



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102639575 B

(45)授权公告日 2018.07.27

(21)申请号 201080054494.1

(22)申请日 2010.12.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102639575 A

(43)申请公布日 2012.08.15

(30)优先权数据
61/265,402 2009.12.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.06.01

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2010/058507 2010.12.01

(87)PCT国际申请的公布数据
W02011/068837 EN 2011.06.09

(73)专利权人 路博润高级材料公司
地址 美国俄亥俄

(72)发明人 K·塔马里塞尔维 张琰混
D·S·菲拉

(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 11038
代理人 夏正东

(51)Int.Cl.
C08F 220/18(2006.01)
C08F 220/34(2006.01)

(56)对比文件
CN 101389694 A,2009.03.18,
CN 1350558 A,2002.05.22,
CN 1334830 A,2002.02.06,
CN 1890358 A,2007.01.03,
JP 2005281375 A,2005.10.13,
JP H06256147 A,1994.09.13,

审查员 宋甜甜

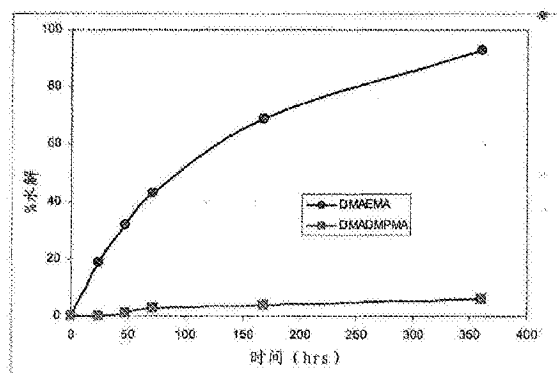
权利要求书4页 说明书39页 附图4页

(54)发明名称

水解稳定的多用途聚合物

(57)摘要

本发明涉及水解稳定的多用途聚合物,它由包含以下的单体混合物聚合:至少一种氨基取代的甲基(丙烯酸酯)(ASMA)单体或其盐;和至少一种非离子的乙烯基(NIV)单体,其中该单体混合物任选地包含一种或多种至少一种乙烯基缩合(VA)单体、至少一种乙烯基表面活性剂(VS)单体、和/或至少一种可聚合的硅氧烷大分子单体(PSM)中的一种或多种,和其中该单体混合物进一步任选地包含一种或多种至少一种交联(XL)单体、至少一种链转移剂(CTA)、和/或至少一种聚合物稳定剂中的一种或更种。本发明的多用途聚合物也可由含链转移剂或在聚合工艺中常用的其它功能组分的单体混合物制备。

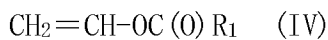
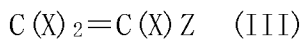


1. 一种聚合物,其为包含以下的单体混合物的聚合的反应产物:

- (i) 包含 (a)、(b) 和 (c) 的混合物,
- (ii) 包含 (a)、(b) 和 (d) 的混合物,
- (iii) 包含 (a)、(b) 和 (e) 的混合物,
- (iv) 包含 (a)、(b)、(c) 和 (d) 的混合物,
- (v) 包含 (a)、(b)、(c) 和 (e) 的混合物,
- (vi) 包含 (a)、(b)、(d) 和 (e) 的混合物,或
- (vii) 包含 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 的混合物,

其中单体组分 (a) 是至少一种氨基取代的(甲基)丙烯酸酯 (ASMA) 单体或其盐,单体组分 (b) 是至少一种非离子的乙烯基 (NIV) 单体,单体组分 (c) 是至少一种乙烯基缔合 (VA) 单体,单体组分 (d) 是至少一种乙烯基表面活性剂 (VS) 单体,单体组分 (e) 是至少一种可聚合的硅氧烷大分子单体 (PSM),和其中任何上述混合物进一步任选地含有:(f) 至少一种交联 (XL) 单体、(g) 至少一种链转移剂 (CTA)、(h) 至少一种聚合物稳定剂、或组分 (f)、(g) 和/或 (h) 中两种或更多种的任何合适的组合,其中单体组分 (a) 选自甲基丙烯酸3-(二甲基氨基)-2,2-二甲基丙酯、它们的盐、或者它们的混合物。

2. 权利要求1的聚合物,其中单体组分 (b) 选自由式 (III) 和 (IV) 表示的至少一种可共聚的非离子的烯键式不饱和单体:



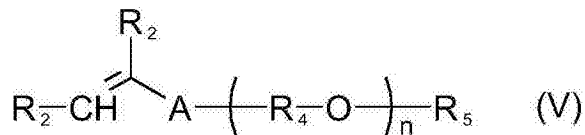
其中在各式 (III) 和 (IV) 中,各X独立地为氢、甲基、 $-CH_2C(O)OR_1$ 、 $-C(O)OR_1$;和Z是 $-C(O)OR_1$ 、 $-C_6H_4R_1$ 、 $-C_6H_4OR_1$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)N(R_1)_2$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 、 $-NHC(O)H$ 、 $-C(O)OA'OR_{15}$ 、N-(2-吡咯烷酮基)、N-己内酰胺基、 $-C(O)NHCH_2CH_2-N$ -亚乙基脲、或 $-C(O)NHC(CH_3)_3$;A'是选自 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 和 $-CH_2CH(CH_2OH)-$ 的二价基团,各 R_1 独立地为直链和支化的 C_1-C_{30} 烷基、羟基取代的 C_2-C_{30} 烷基、 C_5-C_{30} 环烷基、和 C_1-C_5 烷基取代的 C_5-C_{30} 环烷基; R_{15} 是直链或支化的、饱和或不饱和的 C_6-C_{22} 脂肪酸的酰基残基。

3. 权利要求2的聚合物,其中单体组分 (b) 选自至少一种(甲基)丙烯酸 C_1-C_{30} 烷基酯、至少一种(甲基)丙烯酸羟基 C_2-C_{30} 烷基酯、至少一种 C_1-C_{30} 烷基(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯、至少一种取代的苯乙烯、至少一种乙烯酯、至少一种不饱和的腈、叔癸酸缩水甘油酯和丙烯酸的反应产物、叔癸酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸酯的反应产物、或它们中两种或更多种的任何组合。

4. 权利要求2的聚合物,其中单体组分 (b) 选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯、甲基丙烯酸硬脂酯、和它们中任何两种或更多种的合适混合物。

5. 权利要求1的聚合物,其中单体组分 (c) 选自具有下述的至少一种单体:(A) 用于与单体混合物中的其它单体加聚的烯键式不饱和端基部分;(B) 用于赋予产物聚合物选择性亲水性能的聚氧亚烷基中间部分;和(C) 用于为聚合物提供选择性疏水性能的疏水端基部分。

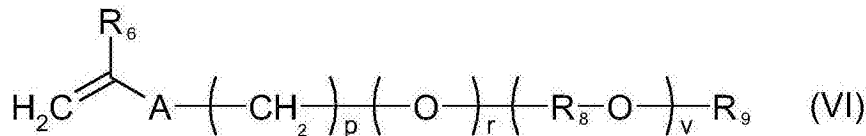
6. 权利要求1的聚合物,其中单体组分 (c) 选自由下式 (V) 表示的至少一种单体:



其中各 R_2 独立地为H、甲基、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、或 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_3$; R_3 是 C_1 - C_{30} 烷基;A是 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、或 $-\text{CH}_2\text{O}-$; $(\text{R}_4-\text{O})_n$ 是聚氧亚烷基,其为 C_2 - C_4 氧基亚烷基单元的均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物,其中各 R_4 独立地为 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_4H_8 或它们的混合,和n是范围在5-250的整数;和其中 R_5 选自取代或未取代的直链或支化的 C_8 - C_{40} 烷基、 C_8 - C_{40} 碳环烷基、 C_2 - C_{40} 烷基取代的苯基、芳基取代的 C_2 - C_{40} 烷基、和 C_8 - C_{80} 混合酯,其中所述 C_8 - C_{80} 混合酯选自氢化蓖麻油、1,2-二硬脂基甘油酯、1,2-棕榈基甘油酯、1,2-二肉豆蔻基甘油酯、葡萄糖3,4,6-三硬脂基酯、果糖2,3-二月桂基酯、和山梨糖醇酯,其中 R_5 烷基任选地包含选自羟基、烷氧基或卤素基团中的一个或多个取代基。

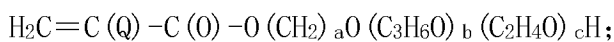
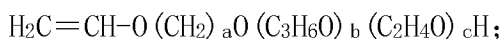
7. 权利要求1的聚合物,其中单体组分(c)为选自鲸蜡基聚乙氧基化甲基丙烯酸酯、鲸蜡硬脂基聚乙氧基化甲基丙烯酸酯、硬脂基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、二十烷基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、二十二烷基聚乙氧基化甲基丙烯酸酯、月桂基聚乙氧基化甲基丙烯酸酯、二十六烷基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、二十八烷基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、三十烷基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、三十二烷基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、三苯乙炔基苯酚聚乙氧基化甲基丙烯酸酯、氢化蓖麻油聚乙氧基化甲基丙烯酸酯、菜籽油聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、和胆固醇聚乙氧基化甲基丙烯酸酯中的一种或多种,其中该单体的聚乙氧基化部分包含5-100个环氧乙烷重复单元。

8. 权利要求1的聚合物,其中单体组分(d)选自由式(VI)表示的至少一种单体:



其中各 R_6 独立地为氢或甲基、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、或 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_7$; R_7 是 C_1 - C_{30} 烷基;A是 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、或 $-\text{CH}_2\text{O}-$;p是范围在0-30的整数,和r为0或1,条件是当p为0时r为0,和当p的范围在1-30时r为1; $(\text{R}_8-\text{O})_v$ 是聚氧亚烷基,其为 C_2 - C_4 氧基亚烷基单元的均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物,其中各 R_8 独立地为 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_4H_8 或它们的混合,和v是范围在1-250的整数;和 R_9 是氢或 C_1 - C_4 烷基。

9. 权利要求1的聚合物,其中单体组分(d)选自具有下述化学式之一的至少一种单体:

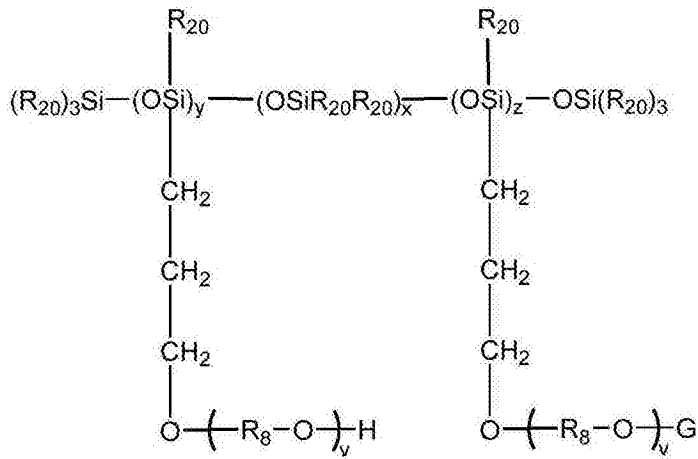


或 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Q})-\text{C}(\text{O})-\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_d(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_e\text{H}$ 其中Q是氢或甲基;a为2、3或4;b是范围在0或1-10的整数;c是范围在0或5-50的整数;d是范围在0或1-10的整数;和e是范围在0或1-50的整数,其中b和c不能够同时为0以及d和e不能够同时为0。

10. 权利要求9的聚合物,其中b或c可以是0。

11. 权利要求9的聚合物,其中d或e可以是0。

12. 权利要求1的聚合物,其中单体组分(e)选自由下式表示的至少一种可聚合的硅氧烷大分子单体:



其中各 R_{20} 独立地选自直链或支化的 C_1 - C_{30} 烷基、 C_4 - C_{20} 芳基、或 C_2 - C_{20} 烯基；其中 $(\text{R}_8-\text{O})_v$ 是聚氧亚烷基基团，其可以以 C_2 - C_4 氧亚烷基单元的均聚物、无规共聚物、嵌段共聚物排列，其中各 R_8 独立地为 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_4H_8 、或它们的混合，和 v 是范围在1-250的整数； x 是范围在0-200的整数； y 是范围在0-200的整数；和 z 是范围在1-200的整数；和其中 G 是选自含有至少一个可自由基聚合的碳碳双键的任何结构部分。

13. 权利要求1的聚合物，其中单体混合物进一步包含组分(f)，且基于单体混合物的总重量计，组分(f)以0.001wt%-5wt%的范围存在。

14. 权利要求1-13中任一项的聚合物，其中所述聚合物由选自包含(a)、(b)和(d)的(i)的单体混合物聚合，其中单体组分(a)选自甲基丙烯酸3-(二甲基氨基)-2,2-二甲基丙酯；单体组分(b)选自(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{30} 烷基酯、(甲基)丙烯酸羟基取代的 C_1 - C_{30} 烷基酯、及它们的混合物中的至少一种；和单体组分(d)选自由下式表示的至少一种单体及其混合物，其中 d 的范围在1-20，和 e 的范围在5-40：



15. 权利要求14的聚合物，其中所述聚合物由包含甲基丙烯酸3-(二甲基氨基)-2,2-二甲基丙酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、和由下式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{2-10}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10-25}\text{H}$ 表示的单体混合物聚合。

16. 权利要求1的聚合物，其中所述聚合物由选自包含(a)、(b)和(c)的(i)的单体混合物聚合，其中单体组分(a)选自甲基丙烯酸3-(二甲基氨基)-2,2-二甲基丙酯；单体组分(b)选自(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{30} 烷基酯及其混合物中的至少一种；和单体组分(c)选自以下的至少一种单体：鲸蜡基聚乙氧基化甲基丙烯酸酯、鲸蜡硬脂基聚乙氧基化甲基丙烯酸酯、硬脂基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、二十烷基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、二十二烷基聚乙氧基化甲基丙烯酸酯、月桂基聚乙氧基化甲基丙烯酸酯、二十六烷基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、二十八烷基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、三十烷基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、三十二烷基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、三苯乙基苯酚聚乙氧基化甲基丙烯酸酯、氢化蓖麻油聚乙氧基化甲基丙烯酸酯、菜籽油聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、和胆固醇聚乙氧基化甲基丙烯酸酯中的一种或多种，其中所述单体的聚乙氧基化部分包含5-100个环氧乙烷重复单元。

17. 个人护理产品、健康护理产品、家庭护理产品、公共机构护理产品或工业护理产品，包含权利要求1-16任一项的聚合物。

18. 权利要求1-16任一项的聚合物作为改善化学和生理活性成分和化妆材料的效率、沉积或递送的乳化剂、稳定剂、悬浮剂、沉积助剂,成膜剂,增稠剂,流变学改性剂,毛发定型剂,调节定型剂,调理剂,增湿剂,铺展助剂,载体,以及作为改进它们包含在其内的制剂的生理感应、和美学性能的试剂,或者作为抗静电剂、杀生物剂、抑菌剂、防腐剂 and 抗微生物剂的用途。

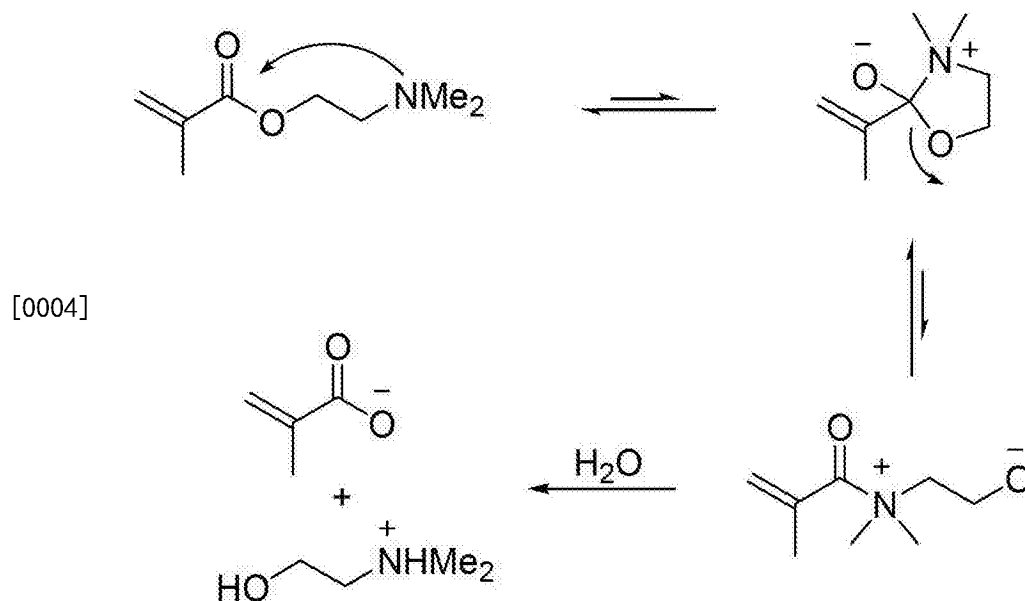
水解稳定的多用途聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及多用途聚合物,其为包含以下的单体混合物的聚合产物:至少一种氨基取代的甲基(丙烯酸酯)(ASMA)单体或其盐;和至少一种非离子的乙烯基(NIV)单体,其中该单体混合物进一步包含至少一种乙烯基缔合(VA)单体、至少一种乙烯基表面活性剂(VS)单体、和/或至少一种可聚合的硅氧烷大分子单体(PSM)中的一种或多种,和其中该单体混合物进一步任选地包含至少一种交联(XL)单体、至少一种链转移剂(CTA)、和/或至少一种聚合物稳定剂中的一种或多种。本发明的多用途聚合物还可通过含链转移剂或在聚合工艺中常用的其他功能组分的单体混合物制备。在一个实施方案中,本发明的多用途聚合物是长时间(例如,在超过6个月或更长的时间)水解稳定的,在酸性含水组合物中提供令人惊奇的有益的流变学性能,且与阳离子材料相容。本发明的多用途聚合物可用于各种产品,包括但不限于,个人护理产品、健康护理产品、家庭护理产品、公共机构和工业护理产品、和工业应用。

[0002] 发明背景

[0003] 由例如甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯(DMAEMA)单体得到的多用途共聚物是本领域已知的。在某些应用中,这种共聚物当由前述单体生产时可具有稳定性问题。结果,这些聚合物具有差的保存期且在约6个月之后开始“不稳定”。这既而又会引起各种物流问题和不希望的性能劣化。这些聚合物差的保存期是由于在DMAEMA单体内包含的胺骨架造成的,其容易通过“反咬(back-biting)”在含水介质中水解。氮原子上的孤对电子攻击缺电子的羰基碳,得到5元环两性离子中间体。然后,这样的结构在水存在下可容易地水解。以下所示的反应方案总结了与由DMAEMA单体得到的共聚物有关的问题。水解的结果是,在共聚物的骨架上产生-COOH官能位点,以及二甲基氨基乙醇副产物。



[0005] 鉴于以上情况,本领域需要拥有合适保存期(例如,超过6个月或更长)的水解稳定的多用途共聚物。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明涉及多用途聚合物,其为包含以下的单体混合物的聚合产物:至少一种氨基取代的甲基(丙烯酸酯)(ASMA)单体或其盐;和至少一种非离子的乙烯基(NIV)单体,其中该单体混合物进一步包含至少一种乙烯基缔合(VA)单体、至少一种乙烯基表面活性剂(VS)单体、和/或至少一种可聚合的硅氧烷大分子单体(PSM)中的一种或多种,和其中该单体混合物进一步任选地包含至少一种交联(XL)单体、至少一种链转移剂(CTA)、和/或至少一种聚合的稳定剂中的一种或多种。本发明的多用途聚合物还可由含链转移剂或在聚合工艺中常用的其它官能组分的单体混合物制备。在一个实施方案中,本发明的多用途聚合物是长时间(例如,在超过6个月或更长的时间)水解稳定的,在酸性含水组合物中提供令人惊奇的有益的流变学性能,且与阳离子材料相容。本发明的多用途聚合物可用于各种产品,包括但不限于,个人护理产品、健康护理产品、家庭护理产品、公共机构和工业护理产品、和工业应用中。

[0008] 本发明的多用途聚合物可合适地包含此处所述的各组分、要素和工艺描绘,由其组成,或者基本上由其组成。本文合适地示例性公开的本发明可在不存在此处具体地公开的任何要素的情况下实施。

[0009] 除非另有说明,本文表达的所有百分比、份数、和比率都是基于本发明的组合物的总重量,并所有重量都是基于100%的活性成分表达。

[0010] 在一个实施方案中,本发明涉及水解稳定的聚合物,其为包含单体(a)、(b),和任选地包含选自(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)及其混合物中的组分的单体混合物的反应产物。

[0011] 在另一实施方案中,本发明涉及水解稳定的聚合物,其为聚合包含以下单体的单体混合物的反应产物:

[0012] (i) (a)、(b)和(c);

[0013] (ii) (a)、(b)和(d);

[0014] (iii) (a)、(b)和(e);

[0015] (iv) (a)、(b)、(c)和(d);

[0016] (v) (a)、(b)、(c)和(e);

[0017] (vi) (a)、(b)、(d)和(e);或

[0018] (vii) (a)、(b)、(c)、(d)和(e),

[0019] 其中(a)是至少一种氨基取代的甲基(丙烯酸酯)(ASMA)单体或其盐;(b)是至少一种非离子的乙烯基(NIV)单体;(c)是至少一种乙烯基缔合(VA)单体;(d)是至少一种乙烯基表面活性剂(VS)单体;(e)是至少一种可聚合的硅氧烷大分子单体(PSM);和其中任何上述混合物进一步任选地包含:(f)至少一种交联(XL)单体;(g)至少一种链转移剂(CTA);(h)至少一种聚合物稳定剂;或组分(f)、(g)和/或(h)中两种或更多种的任何合适的组合。

[0020] 在另一实施方案中,本发明涉及水解稳定的聚合物,其为包含以下单体的单体混合物的聚合的反应产物:

[0021] (i) (a)、(b)和(c);

[0022] (ii) (a)、(b)和(d);

[0023] (iii) (a)、(b)和(e);

[0024] (iv) (a)、(b)、(c)和(d);

[0025] (v) (a)、(b)、(c) 和 (e)；

[0026] (vi) (a)、(b)、(d) 和 (e)；或

[0027] (vii) (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e)，

[0028] 其中 (a) 是至少一种氨基取代的甲基(丙烯酸酯) (ASMA) 单体或其盐；(b) 是至少一种非离子的乙烯基(NIV) 单体；(c) 是至少一种乙烯基缔合(VA) 单体；(d) 是至少一种乙烯基表面活性剂(VS) 单体；(e) 是至少一种可聚合的硅氧烷大分子单体(PSM)；和其中任何上述混合物进一步包含：(f) 至少一种交联(XL) 单体；(g) 至少一种链转移剂(CTA)；(h) 至少一种聚合的稳定剂；或组分(f)、(g) 和/或(h) 中两种或更多种的任何合适的组合。

[0029] 在又一实施方案中，本发明涉及水解稳定的聚合物，其为包含以下单体的单体混合物的聚合的反应产物：

[0030] (i) (a)、(b) 和 (c)；

[0031] (ii) (a)、(b) 和 (d)；

[0032] (iii) (a)、(b) 和 (e)；

[0033] (iv) (a)、(b)、(c) 和 (d)；

[0034] (v) (a)、(b)、(c) 和 (e)；

[0035] (vi) (a)、(b)、(d) 和 (e)；或

[0036] (vii) (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e)，

[0037] 其中 (a) 是至少一种氨基取代的甲基(丙烯酸酯) (ASMA) 单体或其盐；(b) 是至少一种非离子的乙烯基(NIV) 单体；(c) 是至少一种乙烯基缔合(VA) 单体；(d) 是至少一种乙烯基表面活性剂(VS) 单体；(e) 是至少一种可聚合的硅氧烷大分子单体(PSM)；和其中任何上述混合物进一步任选地含有：(f) 至少一种交联(XL) 单体；(g) 至少一种链转移剂(CTA)；(h) 至少一种聚合物稳定剂；或组分(f)、(g) 和/或(h) 中两种或更多种的任何合适的组合，其中该单体混合物包含，以单体混合物的总重量计，约1wt%-约90wt%的组分(a)；约20wt%-约80wt%的组分(b)；约0.01wt%-约25wt%的组分(c)；约0.01wt%-约25wt%的组分(d)；约0.01wt%-约10wt%的组分(e)；最多约5wt%的组分(f)；最多约10wt%的组分(g)；和最多约2wt%的组分(h)。

[0038] 在再一实施方案中，本发明涉及水解稳定的聚合物，其为包含以下单体的单体混合物的聚合的反应产物：

[0039] (i) (a)、(b) 和 (c)；

[0040] (ii) (a)、(b) 和 (d)；

[0041] (iii) (a)、(b) 和 (e)；

[0042] (iv) (a)、(b)、(c) 和 (d)；

[0043] (v) (a)、(b)、(c) 和 (e)；

[0044] (vi) (a)、(b)、(d) 和 (e)；或

[0045] (vii) (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e)，

[0046] 其中 (a) 是至少一种氨基取代的甲基(丙烯酸酯) (ASMA) 单体或其盐；(b) 是至少一种非离子的乙烯基(NIV) 单体；(c) 是至少一种乙烯基缔合(VA) 单体；(d) 是至少一种乙烯基表面活性剂(VS) 单体；(e) 是至少一种可聚合的硅氧烷大分子单体(PSM)；和其中任何上述混合物进一步任选地含有：(f) 至少一种交联(XL) 单体，(g) 至少一种链转移剂(CTA)，(h) 至

少一种聚合物稳定剂,或组分(f)、(g)和/或(h)中两种或更多种的任何合适的组合,其中该单体混合物包含,以单体混合物的总重量计,约10wt%-约80wt%的组分(a);约20wt%-约70wt%的组分(b);约0.1wt%-约15wt%的组分(c);约0.1wt%-约10wt%的组分(d);约0.1wt%-约7.5wt%的组分(e);约0.01最多约5wt%的组分(f);约0.1-约10wt%的组分(g);和0.001-约2wt%的组分(h)。

附图说明

[0047] 图1是当置于水解条件下时,各种单体的酸值对时间的作图;

[0048] 图2是通过¹H NMR在500Hz下测定的DMAEMA和DMADMPMA的水解百分比对时间的作图;

[0049] 图3是聚合物实例1(DMAPMA)和聚合物实例2(DMAPMA/DMADMPMA)酸值对胶乳在45℃储存的周数的作图;

[0050] 图4是实施例1(DMAPMA)和聚合物实例2(DMAPMA/DMADMPMA)的2%TS粘度对胶乳45℃储存的周数的作图;

[0051] 图5是基于商购聚合物DMAEMA(对照物3,INCI名:聚丙烯酸酯-1Crosspolymer)、聚合物实例4(DMADMPMA)、和聚合物实例7(DMADMPMA)的酸值对胶乳在50℃储存的周数的作图;

[0052] 图6是基于商购聚合物DMAEMA(对照物3,INCI名:聚丙烯酸酯-1Crosspolymer)、聚合物实例4(DMADMPMA)、和聚合物实例7(DMADMPMA)的2%TS凝胶粘度对胶乳在50℃储存的周数的作图;

[0053] 图7是基于商购聚合物DMAEMA(对照物3,INCI名:聚丙烯酸酯-1Crosspolymer)、聚合物实例1、聚合物实例2、聚合物实例4、聚合物实例6、聚合物实例7、和聚合物实例9的酸值对胶乳在室温储存的月数的作图;和

[0054] 图8是基于商购聚合物DMAEMA(对照物3,INCI名:聚丙烯酸酯-1Crosspolymer)、聚合物实例4、聚合物实例6、聚合物实例7、和聚合物实例9的2%凝胶粘度对胶乳在室温储存的月数的作图。

[0055] 发明详述

[0056] 本发明涉及多用途聚合物,其为包括以下的单体混合物的聚合产物:至少一种氨基取代的甲基(丙烯酸酯)(ASMA)单体或其盐、和至少一种非离子的乙烯基(NIV)单体,其中该单体混合物进一步包含至少一种乙烯基缔合(VA)单体、至少一种乙烯基表面活性剂(VS)单体、和/或至少一种可聚合的硅氧烷大分子单体(PSM)中的一种或多种,和其中该单体混合物进一步任选地包含至少一种交联(XL)单体、至少一种链转移剂(CTA)、和/或至少一种聚合物稳定剂中的一种或多种。本发明的多用途聚合物还可由含链转移剂或在聚合工艺中常用的其它功能组分的单体混合物制备。在一个实施方案中,本发明的多用途聚合物是长时间(例如,在超过6个月或更长的时间段)水解稳定的,在酸性含水组合物中提供令人惊奇的有益的流变学性能,且与阳离子材料相容。本发明的多用途聚合物可用于各种产品,包括但不限于,个人护理产品、健康护理产品、家庭护理产品、公共机构和工业护理产品、和工业应用中。

[0057] 本发明的聚合物通常是碱性的、不溶的、在含水酸中可溶胀、或在含水酸中可溶的

聚合物及其盐,其含有在低pH下为阳离子的至少一个碱性的氨基取代基和得自乙烯基缔合(VA)单体的至少一个疏水改性的聚氧亚烷基取代基,和任选地含有得自乙烯基表面活性剂(VS)单体的至少一个聚氧亚烷基取代基。此外,本发明的聚合物还可任选地含有得自其它单体单元例如交联单体单元、羟基取代的非离子乙烯基单体单元、链转移剂单元、和聚合物稳定剂等取代基。本发明的聚合物通常在水溶液中显示出缔合性能。为了方便起见,本发明的聚合物在本文中通常称为“多用途聚合物”。术语“低pH制剂”是指具有范围在约0.5到不大于约7、或者甚至到不大于约6.5的酸性pH的制剂。

[0058] 本文所使用的术语“(甲基)丙烯酸”是指包括丙烯酸和甲基丙烯酸。类似地,本文所使用的术语“(甲基)丙烯酸酯”是指包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。术语“(甲基)丙烯酰胺”用于包括丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺二者。

[0059] 用于制剂或介质的术语“含水(aqueous)”是指水以足以至少使多用途聚合物溶胀或溶解于它包括在其内的组合物中的量存在。

[0060] 现已令人惊奇地发现,本发明的多用途聚合物提供约6个月或更长的改进的保存期。另外,本发明的多用途聚合物为低pH的含水个人护理、健康护理、家庭护理、和工业与机构护理产品提供所需的流变学性能。本发明的多用途聚合物是阳离子相容的,这使得它们特别是在含有季铵盐或胺的产品中可用作增稠剂。令人惊奇的是,本发明的多用途聚合物可用于含有一种或更多种表面活性剂(例如,阴离子的、阳离子的、两性的、非离子的、和/或和这些的任何两种或更多种的组合)的组合物中,且还提供头发定型效果。本发明的多用途聚合物在含有活性酸组分的产品中是有用的增稠剂,且是用于乳液(乳霜、洗液)的有用的增稠剂和乳化剂。除了增稠以外,本发明的多用途聚合物是有用的成膜剂、铺展助剂和沉积助剂,用于含有表面活性剂、着色剂、头发和皮肤护理剂、硅氧烷类、聚季铵化合物、抗头屑剂、抗老化剂、抗脂肪团剂、抗痤疮剂、维生素、止痛剂、消炎化合物、日晒黑剂、头发生长促进剂、UV保护剂、皮肤美白剂、蔬菜、植物、植物性药材的提取物、止汗剂、抗氧化剂、除味剂、头发定聚聚合物、润肤油及其组合的产品。

[0061] 本文所使用的术语“个人护理产品”包括但不限于施用于人类和动物的皮肤、毛发、头皮和指甲上的美容品、化妆品、药妆(cosmeceuticals)和美容助剂、个人卫生和清洁产品。本文所使用的术语“健康护理产品”包括但不限于药品、药妆、口腔护理产品(口腔、牙齿)、眼部护理产品、耳部护理产品、和非处方产品及用具,例如贴剂、膏药、敷料等,以及外部施用到人类和动物的身体上或身体内的医疗器具用以缓和与健康有关的或医学的状况,从而总体上维持卫生或良好的状态等。术语“身体”包括整个身体(脸部、躯干、四肢、头和脚)的角质层(毛发、指甲)和非角质层皮肤区域、体窍和眼部的组织,并且术语“皮肤”包括头皮和粘膜。本文所使用的术语“家庭护理产品”包括但不限于在日常生活中使用的为例如在厨房和浴室中保持卫生状况而用于表面清洁或杀生物的清洁产品,和用于织物护理和清洁的洗涤产品等。本文所使用的术语“公共机构和工业护理”和“I&I”包括但不限于在工业和公共机构环境,包括医院和健康护理设施中用于清洁或维持卫生状况所使用的产品等。

[0062] 本发明的多用途聚合物是水解稳定的聚合物,在一个实施方案中,其通过聚合含下述单体的混合物制备:

[0063] (i) (a)、(b)和(c);

[0064] (ii) (a)、(b)和(d);

[0065] (iii) (a)、(b)和(e)；

[0066] (iv) (a)、(b)、(c)和(d)；

[0067] (v) (a)、(b)、(c)和(e)；

[0068] (vi) (a)、(b)、(d)和(e)；或

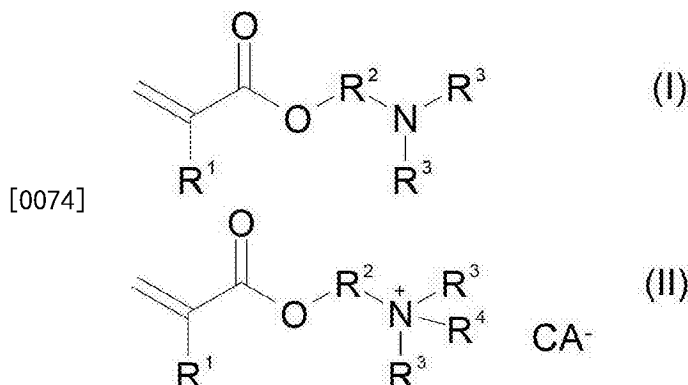
[0069] (vii) (a)、(b)、(c)、(d)和(e)，

[0070] 其中(a)是至少一种氨基取代的甲基(丙烯酸酯)(ASMA)单体或其盐；(b)是至少一种非离子的乙烯基(NIV)单体；(c)是至少一种乙烯基缔合(VA)单体；(d)是至少一种乙烯基表面活性剂(VS)单体；(e)是至少一种可聚合的硅氧烷大分子单体(PSM)；和其中任何上述混合物进一步任选地含有：(f)至少一种交联(XL)单体；(g)至少一种链转移剂(CTA)；(h)至少一种聚合物稳定剂；或组分(f)、(g)和/或(h)中两种或更多种的任何合适的组合。本发明的多用途聚合物还可由含链转移剂或在聚合工艺中常用的其它官能单体的单体混合物制备。

[0071] 在一个实施方案中，本发明的水解稳定的多用途聚合物是包含以下的单体混合物的聚合产物：以单体混合物的总重量计(a)约10wt%-约90wt%的至少一种ASMA单体或其盐；(b)约20wt%-约80wt%的至少一种NIV单体；(c)约0.01wt%-约25wt%的至少一种VA单体；(d)最多约25wt%的至少一种VS单体；(e)约0.01wt%-约10wt%的至少一种可聚合的硅氧烷大分子单体(PSM)；(f)最多约5wt%的XL单体；(g)最多约10wt%的CTA；和(h)最多约2wt%的聚合物稳定剂。

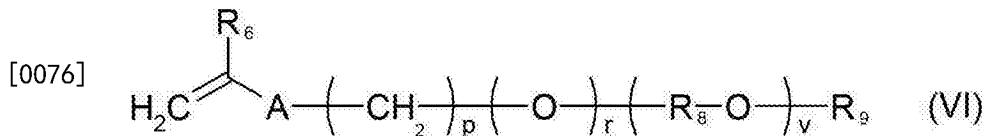
[0072] 在另一实施方案中，本发明的多用途聚合物是包含以下的单体混合物的聚合产物：以单体混合物的总重量计(a)约10wt%-约80wt%的至少一种ASMA单体或其盐；(b)约20wt%-约70wt%的至少一种NIV单体；(c)约0.1wt%-约15wt%的至少一种V单体；(d)约0.1wt%-约10wt%的至少一种VS单体；(e)约0.1wt%-约7.5wt%的至少一种可聚合的硅氧烷大分子单体(PSM)；(f)约0.001wt%-约5wt%的XL单体；和(g)约0.1wt%-约5wt%的CTA。此处以及在说明书和权利要求的别处中，可结合单独的数值或上下限，形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0073] 在又一实施方案中，本发明的多用途聚合物是包含以下的单体混合物的聚合产物：以单体混合物的总重量计(a)约20wt%-约70wt%的选自由式(I)、I(a)和/或(II)表示的一种或多种单体中的至少一种氨基取代的甲基(丙烯酸酯)(ASMA)单体：



[0075] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 如下所定义，和 CA^- 是适合于平衡季铵基团上的电荷的抗衡阴离子；(b)约50wt%-约65wt%的选自丙烯酸 C_1 - C_{30} 烷基酯、甲基丙烯酸 C_1 - C_{30} 烷基酯或者它们中两种或更多种的任何合适的混合物中的至少一种非离子乙烯基(NIV)单体；(c)约0.1wt%-

约10wt%的选自鲸蜡基聚乙氧基化甲基丙烯酸酯 (CEM)、鲸蜡硬脂基聚乙氧基化甲基丙烯酸酯 (CSEM)、硬脂基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、二十烷基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、二十二烷基聚乙氧基化甲基丙烯酸酯 (BEM)、月桂基聚乙氧基化甲基丙烯酸酯 (LEM)、二十六烷基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、二十八烷基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、三十烷基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、三十二烷基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、三苯乙基苯酚聚乙氧基化甲基丙烯酸酯 (TEM)、氢化蓖麻油聚乙氧基化甲基丙烯酸酯 (HCOEM)、菜籽油聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯、和胆固醇聚乙氧基化甲基丙烯酸酯 (CHEM) 中的至少一种乙烯基缩合 (VA) 单体; (d) 约0.1wt%-约10wt%的至少一种由式 (VI) 表示的乙烯基表面活性剂 (VS) 单体:



[0077] 其中各 R^6 独立地为氢或甲基、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、或 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_7$; R_7 是 C_1 - C_{30} 烷基; A 是 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、或 $-\text{CH}_2\text{O}-$; p 是范围在0-约30的整数, 和 r 为0或1, 条件是当 p 为0时 r 为0, 和当 p 的范围在1-约30时 r 为1; $(\text{R}_8\text{O})_v$ 是聚氧亚烷基, 其为 C_2 - C_4 氧基亚烷基单元的均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物, 其中各 R_8 独立地为 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_4H_8 或它们的混合, 和 v 是范围在约1-约250或者约5-约100或者约10-约80、或者甚至约15-约60的整数; 和 R_9 是氢或 C_1 - C_4 烷基;

(e) 约1wt%-约7.5wt%的至少一种可聚合的硅氧烷大分子单体 (PSM); (f) 最多约5wt%的交联 (XL) 单体; (g) 最多约10wt%的链转移剂 (CTA); 和 (h) 最多约2wt%的聚合物稳定剂。此处以及在说明书和权利要求的别处中, 可组合来自各个独立的实施方案的单独的数值、或上下限, 形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0078] 此处所使用的术语“烷基”是指取代或未取代的脂族烃基团, 包括直链的、支化的和碳环的烷基基团。术语“碳环烷基”是指含一个或多个大小为3-约12个碳原子的碳环的环且任选地在碳环的环上包括烷基取代基的烷基。术语“芳基”包括取代和未取代的苯基和萘基基团。“ C_x - C_y ”形式的修饰方式表示烷基或碳环烷基具有含总计 x - y 个碳原子的分子式, 其中 x 和 y 是规定的整数。此处和在所附权利要求中所使用的术语“混合酯 (complex ester)”是指多元醇, 例如具有能用 C_2 - C_7 环氧烷烷基化的至少一个羟基的糖的二、三或多酯。在一种情形中, 术语“混合酯”包括在美国专利No. 5639841中所述的混合疏水物, 该专利的相关公开内容在此通过引用纳入。

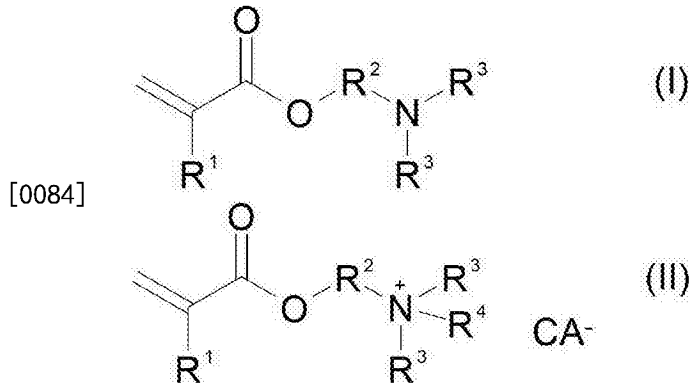
[0079] 此处结合烷基或芳基等使用的术语“卤素取代的”、“羟基取代的”、“羧基取代的”、“聚氧亚烷基取代的”、“烷基取代的”和“芳基取代的”是指在烷基、芳基等基团上的至少一个氢原子分别被至少一个卤素原子、羟基、羧基、聚氧亚烷基、烷基或芳基替代。在替代的方案中, 此处所使用的术语“聚(甲基)丙烯酸酯”和“聚(甲基)丙烯酰胺”分别是指聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯, 以及聚丙烯酰胺或聚甲基丙烯酰胺。

[0080] 可用于制备本发明的多用途聚合物的合适的单体如下所述。关于单体、单体混合物、和用于形成本发明多用途聚合物的“进料 (charge)”的各组分的量, 应当注意以下。尽管当用此处公开的最宽的用量单独选取并加合时, 各种“进料”中各单体或组分的总量可单独地总计超过100wt%, 但本领域的技术人员会意识到情况并不是这样。相反, 本发明各反应“进料”中各单独的组分 (即组分 (a) 到 (e), 包括组分 (a) 和 (e), 和若存在的组分 (f) 和 (g)) 可视需要在任何所述的范围内变化, 以实现100wt%的总重量。

[0081] ASMA单体:

[0082] 适合于制备本发明的多用途聚合物的氨基取代的甲基(丙烯酸酯)(ASMA)单体是含有至少一个氨基官能团的碱性、可聚合的烯键式不饱和单体。这些碱性氨基可以得自含单、二或多氨基烷基的或氮的杂芳基。氨基可包括伯、仲或叔胺。单体可视需要以氨基形式或者盐形式使用。

[0083] 在一个实施方案中,本发明的聚合物包括选自如下所示的式(I)和(I I)表示的单体中的一种或更多种ASMA单体:



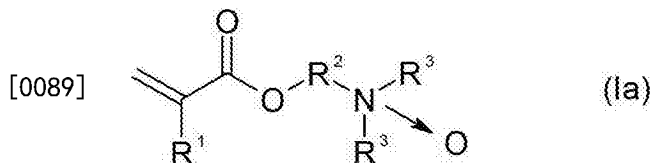
[0085] 其中R¹是甲基;其中R²是取代或未取代的、直链或支化的C₂-C₈烷二基(即具有至少两个游离化合价的烷基),条件是当R²具有两个碳时R²基中两个碳原子的至少一个被直链或支化的C₁-C₃₀烷基取代(例如,单取代或二取代);其中各R³独立地选自氢、直链或支化的C₁-C₃₀烷基,含有一个或多个杂原子的直链或支化的C₁-C₃₀烷基,直链或支化的C₂-C₃₀烯基,含有一个或多个杂原子的直链或支化的C₂-C₃₀烯基,直链或支化的C₂-C₃₀炔基,含有一个或多个杂原子的直链或支化的C₂-C₃₀炔基,C₄-C₂₀芳基,含有一个或多个杂原子的C₄-C₂₀芳基,C₄-C₂₀环烷基,含有一个或多个杂原子的C₄-C₂₀环烷基,C₄-C₂₀杂环基,或其中两个R³取代基和它们连接到其上的氮原子可以形成饱和或不饱和的C₂-C₂₀杂环基或者具有两个或更多个杂原子的饱和或不饱和的C₂-C₂₀杂环基,其中杂原子在存在时选自羰基、N、S、P或O;R⁴是直链或支化的C₁-C₃₀烷基;和其中CA⁻是适合于平衡季铵基团上的电荷的抗衡阴离子。在另一实施方案中,R¹是甲基;其中R²是取代或未取代的、直链或支化的C₃-C₇烷二基(即具有至少两个游离化合价的烷基),其中各R³独立地选自氢、直链或支化的C₃-C₁₅烷基,含有一个或多个杂原子的直链或支化的C₃-C₁₅烷基,直链或支化的C₄-C₂₀烯基,含有一个或多个杂原子的直链或支化的C₄-C₂₀烯基,直链或支化的C₄-C₂₀炔基,含有一个或多个杂原子的直链或支化的C₄-C₂₀炔基,C₅-C₁₀芳基,含有一个或多个杂原子的C₅-C₁₀芳基,C₅-C₁₀环烷基,含有一个或多个杂原子的C₅-C₁₀环烷基,C₅-C₁₀杂环基,或其中两个R³取代基和它们连接到其上的氮原子可以形成饱和或不饱和的C₃-C₁₀杂环基或者具有两个或更多个杂原子的饱和或不饱和的C₃-C₁₀杂环基,其中杂原子在存在时选自羰基、N、S、P或O;R⁴是直链或支化的C₂-C₂₀烷基;和其中CA⁻是适合于平衡季铵基团上的电荷的抗衡阴离子。此处以及在说明书和权利要求的别处中,可组合单独的数值(其中包括碳原子个数值)、或上下限,形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0086] 在又一实施方案中,R¹是甲基;R²是取代或未取代的、直链或支化的C₄-C₆烷二基(即具有至少两个游离化合价的烷基),各R³独立地选自氢,直链或支化的C₅-C₈烷基,含有一个或多个杂原子的C₅-C₈烷基,直链或支化的C₆-C₁₀烯基,含有一个或多个杂原子的直链或支

化的C₆-C₁₀烯基,直链或支化的C₆-C₁₀炔基,含有一个或多个杂原子的直链或支化的C₆-C₁₀炔基,C₅-C₈芳基,含有一个或多个杂原子的C₅-C₈芳基,C₅-C₈环烷基,含有一个或多个杂原子的C₅-C₈环烷基,C₅-C₈杂环基,或其中两个R³取代基和它们连接到其上的氮原子可以形成饱和或不饱和的C₄-C₈杂环基或者具有两个或更多个杂原子的饱和或不饱和的C₄-C₈杂环基,其中杂原子在存在时选自羰基、N、S、P或O;和其中R⁴是直链或支化的C₃-C₁₅烷基;和其中CA⁻是适合于平衡季铵基团上的电荷的抗衡阴离子。此处以及在说明书和权利要求的别处中,可组合单独的数值(其中包括碳原子个数值)、或上下限,形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0087] 关于式(II)的化合物,这些化合物是由式(I)表示的化合物的相应的季铵化合物。对于本领域的技术人员来说明显的是,式(II)的单体化合物通过使由式(I)表示的化合物与式CA-R⁴的烷基卤化物化合物进行季化反应产生,其中R⁴是以上定义的直链或支化的烷基,和其中CA是当反应形成由式(II)表示的化合物的季铵化合物时产生抗衡阴离子的任何合适的物质和/或基团分。在一个实施方案中,CA和/或CA⁻的合适的物质和/或基团包括,但不限于,卤素(例如,溴、氯、氟或碘)、硫酸根、磺酸根、磷酸根、和膦酸根。在另一实施方案中,CA和/或CA⁻的合适的物质和/或基团包括,但不限于,氯离子、溴离子、甲硫酸根(即,甲基硫酸根)、乙酸根、甲酸根、硫酸根、硝酸根等。在再一实施方案中,CA和/或CA⁻是卤素,例如氯、溴或氟。

[0088] 在再一实施方案中,式(I)的单体可与过氧化氢(H₂O₂)反应,产生由下式表示的胺氧化物化合物:

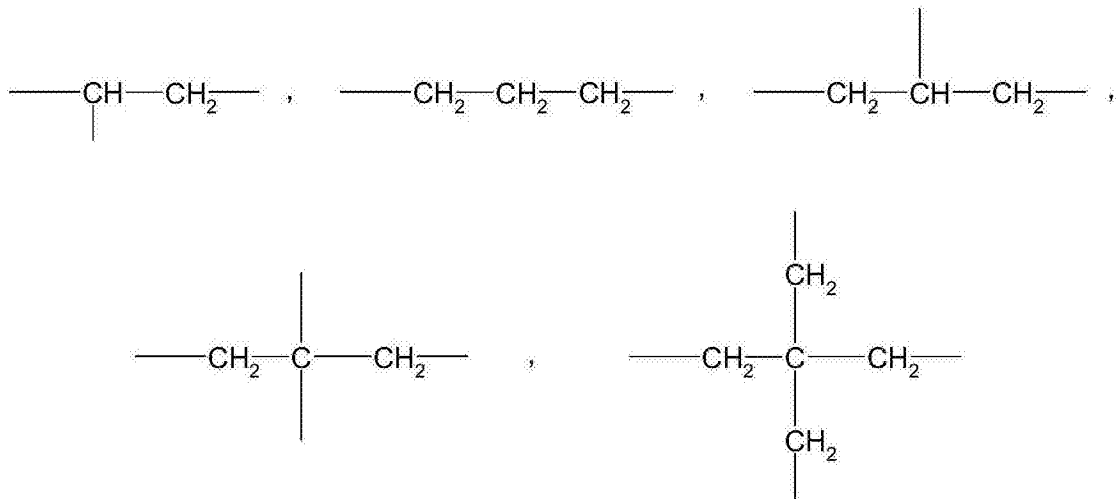


[0090] 其中R¹、R²和R³如上所定义。另外,在制得本发明的多用途聚合物之后,可进行以上提及的从式(I)到式(II)或上述胺氧化物的转化过程中的任何一个。

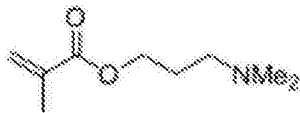
[0091] 在另一实施方案中,ASMA单体的进料是根据式(I)和(II)的化合物的混合物。在一种情形中,根据式(I)的单体与根据式(II)的季化单体的量的重量比范围在约5:95-约95:5,或约10:90-90:10,或约15:85-85:15,或约20:80-约80:20,或约25:75-约75:25,或约30:70-70:30,或约35:65-65:35,或约40:60-约60:40,或约45:55-约55:45,或甚至约50:50。此处以及在说明书和权利要求的别处中,可组合单独的数值、或上下限,形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0092] 在整个说明书和权利要求中所使用的术语“烷二基”定义为是指具有至少两个游离化合价的烷基。游离化合价可位于该基团上的端基位置和/或位于该基团骨架中的任何碳原子上。为了说明的目的,直链和支链烷二基部分的非限定性实例有(仅与单一碳原子相连的线表示游离化合价):

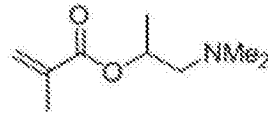
[0093]



[0094] 具体的ASMA单体的实例包括,但不限于以下所示的那些:

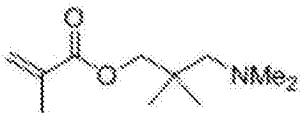
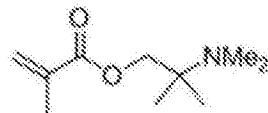


甲基丙烯酸 3-(二甲基氨基) 丙酯



甲基丙烯酸 1-(二甲基氨基) 丙-2-基酯

[0095]

甲基丙烯酸 3-(二甲基氨基)
-2,2-二甲基丙酯甲基丙烯酸 2-(二甲基氨基)
-2-甲基丙酯

[0096] 甲基丙烯酸4-(二甲基氨基) 丁酯

[0097] 其中可用下述缩写表示上述化合物:甲基丙烯酸3-(二甲基氨基) 丙酯(DMAPMA); 甲基丙烯酸1-(二甲基氨基) 丙-2-基酯(DMAIPMA); 甲基丙烯酸3-(二甲基氨基)-2,2-二甲基丙酯(DMADMPMA); 甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)-2-甲基丙酯(DMAMPMA); 和甲基丙烯酸4-(二甲基氨基) 丁酯(DMABMA)。

[0098] 上述单体的合适的盐形式包括,但不限于,无机盐酸,例如盐酸盐、硫酸盐、和磷酸盐;和有机酸盐,例如乙酸盐、柠檬酸盐、乙醇酸盐、乳酸盐、马来酸盐、和富马酸盐等。

[0099] 前述单体或其盐可单独地或以两种或更多种的混合物用作本发明多用途聚合物的氨基取代的乙烯基单体组分。

[0100] 在一个实施方案中,ASMA单体占约5wt%-约90wt%,或约10wt%-约80wt%,或约15wt%-约70wt%,或约20wt%-约60wt%,或约25wt%-约50wt%,或甚至约30wt%-约40wt%,基于单体混合物的总重量计。此处以及在说明书和权利要求的别处中,可组合单独的数值(其中包括碳原子个数值)、或上下限,形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0101] 由于使用选自以上所示的式(I)、I(a)和/或(II)中的ASMA单体,因此本发明的聚合物使用一种或更多种水解稳定的胺单体用于生产具有改进的保存期的多用途共聚物。如上所述,本发明的多用途共聚物的保存期为至少约6个月,至少约9个月,至少约12个月,至少约18个月,或保存期甚至为至少约24个月或更长。此处以及在说明书和权利要求的别处中,可组合单独的数值(其中包括碳原子个数值)、或上下限,形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0102] “保存期”是指本发明的多用途共聚物即使在水溶液中或环境下时仍保持稳定且不因以上讨论的水解反应发生过度降解。

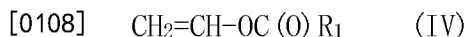
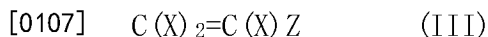
[0103] 尽管不希望束缚于任何一种理论,但据信本发明的多用途共聚物即使在水溶液中或者环境下时仍保持稳定且不因以上讨论的水解反应发生过度降解是由于许多因素,包括但不限于,在一个或多个氨基官能度和丙烯酸酯官能度之间延长的链长(直链的和支化的)。在再一实施方案中,令人惊奇地发现,可通过根据以上所述实施方案使用含支化的R²和/或延长的R²基,可以减轻和/或消除在根据本发明的各种实施方案中形成的多用途聚合物的氨基酯部分的酯部分中的水解。据信这降低了在水解反应中形成以上详述的5元环中间体的倾向。同时,这样的方法还增加单体的疏水性并降低其在水中的溶解性。令人惊奇地,这两种方法(增加ASMA单体分子的链长和疏水性)的组合提供了根据本发明由其形成的多用途共聚物预料不到的稳定性能。另外,在根据本发明由其形成的多用途共聚物中,通过用以上针对式(I)和(II)讨论的直链或支化的烷基取代内部氢原子,端乙烯基酯基的“保护”还提供了改进的和预料不到的稳定性。

[0104] 本发明的ASMA单体可用于减轻含由甲基丙烯酸二甲基氨乙酯(DMAEMA)聚合的重复单元的聚合物中固有的水解不稳定性。本发明的ASMA单体可加入到含DMAEMA单体的可聚合单体混合物中,以减轻含得自DMAEMA的重复单元的聚合物的水解不稳定性。在本发明的一个方面中,可包含在含有可聚合DMAEMA的单体混合物中的ASMA单体的量范围在从约1-99重量份的ASMA单体到约99-1重量份的DMAEMA单体,基于100重量份ASMA单体和DMAEMA单体的合计重量。在另一方面中,单体混合物含有约10-90重量份的ASMA单体和约90-10重量份的DMAEMA单体。在又一方面中,单体混合物含有约20-80重量份的ASMA单体和约80-20重量份DMAEMA单体。在再一方面中,单体混合物含有约30-70重量份的ASMA单体和约70-30重量份的DMAEMA单体。在再进一步的方面中,单体混合物含有约40-60重量份的ASMA单体和约60-40重量份的DMAEMA单体。在再进一步的方面中,单体混合物含有约50重量份ASMA单体和约50重量份DMAEMA单体。所有前述方面基于100重量份的ASMA单体和DMAEMA单体的合计重量。其它可聚合单体可加入到可聚合单体混合物内,例如以上所述的NIV、V、VS、PSM和XL单体中的一种或多种。

[0105] 可用于减轻得自DMAEMA的聚合物的不利水解倾向性的合适的ASMA单体包括符合以上所述的式I、I(a)、和II的一种或多种ASMA单体。代表性ASMA单体选自甲基丙烯酸3-(二甲基氨基)丙酯(DMAPMA);甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)丙-2-基酯(DMAIPMA);甲基丙烯酸3-(二甲基氨基)-2,2-二甲基丙酯(DMADMPMA);甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)-2-甲基丙酯(DMAMPMA);和甲基丙烯酸4-(二甲基氨基)丁酯(DMABMA)。以上列出的用量和范围使用符合式I、I(a)、和II的单体以及此处公开的特定的代表性单体。

[0106] 适合于在制备本发明的多用途聚合物中使用的非离子乙烯基(NIV)单体是由式

(III) 和/或 (IV) 表示的可共聚的非离子的烯键式不饱和单体:



[0109] 其中在各式 (III) 和 (IV) 中, 各X独立地为氢、甲基、 $-CH_2C(O)OR_1$ 、 $-C(O)OR_1$; 和Z是 $-C(O)OR_1$ 、 $-C_6H_4R_1$ 、 $-C_6H_4OR_1$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)N(R_1)_2$ 、 $-NHC(O)CH_3$ 、 $-NHC(O)H$ 、 $-C(O)OA'OR_{15}$ 、N-(2-吡咯烷酮基)、N-己内酰胺基、 $-C(O)NHCH_2CH_2-N$ -亚乙基脲、或 $-C(O)NHC(CH_3)_3$; A'是选自 $-CH_2CH(OH)CH_2-$ 和 $-CH_2CH(CH_2OH)-$ 的二价基团, 各 R_1 独立地为直链和支化的 C_1-C_{30} 烷基、羟基取代的 C_2-C_{30} 烷基、 C_5-C_{30} 环烷基、和 C_1-C_5 烷基取代的 C_5-C_{30} 环烷基; R_{15} 是直链或支化、饱和或不饱和 C_6-C_{22} 脂肪酸的酰基残基。

[0110] 合适的非离子乙烯基单体的非限定性实例包括(甲基)丙烯酸 C_1-C_{30} 烷基酯; C_1-C_{30} 烷基(甲基)丙烯酰胺; 苯乙烯; 取代苯乙烯, 例如乙烯基甲苯, (例如, 2-甲基苯乙烯), 丁基苯乙烯, 异丙基苯乙烯等; 乙烯基酯, 例如乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、己酸乙烯酯(vinyl caprolate)、壬酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、新癸酸乙烯酯、十一烷酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯等; 不饱和腈类, 例如甲基丙烯腈、丙烯腈, 和可以商品名ACETM和(M)ACETM单体获自Hexion Specialty Chemicals, Inc., Columbus, OH. 的单体。

[0111] ACE单体(CAS No. 94624-09-06)是叔癸酸缩水甘油酯(CAS No. 71206-09-2)和丙烯酸的反应产物。(M)ACE单体通过使叔癸酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸反应而合成。通过缩水甘油与 C_6-C_{22} 脂肪酸反应经由酯化, 获得各脂肪酸的缩水甘油酯, 可以合成根据式(III)的其中Z是 $-C(O)OA'OR_{15}$ 的其它单体。如此形成的缩水甘油酯既而又可通过其环氧基官能度与(甲基)丙烯酸中的羧基基团反应, 获得预成形的单体。

[0112] 在本发明的一个方面中, 形成以上所述的预成形的单体组分(ACE和(M)ACE)的合适的缩水甘油酯公开于美国专利No. 5,179,157(第13 栏)中, 其相关公开内容在此通过引用纳入。新癸酸及其异构体的缩水甘油酯以商品名CarduraTME10P商购于Hexion Specialty Chemicals, Inc.。

[0113] 在另一实施方案中, 非离子乙烯基(NIV)单体包括丙烯酸和甲基丙烯酸的 C_1-C_{30} 烷基酯及其混合物, 例如丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(nBA)、丙烯酸2-乙基己酯(2-EHA)、甲基丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯(TMCHMA)、甲基丙烯酸硬脂酯(SMA)、和它们中任何两种或更多种的合适的混合物。

[0114] 在再一实施方案中, 与本发明结合使用的非离子乙烯基(NIV)单体包括, 但不限于, 丙烯酸和甲基丙烯酸的 C_1-C_{30} 烷基酯、丙烯酸和甲基丙烯酸的羟基 C_2-C_{30} 烷基酯, 和它们中任何两种或更多种的混合物。其实例包括, 但不限于, 丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(nBA)、丙烯酸2-乙基己酯(2EHA)、和甲基丙烯酸硬脂酯(SMA); 不饱和二羧酸 C_1-C_{30} 二烷基酯例如衣康酸二乙酯; 乙烯酯例如新癸酸乙烯酯、壬酸乙烯酯、和十一烷酸乙烯酯; N-乙烯基吡咯烷酮; C_1-C_{30} 烷基(甲基)丙烯酰胺, 例如甲基丙烯酰胺和叔丁基甲基丙烯酰胺; 苯乙烯; 碳环 C_1-C_{30} 烷基取代的甲基丙烯酸酯类, 例如甲基丙烯酸环己酯, 和甲基丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯(TMCHMA), 和它们中任何两种或更多种的合适的混合物。

[0115] 在一个实施方案中, NIV单体占约0.01wt%-约90wt%, 或约0.1wt%-约85wt%, 或约1wt%-约80wt%, 或约5wt%-约75wt%, 或约10wt%-约70wt%, 或约15wt%-约65wt%, 或约20wt%-

约60wt%，或约25wt%–约55wt%，或约30wt%–约50wt%，或甚至约35wt%–约45wt%，基于单体混合物的总重量计。此处以及在说明书和权利要求的别处中，可组合单独的数值（其中包括碳原子个数值）、或上下限，形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0116] 在再一实施方案中，本发明的多用途聚合物可以由含NIV单体的单体混合物制备，所述NIV单体是含一个或更多个羟基取代基的烯键式不饱和单体。这类合适的NIV单体的实例包括，但不限于，(甲基) 丙烯酸的羟基取代的(C₁–C₄) 烷基酯，例如甲基丙烯酸2-羟乙酯(HEMA)，丙烯酸2-羟乙酯(2-HEA)，丙烯酸3-羟丙酯等；羟基取代的(C₁–C₄) 烷基(甲基) 丙烯酰胺，例如N-(2-羟乙基) 甲基丙烯酰胺、N-(2-羟乙基) 丙烯酰胺、N-(3-羟丙基) 丙烯酰胺、N-(2,3-二羟基丙基) 丙烯酰胺等。其他有用的NIV单体包括烯丙基醇、甘油单烯丙基醚、3-甲基-3-丁烯-1-醇，和乙烯醇前体与等同物，例如乙酸乙烯酯。

[0117] 在一个实施方案中，本发明的单体反应混合物在一个实施方案中含有一种或多种的以上公开的任何NIV单体，其量为基于单体混合物总重量的最多约15wt%。在另一实施方案中，该混合物中NIV单体的量的范围在约0.01wt%–约15wt%，或约0.1wt%–约10wt%，或约1wt%–约8wt%，或甚至约1wt%–约5wt%，基于单体混合物的总重量计。此处以及在说明书和权利要求的别处中，可组合单独的数值（其中包括碳原子个数值）、或上下限，形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0118] VA单体：

[0119] 在一个实施方案中，适合于在生产本发明的多用途聚合物中使用的乙烯基缔合单体(VA)是具有以下的化合物：(A) 用于与体系中其它单体加聚的烯键式不饱和端基部分；(B) 用于赋予产物聚合物选择性亲水性能的聚氧亚烷基中间部分；和(C) 用于为聚合物提供选择性疏水性能的疏水端基部分。

[0120] 在一个实施方案中，提供烯键式不饱和端基的部分(A)得自 α , β -烯键式不饱和单或二羧酸或它们的酸酐，或甚至C₃或C₄单或二羧酸或它们的酸酐。或者，乙烯基缔合(VA)单体中的(A)部分可以得自烯丙基醚或乙烯基醚；非离子型乙烯基取代的氨基甲酸酯单体，例如美国再颁专利No.33,156或美国专利No.5,294,692中公开的那些；或者乙烯基取代的脲反应产物，例如美国专利No.5,011,978中公开的那些；上述文献的相关公开内容在此通过引用纳入。

[0121] 在一个实施方案中，中间部分(B)是约5–约250个，或约10–约120个，或甚至约15–约60个重复C₂–C₇氧亚烷基单元的聚氧亚烷基链段。在一个实施方案中，中间部分(B)包括含约5–约150个、或约10–约100个、或甚至约15–约60个环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷单元和环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷单元的无规或非无规序列的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、和聚环氧丁烷链段。此处以及在说明书和权利要求的别处中，可组合单独的数值（其中包括碳原子个数值）、或上下限，形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0122] 在一个实施方案中，乙烯基缔合(VA)单体中的疏水端基部分(C)是属于下述烃类别之一的烃基团：C₈–C₄₀直链烷基、芳基取代的C₂–C₄₀烷基、C₂–C₄₀烷基取代的苯基、C₈–C₄₀支化的烷基、C₈–C₄₀碳环烷基；和C₈–C₈₀混合酯。

[0123] 乙烯基缔合(VA)单体中的合适的疏水端基部分(C)的非限定性实例有具有约8–约40个碳原子的直链或支化的烷基，例如辛基(C₈)、异辛基(支化C₈)、癸基(C₁₀)、月桂基(C₁₂)、肉豆蔻基(C₁₄)、鲸蜡基(C₁₆)、鲸蜡硬脂基(cetearyl, C₁₆–C₁₈)、硬脂基(C₁₈)、异硬脂基(支化

C₁₈)、二十烷基(C₂₀)、二十二烷基(C₂₂)、二十四烷基(C₂₄)、二十六烷基(C₂₆)、二十八烷基(C₂₈)、三十烷基(C₃₀)、三十二烷基(C₃₂)等。

[0124] 得自天然来源的具有约8-约40个碳原子的直链和支化烷基的实例包括,但不限于,得自氢化花生油、大豆油和菜籽油(全部主要是C₁₈)、氢化牛油(C₁₆-C₁₈)等的烷基;和氢化的C₁₀-C₃₀萜烯醇,例如氢化香叶醇(支化C₁₀)、氢化金合欢醇(支化C₁₅)、氢化叶绿醇(支化C₂₀)等。

[0125] 合适的C₂-C₄₀烷基取代的苯基的非限定性实例包括辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、十二烷基苯基、十六烷基苯基、十八烷基苯基、异辛基苯基、仲丁基苯基等。

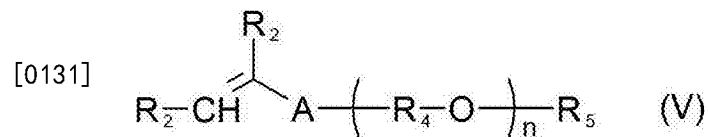
[0126] 合适的C₈-C₄₀碳环烷基包括但不限于得自动物来源的甾醇例如胆固醇、羊毛甾醇、7-脱氢胆固醇等的基团;得自植物来源的,例如植物甾醇、豆甾醇、菜油甾醇等的基团;和得自酵母来源的,例如麦角固醇、酵母甾醇等的基团。可用于本发明的其它合适的碳环烷基疏水端基包括但不限于,环辛基、环十二烷基、金刚烷基、十氢萘基,和得自天然碳环材料例如蒎烯、氢化视黄醇、樟脑、异冰片醇等的基团。

[0127] 例举的芳基取代的C₂-C₄₀烷基包括但不限于,苯乙烯基(例如,2-苯乙基),二苯乙烯基(例如,2,4-二苯基丁基),三苯乙烯基(例如,2,4,6-三苯基己基),4-苯基丁基,2-甲基-2-苯基乙基,三苯乙烯基苯酚基等。

[0128] 合适的C₈-C₈₀混合酯的非限定性实例包括,但不限于,氢化蓖麻油(主要12-羟基硬脂酸的三甘油酯);1,2-二酰基甘油酯,例如1,2-二硬脂基甘油酯、1,2-鲸蜡硬脂基甘油酯、1,2-二肉豆蔻基甘油酯等;糖的二、三或多酯,例如葡萄糖3,4,6-三硬脂基酯、果糖2,3-二月桂基酯等;和山梨糖醇酯,例如在美国专利No.4,600,761中公开的那些,其相关公开内容在此通过引用纳入。

[0129] 可通过本领域已知的任何方法制备有用的单体。参见,例如美国专利4,421,902、4,384,096、4,514,552、4,600,761、4,616,074、5,294,692、5,292,843、5,770,760、和5,412,142,其相关公开内容在此通过引用纳入。

[0130] 在一个实施方案中,可与本发明结合使用的乙烯基缔合(VA)单体的实例包括由式(V)表示的那些:



[0132] 其中各R₂独立地为H、甲基、-C(O)OH、或-C(O)OR₃;R₃是C₁-C₃₀烷基;A是-CH₂C(O)O-、-C(O)O-、-O-、或-CH₂O-;(R₄-O)_n是聚氧亚烷基,其为C₂-C₄氧基亚烷基单元的均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物,其中各R₄独立地为C₂H₄、C₃H₆、C₄H₈或它们的混合,和n是范围在约5-约250,或约5-约100,或约10-约80,或甚至约15-约60的整数;和R₅是取代或未取代的烷基,其选自直链或支化的C₈-C₄₀烷基、C₈-C₄₀碳环烷基、C₂-C₄₀烷基取代的苯基、芳基取代的C₂-C₄₀烷基、和C₈-C₈₀混合酯,其中R₅烷基任选地包括选自羟基、烷氧基和/或卤素基团中的一个或多个取代基。

[0133] 在一个实施方案中,式(V)的合适的乙烯基缔合(VA)单体包括,但不限于,鲸蜡基聚乙氧基化甲基丙烯酸酯(CEM),鲸蜡硬脂基聚乙氧基化甲基丙烯酸酯(CSEM),硬脂基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯,二十烷基聚乙氧基化(甲基)丙烯酸酯,二十二烷基聚乙氧基化甲

基丙烯酸酯 (BEM), 月桂基聚乙氧基化甲基丙烯酸酯 (LEM), 二十六烷基聚乙氧基化 (甲基) 丙烯酸酯, 二十八烷基聚乙氧基化 (甲基) 丙烯酸酯, 三十烷基聚乙氧基化 (甲基) 丙烯酸酯, 三十二烷基聚乙氧基化 (甲基) 丙烯酸酯, 三苯乙烯基苯酚聚乙氧基化甲基丙烯酸酯 (TEM), 氢化蓖麻油聚乙氧基化甲基丙烯酸酯 (HCOEM), 菜籽油聚乙氧基化 (甲基) 丙烯酸酯, 和胆固醇聚乙氧基化甲基丙烯酸酯 (CHEM), 其中单体中的聚乙氧基化部分包含约5-约100个、或约10-约80个、或甚至约15-约60个环氧乙烷重复单元。

[0134] 在一个实施方案中, 单体混合物中的VA单体组分占约0.001wt%-约25wt%, 或约0.01wt%-约20wt%, 或约0.1wt%-约15wt%, 或甚至约1wt%-约10wt%, 基于单体混合物的总重量计。此处以及在说明书和权利要求的别处中, 可组合单独的数值 (其中包括碳原子数值)、或上下限, 形成额外的未公开和/或未述及的范围。

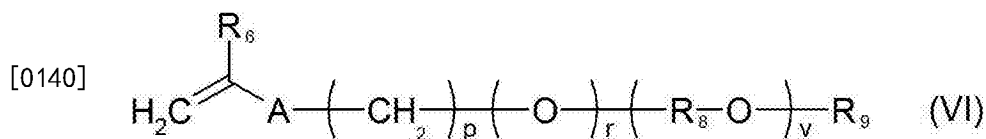
[0135] VS单体:

[0136] 已令人惊奇地发现, 含有聚氧亚烷基链的乙烯基表面活性剂 (VS) 单体可以改性含有它们的多用途聚合物的缔合性能, 从而产生具有高度期望的质地 (texture) 和流变学性能的含水凝胶。尽管不希望束缚于任何一种理论, 但认为VS单体中的聚氧亚烷基干扰或屏蔽聚合物中缔合单体的疏水基团之间的非特异性缔合, 并进而减弱该聚合物的缔合性能。这种VS单体可调节所得聚合物的增稠效果, 为所选应用视需要定制聚合物的流变学性能。最令人惊奇的是, 发现VS单体赋予含水凝胶所需的流变学和美学性能, 从而提供比不含VS单体的多用途聚合物更加柔软、更加光滑和更加可铺展的凝胶。

[0137] 令人惊奇地, 将VS单体加到多用途聚合物中可以最小化或消除在低剪切应力下的减粘, 且可以提供顺畅流动的剪切变稀分布 (profile)。

[0138] 聚氧亚烷基部分 $(R_8-O)_v$ 具体地包含长链聚氧亚烷基链段, 其基本上类似于缔合单体中的亲水部分。在一个实施方案中, 聚氧亚烷基部分 $(R_8-O)_v$ 包括含约1-约250个、或甚至约5-约100个氧亚烷基单元的聚氧亚乙基、聚氧亚丙基、聚氧亚丁基单元及它们的组合。当VS单体包含多于一种类型的氧亚烷基单元时, 该单元可按照无规、非无规、或嵌段序列排列。

[0139] 合适的VS单体包括, 但不限于, 由式 (VI) 表示的那些:



[0141] 其中各 R_6 独立地为氢或甲基、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、或 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_7$; R_7 是 C_1 - C_{30} 烷基; A 是 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、或 $-\text{CH}_2\text{O}-$; p 是范围在0-约30的整数, 和 r 是0或1; 条件是当 p 为0时 r 为0, 和当 p 是范围在1-约30的整数时 r 为1; 其中 $(R_8-O)_v$ 是聚氧亚烷基基团, 其可以作为 C_2 - C_4 氧亚烷基单元的均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物来排列, 其中各 R_8 独立地为 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_4H_8 、或它们的混合, 和 v 是范围在约1-约250、或约4-约100、或约10-约80、或甚至约15-约60的整数; 和 R_9 是氢或 C_1 - C_4 烷基。

[0142] 在一个实施方案中, 合适的VS单体包括, 但不限于, 具有下述化学式的单体:

[0143] $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_a\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c\text{H}$;

[0144] $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_d(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_e\text{H}$;

[0145] $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Q})-\text{C}(\text{O})-\text{O}(\text{CH}_2)_a\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c\text{H}$; 或

[0146] $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Q})-\text{C}(\text{O})-\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_d(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_e\text{H}$

[0147] 其中Q是氢或甲基；a为2、3或4；b是范围在1-约20、或约2-约10、或甚至约3-约7的整数；c是范围在约5-约50、或约8-约40、或甚至约10-约30的整数；d是范围在1-约20、或约2-约10、或甚至约3-约7的整数；和e是范围在约1-约50、或甚至约5-约40、或甚至约10-约25的整数。在另一实施方案中，b或c可以是0。在再一实施方案中，d或e可以是0。

[0148] 合适的VS单体的实例包括，但不限于，由Clariant Corporation以商品名**EMULSOGEN**[®]R109、R208、R307、RAL 100、RAL109、RAL208和RAL307销售的可商购的可聚合乳化剂；由Bimax, Inc. 销售的BX-AA-E5P5；及其组合。在另一实施方案中，合适的VS单体包括，但不限于，**EMULSOGEN**[®]R208、R307、和RAL307。

[0149] 根据制造商：**EMULSOGEN**[®]R109是经验式为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_{40}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 的无规乙氧基化/丙氧基化1,4-丁二醇乙烯基醚；**EMULSOGEN**[®]R208是经验式为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_{40}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ 的无规乙氧基化/丙氧基化1,4-丁二醇乙烯基醚；**EMULSOGEN**[®]R307是经验式为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_{40}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ 的无规乙氧基化/丙氧基化1,4-丁二醇乙烯基醚；**EMULSOGEN**[®]RAL109是经验式为 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ 的无规乙氧基化/丙氧基化烯丙基醚；**EMULSOGEN**[®]RAL208是经验式为 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ 的无规乙氧基化/丙氧基化烯丙基醚；**EMULSOGEN**[®]RAL307是经验式为 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ 的无规乙氧基化/丙氧基化烯丙基醚；和BX-AA-E5P5是经验式为 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$ 的无规乙氧基化/丙氧基化烯丙基醚。

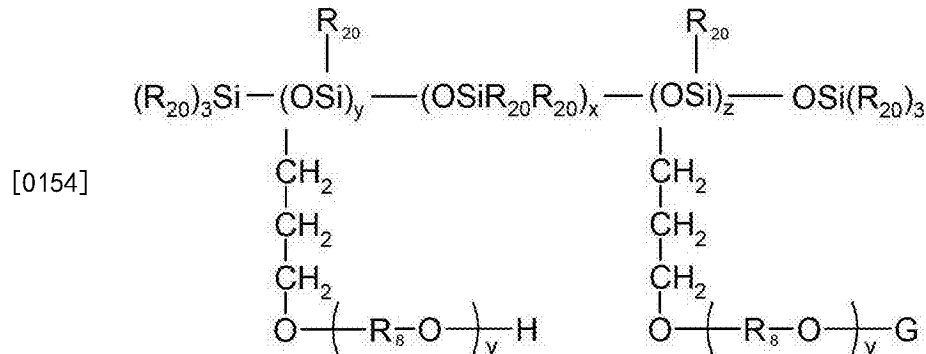
[0150] 在一个实施方案中，可与本发明结合使用的合适的VS单体包括，但不限于，聚氧亚烷基二醇单烯丙基醚（例如， $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ，例如聚二元醇A350 (Mw=350)；聚二元醇A500 (Mw=500)；和/或聚二元醇A1100 (Mw=1100)；和/或 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n(\text{OCH}_2\text{CHCH}_3)_m\text{OH}$ ，例如聚二元醇A31/1000-EO:PO之比为3:1 (Mw=1000)；聚二元醇A32/550-EO:PO之比为3:2 (Mw=550)；聚二元醇A11/1800-EO:PO之比为1:1 (Mw=1800)；聚二元醇A91/550-EO:PO之比为3:2 (Mw=550)；聚二元醇A11-4-EO:PO之比为3:1 (Mw=750)；和/或聚二元醇A 20-20-EO:PO之比为1:1 (Mw=2100)；聚氧亚烷基二醇单乙烯基醚（例如， $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ，例如聚二元醇R-500 (Mw=500)；聚二元醇R-1100 (Mw=1100)；和/或聚二元醇R-5000 (Mw=约6000)），聚乙二醇单甲基醚单甲基丙烯酸酯（即， $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ，例如Genagen M 750MA (Mw=810-870)，和/或Genagen M 1100MA (Mw=1160-1220)），或者其中任何两种或更多种的合适混合物。

[0151] 在制备本发明的多用途聚合物中使用的VS单体的量可以宽泛地变化，且尤其取决于聚合物中所需的最终流变学性能。当使用时，在一个实施方案中，单体反应混合物含有至少约0.01wt%的一种或多种VS单体，基于单体混合物的总重量，或甚至至少约0.1wt%一种或多种VS单体，基于单体混合物的总重量。在一个实施方案中，单体混合物包含不大于约25wt%的VS单体，不大于约20wt%的VS单体，不大于约15wt%的VS单体，不大于约10wt%的VS单体，或甚至不大于约7.5wt%的VS单体，基于单体混合物的总重量。在另一实施方案中，单体混合物包含约0.01wt%-约25wt%，或约0.1wt%-约20wt%，或约0.5wt%-约15wt%，或约1wt%-约10wt%，或甚至约2wt%-约7.5wt%的VS单体，基于单体混合物的总重量。此处以及在说明书和权利要求的别处中，可组合单独的数值（其中包括碳原子个数值）、或上下限，形成额外的未

公开和/或未述及的范围。

[0152] 可聚合的硅氧烷大分子单体 (PSM) :

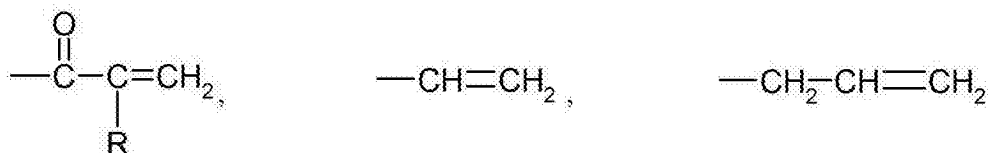
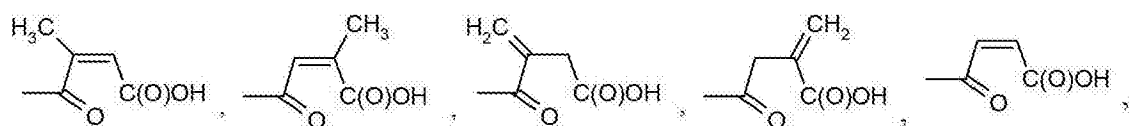
[0153] 本发明的多用途聚合物可由含一种或更多种可聚合硅氧烷大分子单体的单体混合物制备,所述可聚合硅氧烷大分子单体具有含一个或多个聚氧亚烷基重复单元的一个或多个侧链或支链。可与本发明结合使用的硅氧烷单体可以由下式表示:



[0154] 其中各 R_{20} 独立地选自直链或支化的 C_1-C_{30} 烷基、 C_4-C_{20} 芳基、或 C_2-C_{20} 烯基;其中 $(\text{R}_8-\text{O})_v$ 是聚氧亚烷基基团,其可以作为 C_2-C_4 氧基亚烷基单元的均聚物、无规共聚物、嵌段共聚物形式排列,其中各 R_8 独立地为 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_4H_8 、或它们的混合物,和 v 是范围在约1-约250、或约4-约100、或约10-约80、或甚至约15-约60的整数; x 是范围在0-约200的整数; y 是范围在0-约200的整数;和 z 是范围在1-约200的整数;和其中 G 选自含有至少一个可自由基聚合的碳碳双键的任何基团。

[0155] G 选自含可自由基聚合的碳碳双键的任何基团。在一个实施方案中, G 是由硅氧烷多元醇与含碳碳双键的反应物的酯化或醚化反应获得的残基。在酯化或醚化后,硅氧烷大分子单体聚合到本发明的多用途聚合物的主链内,碳碳双键保持完整且可用于自由基聚合。在另一实施方案中,含有碳碳双键的反应物选自环状酸酐(例如,衣康酸酐、柠康酸酐、马来酸酐及其异构体)、(甲基)丙烯酸、乙烯醇、和烯丙基醇。在再一实施方案中, G 可以由下式表示的残基:

[0156] 由下式表示的残基:



[0157] 其中这一具体情况下, R 表示氢和甲基,且开放的化学键线条表示与硅氧烷共聚醇上的氧原子形成的共价键。

[0158] 在硅氧烷共聚醇上的端羟基与环状酸酐和(甲基)丙烯酸反应物分别提供的酸酐或羧酸基之间发生酯化反应。同样,在硅氧烷共聚醇上的端羟基和位于乙烯基或烯丙醇上

的羟基之间发生醚化反应。酯化和醚化反应是本领域众所周知的。在PCT公布W02007/101048中公开了硅氧烷共聚醇和环状酸酐反应形成可自由基聚合的硅氧烷大分子单体,该文献在此通过引用纳入。

[0160] 在以上公开的硅氧烷共聚醇和环状酸酐之间的酯化反应中,描绘了可聚合硅氧烷大分子单体的半酯或单酯。在这一实施方案中,在酯化反应之后,残留的羧基官能团保留在由环状酸酐残基贡献的基团上。同样在本发明范围内的,可通过调节反应物的化学计量以使残留的羧基与由第二硅氧烷共聚醇提供的端羟基反应,得到硅氧烷大分子单体二酯,从而形成硅氧烷二酯大分子。

[0161] 在另一实施方案中,各 R_{20} 独立地选自直链或支化的 C_2-C_{20} 烷基, C_5-C_{14} 芳基或 C_3-C_{15} 烯基;其中a是范围在1-约50的整数;b是范围在约1-约50的整数;x是范围在1-约100的整数;y是范围在1-约100的整数;和z是范围在2-约100的整数;和其中G如上所定义。在再一实施方案中,各 R_{20} 独立地选自直链或支化的 C_3-C_{10} 烷基, C_6-C_{10} 芳基或 C_4-C_{10} 烯基;其中a是范围在5-约25的整数;b是范围在约5-约25的整数;x是范围在5-约50的整数;y是范围在5-约50的整数;和z是范围在5-约50的整数;和其中G如上所定义。此处以及在说明书和权利要求的别处中,可组合单独的数值(其中包括碳原子数值)、或上下限,形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0162] 在一个实施方案中,PSM单体占约0.01wt%-约10wt%,或约0.1wt%-约7.5wt%,或约0.5wt%-约5wt%,或甚至约1wt%-约2.5wt%,基于单体混合物的总重量计。此处以及在说明书和权利要求的别处中,可组合单独的数值(其中包括碳原子数值),或上下限,形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0163] XL单体:

[0164] 本发明的多用途聚合物可以由含用于引入支化和控制分子量的一种或更多种交联单体的单体混合物制备。合适的多不饱和交联剂是本领域众所周知的。也可使用携带在聚合之前、之中或之后能引起所形成的共聚物发生交联的反应性基团的单不饱和化合物。其它有用的交联单体包括含有多个反应性基团例如环氧基、异氰酸酯基、和可水解硅烷基的多官能单体。可以使用各种多不饱和化合物以生成部分地或者基本上交联的三维网络。

[0165] 合适的多不饱和交联单体组分的实例包括,但不限于,多不饱和芳族单体,例如二乙烯基苯、二乙烯基萘、和三乙烯基苯;多不饱和脂环族单体,例如1,2,4-三乙烯基环己烷;邻苯二甲酸的双官能酯,例如邻苯二甲酸二烯丙酯;多不饱和脂族单体,例如二烯炔、三烯炔、和四烯炔,其中包括异戊二烯、丁二烯、1,5-己二烯、1,5,9-癸三烯、1,9-癸二烯、1,5-庚二烯等。

[0166] 其它合适的多不饱和交联单体包括,但不限于,多烯基醚,例如三烯丙基季戊四醇醚、二烯丙基季戊四醇醚、二烯丙基蔗糖醚、八烯丙基蔗糖醚、和三羟甲基丙烷二烯丙基醚;多元醇或多元酸的多不饱和酯,例如二(甲基)丙烯酸1,6-己二醇酯、四亚甲基三(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙基酯、衣康酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯、马来酸二烯丙酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、二(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷酯、和聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯;亚烷基双丙烯酰胺,例如亚甲基双丙烯酰胺、亚丙基双丙烯酰胺等;亚甲基双丙烯酰胺的羟基和羧基衍生物,例如N,N'-双羟甲基亚甲基双丙烯酰胺;聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯,例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、一缩二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、和二缩三乙二

醇二(甲基)丙烯酸酯;多不饱和硅烷,例如二甲基二乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、烯丙基二甲基乙氧基硅烷、二烯丙基二甲基硅烷和四乙氧基硅烷;多不饱和锡烷,例如四烯丙基锡、和二烯丙基二甲基锡等。

[0167] 携带反应性基团的有用的单不饱和化合物包括N-羟甲基丙烯酰胺;N-烷氧基(甲基)丙烯酰胺,其中烷氧基是C₁-C₁₈烷氧基;和不饱和和可水解硅烷,例如三乙氧基乙氧基硅烷,三异丙氧基乙氧基硅烷,和甲基丙烯酸3-三乙氧基甲硅烷基丙基酯等。

[0168] 含多个反应性基团的有用的多官能交联单体包括,但不限于,可水解的硅烷,例如乙基三乙氧基硅烷和乙基三甲氧基硅烷;环氧基取代的可水解硅烷,例如2-(3,4-环氧基环己基)乙基三乙氧基硅烷和3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷;多异氰酸酯,例如1,4-二异氰酸酯基丁烷、1,6-二异氰酸酯基己烷、1,4-苯二异氰酸酯、和4,4'-氧基双(苯基异氰酸酯);不饱和环氧化物,例如甲基丙烯酸缩水甘油酯和烯丙基缩水甘油基醚;聚环氧化物,例如二缩水甘油基醚、1,2,5,6-二环氧基己烷、和乙二醇二缩水甘油基醚等。

[0169] 同样有用的是得自乙氧基化多元醇例如二醇、三醇和双酚类的多不饱和交联剂,所述乙氧基化多元醇用约2-约100mol环氧乙烷/mol羟基官能团来乙氧基化并用可聚合不饱和基团例如乙氧基醚、烯丙基醚、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等封端。这种交联剂的实例包括双酚A乙氧基化二甲基丙烯酸酯;双酚F乙氧基化二甲基丙烯酸酯,乙氧基化三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等。可用于本发明的多用途聚合物的其它乙氧基化交联剂包括在美国专利No.6,140,435中公开的多元醇衍生的交联剂,其相关公开内容在此通过引用纳入。

[0170] 尤其合适的XL单体的实例包括,但不限于,具有至少两个丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯基的多元醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),乙氧基化的3三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPEO-3TA),乙氧基化的15三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPEO15TA),三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯,二缩三乙二醇二甲基丙烯酸酯(TEGDMA),乙氧基化(30)双酚A二甲基丙烯酸酯(EOBDMA);多烯基醚(APE),例如三烯丙基季戊四醇,二烯丙基季戊四醇和三羟甲基丙烷二烯丙基醚(TMPDAE);蔗糖烯丙基醚(AS),例如二烯丙基蔗糖糖醚,八烯丙基蔗糖糖醚;亚烷基双丙烯酸酯,例如亚甲基双丙烯酸酯(MBA),亚丙基双丙烯酸酯;和它们中任何两种或更多种的合适混合物。

[0171] 使用时,交联单体在单体混合物中的量为最多约5wt%,基于单体混合物的总重量。在另一实施方案中,XL单体的存在量范围在约0.001wt%-约5wt%,或约0.01wt%-约4wt%,或约0.05wt%-约3wt%,或约0.1wt%-约2wt%,或甚至约0.5wt%-约1wt%的单体混合物,基于单体混合物的总重量。此处以及在说明书和权利要求的别处中,可组合单独的数值(其中包括碳原子个数值)、或上下限,形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0172] 链转移剂:

[0173] 本发明的多用途聚合物可任选地由包含聚合物领域众所周知的一种或多种链转移剂(CTA)的单体混合物制备。

[0174] 没有限制地,在本发明中使用的合适的链转移剂选自各种含硫代和二硫化物的化合物,例如C₁-C₁₈烷基硫醇、巯基羧酸、巯基羧酸酯、硫酯、C₁-C₁₈烷基二硫化物、芳基二硫化物、多官能硫醇等;亚磷酸酯(盐)和次磷酸酯(盐);卤代烷基化合物,例如四氯化碳溴三氯甲烷等;和不饱和链转移剂,例如 α -甲基苯乙烯。

[0175] 多官能硫醇包括三官能硫醇,例如三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、四官能硫醇,

例如季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四-(硫代乙醇酸酯)、和季戊四醇四(硫代乳酸酯);六官能硫醇,例如二季戊四醇六(硫代乙醇酸酯)等。

[0176] 或者,链转移剂可以是在乙烯基单体的自由基聚合期间降低加聚物分子量的任何催化链转移剂。催化链转移剂的实例包括例如钴络合物(例如,钴(II)螯合剂)。催化链转移剂常可以以相对于硫醇基CTA的相对低的浓度使用。

[0177] 合适的链转移剂的实例包括,但不限于,辛基硫醇、正十二烷基硫醇、叔十二烷基硫醇、十六烷基硫醇、十八烷基硫醇(ODM)、3-巯基丙酸异辛基酯(IMP)、3-巯基丙酸丁酯、3-巯基丙酸、硫代乙醇酸丁酯、硫代乙醇酸异辛酯、硫代乙醇酸十二烷基酯等。可将链转移剂加入到单体反应混合物中,其量最多为约10wt%的可聚合单体混合物,基于单体混合物的总重量。当存在时,链转移剂占混合物的至少约0.05wt%,基于单体的总重量。此处以及在说明书和权利要求的别处中,可组合单独的数值(其中包括碳原子数值)、或上下限,形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0178] 多用途聚合物及其生产方法

[0179] 本发明的多用途聚合物可通过常规聚合技术,例如通过乳液聚合、反相乳液聚合、溶液聚合、沉淀聚合、本体聚合、和分散聚合来合成,这些聚合技术是聚合物领域众所周知的。

[0180] 在本发明的一个实施方案中,聚合多用途聚合物由其组成单体通过乳液聚合,所述乳液聚合可以以简单的间歇工艺形式、以计量的添加工艺形式进行,或者反应可以以小批量引发,然后可将大量单体连续计量加入到反应器内(种子工艺)。典型地,聚合工艺在范围在约20℃-约95℃的反应温度下进行,然而,可使用较高或较低的温度。为了有便于单体混合物的乳化,乳液聚合在至少一种表面活性剂存在下进行。在一个实施方案中,以乳液的总重量为基础,在量为约1wt%-约10wt%、或者范围在约3wt%-约8wt%、或甚至范围在约5wt%-约7wt%的表面活性剂存在下进行乳液聚合。此处以及在说明书和权利要求的别处中,可组合单独的数值(其中包括碳原子数值)、或上下限,形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0181] 乳液聚合反应混合物还包括一种或更多种自由基引发剂。在一个实施方案中,一种或更多种自由基引发剂的存在量范围在约0.01wt%-约3wt%,基于单体的总重量。聚合可以在含水或含水醇的介质中在中性到适度碱性的pH下进行。

[0182] 在典型的聚合中,在合适的反应器内,在混合搅拌下,将单体混合物加入到在合适量的水中的乳化表面活性剂例如非离子表面活性剂的溶液中以制备单体乳液,在一个实施方案中,所述表面活性剂为直链或支化的醇乙氧化物,或者非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂(例如脂肪醇硫酸盐或烷基磺酸盐)的混合物。通过任何方便的方法,例如通过用氮气涤气,使乳液脱氧,然后通过添加聚合催化剂(引发剂),例如过硫酸钠,或者任何其它合适的加聚催化剂(如乳液聚合领域中众所周知的),引发聚合反应。搅拌反应,直到聚合完成,典型地 时间范围在约4-约16小时。视需要可以将单体乳液加热到范围在约20℃-约95℃的温度,之后添加引发剂。可通过添加更多的催化剂(如乳液聚合领域众所周知的),消除未反应的单体。然后从反应器中排出所得聚合物乳液产物,并包装以供储存或使用。任选地,可以在从反应器中排出之前调节乳液的pH或其它物理和化学特性。典型地,产物乳液的总固体(TS)含量范围为约10wt%-约60wt%。典型地,产物乳液中总的聚合物含量范围为约15wt%-约50wt%,通常不大于约40wt%。此处以及在说明书和权利要求的别处中,可组合单独

的数值(其中包括碳原子数值)、或上下限,形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0183] 促进乳液聚合的合适的表面活性剂包括非离子的、阴离子的、两性的、阳离子的表面活性剂,及它们的混合物。最常见的是,使用非离子和阴离子表面活性剂,或它们的混合物。如本领域众所周知的,可通过合适地选择乳化表面活性剂的疏水和亲水性能来改变中和的聚合物的物理性能(例如,粘度、可铺展性、澄清度、质地等)。

[0184] 适合于促进乳液聚合的非离子表面活性剂是聚合物领域众所周知的,且包括但不限于直链或支化的醇乙氧化物,C₈-C₁₂烷基苯酚烷氧化物,例如辛基苯酚乙氧化物,聚氧亚乙基聚氧亚丙基嵌段共聚物等。其它有用的非离子表面活性剂包括聚氧亚乙基二醇的C₈-C₂₂脂肪酸酯,单和二甘油酯,脱水山梨糖醇酯和乙氧化脱水山梨糖醇酯,C₈-C₂₂脂肪酸脂肪酸二醇酯,HLB值大于约12的环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物,乙氧基化辛基苯酚,及它们的组合。

[0185] 合适的烷基苯酚烷氧化物表面活性剂包括,但不限于,由Rhodia, Inc.以商品名 **IGEPAL**[®]CA-897销售的辛基苯酚。在另一实施方案中,直链醇烷氧化物包括由BASF Corp.以商品名 **PLURAFAC**[®]C-17、**PLURAFAC**[®]A-38和 **PLURAFAC**[®]A-39销售的鲸蜡硬脂醇(鲸蜡基醇和硬脂基醇的混合物)的聚乙二醇醚。在再一实施方案中,聚氧亚乙基聚氧亚丙基嵌段共聚物包括由BASF Corp.以商品名 **PLURONIC**[®]F127、和 **PLURONIC**[®]L35销售的共聚物。

[0186] 其它合适的非离子表面活性剂包括,但不限于,乙氧基化直链脂肪醇,例如 **DISPONIL**[®]A 5060 (Cognis), Ethal LA-23和Ethal LA-50 (Ethox Chemicals),支化烷基乙氧基化物,例如 **GENAPOL**[®]X1005 (Clariant Corp.),仲C₁₂-C₁₄醇乙氧化物,例如 **TERGITOL**[®]S15-30和S15-40 (Dow Chemical Co.),基于乙氧基化辛基苯酚的表面活性剂,例如 **TRITON**[®]X-305、X-405和X-705 (Dow Chemical Co.), **IGEPAL**[®]CA 407、887、和 897 (Rhodia, Inc.), **ICONOL**[®]OP 3070和4070 (BASF Corp.), **SYNPERONIC**[®]OP 30和40 (Uniqema),环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物,例如 **PLURONIC**[®]L35和F127 (BASF Corp.),和仲C₁₁醇乙氧化物,例如 **EMULSOGEN**[®]EPN 407 (Clariant Corp.)。在商业文献中可找到许多其它供应商。

[0187] 适合于促进乳液聚合的阴离子表面活性剂是聚合物领域众所周知的,且包括月桂基硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、二辛基磺基琥珀酸钠、二仲丁基萘磺酸钠、十二烷基二苯基醚磺酸二钠、和正十八烷基磺基琥珀酸二钠等。

[0188] 用于本发明的乳液聚合工艺的合适的聚合物稳定剂(也称为保护胶体)是水溶性聚合物,其中包括例如合成聚合物,例如聚乙烯醇、部分水解的聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酰胺、羧酸酯官能的加聚物、聚烷基乙烯基醚等;水溶性天然聚合物,例如,明胶、果胶、藻酸盐、酪蛋白、淀粉等;和改性天然聚合物,例如甲基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素、烯丙基改性的羟乙基纤维素等。在一些情况下,可有利地使用合成与天然保护胶体的混合物,例如聚乙烯醇和酪蛋白的混合物。进一步合适的天然聚合物是混合醚,例如甲基羟乙基纤维素和羧甲基甲基纤维素。聚合物稳定剂可以以基于乳液的总重量最多约10wt%的,或者基于乳液的总重量最多约7.5wt%、或最多约5wt%、或最多约2.5wt%、或最多约2wt%的量使用。在另一实施方案中,当使用时,聚合物稳定剂以基于乳液

的总重量的约0.001wt%-约10wt%，或约0.01wt%-约7.5wt%，或约0.1wt%-约5wt%，或约0.5wt%-约2.5wt%，或甚至约1wt%-约2wt%的，量包含。此处以及在说明书和权利要求的别处中，可组合单独的数值(其中包括碳原子个数值)、或上下限，形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0189] 根据本发明使用的聚合物稳定剂，当它们在水中以任何比例混溶或者在20℃水中的溶解度为至少约0.1wt%且当在前述温度下用水稀释没有从这些水溶液中沉淀时，被称为水溶性的。水溶性合成聚合物稳定剂的分子量范围典型地为约5,000-约2,000,000，或约25,000-约1,500,000道尔顿。在约2%-约10wt%的浓度下和约20℃的温度下，聚合物稳定剂的水溶液的粘度范围典型地为约1-约10,000mPa·s。此处以及在说明书和权利要求的别处中，可组合单独的数值(其中包括碳原子个数值)、或上下限，形成额外的未公开和/或未述及的范围。

[0190] 有用的聚合物稳定剂是烯丙基改性的羟乙基纤维素，例如获自Clariant的**TYLOSE**[®]AM-HEC等级。在侧链内的反应性烯丙基增加纤维素醚的接枝能力，从而得到稳定的乳液。**TYLOSE**[®]稳定剂是烯丙基改性的羟乙基纤维素粉末(粒度小于180微米)**TYLOSE**[®]AM H40YP2 (AMHEC)。

[0191] 示例的自由基引发剂包括，但不限于，水溶性无机过硫酸盐化合物，例如过硫酸铵，过硫酸钾，和过硫酸钠；过氧化物，例如过氧化氢，过氧化苯甲酰，过氧化乙酰和过氧化月桂基；有机氢过氧化物，氢过氧化枯烯和氢过氧化叔丁基；有机过酸，例如过乙酸；和油性自由基产生试剂，例如2,2'-偶氮二异丁腈等，和它们中两种或更多种的合适混合物。过氧化物和过酸可以任选地采用还原剂例如亚硫酸氢钠或抗坏血酸、亚磺酸衍生物例如**Bruggolite**[®]FF6和FF7 (Brüggemann Chemical) 过渡金属、胍等来活化。在一个实施方案中，合适的自由基聚合引发剂包括，但不限于，水溶性偶氮聚合引发剂，例如在烷基上具有水增溶取代基的2,2'-偶氮双(叔烷基)化合物。在另一实施方案中，偶氮聚合催化剂包括，但不限于，获自DuPont的**VAZO**[®]自由基聚合引发剂，例如**VAZO**[®]44(2,2'-偶氮双(2-(4,5-二氢咪唑基)丙烷)，**VAZO**[®]56(二盐酸2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒(propionamidine)))，和**VAZO**[®]68(4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸))。

[0192] 任选地，乳液聚合领域众所周知的其它乳液聚合添加剂，例如溶剂、缓冲剂、螯合剂、无机电解质、链终止剂、和pH调节剂可以包含在聚合体系内。

[0193] 以下提供制备本发明多用途聚合物的一种合适的通用乳液聚合工序。

[0194] 在一个实施方案中，在配有氮气入口和搅拌器的反应器内，在氮气氛下并在混合搅拌下，通过在含乳化量非离子表面活性剂、或者非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂的混合物的适量水中将所需量的各单体合并来制备单体乳液。由以上所述类型的单体混合物形成乳液所要求的搅拌程度是本领域技术人员众所周知的。通过本领域已知的任何合适的方法，例如通过用氮气涤气，使如此形成的乳液基本上脱氧，然后，在连续的混合搅拌下，将自由基引发剂加入到该乳液中，引发聚合。可视需要，在添加引发剂之前或之后，将乳液温度调节到范围在约20℃-约60℃的温度。在添加引发剂之后，典型地调节聚合反应混合物的温度到范围在约60℃-95℃的温度，并保持有这样温度足以完成聚合的时间，典型地在约3-约14小时。任选地，可通过添加各种氧化还原试剂或催化剂来破坏或进一步聚合未反应

的残留单体。然后可以冷却所得聚合乳液,并从反应器中排出和收集。

[0195] 聚合物领域的技术人员将意识到,可调节各单体组分的量,获得具有任何所需单体组分比的聚合物。也可视需要使用变化比例的水。与水混溶的溶剂,例如醇和如上所述的其它聚合添加剂也可包括在反应混合物内。合适的醇包括,但不限于,二元醇,例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、甘油等。

[0196] 在一个实施方案中,产物聚合物乳液可以制备成包含约1%-约60%的总聚合物固体,或者约10%-约40%的总聚合物固体,或者甚至约15%-约25%的总聚合物固体,基于聚合物的重量。此处以及在说明书和权利要求的别处中,可组合单独的数值(其中包括碳原子个数值)、或上下限,形成额外的未公开和/或未述及的范围。在任何中和之前,所生产的聚合物乳液的pH范围典型地为大于或等于约7,在环境温度下的Brookfield粘度不大于约100mPa·s(转子#2,20rpm)。

[0197] 任选地,若期望酸性pH,可通过用酸性材料例如有机酸、无机酸等调节pH到范围为约1到不大于约7的数值,进一步加工所生产的多用途聚合物乳液。多用途聚合物乳液典型地溶胀,形成可流动和可喷洒的光滑、粘稠的溶液,或者中性到酸性pH的胶凝,并且该聚合物在这样的pH值下通常基本上稳定。多用途聚合物乳液可以用水或溶剂稀释,或者通过蒸发一部分水浓缩。或者,可以通过利用本领域众所周知的设备例如喷雾干燥器、转鼓干燥器、冷冻干燥器等,将所得多用途聚合物乳液基本上干燥成粉末或晶体形式。

[0198] 本发明的多用途聚合物可以例如通过乳液聚合、溶液聚合、沉淀聚合、本体聚合、分散聚合来制备,并视需要通过加入各种已知添加剂和常规助剂以及除了水以外的溶剂来使用。当选择乳液聚合作为聚合技术时,可通过间歇和半间歇技术来进行聚合反应。

[0199] 本发明的多用途聚合物在去离子水中约2wt%的重量浓度下在约1-约7的pH范围的中和或酸性形式下可以提供范围为约300mPa·s-约100,000mPa·s或更大的Brookfield粘度(Brookfield RVT,20rpm,在约25℃的环境室温下)。

[0200] 本发明的多用途聚合物的分子量(重均)范围在本发明的一方面为约5,000道尔顿-约10,000,000道尔顿,在本发明的另一方面为约10,000道尔顿-约5,000,00道尔顿,和在本发明的进一步的方面为约50,000道尔顿-约3,000,000道尔顿,这使用聚苯乙烯标准物通过GPC测量。

[0201] 本发明的多用途聚合物可以在个人护理、健康护理、家庭护理、公共机构和工业(统称为“I&I”)护理的各种产品中,和在医疗和工业应用的各种产品中使用。本发明的多用途聚合物可用作改善化学和生理活性成分和化妆材料的效率、沉积或递送效率的乳化剂、稳定剂、悬浮剂、沉积助剂,成膜剂,流变学改性剂,毛发定型剂,调节定型剂,调理剂,增湿剂,铺展助剂,载体,以及作为改进它们包含在其内的制剂的生理感应、和美学性能的试剂。另外,本发明的多用途聚合物的阳离子特征使得这些聚合物可用作抗静电剂,和在一些条件下,也可提供杀生物、抑菌、防腐和抗微生物活性。

[0202] 方法:

[0203] 粘度:使用Brookfield旋转转子粘度计(Brookfield Engineering Laboratories, Inc., RVT型)在20转/分钟(rpm)下在约20℃-约25℃的环境室温下,以毫帕·秒(mPa·s)(cP)为单位测量含各聚合物的组合物的记录粘度(称为Brookfield粘度)。根据制造商提供的粘度表,选择对于特定的粘度测量所使用的转子大小。

[0204] “稀或低的粘度”典型地是指粘度最多约1000mPa·s的可倾倒的流动产品,“中等粘度”是指粘度范围高于1,000到约3,000mPa·s的产品;“高粘度”是指粘度范围高于3,000到约10,000mPa·s的产品;和“凝胶”是指粘度大于10,000mPa·s的产品,除非另有说明。

[0205] 屈服值:屈服值定义为在应力下流动的起始阻力。它通过使用Brookfield粘度计(Model RVT),用Brookfield屈服值(BYV)外推方法测量。使用Brookfield粘度计,测量在0.5-100rpm的速度下通过液体样品旋转转子所需的扭矩。扭矩读数乘以转子和速度的合适常数得到表观粘度。屈服值是测量值到剪切速度为0的外推值。通过下述方程式计算BYV:

[0206] $BYV, \text{dyn}/\text{cm}^2 = (\eta_{a1} - \eta_{a2}) / 100$ 其中 η_{a1} 和 η_{a2} 是在两个不同的转子速度(分别是0.5rpm和1.0rpm)下获得的表观粘度。这些技术和屈服值测量的有效性在Lubrizol Advanced Materials, Inc.的Noveon Consumer Specialties Division的技术数据表第244号(修订:5/98)中解释,该文献在此通过引用纳入。低屈服值($<50 \text{dyn}/\text{cm}^2$)表示光滑和牛顿状流动性。

[0207] 澄清度:记录时,在制造组合物之后至少约24小时,通过Brinkmann PC 920色度计,以%T(透光率)测量含聚合物的组合物的澄清度。以去离子水为参照,进行澄清度测量(澄清度范围100%)。澄清度为约60%以上的组合物是基本上透明的;澄清度范围在约45%-59%的组合物判断为是基本上半透明的。

[0208] D. 浊度:记录时,使用Nephelometric浊度计,用蒸馏水(NTU=0)作为标准物,在Nephelometric浊度单元(NTU)中测定含聚合物的组合物的浊度。NTU值为约90或更高的组合物判断为浑浊。

[0209] E. 稳定性:通过一个或多个下述工序评价聚合物产物乳液或配制的组合物的稳定性。

[0210] 仓储:试验产品的样品在一个或多个下述温度下储存:(a)在范围为约20°C-约25°C的环境温度下至少1周到最多约6个月的时间;(b)在烘箱内,在升高的温度下,在范围在约30°C-约50°C的选择温度下(除非另有说明)最多约5周的时间(加速老化储存)。

[0211] 通过周期性目视观察所储存样品的可见的沉降,或如下述样品所述在选择的时间间隔测定的明显的可测量的Brookfield粘度增加,来确定稳定性。在环境温度储存时,在约2个月的全部储存时间中,在一周中每天目视检测样品,然后每两周检测,和之后在最多约6个月的全部储存时间中每月检测。在各储存温度下,如果:(a)没有观察到沉降,或者若出现一些沉降且它不大于样品总体积的约2%;和(b)产品粘度没有增加,或者若出现增加,但增加不大于约100mPa·s,则判断组合物是稳定的。

[0212] F. 通过酸碱滴定的胺水解:以在1:1的重量比下在过量水(1:10摩尔比)中对各单体进行酸碱滴定,周期性跟踪其水解稳定性1或2周。预期胺单体的100%水解得到1mol胺醇和1mol甲基丙烯酸,这可以通过酸碱滴定测量(酸值,mg KOH/g)。

[0213] G. 悬浮测试工序:从产品效率和外观的角度考虑,聚合物体系悬浮活性和/或美学上令人愉悦的不溶油状和粒状材料的能力是重要的。使用表4中配制的透明浴凝胶样品,测试悬浮能力。用浴凝胶试验制剂填充6打兰(dram)小瓶(约70mm高×25mm直径)到50mm的标记。在整个浴凝胶样品中分散美学珠粒(Unispheres UEA-509,获自Induchem AG, Switzerland,组成:乳糖、纤维素、羟丙基甲基纤维素),并拍照,以确定珠粒在凝胶内的起始位置。将小瓶置于45°C烘箱内老化12周的时间。在12周的烘箱试验时间结束时,检测样品

中珠粒的悬浮性能。使用4-0的等级目视评定悬浮结果,其中:4=相对于起始珠粒位置在凝胶内没有明显的沉降,3=相对于起始珠粒位置轻微沉降或小于约1/4的下落距离,2=相对于起始珠粒位置约1/4的下落距离,1=相对于浴凝胶内的起始位置大于1/4下落到1/2下落距离,和0=相对于浴凝胶内的起始位置大于1/2的下落距离。

[0214] H. 分子量测定:通过GPC使用由Polymer Laboratories (Varian, Inc.) 制造的具有RI检测仪的PL-GPC 220高温GPC仪器,测量本文提到的重均分子量。将约0.02g聚合物样品溶解在含有250ppm丁基化羟基甲苯 (BHT) 和0.05mol NaNO₃的5ml四氢呋喃中(THF)中。温和地摇动试样溶液约2小时,并通过使样品溶液流经0.45微米的PTFE一次性圆盘过滤器过滤。色谱条件为:移动相:具有250ppm BHT和1.0%乙酸的THF,70°C,1.0ml/min。样品大小:100微升,柱设定:PLgel (Guard+2xMixed-C),全部5微米,串联。使用Waters Empower Pro LC/GPC软件,分析结果,并计算本发明聚合物的M_w。使用聚苯乙烯标准物。

[0215] 实施例:

[0216] 下述实施例进一步说明实施方案的制备和用途,但不意图限制。以下是说明书中使用的材料缩写和商品名的列表。

[0217]	Mam	甲基丙烯酰胺
[0218]	n-BA	丙烯酸正丁酯
[0219]	2-EHA	丙烯酸2-乙基己酯
[0220]	DEIA	衣康酸二乙酯
[0221]	TMCHMA	甲基丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯
[0222]	DMAEMA	甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯
[0223]	DMAPMA	甲基丙烯酸3-(二甲基氨基)丙酯
[0224]	DMAIPMA	甲基丙烯酸1-(二甲基氨基)丙-2-基酯
[0225]		酯
[0226]	DMABMA	甲基丙烯酸4-(二甲基氨基)丁酯
[0227]	DMADMEMA	甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)-2-甲基丙酯
[0228]		丙酯
[0229]	DMADMPMA	甲基丙烯酸3-(二甲基氨基)-2,2-二甲基丙酯
[0230]		甲基丙酯
[0231]	DMANPA	丙烯酸N,N-二甲基氨基辛戊酯
[0232]	CSEM25	鲸蜡硬脂醇聚醚-25甲基丙烯酸酯
[0233]	HEMA	甲基丙烯酸2-羟乙酯
[0234]	TEGDMA	二甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯
[0235]	TMPDAE	三羟甲基丙烷二烯丙基醚
[0236]	TMPTA	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯
[0237]	MBA	亚甲基双丙烯酰胺
[0238]	AS	蔗糖的烯丙基醚
[0239]	APE	季戊四醇的烯丙基醚
[0240]	VEOVA-10	新癸酸乙烯酯
[0241]	VP	N-乙烯基吡咯烷酮

[0242]	SMA	甲基丙烯酸硬脂酯
[0243]	H ₂ O ₂	过氧化氢
[0244]	Polyglykol	经验式为CH ₂ =CH
[0245]		CH ₂ O (C ₃ H ₆ O) ₄ (C ₂ H ₄ O) ₆ -H的无规乙氧基 化/丙氧基化烯丙基醚; (Polyglykol A32/550, Clariant Corporation)
	RAL307	经 验 式 为 CH ₂ =CHCH ₂ O (C ₃ H ₆ O) ₄ (C ₂ H ₄ O) ₃₀ -H 的无规 乙氧基化/丙氧基化烯丙基醚; (EMULSOGEN™RAL307, Clariant Corporation)
[0246]	E407	每个醇单元具有 40 个亚乙氧基单元的仲 C ₁₁ 乙氧化物 (EMULSOGEN™EPN 407, Clariant Corp.)
	IPA	异丙醇
	EtOH	乙醇
	Si 大分子单 体	PEG/PPG-23/6 二甲基硅氧烷柠康酸酯 大分子单体

[0247] 合成DMPMA或DMADMPMA-通过酯交换

[0248] 向配有蒸馏柱、冷凝器、温度计和氮气/空气入口的反应烧瓶中添加2.5当量的甲基丙烯酸甲酯(MMA), (1.0当量) 二甲基氨基丙醇(DMAPOL)或3-二甲基氨基-2,2-二甲基-1-丙醇(DMADMPOL), 适量的聚合抑制剂, 例如酚噻啉或MEHQ, 和催化量的合适的酯交换催化剂。合适的催化剂包括, 但不限于, Sn盐、Ti盐、Zr盐、和Zn盐。在一个实施方案中, 这些催化剂包括, 但不限于, 氯化锡、三氟甲磺酸锡、氯化二甲锡、二乙酸二丁锡、二氯化二丁锡、二月桂酸二丁锡、二(三氟甲磺酸)二丁锡、氧化二丁锡、二甲醇二丁锡、二乙醇二丁锡、二乙酸二辛锡、二氯化二辛锡、二月桂酸二辛锡、二(三氟甲磺酸)二辛锡、氧化二辛锡、二甲醇二辛锡、二乙醇二辛锡、氯化钛、甲醇钛、乙醇钛、异丙醇钛、丁醇钛等。加热混合物以用非常温和的氮气/空气流动进行回流。维持温度在100°C-120°C, 直到通过GC分析表示反应完成。一旦反应完成, 则可通过真空蒸馏纯化所需单体, 得到良好的产率。

[0249] 关于二甲基氨基丙醇(DMAPOL)或3-二甲基氨基-2,2-二甲基-1-丙醇(DMADMPOL), 这些化合物可根据许多技术合成, 包括但不限于, 在2009年8月6日提交的美国临时专利申请No. 61/231,780中公开的那些技术/方法, 在此通过引用全文引入其公开内容。

[0250] 酸碱滴定: 根据以上公开的示例方法, 合成一系列胺丙烯酸酯单体, 并测试水解稳定性。测试这些胺单体的水解稳定性, 并与DMAEMA的稳定性相比较(参见图1)。较高的酸值

表明较高程度的胺水解。相反,与DMAEMA相比,具有增加的链长和疏水性的所有其它胺显示出较程度的水解稳定性。发现通过氮和酯氧原子之间的碳链长度来增加疏水性是减少水解中预料不到的因素。当氮和酯氧之间的链长通过烷基取代延长至少3个碳原子或2个碳原子时,支化有效地改善了增加的链长的水解稳定性。

[0251] ^1H NMR研究:为了证实DMADMPMA的性能,通过 ^1H NMR分析监测水解过程(参见图2)。同样地,与DMAEMA相比,DMADMPMA显示出优良的水解稳定性。

[0252] 聚合总体工序:在典型的聚合中,将单体混合物添加到包含在2L反应器中的适量的水中的进行混合的乳化表面活性剂的溶液中以制备单体乳液,所述表明活性剂例如非离子表面活性剂,如直链或支化的醇乙氧化物,或非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂的混合物,所述阴离子表面活性剂如脂肪醇硫酸盐或烷基磺酸盐,甲基葡糖苷衍生物(GlucamateTMDOE 120, GlucamateTMSSE-20, 和GlucamateTMLT)。通过任何合适的方法,例如通过用氮气氮气,使乳液脱氧,然后通过添加聚合催化剂(引发剂)例如过硫酸钠或乳液聚合领域众所周知的任何其它合适的加聚催化剂,引发聚合反应。搅拌反应,直到聚合完成,典型地时间范围为约4小时-约16小时。视需要,可以将单体乳液加热到范围为约20°C-约95°C的温度,之后添加引发剂。如乳液聚合领域众所周知的,可通过添加更多的催化剂消除未反应的单体。然后从反应器中排出所得聚合物乳液产物并包装以供储存或使用。任选地,可调节乳液的pH或其它物理和化学特性,之后从反应器中排出。典型地,产物乳液中总的聚合物含量范围为约15wt%-约60wt%,但通常不大于约40wt%的总聚合物固体(TS)。

[0253] 对照聚合物:对照物1-该对照聚合物(实施例0)用丙烯酸酯胺形式的DMANPA制造。对照物2-该对照聚合物(实施例18)用DMAEMA制造。对照物3-基于市售聚合物(Carbolpol[®]Aqua CC,其INCI名为聚丙烯酸酯-1Crosspolymer)的DMAEMA。

[0254] 表1描述了新的共聚物及其组成的列表。这些新的聚合物使用下述至少一种胺单体:DMANPA、DMADMPMA、DMPMA、DMABMA、和DMAEMA以及其它可共聚单体合成。表1中用实施例编号3表示的多用途聚合物根据以上所述的总体工序制备,并在随后详细地描述。在混合搅拌下,将约59.05g丙烯酸乙酯、约35g DMADMPMA、约1.8g HEMA、约4.0g RAL307和约0.15g TEGDMA添加到反应器中来制备单体乳液,所述反应器含有含约24.29g的Emulsogen E407(70%)非离子表面活性剂和约2.0g月桂基硫酸钠(30%)阴离子表面活性剂的约360g水。在氮气氛下在约30-约40°C的温度下,搅拌所得混合物(约200rpm),直到获得乳液。然后,在混合搅拌下,将约0.16g过硫酸钠在约5g水中的氧化剂溶液和约0.12重量份 Bruggolite[®]FF6在约5g水中的还原剂溶液添加到单体乳液中以引发聚合反应。在添加引发剂之后,反应混合物的温度维持在范围为约60-约70°C的温度约2.5小时。在引发反应后约1.0小时和约2.0小时,额外量的引发剂(对于所添加的各额外量的引发剂来说,在约3.0g水中的约0.08g过硫酸钠和在约3.0g水中的约0.06g Bruggolite[®]FF6)。反应温度维持在约60-约70°C额外2.5小时以完成聚合。然后冷却所得聚合物乳液产品到室温,从反应器中排出并回收。所得聚合物乳液实施例编号3具有约21wt%的总聚合物固体,pH为约7.79,和粘度为约8.5mPa·s。表1列出的其余实例由表中所示的单体组分类似地制备。

[0255] 表2提供了胶乳的性能,例如各聚合物的TS%、粘度、pH、和酸值。含有DMAEMA的对照聚合物(实施例18)所示的高酸值表明在聚合过程中显著量的单体发生水解。相反,实施

例1、12和13的聚合物显示出较低的酸值,表明在聚合过程中基于DMPMA和DMABMA的聚合物的改进的水解稳定性。然而,所有其它聚合物给出低得多的酸值,这证明在聚合过程中基于DMADMPMA的聚合物及其共混物(DMADMPMA/DMPMA和DMADMPMA/DMAEMA)较好的水解稳定性。

[0256] 表3给出了表1列出的聚合物的增稠性能。2%TS凝胶(在去离子水中2wt%聚合物固体总重量的粘液(mucilage))通过用50%含水乙醇酸中和到pH4.0制备,然后表征其粘度(20RPM)、YV、pH和澄清度(以在NTU中的浊度测量)。

[0257] 与甲基丙烯酸酯形式(实施例1、2、2a、3、12和13的聚合物)相比,用DMANPA制备的对照聚合物(实施例0)显示出在2%TS(在去离子水中2wt%的总聚合物固体的粘液)下差的增稠性能。

[0258]

表 1-聚合物的组成

实施例 编号	MA	EA	MMA	nBA	2EHA	TEGDMA	TMPTA	RAL 307	Polyglycol A 32/550	CSEM	HEMA	M1	M2	M3	M4	M5
0*		55.9				0.1		4		3	2.0					3.5
1		56.15				0.05		4		3	1.8		35			
2		54.10				0.1		4		5	1.8		17.5		17.5	
2a		54.15				0.05		4		5	1.8		17.5		17.5	
3		59.05				0.15		4		5	1.8				35	
4		54.15				0.05		4		5	1.8				35	
5		59.10					0.1	4		5	1.8				35	
6		54.20						4		5	1.8				35	
7		59.20						4		5	1.8				35	
8		54.15				0.05		4		5	1.8				35	
9		56.15				0.05		4		3	1.8				35	
10		59.00					0.2	4		5	1.8				35	
11		58.90					0.3	4		5	1.8				35	
12		56.15				0.05		4		3	1.8	35				
13		56.15				0.05		4		3	1.8		35			
14		54.15				0.05		4		5	1.8			8.75	26.25	
15		54.15				0.05		4		5	1.8			17.5	17.5	
16		63.20						4		5	1.8				35	
17		61.00						4							35	
18*		61.00						4							35	
19		71.00						4							25	
20		61.00						4	4						35	
21		56.00						4							40	
22		21.8	39.2					4							35	
23		66.00						4							30	
24	61							4							35	
25				61				4							35	
26			61					4							35	
27								4							35	
28	15.2	45.8			61			4							35	
29		45.8	15.2					4							35	

[0259]

*对照实施例，参见以上；M1 是 DMABMA；M2 是 DMAPMA；M3 是 DMAEMA；M4 是 DMADMPMA；和 M5 是 DMANPA。所有量都是以反应进料总量的重量百分数计。

[0260]

表 1-续-聚合物的组成

实施例 编号	MA	EA	MMA	VEOVA- 10	DEIA	TEGDMA	RAL 307	Polyglyko 1 A 32/550	CSEM	APE	烯丙 基 糖 醚	MBA	TMP DAE	Si 大 分子 单体	ACE	M4
30		45.8		15.2			4									35
31		45.8			15.2		4									35
32	15.2	45.7				0.1	4									35
33		45.7	15.2			0.1	4									35
34		45.7	15.2				4			0.1						35
35		45.7	15.2								0.1					35
36		45.7	15.2				4					0.1				35
37		45.7	15.2				4						0.1			35
38		42.7	15.2				4		3				0.1			35
39		60.9						4					0.1			35
40		59.9						4					0.1	1		35
41		45.7	15.2				2	2					0.1			35
42	15.2	45.7					2	2					0.1			35
43	15.2	45.7						4					0.1			35
44	15.2	45.8						4								35
44a	15.2	47.8													2	35
44b	15.2	44.8							3						2	35

M4 是 DMADMPMA。所有量都以反应进料的总量的重量百分数计。

[0261] 表2-胶乳的性能

实施例编号	TS** (wt. %)	粘度 (mPa · s)	pH	酸值 (mg KOH/g)
0*	20.07	8.3	9.0	12.74
1	20.97	20.0	8.80	14.38
2	20.88	10.5	8.44	10.87
2a	21.36	9.5	8.17	10.82
3	21.31	8.5	7.79	7.24
4	21.01	8.0	7.65	9.01
5	21.23	8.5	8.42	7.24
6	21.09	9.0	7.43	9.07
7	21.03	9.0	8.12	7.11
8	21.30	9.5	6.89	8.27
9	21.34	9.5	7.06	8.22
10	21.46	9.5	9.21	10.78
11	21.98	9.5	7.33	7.51
12	21.25	40.0	10.21	16.08
13	21.69	29.5	9.22	13.39
14	20.98	9.5	8.96	15.10
15	21.14	10.0	8.41	14.25
16	21.19	9.5	8.61	10.16
17	22.21	10.0	8.75	7.79
18*	20.64	12.50	8.54	20.45
19	22.44	9.50	8.87	6.58
20	21.76	9.50	8.66	9.83
21	21.92	10.00	8.92	8.77
22	22.33	10.0	8.02	7.21
23	22.65	10.0	7.67	6.85
24	21.74	9.5	8.08	10.20
25	20.38	9.5	9.52	7.97
26	21.48	10.0	8.44	7.31
27	19.4	9.5	8.84	0.00
28	21.86	9.50	7.83	9.26
29	21.86	9.50	8.14	7.02
30	19.08	9.0	8.59	9.76
31	21.29	9.5	7.98	8.10
32	21.45	9.5	7.67	8.19
33	21.51	9.0	8.38	6.84
34	21.53	9.5	8.35	8.18
35	21.57	9.5	8.34	6.95
36	21.46	9.5	8.2	8.26
37	21.46	9.5	8.44	6.66
38	25.59	12.5	7.68	8.04
39	28.19	13.5	8.26	7.14
40	26.51	12.0	8.44	6.31
41	28.04	13.0	8.05	7.50
42	27.86	14.0	8.09	6.94
43	28.04	14.0	7.98	7.37
44	28.05	13.0	8.18	6.57
44a	27.69	12.5	8.17	8.43
44b	26.2	13	7.94	9.77

[0262]

[0263] *对照实施例

[0264] **TS=总聚合物固体

[0265] 表3-增稠性能

[0266]

实施例编号	pH	2% 粘度** (mPa · s)	屈服值 (dyn/ cm ²)	浊度 (NTU)
0*	3.94	430	55	NA
1	3.97	16,400	2,246	15.0
2	4.16	14,000	1,900	8.35
2a	4.07	23,000	3,270	9.53
3	4.04	14,500	1,700	29.3
4	4.02	15,400	1,970	12.3
5	3.99	9,600	1,120	5.71
6	3.94	16,500	2,020	19.5
7	4.01	5,800	508	4.72
8	4.10	14,700	1,760	10.1
9	4.03	14,700	1,810	18.3
10	3.88	4,300	490	45.7
11	4.08	8,000	990	11.7
12	3.97	3,960	352	26.5
13	4.03	20,300	2,740	12.0
14	4.07	15,300	1,960	8.64
15	3.95	22,000	3,110	4.03
16	4.09	4,920	424	3.60
17	4.08	8,600	860	8.59
18*	3.97	7,400	910	5.37
19	3.94	1,590	106	16.30
20	4.01	6,400	638	4.34
21	3.96	8,100	1,090	3.31
22	3.87	2,700	245	14.7
23	3.87	7,350	776	28.7
24	3.89	8,800		44.30
25	3.93	175	2	27.40
26	3.60	20	0	160
27	3.68	15	0	179
28	4.06	12,200	1,330	15.4
29	4.04	7,150	592	5.4

	30	3.78	2,330	234	24.3
	31	4.06	5,100	366	5.94
	32	3.89	12,000	1,470	16.5
	33	3.77	8,700	920	8.06
	34	4.06	8,800	900	8.22
	35	4.01	4,940	440	4.0
	36	4.0	10,100	1,160	9.8
[0267]	37	3.98	7,100	658	5.1
	38	4.07	15,000	1,610	11.2
	39	4.03	7,600	718	4.66
	40	4.09	10,100	1,060	10.3
	41	3.87	6,750	628	5.20
	42	4.04	11,900	1,210	8.97
	43	3.96	8,850	1,040	5.15
	44	3.97	8,000	920	3.94
	44a	3.76	6,000	578	4.08
	44b	4.01	10,100	1,130	9.10

[0268] *对照实施例

[0269] **用50:50 (wt./wt.) H₂O/乙醇酸乳液中和到pH4的2wt.%聚合物固体粘液。

[0270] 水解稳定性:

[0271] 在以下所述的老化研究中,证明了用水解稳定的胺单体(DMAPMA和DMADMPMA)制造的多用途共聚物的改进的保存期性能。

[0272] 这一研究在三个不同的条件下进行,例如:(1)在45℃储存胶乳3个月;(2)在50℃储存胶乳5周;和(3)在室温储存胶乳1-约2年。

[0273] 在升高温度的老化研究(在45℃储存胶乳3个月):

[0274] 在45℃的烘箱内储存两种聚合物(实施例1和2)3个月。周期性取出样品,并测试胶乳的性能及其增稠性能(参见表4)。图3提供了以mg KOH/g(酸值)表示的酸值对胶乳在45℃下储存的周数。这两种聚合物在45℃温度的储存条件下都显示出适中(DMAPMA单体)到优异(使用DMADMPMA单体)的保存期性能。

[0275] 表4-老化样品的增稠性能(45℃下3个月)

[0276]

实施 例编 号	在 45℃的 周数	TS (wt. %)	pH	粘度 (mPa · s)	酸值 (mg KOH/ g)	pH	粘度 (mPa · s)	屈服值 (dyn / cm ²)	浊度 (NTU)
		胶乳性能				增稠性能			
1	0	20.97	8.80	20.0	14.38	3.97	16,400	2,240	15.0
	1	20.97	8.76	27.5	17.18	4.05	15,200	2,070	15.1
	3	20.93	8.62	32.5	17.34	4.03	16,800	2,180	14.9
	4	21.00	8.71	50.0	18.24	3.75	11,400	1,540	16.6
	6	21.08	8.60	35.0	12.22	4.26	12,900	1,710	18.2
	9	21.08	ND	30.0	21.16	4.02	12,200	1,610	17.1
	10	21.11	8.73	31.5	23.09	4.13	11,000	1,440	17.9
	12	21.13	8.78	36.5	22.89	3.96	10,500	1,380	19.2
2	0	20.88	8.44	10.5	10.87	4.16	14,000	1,900	8.35
	1	20.88	8.31	10.5	14.20	4.16	14,300	1,960	9.13
	3	20.79	8.08	12.0	13.34	4.01	17,600	2,250	9.11
	4	20.75	8.10	30.0	12.98	3.68	11,500	1,600	8.83
	6	20.76	8.05	12.0	14.34	4.18	14,700	2,100	9.54
	9	20.76	ND	12.0	14.45	4.11	15,000	2,030	10.00
	10	20.85	8.02	11.0	14.40	3.91	13,100	1,800	10.10
	12	20.81	8.12	11.5	15.69	3.93	12,700	1,730	12.10

[0277] 通过用50%的乙醇酸中和到pH4,由老化的聚合物制备2%的凝胶。下图4提供了2%凝胶粘度(mPa · s)对时间(胶乳在45℃储存的周数)。

[0278] 在升高温度下的老化研究(50℃下5周)：

[0279] 在50℃的烘箱内储存两种聚合物(实施例4和7)5周。每周取出样品,并测试胶乳性能及其增稠性能(表5)。图5提供使用DMADMPMA合成的两种聚合物的以mg KOH/g表示的酸值对时间(胶乳在50℃储存的周数)。类似地,图6示出了实施例4和7的两种聚合物以及对照物3的2%的wt%的TS凝胶粘度对时间。这两个图证明在50℃随时间的稳定的酸值和粘度分布,证实了用DMADMPMA单体制造的聚合物与对照物3相比更好的水解稳定性。

[0280] 表5示出了多用途聚合物在50℃的良好稳定性和值得注意的增稠效用没有下降,这与在相同条件下显示出增稠效用的稳定劣化的对照物3相反。

[0281] 表5-老化样品的增稠性能(在50℃5周)

[0282]

实施例 编号	50 °C 下的 周数	TS (wt. %)	pH	粘 度 (mPa · s)	酸值 (mg KOH/ g)	pH	粘 度 (mPa · s)	屈服值 (dyn / cm ²)	浊度 (NTU)
		胶乳性能				凝胶性能			
对照物 3	0	20.27	8.33	20.0	29.50	3.87	15,600	1,400	3.49
	1	20.27	8.43	25.0	31.01	4.10	13,300	1,300	6.06
	2	20.14	8.27	20.0	32.31	3.75	12,700	1,230	6.29
	3	20.08	8.30	20.0	35.81	4.06	11,300	1,150	7.68
	4	20.08	8.18	10.0	42.53	4.14	10,500	1,150	8.46
	5	20.21	8.44	55.0	41.59	4.09	9,850	1,010	7.68
4	0	21.01	7.36	0.0	9.40	4.16	14,200	1,810	11.9
	1	21.01	7.28	0.0	8.65	4.06	14,400	1,850	12.3
	2	21.18	7.13	0.0	9.43	4.00	14,800	1,940	12.6
	3	21.01	7.31	0.0	8.66	4.04	12,600	1,690	14.4
	4	21.01	7.08	0.0	8.79	4.17	13,000	1,650	16.1
	5	21.12	7.17	15.0	9.02	4.03	13,700	1,750	12.8
7	0	21.03	7.91	0.0	7.71	4.17	5,600	496	4.86
	1	21.03	7.82	0.0	8.29	4.12	6,000	504	5.15
	2	21.17	7.68	0.0	8.13	3.95	5,700	448	5.26
	3	21.03	7.63	0.0	7.32	4.17	5,700	502	6.80
	4	21.03	7.26	0.0	7.83	4.12	5,350	476	6.54
	5	21.26	7.65	15.0	8.58	3.95	5,750	490	5.31

[0283] 产品颜色:

[0284] 典型地,在室温(RT)或45°C储存的对照物3从乳白色变为棕色。然而,由DMADMPMA单体制造的多用途聚合物(实施例4和7)在升高的温度(例如50°C)储存之前和之后具有较好的颜色稳定性。

[0285] 在室温1-2年老化研究:

[0286] 监控8种聚合物(实施例1、2、4、6、7、8、13和14)以及对照物3的稳定性,并测试它们约9个月到约1年的性能。周期性取出样品并测试胶乳性能和增稠性能。图7示出了酸值对时间(胶乳在室温储存的月数)。所有这些聚合物在环境室温储存条件下(20°C-25°C)显示出适中(实施例1、2、13和14)到优异(实施例4、6、7和8)的保存期性能。相反,在室温储存条件下,对照物3经历酸值稳定的增加,表明DMAEMA骨架逐渐降解。

[0287] 图8显示了经1-约2年周期性监控的基于DMADMPMA的聚合物的增稠(2%凝胶)性能。所有4种聚合物(实施例4、6、7和9)显示出稳定的性能,表明这些聚合物良好的保存期,而对照物3的性能在这期间由于其DMAEMA骨架而逐渐劣化。

[0288] 表6提供了本发明的数种多用途聚合物的胶乳(wt%TS、pH、粘度和酸值)和2%凝胶性能(粘度、YV、和浊度)。经1-约2年周期性测试这些性能。一般地,基于DMADMPMA单体的新聚合物在实验误差内通过了1年的保存期研究。表6还提供经1年周期性监控的基于胺共混

物 (DMADMPMA/DMAEMA) 的聚合物 (实施例14和15) 的增稠性能。聚合物实施例14和15分别含有约25%和50%的DMAEMA。这两种聚合物在它们的增稠性能方面的显示出轻微下降,但仍然好于逐渐劣化的对照物3。基于DMPMA的聚合物 (实施例1和2) 的增稠性能显示出最多6个月的稳定性能,然后在第10个月时粘度轻微下降,但仍然好于对照物3。

[0289] 典型地,在室温储存的对照物3的产品缓慢地从乳白色变为棕色。相反,由DMPMA或DMADMPMA单体制造的本发明的聚合物在室温储存条件下1年之后具有较好的颜色稳定性。

[0290] 表6-1年保存期研究:聚合物的增稠性能

实施例 编号	在 RT 储 存 的 月 数*	TS (wt.%)	pH	粘度 (mPa·s)	酸值	pH	2% 粘 度 ** (mPa·s)	屈 服 值 (dyn / cm ²)	浊度 (NTU)
		胶乳性能				凝胶性能			
对照物 3	0	20.49	8.10	24.0	ND	4.00	12,600	1,170	4.50
	0.5	20.49	8.27	20.5	30.10	3.99	12,200	1,240	6.46
	6.5	20.20	8.52	37.0	41.04	3.80	9,300	910	4.75
	10.25	20.04	8.76	4,300	48.01	4.18	7,700	794	6.56
1	0	20.97	8.80	20.0	14.38	3.97	16,400	2,240	15.0
	1	21.06	8.69	28.5	14.81	3.94	13,700	1,890	16.6
	2	20.97	8.69	34.5	17.01	4.15	15,900	2,140	16.3
	6	21.16	8.71	ND	19.32	3.93	15,800	1,980	15.8
	10.5	20.96	8.88	一些 inc	22.14	3.89	12,900	1,730	16.9
	13.5	21.43	8.93	120(#3)	23.80	4.04	10,700	1,380	19.8
2	0	20.88	8.44	10.5	10.87	4.16	14,000	1,900	8.35
	1	20.91	8.21	10.5	11.84	3.78	14,000	1,910	7.96
	2	20.84	8.17	10.0	12.37	3.96	14,500	1,950	7.45
	6	20.80	8.19	10.0	15.34	3.84	16,400	2,080	7.64
	10.5	20.77	8.36	10.0	14.91	4.01	13,500	1,840	7.73
	13.5	20.95	8.28	11.5	14.24	4.03	12,800	1,730	8.99
4	0	21.01	7.65	8.0	9.01	4.02	15,400	1,970	12.3
	1	21.01	7.36	9.0	9.40	4.16	14,200	1,810	11.9
	5.5	20.99	7.19	8.5	9.70	4.05	14,700	1,850	12.1
	9.5	20.96	7.35	8.5	10.00	4.09	13,700	1,840	11.5
	12	21.03	7.23	9.0	8.99	3.81	16,100	1,870	11.7
6	0	21.09	7.43	9.0	9.07	3.94	16,500	2,020	19.50
	5	21.22	7.26	8.0	9.63	4.04	18,100	2,020	18.20
	9.5	21.31	7.29	9.0	9.64	3.99	14,100	1,850	19.20
	12	21.36	7.26	10.0	9.07	4.01	17,300	1,880	19.20
	20	21.55	7.21	9.5	11.16	4.02	15,300	1,970	18.20
	22	21.54			9.68	3.9	14,800	1,950	18.2
7	0	21.03	8.12	9.0	7.11	4.01	5,800	508	4.72
	1	21.03	7.91	8.0	7.71	4.17	5,600	496	4.86
	2	21.03				4.09	5,700	464	5.22
	5	21.15	7.79	ND	8.79	3.98	6,350	544	4.94

[0291]

[0292]

	9.5	21.25	7.91	良好	11.04	4.00	5,600	464	5.25
	12	21.56	7.74	15.0(#3)	8.85	3.71	5,600	486	5.02
	22	21.56			8.64	4.03	5,750	524	5.06
9	0	21.34	7.06	9.5	8.22	4.03	14,700	1,810	18.3
	4	21.30	6.94	8.5	8.35	4.02	16,000	1,850	17.9
	8	21.32	6.97	9.0	8.08	4.05	13,400	1,710	18.2
	12	21.32	7.05	9.5	7.68	4.04	12,900	1,630	19.8
14	0	20.98	8.96	9.5	15.10	4.07	15,300	1,960	8.64
	2	20.89	8.72	9.5	15.86	3.99	12,700	1,660	7.86
	6	20.71	8.68	9.0	15.70	4.06	14,200	1,830	8.00
	9	20.95	8.67	10.0	15.72	4.07	11,700	1,480	8.54
15	0	21.14	8.41	10.0	14.25	3.95	22,000	3,110	4.03
	2	20.86	8.30	9.5	16.93	3.91	18,700	2,380	3.97
	6	20.74	8.36	9.5	19.42	4.11	18,700	2,540	4.43
	9	20.94	8.42	11.5	19.81	4.09	18,500	2,350	4.26

[0293] *RT=环境室温(约20-25℃)

[0294] **用50:50(wt./wt.) H₂O/乙醇酸溶液中和到pH4的2wt.%聚合物固体粘液。

表 7-1 年劣化研究的凝胶数据

实施 例编 号	在 RT 的 月 数*	第 1 组 (pH 6)			第 2 组 (pH 4)			第 3 组 (pH 6)			屈服值 (dyn/ cm ²)	粘度 (mPa · s)	浊度 (NTU)	悬浮 (目视评 定)
		pH	粘度 (mPa · s)	屈服值 (dyn/ cm ²)	浊度 (NTU)	pH	粘度 (mPa · s)	屈服值 (dyn/ cm ²)	浊度 (NTU)	pH				
1	1	6.16	8,100	116	143	4.19	9,800	112	146	6.70	10,100	100	163	
1	13.5	6.08	7,000	64	160	4.00	10,100	76	171	6.06	10,200	56	191	
2	0	6.06	10,800	140	66.1	4.19	13,200	148	66.3	6.73	12,900	128	77.4	
2	13.5	6.07	9,700	92	75.9	4.09	12,500	92	79.4	6.09	12,500	84	91.5	
2a	0	5.78	12,000	224	65.9	4.12	15,000	232	67.5	6.17	14,800	192	78.5	
2a	12	5.94	11,100	140	76.7	4.10	13,700	152	76.7	6.09	14,100	124	88.5	
4	0	6.14	12,200	212	77.9	4.17	15,600	204	75.3	6.42	14,600	276	92.1	0
4	12	5.88	12,800	196	76.8	4.05	16,800	308	78.7	6.19	16,500	156	95.1	1
6	0	5.98	11,000	236	56.4	4.15	14,600	300	54.3	6.05	14,300	256	65.7	4
6	12	5.96	12,000	184	61.8	4.16	14,200	188	61.5	6.17	14,700	148	74.4	4
7	0	6.01	17,700	208	9.07	4.13	21,800	220	9.43	6.15	23,200	270	12.1	0
7	12	5.90	17,500	196	11.3	4.13	22,200	210	12.1	5.86	22,600	280	16.0	0
8	0	6.08	14,300	296	51.8	4.11	19,200	450	50.5	5.93	19,400	360	57.4	4
8	11	6.01	13,400	236	58.7	3.93	15,400	204	58.8	6.08	17,800	184	71.4	2
9	0	6.06	10,300	236	67.9	4.09	14,500	310	65.7	6.58	12,200	168	90.0	3
9	11	5.89	10,400	164	76.1	4.04	13,600	172	76.3	5.95	13,000	134	90.5	4
14	0	5.96	10,500	208	31.9	4.00	13,600	208	32.1	5.94	14,100	204	37.3	2
14	9	5.95	12,400	180	36.8	4.06	16,900	220	37.0	5.94	17,300	180	45.1	1
15	0	6.00	12,900	286	15.8	3.94	16,600	286	15.8	5.97	16,400	282	18.4	1
15	9	5.68	18,800	370	17.2	3.98	24,200	390	17.9	6.00	23,900	370	22.9	2

*RT =环境温度 (约 20-25°C)

[0296] 季化聚合物

[0297] 制备表8所示的实施例45和46的多用途聚合物,随后使用硫酸二乙酯在约60°C季

化(50%季化度的理论值)。这两种季化的聚合物都是可倾倒的,其粘度为670和1,880mPa·s。浊度分别为160和248NTU。

[0298] 表8-组成

[0299]

实施例编号	EA	MMA	RAL 307	CSEM	HEMA	DMADMPMA	硫酸二乙酯
45	54.2		4	5	1.8	35	2.75
46	20.0	39.2	4	0	1.8	35	2.75

[0300] 胺氧化物聚合物-溶液聚合物

[0301] 使用DMADMPMA作为共聚单体制备胺共聚物(实施例47-50),并使用过氧化氢将它们转化成它们的胺氧化物,并与基于DMAEMA的胺氧化物聚合物比较。DMADMPMA聚合物在溶液聚合中得到比DMAEMA低的酸值。低的酸值表明DMADMPMA较好的水解稳定性。表9示出了每一聚合物的组成细节。

[0302] 表9-胺氧化物聚合物的组成

[0303]

实施例编号	DMAEM A	DMAD-MPM A	MM A	SM A	VP	Mam	H ₂ O ₂	溶剂	酸值 (mg KOH/g)
47	70	0	10	20	0	0	1.1的比率	IPA	NA
48	0	70	10	20	0	0	1.1的比率	IPA	NA
49	60	0	0	0	20	20	1.1的比率	EtOH	40.45
50	30	30	0	0	20	20	1.1的比率	EtOH	33.34

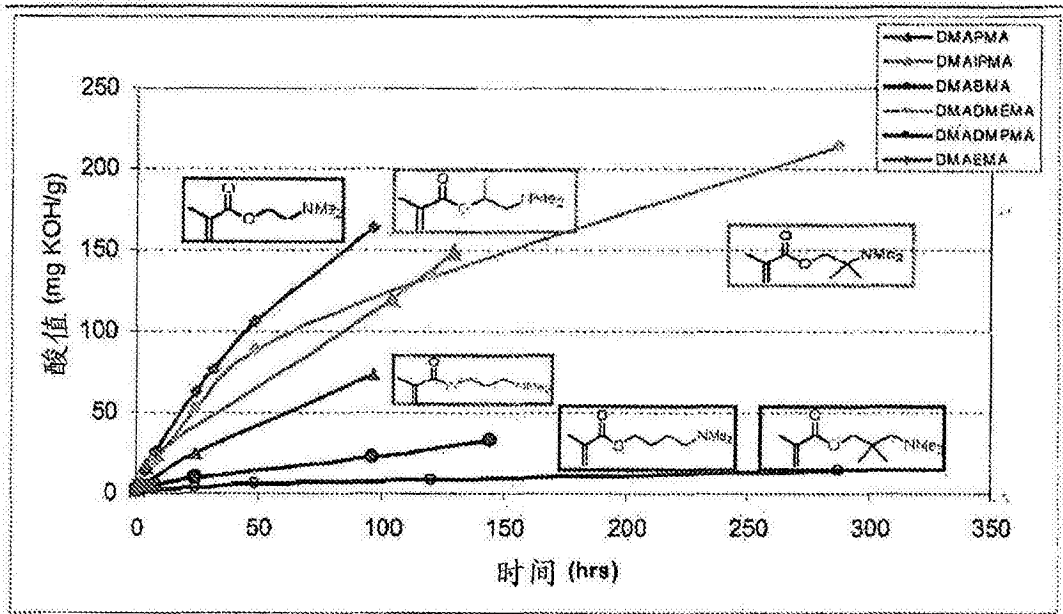


图1

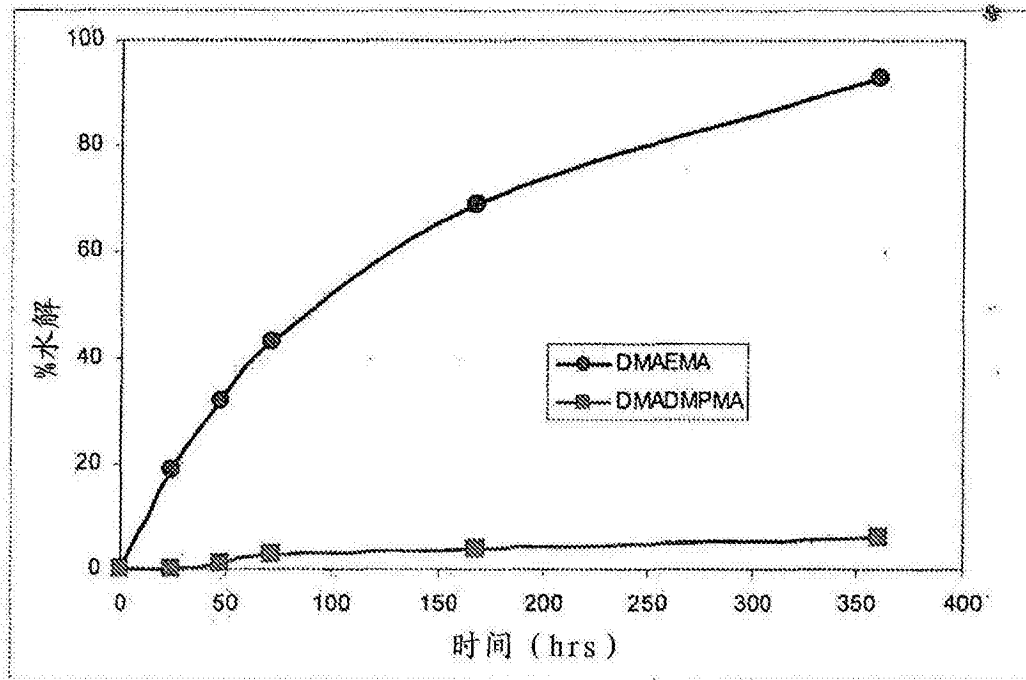


图2

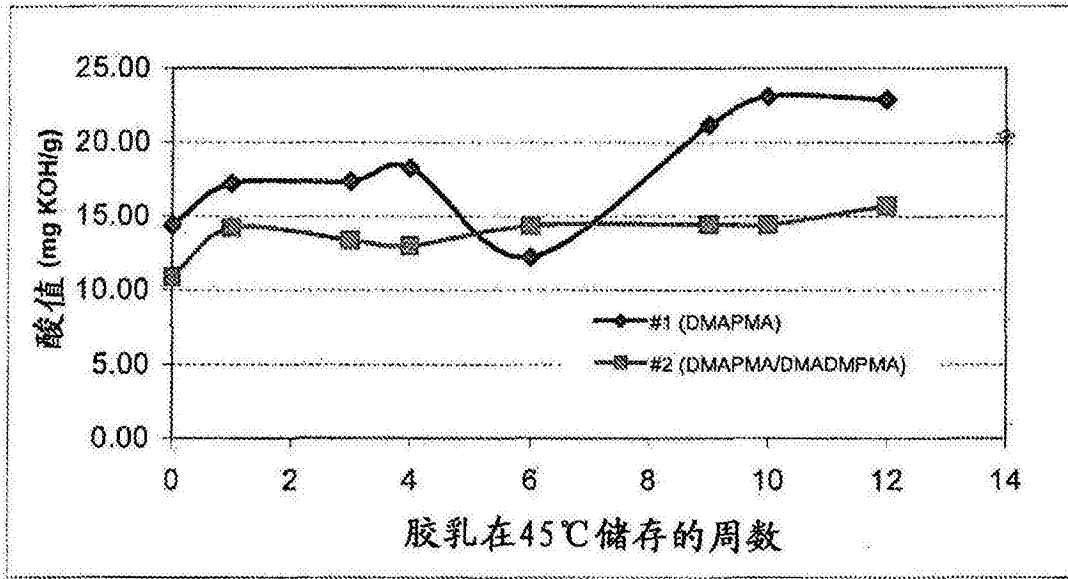


图3

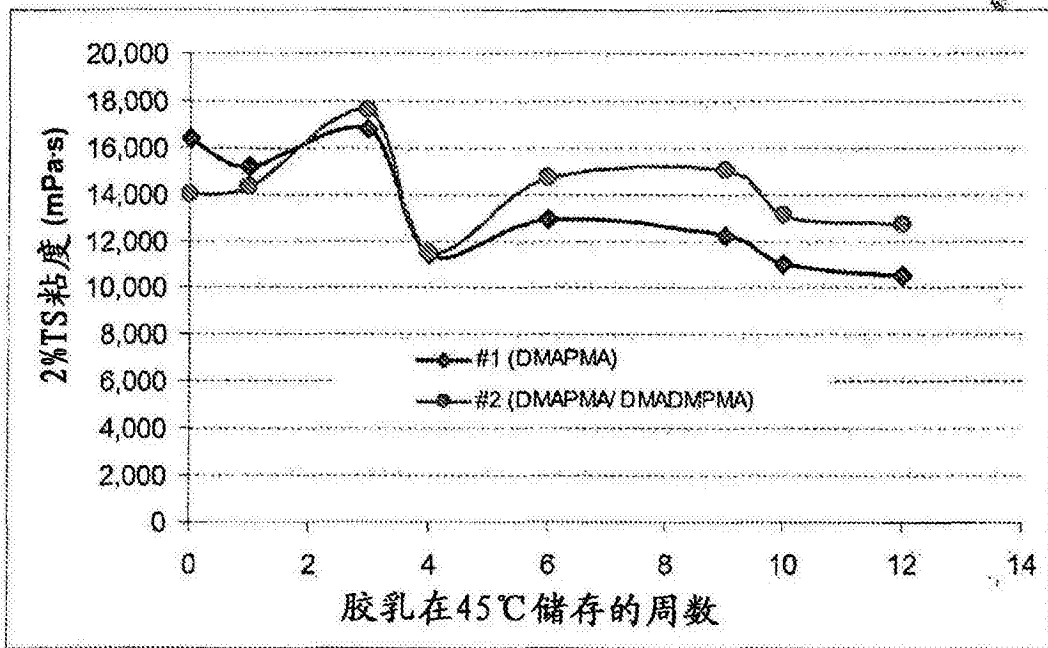


图4

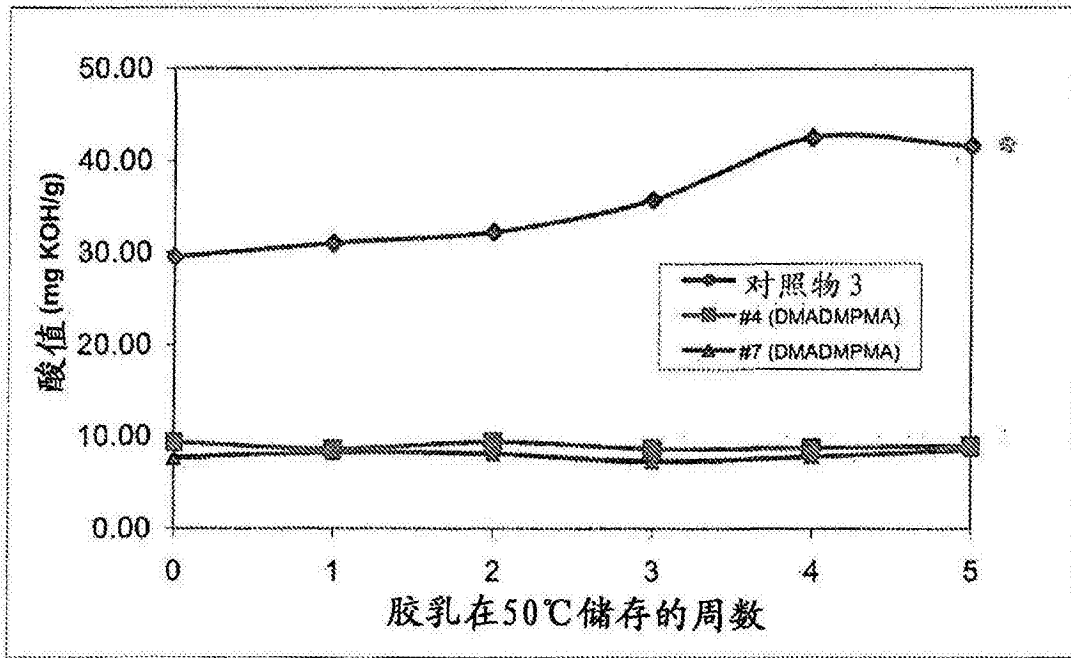


图5

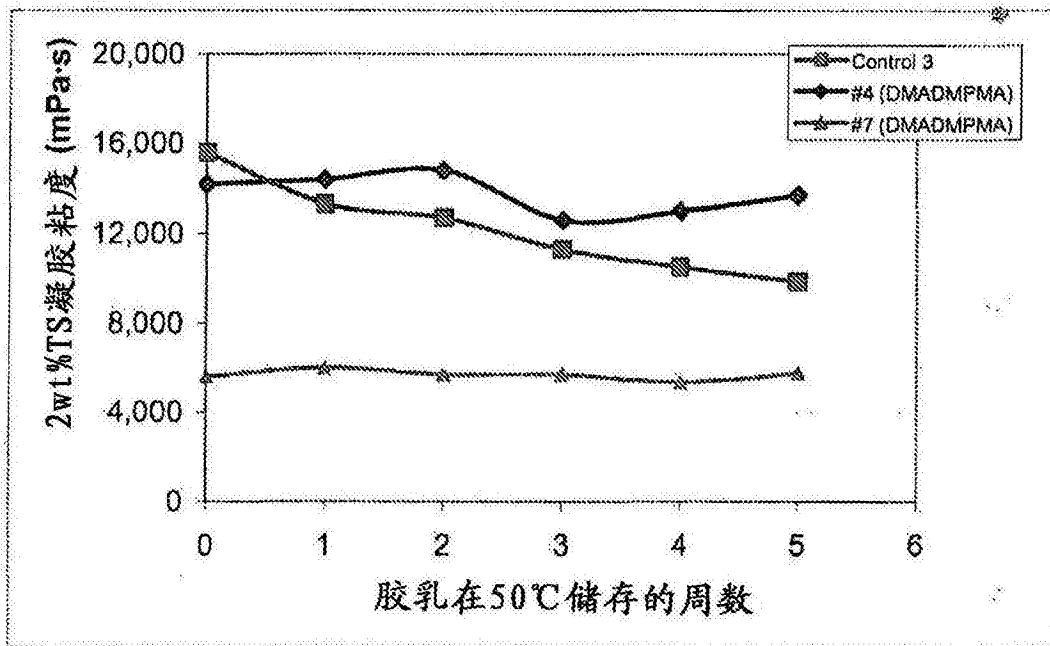


图6

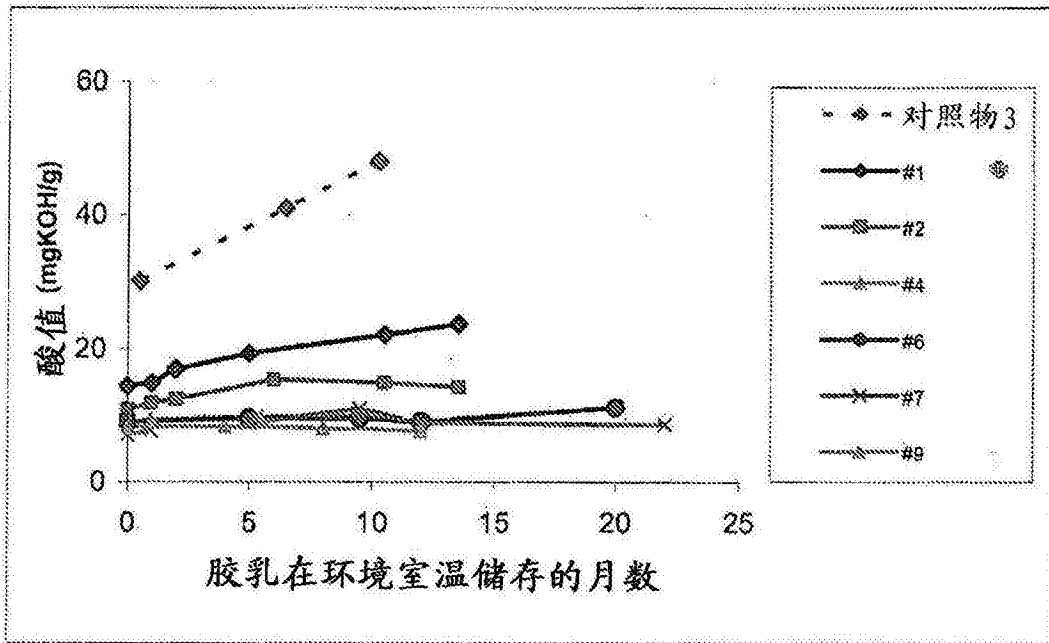


图7

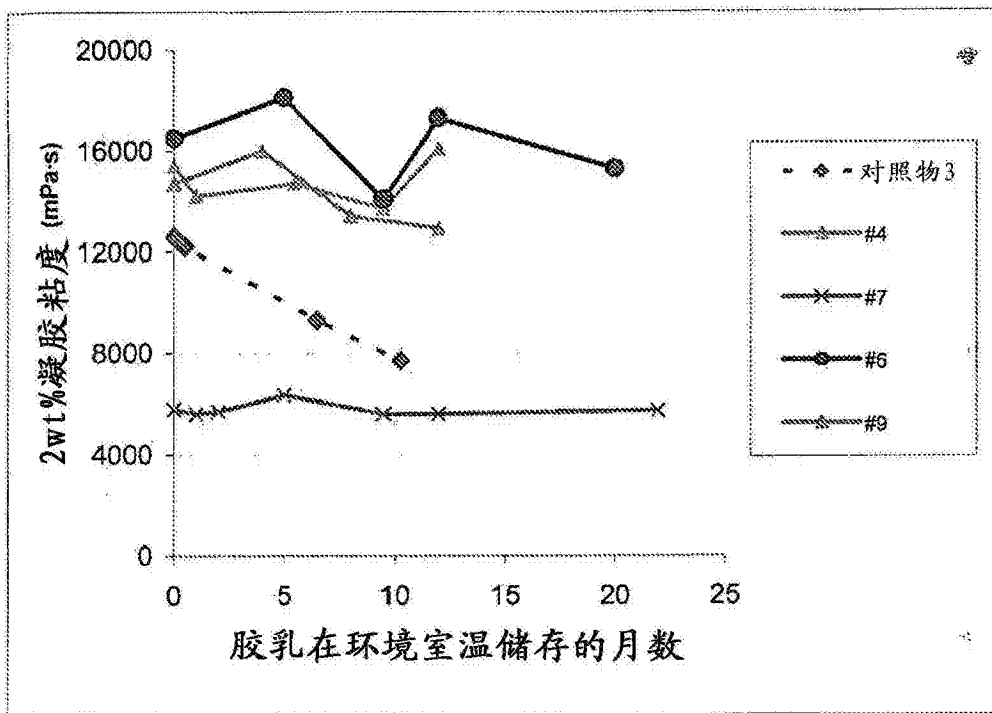


图8