

[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 200580020298.1

[51] Int. Cl.

C08G 77/06 (2006.01)

C08J 3/03 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010 年 3 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 100593028C

[22] 申请日 2005.6.17

[21] 申请号 200580020298.1

[30] 优先权

[32] 2004.7.7 [33] US [31] 60/585,932

[86] 国际申请 PCT/US2005/021392 2005.6.17

[87] 国际公布 WO2006/016968 英 2006.2.16

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.20

[73] 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 R·P·吉 Y·刘

[56] 参考文献

US2003/0040571A1 2003.2.27

US5102967A 1992.4.7

US3433780 1969.3.18

US4935464 1990.6.19

US4778624 1988.10.18

审查员 严 艳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 张 钦

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

通过乳液聚合生产的有机基聚硅氧烷树脂的
乳液

[57] 摘要

通过下述步骤制备包含含水硅氧烷树脂的乳液：(i) 添加水，至少一种非离子表面活性剂，任选地添加离子表面活性剂，和催化剂到反应容器中，并加热容器的内容物，形成混合物；(ii) 添加至少一种通式 $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ 的硅烷单体到混合物中；(iii) 任选地添加通式 $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$ 或 $\text{R}_3\text{SiOR}'$ 的硅烷单体到该混合物中；(iv) 在催化的含水混合物内，通过聚合反应，使硅烷单体水解并缩合；(v) 通过中和混合物来终止反应；和 (vi) 从混合物中回收含有硅氧烷树脂的硅氧烷树脂乳液。

1. 一种制备包含含水硅氧烷树脂的乳液的方法，该方法包括下述步骤：

(i) 添加水、至少一种非离子表面活性剂，任选地添加离子型表面活性剂、和催化剂到反应容器中，并加热容器的内容物，形成混合物；

(ii) 添加至少一种通式 $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ 的硅烷单体到混合物中；

(iii) 任选地添加通式 $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$ 或 $\text{R}_3\text{SiOR}'$ 的硅烷单体到混合物中；

(iv) 在催化的含水混合物内，通过聚合反应，使硅烷单体水解并缩合；

(v) 通过中和混合物来终止反应；和

(vi) 从混合物中回收含有硅氧烷树脂的硅氧烷树脂乳液，所述硅氧烷树脂包括 30-100mol% 的硅氧烷 T 单元 $\text{RSiO}_{3/2}$ 、0-70mol% 的硅氧烷 D 单元 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 和 0-40mol% 的硅氧烷 M 单元 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ ，其中 R 是具有 1-18 个碳原子的单价烃基或者是具有 1-18 个碳原子的有机基官能取代的烃基，和 R' 是氢原子、含有 1-4 个碳原子的烷基或者下述基团之一： $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 或 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ；该硅氧烷树脂乳液含有平均粒度为 150-1000nm (0.15-1 μm) 的硅氧烷树脂颗粒，且该硅氧烷树脂可溶于至少一种有机溶剂。

2. 权利要求 1 的方法，其中将硅烷单体加入到混合物中，并在酸性或者碱性条件下搅拌，其中基于混合物中水的含量，添加硅烷单体的速率为小于 20mol/L 水/小时的速率，以便进行水解和缩聚。

3. 权利要求 1 的方法，其中基于所形成的硅氧烷树脂的重量，(i) 中的混合物含有 1-50wt% 的非离子表面活性剂。

4. 权利要求 1 的方法，其中非离子表面活性剂是硅氧烷聚醚。

5. 权利要求 1 的方法，其中在步骤 (iii) 中，用伯醇或者短链三甲基甲硅烷氧基封端的聚硅氧烷替代通式 $\text{R}_3\text{SiOR}'$ 的硅烷；或者用多环硅氧烷替代通式 $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$ 的硅烷。

6. 根据权利要求 1 - 5 任何一项的方法制备的乳液。

通过乳液聚合生产的有机基聚硅氧烷树脂的乳液

[0001] 本发明涉及通过乳液聚合制备的含有有机基聚硅氧烷树脂的乳液。特别地，本发明涉及含有有机基聚硅氧烷树脂的乳液，所述有机基聚硅氧烷树脂由全部或者大量的三官能的 T 单元（即 $\text{RSiO}_{3/2}$ ）组成。

[0002] 此处所使用的符号 M、D、T 和 Q 代表可存在于含有通过 $\text{Si-O-Si}=\text{键}$ 连接的硅氧烷单元的有机硅化合物内的结构单元的官能度。单官能的 (M) 单元代表 $(\text{R})_3\text{SiO}_{1/2}$ ，双官能的 (D) 单元代表 $(\text{R})_2\text{SiO}_{2/2}$ ，三官能的 (T) 单元代表 $\text{RSiO}_{3/2}$ 并导致形成支化的线型硅氧烷；和四官能的 (Q) 单元代表 $\text{SiO}_{4/2}$ ，它导致形成交联和树脂组合物。因此，当硅氧烷全部含有三官能的 T 单元时，使用 T；和当硅氧烷含有双官能的 D 单元和三官能的 T 单元时，使用 DT。R 可以是具有 1-18 个碳原子的相同或者不同的单价烃基，典型地诸如甲基之类的基团。

[0003] 彼此结合的三官能的硅氧烷 T 单元通常导致三维无规交联的分子。当 T 单元的含量高时，双官能的硅氧烷 D 单元和三官能的硅氧烷 T 单元结合一般得到具有网络性质的大分子。过量的 D 单元导致交联的或者以长的间隔支化的链。单官能的 M 单元使硅氧烷分子封端，并终止进一步的链增长，以便限制硅氧烷聚合物的分子量。

[0004] 一般来说，已知线型硅氧烷，即平均单元式为 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 的二有机基聚硅氧烷的含水乳液可用于宽范围的各种应用中，其中 R 典型地为具有 1-18 个碳原子的单价烃基。本领域还已知通过乳液聚合制备这种乳液的一些方法，例如美国专利 2891920 (1959 年 6 月 23 日)、美国专利 3294725 (1966 年 12 月 27 日) 和美国专利 6316541 (2001 年 11 月 13 日) (下文称为 '541 专利) 中所述的方法。'541 专利特别地公开了制备强调粒度控制的二有机基聚硅氧烷的含水乳液的方法。

[0005]也可通过乳液聚合制备含有全部或者大量的三官能的单元 T 单元 $\text{RSiO}_{3/2}$ (从而使得该有机基聚硅氧烷为树脂状) 的有机基聚硅氧烷的含水乳液。这种制备模式允许不含溶剂的合成, 以及允许水输送各种硅氧烷树脂以供在个人护理、纺织品和涂层中应用。这一模式避免了通常与固体或者半固体和溶剂有关的处理问题, 且不具有乳化树脂材料的难度问题。尽管数种方法被鉴定为能通过乳液聚合制备硅氧烷树脂乳液, 但尚未发现满意的方法能在不存在胶凝的颗粒的情况下生产稳定的树脂乳液, 且能提供宽范围的目标粒度。

[0006]因此, 美国专利 3433780 (1969 年 3 月 18 日) 公开了一种含有倍半硅氧烷 ($\text{RSiO}_{3/2}$) 颗粒的悬浮液, 其包含阴离子表面活性剂或者阳离子表面活性剂, 平均粒度为 $1 - 100\text{nm}$ ($0.001 - 0.1\ \mu\text{m}$)。可使用用量对产物的稳定性不具有负面影响的非离子表面活性剂。该方法包括在酸性或者碱性条件下, 在搅拌的同时, 添加反应性硅烷到水-表面活性剂混合物中, 形成倍半硅氧烷悬浮液。

[0007]美国专利 4424297 (1984 年 1 月 3 日) 公开了平均粒度为 $1 - 100\text{nm}$ ($0.001 - 0.1\ \mu\text{m}$) 的倍半硅氧烷 ($\text{RSiO}_{3/2}$) 的胶态悬浮液, 它通过在碱性 pH 下, 添加三官能的硅烷到含有长链羧酸或其盐的含水混合物中而制备。然而, 所有的实施例表明在最终产物内固体含量小于 12 %。

[0008]美国专利 4778624 (1988 年 10 月 18 日) 公开了通过使用阳离子表面活性剂和非离子表面活性剂的结合, 首先乳化三烷氧基硅烷, 从而制备含有倍半硅氧烷 ($\text{RSiO}_{3/2}$) 颗粒的乳液的方法。非离子表面活性剂的 HLB 值必须在 16 - 20 范围内。该方法的下一步包括添加碱性催化剂进行水解和缩合。因此, 这一方法要求第一步机械乳化硅烷起始材料。它进一步规定添加催化剂应当必然在乳化起始材料之后; 且当起始材料在含有表面活性剂和碱性催化剂的含水介质中乳化时, 不可能获得满意的结果。

[0009]'624 专利含有对比例, 所述对比例表明, 将未乳化的硅烷单体供料到含有碱性催化剂的含水表面活性剂溶液中导致大量胶凝的

材料。另外，该方法看上去限于生产仅仅细粒尺寸的乳液。在'624 专利中，所有实施例中所援引的平均粒度表明为约 70nm (0.07 μm)；且据说这种乳液拥有典型地对于 70nm (0.07 μm) 粒度所预期的浅蓝色的半透明外观，在任何实施例中没有看到白色外观，而白色外观是平均粒度小于 100nm (0.1 μm) 的颗粒的指示。另外，(i) 所有实施例表明在产物内树脂的含量小于 12%，和 (ii) 所得树脂被描述为白色粉末，所述白色粉末不可溶于任何有机溶剂，这表明所产生的树脂在每一颗粒内部可能为完全胶凝的网络。

[0010] 在美国专利 4857582 (1989 年 8 月 15 日) 中，公开了一种制备含有单官能的 M 单元、双官能的 D 单元、三官能的 T 单元和四官能的 Q 单元当中至少两种不同单元的有机基聚硅氧烷的胶态悬浮液的连续方法。该有机基聚硅氧烷可例举 DT 和 MQ 类型的结构。该方法包括将烷氧基硅烷和聚硅氧烷非常缓慢地供料到反应介质内，并从出现的悬浮液中连续除去烷氧基硅烷水解而形成的醇。所得悬浮液的平均粒度为 10 - 150nm (0.01 - 0.15 μm)。在该方法中所使用的表面活性剂为阴离子表面活性剂或者为阳离子表面活性剂。

[0011] 在美国专利 4935464 (1990 年 6 月 19 日) 中所述的方法涉及制备微乳液，所述微乳液主要由双官能的 D 单元和三官能的 T 单元组成，以形成平均粒度为最多 150nm (0.15 μm) 的 DT 类型的有机基聚硅氧烷。然而，所有实施例显示出平均粒度小于 100nm (0.1 μm) 的组合物，且微乳液表征为具有透明的外观。另外，该方法要求第一步使用高剪切均化器来乳化硅烷和环状硅氧烷单体，之后将所得粗乳液滴入到含水催化剂溶液内以供聚合。

[0012] 因此，使用乳液聚合作为制备硅氧烷树脂乳液的本领域已知的方法受到局限，因为所得乳液通常不具有宽范围的可能的平均粒度。特别地，这些方法不可能生产其中粒度典型地大于 150nm (0.15 μm) 的粗乳液。粗乳液具有数个优点，其中尤其是，它们 (i) 能提供提高的沉积性能；(ii) 在其制备中要求较少的表面活性剂，结果是这种乳液的成本较低；和 (iii) 粗乳液中较少的表面活性剂导致在一些应用中

较少的负面影响，例如在个人护理应用中与身体接触时较少的皮肤刺激，和在涂布应用中较少的增塑效果。

[0013] 本发明人已发现使用乳液聚合技术制备一些聚有机基硅氧烷树脂乳液的方法。该方法生产具有宽范围平均粒度的聚有机基硅氧烷树脂乳液。该乳液具有单峰粒度分布，且这通过控制反应操作参数来实现。该聚有机基硅氧烷树脂乳液可表征为不存在粗胶凝的颗粒，和这通过下述事实证实：所生产的树脂可溶于至少一种有机溶剂。该方法还生产基于乳液的总重量，树脂固体含量大于10%的稳定的聚有机基硅氧烷树脂乳液。在前体单体加入到反应介质中之前，不需要机械乳化前体单体。通过本发明的乳液聚合方法制备的聚有机基硅氧烷树脂乳液的平均粒度为100-1000nm(0.1-1 μ m)。

[0014] 本发明提供通过下述步骤制备含有含水硅氧烷树脂的乳液的方法，

- (i) 添加水、至少一种非离子表面活性剂，任选地添加离子型表面活性剂、和催化剂到反应容器中，并加热容器的内容物，形成混合物；
- (ii) 添加至少一种通式 $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ 的硅烷单体到混合物中；
- (iii) 任选地添加通式 $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$ 或 $\text{R}_3\text{SiOR}'$ 的硅烷单体到混合物中；
- (iv) 在催化的含水混合物内，通过聚合反应，使硅烷单体水解并缩合；
- (v) 通过中和混合物来终止反应；和
- (vi) 从混合物中回收含有硅氧烷树脂的硅氧烷树脂乳液。

[0015] 考虑到下述详细说明，本发明的这些和其它特征将变得显而易见。

[0016] 本发明涉及通过乳液聚合制备硅氧烷树脂乳液的方法，其中在该乳液内树脂颗粒的平均粒度为约20-1000nm(0.02-1 μ m)。优选地，在该乳液内树脂颗粒的平均粒度大于100到1000nm(0.1-1 μ m)。最优选，在该乳液内树脂颗粒的平均粒度为150-1000nm(0.15-1 μ m)。该树脂组合物由30-100mol%的三官能的硅氧烷T单元 $\text{RSiO}_{3/2}$ 、

0-70mol%双官能的 D 单元 $R_2SiO_{2/2}$ 和 0-40mol%单官能的 M 单元 $R_3SiO_{1/2}$ 组成, 其中 R 代表单价烃基或者有机基官能团取代的烃基。

[0017]本发明的方法区别于'541 专利在于, 它使用硅烷单体或者其水解产物作为前体单体, 并产生含有树脂硅氧烷的乳液; 而在'541 专利中的前体单体是环状硅氧烷, 且该方法产生含有线型硅氧烷的乳液。优选的硅烷单体是烷氧基硅烷, 但有机基硅烷醇也可用作硅烷单体。

[0018]该方法包括首先在反应容器内混合水、一种或多种表面活性剂和催化剂, 并加热该混合物到反应温度。紧跟着在一段时间内将单体供料到加热的混合物中的步骤。关于这一点, 应当注意, 烷氧基硅烷前体单体在催化的含水介质内水解, 和所得硅烷醇组合物缩合并沉淀, 形成聚合物颗粒, 这反过来通过表面活性剂来稳定在所得乳液中。作为反应时间的函数, 聚合物的分子量增加。一旦达到所需的分子量, 则通过中和含水介质来终止反应。可任选地添加稀释水, 以实现所需的树脂固体含量。也可任选地添加额外的表面活性剂, 以提供稀释和/或冷冻-解冻稳定性。可通过在聚合过程中同时蒸馏, 或者在产生乳液之后, 后汽提乳液, 从而除去烷氧基硅烷水解形成的任何醇。

[0019]在本发明方法中所使用的前体单体由下述组成: (i) 通式 $RSi(OR')_3$ 的硅烷单体, 其在树脂内提供 T 单元; (ii) 通式 $R_2Si(OR')_2$ 的硅烷单体, 其提供 D 单元; 和 (iii) 通式 R_3SiOR' 的硅烷单体, 其提供 M 单元以使所形成的树脂聚合物封端。在该通式中, R 可以是具有 1-18 个碳原子的相同或者不同的单价烃基, 或者 R 可以是具有 1-18 个碳原子的相同或者不同的有机基官能团取代的烃基, R' 代表氢原子、含有 1-4 个碳原子的烷基, 或者下述基团之一: $CH_3C(O)-$ 、 $CH_3CH_2C(O)-$ 、 $HOCH_2CH_2-$ 、 $CH_3OCH_2CH_2-$ 或 $C_2H_5OCH_2CH_2-$ 。

[0020]合适的 R 基的一些代表性实例包括甲基、丙基、异丁基、辛基、苯基、乙烯基、3-环氧丙氧丙基、氨基乙基氨基丙基、3-甲基丙烯酰氧基丙基、3-氯丙基、3-巯基丙基、3,3,3-三氟丙基和全氟丁基乙基。

[0021]应当理解,当存在于反应条件下与水反应的R基内的任何取代基时,它不会原样地存在于最终产物内。优选的R'基是氢、甲基和乙基、视需要,可使用短链三甲基甲硅烷氧基封端的聚硅氧烷,例如六甲基二硅氧烷,或者伯醇,例如1-辛醇,来替代硅烷单体 R_3SiOR' 单元作为封端组分。另外,视需要,可使用聚环硅氧烷,例如八甲基环四硅氧烷(D₄),替代 $R_2Si(OR')_2$ 单元,以提供D单元。

[0022]可通过使用大于一种类型的单体,通过按序添加适量的每一单体,或者通过添加不同单体的混合物到催化的含水表面活性剂混合物中,从而生产树脂共聚物。硅烷的部分水解-缩合产物也可用作起始材料,条件是它们在含水介质内的溶解度没有过度地下降。基于水、表面活性剂、催化剂和单体的结合重量,可用于本发明的乳液聚合方法的单体总量为10-50wt%。最优选的含量取决于单体的性质和目标粒度。在同时除去由烷氧基硅烷水解形成的醇的情况下,可实现在高端值范围下的单体含量。低于10wt%的单体量是可能的,但导致具有低固体含量的最终乳液,因此不可能是经济或者成本有效的。最典型的是,单体的含量应当在20-40wt%范围内。

[0023]在添加单体之前,需要充分地混合水、表面活性剂和催化剂。还需要在单体供料过程中以及之后恒定地维持搅拌,直到形成稳定的乳液。然而,不要求高速剪切。在单体供料之前乳化单体也不是必需的。基于混合物内的水含量,添加单体的速率应当为小于20mol/L水/小时的速率,优选小于10mol/L水/小时。添加的确切速率取决于所使用的单体类型,所存在的催化剂含量和反应温度。

[0024]应当稳定含有表面活性剂和催化剂的含水混合物的温度,且在单体供料过程中以及之后,温度应当保持恒定,直到所有单体被消耗。温度的波动倾向于引起粒度分布变宽,这不是所需的。在操作压力(它通常为大气压)下,本发明方法可用的聚合反应温度典型地高于水的冰点,但低于水的沸点。通常,在较高的温度下聚合过程进行快速。优选的温度范围为30-95℃。

[0025]在含有表面活性剂的含水介质内进行聚合反应,并通过硅

氧烷缩合催化剂来催化。可使用的缩合聚合催化剂包括(i)强酸,例如取代的苯磺酸、脂族磺酸、盐酸和硫酸;和(ii)强碱,例如季铵氢氧化物,和碱金属氢氧化物。一些离子型表面活性剂,例如十二烷基苯磺酸,可另外充当催化剂。

[0026]典型地,在阴离子稳定的乳液中,使用酸催化剂来催化聚合;而在阳离子稳定的乳液中,使用碱催化剂来催化聚合。对于非离子稳定的乳液来说,可通过使用酸催化剂或者碱催化剂来催化聚合。存在于含水反应介质内的催化剂的含量应当在 1×10^{-3} –1摩尔浓度(M)水平下。在一些情况下,含有胺的硅烷单体,例如氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷,可用作单体混合物中的一种组分,且在不需额外催化剂的情况下,胺官能团将催化反应。

[0027]从单体供料到含水混合物中开始计,反应时间通常小于24小时,和最典型地小于5小时。当树脂聚合物达到所需的分子量时,对于碱催化和酸催化的体系来说,分别优选通过使用等于或者略微大于化学计量用量的酸或碱中和催化剂来终止反应。当不存在另一催化剂的情况下使用胺官能的硅烷单体时,可使用酸中和反应。可用于中和反应的一些合适的酸包括强酸或弱酸,例如盐酸、硫酸或乙酸。可用于中和反应的一些合适的碱包括强碱或者弱碱,例如季铵氢氧化物、碱金属氢氧化物、三乙醇胺或碳酸钠。优选足量的酸或碱中和反应介质,以便当存在阳离子表面活性剂时,所得含有树脂的乳液的pH等于或者略微小于7;和当存在阴离子表面活性剂时,pH等于或者略微大于7。

[0028]在反应介质内存在一种或多种表面活性剂是必须的,以稳定乳液内形成的聚硅氧烷树脂。阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂或非离子表面活性剂可单独或者结合使用,但除了结合阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂例外。可通过使用仅仅离子型表面活性剂来制备稳定的微乳液。对于(i)在没有形成粗糙胶凝的聚集体的情况下,制备在乳液内树脂的平均粒度大于100nm(0.1 μ m)的白色树脂乳液;和(ii)提供粒度控制来说,在聚合过程中使用非离子表面活性剂

是所需的。可单独或者结合另一种阳离子表面活性剂或阴离子表面活性剂使用非离子表面活性剂。例外，视需要，可在制备乳液中使用两种或者更多种非离子表面活性剂。

[0029]可使用的一些合适的阴离子表面活性剂包括(i)磺酸及其盐，其中包括在烷基取代基内具有至少6个碳原子的烷基、烷基芳基、烷基萘和烷基二苯醚磺酸，及其盐，例如十二烷基苯磺酸，及其钠盐或其胺盐；(ii)在烷基取代基内具有至少6个碳原子的烷基硫酸盐，例如月桂基硫酸钠；(iii)聚氧亚乙基单烷基醚的硫酸酯；(iv)长链羧酸表面活性剂及其盐，例如月桂酸、硬脂酸(steric acid)、油酸及其碱金属和胺盐。

[0030]应当注意，一些阴离子表面活性剂，例如十二烷基苯磺酸，能同时充当表面活性剂和催化剂；在此情况下，可以需要或者可以不需要额外的酸催化剂。使用阴离子表面活性剂和强酸催化剂例如硫酸的结合也是可行的选择。可商购的阴离子表面活性剂包括由 Stepan Company, Northfield, Illinois 以名称 Bio-Soft S-100 或者 Bio-Soft S-101 销售的十二烷基苯磺酸，和以名称 Bio-Soft N-300 销售的它的三乙醇胺盐。

[0031]可使用的一些合适的阳离子表面活性剂包括(i)脂肪酸胺和酰胺及其盐和衍生物，例如脂族脂肪酸胺及其衍生物；和(ii)季铵化合物，例如在每一烷基取代基内具有至少8个碳原子的烷基三甲基铵和二烷基二甲基铵卤化物或乙酸盐或氢氧化物。可商购的阳离子表面活性剂包括由 Akzo Nobel Chemicals Inc., Chicago, Illinois 以名称 Arquad T27 W、Arquad 16-29 销售的组合物；和由 Stepan Company, Northfield, Illinois 销售的 Ammonyx Cetac-30。

[0032]基于待形成的聚硅氧烷树脂的重量，阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂的用量可以是0-50wt%。确切用量必需地取决于在目标乳液内树脂的特定粒度。典型地，基于待形成的聚硅氧烷树脂的重量，可使用小于20wt%活性阴离子表面活性剂或者阳离子表面活性剂，以产生含有平均粒度大于100nm(0.1 μm)的树脂颗粒的乳液。

[0033]根据本发明优选使用的非离子表面活性剂的亲水-亲油平衡值(HLB)为10-20。尽管可使用HLB小于10的非离子表面活性剂,但由于非离子表面活性剂在水中的溶解度有限,可能产生混浊的溶液,其结果是没有产生有效的表面活性剂效果。因此,优选的是,当使用HLB小于10的非离子表面活性剂时,添加HLB大于10的另一种非离子表面活性剂,以便两种表面活性剂的组合HLB大于10。

[0034]可使用的一些合适的非离子表面活性剂包括聚氧亚乙基烷基醚、聚氧亚乙基烷基苯基醚、聚氧亚乙基脂肪酸酯、脱水山梨醇脂肪酸酯和聚氧亚乙基脱水山梨醇脂肪酸酯。可商购的非离子表面活性剂包括例如下述组分: (i)由Dow Chemical Company, Midland, Michigan以名称Tergitol TMN-6和Tergitol TMN-10销售的2,6,8-三甲基-4-壬基聚氧亚乙基醚; (ii)以名称Tergitol 15-S-7、Tergitol 15-S-9、Tergitol 15-S-15、Tergitol 15-S-30和Tergitol 15-S-40销售的C11-15仲烷基聚氧亚乙基醚; 由Dow Chemical Company, Midland, Michigan以名称Triton X405销售的辛基苯基聚氧亚乙基(40)醚; (iii)由Stepan Company, Northfield, Illinois以名称Makon 10销售的壬基苯基聚氧亚乙基(10)醚; (iv)由Henkel Corp./Emery Group, Cincinnati, Ohio以名称Trycol 5953销售的乙氧基化醇; 和(v)由Uniqema (ICI Surfactants), Wilmington, Delaware以名称Brij 35销售的乙氧基化醇。

[0035]非离子表面活性剂也可以是硅氧烷聚醚(SPE)。硅氧烷聚醚可具有耙型结构, 其中聚氧亚乙基或者聚氧亚乙基-聚氧亚丙基共聚单元接枝到硅氧烷主链上, 或者SPE可具有ABA嵌断共聚物结构, 其中A代表ABA结构中的聚醚部分和B代表硅氧烷部分。

[0036]适合于本发明使用的硅氧烷聚醚的通式为 $MD_{0-1000}D_{1-100}^{PE}M$, 最优选通式为 $MD_{0-500}D_{1-50}^{PE}M$, 其中M代表单官能的单元 $R_3SiO_{1/2}$, D代表双官能的单元 $R_2SiO_{2/2}$, 和 D^{PE} 代表双官能的单元 $RR^{EO}SiO_{2/2}$ 。在这些通式中, R可以是具有1-18个碳原子的相同或者不同的单价烷基, 和 R^{PE} 是含有氧化烯基的部分(PE-表示聚醚)。 R^{PE} 基可含有仅仅氧化乙烯

基(E0)单元；氧化乙烯基(E0)和氧化丙烯基(P0)单元的结合；或者氧化乙烯基(E0)、氧化丙烯基(P0)单元和氧化丁烯基(B0)的结合。优选的 R^{PE} 基包括合适比值为 $EO_{3-100}PO_{0-100}$ ，最优选比值为 $EO_{3-30}PO_{1-30}$ 的氧化烯基单元。

[0037] R^{PE} 部分典型地包括连接 R' 中的氧化烯基部分到硅氧烷主链上的二价基团，例如 $-C_mH_{2m}-$ ，其中 m 为 2 - 8。这一部分还含有用于 R^{PE} 中的氧化烯基部分的封端基团，例如氢、羟基或烷基、芳基、烷氧基或乙酰氧基。

[0038] 此处有用的硅氧烷聚醚也可以是具有通式 $M^{PE}D_{10-1000}D^{PE}_{0-100}M^{PE}$ ，最优选通式 $M^{PE}D_{10-500}D^{PE}_{0-50}M^{PE}$ 的类型，其中 M^{PE} 代表单官能的单元 $R_2R^{PE}SiO_{1/2}$ ， D 代表双官能的单元 $R_2SiO_{2/2}$ ，和 D^{PE} 代表双官能的单元 $RR^{PE}SiO_{2/2}$ 。在这些通式中， R 和 R^{PE} 与以上的相同。

[0039] 另外，本发明有用的硅氧烷聚醚可以是具有通式 $MD_{0-1000}D^{PE}_{1-100}D''_{1-100}M$ 的类型，其中 D'' 代表双官能的单元 $RR''SiO_{2/2}$ ，和 R'' 是含有 1 - 40 个碳原子的烷基。视需要， R'' 也可以是芳基，例如苯基；芳烷基，例如苄基；烷芳基，例如甲苯基；或者 R'' 可以代表取代烷基，例如氨基烷基、环氧基烷基或者羧基烷基。 M 、 D 、 D' 和 R 与以上定义的相同。

[0040] 以下列出了根据这些通式的代表性硅氧烷聚醚。这些组分还在所后的实施例中提及。每一硅氧烷聚醚的 HLB(亲水 - 亲油平衡值)是通过用每一分子的氧化乙烯部分的分子重量百分数除以 5 而获得的数值。

硅氧烷聚醚	硅氧烷聚醚的标称结构	HLB
A	$M^{PE}D_{13}M^{PE}$ ，其中 R 是 $-CH_3$ 和 R^{PE} 是 $-(CH_2)_3(EO)_{12}OH$	9.2
B	$MD_{108}D^{PE}_{10}M$ ，其中 R 是 $-CH_3$ 和 R^{PE} 是 $-(CH_2)_3(EO)_{18}(PO)_{18}OAc$	6.6
C	$MD_{8.6}D^{PE}_{3.6}M$ ，其中 R 是 $-CH_3$ 和 R^{PE} 是 $-(CH_2)_3(EO)_{12}OH$	12.3

[0041] 基于所形成的聚硅氧烷树脂的重量，根据本发明所使用的非离子表面活性剂的用量为 1 - 50wt%。非离子表面活性剂的确切用量

取决于在目标乳液内树脂颗粒的特定尺寸。对于在乳液内树脂平均粒度大于 100nm(0.1 μm) 的乳液来说, 非离子表面活性剂的用量基于所形成的聚硅氧烷树脂的重量应当为 3-25wt% 的活性表面活性剂。

[0042] 可通过控制或者规定通过乳液聚合制备本发明的聚硅氧烷树脂乳液的工艺的一些操作参数, 来实现宽范围的目标粒度。对于固定或者某种单体或者单体的混合物来说, 影响或者控制平均粒度的操作参数包括 (i) 反应温度; (ii) 阴离子或阳离子表面活性剂的用量和类型; (iii) 非离子表面活性剂的用量和类型; (iv) 水的用量; (v) 催化剂的用量; 和 (vi) 前体单体的供料速率。

[0043] 这些操作参数的每一个的影响也可取决于其它参数的数值。例如, 可同时改变两个操作参数并抵销每一个的影响, 从而导致粒度没有变化。尽管对于获得具体的粒度来说, 不可能给出一个特定的操作参数的确切的数值或者范围, 但对于目标粒度范围来说, 可基于其它反应条件和组分来决定这些数值或者范围。

[0044] 前体单体的类型, 特别是其官能度, 也部分决定了通过反应性、几何形状限制和催化效果可实现的粒度。由烷氧基硅烷水解形成并因此在聚合过程中存在的醇的含量也对乳液的粒度具有影响, 这是因为溶剂化本领的变化和因此乳化剂中表面活性剂的效率变化导致的。

[0045] 在聚合过程中存在非离子表面活性剂对于控制本发明乳液的粒度是所需的。在乳液聚合过程中不存在非离子表面活性剂, 通常可产生固体含量低的仅仅透明的微乳液。由于小的体积与表面积之比导致小的粒度限制了固体含量的上限, 在不存在非离子表面活性剂的情况下, 通过仅仅调节其它操作参数来增加粒度到超过约 100nm(0.1 μm) 的任何尝试通常导致形成大量粗糙的颗粒团块。

[0046] 稀释水、额外量的表面活性剂, 和在中和之后的温度变化不影响粒度, 但这些特征可影响乳液总的稳定性。

[0047] 根据本发明方法制备的乳液含有具有单峰粒度分布的颗粒。粒度分布窄。当通过光散射粒度仪器测量时, 用体均粒径 (D_v) 与

数均粒径 (D_n) 之比定义的粒度分散度 (D_v/D_n) 典型地为 1.01 - 1.3。

[0048] 树脂组分优选由含有 30 - 100mol% 三官能的 T 硅氧烷单元 $\text{RSiO}_{3/2}$ 、0 - 70mol% 双官能的 D 单元 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 和 0 - 40mol% 单官能的 M 单元 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 的均聚物或共聚物组成, 其中 R 是具有 1 - 18 个碳原子的单价烃基, 或者具有 1 - 18 个碳原子的官能取代的烃基。

[0049] 发现根据本发明制备的乳液静置数月甚至数年时稳定。在一些情况下, 当确实发生沉降时, 这是由于树脂颗粒和水相之间显著的密度差导致的, 然而, 借助简单搅拌可再分散该乳液。还发现通过本发明方法制备的树脂保持稳定数月甚至数年。

[0050] 此处的树脂乳液可如制备时原样地使用、用水稀释, 或者用作处理材料表面以赋予各种性能 (例如防水性、抗污染性、脱模、非滑溜、光泽和保护性) 用配方中的添加剂。因此, 树脂乳液可用作织物、纸张、皮革、金属、陶瓷 (其中包括玻璃、塑料和建筑材料) 的处理剂。它们可用于个人护理应用、纺织品处理、家庭护理、机动车护理和用作涂层。另外, 树脂乳液可用作粘合剂、填料、改性热塑性聚合物或者改性材料的抗冲性的添加剂。

实施例

[0051] 列出下述实施例, 以更详细地阐述本发明。所有份数以重量计, 除非另有说明。使用获自 Pacific Scientific Instruments, Grants Pass, Oregon 的 NiComp™ 370 粒度仪, 测量实施例 1 - 4、11 - 19 和对比例 1 和 2 中的粒度。NiComp™ 370 粒度仪不能计算粒度分散度 (D_v/D_n)。使用获自 Microtrac, Inc., North Largo, Florida 的 Microtrac Nanotrac 150 粒度分析仪, 以体积模式测量实施例 5 - 10 和 20 - 22 中的粒度。在从乳液中凝结树脂聚合物之后, 使用凝胶渗透色谱法, 测量树脂的分子量, 除非另有说明。

实施例 1 - 10 阴离子丙基 (Pr) T 树脂乳液

[0052] 使用下述工序制备平均粒度范围为 50 - 500nm (0.05 - 0.5 μm) 的阴离子丙基 T 树脂乳液。表 1 中示出了平均粒度、各成分的含量和硅烷单体的供料速率。对于结合的所有成分来说, 所有批料的大

小为 350g。向 500ml 三颈圆底烧瓶内添加起始量的水, Brij 35L 非离子表面活性剂(以在水中含有 72wt%活性表面活性剂的溶液形式), 和十二烷基苯磺酸(DBSA)。该烧瓶配有带 Teflon®桨叶搅拌器的玻璃棒、回流冷凝器、Dean Stark 分水器以供收集醇(甲醇)、加热套和连接到控温器上的热电偶。在加热到 90℃的同时, 在 200RPM 下搅拌烧瓶的内容物。用绝缘垫子或者箔覆盖烧瓶和醇的路径, 以辅助蒸馏醇。当温度稳定在 90℃下时, 在一段时间内, 在恒定的速率下, 将丙基三甲氧基硅烷(实施例 1-9)和丙基三乙氧基硅烷(实施例 10)供料到烧瓶内。在硅烷单体的供料过程中, 收集醇并从分水器中排放。在蒸馏醇的同时, 温度下降 1-2℃。

[0053]在硅烷单体的供料之后, 使反应继续约另一小时, 直到温度增加到 90℃, 或者醇的收集已减慢了丙基三甲氧基硅烷的速率。以醇/水混合物形式除去硅烷单体水解产生的一些或者所有的醇。用三乙醇胺(TEA)的水溶液中和反应混合物。冷却烧瓶的内容物到室温, 同时添加稀释水。所得树脂乳液为乳白色且具有单峰粒度分布。最终乳液含有约 20-23% PrSiO_{3/2} 液体树脂。该乳液在烧瓶上没有留下或者仅仅留下痕量沉积物, 且在 3000RPM 下离心 30 分钟之后没有显示出沉降或者乳油化。在环境条件下储存 2 年之后, 该乳液没有显示出相分离或者絮凝的迹象。

[0054]在 50℃下老化乳液 1 个月时, 平均粒度在分布方面没有显示出显著的变化, 且平均粒度通常保持在新鲜乳液平均粒度的约 10% 以内。随着时间流逝, 乳液内的树脂通常也是稳定的。与新鲜乳液的重均分子量相比, 在热老化乳液之后, 树脂的重均分子量改变小于 20%, 通常小于约 10%,

实施例 11-20 阳离子丙基 T 树脂乳液

[0055]根据下述工序制备平均粒度范围为 50-500nm(0.05-0.5 μm)的阳离子丙基 T 树脂乳液。表 2 中示出了平均粒度、各成分的含
量、硅烷单体的供料速率和反应温度。对于结合的所有成分来说, 所有批料的大小为约 350g。向 500ml 三颈圆底烧瓶内添加起始量的水,

Trycol 5953 非离子表面活性剂（以在水中 90wt%活性表面活性剂的溶液形式），Arquad T27W 阳离子表面活性剂（以在水中含有 27wt%活性表面活性剂的溶液形式），和含有 50wt%氢氧化钠的水溶液。该烧瓶配有带 Teflon®桨叶搅拌器的玻璃棒、回流冷凝器、Dean Stark 分水器以供收集醇、加热套和连接到控温器上的热电偶。在加热到高温的同时，在 200RPM 下搅拌烧瓶的内容物。用绝缘垫子或者箔覆盖烧瓶和醇的路径，以辅助蒸馏醇。当温度稳定时，在一段时间内，将丙基三甲氧基硅烷供料到烧瓶内。在硅烷单体的供料过程中，收集醇并从分水器中排放。在蒸馏醇的同时，温度下降 1 - 2℃。

[0056]在硅烷单体的供料之后，使反应继续 1 - 1.5 小时，直到温度增加，或者醇的收集速率减慢。以醇/水混合物形式除去硅烷单体水解产生的一些或者所有的醇。用含有 10wt%乙酸的水溶液中和反应。冷却烧瓶的内容物到室温，同时添加稀释水。所得乳液为乳白色且具有单峰粒度分布。最终乳液含有约 20 - 23 % PrSiO_{3/2} 固体树脂。在环境条件下储存 2 年之后，该乳液没有显示出相分离迹象。

实施例 21 和 22 阳离子苯基 (Ph) T 树脂乳液

[0057]根据实施例 11 - 20 制备平均粒度范围为 100 - 1000nm (0.1-1 μm) 的阳离子苯基 T 树脂乳液，所不同的是 (i) 将苯基三甲氧基硅烷用作单体，而不是丙基三甲氧基硅烷；(ii) 将 Tergitol TMN-6（以在水中含有 90wt%活性表面活性剂的溶液形式），并结合 Tergitol 15-S-40（以在水中含有 70wt%活性表面活性剂的溶液形式），用作非离子表面活性剂，而不是 Trycol 5953；和 (iii) Arquad 16-29W（以在水中含有 29wt%的活性表面活性剂的溶液形式）用作阳离子表面活性剂，而不是 Arquad T27 W。表 3 中示出了平均粒度、在该工序中所使用的各成分的含量、硅烷单体的供料速率和反应温度。对于结合的所有成分来说，所有批料的大小为约 350g。在 250RPM 下搅拌反应。在实施例 22 中，在单体供料完成之后添加初始的非离子表面活性剂，这与最初添加相反。

[0058]在这两个实施例中，在中和之后添加额外的非离子表面活

性剂和水。实施例 21 和 22 均产生具有单峰粒度分布的奶白色乳液，和每一乳液含有约 23% $\text{PhSiO}_{3/2}$ 的固体树脂。实施例 21 中的乳液当静置时随着时间流逝沉降，这是由于粒度大且苯基树脂和水之间的密度差相对大所致。然而，一旦摇动可再分散该乳液。在环境条件下储存 2 年之后测量时，粒度和树脂的分子量没有显示出显著的变化。实施例 22 中的乳液在环境温度下储存 2 年之后具有仅仅痕量的沉降物。

实施例 23 阳离子苯基 - 丙基 T 共聚物树脂乳液

[0059] 根据下述工序制备阳离子 $\text{T}^{\text{Ph}}\text{T}^{\text{Pr}}$ 共聚物树脂乳液。向 500ml 三颈圆底烧瓶中添加 137.7g (38.5 份) 水、4.75g (1.33 份) Tergitol TMN-6 非离子表面活性剂 (以在水中含有 90wt% 活性表面活性剂的溶液形式)、8.62g (2.41 份) Arquad 16-29W 阳离子表面活性剂 (以在水中含有 29wt% 活性表面活性剂的溶液形式)，和 0.83g (0.23 份) 氢氧化钠 (为 10wt% 的水溶液形式)。该烧瓶配有带 Teflon® 桨叶搅拌器的玻璃棒、回流冷凝器、加热套和连接到控温器上的热电偶。在加热到 50℃ 的同时，在 250RPM 下搅拌烧瓶的内容物。当温度稳定在 50℃ 下时，在 150 分钟内，将由 77.66g (21.7 份) 苯基三甲氧基硅烷、26.0g (7.26 份) 丙基三甲氧基硅烷和 4.38g (1.22 份) 封端组分六甲基二硅氧烷组成的混合物供料到烧瓶内含有表面活性剂的碱性水溶液中。

[0060] 在硅烷单体和硅氧烷供料完成之后，使反应混合物继续反应额外 10 分钟，然后用 1.23g (0.34 份) 含有 10wt% 乙酸的水溶液中和。冷却烧瓶的内容物到室温，同时添加额外 93.0g (26.0 份) 水和 3.50g (0.98 份) Tergitol 15-S-40 非离子表面活性剂 (以在水中含有 70wt% 活性表面活性剂的水溶液形式)。产生醇，但不蒸馏，并保留在最终产物内。所得乳液为发蓝的乳白色，它具有单峰粒度分布，这采用 Microtrac Nanotrac 150 粒度分析仪来测量，且树脂颗粒的中位直径为 69nm (0.069 μm)。粒度分散度 (D_v/D_n) 为 1.18。乳液含有约 20wt% 三甲基甲硅烷氧基封端的苯基 - 丙基倍半硅氧烷共聚物固体树脂。在密闭但非气密的小瓶内，在 50℃ 下对该乳液样品进行热老化 2 个月。

样品保持其起始的外观，所不同的是因水蒸发导致一些增稠。粒度和树脂分子量均基本上保持不变。

实施例 24-26 阳离子 1,2-二醇官能的甲基 DT 共聚物树脂乳液

[0061]重复实施例 23，所不同的是单体由甲基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷的混合物组成，且产物是环氧/二醇官能的甲基 DT 共聚物树脂乳液，其含有平均粒度范围为 20-100nm (0.02-0.1 μ m) 的树脂颗粒。乳液为蓝白色且具有单峰粒度分布。表 4 含有所使用的各成分的用量、反应条件和平均粒度。

实施例 27 非离子甲基 T 树脂乳液

[0062]根据下述工序，使用非离子表面活性剂，制备甲基 T 树脂乳液。向 500ml 三颈圆底烧瓶中添加 208g (59.5 份) 水、5.61g (1.6 份) Tergitol TMN-6 非离子表面活性剂 (以在水中含有 90wt% 活性表面活性剂的水溶液形式)，17.7g (5.0 份) Tergitol 15-S-40 非离子表面活性剂 (以在水中含有 70wt% 活性表面活性剂的溶液形式)，和 3.50g (1.0 份) 含有 10wt% 氢氧化钠的水溶液。该烧瓶配有带 Teflon® 桨叶搅拌器的玻璃棒、回流冷凝器、Dean Starke 分水器以供收集醇、加热套和连接到控温器上的热电偶。在加热到 90℃ 的同时，在 250RPM 下搅拌烧瓶的内容物。用绝缘垫子覆盖烧瓶和醇的路径，以辅助蒸馏醇。

[0063]当温度稳定在 90℃ 下时，在 95 分钟内供料 109.7g (31.4 份) 甲基三甲氧基硅烷到烧瓶内。在硅烷单体供料的过程中，生成醇，收集并从分水器中排放。在醇蒸馏的同时，温度降低 1-2℃。在硅烷单体的供料完成之后，使反应继续另外 85 分钟，在此期间温度返回到 90℃。除去总计 111g 醇/水混合物。用 5.25g (1.5 份) 含有 10wt% 乙酸的水溶液中和该反应。然后冷却反应到室温。所得树脂乳液为乳白色，且具有单峰粒度分布。乳液内树脂颗粒的平均直径为 85nm (0.085 μ m)。该乳液含有约 23wt% $\text{MeSiO}_{3/2}$ 固体树脂。

实施例 28 在工艺的开始，乳液聚合制备掺有硅氧烷聚醚的硅氧烷树脂乳液

[0064]通过乳液聚合制备含有作为硅氧烷的液体丙基倍半硅氧烷的水包硅氧烷乳液。根据该工序，向 500ml 圆底烧瓶中添加 232.61g 去离子水、3.81g 十二烷基苯磺酸和 6.0g 硅氧烷聚醚 C。在 90℃ 下加热的同时，在 250RPM 下搅拌烧瓶内容物。在表面活性剂分散之后，在 90 分钟的时间间隔内并在恒定速率下，将 105g 丙基三乙氧基硅烷单体供料到混合物中。逐渐形成白色乳液。反应维持在 90℃ 下，并在 250RPM 下搅拌 2.5 小时的时间段(从单体供料开始时起测量)。使用 3.13g 在水中具有 85% 活性内容物的三乙醇胺溶液，中和反应混合物。冷却该内容物到室温。基于乳液的总重量，最终的乳液(其后称为乳液 VI)含有约 19% 乙醇，所述乙醇作为丙基三乙氧基水解的副产物而生成。乳液 VI 为乳白色且平均粒度为 344nm 且具有单峰粒度分布。在环境条件下，肉眼可见该乳液保持相同达大于一个月。在 2000RPM 下离心乳液样品 30 分钟，且没有显示出分离的迹象。当用异丙醇稀释时，乳液 VI 具有优良的稳定性，这通过下述来证实。向 1g 乳液 VI 中添加 4g 异丙醇并混合。在 2000RPM 下离心组合物 30 分钟，没有显示出分离的迹象；它具有透明的外观且保持稳定数天。

对比例 1 - 在没有非离子表面活性剂的情况下制备的阴离子丙基 T 树脂乳液

[0065]重复实施例 1，所不同的是省去 Brij 35L 非离子表面活性剂，且通过添加稀释水来弥补重量平衡，如表 1 所示。这一工序产生薄且黄白色的乳液，注意到在烧瓶壁上存在一些累积物。粒度为三峰分布，其中在 11nm(0.011 μ m) (98.2 体积%)，58nm(0.058 μ m) (1.6 体积%)，和 340nm(0.34 μ m) (0.2 体积%) 下具有峰值。

对比例 2 - 在没有非离子表面活性剂的情况下制备的阳离子丙基 T 树脂乳液

[0066]重复实施例 5，所不同的是省去 Trycol 5953 非离子表面活性剂，如表 2 所示。这一工序产生具有双峰分布的乳液，其中在 58.7nm(0.0587 μ m) (94.2 体积%) 和 180.9(0.1809 μ m) (5.8 体积%) 下具有峰值。

[0067]在下表 1-4 中列出了前述数据。在表 1 中,应当注意,在实施例 10 中,使用丙基三乙氧基硅烷,而不是丙基三甲氧基硅烷。此外,在表 1 中,在实施例 6-10 中的 TEA 的浓度为 85%,而不是 50%。在表 2 中,应当注意,在实施例 20 中,表面活性剂 Tergitol TMN-6 和 Ammonyx Cetac-30 分别替代表面活性剂 Trycol 5953 和 Arquat T27W。在表中使用缩写 NM,以显示没有测量的数值。

表 1-阴离子丙基 T 树脂乳液

实施例 用量份	实 施 例 1	实 施 例 2	实 施 例 3	实 施 例 4	实 施 例 5	实 施 例 6	实 施 例 7	实 施 例 8	实 施 例 9	实 施 例 10	对 比 例 1
初始水	39.3	66.0	66.0	66.8	66.1	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5	66.0
Brij 35L	1.7	1.7	1.1	0.87	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	0
DBSA	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
丙基三甲氧基硅 烷	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.2	30.1
供料时间(分钟)	90	89	92	97	45	30	60	90	120	90	83
TEA (50%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	1.0
稀释水	26.8	0	0.63	0	0	0	0	0	0	0	1.7
新鲜乳液的平均 粒度(nm)	279	132	98	79	159	154	141	122	98.7	217	三峰
D_v/D_0	NM	NM	NM	NM	1.05	1.27	1.21	1.17	1.23	1.20	NM
热老化乳液的平 均粒度(nm)	NM	NM	NM	NM	NM	160	123	121	134	NM	NM
热老化乳液的 D_v/D_0	NM	NM	NM	NM	NM	1.33	1.25	1.16	1.48	NM	NM
新鲜乳液的树脂 分子量(M_w/M_n)	NM	NM	NM	NM	NM	8740 /2430	8810 /2350	9260/ 2460	8440/ 2340	NM	NM
热老化乳液的树 脂分子量(M_w/M_n)	NM	NM	NM	NM	NM	9910/ 2480	8670/ 2430	11200 /2490	8830/ 2370	NM	NM

表 2 - 阳离子丙基 T 树脂乳液

实施例 用量份	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14	实施 例 15	实施 例 16	实施 例 17	实施 例 18	实施 例 19	实施 例 20	对比 例 2
初始水	48.9	39.3	39.3	39.3	39.3	30.6	39.3	39.3	39.3	39.3	39.3
Trycol 5953	1.2	0.94	1.2	1.5	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.36*	0
Arquad T27W	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	1.8	1.3	2.9	2.4*	2.9
NaOH (50%)	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.18	0.17
丙基三甲氧基 硅烷	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1	30.1
反应温度(℃)	90	90	90	90	85	90	90	90	95	90	90
供料时间 (分钟)	45	37	43	37	50	43	39	40	39	70	39
HOAc (10%)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
平均粒度 (nm)	88	100	119	124	124	148	170	216	353	101	双峰
D_v/D_n	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	NM	1.08	NM

表 3 - 阳离子苯基 T 树脂乳液

实施例, 用量份	实施例 21	实施例 22
初始水	39.2	42.7
Tergitol TMN-6	1.4	0
Tergitol 15-S-40 (70wt% 活性成分)	0.9	0
Arquad 16-29W	2.4	6.8
NaOH (50% 溶液)	0.09	0.10
苯基三甲氧基硅烷	29.9	30.1
供料时间	120 分钟	80 分钟
Tergitol TMN-6	0	0.24
Tergitol 15-S-40 (70% 活性成分)	0	1.37
反应温度(℃)	90	90
总的反应时间	150 分钟	160 分钟
HOAc (10% 溶液)	0.7	0.6
稀释水	24.9	17.0
额外的 Tergitol 15-S-40 (70%)	0.5	1.0
中位粒度 (新鲜乳液)	662nm	114nm
D_v/D_n (新鲜乳液)	2.62	1.07
储存 2 年之后的粒度	703nm	98.3nm
D_v/D_n (2 年的旧乳液)	1.19	1.22
树脂分子量 (M_w/M_n)	$5.25 \times 10^3 / 2.13 \times 10^3$	$4.78 \times 10^3 / 1.81 \times 10^3$
储存 2 年之后树脂的 MW (M_w/M_n)	$5.36 \times 10^3 / 2.02 \times 10^3$	没有测量

表 4 阳离子 1,2-二醇官能的甲基 DT 共聚物树脂乳液

实施例, 用量份	实施例 24	实施例 25	实施例 26
初始水	48.2	48.3	48.3
Tergitol TMN-6	1.90	1.89	1.89
Arquad 16-29W	2.41	2.40	2.41
NaOH(10%溶液)	0.45	0.20	0.10
甲基三甲氧基硅烷	22.0	22.0	22.0
环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷	6.07	6.04	5.99
二甲基二甲氧基硅烷	3.56	3.56	3.57
六甲基二硅氧烷	2.01	2.01	2.00
供料时间(分钟)	140	140	150
反应温度(°C)	50	50	50
总的反应时间(分钟)	180	150	155
HOAc(10%)	0.66	0.30	0.15
稀释水(pts)	11.7	12.3	12.6
额外的 Tergitol 15-S-40(70%)	1.00	1.00	1.00
中位粒度(nm)	47	64	70

[0068]可在没有脱离本发明的基本精神的情况下, 对本发明所述的化合物、组合物和方法进行其它改变。此处具体地描述的本发明的实施方案仅仅是例举且不打算限制本发明的范围, 本发明的范围在所附权利要求书中被定义。