

[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 01822897.6

[51] Int. Cl.

C08F 2/24 (2006.01)

C08F 2/26 (2006.01)

C08F 2/28 (2006.01)

B01F 17/18 (2006.01)

B01F 17/42 (2006.01)

C07C 211/62 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1330672C

[51] Int. Cl. (续)

C08K 5/06 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

[22] 申请日 2001.12.25 [21] 申请号 01822897.6

[30] 优先权

[32] 2000.12.28 [33] JP [31] 402461/00

[86] 国际申请 PCT/JP2001/011388 2001.12.25

[87] 国际公布 WO2002/057320 日 2002.7.25

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.27

[73] 专利权人 株式会社 ADEKA

地址 日本东京都

[72] 发明人 乡田哲也 小林和史 小宫薰
都筑政秀 水足岳明 别府耕次

[56] 参考文献

JP8-12619A 1996.1.16

CN1266425A 2000.9.15

审查员 迟韶华

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 贾静环 宋 莉

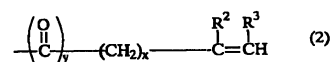
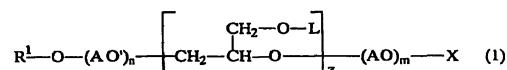
权利要求书 2 页 说明书 32 页

[54] 发明名称

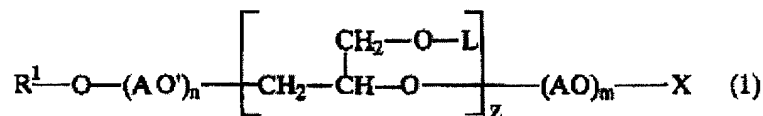
表面活性剂

[57] 摘要

本发明公开了由下式(1)所示的表面活性剂,其中 R^1 表示支链脂族烃基、脂族仲烃基或支链脂族酰基, AO 和 AO'各自独立地表示 2-4 碳原子的氧亚烷基, L 表示由下式(2)所示的基团, z 表示数字 1-10, X 表示氢原子或离子型亲水基团, m 表示数字 0-1,000 并且 n 表示数字 0-1,000; (2) 其中 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子或甲基, x 表示数字 0-12 并且 y 表示数字 0 或 1。这种表面活性剂中不含被认为对环境具有明显影响的任何苯基醚基团,如壬基苯基,并且具有与含一种或多种苯基醚基团的活性表面活性剂不相上下的性能。本发明还公开了乳液聚合用乳化剂、悬浮聚合用分散剂和树脂改性剂,它们全部都含有本发明的表面活性剂。



1. 由下式(1)所示的表面活性剂:



其中 R^1 表示支链脂族烃基或支链脂族酰基, 其具有 8-36 碳原子并且含有至少 3 个甲基, AO 和 AO' 各自独立地表示 2-4 个碳原子的氧化烯基, L 表示由下式(2)所示的基团, z 表示数字 1-10, X 表示氢原子或离子型亲水基团, m 表示数字 0-1,000 并且 n 表示数字 0-1,000;



其中 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子或甲基, x 表示数字 0-12 并且 y 表示数字 0 或 1。

2. 权利要求 1 的表面活性剂, 其中在式(1)中, X 表示阴离子型亲水基团。

3. 权利要求 2 的表面活性剂, 其中在式(1)中, X 是由 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{R}^4-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{R}^5-\text{COOM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{MH}$ 或 $-\text{CO}-\text{R}^6-\text{COOM}$ 所示的阴离子型亲水基团, 其中 M 表示氢原子、碱金属原子、碱土金属原子或铵离子, 前提条件是, M 是碱土金属时, M 的数值是 1/2, R^4 和 R^5 各自独立地表示亚烷基并且 R^6 表示通过除去二元酸或其酸酐中的羧基而获得的残基。

4. 权利要求 1 的表面活性剂, 其中在式(1)中, X 是阳离子型亲水基团。

5. 权利要求 4 的表面活性剂, 其中在式(1)中, X 是由 $-\text{R}^7-\text{NR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}\cdot\text{Y}$ 或 $-\text{Z}-\text{NR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}-\text{Y}$ 表示的阳离子型亲水基团, 其中 R^7 表示亚烷基, R^8 至 R^{10} 各自独立地表示 1-4 碳原子的烷基、2-4 碳原子的羟烷基或苄基, Y 表示卤原子或甲基硫酸基团并且 Z 表示由 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2-$ 所示的基团。

6. 权利要求 1-5 任一项的表面活性剂, 其中在式(1)中, z 是 1-8 的数。

7. 含有权利要求 1-6 任一项所述表面活性剂的乳液聚合用乳化剂。

8. 含有权利要求 1-6 任一项所述表面活性剂的悬浮聚合用分散剂。
9. 含有权利要求 1-6 任一项所述表面活性剂的树脂改性剂。

表面活性剂

技术领域

本发明涉及活性表面活性剂，其含有支链脂族烃基、脂族仲烃基或支链脂族酰基，本发明还涉及它们的具体应用。

背景技术

表面活性剂具有多种功能，如乳化、分散、清洁、润湿和发泡。通过使用这些不同功能，多年来它们在很多涉及纤维的领域中都得到利用，所说的领域包括纸张、橡胶、塑料、金属、油漆、颜料、土木工程和建筑。特别是在近些年，表面活性剂的使用向高性能的商品发展的趋势越来越明显。为跟上这种趋势，应当关注与这些表面活性剂相关的缺陷。

例如，在诸如油漆、印刷油墨和粘合剂的产品中都含有表面活性剂，因为当生产时或者从产品稳定化和操作方便性的角度考虑，它们被认为是不可缺少的。然而，当在工作中，如在涂布、印刷、粘合或结合中实际使用这种含表面活性剂的产品时，表面活性剂从基本原理上讲是不必要的，并且在很多时候，反而降低了性能，如涂层、印刷表面、粘合剂膜等等的防水性和耐油性。

已知乳液聚合生产聚合物时使用的乳液聚合用乳化剂不仅参与引发聚合的反应和形成聚合物的反应，而且还影响所得乳液的机械稳定性、化学稳定性、冷冻稳定性、储藏稳定性等等。此外，还已知它们对乳液的物理性能产生显著作用，例如颗粒粒度、粘度和发泡潜在性，并且当形成膜时，还影响膜的物理性能，如防水性、耐(气)候性、粘合性和抗热性。作为这种乳液聚合的问题，需要指出的是乳液聚合的乳液由于其中含有乳化剂而高度发泡，并且膜的物理性能，如粘合性、防水性、耐候性和抗热性，被降低。在通过悬浮聚合生产的聚合物中，也已经指出悬浮聚合用分散剂会导致同样的问题。

这些问题可以归于在聚合物中仍保留有游离形式的表面活性剂。作为降低这种游离表面活性剂含量的一种方法，人们开发了一种在聚合或者模

制或其它成形过程中与聚合物反应并且不以游离形式保留在聚合物中的表面活性剂，即所谓的活性表面活性剂，也可以称作“可聚合的表面活性剂”。

关于活性表面活性剂，人们已提出很多结构。关注它们的疏水基团，例如 JP 49-46291B 中公开的含烃基的磺基琥珀酸酯；JP 62-100502A、JP 63-23725A、JP4-50202A 和 JP 4-50204A 中公开的含烯丙基或丙烯基的、烃基取代苯酚的烷氧基化物；JP 62-104802A 中公开的含烃基或酰基的甘油衍生物的烷氧基化物；JP 62-11534A 中公开的甲醛交联的(取代)苯酚衍生物；以及作为疏水基团的 JP 63-319035A 和 JP 4-50204A 中公开的得自 α -烯烃氧化物的烷基。顺便说一下，上述常规文献中使用的术语“烃或烃基”包括烷基、链烯基、芳基等等。

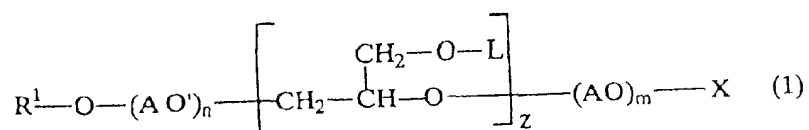
在这些活性表面活性剂中，据发现含有一个或多个苯基醚基团作为疏水基团的表面活性剂因为它们杰出的性能如乳化性、分散性和聚合稳定性而具有广泛的实用性。

然而，近年来，出现了对壬基苯酚能够对有机体产生不良的激素效果从而破坏内分泌系统这种潜在问题的关注，也就是说，出现了所谓的内分泌问题，从而人们的研究也步入努力提供这种含有一个或多个苯基醚基团的活性表面活性剂的替代物。然而，含有一个或多个除苯基醚基团以外的其它疏水基团，例如通过所说的烷基、链烯基等的活性表面活性剂，它们的性能比含有一个或多个苯基醚基团的活性表面活性剂差。

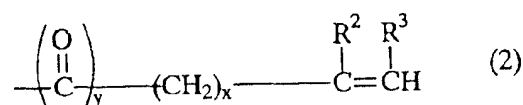
因此，本发明的目的是解决上述常规的问题，并且提供一种不含被认为对环境有影响的任何苯基醚基团(如壬基苯基)并且其性能与含一个或多个苯基醚基团的活性表面活性剂不相上下的表面活性剂。

发明公开

因此，本发明进行了深入的研究，结果发现含有支链脂族烃基或支链脂族酰基作为疏水基团的活性表面活性剂，具有与含有一个或多个(取代)苯基醚基团的表面活性剂不相上下的性能，此外基本上不会对环境产生有害影响，由此完成了本发明。具体说，本发明提供一种由下式(1)所示的表面活性剂：



其中 R^1 表示支链脂族烃基、脂族仲烃基或支链脂族酰基, AO 和 AO' 各自独立地表示 2-4 碳原子的氧亚烷基(oxyalkylene), L 表示由下式(2)所示的基团, z 表示数字 1-10, X 表示氢原子或离子型亲水基团, m 表示数字 0-1,000 并且 n 表示数字 0-1,000。



其中 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子或甲基, x 表示数字 0-12 并且 y 表示数字 0-1。

本发明还提供一种用于乳液聚合的乳化剂、用于悬浮聚合的分散剂和树脂改性剂, 所有这些都含有由式(1)所示的表面活性剂。

发明的最好实施方式

接下来, 以一些实施方案为基础, 详细描述本发明。

在式(1)中, R^1 表示支链脂族烃基、脂族仲烃基或支链脂族酰基。支链脂族烃基或脂族仲烃基是其相应的支链脂族醇或脂族仲醇的残基。

这种支链脂族醇的实例可以包括异丁醇、叔丁醇、异戊醇、新戊醇、叔戊醇、异己醇、2-甲基戊醇、异庚醇、异辛醇、2-乙基己醇、异壬醇、3,4,4-三甲基己醇、异癸醇、2-丙基庚醇、异十一烷醇、异十二烷醇、2-丁基辛醇、异十三烷醇、异十四烷醇、异肉豆蔻醇、2-戊基壬醇、异十五烷醇、异十六烷醇、异棕榈醇、2-己基癸醇(henxyldecanol)、异十七烷醇、异十八烷醇、异硬脂醇、2-庚基十一烷醇、异十九烷醇、异二十烷醇、2-辛基十二烷醇、2-壬基十三烷醇、2-癸基十四烷醇、2-十一烷基十五烷醇、2-十二烷基十六烷醇、2-十三烷基十七烷醇、2-十四烷基十八烷醇、2-十五烷基十九烷醇、2-十六烷基二十烷醇、1,1-二甲基-2-丙烯醇、3-甲基-3-丁烯醇、3-甲基-2-丁烯醇、异己烯醇、异庚烯醇、异辛烯醇、异壬烯醇、异癸烯醇、异十一烯醇、异十二烯醇、异十三烯醇、异十四烯醇、异十五烯醇、异十六烯醇、异十七烯醇、异十八烯醇、异油醇、异十九烯醇和异二十烯醇(isoeicosenol)。

脂族仲醇的实例可以包括异丙醇、2-丁醇、2-辛醇、仲癸醇、仲十一烷

醇、仲十二烷醇、仲十三烷醇、异十三烷醇、仲十四烷醇、仲十五烷醇、仲十六烷醇、仲十七烷醇和仲十八烷醇。

另一方面，支链脂族酰基是其相应的支链脂肪酸的残基。支链脂族酰基的实例可以包括异丁酸、异戊酸、新戊酸、异己酸、2-甲基戊酸、新己酸、异庚酸、新庚酸、异辛酸、2-乙基己酸、2-乙基己酸、新辛酸、异壬酸、3,4,4-三甲基己酸、辛壬酸、异癸酸、2-丙基庚酸、新癸酸、异十一烷酸、异十二烷酸、2-丁基辛酸、异十三烷酸、异十四烷酸、异肉豆蔻酸、2-戊基壬酸、异十五烷酸、异十六烷酸、异棕榈酸、2-己基癸酸、异十七烷酸、异十八烷酸、异硬脂酸、2-庚基十一烷酸、异十九烷酸、异二十烷酸、2-辛基十二烷酸、2-壬基十三烷酸、2-癸基十四烷酸、2-十一烷基十五烷酸、2-十二烷基十六烷酸、2-十三烷基十七烷酸、2-十四烷基十八烷酸、2-十五烷基十九烷酸、2-十六烷基二十烷酸和异油酸。

在这些支链脂族烃基、脂族仲烃基和脂族酰基中，优选具有 8-36 碳原子的基团，首选具有 10-28 碳原子。此外，优选具有很多支链的基团，因为表面活性剂的乳化性、分散性、聚合稳定性等随支链的数量而改进。特别是，优选每分子中具有 3 个或更多个甲基的基团。具有如此多支链的烃基或酰基可以包括，各自是以很多结构异构体的混合物的形式的烃基或酰基，如市售的异十三烷醇。在各自是这种烃基或酰基的情形中，分子中的甲基的数量可以通过光谱化学分析法，如 $^1\text{H-NMR}$ 来测定。

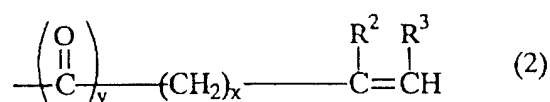
在式(1)中， $(\text{AO})_m$ 和 $(\text{AO}')_n$ 部分可以各自地通过 2-4 碳原子的氧化烯基或环氧烷基 (alkyleneoxide) 如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或四氢化呋喃(1,4-环氧丁烷)的加成聚合或类似方式来获得。当 $(\text{AO})_m$ 和 $(\text{AO}')_n$ 各自通过氧化烯基的加成聚合形成时， $(\text{AO})_m$ 和 $(\text{AO}')_n$ 各自地由所加的氧化烯基来决定。对氧化烯基的聚合方式不作任何限制，所以聚合可以是氧化烯基的均聚、两种或多种氧化氧化物的无规共聚、嵌段共聚、无规/嵌段共聚等等。聚合度 m 是 0-1,000 范围内的数并且当 X 是氢原子时，可以优选是 1-200，更优选 3-100，更优选 10-50。当 X 是离子型亲水基团时，聚合度可以优选是 1-200，更优选 2-100，更优选 2-50。

作为 AO，首选是氧化乙烯基(oxyethylene)。当 AO 是由两种或更多种类型的基团形成的时，一种类型的基团可以优选是氧化乙烯基，并且 $(\text{AO})_m$ 部分可以是优选含有 50-100 mole%、更优选 60-100 mole% 氧化乙烯基团的

聚氧化烯基链。

另一方面，当 R^1 是脂族仲烷基时，从其原料的可利用性方面考虑， AO' 可以优选是氧化乙烯基。当 R^1 是具有约 3-10 碳原子的支链脂族烷基、脂族仲烷基或支链脂族酰基时， AO' 可以优选是 3 或 4 碳原子的氧化烯基。聚合度 n 是 0-1,000 范围内的数，并且可以优选是 0-100，更优选 0-50，更优选 0-30。特别是当 R^1 是具有约 3-10 碳原子的支链脂族烷基、脂族仲烷基或支链脂族酰基时，聚合度 n 可以优选是 2-30。式(1)所示表面活性剂的亲水性或疏水性可以通过数字 m 和 n 来调节。优选根据应用的目的来调节 m 和 n ，以达到合适的聚合度。

在式(1)中， L 表示下式(2)的基团。由式(2)所示的基团是本发明表面活性剂的反应活性基团。



其中 R^2 和 R^3 各自独立地表示氢原子或甲基， x 表示数字 0-12 并且 y 表示数字 0 或 1。

式(2)所示基团的示例性实例是链烯基，如乙烯基、1-丙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、2-丁烯基、3-丁烯基、4-戊烯基、3-甲基-3-丁烯基、5-己烯基、8-壬烯基和 10-十二碳烯基；以及不饱和酰基，丙烯酰基、甲基丙烯酰基、2-丁烯酰基、3-甲基-3-丁烯酰基和 2-十二碳烯酰基。其中，出于它们的原料的可利用性和反应性，优选烯丙基、甲代烯丙基、丙烯酰基和甲基丙烯酰基。此外，式(2)所示的基团可以与其它可自由基聚合的活性基团共聚(自由基聚合或离子聚合)。除此之外，还可以将它们与含有可聚合活性基团除外的其它基团的化合物反应，如含 Si-H 基团的有机聚硅氧烷。

在式(1)中， z 表示 1-10 的数字。取决于生产方法或类似方面，表面活性剂可以是呈具有不同 z 数的化合物的混合物形式。在这种混合物的情形中， z 表示的是平均数。数字 z 越接近于 1，本发明的表面活性剂在乳化性、分散性、聚合稳定性等方面越趋于得到改进。当重要性放在乳化性、分散性、聚合稳定性等方面时， z 优选是 1-8 的数字，更优选 1-5 的数字，并且首选 1-3 的数字。

当 z 是大于 1 的数字时，势必会使利用本发明表面活性剂的乳液聚合

或悬浮聚合可以得到防水性和机械强度得到改进的树脂。然而，数字 z 大于 10 时，将会导致降低乳液聚合或悬浮聚合中的聚合稳定性，并且例如导致更容易在聚合反应过程中发生附聚作用。因此，当重要性放在树脂的防水性和机械强度时， z 优选是大于 1 的数字。当本发明的表面活性剂是化合物的混合物时，数字 z 分别是 1 和 2 或更大， z 平均可以优选是 1.1-8。

式(1)中，X 表示氢原子或离子型亲水基团。离子型亲水基团的示例性实例是阴离子型亲水基团和阳离子型亲水基团。这些离子型亲水基团中的阴离子型亲水基团的实例可以包括 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{R}^4-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{R}^5-\text{COOM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{MH}$ 和 $-\text{CO}-\text{R}^6-\text{COOM}$ 。

在上述分别表示阴离子型亲水基团的式中，M 表示氢原子；碱金属原子，如锂、钠或钾；碱土金属原子，如镁或钙，前提条件是 M 的数是 1/2，因为碱土金属通常是二价的；或者是铵离子。铵离子的示例性实例是可来自氨的铵离子；可来自烷基胺如一甲胺和二丙胺的铵离子；以及可来自链烷醇胺如一乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺的铵离子。

R^4 和 R^5 各自独立地表示亚烷基，如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、五亚甲基或六亚甲基。其中，出于原料的可利用性，优选具有 1-4 碳原子的亚烷基，如亚甲基、亚乙基、亚丙基和亚丁基。

R^6 表示通过除去二元酸或其酸酐中的羧基而获得的残基。二元酸的实例可以包括草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸和十四烷二酸；饱和脂环二羧酸，如环戊二羧酸、六氢化邻苯二甲酸和甲基六氢化邻苯二甲酸；芳族二羧酸，如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、甲苯(tolylene)二羧酸和亚二甲苯基二羧酸；不饱和脂族二羧酸，如马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、中康酸；以及不饱和脂环二羧酸，如四氢化邻苯二甲酸、甲基四氢化邻苯二甲酸、纳迪克酸(nadic acid)(内亚甲基四氢化邻苯二甲酸)、甲基纳迪克酸、甲基丁烯基四氢化邻苯二甲酸和甲基戊烯基四氢化邻苯二甲酸。在生产阶段，它们可以是以酸酐的形式使用。

在这些阴离子型亲水基团中，优选由 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_3$ 和 $-\text{PO}_3\text{MH}$ 表示的基团。

X 也可以是阳离子型亲水基团，阳离子型亲水基团的示例性实例是由 $-\text{R}^7-\text{NR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}\cdot\text{Y}$ 或 $-\text{Z}-\text{NR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}\cdot\text{Y}$ 表示的基团。在表示阳离子型亲水基团的

这些式子中，Y 表示卤原子或甲基硫酸基团($-\text{CH}_3\text{SO}_4$)。卤原子的实例可以包括氯原子、溴原子和碘原子。另一方面， R^7 表示 1-4 碳原子的亚烷基。此 1-4 碳原子亚烷基的示例性实例是与上述例举阴离子型亲水基团 R^4 时所述基团类似的基团。

R^8 、 R^9 和 R^{10} 各自独立地表示 1-4 碳原子的烷基、2-4 碳原子的羟烷基或苄基。1-4 碳原子烷基的实例可以包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。另一方面，2-4 碳原子羟烷基的实例可以包括 2-羟基乙基、2-羟基丙基和 2-羟基丁基。此外，Z 是 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2-$ 所表示的基团。

关于式(1)所示表面活性剂的生产方法没有特别的限制。当 X 是氢原子时，例如，(a)表面活性剂可以通过向含有式(2)所示活性基团的缩水甘油醚或缩水甘油酯与支链脂族醇、脂族仲醇、支链脂肪酸等之间的反应产物中，按本领域已知的方式，添加 m 摩尔的氧化烯基来获得。作为另一种方式，(b)还可以通过将 m 摩尔的氧化烯基，按本领域已知的方式，反应到支链脂族醇或脂族仲醇的缩水甘油醚或支链脂肪酸的缩水甘油酯与含有式(2)所示活性基团的醇或羧酸之间的反应产物中来获得。为证实缩水甘油醚或缩水甘油酯与醇或羧酸之间反应的完成，可以测定 IR 吸收度或环氧当量(epoxy equivalent)来确定终点。在上述的生产方法(a)中，在含有式(2)所示活性基团的缩水甘油醚或缩水甘油酯与支链脂族醇、脂族仲醇、支链脂肪酸等之间的反应产物中，仍可能保留有未反应的支链脂族醇、脂族仲醇或支链脂肪酸。如果发现有这种情形，则可以添加氧化烯基，随后按需要除去这种未反应的醇或酸。

在上述的生产过程中，还可以按需要使用催化剂。对催化剂来说没有特别的限制，只要它是环氧化合物开环反应中常用的催化剂即可。示例性实例是叔胺、季铵盐、三氯化硼或其醚配合物、氯化铝、氧化钡、氢氧化钠和氢氧化钾。

添加氧化烯基时的反应条件没有特别的限制。通常来说，可以将反应温度和压力分别设定至室温至 150°C 和 0.01-1MPa，并且如果必要的话，可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、三氯化硼等作为催化剂。当 X 是离子型亲水基团时，将通过上述反应获得的化合物进一步进行反应，以便可以引入离子型亲水基团。

当转变成硫酸酯，以引入由表示离子型亲水基团的式中的 $-\text{SO}_3\text{M}$ 所示的阴离子亲水基团时，例如可以使用氨基磺酸、硫酸、硫酸酐、发烟硫酸、氯磺酸等作为阴离子型亲水化剂。当进行转化成硫酸酯的反应时，反应条件没有特别的限制，但通常来说反应可以在室温至 150°C 于环境压力或最多约 0.5MPa 的高压下进行大约 1-10 小时。

当引入表示离子型亲水基团的式中的 $-\text{R}^4-\text{SO}_3\text{M}$ 所示的阴离子亲水基团时，例如可以使用丙磺酸内酯、丁磺酸内酯等作为阴离子型亲水化剂。磺化时的反应条件没有特别的限制，但通常来说反应可以在室温至 100°C 于环境压力或最多约 0.5MPa 的高压下进行大约 1-10 小时。必要的话，可以使用诸如氢氧化钠或氢氧化钾的碱作为催化剂。此外，必要的话，可以使用溶剂。

当进行羧基化以引入表示离子型亲水基团的式中的 $-\text{R}^5-\text{COOM}$ 所示的阴离子亲水基团时，例如可以使用氯乙酸(R^5 : 甲基)、氯丙酸(R^5 : 乙基)或其盐作为阴离子亲水化剂，进行羧基化时的反应条件没有特别的限制，但通常来说羧基化反应可以在室温至 150°C 于环境压力或最多约 0.5MPa 的高压下进行大约 1-10 小时。必要的话，可以使用诸如氢氧化钠或氢氧化钾的碱作为催化剂。

当转化成磷酸酯以引入由表示离子型亲水基团的式中的 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 或 $-\text{PO}_3\text{MH}$ 所示的阴离子亲水基团时，例如可以使用五氧化二磷、多磷酸、正磷酸、磷酰氯等作为阴离子型亲水剂。当转化成磷酸酯时，获得的是混合物形式的单酯化合物和二酯化合物。可以将它们彼此分开。然而，如果它们的分离很困难，可以就此混合物的形式来使用它们。当进行转化成磷酸酯的反应时，反应条件没有特别的限制，但通常来说反应可以在室温至 150°C 于环境压力下进行大约 1-10 小时。

当转化成二元酸以引入由表示离子型亲水基团的式中的 $-\text{CO}-\text{R}^6-\text{COOM}$ 所示的阴离子亲水基团时，例如可以使用上述提及的二元酸或其酸酐作为阴离子型亲水剂。示例性实例时马来酸(R^6 : $\text{CH}=\text{CH}$)、邻苯二甲酸(R^6 : 苯基)及其盐或酸酐。当进行转化成二元酸的反应时，反应条件没有特别的限制，但通常来说反应可以在室温至 150°C 于环境压力下进行大约 1-10 小时。必要的话，可以使用诸如氢氧化钠或氢氧化钾的碱作为催化剂。

当进行阴离子亲水化处理时，可以用诸如氢氧化钠或氢氧化钾的碱、

氨、烷基胺或诸如一乙醇胺或二乙醇胺的链烷醇胺，进行后中和处理。

当引入表示离子型亲水基团的式中的 $-R^7-NR^8R^9R^{10}\cdot Y$ 所示的阳离子亲水基团时，可以通过首先用诸如亚硫酸氯、亚硫酸溴或光气的卤化剂，将其中X是氢原子的式(1)所示化合物的羟基卤化，然后反应叔胺化合物，来引入此阳离子型亲水基团。或者，可以将仲胺化合物反应代替叔胺化合物，接着与烷基氯、硫酸二甲脂等反应。卤化羟基时的反应条件没有特别的限制，但通常来说卤化反应可以在室温至100℃于环境压力或最多约0.5MPa的高压下进行大约1-10小时。胺化时的反应条件没有特别的限制，但通常来说胺化反应可以在室温至150℃于环境压力或最多约0.5MPa的高压下进行大约1-10小时。必要的话，可以使用诸如氢氧化钠或氢氧化钾的碱作为催化剂。

当引入表示离子型亲水基团的式中的 $-Z-NR^8R^9R^{10}\cdot Y$ 所示的阳离子亲水基团时，可以通过首先将表卤代醇(epihalohydrin)如表氯醇或表溴醇与其中X是氢原子的式(1)所示化合物反应，然后进一步反应叔胺化合物，来引入此阳离子型亲水基团。或者，可以将仲胺化合物反应代替叔胺化合物，接着与烷基卤化物、硫酸二甲脂等反应。对表氯醇反应时的反应条件没有特别的限制，但通常来说反应可以在室温至100℃于环境压力或最多约0.3MPa的高压下进行大约1-10小时。必要的话，可以使用碱催化剂，如氢氧化钠或氢氧化钾或酸催化剂，如硫酸、磷酸、氯化铁、氟化硼或氯化锡。胺化时的反应条件没有特别的限制，但通常来说胺化反应可以在室温至150℃于环境压力或最多约0.5MPa的高压下进行大约1-10小时。必要的话，可以使用诸如氢氧化钠或氢氧化钾的碱作为催化剂。

本发明的表面活性剂可以用于迄今使用含有一个或多个苯基醚基团的活性表面活性剂的应用中，具体说是用作乳液聚合中的乳化剂、悬浮聚合中的分散剂、树脂改性剂(用于改进拒水性、调节亲水性、改进抗静电性、改进防雾性、改进防水性、改进粘合性、改进可染色性、改进成膜性、改进耐候性、改进防结块性等)、纤维加工助剂、不滴溅剂(non-dripping)、防污整理剂等等。它们还可以用作可共聚的表面活性剂的原料(例如，JP 10-120712A 等中公开的)和用于表面活性剂改性的有机聚硅氧烷的原料(例如，JP 6-65379A 等中公开的)。

当使用本发明的任何一种表面活性剂作为乳液聚合用的乳化剂时，它

可以按乳液聚合中常规已知乳化剂所普通使用的比例范围内的任何合意比例来使用。然而，通常可以优选以原料单体或多种单体计 0.1-20wt% 的比例使用，更优选以 0.2-10wt% 的比例。此外，本发明的乳液聚合用乳化剂可以与另一种活性或非活性的乳化剂联合使用。尽管对需要进行乳液聚合处理的单体没有特别的限制，但本发明的乳液聚合用乳化剂可以优选用于丙烯酸酯乳液、苯乙烯乳液、乙酸乙烯酯乳液、SBR(苯乙烯/丁二烯)乳液、ABS(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)乳液、BR(丁二烯)乳液、IR(异戊二烯)乳液、NBR(丙烯腈/丁二烯)乳液等等。

丙烯酸乳液中的可(共)聚合单体除单独的(甲基)丙烯酸(丙烯酸酯)之外，还可以包括(甲基)丙烯酸(丙烯酸酯)/苯乙烯、(甲基)丙烯酸(丙烯酸酯)/乙酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸(丙烯酸酯)/丙烯腈、(甲基)丙烯酸(丙烯酸酯)/丁二烯、(甲基)丙烯酸(丙烯酸酯)/偏二氯乙烯、(甲基)丙烯酸(丙烯酸酯)/烯丙胺、(甲基)丙烯酸(丙烯酸酯)/乙烯基吡啶、(甲基)丙烯酸(丙烯酸酯)/醇酰胺、(甲基)丙烯酸(丙烯酸酯)/N,N-二甲基氨基乙基酯和(甲基)丙烯酸(丙烯酸酯)/N,N-二乙基氨基乙基乙烯基醚。

苯乙烯乳液中的可(共)聚合单体，除单独的苯乙烯外，还可以包括苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/富马腈、苯乙烯/马来腈、苯乙烯/氰基丙烯酸酯、苯乙烯/乙酸苯基乙烯酯、苯乙烯/氯甲基苯乙烯、苯乙烯/二氯苯乙烯、苯乙烯/乙烯基吡啶、苯乙烯/N,N-二苯基丙烯酰胺、苯乙烯/甲基苯乙烯、丙烯腈/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/丙烯腈/甲基苯乙烯、苯乙烯/丙烯腈/乙烯基吡啶和苯乙烯/马来酸。

乙酸乙烯酯乳液中的可(共)聚合单体，除单独的乙酸乙烯酯外，还可以包括乙酸乙烯酯/苯乙烯、乙酸乙烯酯/氯乙烯、乙酸乙烯酯/丙烯腈、乙酸乙烯酯/马来酸(马来酸酯)、乙酸乙烯酯/富马酸(富马酸酯)、乙酸乙烯酯/乙烯、乙酸乙烯酯/丙烯、乙酸乙烯酯/异丁烯、乙酸乙烯酯/偏二氯乙烯、乙酸乙烯酯/环戊二烯、乙酸乙烯酯/巴豆酸、乙酸乙烯酯/丙烯醛和乙酸乙烯酯/烷基乙烯基醚。

当使用本发明的任何一种表面活性剂作为悬浮聚合用的分散剂时，它可以按悬浮聚合中常规已知分散剂所普通使用的比例范围内的任何合意比例来使用。然而，通常可以优选以原料单体或多种单体计 0.1-20wt% 的比例使用，更优选以 0.2-10wt% 的比例。此外，本发明的悬浮聚合用分散剂可以

与另一种活性或非活性的分散剂例如聚乙烯醇等联合使用。对需要进行悬浮聚合处理的单体没有特别的限制，并且本发明的悬浮聚合用分散剂可以用于上述各自具有一个或多个可聚合碳-碳双键的单体的均聚或共聚。优选，本发明的悬浮聚合用分散剂可以用于卤化烯烃单体、乙酸乙烯酯单体等等的均聚或共聚。

卤化烯烃单体的实例可以包括氯乙烯、偏二氯乙烯、氯乙烯/马来酸(马来酸酯)、氯乙烯/富马酸(富马酸酯)、氯乙烯/偏二氯乙烯、偏二氯乙烯/乙酸乙烯酯和偏二氯乙烯/苯甲酸乙烯酯。

当使用本发明的表面活性剂作为树脂改性剂时，所欲改性的物理性质是，例如，亲水性、相容性、抗静电性、防雾性、粘合性、可染色性、成膜性、耐候性和防结块性。对需要改性的树脂没有特别的限制，并且本发明的表面活性剂可以用于可由上述单体(共)聚合获得的所有聚合物。除此之外，本发明的表面活性剂还可以用于例如聚酯树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚芳基醚树脂、环氧树脂和聚氨酯树脂。可以使用的树脂特别优选是多卤化烯烃，如氯乙烯和偏二氯乙烯以及聚(α -烯烃)如乙烯和丙烯。

可以将本发明的树脂改性剂烷基加到树脂中，例如通过将其涂布到树脂的表面或者将它们通过捏合掺加到树脂中。当将本发明树脂改性剂的任何一种作为单体组分之一与其余单体(s)聚合时，则本发明的树脂改性剂被引入到所得树脂的分子中，从而可以获得诸如长效抗静电性能的持久改性效果。

由于各本发明树脂改性剂在其化学结构中含有醚链，因而它显出与单体的超相容性。当它含有 AO 和 AO' 时，可以根据改性目的和其与单体的相容性，按需要选择氧化烯基的聚合度(m 和 n)和氧化烯基的种类，来容易地调整亲水性。因此，本发明的树脂改性剂可以同时改进其与单体的相容性和其聚合物改性效果。在树脂中使用本发明的树脂改性剂还可以给树脂赋予长效的抗静电性和防雾性。

本发明各树脂改性剂的比例可以依据单体(一种或多种)种类、改性目的、所需性能等等在很大范围变化。然而，优选树脂改性剂的使用比例为以单体计的 0.1-50wt%。具体说，当需要将亲水性不足的水溶性树脂转化成高亲水性的树脂时，更优选使用以单体计 1-80wt% 的树脂改性剂。当用于其它目的，例如，为改进防水性、粘合性抗静电性、防雾性、可染色性、成

膜性、耐候性、防结块性等等或者为赋予聚合物合金中各聚合物的相容性，树脂改性剂可以优选以单体计 0.1-60wt%的比例使用。

当将本发明的树脂改性剂在树脂中使用，可以按为改进树脂物理性能的普通比例范围内的合意比例来使用可交联二乙烯基化合物-如二乙烯基苯、乙二醇、二甲基丙烯酸酯或亚甲双丙烯酰胺-等等。此外，当用作乳液聚合用乳化剂、悬浮聚合用分散剂或用作树脂改性剂时，例如存在一种金属氧化剂，可以引发所得树脂聚合物的交联。

实施例

下面将基于实施例对本发明进一步详细描述，其中所有指定的“%”和“份数”均以重量基础计，除非有另外的明确说明。

生产例 1

向 3 L 装配有搅拌器、温度计和氮气入口管的不锈钢高压釜中，装入异十三烷醇[甲基数: 4.3(通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定)](1.000g, 5 摩尔)和作为催化剂的氢氧化钠(10g)。待用氮气替换反应器的内部气氛后，在 90℃ 下送入烯丙基缩水甘油醚(570g, 5 摩尔)。加料完毕后，让反应产物在 90℃ 下老化 5 小时，获得化合物(A)。向此化合物(A)(942g, 3 摩尔)中，在 130℃ 下送入环氧乙烷(1,320g, 30 摩尔)。在加料完毕之后，让反应产物老化 2 小时，获得本发明的表面活性剂(1)。

生产例 2

向表面活性剂(1)(377g, 0.5 摩尔)中，在 130℃ 下继续加入环氧乙烷(440g, 10 摩尔)。在加料完毕之后，让反应产物老化 2 小时，获得本发明的表面活性剂(2)。

生产例 3

向一 500 mL 装配有搅拌器、温度计和氮气入口管的 4 颈玻璃烧瓶中，放入化合物(A)(157g, 0.5 摩尔)，接着冷却至 0-5℃。向如此冷却后的化合物(A)中，通过滴液漏斗滴加氯磺酸(115g)。待滴加之后，在相同温度下进行 1 小时的搅拌，并且通过吹入氮气清除所产生的 HCl。然后用氢氧化钠水溶液将所得产物中和成钠盐，得到本发明的表面活性剂(3)。

生产例 4

按生产例 3 相似的方式，将表面活性剂(1)用氯磺酸处理，将其转化成硫酸酯，接着用氨水溶液中和，得到本发明的表面活性剂(4)。

生产例 5

在与生产例 3 相似的烧瓶中，放入表面活性剂(1)(452g, 0.6 摩尔)。用 1 小时的时间在 40℃ 下加入五氧化二磷(28.4g, 0.6 摩尔)，之后在 80℃ 搅拌 2 小时。随后，将反应混合物用氢氧化钠水溶液中中和，得到本发明的表面活性剂(5)。

生产例 6

在与生产例 3 相似的烧瓶中，放入生产例 1 获得的表面活性剂(1)(377g, 0.5 摩尔)和马来酸酐(49g, 0.5 摩尔)，接着在 80℃ 下搅拌进行酯化。然后将反应混合物用氢氧化钾水溶液中中和，得到本发明的表面活性剂(6)。

生产例 7

在与生产例 1 相似的高于釜中，放入表面活性剂(1)(377g, 0.5 摩尔)。在与生产例 1 相似的条件下，然后将环氧乙烷(440g, 10 摩尔)和环氧丙烷(290g, 5 摩尔)的混合物反应，得到本发明的表面活性剂(7)。

生产例 8

在与生产例 3 相似的烧瓶中，放入表面活性剂(1)(377g, 0.5 摩尔)和三氟化硼·乙基醚配合物(5g)，并且逐滴加入表氯醇(38g, 0.5 摩尔)，以便将其与表面活性剂(1)反应。然后将反应产物与三乙醇胺(0.75g, 0.5 摩尔)反应以引入铵离子，由此获得本发明的表面活性剂(8)。

生产例 9 和 10

按照生产例 1 和 2 的过程，不同之处是分别使用 5,7,7-三甲基-2-(1,3,3-三甲基丁基)辛醇(甲基数: 8)和甲代烯丙基缩水甘油醚代替异十三烷醇和烯丙基缩水甘油醚，获得本发明的表面活性剂(9)和(10)。

生产例 11

按生产例 3 相似的方式，将表面活性剂(9)用氯磺酸处理，将其转化成硫酸酯，接着用氢氧化钾水溶液中中和，得到本发明的表面活性剂(11)。

生产例 12

向一 3 L 装配有搅拌器、温度计和氮气入口管的 4 颈烧瓶中，装入“SOFTANOL 30”[商品名称，Nippon Shokubai 有限公司出品，3 摩尔环氧乙烷与 12-14 碳原子仲醇(甲基数: 2)的加合物，羟基数: 168mgKOH/g; 668g, 2 摩尔]和三氟化硼·乙基醚配合物(5g)。在 30-80℃ 下，用 1 小时的时间逐滴添加表氯醇(153g, 2 摩尔)，接着在 80℃ 下老化 2 小时。随后，在 80℃ 下用

30 分钟的时间滴加 48%氢氧化钠(150g, 3 摩尔)。滴加完毕之后, 在 80℃ 下老化 2 小时。然后加入甲苯(800g)作为溶剂, 并且用水洗涤所得的混合物三次(1,000g x 3)。然后, 将如此洗涤过的混合物在减压条件下加热以驱除甲苯, 由此得到化合物(B)。

向如生产例 1 相似的高压釜中, 装入烯丙醇(108g, 2 摩尔)和作为催化剂的氢氧化钾(4.8g)。待用氮气替换高压釜的内部气氛后, 在 90℃ 下送入化合物(B)。在加料完毕之后, 在 90℃ 下老化 5 小时。随后, 减压蒸馏掉过量的烯丙醇。然后用氮气将高压釜的压力升回至环境压力, 并且在 130℃ 下, 送入环氧丙烷(290g, 5 摩尔)然后送入环氧乙烷(440g, 10 摩尔)。加料完毕之后, 老化 2 小时, 得到本发明的表面活性剂(12)。

生产例 13

按与生产例 5 相似的方式, 将表面活性剂(12)用五氧化二磷处理, 将其转化成磷酸酯, 接着用氢氧化钾中和, 得到本发明的表面活性剂(13)。

生产例 14

按照生产例 1 的过程, 不同之处是用甲基丙烯基缩水甘油酯代替烯丙基缩水甘油醚, 使用三氟化硼·乙基醚配合物作为催化剂代替氢氧化钠, 并且使用环氧乙烷和四氢呋喃的混合物代替环氧乙烷, 得到本发明的表面活性剂(14)。

生产例 15

按生产例 3 的相同方式, 将表面活性剂(14)用氯磺酸处理, 将其转化成硫酸酯, 接着用氢氧化钠中和, 得到本发明的表面活性剂(15)。

生产例 16

按照生产例 1 的过程, 不同之处是使用异十三烷酸(甲基数: 4.3, ¹H-NMR 测定)代替异十三烷醇并且使用三氟化硼·乙基醚配合物作为催化剂代替氢氧化钠, 得到本发明的表面活性剂(16)。

生产例 17

按照生产例 1 的过程, 不同之处是使用异十一烷醇(甲基数: 3.5, ¹H-NMR 测定)代替异十三烷醇, 得到本发明的表面活性剂(17)。

生产例 18

按照生产例 1 的过程, 不同之处是将烯丙基缩水甘油醚的量从 570g(5 摩尔)增加至 1,140g(10 摩尔), 得到本发明的表面活性剂(18)。顺便说一下,

表面活性剂(18)相当于其中 z 是 2 的式(1)。

生产例 19

按照生产例 1 的过程, 不同之处是使用异十一烷醇(860g, 5 摩尔)代替异十三烷醇(1,000g, 5 摩尔)并且将烯丙基缩水甘油醚的量从 570g(5 摩尔)增加至 855g(7.5 摩尔), 得到本发明的表面活性剂(19)。顺便说一下, 表面活性剂(19)相当于其中 z 是 1.5 的式(1)。

生产例 20

按照生产例 4 的过程, 不同之处是使用表面活性剂(19)代替表面活性剂(1), 得到本发明的表面活性剂(20)。

生产例 21

按照生产例 5 的过程, 不同之处是使用表面活性剂(19)代替表面活性剂(1), 得到本发明的表面活性剂(21)。

生产例 22

按照生产例 19 的过程, 不同之处是将烯丙基缩水甘油醚的量从 855g(7.5 摩尔)增加至 1,710g(15 摩尔), 得到本发明的表面活性剂(22)。顺便说一下, 表面活性剂(22)相当于其中 z 是 3 的式(1)。

生产例 23

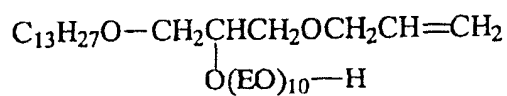
向一 3 L 装配有搅拌器、温度计和氮气入口管的不锈钢高压釜中, 装入异十一烷醇(172g, 1 摩尔)和作为催化剂的氢氧化钠(2g)。待用氮气替换反应器的内部气氛后, 在 90℃下送入烯丙基缩水甘油醚(570g, 5 摩尔)。加料完毕后, 让反应产物在 90℃下老化 5 小时。然后, 在 130℃下送入环氧丁烷(360g, 5 摩尔), 并且在加料完毕之后, 让反应产物老化 2 小时, 获得本发明的表面活性剂(23)。顺便说一下, 表面活性剂(23)相当于其中 z 是 1.5 的式(1)。

生产例 24

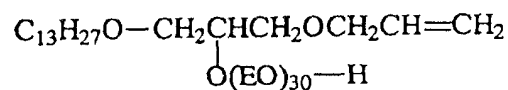
将本发明表面活性剂(17)和本发明表面活性剂(20)的按 1:1 重量比的混合物作为本发明的表面活性剂(24)。此表面活性剂(24)相当于其中 z 是 1.2 的式(1)。

在上述生产例中获得的本发明的表面活性剂具有如下结构式, 其中 EO 表示氧化乙基并且 PO 表示氧化丙基。此外, THF 表示四氢呋喃残基(1,4-环氧丁烷残基)。

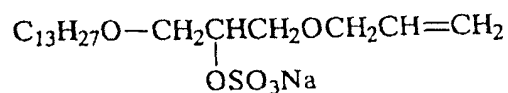
表面活性剂(1)



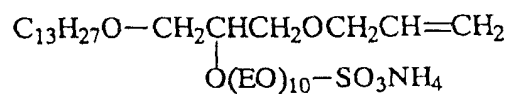
表面活性剂(2)



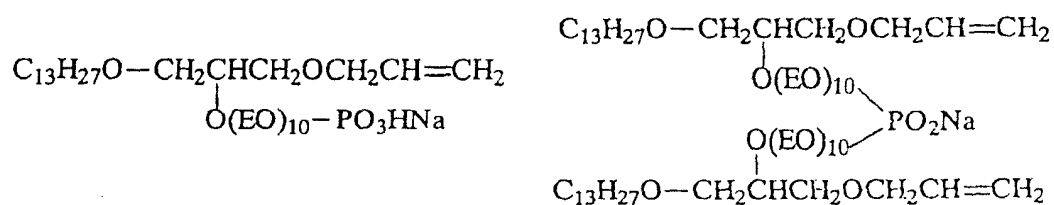
表面活性剂(3)



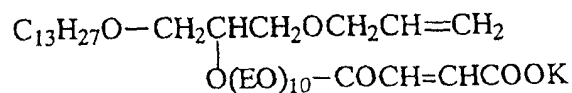
表面活性剂(4)



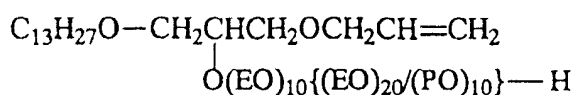
表面活性剂(5)



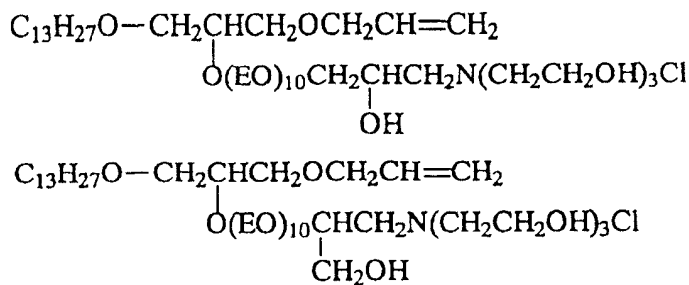
表面活性剂(6)



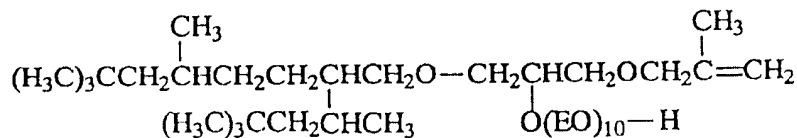
表面活性剂(7)



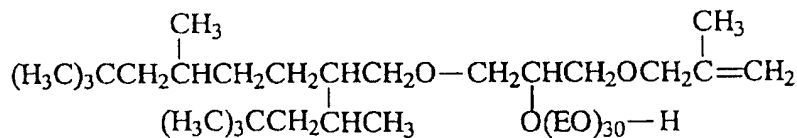
表面活性剂(8)



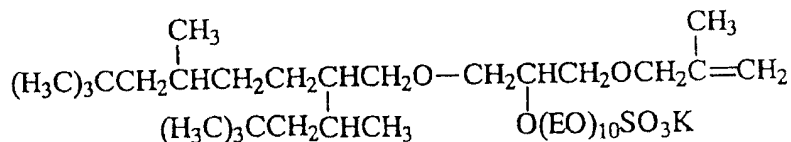
表面活性剂(9)



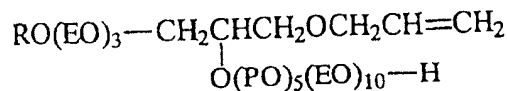
表面活性剂(10)



表面活性剂(11)

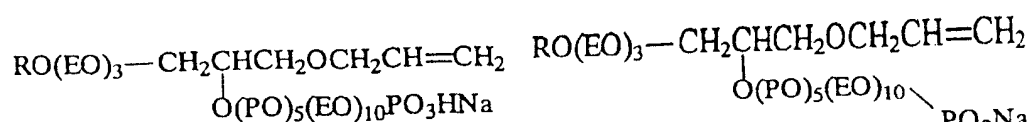


表面活性剂(12)



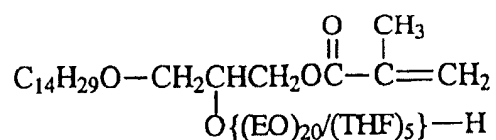
R: C₁₂H₂₅-C₁₄H₂₉ 仲烷基

表面活性剂(13)

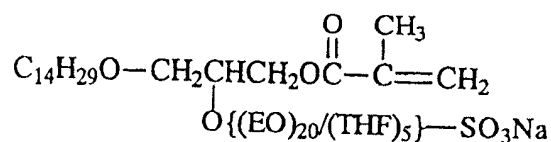


R: C₁₂H₂₅-C₁₄H₂₉ 仲烷基

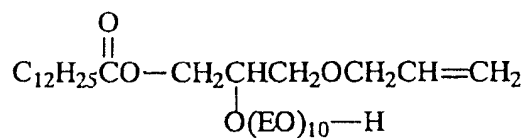
表面活性剂(14)



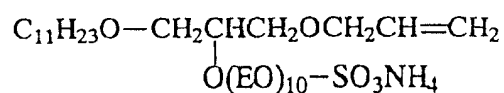
表面活性剂(15)



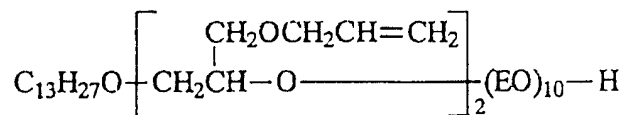
表面活性剂(16)



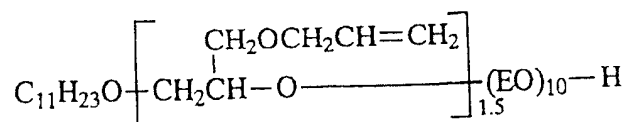
表面活性剂(17)



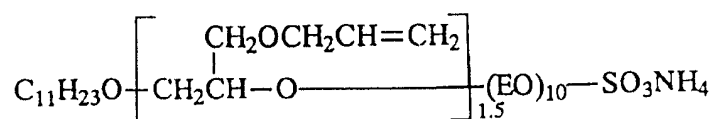
表面活性剂(18)



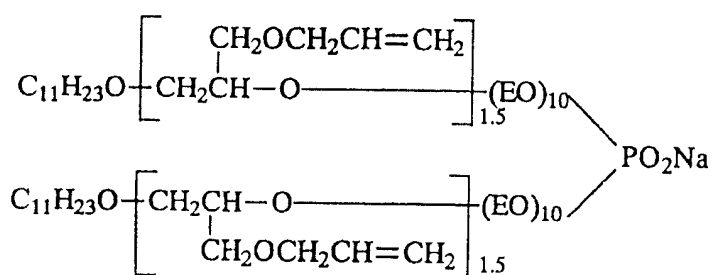
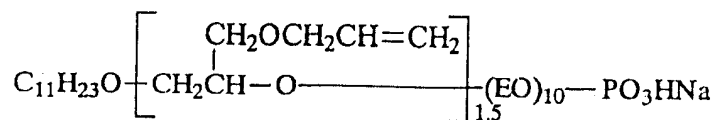
表面活性剂(19)



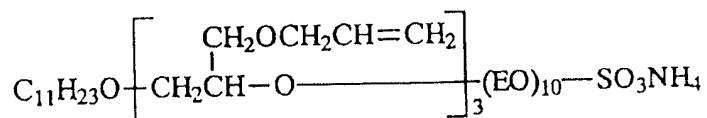
表面活性剂(20)



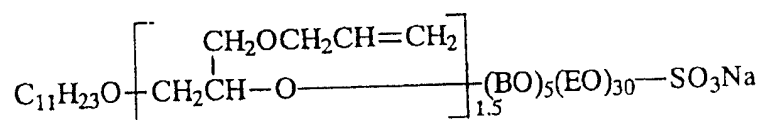
表面活性剂(21)



表面活性剂(22)

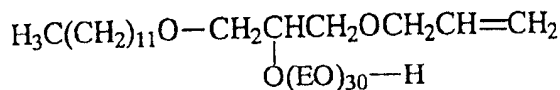


表面活性剂(23)

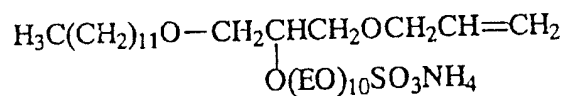


此外，在下面所描述的实施例中使用以下对比产品。

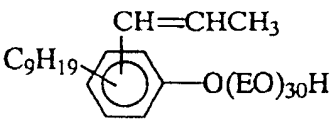
对比例 1



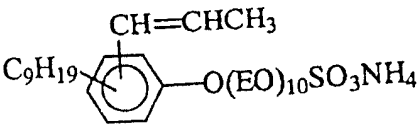
对比例 2



对比例 3



对比例 4



实施例 1

针对本发明的表面活性剂(1)-(24), 通过威廉米(Wilhelmy)方法测定其水溶液的 surface 张力。结果示于表 1。使用以下测试条件。

测定条件: 0.1%水溶液

测定温度: 25℃

表 1

发明产品	表面张力(mN/m)
1	38.1
2	34.1
3	33.8
4	33.1
5	35.5
6	35.6
7	37.2
8	38.5
9	35.2
10	36.9
11	34.8
12	35.8
13	36.1
14	34.5
15	35.7
16	39.1
17	34.4
18	35.2
19	36.3
20	36.1

21	35.1
22	35.2
23	36.1
24	34.8

实施例 2

针对本发明的表面活性剂(1)-(24)和对比产品 1-4, 测定其的炭黑分散性能和甲苯乳化性能。结果示于表 2。使用如下的测试方法。

<炭黑分散性能的测试法>

在带有毛玻璃塞的 100 mL 容量的量筒中, 放入上述表面活性剂(1 g)和炭黑(10 g), 然后用足够量的水溶解和分散, 以便调节至总体积达 100mL。将此量筒在 1 分钟内摇动 100 次, 然后在 25℃下放置 1 小时。随后, 从分散液的顶部表面取出 30 mL 的分散液并且通过玻璃滤器过滤。然后将此玻璃滤器在 105℃下干燥, 并且测定玻璃滤器上的残留物的重量。然后按照下式计算分散性能(%):

$$\text{分散性能(\%)} = \{\text{玻璃滤器上的残留物的重量(g)}/3 \text{ (g)}\} \times 100$$

<甲苯乳化性能的测试法>

向带有毛玻璃塞的 20 mL 容量的刻度试管中, 添加上述表面活性剂的 0.5%水溶液(5 mL)和甲苯(5 mL)。将此试管在 1 分钟内摇动 100 次, 然后在 25℃下放置 1 小时。随后, 测定被乳化层的体积(mL), 并且按照下式计算乳化性能(%):

$$\text{乳化性能(\%)} = \{\text{被乳化层的体积(mL)}/10 \text{ (mL)}\} \times 100$$

表 2

		分散性能(%)	乳化性能(%)
发明产品	1	87	90
	2	90	85
	3	88	89
	4	93	91
	5	91	88
	6	89	85
	7	85	83
	8	83	85
	9	87	91
	10	91	94
	11	89	90
	12	92	92
	13	92	89
	14	88	86
	15	87	87
	16	85	89
	17	90	91
	18	91	89
	19	91	88
	20	88	90
	21	85	85
	22	91	88
	23	89	91
	24	90	92
对比产品	1	69	68
	2	71	73
	3	85	89
	4	86	88

实施例 3

针对本发明表面活性剂(1)、(12)、(16)和(22)及对比产品 2 和 4，按照 JIS-K-0102 的方法进行生物降解性测试。BOD 是生物化学需氧量的简写，是水中的需氧微生物所消耗的溶解氧的量。在本测试中，各 BOD 是当用稀释用水稀释相应样品、然后在 20℃下放置 5 天时所消耗的溶解氧的量。另一方面，各 TOD 是根据相应样品的化学结构测定的比值(specific value)。

表 3

		百分比生物降解性 BOD/TOD
发 明 产 品	1	15.3
	12	17.8
	16	16.4
	22	14.3
对比 产品	2	19.3
	4	0.12

实施例 4

针对本发明表面活性剂(1)-(24)和对比产品 1-4 的各物质，使用丙烯酸 2-乙基己酯和丙烯酸的混合物作为单体进行乳液聚合，以便测定其作为乳液聚合用乳化剂的性能。就如此获得的聚合物乳液而言，测定其的颗粒粒度 (particle size)、附聚物(agglomerate)含量、机械稳定性(mechanical stability)和发泡潜在性(foaming potential)，并且测定由此聚合物乳液获得的膜的防水性。结果示于表 4。

<聚合方法>

在装配有回流冷凝器、搅拌器、滴液漏斗和温度计的反应容器中，装入去离子水(120g)，并且用氮气吹扫系统的内部。另一面，将表面活性剂 (1)-(24)和对比产品 1-4 的一种(4g)溶解在混合单体中(丙烯酸 2-乙基己酯/丙烯酸 = 97/3 重量；100g)。将此单体溶液的 10 克等分试样和过硫酸铵(0.08g)添加到反应容器中，并且在 60℃下引发聚合。用 2 小时的时间，将单体和表面活性剂的其余混合物连续逐滴添加到反应容器中。在滴加完毕之后，老化 2 小时，得到聚合物乳液。

<颗粒粒度>

在聚合之后，使用电泳光散射分光光度计(“ELS-800”； OTSUKA ELECTRONICS 有限公司制造)，在 25℃下测定各聚合物乳液中聚合物的颗粒粒度。

<附聚物含量>

将聚合之后的各聚合物乳液通过 325 目筛过滤。将过滤出的残余物用水洗涤，然后在 105℃下干燥 2 小时。测定其的重量，并且按占聚合物乳液中固体含量的重量%表达。

<机械稳定性>

将聚合之后的各聚合物乳液在“T.K. HOMO DISPER”中于 2,000 rpm 下搅拌 2 分钟。然后通过上述方法测定附聚物的量，以便分级评价机械稳定性。

<发泡潜在性>

将聚合之后的各聚合物乳液用水稀释 2 倍。将如此稀释的乳液的 20mL 等分试样放入刻度 100mL 试管中，并且上下剧烈摇动 10 秒。在摇动后很短时间内和等待 5 分钟之后测定泡沫的体积。

<膜的防水性>

将聚合之后的各聚合物乳液涂布在玻璃板上，形成厚度 0.2mm 的涂层。然后将此其上形成有涂层的玻璃板浸在 50℃水中，并且测定直至 8-点字符通过变白的涂层而变得不再清晰为止的时间，以分级评价防水性。使用如下分级评价标准：

- A: 过去 48 小时后字符仍清晰。
- B: 过去 24 小时后组分清晰，但过去 48 小时后组分变得不再清晰。
- C: 过去 1 小时后，字符变得不清晰。
- D: 在不到 1 小时，字符变得不清晰。

表 4

		颗粒粒度 (μm)	附聚物 的量(%)	机械稳 定性(%)	发泡潜在性(mL)		防水 性
					之后很短时间	5 分钟之 后	
发 明 产 品	1	0.11	0.05	3.4	29	8	B
	2	0.09	0.07	2.0	30	6	B
	3	0.08	0.03	1.6	27	5	B
	4	0.11	0.09	2.3	31	10	B
	5	0.14	0.08	3.1	30	7	A
	6	0.12	0.06	3.7	29	4	B
	7	0.11	0.10	3.0	32	11	B
	8	0.10	0.02	1.8	33	7	B
	9	0.08	0.04	1.5	28	8	B
	10	0.09	0.03	2.1	29	5	B
	11	0.12	0.07	3.9	28	4	B
	12	0.15	0.09	3.1	30	7	B
	13	0.13	0.03	2.0	26	5	B
	14	0.12	0.04	2.8	33	11	A
	15	0.11	0.03	2.5	32	8	A
	16	0.12	0.09	3.9	34	7	B
	17	0.11	0.09	2.1	33	7	B
	18	0.10	0.08	2.5	31	6	A
	19	0.09	0.04	2.9	29	3	B
	20	0.13	0.08	2.7	29	5	A
	21	0.11	0.10	2.9	31	7	A
	22	0.10	0.11	3.1	33	8	A
	23	0.09	0.07	1.8	30	7	B
	24	0.09	0.09	2.7	29	6	B
对 比 产 品	1	0.38	1.30	34.5	33	18	D
	2	0.20	0.80	29.8	30	15	D
	3	0.18	1.10	18.7	32	13	C
	4	0.13	0.25	9.0	36	13	C

实施例 5

针对本发明表面活性剂(1)-(24)和对比产品 1-4 的各物质,使用丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和苯乙烯的混合物作为单体进行乳液聚合,以便测定其作为乳液聚合用分散剂的性能。就如此获得的聚合物乳液而言,测定其的颗粒粒度、附聚物含量和机械稳定性,并且测定由此聚合物乳液获得的膜的防水性和冲击强度。结果示于表 5。

<聚合方法>

按实施例 4 相似的方式获得聚合物乳液,不同之处是混合单体是丙烯酸乙酯/丙烯酸丁酯/苯乙烯以 49/49/2 重量比的混合物。

<冲击强度>

将聚合之后的各聚合物乳液涂布在软性钢板(mild steel plate)(200mm x 10mm x 4mm)上,制备试样,各自具有 0.5mm 厚度的涂层。针对试样,按照 JIS-K-5400 中的芯片试验 A 来进行冲击强度测试(用于油漆的通用测试法)。测试进行 10 次并且视觉观察各试样因重物(下落的钢球)冲击引起其涂层的可能的断裂或碎裂。按如下标准等级评价其冲击强度:

A: 没有观察到重物造成的断裂或碎裂,或者观察到一次重物造成的断裂或碎裂。

B: 观察到两次或三次重物造成的断裂或碎裂。

C: 观察到四次或个更多次重物造成的断裂或碎裂。

表 5

		颗粒粒度 (μm)	附聚物的量 (%)	机械稳定性 (%)	防水性	冲击强度
发明 产品	1	0.10	0.09	18.3	B	B
	2	0.08	0.08	15.7	B	B
	3	0.09	0.04	18.5	B	B
	4	0.10	0.08	17.3	B	A
	5	0.16	0.08	17.8	B	B
	6	0.10	0.06	16.9	A	A
	7	0.13	0.11	15.1	B	B
	8	0.11	0.06	16.1	B	B
	9	0.09	0.07	18.5	B	B
	10	0.07	0.05	17.6	B	B
	11	0.11	0.08	18.9	B	B
	12	0.17	0.10	17.1	B	B
	13	0.13	0.04	15.7	B	A
	14	0.10	0.05	16.6	B	A
	15	0.15	0.09	18.8	B	A
	16	0.11	0.12	19.5	B	B
	17	0.08	0.07	18.2	B	B
	18	0.09	0.08	17.1	A	A
	19	0.11	0.08	20.1	B	A
	20	0.09	0.10	18.9	A	A
	21	0.10	0.09	17.1	A	A
	22	0.16	0.12	20.3	A	A
	23	0.14	0.11	15.1	A	A
	24	0.09	0.09	19.7	A	A
对比 产品	1	0.26	1.60	42.1	C	C
	2	0.15	1.20	38.3	C	B
	3	0.26	1.19	21.5	C	C
	4	0.13	0.30	19.9	B	C

实施例 6

针对本发明表面活性剂(1)-(7)、(9)-(13)和(17)-(24)及对比产品 1-4 的各物质, 使用氯乙烯作为单体进行悬浮聚合, 以便测定其作为悬浮聚合用分散剂的性能。就如此获得的聚合物而言, 按照以下测试方法进行测试。结果示于表 6。

<聚合方法>

在一 500 mL 装配有搅拌器、温度计和氮气入口管的不锈钢高压釜中, 装入去离子水(100g)、本发明表面活性剂(1)-(7)、(9)-(13)和(17)-(24)及对比产品 1-4 的一种(2g)以及过氧碳酸二-2-乙基己酯(0.2g)。待高压釜被吹扫至 7 kPa 以清除氧之后, 装入氯乙烯单体(100g)。在 500rpm 搅拌条件下将高压釜加热至 57℃, 进行聚合。聚合引发时的高压釜的内压为 0.8MPa。在引发聚合后 7 小时, 内压下降至 0.4 MPa, 由此在此时聚合终止。清除未反应的氯乙烯, 并且从高压釜中取出内容物, 然后脱水并且干燥。

<颗粒粒度分布>

在如此获得树脂颗粒中, 测定不能通过 250 目筛(Tyler 网眼标准的金属丝筛网)的颗粒的百分比。

<防水性试验>

按照如下配方制备溶胶。然后将此溶胶加工成 0.5mm 的厚度, 接着在 190℃下加热 10 分钟, 形成片材。将此片材在 23℃水中浸渍 24 小时, 并且测定其的透光率(%)。

- 所得树脂	50 份
- 邻苯二甲酸二(2-乙基己酯)	30 份
-Ba/Zn 基料的稳定剂	1 份

<热稳定性试验>

针对本发明表面活性剂(1)-(7)、(9)-(13)和(17)-(24)及对比产品 1-4 的各物质, 将进行防水性试验中用的相似的溶剂倾入铝制造的模具中。将溶胶在 190℃的热空气环境中放置 30 分钟, 之后按照从“A”(小变化)至“E”(大变化)的 5 个等级标准来评价颜色色调的变化。

表 6

		颗粒粒度分布 (%)	防水性(%)	热稳定性
发 明 产 品	1	0.0	89	A
	2	0.0	88	A
	3	0.0	89	A
	4	0.0	86	A
	5	0.0	87	A
	6	0.0	86	A
	7	0.0	85	A
	9	0.0	87	A
	10	0.0	85	A
	11	0.0	84	A
	12	0.0	86	A
	13	0.0	87	A
	17	0.0	88	A
	18	0.0	88	A
	19	0.0	86	A
	20	0.0	87	B
	21	0.0	89	A
	22	0.0	90	B
	23	0.0	88	A
	24	0.0	87	A
对 比 产 品	1	3.4	76	D
	2	2.0	71	E
	3	0.0	85	D
	4	1.3	87	D

实施例 7

针对本发明表面活性剂(1)-(24)和对比产品 1-4 的各物质, 进行苯乙烯的溶液聚合, 来测定其作为树脂改性剂的性能。就如此获得的树脂而言, 改进下述的参数方法进行试验。作为空白, 进行不加任何树脂改性剂的溶液聚合。结果示于表 7。

<聚合方法>

向与实施例 4 相似的反应容器中, 装入二甲苯(100g), 并且用氮气吹扫系统的内部。一方面, 制备苯乙烯(150g)、本发明表面活性剂(1)-(24)和对比产品 1-4 的一种(15g)、苯甲酰过氧化物(2g)以及二(叔丁基)过氧化物(1g)的混合溶液。在反应温度为 130℃时, 用 2 小时的时间, 将混合溶液连续滴加到反应容器中。此外, 逐滴添加二甲苯(10g)、苯甲酰过氧化物(0.5g)和二(叔丁基)过氧化物(0.5g)的混合溶液, 接着反应 2 小时。然后将反应混合物冷却, 得到聚合物溶液。

<防雾性>

将聚合物溶液涂布到玻璃板上, 形成厚度 0.2mm 的聚合物膜。测定水在聚合物膜上的接触角($^{\circ}$), 来分级评价其防雾性。

<抗静电性>

将上述聚合物膜在 20℃和 50%R.H.的环境中放置 24 小时, 并且测定其的表面电阻率值。

<抗静电性和防雾性的持久性>

将如上所述的抗静电性和防雾性测试用的聚合物膜, 通过浸透水的吸收棉来用水擦揩(50 次)。在 20℃和 50%R.H.的环境中放置 30 分钟, 之后测定其的表面电阻率值和水在其上的接触角。

表 7

		接触角($^{\circ}$)		表面电阻率(Ω)	
		水擦拭前	水擦拭后	水擦拭前	水擦拭后
发明产品	1	22.5	31.6	4.8×10^{10}	9.4×10^{10}
	2	24.7	27.8	2.8×10^{10}	5.0×10^{11}
	3	30.1	31.8	7.8×10^{10}	2.0×10^{11}
	4	28.3	28.7	5.5×10^{10}	1.0×10^{11}
	5	29.4	30.6	1.3×10^{10}	2.8×10^{11}
	6	21.5	32.2	3.9×10^{10}	7.8×10^{10}
	7	22.2	34.1	6.4×10^{10}	5.5×10^{11}
	8	29.0	31.4	2.4×10^{10}	5.3×10^{10}
	9	30.8	37.5	2.6×10^{11}	3.8×10^{11}
	10	31.1	32.2	7.1×10^{10}	3.0×10^{11}
	11	29.3	30.7	4.5×10^{10}	1.3×10^{11}
	12	29.8	33.6	1.1×10^{11}	2.6×10^{11}
	13	27.5	30.2	3.7×10^{10}	6.8×10^{10}
	14	32.2	38.1	5.4×10^{10}	5.9×10^{11}
	15	29.5	33.6	3.8×10^{10}	7.4×10^{10}
	16	26.5	33.6	4.9×10^{10}	9.7×10^{10}
	17	31.1	32.1	5.3×10^{10}	8.2×10^{10}
	18	30.7	31.9	1.2×10^{11}	1.5×10^{11}
	19	29.9	34.2	3.3×10^{10}	6.2×10^{10}
	20	30.1	33.8	8.9×10^{10}	1.1×10^{11}
	21	28.9	32.2	5.9×10^{10}	7.9×10^{10}
	22	27.5	31.9	6.5×10^{10}	8.8×10^{10}
	23	28.8	33.1	4.4×10^{10}	5.3×10^{10}
	24	29.2	31.8	3.7×10^{10}	5.9×10^{10}
对比产品	1	54.6	71.2	2.8×10^{11}	3.9×10^{14}
	2	49.9	86.2	5.0×10^{10}	6.9×10^{14}
	3	36.4	40.0	1.3×10^{11}	2.7×10^{12}
	4	31.5	43.2	3.9×10^{10}	7.8×10^{11}
空白		98.3	98.5	1.0×10^{16}	1.0×10^{16}

工业实用性

作为有利的效果，本发明提供表面活性剂，其不含被认为对环境具有明显影响的任何苯基醚基团，如壬基苯基(nonylphenyl group)，并且具有与含一种或多种苯基醚基团的活性表面活性剂不相上下的性能。