

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 33/02

C08K 5/103 C08F 20/04



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00811672.5

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1167742C

[22] 申请日 2000.6.8 [21] 申请号 00811672.5

[30] 优先权

[32] 1999.6.15 [33] JP [31] 168176/1999

[86] 国际申请 PCT/JP2000/003744 2000.6.8

[87] 国际公布 WO2000/077093 日 2000.12.21

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.10

[71] 专利权人 住友精化株式会社

地址 日本兵库县

[72] 发明人 藤挂正人 浜本茂生 川北知纪

吉仲正丰

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅

权利要求书 1 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 含羧基聚合物组合物

[57] 摘要

一种含羧基聚合物组合物, 它包含 100 重量份由 α , β -不饱和羧酸(a)与具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)共聚而成的含羧基聚合物(A)、0.01-20 重量份多元醇脂肪酸酯(c)和多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)中的至少一种化合物(B)。由于该含羧基聚合物组合物在水中具有优良的溶解性, 具有优良的水溶液增稠性, 因而可适合用作各种水溶液的增稠剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种含羧基聚合物组合物，该组合物含有 100 重量份由 90-99.99%重量的 α,β -不饱和羧酸(a)与 0.01-10%重量的具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)共聚而成的含羧基聚合物(A)，0.01-20 重量份多元醇脂肪酸酯(c)和多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)中的至少一种化合物(B)，其中所述 α,β -不饱和羧酸为碳原子数为 3-5 的烯烃类不饱和羧酸，所述具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)为至少一种选自季戊四醇四烯丙醚、四烯丙氧基乙烷、磷酸三烯丙酯和聚烯丙基蔗糖的物质。

2. 权利要求 1 的含羧基聚合物组合物，其中所述 α,β -不饱和羧酸(a)为丙烯酸。

3. 权利要求 1 的含羧基聚合物组合物，其中所述多元醇脂肪酸酯(c)中的多元醇为选自甘油、聚甘油、山梨糖醇和脱水山梨糖醇的多元醇。

4. 权利要求 3 的含羧基聚合物组合物，其中所述多元醇脂肪酸酯(c)为甘油或聚甘油与硬脂酸、异硬脂酸或油酸形成的酯。

5. 权利要求 1 的含羧基聚合物组合物，其中所述多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)中的多元醇为选自甘油、聚甘油、山梨糖醇和脱水山梨糖醇的多元醇。

6. 权利要求 5 的含羧基聚合物组合物，其中所述多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)为至少一种选自聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯蓖麻油衍生物、聚氧乙烯硬化蓖麻油衍生物和聚氧乙烯甘油脂肪酸酯的物质。

含羧基聚合物组合物

5 技术领域

本发明涉及含羧基聚合物组合物。更详细地说，涉及在水中的溶解性和水溶液的增稠性优异、可适合用作各种水溶液的增稠剂的含羧基聚合物组合物。

10 背景技术

过去以来一直将交联型含羧基聚合物用作各种水溶液的增稠剂。关于这类交联型含羧基聚合物，已知有例如丙烯酸等 α,β -不饱和羧酸与聚烯丙醚的共聚物(美国专利第 2923692 号说明书)、 α,β -不饱和羧酸与六烯丙基三亚甲基三砷的共聚物(美国专利第 2958679 号说明书)、 α,β -不饱和羧酸与磷酸三烯丙酯的共聚物(美国专利第 3426004 号说明书)、 α,β -不饱和羧酸与甲基丙烯酸缩水甘油酯等的共聚物(特开昭 58-84819 号公报)等。

通过使其溶解于水后，用碱中和成为中和粘稠液，可将这类交联型含羧基的聚合物用作增稠剂，乳化物、悬浮物等的悬浮稳定剂等。

但是，为了将上述交联型含羧基聚合物用于这些用途，必须将其配制成均一的水溶液，而在使所述交联型含羧基聚合物溶解于水时，容易生成块状物(疙瘩)，一旦生成疙瘩，则由于在其表面形成胶状层，水向其内部浸透的速度变慢，难于获得均一的溶液，这是其缺点所在。因而，当使用上述交联型含羧基聚合物时，为了防止生成疙瘩，必须在高速搅拌下将交联型含羧基聚合物缓慢加入到水中，这是生产效率差的操作，并且存在根据情况不同，需要防止生成疙瘩的特殊溶解装置的缺点。

另外，上述中和粘稠液的粘度越高，作为增稠剂的用途越广，而且可以尝试降低其用量，近年来，期望开发出赋予高粘度的增稠剂用聚合物。

5 发明的公开

本发明借鉴了上述现有技术，目的是提供含有羧基的聚合物组合物，所述组合物在水中具有优异的溶解性，在用碱中和了其水溶液后所得到的中和粘稠液具有优异的增稠性。

10 本发明涉及包含 100 重量份由 α,β -不饱和羧酸(a)与具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)共聚而成的含羧基聚合物(A)、0.01-20 重量份多元醇脂肪酸酯(c)和多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)中的至少一种化合物(B)的含羧基聚合物组合物。

15 优选地，本发明涉及一种含羧基聚合物组合物，该组合物含有 100 重量份由 90-99.99%重量的 α,β -不饱和羧酸(a)与 0.01-10%重量的具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)共聚而成的含羧基聚合物(A)，0.01-20 重量份多元醇脂肪酸酯(c)和多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)中的至少一种化合物(B)，其中所述 α,β -不饱和羧酸为碳原子数为 3-5 的烯烃类不饱和羧酸，所述具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)为至少一种选自季戊四醇四烯丙醚、四烯丙氧基乙烷、磷酸三烯丙酯和聚烯丙基蔗糖的物质。
20

实施发明的最佳形态

含羧基聚合物(A)是使 α,β -不饱和羧酸(a)与具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)共聚得到的。

25 对 α,β -不饱和羧酸(a)没有特别限制，例如可以是丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、衣康酸、富马酸等碳原子数为 3-5 的烯烃类不饱和羧酸等，这些酸可以单独使用，也可以 2 种或 2 种以上结合使用。其中，从价格便宜、获取容易、其自身的水溶性优异，以及

如下所述将本发明的含羧基聚合物组合物溶解于水、使通过中和得到的中和粘稠液具有高透明性的角度出发，优选丙烯酸。

- 5 从抑制在用本发明的含羧基聚合物组合物配制而成的中和粘稠液中生成不溶性凝胶的角度出发，希望 α,β -不饱和羧酸(a)在含羧基聚合物(A)中的量为 90%重量或以上，优选 97%重量或以上；另外从提高上述中和粘稠液的增稠性的角度出发，希望为 99.99%重量或以下，优选 99.95%重量或以下。优选的 α,β -不饱和羧酸(a)的量为 90-99.99%重量，更优选为 97-99.95%重量。

只要具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)可溶于下述惰性溶剂, 则对其没有特别限制, 例如可以是乙二醇、丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、甘油、聚甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、蔗糖、山梨糖醇等多元醇的 2 或 2 以上取代的丙烯酸酯类; 上述多元醇的 2 或 2 以上取代的甲基丙烯酸酯类; 上述多元醇的 2 或 2 以上取代的烯丙醚类; 邻苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯、四烯丙氧基乙烷、氰脲酸三烯丙酯、己二酸二乙烯基酯、巴豆酸乙烯基酯、1,5-己二烯、二乙烯基苯等, 这些物质可以单独使用, 也可以 2 种或 2 种以上混合使用。其中, 从少量即可赋予高增稠性, 以及赋予乳化物、悬浮物等高悬浮稳定性的角度出发, 优选季戊四醇四烯丙醚、四烯丙氧基乙烷、磷酸三烯丙酯和聚烯丙基蔗糖中的至少一种。

从提高用本发明的含羧基聚合物组合物配制而成的中和粘稠液的增稠性的角度出发, 希望具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)在含羧基聚合物(A)中的量为 0.01%重量或以上, 优选 0.05%重量或以上; 另外从抑制在上述中和粘稠液中生成不溶性凝胶的角度出发, 希望为 10%重量或以下, 优选 3%重量或以下。优选的具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)的量为 0.01-10%重量, 更优选为 0.05-3%重量。

在使 α,β -不饱和羧酸(a)与具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)共聚时, 为了提高增稠性, 增加乳化物、悬浮物的稳定性, 可以配合使用上述 α,β -不饱和羧酸(a)以外的 α,β -不饱和化合物作为含羧基聚合物(A)的单体成分。

对上述 α,β -不饱和化合物的种类没有特别限制。其具体例子有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸 2-乙酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十二酰基酯、丙烯酸十八酯等烷基的碳原子数为 1-30 的丙烯酸烷基酯, 丙烯酸缩水甘油酯等含环氧基的丙烯酸酯等丙烯酸酯类; 对应于这些物质的甲基丙烯酸酯类;

5 乙烯基缩水甘油醚、异丙烯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、丁烯基缩水甘油醚等缩水甘油醚类；丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺等丙烯酰胺类；对应于这些物质的甲基丙烯酰胺类；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等乙烯基酯类，这些物质可以单独使用，也可以 2 种或 2 种以上混合使用。

10 从通过添加上述 α,β -不饱和化合物，提高增稠性，增加乳化物、悬浮物的稳定性的角度出发，希望相对于合计为 100 重量份的 α,β -不饱和羧酸(a)和具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)，所述 α,β -不饱和化合物的量为 0.1 重量份或以上，优选 1 重量份或以上；另外从避免增稠性显著降低的角度出发，希望为 20 重量份或以下，优选 10 重量份或以下。优选 α,β -不饱和化合物的量为 0.1-20 重量份，更优选为 1-10 重量份。

15 化合物(B)是多元醇脂肪酸酯(c)和多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)中的至少一种，多元醇脂肪酸酯(c)和多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)可以单独使用，也可以 2 种或 2 种以上混合使用。

对多元醇脂肪酸酯(c)中的多元醇没有特别限制。该多元醇的具体例子包括选自甘油、聚甘油、山梨糖醇、脱水山梨糖醇的多元醇，这些多元醇可以单独或者 2 种或 2 种以上混合使用。

20 多元醇脂肪酸酯(c)中合适的脂肪酸的例子包括选自硬脂酸、异硬脂酸和油酸的脂肪酸，这些脂肪酸可以单独或者 2 种或 2 种以上混合使用。

25 多元醇脂肪酸酯(c)的具有代表性的例子有甘油或聚甘油与碳原子数为 10-30 的脂肪酸形成的酯，这些酯可以单独或者 2 种或 2 种以上混合使用。其中，优选甘油或聚甘油与硬脂酸、异硬脂酸或油酸形成的酯。

硬脂酸酯的具体例子有硬脂酸甘油酯、二硬脂酸甘油酯、三硬脂酸甘油酯、硬脂酸二甘油酯、硬脂酸四甘油酯、三硬脂酸四甘油

酯、五硬脂酸四甘油酯、硬脂酸六甘油酯、三硬脂酸六甘油酯、五硬脂酸六甘油酯、硬脂酸十甘油酯、二硬脂酸十甘油酯、三硬脂酸十甘油酯、五硬脂酸十甘油酯、七硬脂酸十甘油酯、十硬脂酸十甘油酯等，这些酯可以单独或者2种或2种以上混合使用。

- 5 异硬脂酸酯的具体例子有异硬脂酸甘油酯、异硬脂酸二甘油酯、异硬脂酸十甘油酯、二异硬脂酸十甘油酯、三异硬脂酸十甘油酯、五异硬脂酸十甘油酯、七异硬脂酸十甘油酯、十异硬脂酸十甘油酯等，这些酯可以单独或者2种或2种以上混合使用。

- 10 油酸酯的具体例子有油酸甘油酯、二油酸甘油酯、三油酸甘油酯、油酸二甘油酯、二油酸二甘油酯、油酸四甘油酯、五油酸四甘油酯、油酸六甘油酯、五油酸六甘油酯、油酸十甘油酯、二油酸十甘油酯、三油酸十甘油酯、五油酸十甘油酯、七油酸十甘油酯、十油酸十甘油酯等，这些酯可以单独或者2种或2种以上混合使用。

- 15 从用少量即可实现目标，即具有水溶性的含羧基聚合物组合物，并且在将该含羧基聚合物组合物溶解在水中，在维持中和粘稠液的高透明性的情况下可赋予增稠效果的角度出发，在多元醇脂肪酸酯(c)中，优选十油酸十甘油酯、五油酸十甘油酯、二异硬脂酸十甘油酯、油酸十甘油酯、油酸六甘油酯、硬脂酸四甘油酯、油酸二甘油酯和三油酸甘油酯。

- 20 多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)是上述多元醇脂肪酸酯(c)的烯化氧加成物。

- 25 对多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)中的多元醇没有特别限制。该多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)中多元醇的适当的例子包括选自甘油、聚甘油、山梨糖醇和脱水山梨糖醇的多元醇，这些多元醇可以单独或者2种或2种以上混合使用。

多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)中合适的脂肪酸的例子包括选自硬脂酸、异硬脂酸和油酸的脂肪酸，这些脂肪酸可以单独或者2种或2种以上混合使用。

多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)中的多元醇脂肪酸酯可包括硬脂酸、异硬脂酸或油酸的酯、蓖麻油、蓖麻油衍生物等, 这些物质可以单独或者2种或2种以上混合使用。

多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)中的氧化烯链的适当的例子有式(I)



(式中 R^1 表示氢原子、甲基或乙基, n 表示 1-100 的整数)所示的氧化烯链。

多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)的代表性的例子有聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯蓖麻油衍生物、聚氧乙烯硬化蓖麻油衍生物、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯等。

上述聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸酯的具体例子有四油酸聚氧乙烯山梨糖醇酯、五油酸聚氧乙烯山梨糖醇酯、异硬脂酸聚氧乙烯山梨糖醇酯、六硬脂酸聚氧乙烯山梨糖醇酯等, 这些物质可以单独或者2种或2种以上混合使用。

上述聚氧乙烯蓖麻油衍生物和聚氧乙烯硬化蓖麻油衍生物的具体例子有聚氧乙烯蓖麻油、聚氧乙烯硬化蓖麻油、月桂酸聚氧乙烯硬化蓖麻油、异硬脂酸聚氧乙烯硬化蓖麻油、三异硬脂酸聚氧乙烯硬化蓖麻油等, 这些物质可以单独或者2种或2种以上混合使用。

上述聚氧乙烯甘油脂肪酸酯的具体例子有单硬脂酸聚氧乙烯甘油酯、二硬脂酸聚氧乙烯甘油酯、三硬脂酸聚氧乙烯甘油酯、油酸聚氧乙烯甘油酯、二油酸聚氧乙烯甘油酯、三油酸聚氧乙烯甘油酯、异硬脂酸聚氧乙烯甘油酯、二异硬脂酸聚氧乙烯甘油酯、三异硬脂酸聚氧乙烯甘油酯等, 这些物质可以单独或者2种或2种以上混合使用。

从用少量即可实现目标, 即具有水溶性的含羧基聚合物组合物, 并且在将该含羧基聚合物组合物溶解在水中, 在维持中和粘稠液的高透明性的情况下可赋予增稠效果的角度出发, 在多元醇脂肪酸酯

烯化氧加成物(d)中, 优选聚氧乙烯硬化蓖麻油、聚氧乙烯蓖麻油、异硬脂酸聚氧乙烯硬化蓖麻油、三异硬脂酸聚氧乙烯硬化蓖麻油和四油酸聚氧乙烯山梨糖醇酯。

5 从提高本发明含羧基聚合物组合物在水中的溶解性的角度出发, 相对于 100 重量份含羧基聚合物(A), 多元醇脂肪酸酯(c)和多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)中的至少一种化合物(B)的量为 0.01 重量份或以上, 优选 0.1 重量份或以上; 另外从充分发挥本发明含羧基聚合物组合物的增稠效果的角度出发, 化合物(B)的量为 20 重量份或以下, 优选 10 重量份或以下。该化合物(B)的量为 0.01-20 重量份, 优选 0.1-10 重量份。

对本发明的含羧基聚合物组合物的制法没有特别限制。本发明的含羧基聚合物组合物可以通过例如以下的方法制备。

(1) 在使 α,β -不饱和羧酸(a)与具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)共聚时, 从聚合初期就使预定量的多元醇脂肪酸酯(c)和/或多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)共存的聚合方法;

(2) 将 α,β -不饱和羧酸(a)与具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)混合后, 向所得混合物中连续加入多元醇脂肪酸酯(c)和/或多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d), 同时使 α,β -不饱和羧酸(a)与具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)聚合的方法;

20 (3) 先使 α,β -不饱和羧酸(a)与具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)聚合, 该聚合结束后, 向所得浆料中加入多元醇脂肪酸酯(c)和/或多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)的方法;

(4) 将 α,β -不饱和羧酸(a)、多元醇脂肪酸酯(c)和/或多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)混合后, 向所得混合物中连续加入具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)使之聚合的方法。

25 更具体地说, 例如关于上述方法(1), 是向装有搅拌器、温度计、氮气吹送管和冷却管的反应器中, 装入分别按预定所需量称量的 α,β -不饱和羧酸(a)、具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)、多元

醇脂肪酸酯(c)和/或多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)、自由基聚合引发剂以及惰性溶剂。

5 搅拌反应器内的物质，混合成为均一的组成之后，为了除去反应器上部空间包含的氧气和反应器内物质中所溶解的溶解氧，向反应器内物质中吹送氮气。聚合反应可以通过用温浴等加热至 20-120℃，优选加热至 30-90℃来进行。聚合反应通常在 2-10 小时结束。

聚合反应结束后，在减压或常压下，通过加热从反应溶液中馏去惰性溶剂，可以得到白色微细粉末状的含羧基的聚合物组合物。

10 从提高容积效率、提高生产率的角度出发，希望在 α,β -不饱和羧酸(a)、具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)、多元醇脂肪酸酯(c)、多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)、自由基聚合引发剂以及惰性溶剂的装入总量中， α,β -不饱和羧酸和具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物的合计装入量为 1%重量或以上，优选 5%重量或以上；另外从避免随着聚合反应的进行聚合物的析出显著，浆料粘度增大，使反应顺利进行的角度出发，希望为 30%重量或以下，优选 25%重量或以下。优选合计装入量为 1-30%重量，更优选 5-25%重量。

20 只要惰性溶剂是溶解 α,β -不饱和羧酸(a)和具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)，而不溶解得到的含羧基聚合物组合物的溶剂，则对其没有特别限制。该惰性溶剂的例子有二氯乙烷、正戊烷、正己烷、异己烷、正庚烷、正辛烷、异辛烷等可被卤素取代的碳原子数为 2-8 的脂肪烃；环戊烷、甲基环戊烷、环己烷、甲基环己烷等碳原子数为 5-7 的脂环烃；苯、甲苯、二甲苯、氯苯等可被卤素取代的芳烃；乙酸乙酯、乙酸异丙酯等乙酸烷基酯，丁酮、甲基异丁基酮等酮类化合物等。这些物质可以单独或者 2 种或 2 种以上混合使用。

25 从质量稳定、获取容易的角度出发，在这些惰性溶剂中，优选二氯乙烷、正己烷、环己烷、正庚烷和乙酸乙酯。

对自由基聚合引发剂的种类没有特别限制。其具体例子有 α,α -偶氮异丁腈、2,2'-偶氮二-2,4-二甲基戊腈、二甲基-2,2'-偶氮二异丁酸

酯、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、氢过氧化枯烯、过氧化氢叔丁基等。

5 由于自由基聚合引发剂的种类、反应温度等不同，对自由基聚合引发剂的用量不能一概而论，从使聚合反应速度增大的角度出发，相对于 α,β -不饱和羧酸和具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物的合计量，通常希望为 0.1%重量或以上，优选 0.3%重量或以上，另外为了使聚合反应时的除热能够易于进行，希望其用量为 10%重量或以下，优选 3%重量或以下。优选自由基聚合引发剂的量为 0.1-10%重量，更优选为 0.3-3%重量。

10 反应时如果存在氧，则将对反应产生负面影响，因此优选预先将氧从反应体系中除去。由此，从避免氧引起的影响的角度出发，优选反应时的气氛为例如氮气、氩气等惰性气体气氛。

由此可以获得本发明的含羧基聚合物组合物，而本发明的含羧基聚合物组合物例如在溶解于水后，通过氢氧化钠、三乙醇胺等碱将水溶液的 pH 调整至 4-11，可以得到中和粘稠液。与用过去的交联型含羧基聚合物配制中和粘稠液的情况相比，所述中和粘稠液具有更优异的增稠性。

15 进而，与过去的交联型含羧基聚合物相比，即使将本发明的含羧基聚合物组合物溶解于水，也不容易产生疙瘩，在水中的溶解性优异，而且由于中和前水溶液的粘度非常小，因而可以使其以高浓度溶解于水。

20 目前还不十分清楚本发明的含羧基聚合物组合物显示如此优异的溶解性的机理，但推测大概是因为多元醇脂肪酸酯(c)的醚键或羧基或者多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)的环氧乙烷基团与含羧基聚合物中的羧基形成缔合体，相邻的疏水性基团(碳氢化合物)使含羧基聚合物部分疏水化，从而抑制含羧基聚合物的初期水合，其结果就实现了难以生成疙瘩等的优异的溶解性。

另外，目前也不十分清楚本发明的含羧基聚合物组合物显示出

高增稠效果的机理等，但推测大概是多元醇脂肪酸酯(c)或者多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)通过氢键、离子键等使含羧基聚合物适当三维化，与含羧基聚合物单独使用的情况相比，成为显示出更高增稠效果的原因。

5

实施例

下面，在实施例的基础上对本发明进行更详细的说明，但本发明并不只限于这些实施例。

10

实施例 1

向装有搅拌器、温度计、氮气吹送管和冷却管的 500 mL 容积的 4 颈烧瓶内装入 60g 丙烯酸作为 α,β -不饱和羧酸(a)、0.42g 季戊四醇四烯丙醚作为具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)、3.0g 聚氧乙烯蓖麻油(日光ケミカル(株)生产、商品名: CO-3、环氧乙烷 3 摩尔加成物)作为多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)、0.009g 偶氮二异丁腈和 375g 二氯化乙烯，搅拌、混合之后，为了除去存在于烧瓶内上部空间的氧气以及溶解于所得溶液中的氧，以 100ml/分钟的流量向溶液中吹入 1 小时氮气。接下来，在氮气气氛下，加热至 70-75℃，进行 3 小时的聚合反应。

20

聚合反应结束后，将生成的浆料加热至约 110℃，馏去二氯化乙烯，得到 60g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

通过以下的方法测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 1 所示。

(1)无搅拌溶解时间

25

向 500ml 的烧杯中装入 298.5g 离子交换水，在不搅拌的条件下一并放入 1.5g 含羧基聚合物组合物。之后，目视观察溶解状态，测定含羧基聚合物组合物粒子从白色变为透明所需要的时间。

(2)搅拌溶解时间

向 500ml 的烧杯中装入 298.5g 离子交换水, 用带有 4 个叶片的桨式(翼径 50mm)搅拌器, 以 300rpm 的旋转速度进行搅拌, 一并放入 1.5g 含羧基聚合物组合物。之后, 目视观察溶解状态, 测定含羧基聚合物组合物粒子从白色变为透明所需要的时间。

5 (3)溶解粘度

用 B 型旋转粘度计, 在 25℃、20rpm 下测定上述(2)测定搅拌时间时所生成的 0.5%重量溶液的粘度。

(4)中和粘稠液粘度

10 用氢氧化钠将上述(2)测定搅拌时间时所生成的 0.5%重量溶液中和至 pH7, 得到中和粘稠液。

用 B 型旋转粘度计, 在 25℃、20rpm 下测定该中和粘稠液的粘度。

实施例 2-3

15 除了将实施例 1 中聚氧乙烯蓖麻油的量变为 0.6g (实施例 2)和 6.0g (实施例 3)外, 进行与实施例 1 相同的操作, 得到 60g (实施例 2)和 67g (实施例 3)白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

与实施例 1 同样操作, 测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 1 所示。

实施例 4

25 向装有搅拌器、滴液漏斗、温度计、氮气吹送管和冷却管的 500 ml 容积的 4 颈烧瓶内装入 40g 丙烯酸作为 α,β -不饱和羧酸(a)、3.0g 聚氧乙烯蓖麻油(日光ケミカル(株)生产、商品名: CO-3、环氧乙烷 3 摩尔加成物)作为多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)、0.14g 偶氮二异丁腈和 223g 正己烷, 搅拌均匀, 混合之后, 为了除去存在于烧瓶内上部空间以及溶解于所得溶液中的氧, 以 100ml/分钟的流量向溶液中吹

入 1 小时氮气。接下来，在氮气气氛下，加热至 55-60℃，在约 2 小时内向烧瓶中滴加由 0.45g 聚烯丙基蔗糖和 10g 正己烷形成的混合溶液，作为具有至少 2 个乙烯性不饱和基团的化合物(b)，之后进行 1 小时的聚合反应。

- 5 聚合反应结束后，将生成的浆料加热至约 110℃，馏去正己烷，得到 40g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

与实施例 1 同样操作，测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 1 所示。

10

实施例 5

除了用 2.0g 油酸二甘油酯(日光ケミカル(株)生产、商品名：DGM0-90) 代替实施例 4 中的聚氧乙烯蓖麻油作为多元醇脂肪酸酯(c) 之外，进行与实施例 4 相同的操作，得到 40g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

15

与实施例 1 同样操作，测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 1 所示。

20

对照例 1

除了不使用实施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油外，进行与实施例 1 相同的操作，得到 60g 白色微细粉末状的含羧基聚合物。与实施例 1 同样操作，测定该含羧基聚合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 1 所示。

25

对照例 2-3

除了将实施例 1 中聚氧乙烯蓖麻油的添加量变为 0.005g (对照例 2)和 15g (对照例 3)外，进行与实施例 1 相同的操作，得到 60g (对照例 2)和 77g (对照例 3)白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。与实

实施例 1 同样操作,测定该含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 1 所示。

表 1

实施例 编号	溶解时间		溶解液的粘度 (mPa·s)	中和粘稠液的 粘度 (mPa·s)
	无搅拌(分钟)	搅拌(分钟)		
实施例 1	20	3	2	59000
实施例 2	70	10	8	49000
实施例 3	15	2	0.8	45000
实施例 4	35	5	5	38500
实施例 5	20	3	2	36500
对照例 1	1000	150	680	38000
对照例 2	960	145	680	38000
对照例 3	15	2	0.1	26000

5 从表 1 所示结果可知,如果根据实施例 1-5 的方法,由于使用预定量的多元醇脂肪酸酯(c)或多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d),即使在无搅拌状态下,也能够得到溶解时间短、而且所得溶液的粘度非常小、通过中和该溶液得到的中和粘稠液的粘度变得非常高的含羧基聚合物组合物。

10

实施例 6

除了添加 3.0g 聚氧乙烯硬化蓖麻油(日光ケミカル(株)生产、商品名: HCO-10、环氧乙烷 10 摩尔加成物)代替实施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油外,进行与实施例 1 相同的操作,得到 61g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

15

与实施例 1 同样操作,测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 2 所示。

实施例 7

除了添加 3.0g 异硬脂酸聚氧乙烯硬化蓖麻油(日光油脂(株)生产、商品名: ユニオックス HC-40MIS、环氧乙烷 10 摩尔加成物)代替实施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油外, 进行与实施例 1 相同的操作, 得到 61g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

与实施例 1 同样操作, 测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 2 所示。

10 实施例 8

除了添加 3.0g 四油酸聚氧乙烯山梨糖醇酯(日光ケミカル(株)生产、商品名: GO-4、环氧乙烷 6 摩尔加成物)代替实施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油外, 进行与实施例 1 相同的操作, 得到 61g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

15 与实施例 1 同样操作, 测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 2 所示。

实施例 9

20 除了添加 3.0g 六硬脂酸聚氧乙烯山梨糖醇酯(日光ケミカル(株)生产、商品名: GS-6、环氧乙烷 6 摩尔加成物)代替实施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油外, 进行与实施例 1 相同的操作, 得到 61g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

25 与实施例 1 同样操作, 测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 2 所示。

实施例 10

除了添加 3.0g 油酸聚氧乙烯甘油酯(日光ケミカル(株)生产、商

品名: TMGO-15、环氧乙烷 15 摩尔加成物) 代替实施例 1 中的聚氧
乙烯蓖麻油外, 进行与实施例 1 相同的操作, 得到 61g 白色微细粉
末状的含羧基聚合物组合物。

与实施例 1 同样操作, 测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌
溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 2
所示。

实施例 11

除了添加 3.0g 三异硬脂酸聚氧乙烯硬化蓖麻油(商品名: RWIS-
360、环氧乙烷 60 摩尔加成物、日本エマルジョン(株)生产) 代替实
施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油外, 进行与实施例 1 相同的操作, 得到 61g
白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

与实施例 1 同样操作, 测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌
溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 2
所示。

实施例 12

除了添加 1.5g 三异硬脂酸聚氧乙烯硬化蓖麻油(日本エマルジ
ョン(株)生产、商品名: RWIS-360、环氧乙烷 60 摩尔加成物) 和 1.5g
聚氧乙烯蓖麻油(日光ケミカル(株)生产、商品名: CO-3、环氧乙烷 3
摩尔加成物) 的混合物代替实施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油外, 进行与
实施例 1 相同的操作, 得到 62g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组
合物。

与实施例 1 同样操作, 测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌
溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 2
所示。

实施例 13

除了添加 1.5g 三异硬脂酸聚氧乙烯硬化蓖麻油(日本エマルジ

ン(株)生产、商品名: RWIS-360、环氧乙烷 60 摩尔加成物)和 1.5g 作为多元醇脂肪酸酯(c)的五油酸十甘油酯(日光ケミカル(株)生产、商品名: Decaglyn-5-0)的混合物代替实施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油外, 进行与实施例 1 相同的操作, 得到 62g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

与实施例 1 同样操作, 测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 2 所示。

实施例 14

除了使用 57.6g 丙烯酸作为 α,β -不饱和羧酸(a)、2.4g 甲基丙烯酸十二酰基酯作为 α,β -不饱和化合物外, 进行与实施例 1 相同的操作, 得到 63g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

与实施例 1 同样操作, 测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 2 所示。

对照例 4

除了添加 3.0g 硬脂醇(试剂)代替实施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油外, 进行与实施例 1 相同的操作, 得到 60g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

与实施例 1 同样操作, 测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 2 所示。

表 2

实施例编号	溶解时间		溶解液的粘度 (mPa·s)	中和粘稠液的 粘度 (mPa·s)
	无搅拌(分钟)	搅拌(分钟)		
实施例 6	50	7	10	53000
实施例 7	40	6	12	51000
实施例 8	30	4	10	55000
实施例 9	80	12	30	58000
实施例 10	50	7	12	56000
实施例 11	7	3	2	58000
实施例 12	18	3	6	51000
实施例 13	14	2	4	52500
实施例 14	30	14	30	48500
对照例 4	1000	150	600	40000

从表 2 所示结果可知, 如果根据实施例 6-12 的方法, 与使用过去所用多元醇(硬脂醇)的对照例 4 相比, 当使用作为多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)的聚氧乙烯硬化蓖麻油、异硬脂酸聚氧乙烯硬化蓖麻油、四油酸聚氧乙烯山梨糖醇酯、六硬脂酸聚氧乙烯山梨糖醇酯、油酸聚氧乙烯甘油酯、三异硬脂酸聚氧乙烯硬化蓖麻油或三异硬脂酸聚氧乙烯蓖麻油代替实施例 1 所用的聚氧乙烯蓖麻油时, 与实施例一样, 即使是在无搅拌状态下, 也能够得到溶解时间短、而且所得溶液的粘度非常小、通过中和该溶液得到的中和粘稠液的粘度变得非常高的含羧基聚合物组合物。

另外, 可知如果依照实施例 13, 将多元醇脂肪酸酯(c)和多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)混合使用, 也与实施例 1 一样, 即使是在无搅拌状态下也可以得到溶解时间短、而且所得溶液的粘度非常小、通过中和该溶液得到的中和粘稠液的粘度变得非常高的含羧基聚合物组合物。

另外,可知如果依照实施例 14,将 α,β -不饱和化合物甲基丙烯酸十二酰基酯混合使用,也与实施例 1 一样,即使是在无搅拌状态下也可以得到溶解时间短、而且所得溶液的粘度非常小、通过中和该溶液得到的中和粘稠液的粘度变得非常高的含羧基聚合物组合物。

5

实施例 15

除了添加 3.0g 作为多元醇脂肪酸酯(c)的十油酸十甘油酯(日光ケミカル(株)生产、商品名: Decaglyn-10-O) 代替实施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油外,进行与实施例 1 相同的操作,得到 60g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

10

与实施例 1 同样操作,测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 3 所示。

15

实施例 16

除了添加 3.0g 作为多元醇脂肪酸酯(c)的五油酸十甘油酯(日光ケミカル(株)生产、商品名: Decaglyn-5-O)代替实施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油外,进行与实施例 1 相同的操作,得到 60g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

20

与实施例 1 同样操作,测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 3 所示。

实施例 17

25

除了添加 3.0g 作为多元醇脂肪酸酯(c)的油酸十甘油酯(日光ケミカル(株)生产、商品名: Decaglyn-1-O)代替实施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油外,进行与实施例 1 相同的操作,得到 60g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

与实施例 1 同样操作,测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌

溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 3 所示。

实施例 18

5 除了添加 3.0g 作为多元醇脂肪酸酯(c)的油酸六甘油酯(日光ケミカル(株)生产、商品名: Hexaglyn-1-O)代替实施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油外, 进行与实施例 1 相同的操作, 得到 60g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

10 与实施例 1 同样操作, 测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 3 所示。

实施例 19

15 除了添加 3.0g 作为多元醇脂肪酸酯(c)的油酸二甘油酯(日光ケミカル(株)生产、商品名: DGM0-90)代替实施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油外, 进行与实施例 1 相同的操作, 得到 60g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

20 与实施例 1 同样操作, 测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 3 所示。

实施例 20

25 除了添加 3.0g 作为多元醇脂肪酸酯(c)的三油酸甘油酯(日光ケミカル(株)生产、商品名: DGO-80)代替实施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油外, 进行与实施例 1 相同的操作, 得到 60g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

与实施例 1 同样操作, 测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 3 所示。

对照例 5

除了添加 3.0g 甘油代替实施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油外, 进行与实施例 1 相同的操作, 得到 59g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

- 5 与实施例 1 同样操作, 测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 3 所示。

对照例 6

- 10 除了添加 3.0g 六甘油(ヘキサグリセリン)代替实施例 1 中的聚氧乙烯蓖麻油外, 进行与实施例 1 相同的操作, 得到 59g 白色微细粉末状的含羧基聚合物组合物。

- 15 与实施例 1 同样操作, 测定所得含羧基聚合物组合物的无搅拌溶解时间、搅拌溶解时间、溶液粘度和中和粘稠液粘度。结果如表 3 所示。

表 3

实施例 编号	溶解时间		溶解液的粘度 (mPa·s)	中和粘稠液的 粘度 (mPa·s)
	无搅拌(分钟)	搅拌(分钟)		
实施例 15	20	3	2	66000
实施例 16	20	3	2	58000
实施例 17	40	6	10	58000
实施例 18	35	5	20	57000
实施例 19	35	5	150	58000
实施例 20	35	5	10	50000
对照例 5	935	130	940	42000
对照例 6	900	120	840	40000

从表 3 所示结果可知, 用各种多元醇脂肪酸酯(c)代替实施例 1

所用的多元醇脂肪酸酯烯化氧加成物(d)，无论在无搅拌状态和搅拌下都能够得到溶解时间短、而且所得溶液的粘度非常小、通过中和该溶液得到的中和粘稠液的粘度变得非常高的含羧基聚合物组合物。

5

工业上的可利用性

由于本发明的含羧基聚合物组合物在水中的溶解性优异，因而不具有不使用特殊溶解装置也可大幅度缩短溶解时间的优异的效果。

另外，用适当的碱中和将本发明的含羧基聚合物组合物溶解于水得到的水溶液，可以得到具有非常高的粘度的中和粘稠液。

10

因此，本发明的含羧基聚合物组合物可适合用作各种水溶液的增稠剂。