

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580009588.6

[51] Int. Cl.

C08F 20/24 (2006.01)

C08F 2/30 (2006.01)

C09K 3/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 3 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 100467500C

[22] 申请日 2005.3.22

[21] 申请号 200580009588.6

[30] 优先权

[32] 2004.3.24 [33] JP [31] 086082/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/005114 2005.3.22

[87] 国际公布 WO2005/090420 日 2005.9.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.25

[73] 专利权人 优迈特株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 堀内雅可 佐川俊正 达春美

[56] 参考文献

US2002/0173585 A1 2002.11.21

JP2002241441 A 2002.8.28

US5055538 A 1991.10.8

JP480218 A 1992.3.13

审查员 肖 刚

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 孙秀武 吴 娟

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称

丙烯酸类共聚物的制备方法

[57] 摘要

使(a)通式 $\text{CH}_2 = \text{CRCOOR}'\text{Rf}$ (其中, R 为氢原子或甲基, R'为直链或支链的碳原子数为 1~8 的亚烷基, Rf 为碳原子数为 4~16 的全氟烷基)所示的全氟烷基烷基(甲基)丙烯酸酯 30 重量%~70 重量%、(b)(甲基)丙烯酸硬脂基酯 25 重量%~60 重量%、(c)(甲基)丙烯酰胺 0.1 重量%~5 重量%、(d)N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺 0.1 重量%~5 重量%的单体混合物,在非离子性和/或阳离子性表面活性剂的存在下,进行乳液聚合时,并用分子量为 250~5000 的聚丙二醇类化合物作为乳化助剂来制造丙烯酸类共聚物。所生成的丙烯酸共聚物水性分散液在贮存稳定性和抗水抗油性方面优异。

1. 丙烯酸共聚物的制造方法，其特征在于，使(a)通式 $\text{CH}_2 = \text{CRCOOR}' \text{ Rf}$ 所示的全氟烷基烷基(甲基)丙烯酸酯为 30 重量%~70 重量%，其中，R 为氢原子或甲基，R' 为直链或支链的碳原子数为 1~8 的亚烷基，Rf 为碳原子数为 4~16 的全氟烷基；(b)(甲基)丙烯酸硬脂基酯为 25 重量%~60 重量%；(c)(甲基)丙烯酰胺为 0.1 重量%~5 重量%；和(d)N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺为 0.1 重量%~5 重量%的单体混合物，在非离子性和/或阳离子性表面活性剂的存在下，进行乳液聚合时，并用分子量为 250~5000 的聚丙二醇、聚丙二醇单甲基醚、或甘油的丙二醇加成物作为乳化助剂。

2. 如权利要求 1 所述的丙烯酸共聚物的制造方法，其中，用使用了高压均化器、胶体磨或超声波分散机的乳化装置使单体混合物乳化分散后，添加聚合引发剂来进行乳液聚合。

3. 乳液聚合法丙烯酸共聚物，其是通过权利要求 1 或 2 所述的方法来制造的。

4. 抗水抗油剂，其以权利要求 3 所述的乳液聚合法丙烯酸共聚物为有效成分。

丙烯酸类共聚物的制备方法

技术领域

本发明涉及丙烯酸类共聚物的制备方法。更详细地说，能够有效地用作抗水抗油剂的有效成分等的乳液聚合法丙烯酸类共聚物的制备方法。

背景技术

本申请人已提出了以使(a)(甲基)丙烯酸全氟烷基乙酯、(b)(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(c)2-氯乙基乙烯基醚、(d)N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺以及根据需要的(e)(甲基)丙烯酸羟基烷基酯共聚而得到的丙烯酸类共聚物为有效成分的抗水抗油剂。若该丙烯酸类共聚物通过乳液聚合法来制造，则向聚合反应供给的单体混合物，在机械乳化性和聚合稳定性方面上存在问题，在所产生的乳液的乳化稳定性、贮存稳定性、进一步用作抗水抗油剂时的洗涤稳定性方面可能不充分。

专利文献 1: 特开平 10-237133 号公报

此外，也提出了，通过强力乳化方法，使以氟化(甲基)丙烯酸单体和丙烯酰胺为必须成分的单体混合物乳化，在实质上无溶剂下，使用诸如磺基琥珀酸如二(十三烷基)磺基琥珀酸钠或季铵盐等非离子性、阴离子性或阳离子性表面活性剂来稳定化的微粒乳液聚合，由此制备氟聚合物的方法。但是，其中所得到的氟聚合物乳液对于纤维完全不显示出抗水性。

专利文献 2: 特表 2002-530443 号公报

但是，使用 N-羟甲基丙烯酰胺作为丙烯酰胺时，虽然所得到的氟聚合物乳液对聚酰胺纤维显示出优异的抗水抗油性，但是实际上，生成的乳液是粒径较大且贮存稳定性较差，产生泡沫或沉淀的聚合反应产物。

发明内容

本发明的目的在于，提供单体混合物的机械乳化性优异，聚合时和生成时的乳液的稳定性和抗水抗油性优异的丙烯酸类聚合物的制备

方法。

所述的本发明的目的是如下达成的：使(a)通式 $\text{CH}_2 = \text{CRCOOR}'$ Rf(其中，R为氢原子或甲基，R'为直链或支链的碳原子数为1~8的亚烷基，Rf为碳原子数为4~16的全氟烷基)所示的全氟烷基烷基(甲基)丙烯酸酯30重量%~70重量%

(b)(甲基)丙烯酸硬脂基酯25重量%~60重量%

(c)(甲基)丙烯酰胺0.1重量%~5重量%

(d)N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺0.1重量%~5重量%

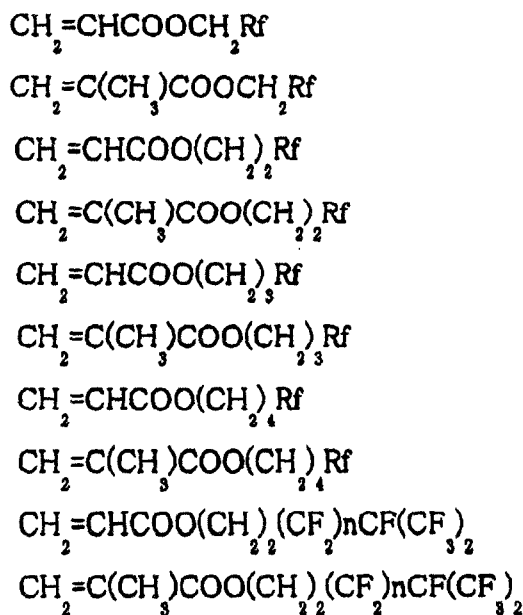
的单体混合物，在非离子性和/或阳离子性表面活性剂的存在下，进行乳液聚合时，并用分子量为250~5000的聚丙二醇类化合物作为乳化助剂来制备丙烯酸类共聚物。其中，(甲基)丙烯酸酯指的是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，此外，(甲基)丙烯酰胺指的是丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。

发明效果

根据本发明涉及的丙烯酸类共聚物的制备方法，以水性分散液形式得到的丙烯酸类共聚物在抗水抗油性方面优异，而且该水性分散液发挥了沉淀重量率和10%·50%·90%粒径都小，贮存稳定性也优异的效果

具体实施方式

作为(a)成分的全氟烷基烷基(甲基)丙烯酸酯，例如有：



等，以在共聚物中占约 30 重量%~70 重量%，优选占约 35 重量%~65 重量%的比率来进行共聚。若共聚比率少于此，则不能充分地发挥抗水抗油性能。其中，作为全氟烷基 Rf，可以使用具有 4 个~16 个碳原子的基团的混合基团。

(b)成分的(甲基)丙烯酸硬脂基酯，以在共聚物中占约 25 重量%~60 重量%，优选占约 30 重量%~60 重量%的比率来进行共聚。共聚比率少于此，则不能得到优异的抗水性。

(c)成分的(甲基)丙烯酰胺，以共聚物中占约 0.1 重量%~5 重量%，优选占约 1 重量%~4 重量%的比率来进行共聚。共聚比率少于此，则单体的乳化性变差，产生抗水抗油性的降低或乳液的贮存稳定性的降低。

(d)成分的 N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺，以在共聚物中占约 0.1 重量%~5 重量%，优选占约 0.5 重量%~3 重量%的比率来进行共聚。共聚比率少于此，则未发现抗水抗油性的提高和耐久性的提高。

使这些(c)、(d)成分共聚时，若并用羟甲基化蜜胺、封端异氰酸酯等交联剂，则可以谋求进一步提高耐久性。

共聚物中，在不损害其特性的范围内，例如可以以在共聚物中小于等于 30 重量%的比率使其它能够共聚的单体共聚。作为所述能够共聚的单体，可以举出，苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙酮丙烯酰胺、2-羟基乙基丙烯酸酯、4-羟基丁基丙烯酸酯、2-羟基-3-氯丙基(甲基)丙烯酸酯、氯乙烯、偏氯乙

烯、氟乙烯、偏氟乙烯、氟乙基乙烯基醚、羟基乙基乙烯基醚、羟基丁基乙烯基醚、五氟丙基(甲基)丙烯酸酯、三氟乙基(甲基)丙烯酸酯等乙烯基化合物；异戊二烯、戊二烯、丁二烯等二烯化合物。

此外，根据需要，也可以以在共聚物中小于等于 30 重量%的比率使多官能性单体或低聚物共聚。作为所述多官能性单体或低聚物，可以举出，乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、双酚 A-环氧乙烷加成物二丙烯酸酯、二羟甲基三环癸烷二丙烯酸酯、甘油甲基丙烯酸酯丙烯酸酯、3-丙烯酰氧基甘油单甲基丙烯酸酯等。

含有这些各种单体成分的共聚物中，为了容易提供共聚物的乳化分散性，可以进一步以小于等于 1 重量%的比率使 N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯的季盐、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等亲水性单体共聚。

共聚物的制造通过乳液聚合法来进行。乳液聚合法中，使用各种表面活性剂，优选为非离子类表面活性剂、阳离子类表面活性剂或它们的混合物来使各单体在水性介质中乳化分散，在 2,2'-偶氮二(2-氨基丙烷)二盐酸盐、偶氮二异丁基脒盐酸盐等自由基引发剂的存在下，进行搅拌，在约 65℃～75℃下进行聚合反应。此时，在进行乳液聚合反应之前，以高压均化器、胶体磨、超声波分散机等强力的乳化装置使单体混合物在水性介质中乳化分散。

即，使这些各聚合性单体优选在使用了聚环氧乙烷类非离子性表面活性剂或阳离子性表面活性剂的表面活性剂乳化剂和分子量为 250～5000，优选为 300～3000 的聚丙二醇类化合物乳化助剂的存在下进行共聚。使含有氟代烷基的单体和含有亲水性基团的单体共聚来制造防污加工剂时，在平均分子量小于等于约 1000 的聚丙二醇中进行聚合反应是由本申请人提出的，此时，低分子量聚丙二醇用作溶液聚合反应的溶剂，而不是用作乳液聚合法的乳化助剂。

专利文献 3：特开 2001-106711 号公报

作为用作乳化剂的表面活性剂，优选为聚环氧乙烷类非离子性表

面活性剂和阳离子性表面活性剂的至少1种,相对于1重量%~20重量%单体总量,优选以5重量%~15重量%的比率来使用。作为聚环氧乙烷类非离子性表面活性剂,可以使用聚环氧乙烷与己基苯酚、辛基苯酚、壬基苯酚、多环苯基醚、十六烷醇、油酸、 $C_{12} \sim C_{18}$ 的烷基胺、脱水山梨醇脂肪酸等的缩合产物,优选使用聚环氧乙烷与辛基苯酚或壬基苯酚的缩合产物。此外,作为阳离子性表面活性剂,使用季铵盐、例如硬脂基三甲基氯化铵、二硬脂基二甲基氯化铵、十二烷基三甲基乙酸铵、十二烷基三甲基氯化铵、十四烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十二烷基苄基三甲基氯化铵、十二烷基甲基二(聚氧乙烯)氯化铵、二(十八烷基)二甲基氯化铵等或烷基吡啶鎓盐。

对于作为与这些乳化剂组合来使用的乳化助剂的聚丙二醇类化合物,相对于10重量%~100重量%的单体总量,优选以15重量%~70重量%的比率使用聚丙二醇、其末端单甲基醚、甘油的丙二醇加成物等。不使用这些聚丙二醇类化合物时或替代其而使用二丙二醇(分子量为134)、1,6-己二醇时,沉淀重量率、10%粒径·50%粒径·90%粒径所示的水性分散液的乳化稳定性降低。此外,即使使用其分子量超过5000的聚丙二醇类化合物,同样地乳化稳定性也降低。

对于乳液聚合物,将固形分浓度约10重量%~40重量%的水性分散液,进一步用水稀释成约0.05重量%~5重量%左右,从而用作抗水抗油剂。

稀释成该浓度的共聚物的溶液或水性分散液,以喷雾、浸渍、发泡涂布等方法应用于被处理物。作为被处理物,可以举出纤维制品、皮革、玻璃、陶瓷、金属、塑料等。特别是有效地用于棉、麻、丝绸等天然纤维;聚酰胺、聚酯等合成纤维;人造纤维、乙酸酯等半合成纤维或它们的混纺纤维的制品。

实施例

接着举出实施例来说明本发明。

实施例1

全氟烷基乙基丙烯酸酯

133.5重量份

(Rf 基团: C₆ 6%、C₈ 52%、C₁₀ 24%、C₁₂ 7%、C₁₄ 2% 合计 91% 的混合物, 平均碳原子数为 8.8)

硬脂基丙烯酸酯	82.4 重量份
硬脂基甲基丙烯酸酯	66.1 重量份
月桂基硫醇	0.9 重量份
聚丙二醇	57.0 重量份
(日本油脂制品 Uniol D-400, 分子量为 400)	
聚氧乙烯(n: 20)单(辛基苯基)醚	9.0 重量份
硬脂基三甲基氯化铵	7.3 重量份
二硬脂基二甲基氯化铵	17.4 重量份
离子交换水	400.1 重量份

将上述各成分加入反应器中, 使用高压均化器来以 60MPa 进行乳化处理 5 次, 用氮气置换所得到的乳化液 30 分钟。然后, 将反应器内温度缓慢地升高至 40℃。依次投入溶解于 100 重量份离子交换水的丙烯酰胺 7.8 重量份和 N-羟甲基丙烯酰胺 4.0 重量份; 溶解于 100 重量份离子交换水的 2,2'-偶氮二(2-脞基丙烷)二盐酸盐 5.9 重量份, 进一步将内温缓慢地升高至 70℃, 反应 4 小时。反应结束后冷却, 得到固形分浓度为 32 重量%的水性分散液 978 重量份。

实施例 2

除了在实施例 1 中, 作为全氟烷基乙基丙烯酸酯, 使用等量的 Rf 基团是 C₆ 2%、C₈ 39%、C₁₀ 37%、C₁₂ 10%、C₁₄ 2%、C₁₅ 0.6%、C₁₈ 0.1% 合计 91% 的混合物, 平均碳原子数为 9.4 的全氟烷基乙基丙烯酸酯。

比较例 1

全氟烷基乙基丙烯酸酯	150.0 重量份
(Rf 基团: C ₆ 6%、C ₈ 52%、C ₁₀ 24%、C ₁₂ 7%、C ₁₄ 2% 合计 91% 的混合物, 平均碳原子数为 8.8)	
硬脂基丙烯酸酯	75.0 重量份
2-氯乙基乙烯基醚	15.0 重量份
2-羟基乙基甲基丙烯酸酯	3.0 重量份
月桂基硫醇	0.9 重量份
丙酮	30.0 重量份

聚氧乙烯(n: 20)单(辛基苯基)醚 1.0 重量份
硬脂基三甲基氯化铵 1.0 重量份
离子交换水 510.0 重量份

将上述各成分加入反应器中,使用高压均化器来以 60MPa 进行乳化处理 5 次,用氮气置换所得到的乳化液 30 分钟。然后,将反应器内温度缓慢地升高至 40℃。依次投入溶解于 100 重量份离子交换水的丙烯酰胺 3.0 重量份;溶解于 100 重量份离子交换水的 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐 5.9 重量份,进一步将内温缓慢地升高至 70℃,反应 4 小时。反应结束后冷却,得到固形分浓度为 25 重量%的水性分散液 968 重量份。

比较例 2

全氟烷基乙基丙烯酸酯 8.3 重量份
(Rf 基团: C₆ 6%、C₈ 52%、C₁₀ 24%、C₁₂ 7%、C₁₄ 2%合计 91%
的混合物,平均碳原子数为 8.8)
二(十三烷基)磺基琥珀酸钠 4.0 重量份
硼砂 0.1 重量份
离子交换水 480.0 重量份

将上述各种成分加入反应器中,在 65℃下搅拌 30 分钟后,继续搅拌的同时添加下述各种成分;

上述全氟烷基乙基丙烯酸酯 59.8 重量份
2-乙基己基甲基丙烯酸酯 58.6 重量份
N-羟甲基丙烯酰胺 1.3 重量份
甲基丙烯酸 0.4 重量份

添加后,使用高压均化器来以 60MPa 进行乳化处理 6 次,用氮气置换所得到的乳化液 30 分钟。然后,吹入氮气的同时将反应器内温度缓慢地升高至 88℃后,投入溶解于 7.0 重量份离子交换水的过硫酸钾 0.8 重量份,将内温缓慢地升高至 70℃,然后将等量的引发剂溶液连续添加 1 小时,进一步反应 1 小时。反应结束后冷却,得到固形分浓度为 20 重量%的水性分散液 610 重量份。

比较例 3

全氟烷基乙基丙烯酸酯 200.0 重量份
(Rf 基团: C₆ 6%、C₈ 52%、C₁₀ 24%、C₁₂ 7%、C₁₄ 2%合计 91%

的混合物，平均碳原子数为 8.8)

硬脂基丙烯酸酯	65.0 重量份
N-羟甲基丙烯酰胺	4.1 重量份
N-羟甲基甲基丙烯酰胺	5.5 重量份
月桂基硫醇	0.3 重量份
聚氧乙烯(n: 20)单(辛基苯基)醚	12.0 重量份
二硬脂基二甲基氯化铵	13.0 重量份
离子交换水	670.0 重量份

将上述各成分加入反应器中，使用高压均化器来以 60MPa 进行乳化处理 5 次，用氮气置换所得到的乳化液 30 分钟。然后，将反应器内温度缓慢地升高至 40℃。投入溶解于 20 重量份离子交换水的 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐 2.0 重量份，进一步将内温缓慢地升高至 70℃，反应 4 小时。反应结束后冷却，得到固形分浓度为 33 重量%的水性分散液 970 重量份。

将上述各实施例和比较例得到的水性分散液的固形分浓度用离子交换水稀释成 0.5 重量%的浓度，在其中浸渍棉布、棉/聚酯混纺布、聚酯布，测定抗水性和抗油性。此时轧水后的纤维吸液率，棉布为 90%，棉/聚酯混纺布为 65%，聚酯布为 60%，干燥、固化条件为 180℃、3 分钟。

抗水性：根据 JIS L-1092 的喷雾法(抗水度越大则抗水性越好)

抗水度	湿润状态
0	正面和背面整体显示出湿润
50	正面整体显示出湿润
70	在正面的一半显示出湿润，小的多个湿润显示为渗透布的状态
80	在正面上显示出小的多个水滴状的湿润
90	正面不湿润，但是附着较小的水滴
100	正面上不湿润或不附着水滴

抗油性：根据 AATCC TM-118 的抗油等级(将测试液的液滴保持 30 秒或更长时间时的测试液的等级)(抗油等级越大则抗油性越好)

抗油等级	测试液
0	Kaydol(Witco 公司制品液体石蜡)渗透
1	Kaydol
2	Kaydol/正十六烷(体积比 65:35)混合液
3	正十六烷
4	正十四烷
5	正十二烷
6	正癸烷
7	正辛烷
8	正庚烷

此外，在离心沉降管中取离子交换水稀释前的水性分散液 80g，在 3000rpm 下分离 30 分钟后，由在 120℃ 下将沉淀干燥 3 小时后的重量计算沉淀率。进一步地，使用粒度分布计 MICROTRAC UPA150，将从粒径较小一侧开始的频率累计为 10%、50%、90% 时的粒径分别作为 10% 粒径、50% 粒径(平均粒径)、90% 粒径来进行测定。

进一步，在螺旋管中取离子交换水稀释前的水性分散液 70g，在 55℃ 的恒温槽中静置 1 周，通过螺旋管的底面的沉淀状态和液体的状态来对贮存稳定性进行评价。评价等级以下述 6 个等级表示，数字越小则越好。

等级	状态
1	在底面不存在沉淀。液体的性状不变化。
2	在底面的一部分上存在沉淀。液体的性状不变化。
3	在底面一面上存在较薄的沉淀。液体的性状不变化。
4	在底面一面上存在沉淀，但从底面能够看到液体。液体的性状不变化。
5	在底面一面上存在沉淀，从底面不能看到液体。液体的性状不变化。
6	液体凝胶化或分层，性状变化。

上述实施例 1~2 和比较例 1~3 的测定结果如下表所示。
表

测定项目	实施例 1	实施例 2	比较 例 1	比较 例 2	比较 例 3
[抗水性]					
棉布	90	90	80	0	70
棉/聚酯混纺布	100	100	100	50	90
聚酯布	100	100	100	50	90
[抗油性]					
棉布	6	5	4	1	2
棉/聚酯混纺布	8	7	5	2	4
聚酯布	7	7	6	2	5
[水性分散液]					
沉淀重量率 (%)	0.002	0.011	0.429	0.362	0.643
10%粒径 (μm)	0.0274	0.0291	0.0370	0.0611	0.0775
50%粒径 (μm)	0.0441	0.0456	0.0697	0.1322	0.1538
90%粒径 (μm)	0.0732	0.0827	0.1210	0.2163	0.2649
贮存稳定性	2	3	5	5	5

产业上的可利用性

使用本发明涉及的共聚物的抗水抗油剂有效地适用于包括了天然纤维的各种纤维制品，此时不会损害手感，不产生黄变。而且，可以低温或短时间固化。