[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C11D 3/37
C08G 69/40

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 00806737.6

[43]公开日 2002年5月29日

[11]公开号 CN 1351645A

[22]申请日 2000.3.20 [21]申请号 00806737.6
[30]优先权
[32]1999.3.19 [33]FR [31]99/03453
[86]国际申请 PCT/FR00/00687 2000.3.20
[87]国际公布 WO00/56852 法 2000.9.28
[85]进入国家阶段日期 2001.10.25
[71]申请人 罗狄亚化学公司
地址 法国库伯瓦
[72]发明人 E·卡尼文科 M-E·皮埃尔
S·鲍德里罗 M·默万
J-P·拉格朗日

[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 黄淑辉

权利要求书4页 说明书16页 附图页数0页

[54]发明名称 由聚酰胺衍生得到的共聚物作为相对非极性化合物的胶凝剂的用途

[57]摘要

本发明涉及至少包含聚氧化烯聚酰胺官能团的共聚物用作低极性化合物或离子表面活性剂的胶凝剂的用途。所述序列的共聚物包含下列单元：$-X-(R^1)_m-(OA)_n-X-$(I)和$-[NH-R^2-NHCO-R'^2-CO]_r-$(IIa)和/或$-[NH-R^3-CO]_s-$(IIb)和$-OC-R^4-CO-$(III)，其中，$R^2$，$R'^2$，$R^3$和$R^4$表示烃基；X相当于在与胺或羧酸官能团反应之后所述单元的末端官能团；OA表示氧乙烯化、氧丙烯化或氧丁烯化基团；m等于0或1；n为4和800之间的整数；r和s以酰胺键的数量为每单元(I)在1和15之间为准；单元(III)与单元(I)的摩尔比在0.5/1和1.4/1之间；所述共聚物的数均摩尔质量低于10000g/mol。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

权利要求书

1. 至少一种嵌段共聚物用做相对非极性化合物或非离子表面活性剂的胶凝剂的用途，所述嵌段共聚物包含如下单元：

$-X-(R^1)_m-(OA)_n-X-$ (I)和

$-[NH-R^2-NHCO-R'^2-CO]_r-$ (IIa)和/或

$-[NH-R^3-CO]_s-$ (IIb)和

$-OC-R^4-CO-$ (III)

在这些单元中：

X 相应于在与胺或羧酸官能团反应之后所述单元的末端官能团；

R^1 可以相同或不同，并且表示含 2-4 个碳原子的线性或支链的烷基；

OA 可以相同或不同，并且表示氧乙烯化、氧丙烯化或氧丁烯化基团，或其混合物；

R^2，R'^2，R^3 和 R^4 可以相同或不同，并且表示：

含 2-18 个碳原子的线性或支链的烷基，

含一个或多个可有可无地取代的芳族核的芳基，

m 等于 0 或 1，

n 为 4 和 800 之间的整数，

r 以酰胺键的数量为每单元(I)在 1 和 15 之间为准，

s 以酰胺键的数量为每单元(I)在 1 和 15 之间为准，

单元(III)与单元(I)的摩尔比在 0.5/1 和 1.4/1 之间；

各单元至少通过酰胺键而连接在一起；

所述共聚物的数均摩尔质量低于 100 000g/mol。

2. 如前述权利要求的用途，其特征在于，共聚物的单元(I)包含：氧乙烯化、氧丙烯化或氧乙烯化/氧丙烯化基团的序列，单元的总和等于 n。

3. 如前述任一项权利要求的用途，其特征在于，R^2，R'^2，R^3 和 R^4 可以相同或不同，并且表示含 2-12 碳原子的线性或支链的基团，优选

为带或不带一个或多个甲基基团的亚甲基基团。

4. 如前述任一项权利要求的用途，其特征在于，R^2，R'^2，R^3 和 R^4 可以相同或不同，并且选自：

乙基，1-甲基乙基，丙基，1-甲基丙基，丁基，己基，庚基，辛基，癸基，十一烷基和月桂基。

5. 如前述任一项权利要求的用途，其特征在于，R^2，R'^2，R^3 和 R^4 可以相同或不同，并且表示包含一个或多个可有可无地取代的芳基核的芳基基团。

6. 如前述任一项权利要求的用途，其特征在于，R^2，R'^2，R^3 和 R^4 可以相同或不同，并且包含：

芳族核，活性官能团(胺或羧酸)，位于邻，间或对位，

通过惰性基团或迫位稠合而连接的两个芳族核，例如二价萘基，活性官能团(胺或羧酸)，位于碳原子 1 和 2，1 和 4，1 和 5，1 和 6，1 和 7 或 2 和 7 上。

7. 如权利要求 1-4 任一项所述的用途，其特征在于，单元(IIa)或(IIb)选自：聚酰胺 6，聚酰胺 10，聚酰胺 11，聚酰胺 12 或聚酰胺 6，6，或至少两种所述聚酰胺以任意比例、优选 50/50 的无规共聚物。

8. 如前述任一项权利要求的用途，其特征在于，r 和 s 可以相同或不同，并且其值以每单元(I)酰胺键数在 5 和 10 之间为准。

9. 如前述任一项权利要求的用途，其特征在于，共聚物的数均摩尔质量在 10 000 和 50 000g/mol 之间。

10. 如前述任一项权利要求的用途，其特征在于，相对非极性化合物处于 Hansen 溶解度空间内并且具有下列参数：

·Keesom 相互作用的δP 小于或等于 $16.5(J/cm^3)^{1/2}$

·氢键的δH 小于或等于 $10.5\ (J/cm^3)^{1/2}$

·London 相互作用的δD 大于或等于 $15(J/cm^3)^{1/2}$。

11. 如前述任一项权利要求的用途，其特征在于，非离子表面活性剂选自：

·聚氧烯化(聚乙氧基乙烯化、聚氧丙烯化或聚氧丁烯化)烷基酚，

其中，烷基取代基是 C_6-C_{12} 并且含 5-25 个氧化烯单元；

·含 1-25 个氧化烯(氧化乙烯或氧化丙烯)单元的聚氧烯化 C_8-C_{22} 脂族醇；

·由环氧乙烷和/或环氧丙烷与丙二醇或乙二醇的缩合衍生得到的产物；

·含 5－25 个乙氧基化和/或丙氧基化单元的乙氧基化和/或丙氧基化 C_8－C_{18} 脂肪酸；

·含 1-50 个氧烯化单元的烷氧基化酰氨基胺；

烷氧基化萜烯烃，如乙氧基化和/或丙氧基化α-或β-蒎烯，含 1-30 个氧化乙烯和/或氧化丙烯单元；

·烷基聚苷，可以通过葡萄糖与含 C_4-C_{20} 烷基基团的伯脂肪醇的缩合得到，并且每摩尔烷基聚苷平均还含约 0.5-3 个葡萄糖单元。

12. 如前述任一项权利要求的用途，其特征在于，相对于相对非极性化合物或非离子表面活性剂，共聚物的含量在 0.1%和 15%重量之间，优选在 0.5%和 10%重量之间。

13. 如前述任一项权利要求的用途，其特征在于，在相对非极性化合物胶凝的情况下，共聚物与非离子或阴离子表面活性剂相结合。

14. 如前述任一项权利要求的用途，其特征在于，相对于相对非极性化合物，非离子或阴离子表面活性剂的含量在 5%和 20%重量之间。

15. 如前述任一项权利要求的用途，其特征在于，共聚物与层状结构的填料相结合。

16. 如前述任一项权利要求的用途，其特征在于，填料的含量至多为共聚物重量的 20%重量。

17. 如权利要求 15 和 16 任一项的用途，其特征在于，在共聚物制备期间和/或在所述共聚物使用期间引入填料。

18. 如权利要求 1-17 任一项的用途，其特征在于，共聚物和相对非极性化合物或非离子表面活性剂构成准备用于清洁金属的配方组合物的一部分。

19. 如权利要求 1-17 任一项的用途，其特征在于，共聚物和相对

非极性化合物或非离子表面活性剂构成去垢剂配方组合物的一部分，所述配方可以在工业领域中使用。

20. 如权利要求 1-17 任一项的用途，其特征在于，共聚物和相对非极性化合物或非离子表面活性剂构成准备用于清洗油漆和清漆的配方组合物的一部分。

21. 如权利要求 15-17 任一项的用途，其特征在于，共聚物和相对非极性化合物或非离子表面活性剂构成准备用于清洁或清洗垂直表面的配方组合物的一部分。

22. 如权利要求 1-17 任一项的用途，其特征在于，共聚物和相对非极性化合物或非离子表面活性剂构成准备用于处理植物的配方组合物的一部分。

23. 如权利要求 1-17 任一项的用途，其特征在于，共聚物和相对非极性化合物或非离子表面活性剂构成在印刷油墨领域中使用的配方组合物的一部分。

说　明　书

由聚酰胺衍生得到的共聚物作为相对非极性化合物的胶凝剂的用途

本发明涉及至少含聚氧烯化聚酰胺官能团的共聚物作为用于相对非极性化合物或表面活性剂的胶凝剂的用途，所述胶凝剂优选是非离子的。

尽管有许多制备水凝胶的可能性，尽管许多领域对于生产所述凝胶感兴趣，但由相对非极性化合物或表面活性剂制得的凝胶还没有开发出。尤其是化妆品领域(例如防晒霜)；工业清洁/清洗（stripping）领域(垂直表面的处理)；油漆防护领域(例如，保持水解敏感活性材料的悬浮)；印刷油墨领域；去污剂领域；市政建筑和结构领域；造纸领域(例如制备纸浆用的消泡剂的配制)；炸药领域(例如军用和民用ergols或propergols的胶凝)或水力流体领域。

本发明的目的在于：提出一种使相对非极性介质或表面活性剂介质进行简单且有效胶凝的方法。

因此，本发明的一个主题是：至少一种嵌段共聚物用作相对非极性化合物或非离子表面活性剂的胶凝剂的用途，所述嵌段共聚物包含如下单元：

$-X-(R^1)_m-(OA)_n-X-$　　(I)和

$-[NH-R^2-NHCO-R'^2-CO]_r-$　　(IIa)和/或

$-[NH-R^3-CO]_s-$　　(IIb)和

$-OC-R^4-CO-$　　(III)

在这些单元中：

X相当于在与胺或羧酸官能团反应之后所述单元的末端官能团；

R^1可以相同或不同，并且表示含2-4个碳原子的线性或支链的烷基；

OA可以相同或不同，并且表示氧乙烯化、氧丙烯化或氧丁烯化基

团，或其混合物；

R^2，R'^2，R^3和R^4可以相同或不同，并且表示：

含 2-18 个碳原子的线性或支链的烷基，

含一个或多个可有可无地取代的芳族核的芳基，

m 等于 0 或 1，

n 为 4 和 800 之间的整数，

r 以酰胺键的数量为每单元(I)在 1 和 15 之间为准，

s 以酰胺键的数量为每单元(I)在 1 和 15 之间为准，

单元(III)与单元(I)的摩尔比在 0.5/1 和 1.4/1 之间；

各单元至少通过酰胺键而连接在一起；

所述共聚物的数均摩尔质量低于 100 000g/mol。

然而，当阅读下述说明和实施例时，其它特性将更为清楚。

在更为详细地描述用于本发明的共聚物之前，将给出可以根据本发明进行胶凝的化合物的性质。

因此，措辞“相对非极性化合物”意指：在制备和/或使用形成组成成份之一的配方的温度下为液体的任何组份。

此外，更特别地说，处于 Hansen 溶解度空间(溶解度参数和其它内聚参数手册--Allan F.M. Barton, CRC Press Inc., 1983)的该液体具有下列参数：

·Keesom 相互作用的δP 小于或等于 16.5$(J/cm^3)^{1/2}$

·氢键的δH 小于或等于 10.5 $(J/cm^3)^{1/2}$

·London 相互作用的δD 大于或等于 15$(J/cm^3)^{1/2}$。

更特别地说，系数δP 在 2 和 16.5$(J/cm^3)^{1/2}$之间。

优选的是，系数δP 在 2 和 10.5$(J/cm^3)^{1/2}$之间。

应当指出的是，系数δD 通常在 15 和 23$(J/cm^3)^{1/2}$之间。

作为相对非极性化合物的非限定性例子，可以提及的是：

·至少包含 12 个碳原子，优选包含 14-20 个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸的甘油三酯；这些酯可以是合成的，优选是天然的甘油三酯，例如植物油，如菜子油，豆油，花生油，奶油制作用油，棉子油，亚

麻油，椰子油，橄榄油，棕榈油，葡萄子油，鱼油，蓖麻子油或椰子壳油；

·至少包含12个碳原子，优选包含14-20个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸的甲酯，例如油酸甲酯；

·饱和单羧酸的脂族或环脂族C_1-C_8烷基酯，例如，乙酸甲酯，乙酸乙酯或乙酸环己酯；

·萜烯化合物(D-苧烯，L-苧烯等等)；

·至少一种C_4-C_6脂肪二酸的C_1-C_4烷基二酯。更优选的是，使用二酸酯的混合物，所述二酸酯主要由己二酸，戊二酸和丁二酸衍生得到，酯部分的烷基主要选自：甲基和乙基，但也可以是丙基，异丙基，丁基，正丁基和异丁基；

·茴香醚；

·N-甲基吡咯烷酮；

·二甲基亚砜；

·酮，例如环戊酮或甲基·异丁基酮；

·聚亚烷基二醇，例如聚乙二醇400或聚丙二醇400。

本发明可以用于胶凝相对非极性化合物或若干种所述化合物的混合物。

表面活性剂，更特别地说非离子表面活性剂同样可以根据本发明的方法进行胶凝。

更特别地说，所述表面活性剂在制备和/或使用形成组成成份之一的配方的温度下为液体。

此外，所述表面活性剂优选不含极性溶剂，但如果存在极性溶剂的话，在该表面活性剂中，其含量应以不阻止所述表面活性剂随后的胶凝为准。

然而，作为最适合于本发明的非离子表面活性剂，可以提及的非限定性例子是：

·聚氧烯化(聚乙氧基乙烯化、聚氧丙烯化或聚氧丁烯化)烷基酚，其中，烷基取代基是C_6-C_{12}并且含5-25个氧化烯单元；可以提及的例

子是由 Rohm & Hass 出售的 Triton X-45, X-114, X-100 或 X-102 和得自 Rhodia Chimie 的 Igepal NP2 至 NP17;

·含 1-25 个氧化烯(氧乙烯或氧丙烯)单元的聚氧烯化 C_8-C_{22} 脂族醇;可以提及的例子是:由联合碳化物公司出售的 Tergitol 15-S-9 和 24-L-6 NMW, 由壳牌化学公司出售的 Neodol 45-9, 23-65, 45-7 和 45-4, 由 Procter & Gamble 公司出售的 Kyrol EOB, 得自 ICI 的 Synperonic A3-A9, 得自 Rhodia Chimie 的 and Rhodasurf IT, DB 和 B;

·由环氧乙烷和/或环氧丙烷与丙二醇或乙二醇的缩合衍生得到的产物, 其中重均分子量约从 2000-10000, 如由 BASF 出售的 Pluronic 产品;

·含 1-50, 优选 1-25, 最优选 2-20 个氧化烯(优选氧乙烯)单元的烷氧基化酰氨基胺;

烷氧基化萜烯烃, 如乙氧基化和/或丙氧基化α-或β-蒎烯, 含 1-30 个氧化乙烯和/或氧化丙烯单元;特别是, 如描述于国际申请 WO96/01245 中的那些, 在此可以将其引入作为参考;

·烷基聚苷, 可以通过葡萄糖与含 C_4-C_{20}、优选 C_8-C_{18} 烷基基团的伯脂肪醇(US-A-3 598 865;US4 565 647;EP132 043;EP132 046, 等等)的缩合(例如通过酸催化)得到, 并且每摩尔烷基聚苷(APG)平均含约 0.5-3 个, 优选的是含 1.1-1.8 个葡萄糖单元;特别可以提及的是含 C_8-C_{14} 烷基基团和每摩尔含平均 1.4 个葡萄糖单元的那些烷基聚苷;含 C_{12}-C_{14} 烷基基团和每摩尔含平均 1.4 个葡萄糖单元的那些烷基聚苷;含 C_8-C_{14} 烷基基团和每摩尔含平均 1.5 个葡萄糖单元的那些烷基聚苷;含 C_8-C_{10} 烷基基团和每摩尔含平均 1.6 个葡萄糖单元的那些烷基聚苷;这些产品由 Henkel 分别以商品名 Glucopon 600 EC®, 600 CSUP®, 650 EC®和 225 CSUP®出售。

本发明使之能够胶凝上述表面活性剂之一, 也能够胶凝其混合物。

现在将描述共聚物。

如上所述, 共聚物包含单元(I)-(III), 更特别地说, 这些单元是无规分布的。

所述共聚物包含:酰胺键,由单元(I)得到的醚键,以及取决于单元(I)的活性官能团的性质,可能的酯键和氨基甲酸酯键。

此外,该共聚物的末端官能团是胺,更特别地说是伯胺,羧酸和可有可无的醇。

所述共聚物包含至少一个下列结构式的单元(I):

$-X-(R^1)_m-(OA)_n-X-$

式中:

X 相当于在与胺或羧酸官能团反应之后所述单元的末端官能团;

R^1 可以相同或不同,并且表示含 2-4 个碳原子的线性或支链的烷基;

OA 可以相同或不同,并且表示氧乙烯化、氧丙烯化或氧丁烯化基团,或其混合物;

m 等于 0 或 1;

n 为 4 和 800 之间的整数。

根据本发明一个更为特别的实施方案,共聚物的单元(I)包含:氧乙烯化、氧丙烯化或氧丁烯化基团的序列,或这些单元的两个或三个的组合,单元的总和等于 n。

应当指出的是,构成本发明应用主题的共聚物,取决于其随后的用途,可以具有其适应的结构,尤其是通过氧化烯化单元的性质和数量。因此,例如通过减少氧乙烯化基团的数量和/或通过增加氧丙烯化、甚至增加氧丁烯化基团的数量,可以增加共聚物与十分弱极性化合物的相容性。

优选的是,单元 OA 的数量在 4 和 300 之间。

X 相当于在与胺或羧酸官能团反应之后所述单元的末端官能团。更准确地说,X 由单体或预聚物与胺或羧酸官能团的反应得到,对于构成本发明主题的共聚物而言,所述单体或预聚物是单元(I)的来源。

应当指出,有利的是,使用相当于单元(I)的预聚物,所述预聚物是临时得到的,并且包含能够与胺或羧酸官能团反应的末端官能团。

在这些合适的末端官能团中,尤其可以提及的是:醇,胺,羧酸,

环氧化物和异氰酸酯。

因此，当 X 由胺末端官能团与羧酸的反应得到，也就是说酰胺官能团时，X 相当于下列官能团：-NH-。当 X 由醇末端官能团与羧酸反应得到，也就是说酯官能团时，X 相当于下列官能团：-O-；等等。

根据本发明的第一优选实施方案，单元(I)包含：由胺官能团与羧酸的反应得到的基团 X，在这种情况下，m 为 1。

根据本发明的该特定的实施方案，当基团 OA 为氧乙烯化基团时，基团 R^1 可以包含 2-4 个碳原子。当基团 OA 为氧丙烯化或氧丁烯化基团时，更特别地说，基团 R^1 分别包含 3 个或 4 个碳原子。

这样的单元(I)由聚氧烯化二胺得到。这些化合物对于本领域普通技术人员来说是熟知的，并且特别是以商品名 Jeffamine®(Texaco-Huntsmann)出售。

根据本发明的第二优选实施方案，单元(I)包含：由醇与羧酸的反应得到的基团 X，在这种情况下，m 优选为 0。

相应于这种变化的单元(I)由嵌段或无规聚亚烷基二醇或聚亚烷基二醇共聚物得到。

特别是，可以在本发明中使用的化合物以商品名 Pluronic PE® (BASF)出售。

当单元(I)包含：由环氧化物或异氰酸酯与胺或羧酸的反应而得到的基团 X 时，m 优选等于 0。

根据本发明的共聚物可以仅包含一种单元(I)，或若干种所述单元的组合，不管这些单元由于其单元 X 和/或其单元 OA 的性质而不同。

在本发明中使用的共聚物的第二种单元具有下列结构式：

$-[NH-R^2-NHCO-R'^2-CO]_r-$ (IIa)和/或

$-[NH-R^3-CO]_s-$ (IIb)

其中：

R^2，R'^2，R^3 和 R^4 可以相同或不同，并且表示：

含 2-18 个碳原子的线性或支链的烷基，

含一个或多个可有可无地取代的芳族核的芳基，

r 以酰胺键的数量为每单元(I)在 1 和 15 之间为准，

s 以酰胺键的数量为每单元(I)在 1 和 15 之间为准。

更特别地说，R^2，R'^2和 R^3可以相同或不同，并且表示含 2-12 碳原子的线性或支链的基团，优选为带或不带一个或多个甲基基团的亚甲基基团。

根据一个优选的实施方案，所述基团可以相同或不同，并且特别是选自：二价乙基，1-甲基乙基，丙基，1-甲基丙基，丁基，己基，庚基，辛基，癸基，十一烷基和月桂基。

另一种可能性是由 R^2，R'^2和 R^3组成，它们可以相同或不同，并且代表含一个或多个可有可无地取代的芳族核的芳基。

当上述基团仅包含一个芳族核，优选是含 6 个碳原子的芳族核时，活性官能团(羧酸和/或胺)处于邻、间或对位。

应当指出的是，当上述基团包含若干个芳族核，优选两个芳族核时，这些核可以是通过惰性基团迫位稠合或连接的，如通过简单的化合价键或包含 1-4 个碳原子的烷基基团。

在包含两个芳族核的基团中，特别可以提及的是：通过碳原子 1 和 2，1 和 4，1 和 5，1 和 6，1 和 7 或 2 和 7 连接至活性官能团(羧酸和/或胺)上的二价萘基。

更特别地说，每单元(I)，r 和 s 值在 5 和 10 之间。

单元(IIa)通过二胺与二酸的反应得到，而单元(IIb)通过氨基酸或内酰胺的反应得到。

所述单元可以在制备用于本发明的共聚物期间就地得到，或者是可以即时制备：这些单元根据常规的聚酰胺方法生产，这些方法将在下面进行详细描述。

因此，根据本发明一个优选的变更，用作单元(IIa)或(IIb)的单元为聚酰胺，如聚酰胺 6，聚酰胺 10，聚酰胺 11，聚酰胺 12 或聚酰胺 6,6，或至少两种所述聚酰胺以任意比例、优选 50/50 的无规共聚物。

应当指出的是，利用刚才描述的单元(IIa)和(IIb)，将具有如下

附加的优点：使之能够得到其熔点不十分高的共聚物，因此，在聚合物熔融期间，将有利于制备凝胶。

有关单元(III)，其结构式如下：

$-CO-R^4-CO$,

式中 R^4 可以相同或不同，并且具有如上基团 R^2-R^3 中的相同的含意。因此，可以将其作为参考。

单元(III)由相应的二酸得到。

单元(III)与单元(I)的摩尔比在 0.5/1 和 1.4/1 之间。根据本发明的一个优选的实施方案，单元(III)的数量是这样的：以致使胺，羧酸和可有可无的醇，异氰酸酯和环氧官能团之间接近化学计量。

在本发明中使用的共聚物或共聚物的混合物还具有这样的优点：相对低的熔点，也就是说，熔点低于约 190℃，更特别地说熔点在 70 和 190℃之间，优选在 100 和 190℃之间。

刚才描述的共聚物可以通过二羧酸，包含能与胺或羧酸官能团反应的末端官能团的聚氧烯化化合物(单体或预聚物形式)，氨基酸或内酰胺，或者聚酰胺的反应而制备。

通过使各制剂接触、优选不存在溶剂，而完成本发明的方法。

第一步骤通常在没有加热下进行。然而，当一种或多种制剂呈固态时，在至少等于最高熔点的温度下进行操作。

各种制剂以适合于得到如上所述共聚物的量使用。

一旦使各制剂接触之后，就进行实际的聚合反应。为此，将温度升至通常在 100 和 300℃之间的值。在该步骤期间，蒸发掉反应水。

在聚合反应期间的压力条件可以通过本领域普通技术人员容易地确定。

可以使用或不使用催化剂，以便促进该聚酰胺化反应，所述催化剂例如次磷酸，苯基次膦酸，苯基膦酸或三(壬基苯基)亚磷酸盐。

如果需要，也可以使用促进聚酯化作用的催化剂。在可以使用的催化剂中，可以提及的是：钛基和锆基催化剂，尤其是例如四丁基原钛酸钛和四丁基原锆酸钛。

相对于各单体总重量计，催化剂的含量从0%至1%重量，更特别地说至多0.5%重量，优选每百万份在数十和数百份之间。

正如先前提及的那样，在本发明中使用的共聚物，其数均摩尔质量小于或等于100 000g/mol，更特别地说在10 000和50 000g/mol之间。

应当指出的是，将聚苯乙烯用作标准，通过空间排阻色谱法来估测共聚物的数均摩尔质量。

更特别地说，相对于相对非极性化合物或表面活性剂，所述共聚物的使用比例从0.1-15%重量。有利的是，相对于同样的参考标准，共聚物的含量在0.5和10%重量之间。

在相对非极性化合物胶凝的情况下，应当指出的是，用于本发明的共聚物可以与至少一种非离子或阴离子表面活性剂复合，以便制得自乳化的所述相对非极性化合物。

在所述的情况下，表面活性剂优选不含极性溶剂，或者在所有情况下，在该表面活性剂中溶剂的含量，如果存在的话，应当以它不会阻止共聚物/表面活性剂/相对非极性化合物混合物随后的胶凝为准。

在合适的非离子表面活性剂中，可以提及的是：

·聚氧烯化(聚乙氧基乙烯化、聚氧丙烯化或聚氧丁烯化)烷基酚，其中，烷基取代基是C_6-C_{12}并且含5-25个氧化烯单元；可以提及的例子是由Rohm & Hass出售的Triton X-45,X-114,X-100或X-102和得自Rhodia Chimie的Igepal NP2至NP17；

·含1-25个氧化烯(氧乙烯或氧丙烯)单元的聚氧烯化C_8-C_{22}脂族醇；可以提及的例子是：由联合碳化物公司出售的Tergitol 15-S-9和24-L-6 NMW，由壳牌化学公司出售的Neodol 45-9,23-65,45-7和45-4，由Procter & Gamble公司出售的Kyrol EOB，得自ICI的Synperonic A3-A9，得自Rhodia Chimie的Rhodasurf IT，DB和B；

·植物源或动物源的乙氧基化或乙氧基-丙氧基化甘油三酯，例如，猪脂，牛脂，花生油，奶油制作用油，棉子油，亚麻油，橄榄油，棕榈油，葡萄子油，鱼油，豆油，蓖麻子油，菜子油，椰子壳油或椰子

油;

·由环氧乙烷和/或环氧丙烷与丙二醇或乙二醇的缩合得到的产物,其中重均分子量约从2000-10000,如由BASF出售的Pluronic产品;

·由环氧乙烷和/或环氧丙烷与乙二胺的缩合得到的产物,如Tetronic产品(BASF);

·含5-25个乙氧基化和/或丙氧基化单元的乙氧基化和/或丙氧基化的C_8-C_{18}脂肪酸;

·含5-30个乙氧基化单元的C_8-C_{20}脂肪酸酰胺;

·含5-30个乙氧基化单元的乙氧基化胺;

·含1-50,优选1-25,最优选2-20个氧化烯单元(优选氧乙烯单元)的烷氧基化酰氨基胺;

·氧化胺,如(C_{10}-C_{18})烷基二甲基氧化胺和(C_8-C_{22})烷氧基乙基二羟乙基氧化胺;

烷氧基化萜烯烃,如乙氧基化和/或丙氧基化α-或β-蒎烯,含1-30个氧化乙烯和/或氧化丙烯单元;特别是,如描述于国际申请WO96/01245中的那些;

·烷基聚苷,可以通过葡萄糖与含C_4-C_{20}、优选C_8-C_{18}烷基基团的伯脂肪醇(US-A-3 598 865;US4 565 647;EP132 043;EP132 046,等等)的缩合(例如通过酸催化)得到,并且每摩尔烷基聚苷(APG)平均含约0.5-3个,优选的是含1.1-1.8个葡萄糖单元;特别可以提及的是含C_8-C_{14}烷基基团和每摩尔含平均1.4个葡萄糖单元的那些烷基聚苷;含C_{12}-C_{14}烷基基团和每摩尔含平均1.4个葡萄糖单元的那些烷基聚苷;含C_8-C_{14}烷基基团和每摩尔含平均1.5个葡萄糖单元的那些烷基聚苷;含C_8-C_{10}烷基基团和每摩尔含平均1.6个葡萄糖单元的那些烷基聚苷;这些产品由Henkel分别以商品名Glucopon 600 EC®, 600 CSUP®, 650 EC®和225 CSUP®出售。

有关阴离子表面活性剂,更特别地说,可以使用呈液体形式或溶于相对非极性化合物中的形式的表面活性剂。可以提及的例子是:

·结构式R-CH(SO_3M)-COOR'的磺酸烷基酯,式中R表示C_8-C_{20},优

选表示 C_{10}-C_{16} 烷基基团，R'表示 C_1-C_6，优选表示 C_1-C_3 烷基基团，M 表示选自碱金属或碱土金属(钠，钾，锂或钙)的阳离子，取代或未取代的铵残基(甲基-，二甲基-，三甲基-或四甲基铵，二甲基吡啶鎓，等等)或烷醇胺衍生物(单乙醇胺，二乙醇胺，三乙醇胺等等)；

·结构式 $ROSO_3M$ 的烷基硫酸盐，式中 R 表示 C_5-C_{24}，优选表示 C_{10}-C_{18} 烷基或羟烷基，M 表示氢原子或上面定义的阳离子，及其乙氧基化(EO)和/或丙氧基化(PO)衍生物，平均含 0.5-30，优选 0.5-10 个 EO 和/或 PO 单元；

·结构式 $RCONHR'OSO_3M$ 的烷基酰胺硫酸盐，式中 R 表示 C_2-C_{22}，优选表示 C_6-C_{20} 烷基，R'表示 C_2-C_3 烷基，M 表示氢原子或上面定义的阳离子，及其乙氧基化(EO)和/或丙氧基化(PO)衍生物，平均含 0.5-60 个 EO 和/或 PO 单元；

·由脂族醇、烷基苯酚或烷基芳基苯酚衍生得到的烷氧基化(乙氧基化和/或丙氧基化)磷酸酯；

·饱和或不饱和 C_8-C_{24}、优选 C_{14}-C_{20} 脂肪酸盐，C_9-C_{20} 烷基苯磺酸盐，伯或仲 C_8-C_{22} 烷基磺酸盐，磺酸烷基甘油酯，描述于 GB-A-1 082 179 中的磺化聚羧酸，链烷烃磺酸盐，N-乙酰 N-烷基牛磺酸盐，烷基磷酸盐，羟乙基磺酸盐，烷基琥珀酰胺酸盐，烷基磺基丁二酸盐，磺基丁二酸一酯或二酯，N-乙酰肌氨酸盐，烷基糖苷硫酸盐，和聚乙氧基羧酸盐；

·sophorolipids，如由 17-羟基十八烯酸衍生得到的呈酸或内酯形式的那些；

·相缔合的阳离子与 M 的定义相同，或者是氢原子。

当存在表面活性剂时，更特别地说，相对于相对非极性化合物，其用量在 5%和 20%重量之间。

将表面活性剂引入共聚物/相对非极性化合物混合物中的优点在于：使得最终的凝胶能够自乳化。

同样地，根据本发明的共聚物可以与填料如层状结构的填料一起使用。作为说明，可以使用绿土(蒙脱石，贝得石，囊脱石，水辉石，皂石

等等)。

填料含量可以在宽范围内改变。有利的是，当存在填料时，其含量至多为共聚物重量的20%。

所述填料可以若干种方式使用。

第一种方式是在制备共聚物期间使用填料。这种可能性具有降低如此得到的共聚物熔点的惊人的优点。当利用该共聚物来制备凝胶时，可以证明也是有利的。

第二种方式是：当使用共聚物时添加填料。这样的操作使之能够增加最终凝胶的硬度。

不用说，结合这两种形式，将不会脱离本发明的内容。

包含所述共聚物和相对非极性化合物或表面活性剂的混合物的一个应用领域涉及：准备用于各种表面例如金属表面上的清洁和清洗油漆和清漆的配方。

本发明该混合物的优点在于：可能得到高粘稠的组合物，通过使活性组合物与待处理基材更好的“附着”，这将使得清洁/清洗操作更为有效。

根据本发明的混合物用于例如清洁/清洗垂直的表面。

根据本发明混合物的另一应用领域涉及：工业去垢剂，它使之可能提供用于使溶液胶凝的手段，所述溶液例如包含：苧烯这样的化合物。

同样地，它使用于固体去垢剂配方的凝胶液添加剂可以胶凝。

根据本发明的混合物也可以用于植物保护领域。

有切实可行的胶凝的混合物将是有益的，所述混合物包含一种或多种活性材料，所述活性材料为溶解于或保持在悬浮液中的液体，或在适合溶剂中的液体，这时这些混合物将显示出上述范围内的溶解度参数。

具体地说，所述混合物在高达至少约50℃的温度下是稳定的。

尤其是通过矿物油或植物油的胶凝，根据本发明的混合物也可以在印刷油墨领域中找到用途。

通过使共聚物与相对非极性化合物或表面活性剂，以及适当的上述添加剂接触，得到了根据本发明的混合物。

这种接触优选的是通过在足以溶解或分散所述(共)聚物时间内的加热而进行。例如，至少90℃的温度适合于实施本发明。有利的是，溶解或分散可以在共聚物呈熔融状态时的温度下进行。

在相对非极性化合物胶凝的情况下，先前所述共聚物的熔点可以高于所述相对非极性化合物的闪点。因此，优选的是，接触操作可以在氮物流下进行。

更特别地说，化合物的接触时间以共聚物溶解为准。

一旦溶解完成之后，在不搅拌下使混合物冷却，以便促进凝胶的形成。

下面将给出本发明具体的但是非限定性的例子。

实施例 1

1)共聚物的制备

将下列制剂置于玻璃反应器中：

化合物	%重量	摩尔数
Jeffamine ED 2003(*)	76.1	1
己二酸	4.9	1
氨基己酸	9.5	2.19
氨基十一烷酸	9.5	1.43
H_3PO_2催化剂	500ppm	

(*)Jeffamine ED 2003(Huntsmann)；Mn=2276g/ml；环氧乙烷(EO)/环氧丙烷(PO)的摩尔比=37.5/5.5；

然后，在氮气氛下对反应器进行吹洗(真空/氮)，并将温度升至230℃。在该温度下保持一小时之后，在230℃，经半小时，渐渐施加1毫巴的真空。将这些条件保持10分钟。

得到了每个聚酰胺嵌段平均包含4个酰胺键(由NMR测量)的嵌段共聚物。此外，数均摩尔质量约为46 400g/mol(通过空间排阻色谱法

进行测量;聚苯乙烯标准)。

2)凝胶的制备

在氮物流下,在热状态下(在共聚物熔融温度之上),将上面得到的共聚物溶解于由Rhodia Chimie出售的Rhodiasolv RPDE(短链己二酸,戊二酸和丁二酸的酯的混合物)中。相对于Rhodiasolv RPDE,共聚物的含量为1%重量。

一旦完成溶解之后,在不搅拌下使混合物冷却,以便促进凝胶的形成。

凝胶在高达50℃时是稳定的。

实施例2

1)共聚物的制备

如实施例1进行该制备方法,所不同的是使用如下的组合物:

化合物	%重量	摩尔数
Jeffamine D 2000(*)	66.6	1
己二酸	4.85	1
氨基己酸	28.5	6.59
H_3PO_2催化剂	500ppm	

(*)Jeffamine D 2000(Texaco);Mn=2202g/ml;环氧丙烷。

得到了每个聚酰胺嵌段平均包含5个酰胺键(由NMR测量)的嵌段共聚物。此外,数均摩尔质量约为17 200g/mol(通过空间排阻色谱法进行测量;聚苯乙烯标准)。

2)凝胶的制备

在氮物流下,在热状态下,将上面得到的共聚物溶解于由Novance出售的Phytorob 926-67(油酸甲酯)中。相对于油酸甲酯,共聚物的含量为1%重量。

一旦完成溶解之后,在不搅拌下使混合物冷却。

凝胶在高达50℃时是稳定的。

实施例3

含无机填料的共聚物的制备

如实施例 1 进行该制备方法，所不同的是使用如下的组合物:

化合物	%重量	摩尔数
Jeffamine D 2000(*)	66.6	1
己二酸	4.85	1
氨基己酸	14.3	3.3
氨基十一烷酸	14.3	2.15
H_3PO_2催化剂	500ppm	
蒙脱石(**)	X	

(*)Jeffamine D 2000(Texaco);Mn=2202g/ml;环氧丙烷

(**)得自 Laporte 的蒙脱石 SCPX 1789，未处理过。

X 表示相对于共聚物重量为 0%，5%或 20%重量。

得到了每个聚酰胺嵌段平均包含 5.5 个酰胺键(由 NMR 测量)的嵌段共聚物。

2)测量熔点

蒙脱石含量	熔点
0%	127℃
5%	116℃
20%	111℃

实施例 4

在氮物流下，在热的状态下(在共聚物熔点之上)，将实施例 1 得到的共聚物溶解于 PPG400(重均摩尔质量为 400 的聚亚丙基二醇-由 Dow 出售)中。相对于 PPG400，共聚物的含量为 5%重量。

一旦完成溶解之后，在不搅拌下使混合物冷却，以便促进凝胶的形成。

在高达 50℃下凝胶是稳定的。

利用含 2%共聚物的 PEG400(重均摩尔质量为 400 的聚亚乙基二醇-

由 Dow 出售)，将得到类似的结果。

实施例 5

在热的状态下，将实施例 1 得到的共聚物溶解于 Synperonic A7(包含 7 个氧乙烯化单元的 C_{12}-C_{14} 脂肪醇-由 ICI 出售)中。相对于 Synperonic A7，共聚物的含量为 2%重量。

在完成溶解，并且在不搅拌下使该混合物冷却，以便促进凝胶的形成之后，得到了凝胶。

实施例 6

在热的状态下，将实施例 1 得到的共聚物溶解于壬基苯酚 10 EO(Igepal N10-Rhodia Chimie)中。相对于壬基苯酚，共聚物的含量为 5%重量。

在完成溶解，并且在不搅拌下使该混合物冷却，以便促进凝胶的形成之后，得到了凝胶。

实施例 7

在热的状态下，将实施例 1 得到的共聚物分散于包含 C_{12}-C_{16} 烷基单元的烷基聚苷(Plantaren 1200)中。相对于 Plantaren，共聚物的含量为 5%重量。

在完成溶解，并且在不搅拌下使该混合物冷却，以便促进凝胶的形成之后，得到了凝胶。

实施例 8

在热的状态下，将实施例 1 得到的共聚物溶解于包含 3 个环氧丙烷(PO)单元和 6.5 个环氧乙烷(EO)单元的诺卜醇(nopol)中。该产物是通过进行国际申请 WO96/01245 教导而得到的。

在完成溶解，并且在不搅拌下使该混合物冷却，以便促进凝胶的形成之后，得到了凝胶。