



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109071806 B

(45) 授权公告日 2021.06.11

(21) 申请号 201780028762.4	(72) 发明人 S·许弗 A·加西亚马科斯
(22) 申请日 2017.05.04	(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 109071806 A	11247 代理人 张双双 刘金辉
(43) 申请公布日 2018.12.21	(51) Int.Cl.
(30) 优先权数据 16169100.1 2016.05.11 EP	C08G 73/02 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2018.11.09	C08G 65/26 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/EP2017/060605 2017.05.04	C08G 77/452 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 W02017/194377 EN 2017.11.16	(56) 对比文件
(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司	US 4247592 A, 1981.01.27
地址 德国莱茵河畔路德维希港	US 2014243447 A1, 2014.08.28
	CN 101184834 A, 2008.05.21
	审查员 杨欣

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

交联聚合物、其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明涉及每分子具有以下结构元素的聚合物：(A) 平均至少两个烷氧基化(聚)亚烷基亚胺单元，所述亚烷基选自C₂-C₁₀亚烷基，并且所述烷氧基化选自乙氧基化、丙氧基化、丁氧基化和前述至少两种的组合，(B) 至少一个聚硅氧烷单元，和(C) 至少一个连接至少两个不同的具有至少一个聚硅氧烷单元(B)的烷氧基化(聚)亚烷基亚胺单元(A)的连接，各链接(C)选自含有4-30个碳原子的有机间隔基。

1. 每分子具有以下结构元素的聚合物：

(A) 平均至少两个烷氧基化(聚)亚烷基亚胺单元, 所述亚烷基选自 C_2-C_{10} 亚烷基, 并且所述烷氧基化选自乙氧基化、丙氧基化、丁氧基化和前述至少两种的组合,

(B) 至少一个聚硅氧烷单元, 和

(C) 至少一个连接具有至少一个聚硅氧烷单元(B)的至少两个不同烷氧基化(聚)亚烷基亚胺单元(A)的连接, 各链接(C)选自含有4-30个碳原子的有机间隔基,

其中链接(C)选自二酯间隔基和二氨基甲酸酯间隔基。

2. 根据权利要求1的聚合物, 其中所述烷氧基化(聚)亚烷基亚胺(A)选自聚乙氧基化聚乙烯亚胺、乙氧基化聚丙烯亚胺、乙氧基化聚己胺、乙氧基化和丙氧基化聚乙烯亚胺, 乙氧基化和丙氧基化聚丙烯亚胺以及乙氧基化和聚丙氧基化 α, ω -己二胺。

3. 根据权利要求1的聚合物, 其平均分子量 M_w 为2,500-1,500,000g/mol。

4. 根据权利要求2的聚合物, 其平均分子量 M_w 为2,500-1,500,000g/mol。

5. 根据权利要求1的聚合物, 其中聚烷氧基化(聚)亚烷基亚胺(A)的多分散性Q为2-15。

6. 根据权利要求2的聚合物, 其中聚烷氧基化(聚)亚烷基亚胺(A)的多分散性Q为2-15。

7. 根据权利要求3的聚合物, 其中聚烷氧基化(聚)亚烷基亚胺(A)的多分散性Q为2-15。

8. 根据权利要求4的聚合物, 其中聚烷氧基化(聚)亚烷基亚胺(A)的多分散性Q为2-15。

9. 根据权利要求1-8中任一项的聚合物, 其中链接(C)选自对苯二甲酸二酯链接, 间苯二甲酸二酯链接, 己二酸二酯链接, 环己烷二羧酸二酯链接, 和基于甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯和(4,4'-二异氰酸酯基苯基)亚甲基的二氨基甲酸酯链接。

10. 根据权利要求1-8中任一项的聚合物, 其中所述聚硅氧烷单元(B)具有至少10个O-Si(R^1R^2)-单元, 其中 R^1 和 R^2 不同或相同, 并且选自 C_1-C_{10} 烷基、苯基、苄基和 C_5-C_8 环烷基。

11. 根据权利要求9的聚合物, 其中所述聚硅氧烷单元(B)具有至少10个O-Si(R^1R^2)-单元, 其中 R^1 和 R^2 不同或相同, 并且选自 C_1-C_{10} 烷基、苯基、苄基和 C_5-C_8 环烷基。

12. 根据权利要求1-8中任一项的聚合物, 其每分子含有平均3-15个烷氧基化(聚)亚烷基亚胺单元(A)。

13. 根据权利要求9的聚合物, 其每分子含有平均3-15个烷氧基化(聚)亚烷基亚胺单元(A)。

14. 根据权利要求10的聚合物, 其每分子含有平均3-15个烷氧基化(聚)亚烷基亚胺单元(A)。

15. 根据权利要求11的聚合物, 其每分子含有平均3-15个烷氧基化(聚)亚烷基亚胺单元(A)。

16. 制备根据权利要求1-15中任一项的聚合物的方法, 所述方法包括以下步骤:

(a) 提供烷氧基化(聚)亚烷基亚胺(A),

(b) 使所述烷氧基化(聚)亚烷基亚胺(A)与至少一种 α, ω -二羟基聚硅氧烷反应, 和

(c) 使根据步骤(b)的产物与至少一种每分子具有至少两个对链烷醇基团呈反应性的官能团的化合物反应。

17. 根据权利要求16的方法, 其中所述每分子具有至少两个对链烷醇基团呈反应性的官能团的化合物选自对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二乙酯、环己烷二甲酸二甲酯、环己烷二甲酸二乙酯、甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰

酸酯和4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)。

18. 根据权利要求16或17的方法,其中步骤(c)在催化剂存在下进行。

19. 根据权利要求1-15中任一项的聚合物在制造皮革或纺织品中的用途。

20. 根据权利要求1-15中任一项的聚合物作为混凝土或砖的涂层的用途。

交联聚合物、其制备方法和用途

[0001] 本发明涉及每分子具有以下结构元素的聚合物：

[0002] (A) 平均至少两个烷氧基化(聚)亚烷基亚胺单元，所述亚烷基选自 C_2 - C_{10} 亚烷基，并且所述烷氧基化选自乙氧基化、丙氧基化、丁氧基化和前述至少两种的组合，

[0003] (B) 至少一种聚硅氧烷单元，和

[0004] (C) 至少一个连接至少两个具有至少一个聚硅氧烷单元(B)的不同烷氧基化(聚)亚烷基亚胺单元(A)的链接，各链接(C)选自具有4-30个碳原子的有机间隔基。

[0005] 如今表面处理如疏水改性是具有广泛商业利益的领域。借助合适表面处理剂，可以使表面改性。特别期望的性能是所谓的丝滑触感。仅非常少的多功能剂允许与纺织品、皮革和石灰不同的表面类型具有丝滑触感。

[0006] 一些作者提出氨基硅氧烷作为表面处理剂，例如DE 10 2010 062676、WO 2013/110413和WO 2009/024386。然而，氨基硅氧烷难以处理，并且它们的合成是繁琐的。此外，它们需要以乳化形式施用。这会导致额外的步骤。

[0007] 因此，本发明的一个目的是提供一种表面处理剂，其允许用于使表面疏水的各种表面处理过程，并提供丝滑触感。该表面处理剂应易于处理和储存稳定。

[0008] 因此，已经发现了开头所定义的聚合物，下文也称为本发明聚合物或根据本发明的聚合物。

[0009] 在本发明的上下文中，术语“(聚)亚烷基亚胺”和“(聚)亚烷基亚胺单元”可互换使用。

[0010] 本发明聚合物的特征在于结构元素(A)、(B)和(C)。结构元素(A)包括平均至少两个烷氧基化(聚)亚烷基亚胺单元，其中所述亚烷基选自 C_2 - C_{10} 亚烷基，并且所述烷氧基化选自乙氧基化、丙氧基化、丁氧基化和前述至少两种的组合。

[0011] 在本发明的一个实施方案中，所述亚烷基亚胺单元是 C_2 - C_{10} 亚烷基二胺单元如1,2-丙二胺，优选 α , ω - C_2 - C_{10} 亚烷基二胺，例如1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己烷二胺(也称为1,6-己二胺)、1,8-二胺或1,10-癸二胺，甚至更多优选1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺和1,6-己二胺。

[0012] 在本发明的另一实施方案中，所述亚烷基亚胺单元是聚亚烷基亚胺单元，优选聚乙烯亚胺或聚丙烯亚胺单元。

[0013] 在本发明的上下文中，术语“聚乙烯亚胺”不仅指聚乙烯亚胺均聚物，还是指含有 $NH-CH_2-CH_2-NH$ 结构元素以及其它亚烷基二胺结构元素如 $NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH$ 结构元素、 $NH-CH_2-CH(CH_3)-NH$ 结构元素、 $NH-(CH_2)_4-NH$ 结构元素、 $NH-(CH_2)_6-NH$ 结构元素或 $NH-(CH_2)_8-NH$ 结构元素但其中 $NH-CH_2-CH_2-NH$ 结构元素相对于摩尔份数占大多数的聚亚烷基亚胺。优选的聚乙烯亚胺含有相对于摩尔份数占大多数的 $NH-CH_2-CH_2-NH$ 结构元素，例如其量相对于所有亚烷基亚胺结构元素为60摩尔%或更多，更优选至少70摩尔%。在一个具体实施方案中，术语聚乙烯亚胺是指每个聚乙烯亚胺单元仅具有一个或零个不同于 $NH-CH_2-CH_2-NH$ 的亚烷基亚胺结构元素的那些聚亚烷基亚胺。

[0014] 在本发明的上下文中，术语“聚丙烯亚胺”不仅指聚丙烯亚胺均聚物，还是指含有

NH-CH₂-CH(CH₃)-NH结构元素以及其它亚烷基二胺结构元素如NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH结构单元、NH-CH₂-CH₂-NH结构单元、NH-(CH₂)₄-NH结构单元、NH-(CH₂)₆-NH结构单元或(NH-(CH₂)₈-NH)结构元素但其中NH-CH₂-CH(CH₃)-NH结构元素相对于摩尔份数占大多数的聚亚烷基亚胺。优选的聚丙烯亚胺含有相对于摩尔份数占大多数的NH-CH₂-CH(CH₃)-NH结构元素,例如其量相对于所有亚烷基亚胺结构元素为60摩尔%或更多,更优选至少70摩尔%。在一个具体实施方案中,术语聚丙烯亚胺是指每个聚丙烯亚胺单元仅具有一个或零个不同于NH-CH₂-CH(CH₃)-NH的亚烷基亚胺结构元素的那些聚亚烷基亚胺。

[0015] 支链可以是亚烷基氨基,例如但不限于-CH₂-CH₂-NH₂基团或(CH₂)₃-NH₂-基团。较长支链可以例如为-(CH₂)₃-N(CH₂CH₂CH₂NH₂)₂或-(CH₂)₂-N(CH₂CH₂NH₂)₂基团。高度支化的聚乙烯亚胺是例如聚乙烯亚胺树枝状聚合物或支化度为0.25-0.95,优选0.30-0.80,特别优选至少0.5的相关分子。支化度可以例如通过¹³C-NMR或¹⁵N-NMR光谱测定,优选在D₂O中测定,并定义如下:

[0016] $DB = D + T / D + T + L$,

[0017] 其中D(树枝状)对应于叔氨基分数,L(线性)对应于仲氨基分数,且T(末端)对应于伯氨基分数。

[0018] 在本发明的上下文中,支化聚乙烯亚胺单元是聚乙烯亚胺单元,其中DB为0.25-0.95,特别优选0.30-0.90%,非常特别优选至少0.5。优选的聚乙烯亚胺单元是显现出很少或没有支化的那些,因此是主要线性或线性聚乙烯亚胺单元。

[0019] 在本发明的上下文中,CH₃-基团不被认为是支链。

[0020] 在本发明的一个实施方案中,聚亚烷基亚胺单元的伯胺值为1-1000mg KOH/g,优选10-500mg KOH/g,最优选50-300mg KOH/g。伯胺值可根据ASTM D2074-07测定。

[0021] 在本发明的一个实施方案中,聚亚烷基亚胺单元的仲胺值为10-1000mg KOH/g,优选50-500mg KOH/g,最优选50-500mg KOH/g。仲胺值可根据ASTM D2074-07测定。

[0022] 在本发明的一个实施方案中,聚亚烷基亚胺单元的叔胺值为1-300mg KOH/g,优选5-200mg KOH/g,最优选10-100mg KOH/g。叔胺值可根据ASTM D2074-07测定。

[0023] 在本发明的一个实施方案中,叔N原子的摩尔份数通过¹⁵N-NMR光谱法测定。在叔胺值和根据¹³C-NMR光谱法的结果不一致的情况下,优选通过¹³C-NMR光谱法获得的结果。

[0024] 在本发明的一个实施方案中,所述(聚)亚烷基亚胺单元的平均分子量M_w为250-100,000g/mol,优选至多50,000g/mol,更优选800-25,000g/mol。聚亚烷基亚胺单元的平均分子量M_w可以通过中间相应聚亚烷基亚胺的凝胶渗透色谱法(GPC)测定,其中1.5重量%的甲酸水溶液作为洗脱剂并且交联的聚甲基丙烯酸羟乙基酯作为固定相。

[0025] 在相应本发明聚合物中,(聚)亚烷基亚胺单元可以是均匀或不同的,优选它们是均匀的。在本发明的一个实施方案中,具体本发明聚合物的所有(聚)亚烷基亚胺单元是1,2-丙二胺,优选α,ω-C₂-C₁₀亚烷基二胺,例如1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己烷二胺(也称为1,6-己二胺)、1,8-二胺或1,10-癸二胺,甚至更优选1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺或1,6-己二胺。

[0026] 在本发明的一个实施方案中,具体本发明聚合物的所有(聚)亚烷基亚胺单元是具有窄分子量分布的聚乙烯亚胺单元,例如多分散性Q=M_w/M_n为1-3。

[0027] 在本发明的一个实施方案中,具体本发明聚合物的所有(聚)亚烷基亚胺单元是具

有窄分子量分布的聚丙烯亚胺单元,例如多分散性 $Q=M_w/M_n$ 为1-3,优选至少为2。

[0028] 在本发明的一个实施方案中,具体本发明聚合物的所有(聚)亚烷基亚胺单元是具有宽分子量分布的聚乙烯亚胺单元,例如多分散性 $Q=M_w/M_n$ 为大于3至15,优选3.5-8。

[0029] 所述(聚)亚烷基亚胺单元(A)是烷氧基化的,所述烷氧基化选自乙氧基化、丙氧基化、丁氧基化和前述至少两种的组合。优选氧化乙烯、1,2-氧化丙烯和氧化乙烯与1,2-氧化丙烯的混合物。如果施加至少两种氧化烯的混合物,则它们可以逐步或同时反应。

[0030] 在本发明的一个实施方案中,烷氧基化聚亚烷基亚胺单元(A)每单元具有至少6个氮原子。

[0031] 在本发明的一个实施方案中,(聚)亚烷基亚胺以每个NH基团2-50摩尔氧化烯,优选每个NH基团5-30摩尔氧化烯,甚至更优选每个NH基团5-25摩尔氧化乙烯或1,2-氧化丙烯或其组合烷氧基化。在本发明的上下文中,NH₂单元被计为两个NH基团。优选地,全部或几乎全部NH基团经烷氧基化,并且没有留下可检测量的NH基团。

[0032] 取决于该烷氧基化(聚)亚烷基亚胺单元的制造,分子量分布可以为窄或宽的。例如,多分散性 $Q=M_w/M_n$ 为1-3,优选至少2,或者它可以为大于3且至多20,例如3.5-15,甚至更优选4-5.5。

[0033] 在本发明的一个实施方案中,聚烷氧基化(聚)亚烷基亚胺(A)的多分散性 Q 为2-10。

[0034] 在本发明的一个实施方案中,烷氧基化(聚)亚烷基亚胺(A)选自聚乙氧基化聚乙烯亚胺、乙氧基化聚丙烯亚胺、乙氧基化 α, ω -己二胺、乙氧基化和丙氧基化聚乙烯亚胺、乙氧基化和丙氧基化聚丙烯亚胺以及乙氧基化和聚丙氧基化 α, ω -己二胺。

[0035] 在本发明的一个实施方案中,烷氧基化聚乙烯亚胺单元(A)的平均分子量 M_n (数均)通过GPC测定为2,500至1,500,000g/mol,优选至多500,000g/mol。

[0036] 在本发明的一个实施方案中,平均烷氧基化(聚)亚烷基亚胺(A)选自乙氧基化 α, ω -己二胺以及乙氧基化和聚丙氧基化 α, ω -己二胺,各自具有800-500,000g/mol的平均分子量 M_n (数均)。

[0037] 本发明聚合物还含有至少一种聚硅氧烷单元(B),下文也称为单元(B)。聚硅氧烷单元(B)优选基于并且在本发明聚合物中引入 α, ω -二羟基聚硅氧烷,例如具有通式 $[-O-SiR^1R^2]_n-O-$ 的单元,其中所有 R^1 和 R^2 不同或优选相同并选自 C_1-C_{10} 烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、正己基、正辛基和正癸基,苯基,苄基和 C_5-C_8 环烷基。

[0038] 甚至更优选地,在本发明聚合物中,所有 R^1 和 R^2 均为 CH_3 。

[0039] 变量 n 选自5-100,优选至少10,甚至更优选10-50。

[0040] 在本发明的一个实施方案中,所述聚硅氧烷单元(B)具有至少10个 $O-Si(R^1R^2)$ -单元,其中 R^1 和 R^2 不同或优选相同,并且选自 C_1-C_{10} 烷基、苯基、苄基和 C_5-C_8 环烷基。

[0041] 聚硅氧烷单元(B)通过聚氧化烯侧链的羟基与本发明聚合物连接。

[0042] 本发明聚合物通过由至少一个链接(C)连接至少两个不同的烷氧基化(聚)亚烷基亚胺单元形成,各链接(C)选自具有4-30个碳原子的有机间隔基。优选地,本发明聚合物每分子含有平均3-15个烷氧基化(聚)亚烷基亚胺单元(A)。然后所述(聚)亚烷基亚胺单元通过链接(C)连接。在其中每个聚合物分子的(聚)亚烷基亚胺单元数为4或更大的实施方案中,该分子可以是星形的线性。

[0043] 链接(C)的实例是二酯链接,二醚链接,三酯链接,例如基于偏苯三酸、二氨基甲酸酯链接和三氨基甲酸酯链接,例如基于(4,4'-二异氰酸酯基苯基)甲烷的氰尿酸衍生物或六亚甲基二异氰酸酯。

[0044] 在本发明的一个优选实施方案中,链接(C)选自二酯间隔基和二氨基甲酸酯间隔基。该间隔基可以容易地并且以高产率并入。

[0045] 二酯链接的实例是脂族二羧酸二酯间隔基、脂环族二羧酸二酯间隔基和芳族二酯二羧酸间隔基,下文也分别称为脂族二酯间隔基、脂环族二酯间隔基和芳族二酯间隔基。

[0046] 优选地,链接(C)选自对苯二甲酸二酯链接、间苯二甲酸二酯链接、己二酸二酯链接、环己烷二羧酸二酯链接以及基于甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯和(4,4'-二异氰酸酯基苯基)亚甲基的二氨基甲酸酯链接。

[0047] 环己烷二羧酸二酯链接可选自顺式-1,2-环己烷二羧酸二酯链接、反式-1,2-环己烷二羧酸二酯链接,顺式-1,3-环己烷二羧酸二酯链接,反式-1,3-环己烷二羧酸二酯链接,顺式-1,4-环己烷二羧酸二酯链接和反式-1,4-环己烷二羧酸二酯链接,以及前述中至少两种的组合,其中优选顺式-1,4-环己烷二羧酸二酯链接,反式-1,4-环己烷二羧酸二酯链接以及顺式-1,4-环己烷二羧酸二酯链接和反式-1,4-环己烷二羧酸二酯链接的组合。

[0048] 在本发明的一个实施方案中,本发明聚合物的平均分子量 M_w 通过GPC测定为2,500-1,500,000g/mol,优选3,000-500,000g/mol,更优选5,000-500,000g/mol。

[0049] 在本发明的一个实施方案中,本发明聚合物的多分散性 $Q=M_w/M_n$ 为2-20,优选3-8。

[0050] 在其中使用含氯反应物如酰氯或任何其它反应物-每分子具有至少一个氯原子的实施方案中,并且在其中将含氯催化剂-每分子具有至少一个氯原子-用于制备本发明聚合物的连接反应的实施方案中,残余氯含量相对于本发明聚合物可为100重量ppm至0.1重量%。

[0051] 在其中不将含氯反应物如酰氯或任何其它反应物-每分子具有至少一个氯原子-和含氯催化剂-每分子具有至少一个氯原子-用于制备本发明聚合物的连接反应的实施方案中,残余氯含量相对于本发明聚合物可为至多10重量ppm,例如1-8重量ppm。

[0052] 已经发现本发明聚合物是优异的破乳剂,特别是当应用于原料油时。当施加它们时,破乳步骤无需花费很多时间,并且提供可以容易分离的两相混合物。因此,本发明的另一方面涉及本发明聚合物作为破乳剂的用途,特别是作为用于原油的破乳剂的用途。本发明的另一方面涉及一种通过使用至少一种本发明聚合物使原油破乳的方法。进一步发现本发明聚合物是优异分散剂,例如用于颜料的分散剂,并且它们可用作颜料制剂中的颜料分散剂,例如用于制备喷墨油墨的颜料制剂中的颜料分散剂。

[0053] 本发明的另一方面涉及一种制备本发明聚合物的方法,下文也称为本发明制造方法。术语“制备”和“制造”在本发明的上下文中可互换使用。

[0054] 本发明制造方法包括两个步骤,

[0055] (a) 提供烷氧基化(聚)亚烷基亚胺(A),

[0056] (b) 使所述烷氧基化(聚)亚烷基亚胺(A)与至少一种 α, ω -二羟基聚硅氧烷反应,和

[0057] (c) 使根据步骤(b)的产物与至少一种每分子具有至少两个对链烷醇基团呈反应性的官能团的化合物反应。

[0058] 烷氧基化(聚)亚烷基亚胺本身是已知的,并且它们中的一些可以商购获得。如果需要,它们可以例如根据包括以下步骤的方法合成:

[0059] (a1) 提供胺或二胺和选自 CO_2 、布朗斯台德酸和烷基卤的引发剂,

[0060] (a2) 在聚合条件下加入一种或多种 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 亚烷基亚胺,例如乙烯亚胺或丙烯亚胺,

[0061] (a3) 使所述一种或多种 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 亚烷基亚胺反应,

[0062] (a4) 用一种或多种选自氧化乙烯、1,2-氧化丙烯、氧化丁烯和前述中至少两种的混合物的氧化烯烷氧基化步骤(a3)后得到的聚亚烷基亚胺。

[0063] 可用于步骤(a1)的胺的实例选自脂族单胺。具体实例是甲胺、二甲胺、乙胺、二乙胺、1-丙胺、2-丙胺。二胺的实例是脂族和脂环族和芳族二胺,例如1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、1,8-二氨基辛烷、3,3-二甲基氨基丙胺、异佛尔酮二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪、4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺、4,7,10-三氧杂十三烷-1,13-二胺以及乙二胺的某些低聚物如二亚乙基三胺和三亚乙基四胺。优选甲胺、二甲基胺、乙胺、二乙胺、丙胺、1,2-二氨基乙烷、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或3,3-二甲基氨基丙胺,尤其是1,2-二氨基乙烷(其他术语:乙二胺)。

[0064] 在步骤(a1)中加入的合适引发剂是二氧化碳,布朗斯台德酸,例如但不限于硫酸,甲磺酸和有机酸,例如甲酸,乙酸,苯甲酸,以及此外烷基卤,例如但不限于丁基氯,例如正丁基氯和叔丁基氯。术语烷基卤也包括脂族二卤化物,例如1,2-二氯乙烷。

[0065] 在一个实施方案中,在步骤(a1)和(a2)中使用相对于总氮丙啶为0-50重量%,优选至多20重量%的水。

[0066] 在一个实施方案中,在步骤(a1)和(a2)中分别使用相对于总氮丙啶为0.01-10重量%,优选0.5-5重量%的胺或二胺。

[0067] 在一个实施方案中,在步骤(a1)和(a2)中总共使用相对于总氮丙啶为10ppm至10重量%,优选2-8重量%的 CO_2 、布朗斯台德酸或烷基卤。

[0068] 在步骤(a2)中,加入一种或多种 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 亚烷基亚胺,例如乙烯亚胺或丙烯亚胺。任选加入的取代氮丙啶的非限制性实例是1-(2-羟乙基)氮丙啶和1-(2-氨基乙基)氮丙啶。

[0069] 根据步骤(a2)的添加和根据步骤(a3)的反应在聚合条件下进行。聚合条件是指温度为60-200°C,优选88-180°C。压力优选为1-50巴,优选2-10巴。

[0070] 优选地,在步骤(a2)和(a3)期间,不加入其他引发剂和其他胺。也不加入水。如果有的话, $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 亚烷基亚胺的残余湿度在本发明的上下文中不计为加入的水。

[0071] 在本发明的一个实施方案中,步骤(a2)和(a3)的持续时间为2-30小时,优选至少5小时。在(a2)完成后,残留单体含量优选为1ppm或更少。根据Preussmann试验可以用4-(对硝基苄基)吡啶测定残留的共聚单体含量,参见 von Preussmann 等, *Arzneimittelforschung* 1969,19,1059。时间比(a2)/(a3)可为10:1-1:10。

[0072] 在本发明的一个优选实施方案中,聚亚烷基亚胺的合成在与半连续操作的罐式反应器组合的管式反应器中进行。

[0073] 在步骤(a4)中,将由步骤(a3)得到的聚亚烷基亚胺用一种或多种选自氧化乙烯、1,2-氧化丙烯、氧化丁烯和前述中至少两种的混合物的氧化烯。

[0074] 在步骤(a)中,该聚亚烷基亚胺可以本体或溶液,优选本体形式提供。

[0075] 本发明的两步法的步骤(a4)包括使步骤(a3)中提供的聚丙烯亚胺与至少一种 $\text{C}_2\text{-}$

C₄氧化烯反应,例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯或前述中至少两种氧化烯的混合物反应。优选氧化乙烯、1,2-氧化丙烯以及氧化乙烯与1,2-氧化丙烯的混合物。如果施加至少两种氧化烯的混合物,则它们可以逐步或同时反应。

[0076] 本发明的两步法的步骤(a4)在碱存在下进行。合适的碱如氢氧化钾、氢氧化钠、钠或钾的醇盐如甲醇钾(KOCH₃)、叔丁醇钾、乙醇钠和甲醇钠(NaOCH₃),优选氢氧化钾和氢氧化钠。催化剂的其它实例是碱金属氢化物和碱土金属氢化物如氢化钠和氢化钙,和碱金属碳酸盐如碳酸钠和碳酸钾。优选碱金属氢化物和碱金属醇盐,特别优选氢氧化钾和氢氧化钠。基于聚亚烷基亚胺和C₂-C₄氧化烯的总量,碱的典型用量为0.05-10重量%,特别是0.5-2重量%。

[0077] 在本发明的一个实施方案中,本发明的两步法的步骤(a4)在密闭容器中在90-240℃,优选120-180℃的温度下进行。

[0078] 在本发明的一个实施方案中,本发明的两步法的步骤(a4)在1-10巴,优选1-8巴的压力下进行。

[0079] 在本发明的一个实施方案中,在氧化烯或C₂-C₄氧化烯的相应混合物的蒸气压下在所选反应温度下,将C₂-C₄氧化烯引入聚亚烷基亚胺和任选地催化剂中。C₂-C₄氧化烯可以以纯形式引入,或者作为替换,用惰性气体如稀有气体或氮气稀释至30-60体积%。该措施提供额外的安全性以防C₂-C₄氧化烯的爆炸式加聚。

[0080] 在引入几种C₂-C₄氧化烯的情况下,将形成聚醚链,其中不同的氧化烯单元基本无规分布。由于C₂-C₄氧化烯的不同反应速率,可以产生沿聚醚链的单元分布的变化。任意地通过连续引入程序控制组合物的氧化烯混合物,可以实现沿聚醚链单元分布的变化。在随后使不同C₂-C₄氧化烯反应的情况下,获得具有嵌段型分布的氧化烯单元的聚醚链。

[0081] 在本发明的一个优选实施方案中,步骤(a4)可以由两个或更多个子步骤组成,其中第一子步骤在于起初仅进行聚亚烷基亚胺的初始烷氧基化。在初始烷氧基化中,使聚亚烷基亚胺与所用C₂-C₄氧化烯总量的一部分反应(对应于每摩尔NH结构部分0.9-1摩尔氧化烯)。初始烷氧基化通常在没有催化剂存在下进行,优选在水溶液中进行。

[0082] 在本发明的一个实施方案中,初始烷氧基化可在70-200℃,优选80-160℃的反应温度下进行。

[0083] 在本发明的一个实施方案中,初始烷氧基化可在至多10巴,优选至多8巴的压力下进行。

[0084] 在第二子步骤中和-任选地,在后续子步骤中-然后通过C₂-C₄氧化烯的后续反应进行进一步的烷氧基化。进一步的烷氧基化通常在催化剂存在下进行。

[0085] 第二子步骤-和任选地后续子步骤-可各自在本体(实施方案(i))或有机溶剂(实施方案(ii))中进行。在实施方案(i)中,可以由初始烷氧基化聚乙烯亚胺(A)的水溶液中除去水。该除水可以通过在0.01-0.5巴的减压下加热至80-150℃的温度并蒸除水进行。

[0086] 在本发明的一个实施方案中,与C₂-C₄氧化烯的后续反应通常在70-200℃,优选100-180℃的反应温度下进行。

[0087] 在本发明的一个实施方案中,与C₂-C₄氧化烯的后续反应通常在至多10巴,特别是至多8巴的压力下进行。

[0088] 在本发明的一个实施方案中,与C₂-C₄氧化烯的后续反应的反应时间通常为0.5-12

小时。

[0089] 实施方案(ii)的合适有机溶剂的实例是非极性和极性非质子有机溶剂。特别合适的非极性非质子溶剂的实例包括脂族和芳族烃,例如己烷、环己烷、甲苯和二甲苯。特别合适的极性非质子溶剂的实例是醚,特别是环醚如四氢呋喃和1,4-二噁烷,还有N,N-二烷基酰胺如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺,和N-烷基内酰胺如N-甲基吡咯烷酮。也可以使用至少两种上述有机溶剂的混合物。优选的有机溶剂是二甲苯和甲苯。

[0090] 在实施方案(ii)中,在加入催化剂和溶剂之前或之后,使第一步中获得的溶液在经氧化烯之前脱水,所述除水有利地通过在120-180°C的温度下,优选借助氮气流除去水来进行。与氧化烯的后续反应可以如实施方案(i)进行。在实施方案(i)中,根据本发明的烷氧基化聚乙烯亚胺(B)直接在本体中获得,并且如果需要可以溶于水中。在实施方案(ii)中,有机溶剂通常用水代替。作为替换,烷氧基化聚乙烯亚胺(A)可以在本体中分离。

[0091] 在本发明的两步法的步骤(a4)之后,获得根据本发明的烷氧基化聚亚烷基亚胺(A)。

[0092] 以类似的方式,步骤(a4)可以用C₂-C₁₀亚烷基亚胺,例如1,2-丙二胺,优选 α , ω -C₂-C₁₀亚烷基二胺,例如1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己烷二胺(也称为1,6-己二胺)、1,8-二胺或1,10-癸二胺作为原料进行,甚至更优选1,2-乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺和1,6-己二胺。

[0093] 在本发明方法的步骤(b)中,使所述烷氧基化(聚)亚烷基亚胺(A)与至少一种 α , ω -二羟基聚硅氧烷反应。

[0094] 在本发明的一个实施方案中,本发明方法的步骤(b)在50-140°C,优选50-120°C的温度下进行。

[0095] 在本发明的一个实施方案中,本发明方法的步骤(b)在溶剂如酯存在下进行。实例是己二酸二丁基酯,例如己二酸二正丁酯和乙酰丙酸乙酯。优选的实例是乙酸乙酯。在其他实施方案中,步骤(b)在本体中进行。

[0096] 在本发明的一个实施方案中,本发明方法的步骤(b)在催化剂如叔胺或四烷氧基钛存在下进行。合适叔胺的实例是三乙胺和乙基二异丙基胺。合适四烷氧基钛的实例是Ti(O-isoC₃H₇)₄和Ti(OC₂H₅)₄。在许多实施方案中,本发明的步骤(b)不需要催化剂。

[0097] 在本发明的一个实施方案中,步骤(b)中聚硅氧烷单元的羟基与烷氧基化(聚)亚烷基亚胺(A)的聚氧化烯链的摩尔数之比为1:100-1:10。

[0098] 尽管可以后处理由步骤(b)得到的产物,但优选通过一锅反应继续步骤(c)。

[0099] 在本发明制造方法的步骤(c)中,使根据步骤(b)的产物与至少一种每分子具有至少两个对链烷醇基团呈反应性的官能团的化合物反应。

[0100] 在本发明的一个实施方案中,根据步骤(b)的链烷醇基团产物和对所述化合物中的链烷醇基团呈反应性的官能团的摩尔比为4:1-1:5,优选3:1-1:3,甚至更优选2:1-1:2。过量官能团可能有利于抑制内部交联。

[0101] 对链烷醇基团呈反应性的官能团的实例是羧基、羧酸酐基团、羧酸卤化物基团,尤其是羧酰氯基团和羧酸酯基团,例如C₁-C₁₀烷基酯基团如壬基酯基团和2-乙基己基,尤其是相应乙酯和甲酯基团。对链烷醇基团呈反应性的官能团的其他实例是异氰酸酯基团。最优选羧酸甲酯基团。

[0102] 可用于引入链接(C)的优选化合物的实例是对苯二甲酸、间苯二甲酸、己二酸和环己烷二甲酸的二甲酯和二乙酯,以及下列二异氰酸酯:甲苯二异氰酸酯,六亚甲基二异氰酸酯和(4,4'-二异氰酸酯基苯基)亚甲基。

[0103] 环己烷二甲酸的二甲酯和二乙酯可选自顺式-1,2-环己烷二甲酸、反式-1,2-环己烷二甲酸、顺式-1,3-环己烷二甲酸、反式-1,3-环己烷二甲酸、顺式-1,4-环己烷二甲酸和反式-1,4-环己烷二甲酸,以及前述中至少两种的組合的相应酯,优选顺式-1,4-环己烷二甲酸、反式-1,4-环己烷二甲酸以及顺式-1,4-环己烷二甲酸和反式-1,4-环己烷二甲酸的組合。

[0104] 在其中制备二酯链接的步骤(c)的实施方案中,可以施加催化剂,例如路易斯酸。合适路易斯酸的实例是卤化硼,例如 BF_3 醚合盐,三烷氧基铝,例如但不限于 $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ 和 $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$,还有四烷氧基钛如四乙氧基钛和四异丙氧基钛。

[0105] 在其中制备二酯链接的步骤(c)的优选实施方案中,施加組合催化剂,例如至少一种以上路易斯酸和羧酸的碱金属盐的組合,例如路易斯酸和乙酸钠或乙酸钾的組合。

[0106] 优选的催化剂量相对于根据步骤(b)的产物和每分子具有至少两个对链烷醇基团呈反应性的官能团的化合物的总和为0.01-10重量%的催化剂。

[0107] 在其中制备二氨基甲酸酯链接的步骤(c)的实施方案中,优选使用催化剂。优选的催化剂是叔胺,例如三乙醇胺、三甲胺、三乙胺、1,4-二氮杂[2,2,2]三环辛烷和甲基二氢化的牛脂胺,特别是三乙醇胺。

[0108] 步骤(c)可以在溶剂的存在下进行。在其中形成二氨基甲酸酯链接的步骤(c)的实施方案中,优选使用溶剂。合适溶剂的特别优选的实例是乙酸乙酯。一系列异氰酸酯在溶剂中的合适浓度为1:10-1:5。

[0109] 在步骤(c)的其他实施方案中,特别是在制备二酯链接的实施方案中,不使用溶剂,并且该类步骤(c)在本体中进行。

[0110] 如果适用,可以在除去副产物下进行本发明制造方法的步骤(c)。例如,在其中使用羧酸二氯化物的实施方案中,有利地在碱如胺或氢氧化钠存在下除去形成的 HCl 。在使用羧酸二甲酯或二乙酯的实施方案中形成的甲醇或乙醇可通过蒸馏除去,例如用迪安-斯达克榻分水器除去。

[0111] 在本发明的一个实施方案中,本发明制造方法的步骤(c)在20-200°C的温度下进行。在其中形成二酯链接的步骤(c)的实施方案中,优选120-180°C的温度。在其中形成二氨基甲酸酯链接的步骤(c)的实施方案中,优选20-140°C的温度。

[0112] 在本发明的一个实施方案中,本发明制造方法的步骤(c)在3毫巴至3巴的压力下进行。特别是在其中形成二酯链接的步骤(c)的实施方案中,优选低于常压的压力以有利于移除醇。二氨基甲酸酯链接的形成优选在常压下进行。

[0113] 在本发明的一个实施方案中,本发明制造方法的步骤(c)在30分钟至6小时,优选1-3小时的时间内进行。

[0114] 本发明聚合物,尤其是根据本发明制造方法获得的聚合物非常适合作为破乳剂,特别是用于原油的破乳剂,以及作为颜料分散剂,特别是喷墨油墨中的颜料分散剂。因此,本发明的另一方面是本发明聚合物作为破乳剂,特别是在原油的破乳中,特别是在基于原油的油包水乳液的破乳中的用途。本发明的另一方面是一种通过施加至少一种本发明聚合

物使原油,特别是基于原油的油包水乳液破乳的方法。本发明的另一方面是一种通过使用至少一种本发明聚合物分散颜料和制备颜料分散体(特别是用于喷墨油墨)的方法。

[0115] 本发明的另一方面是本发明聚合物在制造皮革,特别是复鞣中的用途。本发明的另一方面是一种通过在复鞣步骤中使用至少一种本发明聚合物制备皮革的方法,所述方法也称为本发明复鞣方法。通过使用本发明聚合物制成的皮革非常柔软并且显现出良好的匀染度,即染料的均匀分布。

[0116] 为了进行根据本发明的复鞣方法,可以使用常规鞣制的半成品,即例如用铬鞣剂、矿物鞣剂、聚合物鞣剂、醛、合成鞣剂或树脂鞣剂作为原料。为了进行根据本发明的复鞣方法,使至少一种根据本发明的聚合物作用于半成品,即用至少一种根据本发明的聚合物处理。

[0117] 根据本发明的复鞣方法可以在其他常规条件下进行。有利地,选择一个或多个,即2-6个处理步骤,并且可以在各处理步骤之间进行水洗。各处理步骤的温度在每种情况下为5-60℃,优选20-45℃。有利地,使用在复鞣过程中通常使用的一种或多种其他组合物,例如加脂剂、聚合物鞣剂和基于丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的加脂剂、基于植物鞣剂的复鞣剂、填料、皮革染料或乳化剂。

[0118] 已证明10分钟至12小时的持续时间对于根据本发明的复鞣方法是有用的,并且优选1-3个小时。根据本发明的复鞣方法可以在常规鞣制的任何所需容器中进行,例如通过在桶中或在转鼓中转鼓。

[0119] 在根据本发明的复鞣方法的一个实施方案中,另一方面基于剃除重量,总共使用0.01-10重量%,优选0.5-5重量%根据本发明的聚合物。

[0120] 本发明聚合物,特别是根据本发明制造方法获得的聚合物非常适合作为硬表面清洁剂中以及砖和混凝土的涂料用添加剂。因此,本发明的另一方面是本发明聚合物作为硬表面清洁剂中的添加剂的用途。因此,本发明的另一方面是本发明聚合物作为混凝土或砖的涂料的用途。优选地,每平方米施用约1-200g本发明聚合物或根据本发明制造方法的聚合物。可以通过浸渍或喷雾或用辊刀进行施用。

[0121] 此外,本发明聚合物,尤其是根据本发明制造方法获得的聚合物非常适用于纺织品制造(包括非织造物)、化妆品应用和洗衣护理应用(包括家庭护理以及工业和机构洗衣护理)。

[0122] 本发明的另一方面涉及本发明聚合物在制造或处理纺织品中的用途,在此统称为本发明纺织品处理方法。可以用根据本发明的聚合物制造或处理的纺织品的实例是(i)天然纤维,例如棉、亚麻、丝和羊毛;(ii)合成纤维,如聚酯、聚酰胺、聚丙烯腈、聚乙烯、聚丙烯和聚氨酯;和(iii)无机纤维,例如玻璃纤维和碳纤维。优选地,将本发明纺织品处理方法施用于由任何上述纤维材料或其混合物制成的织物。最优选地,纺织品是含棉织物,例如棉或棉-聚酯混纺物。

[0123] 本发明纺织品处理方法可以例如通过浸渍、喷雾、浸泡、刷涂、漂洗、浸染和轧染进行。在实际处理步骤之后,任选的步骤是漂洗和/或热后处理。所述热后处理可以在干燥箱中或用热蒸汽进行。

[0124] 通过以下工作实施例进一步说明本发明。

[0125] 工作实施例

[0126] 通用说明:

[0127] 百分比是指重量%,除非另有明确定义。

[0128] I. 聚乙烯亚胺的制造

[0129] 1.1通过聚合合成

[0130] 通用说明:合成在连续操作的管式反应器(长度为18m,内径为3.5mm)中进行。所述管式反应器具有两个反应区。在第一反应区中,将温度保持在125-130℃下,在第二反应区中,将温度保持在150℃下。第一反应区处于第一个12m,第二个反应区处于管式反应器的剩余6m中。将压力保持在比使反应混合物保持液体所需的压力高0.5巴下,这要求最小1.5巴。

[0131] 步骤(a1)在所谓的混合室中进行,其中使水、乙烯亚胺、CO₂水溶液和乙二胺通过3个静态混合器混合。然后将如此获得的混合物转移到管式反应器中。

[0132] 使用以下原料:

[0133] 氮丙啶,以25重量%水溶液提供

[0134] 二氧化碳,2.5重量%水溶液

[0135] 1,2-乙二胺

[0136] 1.1.1聚乙烯亚胺(PEI.1)的合成

[0137] 向具有板式热交换器的2升反应器中加入88g 1,2-乙二胺和27gCO₂(作为干冰)。以270g/h的速率加入60重量%氮丙啶水溶液。通过放热的初级聚合,温度升至140℃。将温度保持在140℃下。总共加入量为980g的氮丙啶溶液。在加料完成后,将反应混合物在145℃下再搅拌2小时。

[0138] 然后通过冷却至环境温度来终止反应并释放压力。除去水,并得到聚乙烯亚胺(PEI.1)。

[0139] 1.1.2聚乙烯亚胺(PEI.2)的合成

[0140] 由2.5重量%水溶液形式的CO₂和1,2-乙二胺提供预混物。上述管式反应器提供有360g/h 25重量%氮丙啶水溶液且使得进料导致加入17g/h2.5重量%CO₂水溶液和6.2g/h的1,2-乙二胺的上述预混物引入管式反应器中。在混合时进料的温度为5℃。当进入第一反应区时,通过放热的初级聚合,温度升至80-160℃。在管式反应器的末端,将压力调节至5巴。管式反应器中的氮丙啶转化率为99mol%。

[0141] 在通过管式反应器后,将反应混合物转移至在160℃下操作的半连续操作的罐式反应器中。在其中完成聚合,步骤(a3)。在搅拌釜反应器中平均停留时间为2.5小时。当填充罐式反应器时,通过冷却至环境温度来终止反应并释放压力。除去水,并得到聚乙烯亚胺(PEI.2)。

[0142] 1.1.3聚乙烯亚胺(PEI.3)的合成

[0143] 向具有板式热交换器的2升反应器中加入41.8g 1,2-乙二胺和14.2gCO₂(作为干冰)。以250g/h的速率加入60重量%氮丙啶水溶液。通过放热的初级聚合,温度升至140℃。将温度保持在140℃下。总共加入量为1kg的氮丙啶溶液。在加料完成后,将反应混合物在145℃下再搅拌2小时。

[0144] 然后通过冷却至环境温度来终止反应并释放压力。除去水,并得到聚乙烯亚胺(PEI.3)。

[0145] 所提供的聚乙烯亚胺(PEI)总结于表1中。

[0146] 表1:聚乙烯亚胺及其性能

[0147]		M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	M_w/M_n	胺值
	(PEI.1)	880	620	1.42	20.5
	(PEI.2)	28,000	6,800	4.1	15.3
	(PEI.3)	2,000	1,150	1.74	17.3

[0148] 所有分子量均通过GPC测定,其中1.5重量%的甲酸水溶液作为洗脱剂,且交联的聚甲基丙烯酸羟乙酯作为固定相。内标物是1.5重量%甲酸水溶液中的0.05重量%叔丁醇溶液。借助具有已知分子量的支链淀粉(α -1,4-; α -1,6-葡聚糖)样品校准柱。在表1中,胺值是伯胺值。

[0149] II.烷氧基化聚乙烯亚胺(A)的合成

[0150] II.1“单烷氧基化物”的合成

[0151] II.1.1单乙氧基化物1的合成

[0152] 向2升高压釜中加入645g聚乙烯亚胺(PEI.1)和32g水,然后用氮气吹扫。然后,将高压釜加热至90℃。在搅拌下在10小时内加入量为595g的氧化乙烯,并使其在90℃下再反应12小时。将如此获得的混合物冷却至80℃,并真空除去挥发性成分。得到量为1,235g的高度粘稠的黄色液体“单乙氧基化物1”。

[0153] II.1.2单丙氧基化物2的合成

[0154] 向2升高压釜中加入323g聚乙烯亚胺(PEI.1)和16g水,然后用氮气吹扫。然后,将高压釜加热至90℃。在搅拌下在10小时内加入量为384g的氧化丙烯,并使其在90℃下再反应12小时。将如此获得的混合物冷却至80℃,并真空除去挥发性成分。得到量为692g的高度粘稠的黄色液体“单丙氧基化物2”。

[0155] II.1.3单乙氧基化物3的合成

[0156] 向2升高压釜中加入520g聚乙烯亚胺(PEI.2)和15.5g水,然后用氮气吹扫。然后,将高压釜加热至90℃。在搅拌下在10小时内加入量为350g的氧化乙烯,并使其在90℃下再反应12小时。将如此获得的混合物冷却至80℃,并真空除去挥发性成分。得到量为859g的高度粘稠的黄色液体“单乙氧基化物3”。

[0157] II.1.4单乙氧基化物4的合成

[0158] 向2升高压釜中加入340g聚乙烯亚胺(PEI.3)和15.5g水,然后用氮气吹扫。然后,将高压釜加热至90℃。在搅拌下在10小时内加入量为257g的氧化乙烯,并使其在90℃下再反应12小时。将如此获得的混合物冷却至80℃,并真空除去挥发性成分。得到量为601g的高度粘稠的黄色液体“单乙氧基化物4”。

[0159] II.1.5单丙氧基化物5的合成

[0160] 向2升高压釜中加入280g聚乙烯亚胺(PEI.3)和12g水,然后用氮气吹扫。然后,将高压釜加热至90℃。在搅拌下在10小时内加入量为278g的氧化丙烯,并使其在90℃下再反应12小时。将如此获得的混合物冷却至80℃,并真空除去挥发性成分。得到量为551g的高度粘稠的黄色液体“单丙氧基化物5”。

[0161] II.2烷氧基化

[0162] II.2.1烷氧基化聚乙烯亚胺(A.1)的合成

[0163] 向2升高压釜中加入330g单乙氧基化物1和5.6g 50重量%KOH水溶液。在20毫巴下

除去水。然后,用氮气吹扫高压釜,随后加热至120℃。在12小时内,在搅拌下加入780g氧化乙烯并使其在120℃下再反应12小时。将如此获得的混合物冷却至80℃,且真空除去挥发性成分。得到量为1,106g的浅褐色固体,其为烷氧基化聚乙烯亚胺(A.1)。

[0164] II.2.2烷氧基化聚乙烯亚胺(A.2)的合成

[0165] 向2升高压釜中加入105g单乙氧基化物1和2.0g 50重量%KOH水溶液。在20毫巴下除去水。然后,用氮气吹扫高压釜,随后加热至120℃。在12小时内,在搅拌下加入998g氧化乙烯并使其在120℃下再反应12小时。将如此获得的混合物冷却至80℃,且真空除去挥发性成分。得到量为1,100g的浅褐色固体,其为烷氧基化聚乙烯亚胺(A.2)。

[0166] II.2.3烷氧基化聚乙烯亚胺(A.3)的合成

[0167] 向2升高压釜中加入152g单丙氧基化物2和2.8g 50重量%KOH水溶液。在20毫巴下除去水。然后,用氮气吹扫高压釜,随后加热至120℃。在12小时内,在搅拌下加入963g氧化丙烯并使其在120℃下再反应12小时。将如此获得的混合物冷却至80℃,并真空除去挥发性成分。得到量为1,085g的浅褐色液体,其为烷氧基化聚乙烯亚胺(A.3)。

[0168] II.2.4烷氧基化聚乙烯亚胺(A.4)的合成

[0169] 向2升高压釜中加入124g单乙氧基化物1和2.7g 50重量%KOH水溶液。在20毫巴下除去水。然后,用氮气吹扫高压釜,随后加热至120℃。在12小时内,在搅拌下加入530g氧化乙烯并使其在120℃下再反应12小时。然后,在12小时内,在搅拌下加入618g氧化丙烯,并使其在120℃下再反应12小时。将如此获得的混合物冷却至80℃,并真空除去挥发性成分。得到量为1,265g的黄色液体,其为烷氧基化聚乙烯亚胺(A.4)。

[0170] II.2.5烷氧基化聚乙烯亚胺(A.5)的合成

[0171] 向2升高压釜中加入76g单乙氧基化物1和2.0g 50重量%KOH水溶液。在20毫巴下除去水。然后,用氮气吹扫高压釜,随后加热至120℃。在12小时内,在搅拌下加入605g氧化乙烯并使其在120℃下再反应12小时。然后,在12小时内,在搅拌下加入565g氧化丙烯,并使其在120℃下再反应12小时。将如此获得的混合物冷却至80℃,并真空除去挥发性成分。得到量为1,244g的黄色液体,其为烷氧基化聚乙烯亚胺(A.5)。

[0172] II.2.6烷氧基化聚乙烯亚胺(A.6)的合成

[0173] 向2升高压釜中加入321g单乙氧基化物5和5.6g 50重量%KOH水溶液。在20毫巴下除去水。然后,用氮气吹扫高压釜,随后加热至120℃。在12小时内,在搅拌下加入830g氧化乙烯并使其在120℃下再反应12小时。将如此获得的混合物冷却至80℃,并真空除去挥发性成分。得到量为1,148g的浅褐色固体,其为烷氧基化聚乙烯亚胺(A.6)。

[0174] II.2.7烷氧基化聚乙烯亚胺(A.7)的合成

[0175] 向2升高压釜中加入155g单乙氧基化物5和2.6g 50重量%KOH水溶液。在20毫巴下除去水。然后,用氮气吹扫高压釜,随后加热至120℃。在12小时内,在搅拌下加入1,411g氧化乙烯并使其在120℃下再反应12小时。将如此获得的混合物冷却至80℃,并真空除去挥发性成分。得到量为1,565g的浅褐色固体,其为烷氧基化聚乙烯亚胺(A.7)。

[0176] II.2.8烷氧基化聚乙烯亚胺(A.8)的合成

[0177] 向2升高压釜中加入175g单丙氧基化物6和2.9g 50重量%KOH水溶液。在20毫巴下除去水。然后,用氮气吹扫高压釜,随后加热至120℃。在12小时内,在搅拌下加入1,338g氧化丙烯并使其在120℃下再反应12小时。将如此获得的混合物冷却至80℃,并真空除去挥发

性成分。得到量为1,512g的浅褐色固体,其为烷氧基化聚乙烯亚胺(A.8)。

[0178] II.2.9烷氧基化聚乙烯亚胺(A.9)的合成

[0179] 向2升高压釜中加入290g单乙氧基化物3和5.3g 50重量%KOH水溶液。在20毫巴下除去水。然后,用氮气吹扫高压釜,随后加热至120℃。在12小时内,在搅拌下加入680g氧化乙烯并使其在120℃下再反应12小时。将如此获得的混合物冷却至80℃,并真空除去挥发性成分。得到量为979g的浅褐色固体,其为烷氧基化聚乙烯亚胺(A.9)。

[0180] II.2.10烷氧基化聚乙烯亚胺(A.10)的合成

[0181] 向2升高压釜中加入185g单乙氧基化物3和3.9g 50重量%KOH水溶液。在20毫巴下除去水。然后,用氮气吹扫高压釜,随后加热至120℃。在12小时内,在搅拌下加入878g氧化乙烯并使其在120℃下再反应12小时。将如此获得的混合物冷却至80℃,并真空除去挥发性成分。得到量为1,068g的浅褐色固体,其为烷氧基化聚乙烯亚胺(A.10)。

[0182] 表2:烷氧基化聚乙烯亚胺(A.1)至(A.10)的性能总结

[0183]

条目	胺	AO	摩尔AO/N-H	$M_n(A)$ [g/mol]
(A.1)	PEI.1	EO	6	3,300
(A.2)	PEI.1	EO	20	12,700
(A.3)	PEI.1	PO	12	10,600
(A.4)	PEI.1	EO,PO	10,8	12,400
(A.5)	PEI.1	EO,PO	18,12	20,100
(A.6)	PEI.3	EO	7	7,700
(A.7)	PEI.3	EO	22	24,200
(A.8)	PEI.3	PO	16	18,050
(A.9)	PEI.2	EO	6	39.200
(A.10)	PEI.2	EO	10	58.000

[0184] 就表2而言的解释:

[0185] AO:氧化烯,EO:氧化乙烯,PO:氧化丙烯

[0186] III.交联反应

[0187] 氨基甲酸酯链接的通用程序

[0188] 向用于蒸馏的具有搅拌器、温度计和冷凝器的四颈1升烧瓶中加入200g根据表3的(A)并加热至35℃。在搅拌下加入50g乙酸乙酯和适量组分(C)(参见表3)。然后在20分钟内(搅拌)滴加50%根据表3的甲苯二异氰酸酯(TDI)或六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)溶液。在30分钟内将温度升至120℃并将混合物再搅拌90分钟,同时蒸除乙酸乙酯。然后,在90℃下加入100ml水,将反应混合物搅拌15分钟,并且最后通过在60℃和10毫巴下旋转蒸发除去挥发性成分。

[0189] 表3交联反应和本发明聚合物的性能

[0190]

聚合物	(B)	(A)	α,ω -羟基聚硅氧烷	摩尔比 (A)/(B)/C	单元 A 的 平均值
(P.1)	TDI	(A.1)	1	1/0.7/0.3	3.9
(P.2)	HMDI	(A.2)	1	1/0.6/0.3	3.1
(P.3)	HMDI	(A.3)	1	1/0.6/0.3	2.9
(P.4)	TDI	(A.4)	1	1/0.7/0.3	3.5
(P.5)	TDI	(A.4)	2	1/1/0.45	5.1
(P.6)	TDI	(A.5)	2	1/0.5/0.25	2.9
(P.7)	TDI	(A.5)	2	1/0.8/0.25	4.5
(P.8)	TDI	(A.6)	2	1/0.5/0.25	2.9
(P.9)	TDI	(A.6)	1	1/1/0.35	4.1
(P.10)	TDI	(A.7)	2	1/0.8/0.3	3.0
(P.11)	DMT	(A.8)	1	1/0.5/0.2	2.4
(P.12)	DMT	(A.9)	1	1/0.6/0.25	3.1
(P.13)	DMT	(A.10)	1	1/0.5/0.25	2.8

[0191] α,ω -二羟基聚硅氧烷1: M_n 2,500g/mol, 25℃下的动态粘度 η : 500mPa · s

[0192] α,ω -二羟基聚硅氧烷2: M_n 5,000g/mol, 25℃下的动态粘度 η : 2500mPa · s

[0193] IV. 应用实施例

[0194] IV.1 皮革的复鞣, 用于皮革复鞣-生产上层皮革

[0195] 除非另有说明, 否则以重量%计的数据在每种情况下基于剃除重量。

[0196] 将包括腹边皮的两个商业牛蓝湿革(cattle wet-blue) (来自Packer, USA) 剃至1.7-1.9mm的厚度并切成七条, 每条约700g。然后将1.5重量%甲酸钠和0.5重量%的 NaHCO_3 以及1重量%的根据US 5,186,846的名称为“分散剂1”的实施例制备的萘磺酸/甲醛缩合物加入鼓中的条带(50升) 并且液体长度为200重量%, 间隔为10分钟。在70分钟后, 将液体排出。然后将条带分布在7个单独的转鼓用鼓上。

[0197] 此后, 如表4所述, 加入100%水, 2重量%的固体含量为40重量%的聚丙烯酸水溶液, M_n 70,000g/mol, pH: 5.5, 和4重量%根据表4的本发明聚合物, 并将混合物转鼓30分钟。

[0198] 此后, 在25-35℃下将2重量%的来自EP-B 0 459 168实施例K1的各鞣剂剂和3重量%各植物鞣剂 **Mimosa®** 和2重量%各浓度为40重量% (固体含量) 的染料水溶液 (其固体具有下列组成) 计量加入鼓1至7: 70重量份来自EP-B 0 970 148实施例2.18的染料, 30重量份酸性褐75 (铁络合物), 颜色指数1.7.16并且进行转鼓30分钟。

[0199] 然后以数个步骤用甲酸酸化至pH值为3.9-4.1。在额外转鼓20分钟后, 然后用200重量%水洗涤皮革。最后, 在50℃下将3重量%的如IV.2下所述制备的加脂剂计量加入100%水中。在45分钟的转鼓时间后, 用1重量%甲酸酸化至pH 3.7。将如此获得的洗涤的皮

革干燥并刮软。

[0200] 皮革(L.1)至(L12)具有优异身骨、柔软度和手感与出色的纤维染料渗透性的组合。

[0201] 表2:皮革L.1至L-12和对比皮革C-(L.6)和C-(L.7)的性能特征

皮革	共聚物	身骨	柔软度	颗粒 紧密度	身骨 曲部/侧部	染料渗 透性	染料的 匀染性
(L.1)	(P.1)	1	2	1	1.5	1	2
(L.2)	(P.2)	1.5	1.5	2	2.5	1.5	1
[0202] (L.5)	(P.5)	2	1.5	1	1.5	1.5	1
(L.9)	(P.9)	1.5	2	2	2	2	1.5
(L.12)	(P.12)	1	2	1	1	2	2
C-(L.6)	无	3	3.5	2.5	3	3	3.5
C-(L.7)	(A.2)	2.5	2.5	2	3	2.5	2.5

[0203] 备注:

[0204] 根据1(非常好)至5(差)的评级系统评价染料的身骨、颗粒紧密度、柔软度、渗透性和匀染性。

[0205] IV.2加脂剂的制造

[0206] 将以下物质在2升釜中混合:

[0207] 230g $M_n=1000\text{g/mol}$ 且 $M_w=1800\text{g/mol}$ 的聚异丁烯

[0208] 30g $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{-OH}$

[0209] 5g $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{80}\text{-OH}$

[0210] 40g油酸

[0211] 230g亚硫酸化氧化三油精

[0212] 将混合物在搅拌下加热至60℃,并加入470g水和10g $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{-OH}$ 。然后使所得乳液通过间隙均化器(gap homogenizer)。获得细碎的稳定乳液。

[0213] V.用本发明共聚物处理纺织品

[0214] 除非另有说明,否则份数是指重量份数。

[0215] 将所有本发明聚合物在水中自分散。不将额外表面活性剂用于将本发明聚合物分散在水中。

[0216] 根据ASTM方法D-1776-79(天然棉)测试纺织品。作为测试纺织品,使用来自 **Möve** Frottana Textil GmbH&Co.KG, D-02779 **Großschönau** 的未经处理的毛巾织物。将0.5重量%或1.0重量%(参见表5)本发明聚合物通过轧染施加于毛巾织物上,然后在40-50℃下干燥3小时。

[0217] 为了对比目的,将根据US 4,247,596实施例1的氨基官能聚硅氧烷用3.6份 $n\text{-C}_{15}$ 烷基-(EO)₁₅和2.4份 $n\text{-C}_{15}$ 烷基-(EO)₃和12份水乳化以形成预混物。将预混物置于进料器中并

在210巴下通过来自Manton-Grauln Mfg.Co.,Inc.(Evert,Mass.)的型号为15M的均化器。将额外48份水缓慢加入均化器进料器中,并将所得混合物在210巴下通过均化器两次。该乳液含有40份氨基聚硅氧烷:60份水。对于本发明物质,无需制备预乳液。

[0218] 通过手板进行柔软度和/或胺样手感评估。对于柔软度评估,使用1-10评分评级纺织品,其中1为最软,10为最粗糙的值。

[0219] 表5纺织品处理中的本发明聚合物

[0220]	纺织品	聚合物	柔软度 0.5%	柔软 度 1.0%	触感 1.0%	自分散 是/否	吸水量[s]
[0221]	T.1	(P.1)	4	3	丝滑	是	8
	T.2	(P.2)	2.5	1.5	丝滑	是	6
	T.4	(P.4)	3	2.5	丝滑	是	9
	T.5	(P.5)	4	3	丝滑	是	7
	T.6	(P.6)	4	3	丝滑	是	7
	T.8	(P.8)	4	3	丝滑	是	8
	T.9	(P.9)	3.5	3	丝滑	是	8
	T.10	(P.10)	4	3	丝滑	是	8
	T.11	(P.11)	3	2.5	光滑	是	11
	T.12	(P.12)	3	2.5	光滑	是	12
	C-T.13	(A.2)	7	7	粗糙	否	10
	C-T.14	US 4,247,592	5.5	4.5	光滑	否	17
	C-T.15	无	8	8	粗糙	-	8

[0222] US 4,247,592:是指US 4,247,592实施例1的聚合物