 6.5 小时，反应溶液转变成聚合物混合物水溶液。该含水最终产物具有 4.0 的 pH 值，210 厘泊的粘度和 25.5% 的固体百分含量。最终的干燥聚合物产物具有 1.49 的比浓对数粘度。

实施例 7 聚合物制备：

该产物是以和实施例 6 同样的方法制备的，除了引发剂水平是低到 1.28 克外。该含水最终产物具有 3.9 的 pH 值，87 厘泊的粘度和 24.5% 的固体百分含量。最终的干燥聚合物产物具有 2.01 的比浓对数粘度。

实施例 8 聚合物制备：

该产物是以和实施例 6 同样的方法制备的，除了引发剂水平是低到 0.64 克外。含水最终产物具有 3.8 的 pH 值，50 厘泊的粘度和 25.5% 的固体百分含量。最终的干燥聚合物产物具有 3.08 的比浓对数粘度。

产物评定：

以和实施例 1 一样的方法进行产物评定。

实施例	用 4%NaCl 的 CDWT	在去离子水溶液浸泡 1
	(浸泡过夜)	小时后的 CDWT
	(g/in)	(g/in)
6	278±25	47±1
7	298±23	103±29
8	409±15	245±30 (1 h)
		68±3 (24 h)

结论:

可以用不同程度的引发剂实现高分子量。另外,在引发剂减少的同时,CDWT 提高,在水中的分散性降低。

对比例 1 和 2: 在甲醇和乙醇中离子灵敏的聚合物的制备和评定

对比例 1 聚合物制备:

将甲醇(323.3 克,来自 VWR, Westchester, PA)装入 3 升烧瓶中,使用实施例 1 的步骤进行脱氧。制备 286.56 克丙烯酸甲酯、42.42 克 Adamquat MC-80、150 克甲醇和 0.64 克 VAZO 52 的单体混合物。在 4 小时内将该单体混合物加入到甲醇溶剂中。在单体添加过程和后续的 2 小时反应过程中,温度保持在 60℃。最终产物是透明的 40%聚合物溶液。单体转化率是 92%。添加 800 克水并蒸馏出甲醇,反应溶液转变成聚合物混合物水溶液。蒸馏需要进行约 12 小时和加入的 300 克水,以完全地除去甲醇。馏出物含有水和甲醇的混合物。含水最终产物具有 4.0 的 pH 值,约 250 厘泊的粘度和 25.6%的固体百分含量,甲醇的残留量是 0.3wt%。最终的干燥聚合物产物具有 1.68 的比浓对数粘度。

这个实施例说明甲醇有限制聚合物分子量的倾向。和实施例 6 丙酮/水混合物相比,甲醇反应需要 1/3 量的引发剂来达到相同的分子

量。当在丙酮/水（实施例 8）中使用相同量的引发剂时，通过比浓对数粘度表征，分子量明显较高。在使用甲醇时，较低的引发剂水平限制了实现甚至更高分子量的可能。在甲醇体系中减少本已低的引发剂水平来增加分子量将导致低的单体转化率，这会降低聚合物的产率。更重要地，应当注意的是相比使用丙酮作为溶剂，甲醇的蒸馏需要明显更长的时间。另外，在 US 环境保护局规定下，甲醇被认为是一种 VOC 和 HAP 材料。

对比例 2 聚合物制备：

通过用乙醇替换对比例 1 中的甲醇来在乙醇中制备离子灵敏的聚合物。所有的其它条件保持不变。

约 950 克的水加到聚合物溶液中并蒸馏。馏出物含有水和乙醇的混合物。含水最终产物具有 4.0 的 pH 值，约 120 厘泊的粘度和 25.7% 的固体百分含量。最终的干燥聚合物产物具有 0.42 的比浓对数粘度。

这个实施例说明了乙醇限制聚合物分子量的倾向。乙醇反应导致了无法接受的低分子量，即使当使用与实施例 6 丙酮/水混合物相比的 1/3 量的引发剂时。较低的引发剂水平限制了实现产品性能所需的较高的分子量的可能。A 另外，在 US 环境保护局规定下，乙醇被认为是一种 VOC。

产物评定：

以和实施例 1 一样的方法进行产物评定。

对于 TBAL 的未调整的 CDWT (g/in)，25%粘结剂

干燥箱条件：180℃，23 秒

4%NaCl（浸泡过夜）

对比例 4%NaCl（浸泡过夜）

↓

去离子水(1 小时浸泡)

1	325±26	9±15
2	36±1	4±3