

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780007289.8

[51] Int. Cl.

*C08L 33/08 (2006.01)*

*C08L 33/10 (2006.01)*

*C08F 2/38 (2006.01)*

*C07F 9/40 (2006.01)*

*C09D 7/02 (2006.01)*

*C09D 7/06 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年4月8日

[11] 公开号 CN 101405338A

[22] 申请日 2007.3.2

[21] 申请号 200780007289.8

[30] 优先权

[32] 2006.3.2 [33] FR [31] 0601876

[86] 国际申请 PCT/EP2007/052017 2007.3.2

[87] 国际公布 WO2007/099168 法 2007.9.7

[85] 进入国家阶段日期 2008.9.1

[71] 申请人 阿肯马法国公司

地址 法国科隆布

[72] 发明人 J·-L·考图里尔 M·希达尔戈

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 刘维升 林森

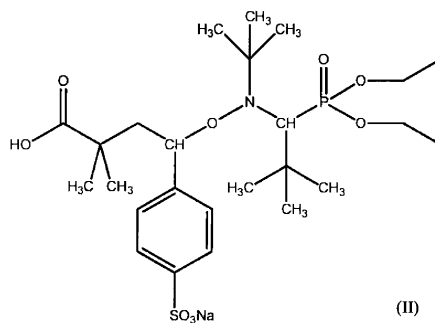
权利要求书 5 页 说明书 16 页

## [54] 发明名称

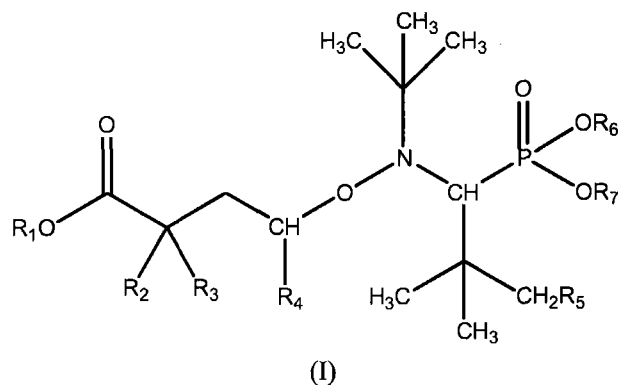
特定聚合物或共聚物作为稳定胶乳的表面活性剂的用途

## [57] 摘要

本发明涉及一种组合物，它包含胶乳和至少一种能采用单体聚合方法得到的共聚物，该方法包括在包含水的介质中让这种或这些所述单体与至少一种例如符合式(II)的引发剂进行接触的步骤。



1. 组合物, 它包含至少一种胶乳和至少一种能采用单体聚合方法得到的表面活性剂, 所述的方法包括让这种或这些所述单体与至少一种符合下式(I)的引发剂进行接触的步骤:



式中:

-  $R_1$  代表氢原子、包含 1-8 个碳原子的直链或支链烷基基团、苯基基团、选自碱金属、碱土金属、过渡金属的金属, 或  $H_4N^+$ 、 $Bu_4N^+$ 、 $Bu_3HN^+$ , Bu 代表 n-丁基基团;

-  $R_2$  和  $R_3$ , 相同或不同, 代表包含 1-3 个碳原子的直链或支链烷基基团;

-  $R_5$  代表氢原子或  $-OCOR_8$  基团,  $R_8$  代表包含 1-20 个碳原子的直链或支链烷基基团;

-  $R_6$  和  $R_7$  独自地代表包含 1-3 个碳原子的直链或支链烷基基团;

$R_4$  代表:

\* 带有至少一个酸基团的芳基, 其包含至少一个选自 S 和 P 的杂原子, 所述的酸基团可以呈盐形式; 或

\* 包含一个或多个选自 O、N 和/或 S 的杂原子的杂环基团, 所述的杂环基团任选地带有至少一个酸基团, 其包含至少一个选自 S 和 P 的杂原子, 或带有烃基团, 其任选地包含一个或多个杂原子, 所述的烃基团带有至少一个如前面定义的酸基团, 所述的杂环基团可以呈盐形式; 或

\*  $-CO-NR-Y$  或  $-CO-O-Y$  基团, 其中 Y 代表烃基团, 它任选地包含一个或多个杂原子并带有至少一个酸基团, 它包含选自 S 和 P 的杂原子, 或代表烃基团, 它任选地包含一个或多个杂原子, 其包含至少一个杂环基团,

它包含一个或多个选自 N、O 和 S 的杂原子，所述的-CO-NR-Y 或-CO-O-Y 基团可以任选地以盐形式存在，而 R 代表氢原子或烷基基团。

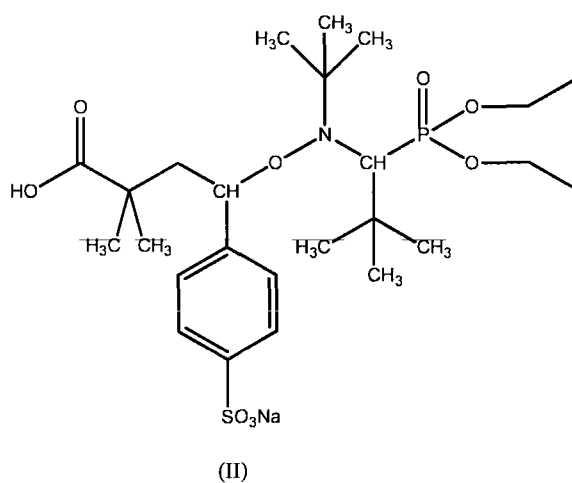
2、根据权利要求 1 所述的组合物，其中 R<sub>4</sub> 是带有至少一个磺酸、膦酸、磷酸或次膦酸基团的芳基，这些基团可以盐形式存在。

3、根据权利要求 1 所述的组合物，其中 R<sub>4</sub> 是吡咯、吡啶、吡啶、噻吩、呋喃或嘧啶基团。

4、根据权利要求 1 所述的组合物，其中 R<sub>4</sub> 代表-CO-NR-Y 或-CO-O-Y 基团，其中 Y 代表带有至少一个咪唑、咪唑啉、咪唑烷酮、吡唑、三唑、四唑、噻二唑或噁二唑基团的烃基团。

5、根据权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中 R<sub>4</sub> 是亚苯基基团，它带有-SO<sub>3</sub>R<sub>9</sub> 基团，R<sub>9</sub> 代表氢原子、选自碱金属、碱金属、碱土金属、过渡金属的金属、H<sub>4</sub>N<sup>+</sup>、Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>或 Bu<sub>3</sub>HN<sup>+</sup>，Bu 代表 n-丁基基团。

6、根据权利要求 5 所述的组合物，其中引发剂符合下式(II)：



7、根据上述权利要求中任一项权利要求所述的组合物，其中该共聚物是两亲共聚物，它包含来自一种或多种亲水单体聚合反应的重复结构单元和来自一种或多种疏水性单体聚合反应的重复结构单元。

8、根据权利要求 7 所述的组合物，其中这种或这些亲水单体选自：

- (甲基)丙烯酸及其盐；
- (甲基)丙烯酸胺盐；
- (甲基)丙烯酸羟基烷基酯；

- 聚乙二醇、烷氧基-或芳氧基-聚亚烷基二醇(甲基)丙烯酸酯; 以及
- 它们的混合物。

9、根据权利要求 7 或 8 所述的组合物, 其中这种或这些疏水性单体选自:

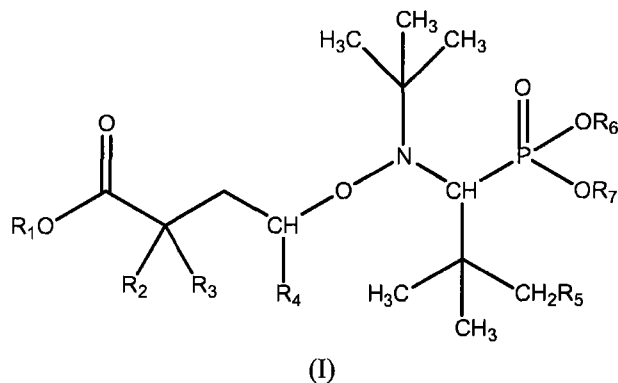
- 乙烯基芳族单体, 例如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯;
- 二烯单体, 例如丁二烯、异戊二烯;
- 疏水性的丙烯酸酯单体, 例如丙烯酸乙酯、丙烯酸 n-丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸苯基酯、甲氧基聚丙二醇丙烯酸酯、氟化丙烯酸酯、甲硅烷化丙烯酸酯;
- 甲基丙烯酸酯单体, 例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸苯基酯、甲氧基聚丙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸 2-(叔丁基氨基)乙酯(MATBAE)、氟化甲基丙烯酸酯, 例如甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯、甲硅烷化甲基丙烯酸酯, 例如 3-甲基丙烯酰基丙基三甲基硅烷;
- 丙烯腈; 以及
- 它们的混合物。

10、根据权利要求 1-9 中任一项权利要求所述的组合物, 其中该胶乳是 ASE 胶乳。

11、根据上述权利要求中任一项权利要求所述的组合物, 其中该胶乳选自:

- 在含水介质中, 甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯通过乳液聚合反应得到的胶乳;
- 在含水介质中, 甲基丙烯酸、苯乙烯、乙二醇二甲基丙烯酸酯通过乳液聚合反应得到的胶乳;
- 在含水介质中, 甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、邻苯二甲酸二烯丙酯通过乳液聚合反应得到的胶乳。

12、能采用一种或多种单体聚合方法得到的聚合物或共聚物在稳定胶乳中作为表面活性剂的用途，该方法包括让这种或这些所述单体与至少一种符合下式(I)的引发剂进行接触的步骤：



式中：

-  $R_1$  代表氢原子、包含 1-8 个碳原子的直链或支链烷基基团、苯基基团、选自碱金属、碱土金属、过渡金属的金属、或  $H_4N^+$ 、 $Bu_4N^+$ 、 $Bu_3HN^+$ ，Bu 代表 n-丁基基团；

-  $R_2$  和  $R_3$ ，相同或不同，代表包含 1-3 个碳原子的直链或支链烷基基团；

-  $R_5$  代表氢原子或  $-OCOR_8$  基团， $R_8$  代表包含 1-20 个碳原子的直链或支链烷基基团；

-  $R_6$  和  $R_7$  独自地代表包含 1-3 个碳原子的直链或支链烷基基团；

-  $R_4$  代表：

\* 芳基，它带有至少一个酸基团，其包含至少一个选自 S 和 P 的杂原子，所述的酸基团可以呈盐形式；或

\* 杂环基团，它包含一个或多个选自 O、N 和/或 S 的杂原子，所述的杂环基团任选地带至少一个酸基团，其包含至少一个选自 S 和 P 的杂原子，或带有烃基团，其任选地包含一个或多个杂原子，所述的烃基团带有至少一个如前面定义的酸基团，所述的杂环基团可以呈盐形式；或

\*  $-CO-NR-Y$  或  $-CO-O-Y$  基团，其中 Y 代表烃基团，它任选地包含一个或多个杂原子，其带有至少一个酸基团，它包含选自 S 和 P 的杂原子，或代表烃基团，它任选地包含一个或多个杂原子，其包含至少一个杂环基团，

它包含一个或多个选自 N、O 和 S 的杂原子，所述的-CO-NR-Y 或-CO-O-Y 基团可以任选地以盐形式存在，而 R 代表氢原子或烷基基团。

13、根据权利要求 12 所述的用途，其中该共聚物是两亲共聚物，它包含来自一种或多种亲水单体聚合反应的重复结构单元和来自一种或多种疏水性单体聚合反应的重复结构单元。

14、如根据权利要求 1-11 中任一项权利要求所限定的组合物在化妆组合物、油漆组合物、油墨组合物中作为分散剂的用途。

## 特定聚合物或共聚物作为稳定胶乳的表面活性剂的用途

### 技术领域

本发明涉及特定聚合物或共聚物作为稳定胶乳，特别地丙烯酸胶乳的表面活性剂的用途。

本发明的一般技术领域因此是胶乳技术领域。

这些胶乳呈组合物形式，它由聚合物链微观微粒在连续（continu）液体介质（往往含水液体介质）中的悬浮液组成，它们可以用作粘合剂、油漆、纺织品粘结剂、油墨（特别是丙烯酸胶乳）的基础，特别是应用。

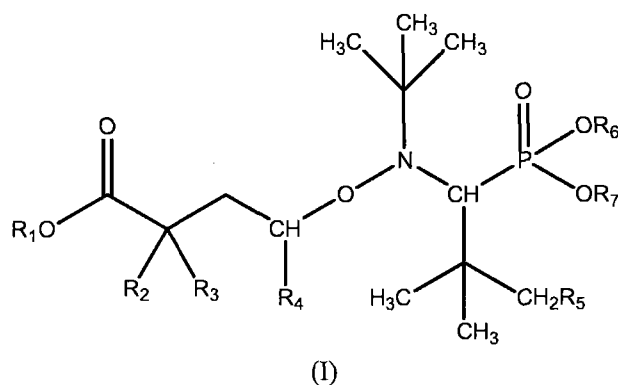
为了保证这些胶乳在其合成期间与在当时的稳定性，需要往其中加入一些表面活性剂。

这些现有的表面活性剂经常会产生泡沫，在制备其胶乳或在使用它时产生这些泡沫就可能堵塞设备。

本发明人确定并提出一些新的表面活性剂，它们能使这些胶乳，特别是丙烯酸胶乳有良好的稳定作用，并且在生产这些胶乳或使用它们时不多或没有泡沫。

### 发明内容

因此，本发明涉及组合物，它包含至少一种胶乳和至少一种能采用一种或多种单体聚合方法得到的表面活性剂，所述的方法包括例如在包含水的介质中，让这种或这些所述单体与至少一种符合下式(I)的引发剂进行接触的步骤：



式中：

-  $R_1$  代表氢原子、有 1-8 个碳原子的直链或支链烷基基团、苯基基团、选自碱金属、碱土金属、过渡金属，特别地碱金属(Na、Li、K)的金属，或  $H_4N^+$ 、 $Bu_4N^+$ 、 $Bu_3HN^+$ ，Bu 代表 n-丁基基团；

-  $R_2$  和  $R_3$ ，相同或不同，代表包含 1-3 个碳原子的直链或支链烷基基团；

-  $R_5$  代表氢原子或  $-OCOR_8$  基团， $R_8$  代表包含 1-20 个碳原子的直链或支链烷基基团；

-  $R_6$  和  $R_7$  独自地代表包含 1-3 个碳原子的直链或支链烷基基团；

$R_4$  代表：

\*带有至少一个酸基团并包含至少一个选自 S 和 P 的杂原子的芳基，所述的酸基团可以呈盐形式；或

\*包含一个或多个选自 O、N 和/或 S 的杂原子的杂环基团，所述的杂环基团任选地带一个酸基团，该基团包含至少一个选自 S 和 P 的杂原子，或带有至少一个烃基团，该基团任选地包含一个或多个杂原子(例如 N、S 和/或 O)，所述的烃基团带有至少一个如前面定义的酸基团，所述的杂环基团可以呈盐形式；或

\*  $-CO-NR-Y$  或  $-CO-O-Y$  基团，其中 Y 代表烃基团，它任选地包含一个或多个杂原子(例如 N、S 和/或 O)并带有至少一个酸基团，它包含选自 S 和 P 的杂原子，或代表烃基团，它任选地包含一个或多个杂原子(例如 N、S 和/或 O)并包含至少一个杂环基团，它包含一个或多个选自 N、O 和 S 的杂原子，所述的  $-CO-NR-Y$  或  $-CO-O-Y$  基团可以任选地以盐形式存在，而 R 代表氢原子或烷基基团，优选地，包含 1-24 个碳原子的烷基基团。

根据第一种替换方案， $R_4$  可以是芳基，它例如包含 5-20 个碳原子(例如苯基基团)，所述的芳基带(即被取代)至少一个酸基团，它包含至少一个选自 S 和 P 的杂原子，所述的酸基团可以呈盐形式。作为包含至少一个选自 S 和 P 的杂原子的酸基团，可以列举磺酸、膦酸、磷酸或次膦酸基团及其盐。

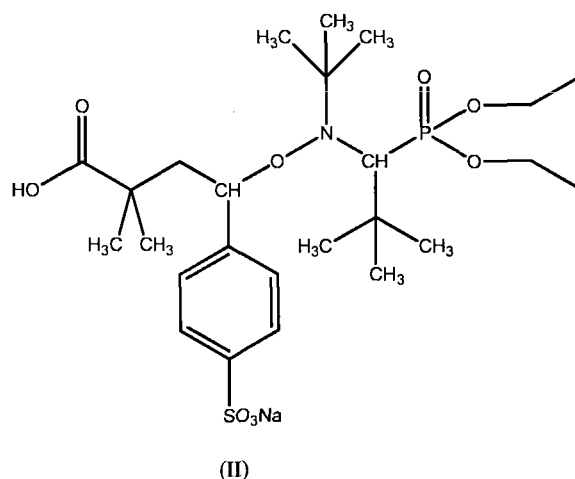
根据第二种替换方案， $R_4$  可以是包含一个或多个选自杂原子 O、N 和/或 S 的杂环基团，例如吡咯、吡啶、吡啶、噻吩、呋喃或嘧啶基团，任选地带有一个如前面定义的酸基团，它包含至少一个选自 S 和 P 的杂原子，或所述的杂环基团带烃基团，例如包含 1-24 个碳原子烷基基

团，它任选地包含一个或多个杂原子，该烃基团被如前面定义的酸基团一次或多次取代(即包含至少一个选自 S 和 P 的杂原子的酸基团)。

根据第三种替换方案， $R_4$  可以代表  $-CO-NR-Y$  或  $-CO-O-Y$  基团，其中 Y 代表烃基，例如可以包含 1-24 个碳原子，任选地包含一个或多个杂原子的烷基基团，并被至少一个包含至少一个选自 S 和 P 的杂原子的酸基团取代，例如磺酸、膦酸、磷酸或次磷酸基团。作为这样基团 Y 的实例，可以列举  $-C(CH_3)_2-CH_2-SO_3H$  基团。Y 也可以是烃基团，例如包含 1-24 个碳原子的烷基基团，它任选地包含一个或多个杂原子，并带至少一个包含一个或多个选自 N、O、S 的杂原子的杂环基团，例如咪唑、咪唑啉、咪唑烷酮、吡唑、三唑、四唑、噻二唑、噁二唑基团。Y 基团不可以是非取代的烷基基团，在它被如前面定义的酸基团或杂环基团强制取代的范围内。

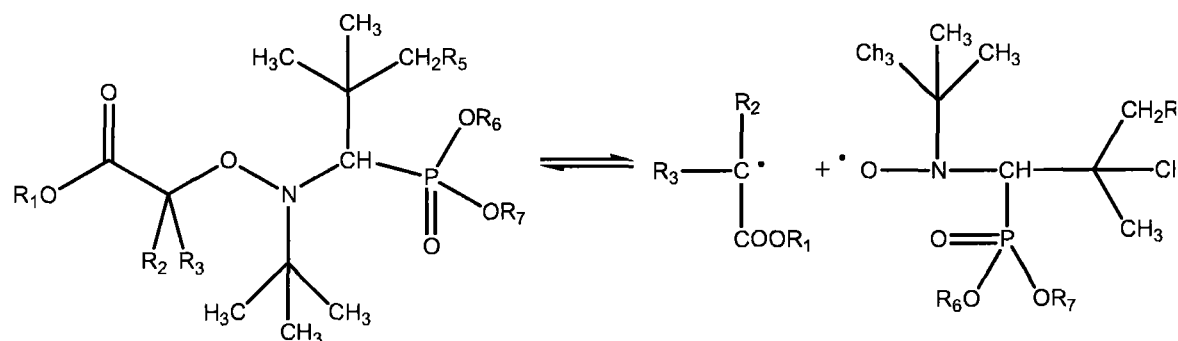
在式(I)引发剂中，非常特别地优选使用  $R_4$  是带至少一个酸基团并包含至少一个选自 S 和 P 杂原子的芳基的那些，所述的酸基团可以呈盐形式。特别地， $R_4$  有利地可以是带  $-SO_3R_9$  基团的亚苯基基团， $R_9$  代表氢原子、选自碱金属、碱土金属、过渡金属，特别地碱金属(Na、Li、K)的金属，或  $H_4N^+$ 、 $Bu_4N^+$ 、 $Bu_3HN^+$ ，Bu 代表 n-丁基基团。

本发明的特定引发剂符合下式(II)：

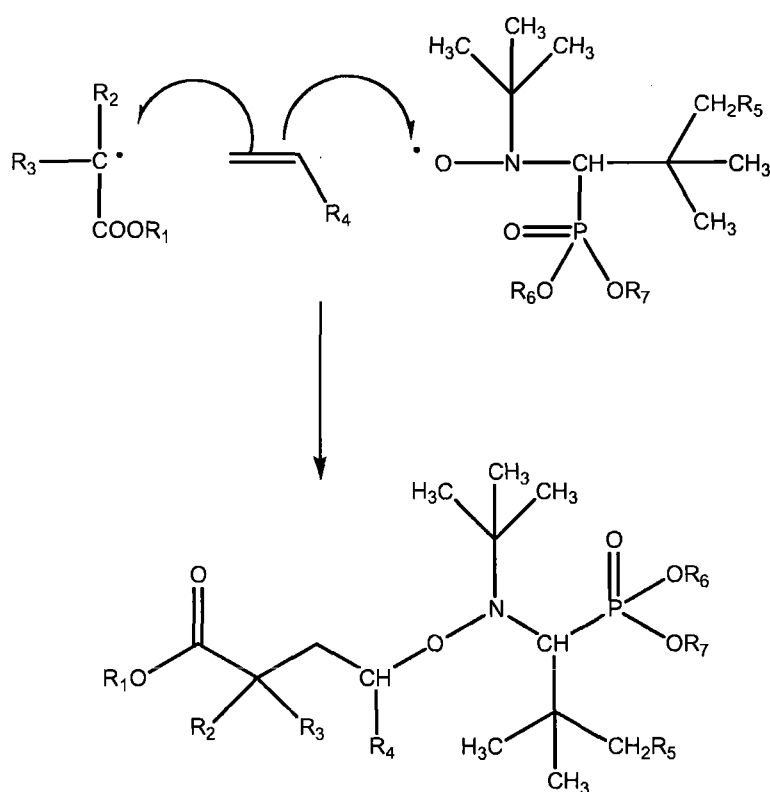


按照下述反应流程图，通过烯烃与起始烷氧基胺的 1,2-类自由基加成反应可以得到上述的引发剂：

a) 起始烷氧基胺分裂成自由基：



b) 前面生成的自由基与烯烃的 1,2-类自由基加成反应:



有利地, 这种方法在特别地包含水的介质中进行。这种介质可以是含水溶液或主要含水溶液或含水相/有机相分散介质(分散液、乳化液、微型-乳化液 (mini-émulsion)、微乳化液 (micro-émulsion)、悬浮液、胶束、反向悬浮液、反向乳化液、反向微乳化液)。

这些表面活性剂在本发明组合物中非常有利地以两亲共聚物形式存在, 即同时具有亲水部分和疏水部分的共聚物, 这些亲水部分是由一种或多种亲水单体聚合得到的, 而这些疏水部分是由一种或多种疏水单体聚合得到的。

应该理解, 这些亲水单体特别地是在聚合反应后其结构单元不同于在如前面定义聚合反应引发剂中的 $-\text{CH}_2-\text{CHR}_4-$ 结构单元的单体。

这种或这些亲水单体可以选自:

-水溶性的苯乙烯衍生物, 例如苯乙烯磺酸钠;

-水溶性的丙烯酸单体, 例如丙烯酸及其盐、丙烯酸甲酯、丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-甲氧基乙酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇丙烯酸酯、甲氧基-聚乙二醇-聚丙二醇丙烯酸酯及其混合物、丙烯酸 2-(二甲基氨基)乙酯(ADAME)、[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵或[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基硫酸铵、[2-(丙烯酰氧基)乙基]二甲基苄基氯化铵或[2-(丙烯酰氧基)乙基]二甲基苄基硫酸铵、亚烷基二醇磷酸丙烯酸酯;

-甲基丙烯酸单体, 如甲基丙烯酸及其盐、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯、甲基丙烯酸乙氧基聚乙二醇酯、甲氧基-聚乙二醇-聚丙二醇甲基丙烯酸酯及其混合物、甲基丙烯酸 2-(二甲基氨基)乙酯(MADAME)、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵或[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基硫酸铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基苄基氯化铵或[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基苄基硫酸铵、亚烷基二醇磷酸甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸羟基乙基咪唑烷酮、甲基丙烯酸羟基乙基咪唑啉酮、甲基丙烯酸 2-(2-氧代-1-咪唑烷基)乙酯;

-丙烯酰胺或取代丙烯酰胺, N-羟甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵(APTAC)、丙烯酰胺甲基丙烷磺酸(AMPS)及其盐;

-甲基丙烯酰胺或取代的甲基丙烯酰胺, 2-甲基-N-[2-(2-氧代咪唑烷基)乙基]丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺丙基三甲基氯化铵(MAPTAC);

-衣康酸、马来酸及其盐、马来酸酐、马来酸酯或半马来酸烷基酯或烷氧基-或芳氧基聚亚烷基二醇酯、乙烯基吡啶、乙烯基吡咯啉酮(pyrrolidinoe); 以及

-至少两种上述单体的混合物。

在本发明范围内特别有意义的水溶性单体:

-(甲基)丙烯酸及其盐;

-(甲基)丙烯酸胺盐, 例如[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵或硫酸铵、[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]二甲基苄基氯化铵或硫酸铵;

-(甲基)丙烯酸羟基烷基酯, 例如甲基丙烯酸 2-羟基乙酯;

-聚乙二醇、烷氧基-或芳氧基-聚亚烷基二醇的(甲基)丙烯酸酯, 例如甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯; 以及

-它们的混合物。

这种或这些疏水性单体可以选自:

-乙烯基芳族单体, 例如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯;

-二烯单体, 例如丁二烯、异戊二烯;

-疏水性的丙烯酸酯单体, 例如丙烯酸乙酯、丙烯酸 n-丁酯、丙烯酸乙基己酯、丙烯酸苯基酯、甲氧基聚丙二醇丙烯酸酯、氟化丙烯酸酯、甲硅烷化丙烯酸酯;

-甲基丙烯酸酯单体, 例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸苯基酯, 甲氧基聚丙二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸 2-(叔丁基氨基)乙酯(MATBAE), 氟化甲基丙烯酸酯, 例如甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯, 甲硅烷化甲基丙烯酸酯, 例如 3-甲基丙烯酰基丙基三甲基硅烷;

-丙烯腈; 以及

它们的混合物。

本发明的表面活性剂例如是包含来自甲基丙烯酸聚合反应的亲水结构单元和来自甲基丙烯酸甲酯聚合反应的疏水结构单元的共聚物。

这种或这些式(I)引发剂的含量可以是以使用的这种或这些单体总重量计 0.005-40 重量%, 优选地其含量是 0.01-10 重量%。这种或这些单体和/或烷氧基胺类引发剂可以任选连续地加到该聚合反应介质中。

根据本发明的一种实施方式, 除式(I)引发剂外, 在选自氢过氧化物、二烷基过氧化物、二酰基过氧化物、过氧酯、过氧二碳酸酯、过氧缩醛或偶氮化合物的引发剂存在下可以实施该接触步骤。

作为氢过氧化物实例, 可以列举叔-丁基氢过氧化物、叔-戊基氢过氧化物、枯基氢过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(氢过氧)己烷、二异丙基苯单氢过氧化物和对薄荷烷 (paramenthane) 氢过氧化物。

作为二烷基过氧化物实例, 可以列举 2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己烷-(3)、二叔丁基过氧化物、二-叔-戊基过氧化物、1,3-二(叔-丁基过氧异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-二(叔-丁基过氧)己烷、1,1,4,4,7,7-六甲基环-4,7-二过氧壬烷、3,3,6,6,9,9-六甲基环-1,2,4,5-四氧杂壬烷。

作为二酰基过氧化物实例,可以列举苯甲酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物、癸酰基过氧化物、3,5,5-三甲基己酰基过氧化物、乙酰基过氧化物和环己基磺酰基过氧化物。

作为过氧酯实例,可以列举过氧苯甲酸叔-丁酯、过氧乙酸叔-丁酯、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔-丁酯、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔-戊酯、2,5-二甲基-2,5-二(苯甲酰基过氧)己烷、00-叔-丁基-O-异丙基-单过氧碳酸酯、00-叔-丁基-O-(2-乙基己基)-单过氧碳酸酯、00-叔-戊基-O-(2-乙基己基)-单过氧碳酸酯、过氧异丁酸叔-丁酯、过氧-2-乙基己酸叔-丁酯、过氧-2-乙基己酸叔-戊酯、2,5-二甲基-2,5-二(2-乙基己酰基过氧)己烷、过氧新癸酸叔-丁酯、过氧异壬酸(isononanoate)叔-丁酯、过氧新戊酸(peroxyvalate)叔-丁酯、过氧新戊酸叔-戊酯、过氧新癸酸 $\alpha$ -枯基酯、过氧癸酸叔-戊酯、3-羟基-1,1-二甲基丁基过氧新癸酸叔-丁酯和过氧马来酸叔-丁酯。

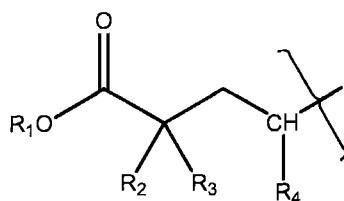
作为过氧二碳酸酯实例,可以列举过氧二碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧二碳酸二环己酯、过氧二碳酸二(n-丙基)酯、过氧二碳酸二(4-叔-丁基环己基)酯。

作为过氧缩醛实例,可以列举1,1-二(叔-丁基过氧)环己烷、1,1-二(叔-丁基过氧)3,3,5-三甲基环己烷、3,3-二(叔-丁基过氧)丁酸乙酯、3,3-二(叔-戊基过氧)丁酸乙酯、4,4-二(叔-丁基过氧)戊酸 n-丁酯、2,2-二(叔-丁基过氧)丁烷、1,1-二(叔-戊基过氧)环己烷、2,2-双[4,4-二(叔-丁基过氧)环己基]丙烷。

在无机氧化剂,例如过硫酸钠、钾或铵、双氧水、高氯酸盐、过碳酸盐、三价铁盐的存在下也可以进行该接触步骤。这些氧化剂可以单独使用或与无机或有机还原剂,例如亚硫酸氢钠或钾与焦亚硫酸钠或钾、维生素 C、次磷酸钠或钾结合使用。这些有机或无机还原剂也可以单独使用,即在没有无机氧化剂时使用。

本发明的方法可以包括就地制备式(I)引发剂的步骤,优选地在接触步骤之前。

从结构观点来看,除来自一些单体聚合反应的这些重复结构单元外,表面活性剂具有至少一个下式反应性末端:



$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  和  $R_4$  是如前面定义的。

这些聚合物或共聚物特别地具有由在链末端的烷氧基胺得到的式  $-\text{CH}_2-\text{CHR}_4-$  结构单元，由一些单体聚合得到的其它结构单元，这些结构单元不同于所述的  $-\text{CH}_2-\text{CHR}_4-$  结构单元。

具有这样反应性末端的聚合物或共聚物可以通过其与适当反应物的反应进行这个末端的化学转变。

在本发明组合物中的胶乳可以通过乳液聚合反应得到的胶乳，特别地被碱溶胀的乳液类胶乳，以名称 ASE 胶乳(相应于英语术语«Alkali Swellable Emulsions»)更为人们所知的胶乳。

作为 ASE 胶乳实例，可以列举：

-在含水介质中，甲基丙烯酸、丙烯酸乙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯通过乳液聚合反应得到的胶乳；

-在含水介质中，甲基丙烯酸、苯乙烯、乙二醇二甲基丙烯酸酯通过乳液聚合反应得到的胶乳；

-在含水介质中，甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、邻苯二甲酸二烯丙酯通过乳液聚合反应得到的胶乳。

这些胶乳具有增稠性能的特点。

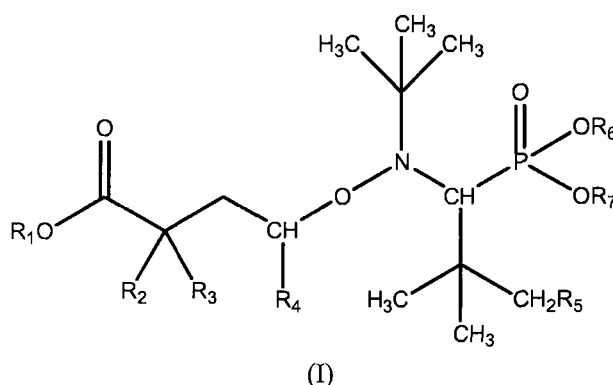
让表面活性剂共聚物与胶乳前体单体混合，接着进行所述单体的聚合反应步骤，这样可以制备这些组合物。可以在添加一些单体之前，与合成该表面活性剂所需要的引发剂同时就地制备该表面活性剂。

本发明的组合物可以用于使用胶乳的所有技术领域，即油漆、纺织品、化妆品、纸张、地面涂料、建筑、装饰技术领域。

更特别地，本发明的组合物可以用作化妆组合物、油漆组合物、油墨(encre)组合物中的分散剂。

最后，根据第二个目的，本发明涉及能采用一种或多种单体聚合方法得到的聚合物或共聚物在稳定胶乳中作为表面活性剂的用途，该方法

包括在含水介质中让这种或这些所述单体与至少一种符合下式(I)的引发剂进行接触的步骤:



式中:

-  $R_1$  代表氢原子、包含 1-8 个碳原子的直链或支链烷基基团、苯基基团、选自碱金属、碱土金属、过渡金属, 特别地碱金属(Na、Li、K)的金属、或  $H_4N^+$ 、 $Bu_4N^+$ 、 $Bu_3HN^+$ , Bu 代表 n-丁基基团;

-  $R_2$  和  $R_3$ , 相同或不同, 代表包含 1-3 个碳原子的直链或支链烷基基团;

-  $R_5$  代表氢原子或  $-OCOR_8$  基团,  $R_8$  代表包含 1-20 个碳原子的直链或支链烷基基团;

-  $R_6$  和  $R_7$  独自地代表包含 1-3 个碳原子的直链或支链烷基基团;

-  $R_4$  代表:

\* 芳基, 它带有至少一个酸基团并包含至少一个选自 S 和 P 的杂原子, 所述的酸基团可以呈盐形式; 或

\* 杂环基团, 它包含一个或多个选自 O、N 和/或 S 的杂原子, 所述的杂环基团任选地带至少一个酸基团并包含至少一个选自 S 和 P 的杂原子, 或带有烃基团并任选地包含一个或多个杂原子(例如 N、S 和/或 O), 所述的烃基团带有至少一个如前面定义的酸基团, 所述的杂环基团可以呈盐形式; 或

\*  $-CO-NR-Y$  或  $-CO-O-Y$  基团, 其中 Y 代表烃基团, 它任选地包含一个或多个杂原子(例如 N、S 和/或 O)并带有至少一个酸基团, 它包含选自 S 和 P 的杂原子, 或代表烃基团, 它任选地包含一个或多个杂原子(例如 N、S 和/或 O)并包含至少一个杂环基团, 它包含一个或多个选自 N、O 和 S 的杂原子, 所述的  $-CO-NR-Y$  或  $-CO-O-Y$  基团可以任选地以

盐形式存在，而 R 代表氢原子或烷基基团，优选地包含 1-24 个碳原子的烷基基团。

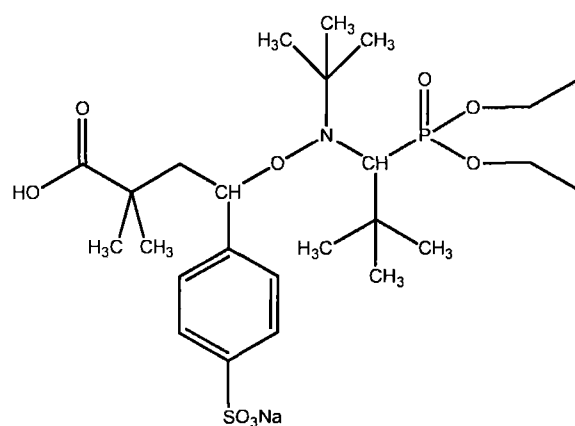
在这个意义上能使用的聚合物或共聚物是与前面就本发明组合物所描述的聚合物或共聚物相同的那些。

现在参照作为说明性、非限制性地给出的实施例描述本发明。

### 特别实施方式的详细公开

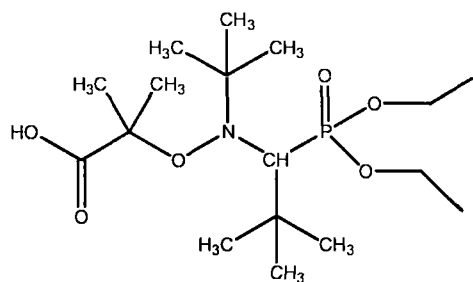
#### 实施例 1

这个实施例说明制备下式(II)引发剂：



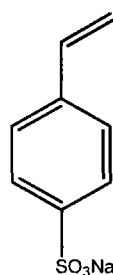
(II)

它是使用下式烷氧基胺：



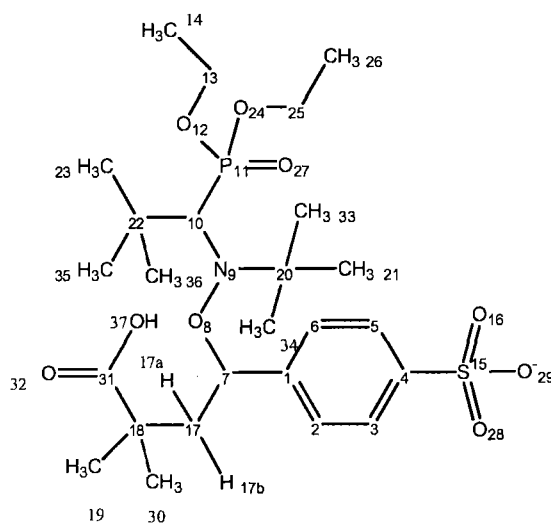
(Ia)

和 4-苯乙烯磺酸钠制备的：



在用氮气净化的 2 升反应器中，加入 1 升乙醇和 0.5 升脱气水。添加 54g 4-苯乙烯磺酸钠(0.262mol)和 100g 式(Ia)烷氧基胺(0.262mol)。加热到 70°C，在搅拌下继续进行反应 6 小时。该产物采用在真空与温度 30°C 下蒸发进行回收。得到 179g 黄色油，它在 4°C 下储存时以蜡形式结晶。

采用  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  与  $^{31}\text{P}$  NMR、采用负电喷射质谱法与采用 Karl Fischer 分析法分析得到的产物。它包含 84 重量%式(II)引发剂，呈 2 种非对映异构体形式，其比例是 59/41，还包含 16%水。得到引发剂的特征如下：



-  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )

主要异构体 (isomère)

原子序数	化学位移(以 ppm 表示)
2	7.45
3	7.7
5	7.7
6	7.45
7	5.1
19	1.13
30	1.13
10	3.4
17a	2.3
17b	2.5
21	0.8
23	1.10-1.21
33	0.8
34	0.8

35	1.10-1.21
36	1.10-1.21
25	3.2
13	3.65-4.45
26	0.9
14	1.20-1.40

## 较少的异构体

原子序数	化学位移(以 ppm 表示)
7	4.9
6	7.3
2	7.3
5	7.7
3	7.7
10	3.32
23	1.10-1.22
35	1.10-1.22
36	1.10-1.22
26	0.9
13	3.65-4.45
14	1.20-1.40
17	2.50-2.75
19	1.1
21	1.19
25	3.65-4.45
30	1.1
33	1.19
34	1.19

-  $^{13}\text{C}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ )

## 主要异构体

原子序数	化学位移(以 ppm 表示)
1	141.60-143.40
2	129.50
3	125.00
4	141.60-143.40
5	125.00
6	129.50
7	79.80
10	69.50

13	61.50
14	15.95-16.50
17	43.00
18	39.72
19	22.30
20	61.20
21	28.20
22	35.00
23	30.20
25	58.70
26	15.95-16.50
30	22.30
31	179.80
33	28.20
34	28.20
35	30.20
36	30.20

## 较少的异构体

原子序数	化学位移(以 ppm 表示)
1	141.60-143.40
2	128.80
3	124.60
4	141.60-143.40
5	124.60
6	128.80
7	86.60
10	69.40
13	61.50
14	15.95-16.50
17	45.20
18	39.69
19	21.80
20	60.90
21	28.20
22	35.30
23	30.20
25	58.70
26	15.95-16.50
30	21.80
31	179.80

33	28.20
34	28.20
35	30.20
36	30.20

- <sup>31</sup>P NMR (CDCl<sub>3</sub>)

主要异构体: 24 ppm

较少的异构体: 25 ppm

### 实施例 2

下述实施例涉及制备甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯基表面活性剂。

在 1 升玻璃反应器中, 它配备可变速搅拌马达、反应物加料口、加入能除去氧的惰性气体(如氮气)的支管和测量探测器、蒸汽冷凝与回流系统、能够借助载热流体在夹套中循环使其反应器内容物加热/冷却的夹套, 加入 430g 软化水, 启动适当速度搅拌, 该系统进行加热, 以便在该反应器中达到 50°C, 往该液体中鼓氮气泡脱气至少 15 分钟。

另外在合适容器中进行制备:

- 1) 1.38g 甲基丙烯酸和 1.6g 甲基丙烯酸甲酯混合物;
- 2) 包含 1.82g 引发剂(II)(纯度 84 重量%)和 20g 软化水的含水溶液。

所有溶液 2 添加到该反应器中, 搅拌速度设定在每分钟 344 转。然后, 借助剂量泵在 20 分钟时间内把混合物 1 添加到该反应器中。该反应器这时保持在温度至少 50°C 达时间至少 4 小时。在保持这个温度后, 该介质进行冷却, 并把该反应器的内容物卸到一个合适容器中。如此得到的产物是乳状外观, 轻微发泡, 并且使用 Malvern LoC 仪采用光非弹性漫射法测量的微粒尺寸为 169nm。

### 实施例 3

下述实施例说明用表面活性剂聚合物稳定的 ASE 类胶乳合成。

在 1 升玻璃反应器中, 它配备可变速搅拌马达、反应物加料口、加入能除去氧的惰性气体(如氮气)的支管和测量探测器(例如温度)、蒸汽冷凝与回流系统、能够借助载热流体在夹套中循环使其反应器内容物加热/冷却的夹套, 加入 303g 按照实施例 2 制备的产品, 它是由本发明聚合物表面活性剂稀含水分散液组成的。启动适当速度搅拌, 该系统进行加热, 以便在该反应器中达到 72°C, 往该液体中鼓氮气泡脱气至少 15 分钟。

另外在合适容器中进行制备:

- 1) 一种混合物, 它包含:

-41.68g 甲基丙烯酸、90g 丙烯酸乙酯和 0.40g 邻苯二甲酸二烯丙酯；  
以及

2)包含 0.16g 过硫酸铵和 5g 软化水的含水溶液。

该反应器加热到 78°C，添加所有溶液 2，而将搅拌速度设定在每分钟 344 转。加入溶液 2 后七分钟，使用剂量泵将混合物 1 剂量加到该反应器，以便在 2.5 小时完成把这个混合物添加到该反应器中，在其时间内该温度保持在至少 78°C。添加后，该介质保持在至少 78°C 达另外至少 3 小时。然后冷却该反应器，将其内容物倒入一个合适容器中。得到的产物是 ASE 类的稳定胶乳，其采用重量法测量的干提取物为 27.6%，使用 Malvern LoC 仪测量的微粒尺寸为 124nm。

为了检查 ASE 类胶乳的增稠能力，使用软化水稀释所得到的一部分产物可以制备 3%干提取物的含水分散液(例如用 312g 软化水稀释的 38g 27.6%干提取物的胶乳)。稀释胶乳的 pH 这时是 3.5，它是采用电位法测定的，其粘度非常接近于水的粘度。然后在胶乳的搅拌下缓慢添加 36% 氢氧化钠溶液，以便达到碱溶胀与增稠作用。接近 pH 7.4 时达到最大粘度，这时 3%分散液呈半透明的，实际上透明的含水凝胶形式，使用 Brookfield 粘度计以可变旋转速度测量在每分钟 30 转的粘度为 8826mPa.s。按照观察角度。让绿光通过该凝胶时它还反射从红色到蓝色的有色反射光。使用在无通常表面活性剂时制备的 ASE 类胶乳得到的凝胶也观察到这些光学现象。

#### 实施例 4

为了使实施例 3 的胶乳制备变得更易制备，可以按照实施例 2 的表面活性剂聚合物制备步骤进行其合成。为此，可以调整实施例 2 产品的总量，以便仅有 303g，添加实施例 2 单体后保持在 50°C 的步骤可以限制在最短 1 或 2 小时，其后可以将该反应器升到 78°C，进行实施例 3 的一系列操作。

#### 实施例 5

为了使实施例 4 的胶乳制备变得更易制备，可以按照实施例 1 的水溶性引发剂制备步骤进行其合成。为此，可以在聚合反应器中进行实施例 1 的水溶性引发剂的合成，同时用水和少量乙醇调节稀释率，以及调节 4-苯乙烯磺酸钠和烷氧基胺(Ia)的量，以便只是得到制备实施例 2 所需要的水溶性引发剂(II)的量。制备水溶性引发剂时在 70°C 加热时间可以通过将其降低到最短 1 小时而得到优化，其后可以接着进行实施例 4

---

的操作。有利地，这种方法不需要分离和/或纯化引发剂(II)，也不需要以蜡形式操作，因为它是直接在聚合反应器(在稀溶液中与按照需要量)生产，其中它用于生产聚合物表面活性剂，它依次用于生产最后的 ASE 胶乳。