[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 2/26 (2006.01)
C07F 9/11 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01807418.9

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1289535C

[22] 申请日 2001.3.29 [21] 申请号 01807418.9
[30] 优先权
[32] 2000.3.31 [33] US [31] 60/193,874
[86] 国际申请 PCT/US2001/010099 2001.3.29
[87] 国际公布 WO2001/074909 英 2001.10.11
[85] 进入国家阶段日期 2002.9.28
[73] 专利权人 罗狄亚公司
地址 美国新泽西州
[72] 发明人 H·亚当 H·S·杨
J·D·奇普林戈
E·J·小安德森 陈 宁
R·L·雷尔森
审查员 寿建宏

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 邓 毅

权利要求书 4 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

可聚合化合物及其用途

[57] 摘要

一种具有通式 $R^1-C(O)-R^2-X$ 的可聚合酯表面活性剂，或其盐，其中 R^1 是非必要取代的乙烯基；R^2 是以嵌段或无规构型含有至少两个氧化丙烯单元，非必要的氧化乙烯单元的二价聚氧化烯基团，且氧化丙烯单元对氧化乙烯单元的摩尔比至少为约 2∶1，优选至少约 3∶1，典型地至少约 4∶1 和更典型地至少约 5∶1；和 X 是磷酸酯基团，其中在酯中单磷酸酯对二磷酸酯的重量比大于 80∶20。通过它们与另一种可聚合单体的聚合，在通过乳液聚合生产聚合物胶乳中，这些可聚合表面活性剂化合物用作唯一的表面活性剂。

1.一种具有如下通式的可聚合化合物的制备方法:

R^1-C(O)-R^2-OPO_3H_2

其中:

R^1是非必要取代的乙烯基,

R^2是含有至少两个氧化烯单元的二价聚氧化烯基团,

该方法包括如下步骤:

a)在室温-80℃,或极限磷酸化反应温度下,通过均质共混和专有地反应有效量五氧化二磷与 75wt%-117wt%磷酸制备淤浆或膏状试剂组合物,该试剂组合物具有 118-125 的有效当量磷酸重量百分比;和

b)将该试剂组合物与至少一种通式 R^1-C(O)-R^2-OH 的醇反应 4-12 小时的时间;其中在获得的酯组合物中,单酯对二酯的重量比大于 80:20 和该醇和磷酸的残余重量百分比每个单独地小于 6%。

2.根据权利要求 1 的方法,其中氧化烯单元选自$(O\text{-}CH_2CH_2)_n$或$(O\text{-}CH_2CH(CH_3))_n$单元,其中 n 是 2-50。

3.一种具有如下通式的可聚合化合物的制备方法:

R^1-C(O)-R^2-OPO_3H_2

其中:

R^1是非必要取代的乙烯基,和

R^2是含有至少两个氧化烯单元的二价聚氧化烯基团,

该方法包括如下步骤:

A)通过如下方式制备磷酸-醇反应物溶液,

i)在基本非反应温度条件下,在 b)中溶解 a),

a)75wt%-117wt%磷酸

b)至少一种通式 R^1-C(O)-R^2-OH 的醇介质,其中 R^1和 R^2如上所定义,

B)i)将化学计量有效量的五氧化二磷均质共混入该反应物溶液,和

ii)在该反应物溶液中专有地将磷酸与化学计量有效量的五氧化二

磷反应，以原位产生有效当量多磷酸重量百分比为 118-125 的磷酸化试剂；和

C)典型地在 75℃-100℃下，将这样产生的磷酸化试剂与醇介质反应 4-12 小时的反应时间，其中在获得的酯组合物中，单酯对二酯的重量比大于 80:20 和该醇和磷酸的残余重量百分比每个单独地小于 6%。

4. 一种具有通式 R^1-C(O)-R^2-X 的可聚合酯表面活性剂，

其中：

R^1 是非必要取代的乙烯基，

R^2 是以嵌段或无规构型含有至少两个氧化丙烯单元，非必要的氧化乙烯单元的二价聚氧化烯基团，且氧化丙烯单元对氧化乙烯单元的摩尔比至少为 2:1；和

X 是磷酸酯基团，其中在酯中单磷酸酯对二磷酸酯的重量比大于 80:20。

5. 根据权利要求 4 的可聚合酯表面活性剂，其中 R^1 选自 CH_2=CH-、CH_2=C(CH_3)-、或顺式-CH(COOH)=CH-。

6. 根据权利要求 4 的可聚合酯表面活性剂，其中 R^2 含有 2-50 个氧化丙烯单元。

7. 根据权利要求 6 的可聚合酯表面活性剂，其中 R^2 含有 2-20 个氧化丙烯单元。

8. 根据权利要求 7 的可聚合酯表面活性剂，其中氧化丙烯单元对氧化乙烯单元的摩尔比至少为 3:1。

9. 根据权利要求 8 的可聚合酯表面活性剂，其中氧化丙烯单元对氧化乙烯单元的摩尔比至少为 4:1。

10. 根据权利要求 8 的可聚合酯表面活性剂，其中氧化丙烯单元对氧化乙烯单元的摩尔比至少为 5:1。

11. 一种具有通式 R^1-C(O)-R^2-X 的可聚合酯表面活性剂的盐，

其中：

R^1 是非必要取代的乙烯基，

R^2 是以嵌段或无规构型含有至少两个氧化丙烯单元，非必要的氧化

乙烯单元的二价聚氧化烯基团，且氧化丙烯单元对氧化乙烯单元的摩尔比至少为 2:1；和

X 是磷酸酯基团，其中在酯中单磷酸酯对二磷酸酯的重量比大于 80:20。

12. 根据权利要求 11 的可聚合酯表面活性剂的盐，其中 R^1 选自 CH_2=CH-、CH_2=C(CH_3)-、或顺式-CH(COOH)=CH-。

13. 根据权利要求 11 的可聚合酯表面活性剂的盐，其中 R^2 含有 2-50 个氧化丙烯单元。

14. 根据权利要求 13 的可聚合酯表面活性剂的盐，其中 R^2 含有 2-20 个氧化丙烯单元。

15. 根据权利要求 14 的可聚合酯表面活性剂的盐，其中氧化丙烯单元对氧化乙烯单元的摩尔比至少为 3:1。

16. 根据权利要求 15 的可聚合酯表面活性剂的盐，其中氧化丙烯单元对氧化乙烯单元的摩尔比至少为 4:1。

17. 根据权利要求 15 的可聚合酯表面活性剂的盐，其中氧化丙烯单元对氧化乙烯单元的摩尔比至少为 5:1。

18. 一种具有通式 R^1-C(O)-R^2-X 的可聚合酯，

其中：

R^1 是非必要取代的乙烯基，

R^2 是二价聚氧化乙烯基团，和

X 是磷酸酯基团，其中在酯中单磷酸酯对二磷酸酯的重量比大于 80:20。

19. 根据权利要求 18 的可聚合酯，其中 R^1 选自 CH_2 = CH-、CH_2=C(CH_3)-或顺式 CH(COOH)=CH-。

20. 根据权利要求 19 的可聚合酯，其中 R^2 是-(O-CH_2CH_2)$_n$-，n 是 2 - 50。

21. 根据权利要求 20 的可聚合酯，其中 R^1 是 CH_2=C(CH_3)-和 n 是 6。

22. 根据权利要求 21 的可聚合酯，其中单酯对二酯的重量比为 85:15。

23. 一种具有通式 R^1-C(O)-R^2-X 的可聚合酯的盐，

其中：

R^1是非必要取代的乙烯基，

R^2是二价聚氧化乙烯基团，和

X 是磷酸酯基团，其中在酯中单磷酸酯对二磷酸酯的重量比大于80:20。

24. 根据权利要求 23 的可聚合酯的盐，其中 R^1选自 $CH_2=CH-$、$CH_2=C(CH_3)-$或顺式 CH(COOH)=CH-。

25. 根据权利要求 24 的可聚合酯的盐，其中 R^2是$-(O-CH_2CH_2)_n-$，n 是 2－50。

26. 根据权利要求 25 的可聚合酯的盐，其中 R^1是 $CH_2=C(CH_3)-$和 n 是 6。

27. 根据权利要求 26 的可聚合酯的盐，其中单酯对二酯的重量比为85:15。

可聚合化合物及其用途

发明领域

本发明涉及可聚合化合物，它们的一些是表面活性剂，和涉及它的用途，如在乳液聚合中作为乳化剂，和涉及通过采用可聚合化合物的乳液聚合生产的胶乳。

发明背景

由乳液聚合生产的胶乳，在用于基材的油漆或涂料的生产中的用途在本领域是公知的。然而，这样油漆或涂料对基材的粘合一般不利地由在乳液聚合工艺中要求的乳化剂的存在影响。例如，这样的乳化剂影响粘合力和特别是以许多方式的湿粘合力。乳化剂倾向于在干燥工艺期间迁移到表面和在油漆或涂料与基材的界面聚集，形成具有对水分极大敏感性的层和降低粘合力。另外，许多这样的乳化剂一般与其它涂料或油漆组分不相容和倾向于分离，携带水和引起薄雾形成。因此需要有可聚合的单体，该单体可使人们消除或降低在乳液聚合工艺中要求的这样的乳化剂数量。

发明概述

本发明提供了高单酯含量聚烯化氧(甲基)丙烯酸酯可聚合磷酸酯的制备方法，和生产这样可聚合单体的乳液聚合物的方法和获得的乳液聚合物产物。由本发明方法生产的可聚合聚烯化氧(甲基)丙烯酸酯可聚合磷酸酯具有高的单/二酯含量，即 80/20 或更大，和生产与从具有更低单/二酯含量的磷酸酯生产的乳液聚合物相比，具有极大改进性能的乳液聚合物。

该方法包括专有地将化学计量有效量的五氧化二磷与磷酸反应，以生产有效当量多磷酸重量百分比为约 118-125 的磷酸化试剂；和将磷酸化试剂与通式 R^1-C(O)-R^2-O-H 的醇介质反应，其中 R^1 和 R^2 如下所定义，以生产获得的酯组合物，其中在获得的酯组合物中，单酯对二酯的重量

比大于80:20和该醇和磷酸的残余重量百分比每个单独地小于6%，和在酯组合物中的可聚合化合物具有如下通式:

$R^1-C(O)-R^2-OPO_3H_2$

其中:

R^1是非必要取代的乙烯基，优选$CH_2=CH-$、$CH_2=C(CH_3)-$、或顺式$-CH(COOH)=CH-$，和

R^2是含有至少两个氧化烯单元，优选约2-约50个氧化烯单元，更典型地约2-约20个氧化烯单元，如$(O-CH_2CH_2)_n$或$(O-CH_2CH(CH_3))_n$的二价聚氧化烯基团，其中n是约2-约50。

本发明进一步包括通过乳液聚合共聚具有如下通式的可聚合表面活性剂，或其盐与至少一种其它可聚合单体而制备乳液聚合物的方法:

$R^1-C(O)-R^2-X$

其中:

R^1是非必要取代的乙烯基，优选$CH_2=CH-$、$CH_2=C(CH_3)-$、或顺式$-CH(COOH)=CH-$,

R^2是以嵌段或无规构型含有至少两个氧化丙烯单元，优选约2-约50个氧化丙烯单元，更典型地约2-约20个氧化丙烯单元，非必要的氧化乙烯单元的二价聚氧化烯基团，和氧化丙烯单元对氧化乙烯单元的摩尔比至少为约2:1,优选至少约3:1,典型地至少约4:1和更典型地至少约5:1,和

X是磷酸酯$-OPO_3H_2$基团,其中在酯中单磷酸酯对二磷酸酯的重量比大于80:20。

发明详述

在一方面，本发明涉及具有如下通式的可聚合磷酸酯化合物的制备方法:

$R^1-C(O)-R^2-OPO_3H_2$

其中:

R^1是非必要取代的乙烯基，优选$CH_2=CH-$、$CH_2=C(CH_3)-$、或顺式$-CH(COOH)=CH-$，和

R^2是含有至少两个氧化烯单元，优选约2-约50个氧化烯单元，更典型地约2-约20个氧化烯单元，如$(O-CH_2CH_2)_n$或$(O-CH_2CH(CH_3))_n$的二价聚氧化烯基团，其中n是约2-约50，其中在酯中单磷酸酯对二磷酸酯的重量比大于80:20。

聚氧化烯单元可衍生自各种环氧烷烃化合物，包括环氧乙烷，环氧丙烷，环氧丁烷，氧化苯乙烯，其它烷基、环烷基或芳基取代的烷基化氧或烷基或芳基缩水甘油醚。它可另外包括烃链链段，如可衍生自由甲基丙烯酸2-羟乙酯的己内酯的开环。

该方法包括如下步骤:

a)在约室温-约80℃，或极限磷酸化反应温度下，通过均质共混和专有地反应有效量五氧化二磷与约75wt%-约117wt%磷酸制备淤浆或膏状试剂组合物，该试剂组合物具有约118-约125的有效当量磷酸重量百分比;和

b)将该试剂组合物与至少一种通式$R^1-C(O)-R^2-OH$的醇反应，典型地约4-约12小时的反应时间;

其中在获得的酯组合物中，单酯对二酯的重量比大于80:20和该醇和磷酸的残余重量百分比每个单独地小于6%。

在另一方面，本发明涉及一种具有如下通式的可聚合化合物的制备方法:

$R^1-C(O)-R^2-OPO_3H_2$

其中:

R^1是非必要取代的乙烯基，优选$CH_2=CH-$、$CH_2=C(CH_3)-$、或顺式$-CH(COOH)=CH-$，和

R^2是含有至少两个氧化烯单元，优选约2-约50个氧化烯单元，更典型地约2-约20个氧化烯单元，如$(O-CH_2CH_2)_n$或$(O-CH_2CH(CH_3))_n$的二价聚氧化烯基团，其中n是约2-约50，

该方法包括如下步骤:

A)通过如下方式制备磷酸-醇反应物溶液，

i)在基本非反应温度条件下，在b)中溶解a)，

a)约 75wt%-约 117wt%磷酸

b)至少一种通式 R^1-C(O)-R^2-OH 的醇介质，其中 R^1 和 R^2 如上所定义，

B)然后

ii)将化学计量有效量的五氧化二磷均质共混入该反应物溶液和

iii)在该反应物溶液中专有地将磷酸与化学计量有效量的五氧化二磷反应，以原位生产有效当量磷酸重量百分比为约 118-125 的磷酸化试剂；和

C)典型地在约 75℃-约 100℃下，将这样产生的磷酸化试剂与醇介质反应约 4-约 12 小时的反应时间，

其中在获得的酯组合物中，单酯对二酯的重量比大于 80:20 和该醇和磷酸的残余重量百分比每个单独地小于 6%。

胶乳，通过乳液聚合获得的聚合物的水基分散体，广泛用于各种用途如油漆、粘合剂、纸涂料、和地毯背衬。尽管一些用途并不要求它，胶乳的主要性能是它粘合各种基材的能力。因此，粘合力是关键的因素，和最困难的一个方面是湿粘合力。后者极大地受到在聚合期间需要的表面活性剂的存在所影响和保持为对于胶乳的一个大的挑战。表面活性剂以各种方式影响粘合力和湿粘合力。

-一种方式是通过在干燥工艺期间迁移到界面。在涂料和基材的界面处，它会通过形成较不粘合和对外部水更敏感的双层而降低粘合力。此效果可完全破坏涂料的性能。在涂料/空气的界面处，它降低涂料的界面张力，允许水容易地在表面上扩展，和增加水通过此界面的扩散。

-另一种方式是通过在涂料中形成互连的簇。表面活性剂与涂料和颜料经常非常不相容和具有在干燥工艺期间和之后分离的倾向。消极方面之一在于由于在折光率上的差异，它会在涂料中产生薄雾，这样在透明涂层类型(用于涂料的粘合剂)中是非常有害的。主要问题是这些簇携带水通过膜和到达界面膜/基材的巨大能力，它赋予涂料机械性能，特别是粘合力。

除此以外，表面活性剂可增加发泡和要求消泡剂的加入，消泡剂可

具有其它不便之处如涂料的去湿(如在油漆膜中鱼眼的形成)。最后，在涂料中存在非常经常的交叉相互作用，它可诱导胶乳表面活性剂向颜料的迁移，导致油漆的去稳定。此现象对油漆质量以及对耐水性是有害的。令人遗憾地，尽管已经在实验室规模进行了不采用表面活性剂的乳液聚合，但还没有用于这样操作的已知工业方法。表面活性剂保持为必须的不幸。几十年之前，含有稳定基团(羧基、硫酸酯、磺酸酯等)的官能单体出现和有助于降低表面活性剂的数量，因此显著改进了性能。然而，它们不是表面活性材料和因此不能稳定单体的预乳液或仅在成核期间使用。

本发明的高单/二酯可聚合磷酸化单体使得可以消除在乳液聚合中采用的传统乳化剂，和消除或避免与它们在要用于油漆或涂料的获得的胶乳中存在相关的问题或缺点。

在另一方面，本发明涉及一种包括通过乳液聚合共聚具有如下通式的可聚合表面活性剂，或其盐与至少一种其它可聚合单体而制备乳液聚合物的方法:

R^1-C(O)-R^2-X

其中:

R^1 是非必要取代的乙烯基，优选 CH_2=CH-、CH_2=C(CH_3)-、或顺式-CH(COOH)=CH-,

R^2是以嵌段或无规构型含有至少两个氧化丙烯单元，优选约 2-约 50 个氧化丙烯单元，更典型地约 2-约 20 个氧化丙烯单元，非必要的氧化乙烯单元的二价聚氧化烯基团，和氧化丙烯单元对氧化乙烯单元的摩尔比至少为约2:1,优选至少约3:1,典型地至少约4:1和更典型地至少约5:1,和

X是磷酸酯-OPO_3H_2基团,其中在酯中单磷酸酯对二磷酸酯的重量比大于80:20.

可以通过不同途径制备可聚合表面活性剂。例如，可以通过聚亚烷基二醇与乙烯基官能羧酸、或其酸酐或酰卤的酯化的产物的磷酸化，制备优选的可聚合表面活性剂，其中 X 是磷酸酯-OPO_3H_2基团。磷酸化优选

如在US专利5,463,101、5,550,274和5,554,781，以及在EP专利申请号EP 0 675,076A2中公开的那样，特别是如在EP公开物实施例18中描述的那样进行。其中X是硫酸酯-OSO_3H_2基团或磺酸酯-OSO_3基团的可聚合表面活性剂，可以通过如下方式制备：硫酸化聚亚烷基二醇的一个羟基，或采用磺酸酯基团替代该羟基，和然后采用乙烯基官能羧酸、或其酸酐或酰卤酯化该聚亚烷基二醇的剩余羟基。

可聚合表面活性剂是烯键式不饱和的和，因此，可通过此不饱和聚合。该单体可用于各种均聚物和共聚物，如通过溶液、本体或悬浮聚合生产的那些，但最应当在通过乳液聚合的低交联密度胶乳的生产中用作共聚单体。乳液聚合讨论于G.Pohlein,“乳液聚合”,聚合物科学和工程百科全书,6卷,1-51页(John Wiley & Sons,Inc.,N.Y.,N.Y.,1986)，该文献的公开内容在此引入作为参考。乳液聚合是多相反应工艺，其中将不饱和单体或单体溶液借助于乳化剂体系分散在连续相中和采用自由基或氧化还原引发剂聚合。产物，聚合物的胶体分散体或聚合物溶液，称为胶乳。

典型地采用的共聚单体包括如下单体：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、其它丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和它们的共混物、丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯、乙烯基甲苯、醋酸乙烯酯、不是乙酸的高级羧酸乙烯酯、如一种有支链的烷烃羧酸乙烯酯(vinyl versatate)、丙烯腈、丙烯酰胺、丁二烯、乙烯、氯乙烯等，及其混合物。

在以上工艺中，合适的引发剂，还原剂，催化剂和表面活性剂在乳液聚合领域是公知的。典型的引发剂包括过硫酸铵(APS)、过氧化氢、过氧硫酸氢钠、钾或铵，过氧化二苯甲酰、过氧化月桂基、过氧化二叔丁基、2,2’-偶氮二异丁腈、氢过氧化叔丁基、过氧化苯甲酰等。

合适的还原剂是增加聚合速率的那些和包括例如，亚硫酸氢钠、连二亚硫酸钠、甲醛合次硫酸氢钠、抗坏血酸、异抗坏血酸、及其混合物。

合适的催化剂是增加聚合速率和，和与上述还原剂结合，促进聚合引发剂在反应条件下的分解的那些化合物。合适的催化剂包括过渡金属

化合物例如，硫酸亚铁七水合物、氯化亚铁、硫酸铜、氯化铜、乙酸钴、硫酸钴、及其混合物。

可与可聚合表面活性剂结合使用的合适表面活性剂包括离子和非离子表面活性剂如烷基聚乙二醇醚如十二烷基、十三烷基、油基和硬脂醇的乙氧基化产物；烷基酚聚乙二醇醚如辛基或壬基苯酚、二异丙基苯酚、三异丙基苯酚的乙氧基化产物；烷基、芳基或烷基芳基磺酸、硫酸、磷酸的碱金属或铵盐等，包括十二烷基硫酸钠、辛基苯酚乙二醇醚硫酸钠、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基二甘醇硫酸钠、和三叔丁基苯酚和五和八乙二醇磺酸铵，磺基琥珀酸盐如磺基琥珀酸的二钠乙氧基化壬基苯酚半酯、正辛基癸基磺基琥珀酸二钠、二辛基磺基琥珀酸钠等。

乳液聚合的典型工艺优选包括向反应器中加入水和作为单独的物流加入单体的预乳液和引发剂溶液。可以在反应温度下初始加入少量预乳液和一部分引发剂以产生“种子”胶乳。“种子”胶乳程序导致更好的粒度再现性。在“正常”引发条件，即在引发剂由热量活化的引发条件下，聚合正常在约 60-90℃下进行。典型的“正常”引发工艺，例如，可在80±2℃的反应温度下采用过硫酸铵作为引发剂。在“氧化还原”引发条件，即在引发剂由还原剂活化的引发条件下，聚合正常在约 60-70℃下进行。正常地，将还原剂作为单独的溶液加入。典型的“氧化还原”引发工艺，例如，可在 65±2℃的反应温度下采用过硫酸钾作为引发剂和偏亚硫酸钠作为还原剂。

在以上乳液中，聚合物优选表现为一般球形的粒子，粒子分散在水中，直径为约 50 纳米-约 500 纳米。可以使用在 U.S.Pat.No.5,371,148 中教导的方法测量凝胶含量，该文献在此引入作为参考。玻璃化转变温度(T_g)是根据采用的每种单体的比例和对于这样单体的均聚物的相应 T_g 的计算数。除制备乳液聚合物以外，设想本发明的可聚合表面活性剂可用于形成溶液共聚物。

特别地，可以采用有效量将本发明的可聚合表面活性剂引入含水聚合物体系中，以增强聚合物乳液的稳定性。在制备丙烯酸类油漆中通常使用的单体是丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等。在丙烯酸

类油漆组合物中，聚合物由如下物质组成：一种或多种丙烯酸或甲基丙烯酸的酯，典型地，如约 50/50wt%高 T_g 单体(如，甲基丙烯酸甲酯)和低 T_g 单体(如，丙烯酸丁酯)，与少比例，如约 0.5-约 2wt%丙烯酸或甲基丙烯酸的混合物。乙烯基-丙烯酸类油漆通常包括醋酸乙烯酯和丙烯酸丁酯和/或丙烯酸 2-乙基己酯和/或一种有支链的烷烃羧酸乙烯酯(vinyl versatate)。在乙烯基-丙烯酸类油漆组合物中，至少 50%形成的聚合物由醋酸乙烯酯组成，剩余部分选自丙烯酸或甲基丙烯酸的酯。苯乙烯/丙烯酸类聚合物典型地相似于丙烯酸类聚合物，苯乙烯取代它的所有或部分甲基丙烯酸酯单体。

实施例 1

单甲基丙烯酸五亚乙基二醇酯的磷酸化

500mL 圆底、4 颈烧瓶装配有热电偶，浆式搅拌器，玻璃塞子和含有伸入烧瓶的氩气入口针和通过硅油填充的打泡器管的出口的克莱森（Claisen）头。将装置烘箱干燥过夜，组装同时保温，采用氩气气氛填充和由 250 瓦红外灯加热以最小化水分污染。将 115%多磷酸的 63.48g 加料通过未加塞子的颈口抗正氩气流快速加入，随后加入 306.36g 单甲基丙烯酸五亚乙基二醇酯(Sipomer HEM-5,Rhodia,Inc.)和 0.15g 吩噻嗪。将迅速加塞子的烧瓶的内容物搅拌以在环境温度下溶解酸，在 8 分钟内达到最大 42℃的溶液温度。将塞子由包含五氧化二磷的螺旋形原料粉末加料漏斗代替，使溶液冷却到 30℃和在 10 分钟间隔内加入 18.01g。溶液温度在 15 分钟内升高到 45℃，然后通过外部、恒温控制的油浴加热到 70℃，保持两小时和加热到 80℃，在该温度下保持 11 小时。加入去离子水 0.53g，在 80℃下继续加热和搅拌再一个小时和将黑液冷却和装瓶。

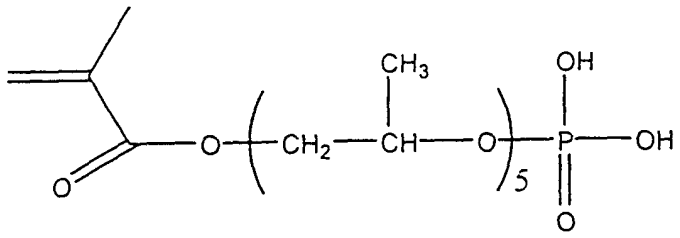
实施例 2

单甲基丙烯酸五亚丙基二醇酯的磷酸化

500mL 圆底、4 颈烧瓶装配有热电偶，浆式搅拌器，衡压漏斗和含有干燥空气入口针和通过硅油填充的打泡器管的出口的克莱森头。将装置烘箱干燥和组装同时加热以排除水分污染。向烧瓶加入 209.26g 单甲基

丙烯酸五亚丙基二醇酯(Bisomer PPM-5S,Laporte Performance Chemicals U.K.)。开始搅拌和干燥空气进入溶液中的缓慢流动。在 15 分钟时间内从加料漏斗加入 115%多磷酸 29.85g,在此期间溶液温度从 20℃增加到 36℃。将液体加料漏斗由包含五氧化二磷的螺旋形原料粉末加料漏斗代替。将烧瓶部分浸入环境室温油浴中和在 6 分钟时间内加入 16.08g 五氧化二磷。粉末容易在透明、无色溶液中分散,达到最大 43℃的温度。然后将溶液加热到 80℃和保持在该温度下 24 小时。^{31}P 核磁共振光谱显示 90%正磷酸酯和 10%残余的焦磷酸酯,所以加入 1.28g 去离子水,继续加热和搅拌另两个小时和将溶液冷却和装瓶。

在实施例 2 中生产的甲基丙烯酸聚丙二醇(5)酯的磷酸酯结构如下:



实施例 3

此实施例显示实施例 2 的此化合物稳定单体如甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、和甲基丙烯酸(MAA)的预乳液。用于预乳液的配方如下:

表 I

单体共混物的预乳液

材料名称*1	重量(g)
MMA	260.0
BA	235.0
MAA	5.0
DI 水	191.1
HPM5P*2	10.0

*1: 单体组合物: MMA/BA/MAA=52/47/1(重量比)。

*2: 在50/50重量比下分散在水中，和由浓氨中和到pH~7。总HPM5P数量是1.0%，基于总单体(BOTM)。

使用小的实验室均化器(IKA-Labortechnik的Ultra-Turrax T25均化器)，和获得用于乳液聚合的稳定预乳液(>3小时没有分离)。仍然需要一些HPM5P单体用于成核步骤。在初始加料中，使用0.2%BOTM的HPM5P。以下给出完全的记录:

表II.

无表面活性剂乳液聚合

	重量	固体重量	%BOTM
A.釜加料			
DI水	200.0g		
HPM5P*	2.0g	1.0	0.2
B.单体乳液*			
MAA	5.0g	5.0	1.0
MMA	260.0g	260.0	52.0
BA	235.0g	235.0	47.0
DI水	191.1g		
HPM5P*	10.0g	5.0	1.0
*50%溶液			
C.引发剂溶液			
过硫酸铵(APS)	2.0g	2.0	0.4
DI水	90.0g		
总计	995.1g	508.0	
理论%固体: 51.05%			

步骤:

1.加热釜物料到82℃；加入23.0gC(25%)和28.0gB(4%)；保持在80℃的温度下15分钟。

2在2.5-3小时内加入剩余的C和B。在加入期间保持80℃。

3.在加入完成之后升高温度到85℃。保持在85℃下30分钟。

4.冷却到室温和使用28%氨溶液调节pH到9.0(+/-0.2)。

乳液聚合进行非常良好。结果见表III.

表III

无表面活性剂乳液聚合结果*

%乳化剂(单体/釜)	1.0%/0.2%
pH(开始/调节)	4.0/8.8
固体/Conv.,%	50.7/99.3
湿凝结物,%	0.19
Nicomp平均粒度,nm	208±19
表面张力mN/m	59.8
冻结/融化(#循环)	5+

*52MMA/47BA/1MAA; 80℃热工艺; 25%引发剂溶液/在种子中 4%ME; 1.2%HPM5P BOTM.

结果指示如下。

-由于粒度是合适的(200nm), HPM5P 单体作为良好的主要表面活性剂。

-由于总凝结物较低, HPM5P是良好的稳定剂.

-乳液具有优异的机械和冻结/融化稳定性。

-发泡比采用对照胶乳更低和泡沫更快速地消失。

此外, 粒度分布比一般采用标准表面活性剂观察到的更窄。在这些性能之中冻结/融化稳定性是显著优点, 胶乳通过5+F/T循环。此胶乳含有更低的泡沫, 更好的机械稳定性, 和与使用基本相同的工艺但采用常规表面活性剂如RHODAFAC牌RD610磷酸酯表面活性剂制备的常规标准胶乳相比, 得到更好的湿粘合力和光泽(参见表IV和V)。

表 IV

泡沫测试和机械稳定性测试结果

	本发明的无表面活性剂胶乳	采用表面活性剂的标准胶乳
泡沫高度(英寸)	1⅛	1 ½
密度	低	中等
持续时间(分钟)	4	4 分钟后保留 1⅜英寸
机械稳定性 (Waring Blender 22k rpm)	10 分钟-由于粘度上升的破坏(可再分散的)	5 分钟内胶乳破裂
光泽(20°/60°)(对于胶乳收缩)	42/78	16/64

表 V

无表面活性剂胶乳对标准胶乳的涂料性能*

	本发明的无表面活性剂胶乳	采用表面活性剂的标准胶乳
干燥粘合力(ASTM D3359)	3B	2B
湿粘合力(ASTM D3359)	3B	0B

*: 在 Al 盘上

实施例 4

根据在实施例 2 中给出的步骤，通过将单甲基丙烯酸六亚乙基二醇酯取代单甲基丙烯酸五亚丙基二醇酯，制备单甲基丙烯酸六亚乙基二醇酯的磷酸酯和获得具有单磷酸酯对二磷酸酯重量比约为 85:15 的产物。

实施例 5

进行对比测试显示，与但包含更高水平的二磷酸酯的相似磷酸酯化合物相比，本发明高单磷酸酯化合物的更低粘度，处理的容易和没有胶凝特性。

为对比，将 0.72g(2%总单体)实施例 3 的单体，35.28g(98%总单体)甲基丙烯酸甲酯单体,0.11g 的 AIBN(偶氮二异丁腈)催化剂和 83.89g THF 反应溶剂放入装配有磁力搅拌器的密闭反应容器中。在通过反应容器氮

气鼓泡之后，在 60℃下，采用磁力搅拌器的恒定旋转，将它放入油浴中约 24 小时，其后观察溶液聚合产物。采用单磷酸酯对二磷酸酯重量比约为 50:50 的单甲基丙烯酸六亚乙基二醇酯的磷酸酯进行相似的溶液聚合。约 50:50 比例单体的聚合产物是难以从反应容器取出的不可倾注凝胶，而约 85:15 比例单体的聚合产物是容易从反应容器转移的液体。产生这两种产物的流变分布。在 1rad/sec 下，从约 50:50 单体的聚合物测得 297 帕斯卡/sec，而从约 85:15 单体的聚合物测得 26 帕斯卡/sec。此观察和数据显示与具有高二磷酸酯含量的单体和从其产生的溶液聚合的聚合物相比，本发明单体和从其产生的溶液聚合的聚合物的显著优点。在聚合物中的胶凝一般不是所需的和导致基本不能从聚合容器转移的产物，和另外难以处理。此外，这样的凝胶态聚合物基本不可能配制成任何种类的涂料产品。

已经通过参考优选的实施方案及其具体实施例详细描述了本发明，显然的是在不背离公开内容和权利要求的精神和范围的情况下，改进和变化是可能的。