

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F 20/04

C08F283/12

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93116799.X

[45]授权公告日 2000 年 4 月 5 日

[11]授权公告号 CN 1051094C

[22]申请日 1993.8.25 [24]颁证日 1999.11.20

[21]申请号 93116799.X

[30]优先权

[32]1992.8.26 [33]US[31]07/935,616

[73]专利权人 B·F·谷德里奇公司

地址 美国俄亥俄

[72]发明人 C·J·朗格 Z·阿姆伽德

W·F·马斯勒 W·H·文歌

[56]参考文献

EP107078 1984. 5. 2 C08F20/04

EP135842 1985. 4. 3 C08F20/04

审查员 徐 健

[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 孙 爱

权利要求书 8 页 说明书 42 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 易分散性聚羧酸增稠剂

[57]摘要

至少一种含有至少一个活泼碳-碳烯属双键和至少一个羧基的烯属不饱和羧酸和至少一种含有至少一个亲水部分与至少一个疏水部分且为线型嵌段共聚结构或无规梳型结构或它们的混合物的空间稳定表面活性剂的共聚体,前者的数量按共聚体重量计为15%(重量)。该共聚体在自由基催化剂和空间稳定剂存在下,通过烯属不饱和羧酸单体在有机介质中聚合制得。

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

权 利 要 求 书

1. 一种 (1) 和 (2) 的共聚体:

(1) 至少一种含有至少一个活泼碳-碳烯属双键和至少一个羧基基团的烯属不饱和羧酸或酐, 按共聚体重量计, 其含量大于 15% (重量),

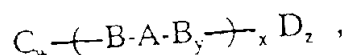
(2) 至少一种含有至少一个亲水部分和至少一个疏水部分的空间稳定剂, 该空间稳定剂选自疏水部分长度大于 50 埃的线型嵌段共聚空间稳定剂、无规共聚梳型空间稳定剂及这两种稳定剂的混合物。

2. 按照权利要求 1 中所述的共聚体, 其中空间稳定剂的数量为所述羧酸或酐的重量的 0.001-20% (重量)。

3. 按照权利要求 1 中所述的共聚体, 其中空间稳定剂的数量为所述的羧酸或酐的重量的 0.01-10% (重量)。

4. 按照权利要求 1 中所述的共聚体, 其中空间稳定剂的数量为所述的羧酸或酐的重量的 0.2-6.0% (重量)。

5. 按照权利要求 1 中所述的共聚体, 其中所述的线型嵌段共聚空间稳定剂按如下分子式进行定义:



其中 A 是亲水部分，在 25 ℃ 的水中的溶解度为 1 % 或更高，分子量在 200 至 50000 之间，并选择性地与 B 共价键合，

B 是疏水部分，在 25 ℃ 的水中的溶解度低于 1 %，分子量在 300 至 60000 之间，能够与 A 共价键合。

C 和 D 是端基，是 A 或 B，并是相同或不同的基团，

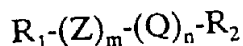
w 是 0 或 1，

x 是 1 或更大的整数，

y 是 0 或 1，

z 是 0 或 1。

6. 按照权利要求 1 中所述的共聚体，其中所述的无规共聚梳型结构空间稳定剂可用如下分子式定义：



其中 R_1 和 R_2 是端基，可相同或不同，但不同于 Z 和 Q，

Z 是疏水部分，在 25 ℃ 的水中的溶解度低于 1 %，

Q 是亲水部分，在 25 ℃ 的水中的溶解度高于 1 %，

m 和 n 是 1 或更大的整数，按照分子量在 100 至 250000 之间进行选择。

7. 按照权利要求 1 中所述的共聚体，其中所述的嵌段共聚物为 12 - 羟基硬脂酸的嵌段共聚物。

8. 按照权利要求 7 中所述的共聚体, 其中所述的 12 - 羟基硬脂酸的聚合物是与聚环氧乙烷的嵌段共聚物。

9. 按照权利要求 7 中所述的共聚体, 其中所述的 12 - 羟基硬脂酸的聚合物为 ABA 型嵌段共聚物。

10. 按照权利要求 1 中所述的共聚体, 其中在所述的羧酸中, 所述的烯属双键在相对羧基的 $\alpha - \beta$ 位置, 或者是亚甲基端基的一部分。

11. 按照权利要求 1 中所述的共聚体, 其中所述的羧酸选自丙烯酸、甲基丙烯酸和马来酸。

12. 按照权利要求 1 中所述的共聚体, 其中所述的酸酐是马来酐。

13. 按照权利要求 1 中所述的共聚体, 其中所述的羧酸酐的用量按共聚体的重量计大于 40 % (重量)。

14. 按照权利要求 1 中所述的共聚体, 其中与含有至少一个 $\text{CH}_2 = \text{C}$ 基团的至少一种烯属不饱和单体进行共聚。

15. 按照权利要求 14 中所述的共聚体, 其中所述的烯属不饱和单体是丙烯酰胺或有取代的丙烯酰胺。

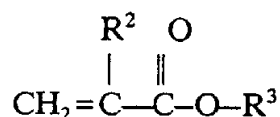
16. 按照权利要求 12 中所述的共聚体, 其中与有至少一种 $\text{C}_1 - \text{C}_5$ 的烷基乙烯基醚进行聚合。

17. 按照权利要求 16 中所述的共聚体, 其中有至少一种 $\text{C}_2 - \text{C}_{30}$ 的 $\alpha -$ 烯烃进行聚合。

18. 按照权利要求 1 中所述的共聚体, 其中按羧酸或酐的重量计有 5 % (重量) 以下的一种含有至少两个 CH_2 端基的多官能团交联亚乙烯基单体。

19. 按照权利要求 18 中所述的共聚体, 其中所述的交联单体选自烯丙基季戊四醇、烯丙基蔗糖、三羟甲基丙烷二烯丙基醚。

20. 按照权利要求 1 中所述的共聚体, 其中还包含至少一种如下分子式的丙烯酸酯:



其中 R^2 是氢、甲基或乙基, R^3 是含有 1 - 30 个碳原子的烷基, 按丙烯酸或酐加上丙烯酸酯总重量计, 所述的酯的数量小于 30 % (重量)。

21. 按照权利要求 20 中所述的共聚体, 其中 R^2 是氢或甲基, R^3 是含有 2 - 20 个碳原子的烷基。

22. 按照权利要求 1 中所述的共聚体, 其中所述的梳型结构空间稳定剂是一个二甲基聚硅氧烷共聚多醇磷酸酯的聚合物。

23. 一种共聚合方法, 该方法中至少一种含有至少一个活泼的碳-碳烯属双键和至少一个羧基的烯属不饱和羧酸或酐单体和至少一种含有一个亲水部分和至少一个疏地部分的空间稳定剂聚



合，该稳定剂选自：

疏水部分的分子链长大于 50 埃的线型嵌段共聚空间稳定剂，
无规共聚梳形结构空间稳定剂，及其混合物，

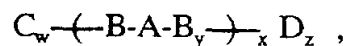
在包括有机流体的有机介质中，在自由基催化剂存在下进行
共聚，其中所述的羧酸或酐的数量按共聚物重量计，大于 15 % (重
量)。

24. 按照权利要求 23 中所述的方法，其中空间稳定剂的数量
按所述的羧酸或酐的重量计为 0.001 - 20 % (重量)。

25. 按照权利要求 23 中所述的方法，其中空间稳定剂的数量
按所述的羧酸或酐的重量计为 0.01 - 10 % (重量)。

26. 按照权利要求 23 中所述的方法，其中空间稳定剂的数量
按所述的羧酸或酐的重量计为 0.2 - 6 % (重量)。

27. 按照权利要求 23 中所述的方法，其中所述的线型嵌段共
聚空间稳定剂可按如下的分子式定义：



其中 A 是亲水部分，在 25 °C 的水中的溶解度为 1 % 或更大，
分子量在 200 至约 50000 之间，选择性地与 B 共价键合，

B 是疏水部分，在 25 °C 的水中的溶解度低于 1 %，分子量在
300 至 60000 之间，能够与 A 共价键合，

C 和 D 是端基，是 A 或 B，是相同或不同的基团，



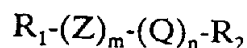
w 是 0 或 1,

x 是 1 或更大的整数;

y 是 0 或 1,

z 是 0 或 1.

28. 按照权利要求 23 中所述的方法, 其中所述无规共聚梳型结构空间稳定剂可按如下分子式进行定义:



其中 R_1 和 R_2 是端基, 可相同或不同, 但不同于 Z 和 Q,

Z 是疏水部分, 在 25 °C 的水中的溶解度小于 1 %,

Q 是亲水部分, 在 25 °C 的水中的溶解度高于 1 %,

m 和 n 是 1 或更大的整数, 按照各自的分子量在 100 至 250000 之间进行选择。

29. 按照权利要求 23 中所述的方法, 其中空间稳定剂是 12 - 羟基硬脂酸的嵌段共聚物。

30. 按照权利要求 23 中所述的方法, 其中空间稳定剂是 12 - 羟基硬脂与聚(环氧乙烷)的嵌段共聚物。

31. 按照权利要求 23 中所述的方法, 其中所述的有机介质选自含 6 - 40 个碳原子的烃类、卤化碳、含氯烃、酯类、和酮类。

32. 按照权利要求 23 所述的方法, 其中所述的有机介质是溶剂油或矿物油或它们的混合物。

33. 按照权利要求 25 中所述的方法, 其中聚合物从有机介质

中分离出来。

34. 按照权利要求 23 中所述的方法, 其中所述的羧酸选自丙烯酸, 甲基丙烯酸和马来酸。

35. 按照权利要求 23 中所述的方法, 其中所述的酸酐为马来酐。

36. 按照权利要求 23 中所述方法, 其中所述的羧酸或酐的数量按共聚物重量计大于 40%(重量)。

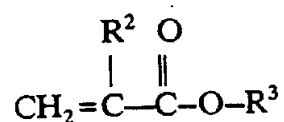
37. 按照权利要求 23 中所述的方法, 其中含有至少一个 $\text{CH}_2=\text{C}<$ 基团的至少一种烯属不饱和单体进行共聚。

38. 按照权利要求 37 中所述的方法, 其中所述的烯属不饱和单体是丙烯酰胺或有取代基的丙烯酰胺。

39. 按照权利要求 23 中所述的方法, 其中按羧酸酐的重量计有 5%(重量) 以下的一种含有至少两个 $\text{CH}_2<$ 端基的多官能团交联亚乙烯基单体。

40. 按照权利要求 23 中所述的方法, 其中所述的交联单体选自烯丙基季戊四醇、烯丙基蔗糖, 三羟甲基丙烷二烯丙基醚。

41. 按照权利要求 23 中所述的方法, 其中至少有一种丙烯酸酯, 其分子式为:



其中 R^2 是氢、甲基或乙基, R^3 是一个含有 1—30 个碳原子的烷基, 用量按丙烯酸或酞加上丙烯酸酯总重量计小于 30% (重量)。

说明书

易分散性聚羧酸增稠剂

本发明涉及一种烯属不饱和羧酸或酐和一种表面活性剂的共聚体。该表面活性剂具有线型嵌段或无规梳状构型,给共聚体提供了空间稳定组份,从而得到易分散和处理的共聚体。

至少含有一个 $\text{CH}_2=\text{C}<$ 端基的乙烯基或亚乙烯基单体的含羧基聚合物是大家熟悉的。这样的聚合物可为诸如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酐、亚甲基丁二酸等不饱和可聚羧酸的均聚物;也可为这些羧酸或酐与(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、烯烃、马来酐、乙烯基酯、乙烯基醚、苯乙烯等的共聚物;或这些羧酸与其它乙烯基、亚乙烯基单体的共聚物。通常,用少量交联剂与这些羧酸共聚物进行交联。这些材料一般是在带搅拌的高压釜或密闭容器中,以自由基催化剂在有机介质中聚合的方法来制备。在这种聚合过程中,当聚合物形成时就开始从溶液中沉积出来,絮凝,并形成聚集体。然后将这此沉积出的聚合物分离出来,并干燥除去残留溶剂。该聚合物呈粉末状,通常被分散在水中,使它中和;并加入到液体中,利用其增稠能力。这样的聚合物已在美国专利 2,798,0533;3,915,921;3,940,351;4062817;4066583;4267103 中公开。

表面活性剂被应用在这些羧酸聚合物的生产过程中,这是因为,

聚合物的聚集由于阻滞单体与自由基的接近、以及由于妨碍除去聚合热而影响整个聚合反应。而且,沉积的聚合物在溶剂中形成十分粘稠的悬浮液,导致混合效果下降、反应器的内表面上淤积聚合物等缺点。由于这类问题,以及为了把通常比较低的固含量提高到约8至17%(重量)和提高生产率,已使用各种表面活性剂。

例如,*Park* 等人的美国专利 4375533 公开了一种克服上述问题的方法:在丙烯酸与一个任意选择的共聚单体在有机介质中的聚合,其特征为加入使用 *HLB*(亲油/亲水比)值在 1—10 之间的非离子型表面活性剂。

Sehm 等人的美国专利 4419502 中公开了一种方法:在丙烯酸与任意选择的共聚单体在一种选自聚羟氧乙烯烷基醚和聚氧乙烯山梨醇酯中的 *HLB* 值大于 12 的非离子型表面活性剂存在下聚合。在 *Lochhead* 等人的美国专利 4420596 中公开了一种方法:在溶剂油(*mineral spirit*) 非离子型表面活性剂。在 *HSU* 的美国专利 4526937 中说明了丙烯酸在有机介质中使用自由基催化剂的聚合,使用环氧丙烷与环氧乙烷的非离子型嵌段共聚物,以降低不希望有的絮凝作用与聚集作用。在 *Uebele* 等人的美国专利 4692502 中公开了一个丙烯酸在有机介质中以自由基催化剂聚合的方法,使用,选自阴离子型、阳离子型,两性表面活性剂中至少一种油溶剂离子型表面活性剂,以达到降低聚合物在反应器内积聚及得到更为理想的沉积聚合物粒度。



本发明发现，含有至少一个活泼的碳烯属双键和至少一个羧基的烯属不饱和羧酸在有机介质中在自由基催化剂存在下，至少一种含有至少一个亲水部分、至少一个疏水部分且具有线型嵌段或无规梳形结构的空问稳定聚合物表面活性剂或它们的混合物、或它们与其它表面活性剂的混合物进行聚合，可得到一种容易分散和处理的共聚体，该共聚体可用作增稠剂或乳化剂。羧酸或酐在共聚体中占 15%(重量)以上。

尽管我们不想拘泥于某种理论或机理，空问稳定表面活性剂看来通过键合机理或通过互穿网络缠绕在一起，或通过其它的力使它与聚合物分子紧密结合在一起，成为聚合物分子的一个部分。为了本专利申请的应用目的，我们把它叫做羧酸聚合物与空问稳定表面活性剂的共聚体。空问稳定表面活性剂有一个与聚合物有关的亲水部份和一个使聚合物向外伸展而具有空问稳定作用的疏水部分。总之，所生成的聚合物具有意想不到更为优越的处理特征或分散特征，以及在较低交联剂浓度下有高的增稠效果。

按照本发明，人们能得到易分散处理的改性的共聚体，产生较低分散液粘度，具有较好增稠效果等应用性能。本产品可通过使用一种空问稳定表面活性剂(或空问稳定剂)而制得，空问稳定剂以共聚体形式与最后产品中的树脂紧密结合在一起。

该空问稳定剂是一种线型嵌段共聚物型空问稳定剂、或无规共聚梳型结构空问稳定剂，或它们的混合物(或者仅是它们的混合物或

者是与其它表面活性剂的混合物)。空间稳定剂的数量按乙烯基单体重量计为 0.001%—20%(重量)之间。也就是说,当烯属不饱和羧酸或酐聚合时,使用 0.01—10%的空间稳定剂较为合适,使用 0.2—6%的空间稳定剂则更好。羧酸或酐的组分至少占共聚物的 15%(重量),至少 40%(重量)则更好。

含羧基的单体与任意选择的其它共聚单体的聚合通常在自由基催化剂存在下,在自生或人工产生的压力下,在密闭容器的惰性气氛中或开口容器的惰性气氛中(任选的常压回流下)进行。聚合温度可在约 0 至 125℃之间或更高、更低的范围内变化。在 20℃—95℃范围内,使用自由基催化剂的聚合反应一般是有效的,单体生成聚合物的转化率为 75%—100%。

本发明的实施中,聚合反应可为间歇的、半间歇的或连续的。搅拌只要能维持有效悬浮与传热就足够了。例如可以用螺旋式搅拌,倾斜的涡轮式搅拌等。为在 1 个大压或更高压力下适用的聚合反应温度范围为 20—90℃。正常的聚合时间为约 3 至 12 小时。

典型的自由基催化剂包括过氧化物,如钠、钾、铵的过硫酸盐,过氧化辛酰,过氧化苯甲酰,过氧化氢,过氧化壬酰、异丙苯过氧化物、二异丙基过氧化二碳酸酯,叔丁基二过酞酸酯,叔丁基过苯甲酸酯,过醋酸钠,二(2-乙基己基)过氧化二碳酸酯等;还包括偶氮化合物催化剂,如偶氮二异丁腈。其它可应用的催化剂是所谓的氧化还原型催化剂,及重金属活化的催化剂体系。紫外光也可以用来产

生自由基。一些聚合体系,仅用热进行聚合,但是催化剂聚合通常具有较好的控制效果。在聚合过程中,单体可以分批加入或连续加入,或其它传统使用的聚合技术加入方式。

在此叙述的聚合反应,通常在对一种或多种单体具有溶解作用,而对所生成的聚合物基本上无溶解作用的惰性稀释剂中进行。换一句话说,用以聚合的介质是一种有机流体或有机流体的混合物。在介质中单体极易溶解而聚合物极难溶解,以致得到脆性、蓬松的沉积物。典型的单体溶剂包括:液态烃,选自含有5—10个碳原子的烷烃,含有6—8个碳原子则较好,如己烷和庚烷;含有4—8个碳原子的环烷烃,5—7个碳原子则较好,如环己烷;苯和含有1—2个低碳烷基取代基的烷基苯,甲基取代苯比较好,如甲苯、二甲苯;烷基羧基酯,烷基部份中含有1—6个碳原子,较好的是含有1—4个碳原子,在羧基部分中含有2—6个碳原子,较好的是含有2—4个碳原子,例如醋酸乙酯,醋酸异丙酯,醋酸丙酯,醋酸甲酯,醋酸丁酯,卤代烷烃及含氟氯烃,含有1—3个碳原子及至少两个卤代基,如二氯甲烷,二氯乙烷,1,1,1—三氯乙烷;酮类;以及闪点高于130℃的溶剂油或矿物油。

液体有机溶剂的用量,如苯,一般要超过被聚合组份的量,其比例可在如下范围内变化:从至少1%(重量)的聚合组份和99%(重量)的溶剂到约65%(重量)的可聚合组份和35%(重量)的溶剂。更经常地,使用约10至60%的可聚合组份(按被加入容器中各组份的

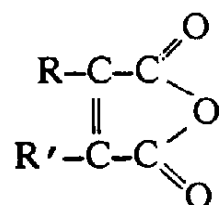
总量计)。在本发明的应用中,优选的乙烯基单体含量为10—50%。

含羧基的聚合物是由含有至少一个活泼的 $>C=C<$ 双键和羧基的单体制得的。这样的聚合物是如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、亚甲基丁二酸、马来酐等不饱和的可聚羧酸单体聚物或可聚的羧酸单体与丙烯酸酯、丙烯酰胺、烯烃、乙烯基酯、乙烯基醚、苯乙烯等的共聚物。含羧基聚合物的分子量大于约500,甚至高达几百万;一般大于约10000到900000或更高。

美国专利2798053叙述了这类典型材料。例如,共聚物为丙烯酸与少量聚链烯聚醚交联剂的共聚物,该聚合物为凝胶状,特别是当它们以盐的形式存在时,吸附了大量的水或溶剂、结果体积增加了很多。其它适用的含羧基聚合物、如美国专利3940351中叙述的不饱和羧酸和至少一个含有10至30个碳原子的烷基的丙烯酸或甲基丙烯酸烷基酯的均聚物;美国专利5034486,5034487,5034488中叙述的马来酐与乙烯基醚的共聚物。其它类型的此种共聚物还包括美国专利4062817中叙述的聚合物,该聚合物比美国专利3940351中的均聚物多一个另一种丙烯酸酯烷基或甲基丙烯酸烷基酯,其中烷基有1—8个碳原子。羧酸均聚物和那些丙烯酸、甲基丙烯酸的共聚物可用多官能团材料,如二乙烯基苯、不饱和二酯等,进行交联,如在美国专利2340110,2340111,2533635中公开的。所有这些美国专利的公开内容在此并入本发明作为参考。

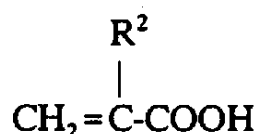
羧酸单体是至少含有一个活泼的 $>C=C<$ 烯属双键和至少一

个羧基的烯属不饱和羧酸；也就是一种酸或官能团极易转化成一个含有烯属双键的酸，正因为双键在该物质的分子中存在而极容易聚合，双键的位置在分子中羧基的 $\alpha-\beta$ 位置（如 $-C=C-COOH$ ），或作为端基亚甲基（如 $CH_2=C<$ ）的一部分。这类烯属不饱和酸包括丙烯酸类，如丙烯酸本身、 α -腈基丙烯酸， β -甲基丙烯酸（丁烯酸）， α -苯基丙烯酸、 β -丙烯酸基丙酸、肉桂酸、对-氯代肉桂酸、1-羧基-4-苯基-1,3-丁二烯、衣康酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、乌头酸、马来酸、延胡索酸、三羧基乙烯。在此所用的术语“羧酸”包括聚羧酸及其酸酐，例如马来酐，其中酐基是由同一羧酸分子的两个羧基上除去一个水分子制得的。马来酐和其它有用的酸酐在此都有如下通式



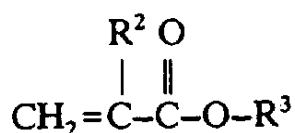
其中 R 如 R' 选自氢、卤素、氰基（ $-C\equiv N$ ）和烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、环烷基，如甲基、乙基、丙基、辛基、癸基、苯基、甲苯基、二甲苯基、苯基、环己基等。

优选的羧酸单体是单烯属丙烯酸，具有如下通式：



其中 R^2 选自氢、卤素、氰基($-C\equiv N$)、单价烷基、单价芳基、单价芳烷基、单价烷芳基和单价环脂基的取代基。在这类羧酸单体中,丙烯酸和甲基丙烯酸更为优选。其它适用的羧酸单体是马来酸和它的酐。

该类聚合物包括羧酸或它的酐的均聚物,或限定的羧酸与一个或多个含有至少一个端基为“ $>CH_2$ ”的亚乙烯基单体的共聚物。其它亚乙烯基单体的含量少于羧酸或酐与亚乙烯基单体重量总和的30%。这样的单体例如包括丙烯酸酯单体,分子式为



的丙烯酸酯衍生物,其中 R^3 为含有1—30个碳原子的烷基(优选的是1—20个碳原子的烷基), R^2 为氢、甲基或乙基,该单体在共聚物中的含量在1—40%(重量)之间或更多。有代表性的丙烯酸酯包括丙烯酸甲酯,丙烯酸乙基酯、丙烯酸酯丙酯,丙烯酸异丙酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸甲酯,乙基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸辛酯,丙烯酸庚酯,甲基丙烯酸辛酯,甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸—2—乙基己酯,丙烯酸壬酯,丙烯酸己酯,甲基丙烯酸正乙酯等。更高级的丙烯酸酯是丙烯酸癸酯,甲基丙烯酸异癸酯,丙烯酸月桂酯,丙烯酸硬脂基酯,丙烯酸山俞酯和丙烯酸蜂花酯。两个或更多长链丙烯酸酯可以同这些羧酸单体中的一个成功地聚合。其它共聚单体包括烯烃,(如 α -烯烃)、乙烯基醚,乙烯基酯和它们

的混合物。

该类聚合物也可被以下化合物交联：多烯烃(例如癸二烯，或三乙烯基环己烷)；丙烯酰胺(如亚甲基双丙烯酰胺)；多官能团丙烯酸酯(如三丙烯酸三羟甲基酯丙烷)；或多官能团亚乙烯基单体，其中至少含有两个 $\text{CH}_2<$ 端基，例如包括丁二烯，异戊二烯，二乙烯基苯，二乙烯基萘，丙烯酸烯丙酯等。用以制备该共聚物的特别适用的交联单体是聚链烯烃聚醚，其中每个分子中含有一个以上链烯醚基。最适用的链烯基中，烯属双键接在末端亚甲基上， $\text{CH}_2=\text{C}<$ 。它们是由含有至少两个碳原子和两个羟基的多羟基醇醚化制得的。这类化合物可由卤代链烯烃(如氯丙烯、溴丙烯)与一个或多个多羟基醇的强碱溶液反应制得。其产品可为醚基数量不同的聚醚的复杂混合物。分析结果给出每个分子上醚基平均数量。聚醚交联剂的交联效率随其分子上潜在的可聚合基团的数量增加而增加，最好使用每一分子平均有两个或两个以上链烯醚基的聚醚。其它交联单体，例如包括二烯丙基酯；二甲基烯丙基醚；丙烯酸烯丙基酯或甲基烯丙基酯和丙烯酰胺；四烯丙基锡；四乙烯基硅；多链烯基甲烷；二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯；二乙烯基化合物(如二乙烯基苯，多丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯)；二烯丙氧基化合物和亚磷酸酯等。典型试剂是烯丙基季戊四醇，烯丙基蔗糖，三丙烯酸三羟甲基丙烷酯，二丙烯酸 1,6-己二醇酯，三羟甲基丙烷二烯基醚、三丙烯酸季戊四醇酯、二甲基丙烯酸四亚甲基酯、二丙烯酸亚乙基酯、二甲基丙烯酸亚乙基酯、二

甲基丙烯酸三乙二醇酯等。烯丙基季戊四醇、三羟甲基丙烷二烯丙基醚和烯丙基蔗糖可以用以制得性能较好的聚合物。当有交联剂存在时,聚合混合物中含有约占羧酸单体加上其它单体等的总重量 5% 的交联单体。而且,百分含量在约 0.01 至 3% 之间较好理想。

也可能使用其它亚乙烯基单体,如丙烯腈。适用的有使用价值的 α, β -烯属不饱和腈是有 3—10 个碳原子的单烯属不饱和腈,如丙烯腈、甲基丙烯腈等。最优选的是丙烯腈和甲基丙烯腈。例如对于一起聚合物,其使用量占被共聚单体的总量的 1—30% (重量)。也可使用含有 3—35 个碳原子的丙烯酰胺类,包括单体属的不饱和酰胺。具有代表性的酰胺包括丙烯酰胺,甲基丙烯酰胺, *N*-叔丁基丙烯酰胺、*N*-环己基丙烯酰胺,更高级的烷基酰胺(其中氮上的烷基含有 8—32 个碳原子),丙烯酰胺类包括含有 4—10 个碳原子的 α, β -烯属不饱和羧酸的 *N*-烷基醇的酰胺(例如, *N*-羟甲基烯酰胺, *N*-羟丙基烯酰胺, *N*-羟甲基甲基丙烯酰胺, *N*-羟甲基马来酰胺, *N*-羟甲基马来酸酯, *N*-羟甲基一对一乙烯基苯甲酰胺等)。适用的材料还有含 2—18 个碳原子的 α -烯烃(更优选的是含有 4—10 个碳原子的 α -烯烃); 乙烯基酯和烯丙基酯(例如醋酸乙烯基酯); 乙烯基芳烃化合物(例如,苯乙烯,甲基苯乙烯和氯代苯乙烯); 乙烯基和烯丙基醚与酮(例如,乙烯基甲醚,甲基乙烯基酮); 氯代丙烯酸酯; 氯烷基丙烯酸酯(例如,丙烯酸 α -氯甲酯,丙烯酸- α, β, γ -氯丙基酯); 烷氧基丙烯酸酯(例如丙烯酸甲氧基乙酯); 卤代丙烯酸酯

(例如,丙烯酸氯乙基酯);卤代乙烯和氯乙烯,例如烯基二氟等;丁二烯类,二丙烯酸酯及其它多官能团单体(例如二乙烯基醚,二丙烯酸二乙二醇酯,二甲基丙烯酸乙二醇酯,亚甲基一双-丙烯酰胺,烯丙基季戊四醇等)和双-(β -卤代烷基)-链烯基磷酸酯(例如,双(β -氯代乙基)乙烯基磷酸酯等)都是本专业熟练的技术人员所熟知的。含羧基单体为少量组份,而其它亚乙烯基单体为主要组份的共聚物能够很容易地按照本发明的方法合成。

空间稳定剂起着阻止粒子之间相互接近的空间势垒作用。对空间稳定剂的一个要求是:分散剂部分(也就是疏水部分)在溶剂中的溶解性很好(即在非水分散聚合工艺体系中为连续相),另一部分(即亲水部分)至少要较强地吸附在不断生长的聚合物粒子上。因此,本发明的空间稳定剂中有一个亲水基团和一个疏水基团。空间稳定剂是嵌段共聚物,由一个可溶性嵌段和一个附着固定嵌段构成,附着固定嵌段通常具有 1000 以上的分子量(即链长),而疏水部分的长度按 *Cosines* 定律计算有 50 埃以上。这些数字大小是根据文献中的键长与键角数据按照伸展构型得到的。因此本发明中的空间稳定剂不同于背景技术的空间表面活性剂,背景技术的空间表面活性剂虽然也可能是嵌段共聚物,但其疏水部分长度短于 50 埃。本发明中空间稳定剂或者为线性嵌段形式,或者为梳型结构嵌段形式,具有足够长的疏水部分以提供足够的空间势垒。

当空间稳定剂是线型嵌段共聚空间稳定剂时,可按如下分子式

进行定义:



其中 A 为亲水部分, 在 25°C 水中的溶解度至少为 1% , 分子量在约 200 至约 50000 之间, 同时有选择的共价键合在 B 嵌段上。

B 是疏水部分, 分子量在约 300 至约 60000 之间, 在 25°C 的水中的溶解度低于 1% , 能够被共价键合在 A 嵌段上。

C 和 D 是端基, 可以是 A 或 B ; 可是是相同或不同基团, 取决于制造方法, 因为它们可控制聚合物的链长, 引入其它官能度, 或作为制造方法的结果;

w 是 0 或 1,

x 是 1 或比 1 大的整数,

y 是 0 或 1,

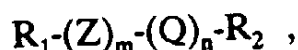
z 是 0 或 1

亲水基团的实例为聚环氧乙烷, 聚(1,3-二氧戊环), 聚环氧乙烷或聚(1,3-二氧戊环)的共聚物、聚(2-甲基-2-恶唑啉聚缩水甘油基三甲基氯化铵)、聚亚甲基氧化物等, 优选的是聚环氧乙烷。疏水基的例子有聚酯类, 如 2-羟基丁酸的衍生物, 3-羟基丁酸的衍生物、4-羟基丁酸的衍生物、2-羟基己酸衍生物、10-羟基癸酸衍生物、12-羟基十二酸衍生物、16-羟基十六酸衍生物、2-羟基

异丁酸衍生物、2-(4-羟基苯氧基)丙酸衍生物、4-羟基苯基丙酮酸衍生物、12-羟基硬脂酸衍生物、2-羟基戊酸衍生物、聚内酯的衍生物(例如己丙酯、丁内酯,聚内酰胺(如己内酰胺衍生物),聚氨酯、聚异丁烯)等,其中疏水基将提供一个长于 50 埃的空间势垒,优选的为长于 75 埃的、长于 100 埃的也是优选的;聚羧基脂肪酸,例如聚(12-羟基硬脂酸)是优选的。空间势垒的长度是疏水基团在完全伸展状态下的长度。这样的空间稳定剂在市场上可以买到,商标为 *Hypermer*^R,为帝国化学工业公司(*Imperial Chemical Industries, Inc.*)生产。

空间稳定剂分子同时含有亲水与疏水单元、疏水聚合物单元或疏水嵌段可由许多为人熟知的方法制备。这些方法包括羟基酸的缩聚反应,多元醇(常用二醇)与多元羧酸(常用二元羧酸)的缩聚反应。其他适用的方法包括内酯和内酰胺的聚合,以及多元醇与聚异氰酸酯的反应。疏水嵌段或聚合物单元可用本专业熟练的技术人员熟知的反应与亲水单元反应。例如,这些反应包括缩合反应和偶联反应。空间稳定剂的制备后,稳定剂还可与一此改性剂反应以增加其使用性能。*Alan s. Baker* 的美国专利 4203877 提出了制备这种空间稳定剂的方法,其所有的公开内容在此并入本发明作为参考。

当空间稳定剂是无规共聚的梳型结构时,其分子式可写成如下式子:



其中, R_1 和 R_2 可为相同或不同的端基, 但必须与 Z 和 Q 不同。

Z 是疏水部分, 在 25°C 的水中的溶解度不于 1% 。

Q 是亲水部分, 在 25°C 的水中的溶解度大于 1% 。

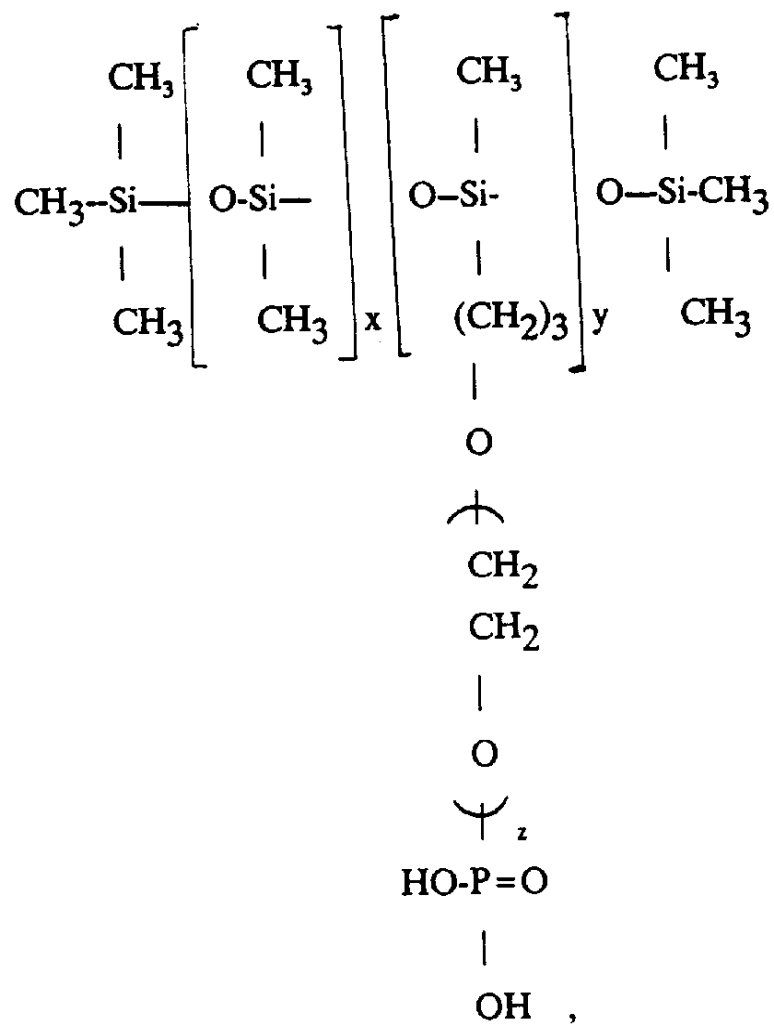
m 和 n 是 1 或更大的整数, 按照使该聚合物的分子量在约 100 至约 250000 之间来选择。

疏水单体部分或单元的例子为二甲基硅氧烷、二苯基硅氧烷、甲基苯基硅氧烷、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯等, 优选的是二甲基硅氧烷。

亲水单体组分或单元的例子有甲基—3—多乙氧基丙基硅氧烷— Ω —磷酸酯或硫酸酯、和由它们得到的碱金属盐或铵盐; 由多聚乙氧基(甲基)丙烯酸酯得到的单元(含有 1—40 摩尔环氧乙烷); 丙烯酸; 丙烯酰胺; 甲基丙烯酸、马来酐; 二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯或者它与甲基氯化物或二甲基硫酸酯的盐; 二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺和它与甲基氯化物或二甲基硫酸酯的盐等。其中, 优选的是甲基—3—聚乙氧基丙基硅氧烷— Ω —磷酸酯。

端基试剂的例子包括单卤代硅烷, 硫醇, 卤代烷烃, 烷基芳烃, 醇等。由它们可得到各种端基; 如三甲硅烷基、烷基、芳烷基、醇化物等, 优选的端基是三甲硅烷基。

无规共聚形结构空间稳定剂的一个例子为二甲基聚硅氧烷共聚多元醇磷酸酯, 它具有如下分子式:

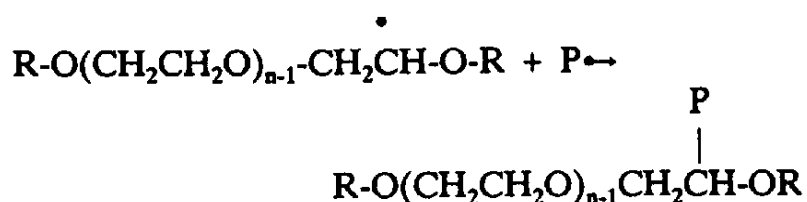


式中 x 和 y 是大于 1 的整数, z 是 1—100 间的整数。这样的梳形结构空间稳定剂可在市场上买到, 其商品名为 *Pecosil*, *Phenix Chemical*

公司(Somerville, New Jersey)生产。

如前所述,按照本发明的具有适当结构的稳定剂,可按几种机理、包括键合机理,成为含有(甲基)丙烯酸或酐的聚合物(作为共聚物)的一部分。这些过程包括接枝聚合,氢键,烯属不饱和聚合,或缩聚反应。尽管我们不希望拘限于某种特定的键合理论,但它的说明有助于我们理解本发明。

按照接枝机理,一个可被除去的氢从稳定剂中被除去。这样形成的自由基与不断增长的聚合物自由基反应形成共价键。对于含有聚(环氧乙烷)(PEO)片段的稳定剂,可以合理地假设氢的除去发生在醚氧键的 α -位置,尽管其它位置也是可能的,这个过程如下所示



式中 R = 空间稳定剂上加疏水部分

R^1 = 任何自由基

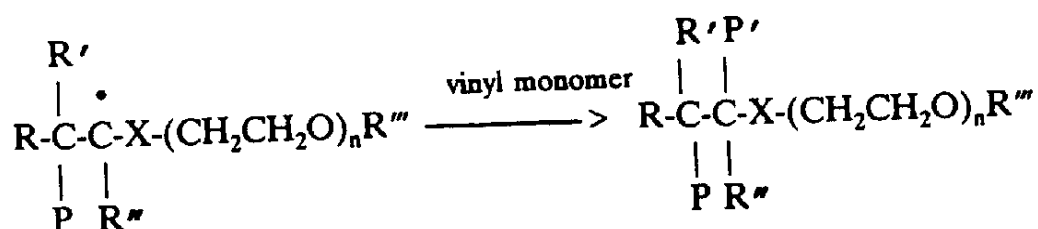
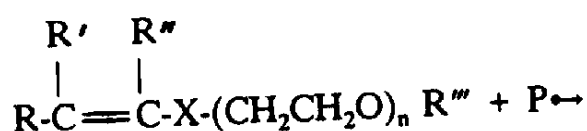
P = 聚合物链

$\bullet$ 表示一个自由基

n = 一个整数。

在氢键机理中,聚环氧乙烷片段(已知有强烈连接在聚羧酸上的氢键)能与聚羧酸反应形成氢键络合物。一般,聚环氧乙烷片段越长,会形成越强的氢键络合物。

另一个可能的键合机理是稳定剂中的烯属不饱和部分与正在增长的聚合物链进行聚合。这样的稳定剂具有一定的不饱和点,这种不饱和点可通过如下一般途径进行聚合:



式中 P = 聚合物链

· 代表一个自由基

X = 二价连接的交联剂

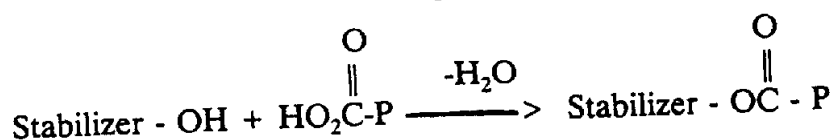
P' = 由另外的乙烯基单体得到的聚合物链

R, R' 和 $R'' = H$ 或任何取代基

$R''' =$ 疏水取代基

$n =$ 一个整数

如果键合机理是通过缩合反应机理,例如,一个或更多的羟基与聚合物键联羧基基团反应形成如下共价酯键合:



$P =$ 聚合物链

$\text{Stabilizer} =$ 稳定剂

典型实施例

为了说明本发明,于装有水加热套的一个两升 Pyrex 树脂合成釜中进行聚合反应,树脂合成釜装有机械搅拌,一个温度计和回流冷凝器,顶端有一个氮气入口管连接在一个起泡器上,在整个聚合过程中保持稍高的正压。水加热套连接到一个恒温循环泵上。在生产丙烯酸共聚的丙烯酸酯共聚体中(以下统称共聚体)向树脂合成釜中加入醋酸乙酯(688.5g),环己烷(586.5g),丙烯酸(218.25克),甲基丙烯酸硬脂酰基酯(6.75克),烯丙基季戊四醇(1.35克),和一种按照本发明的空间稳定表面活性剂,稳定剂的用量随丙烯酸和共聚丙烯酸酯单体的重量而变化(即 phm 或份/百份单体)。在制造一种丙烯酸的共聚体(以下也称作 AA 共聚体)中,不使用甲基丙烯酸

硬脂酰基脂,丙烯酸的用量是 225 克,乙烯基季戊四醇的用量是 2.25 克,空间稳定剂的用量根据丙烯酸单体固体含量而定。在两种情况下,混合物都用氮气吹扫 30 分钟,同时反应器被加热到 50℃。在温度为 50℃下,在氮气仍然保持输入的情况下撤去喷管,搅拌开始,二(2-乙基己基)过氧化二碳酸酯按配方量加入到反应器中(加入量在 0.275—0.98 克之间)。几分钟内,溶液由于聚合物沉积而变混浊,聚合反应得到证实。如果聚合反应在 15 分钟内仍然没能开始进行,应重新用氮气吹扫反应混合物。在几个小时后,反应混合物变成了粘稠的悬浮液,聚合反应连续进行 8 小时。然后将聚合物悬浮液转移到一个单颈烧瓶中,聚合物中的溶剂用旋转蒸发器除去,旋转蒸发器的温度为 95—105℃,压力为 27 英寸的真空。生成的干燥聚合物为细小的白色 AA 共聚物粉末。当聚合物分散在水中,开始吸水,中和后变成粘稠的水溶液。

聚合物表征

为了表征聚合物在分散与增稠的有效性,通过在固定时间内分散,观察分散性或起始分散液粘度,对树脂的分散能力进行测定;同时通过测定几个不同胶液浓度水平的中和后胶液粘度以测定其增稠能力;也就是 0.2%树脂含量的胶液 0.5%树脂含的胶液,1.0%树脂含量的胶液;以及它们在盐含量(NaCl)为 0.2,0.5,0.1,3.0%时的粘度,称为盐的敏感性。

表征数据是用一个或多个如下程序得到的：

分散性

分散时间按照在去矿物水中得到 1% 浓度 (4 克树脂/396 克水) 分散液确定, 使用带有 S-形桨叶, 转速为 400rpm 的 *Servodyne* 混合器 (*Cole Parmer* 公司生产)。树脂在搅拌下通过 20 目筛加入。水化速度由湿膨胀微凝胶的透明度视觉估计。微凝胶粒越透明, 其水化速度越快。当微凝胶聚集或“鱼眼”出现时, 认为粉末不易分散。一般, 产品越粉末化, 即粒子越细, 越不易分散。

透明度

透明度的测试值是光透过浓度为 0.5% 的分散且水化中和后的树脂的透过百分率。透明度使用 *Brinkman PC 801* 比色计在 420 纳米 (nm) 处测定。透射百分率越高, 透明度越好。透明度在 60% 以上是满意的。

增稠粘度

在去矿物水 (DM) 中制备 1% 浓度的树脂或共聚体的原料分散液 (8g 树脂/792g 水)。使用有三个叶片螺旋桨的 *Lightmin* 型混合器, 转速为 1000rpm。树脂通过一个 20 目的筛网在搅拌下加入, 分散液混合时间总计 1 小时。分散液的粘度称为分散液粘度或未中和的粘度。分散液也可以按照 2.5% 的树脂浓度制备。在这种情况下, 使用量成比例地进行调节。容易分散和处理的聚合物具有较短的分散时间, 其中分散时间按照分钟计时, 有相对较低的分散液 (即未中

和) 粘度。例如, 1%树脂浓度下分散液具有低于 1000 厘泊(cPs)的未中和粘度是较理想的。而在 2.5%树脂浓度下分散液具有 6000cPs 的未中和粘度是理想的。

1%原料分散液, 然后用于制备如下具有代表性的浓度用于分析, 测定了其中一些或全部浓度:

0.2%胶液: (80 克原料分散液用(DM 水稀释到总量为 400 克)

0.5%胶液: (200 克原料分散液用 DM 水稀释到总量为 400 克)

1%胶液(使用 400 克原料分散液)

这些分散液使用具有 S—型桨叶的搅拌器, 在 300rpm 转速下, 加入 18% NaOH 搅拌 3—5 分钟, 以中和到 pH 值 7.3—7.8, 然后让胶液在室温下保持至少 30 分钟。

然后测出样品的 pH 值, 使用 Brookfield RVT—DV 粘度计在 20rpm 的转速下测出其 Brookfield 粘度。中和后的分散液粘度称为中和粘度。0.5%树脂浓度的分散液具有高于 20000cPs 的中和粘度是比较理想的。

盐敏感性

1.0%胶液的盐敏感性是按以下方法在 1%盐浓度下进行评价的。

使用 Brookfield 粘度研究时相同的样品, 使用具有 S—形桨叶的搅拌器, 在 300rpm 的转速下, 加入固体 NaCl, 搅拌 3—5 分钟。当

盐的实际加入量为 2 克时, 读下两次加入量之间的 *Brookfield* 粘度。其结果作为盐敏感性粘度。高粘度是比较理想的, 因为它表明盐的加入对粘度没有严重损害。

实施例 1—11

按照典型的共聚方法实施例合成出一些聚合物, 进行试验以表征这些聚合物。结果如表 I 所示。使用的空间稳定表面活性剂是市场上买到的 *I CI Americas* 公司生产的, 商品名为 *Hypermer* 和 *Phoenix Chemical, Inc* 生产的商品名为 *Pecosit*。对在表 I 中及别处出现的表面活性剂做如下所述说明,

1) *Hypermer B239* 表面活性剂是聚羟基脂肪酸 (*PFA*) 与聚环氧乙烷 (*EO*) 的嵌段共聚物, 分子量 (*MW*) 约为 3500。

2) *Hypmer B246* 表面活性剂是 *PFA* 与 *EO* 的嵌段共聚物, 分子量约为 7500

3) *Hypermer B261* 表面活性剂是 *PFA* 和 *EO* 的嵌段共聚物, 分子量约为 9600

4) *Hypermer 2234* 表面活性剂是一个非离子型聚合物表面活性剂。

5) *Hypermer LP6* 表面活性剂是一个聚合物脂肪酸酯, 分子量约为 4300,

6) *Hypermer E—464* 表面活性剂是一个长链亚烷基疏水物和阴离子型或非离子型亲水物的共聚物, 分子量约为 2300。

7) *Hypermer IL2296* 表面活性剂是一个非离子型聚合物表面活性剂。

8) *Hypermer A-109* 表面活性剂是一个脂肪酸或长链亚烷基和 EO 的嵌段共聚物。

9) *Hypermer A409* 表面活性剂是一个脂肪酸或长链亚烷基和 EO 的嵌段共聚物。

10). *PecosilPS-100* 表面活性剂是一个二甲聚硅氧烷共聚多醇磷酸酯的聚合物、每摩尔亲水单元有 5—12 摩尔环氧乙烷单元。

11) *Pecosil WDS100* 表面活性剂是一个二甲聚硅氧烷共聚多醇、磷酸酯的聚合物、每摩尔亲水单元有 5—12 摩尔环氧丙烷单元。

所有共聚物在制造时，丙烯酸共聚丙烯酸酯在聚合中固体百分含量为 17%；但对照树脂是个例外，其聚合时不加聚合物型空间稳定剂，因此，固体百分含量为 11%，这也是不使用表面活性剂时的上限。

表 I

实 施 例 号	单 体	聚合物型空 间稳定剂		分 散 时 间 (分)	1 % 树 脂 浓 度 的 未 中 和 分 散 液 粘 度 (cps)	1 % 树 脂 浓 度 的 中 和 粘 度 (cps)	盐敏感粘 度(cps) (1 % 树脂 浓 度 与 1 % NaCl)
			(phm)				
1	AA/SMA	无	--	75	2,410	35,800	9,300
2	AA/SMA	Hypermer LP6	1.0	5	710	37,200	9,450
3	AA/SMA	Hypermer 2234	1.0	5	970	33,400	9,600
4	AA/SMA	Hypermer LP6	1.0	5	1,260	36,000	10,000
5	AA/SMA	Hypermer IL2296	1.0	5	214	45,400	8,200
6	AA/SMA	Hypermer 8246	1.0	5	270	39,600	7,650
7	AA/SMA	Hypermer E464	1.0	10	85	49,200	6,700
8	AA/SMA	Hypermer A-109	1.0	15	732	54,000	7,000
9	AA/SMA	Hypermer A-409	1.0	15	412	46,400	7,700
10	AA/SMA	Pecosil WDS-100	1.0	15	272	40,000	8,850
11	AA/SMA	Pecosil PS-100	1.0	15	22	65,500	6,050

AA=丙烯酸,

SMA=甲基丙烯酸硬脂酰基酯(使用 AA 的目的是要得到共聚物)。

这些结果清楚地表明,由共聚单体得到的共聚体,结合作用本发明中的空间稳定剂时,容易分散而且同时保留最后的增稠性能。未中和的分散液的分散时间少于 15 分钟,而比较用的对照树脂(即不含空间稳定剂)的未中和分散液的分散时间为 75 分钟。同时,通常共聚物的未中和粘度低于 1000cPs。中和后的树脂的粘度高于 20000cPs,因此该共聚体有较好的盐敏感性。

实施例 12—25

为了说明共聚体可在不同含量的空间稳定剂或不同含量交联剂的条件下制得,按照典型的共聚反应,作用 *Hypermer B-239* 表面活性剂作空间稳定剂,制得一些聚合物。交联剂(即烯丙基季戊四醇)的用量在聚合物的重量(或 phm、份/每百份单体)的 0.2—1.2% 之间变化,而空间稳定剂的用量保持不变(实施例 12—17)。然后,空间稳定剂的用量在单体的重量(重量份/百份单体或 phm)的 0.25—50% 之间变化,而交联剂的用量保持不变(实施例 18—25)。在所有实施例中,所有的聚合固体,乙烯基单体,即丙烯酸加上共聚丙烯酸酯单体物质的量为乙烯基单体加上聚合溶剂的总重量的 15%。聚合物的表征结果列入表 II 中,它们表明,按照本发明的聚合

物可用不同种类、不同量的空间稳定剂,不同含量的交联剂制得,以达到合格的增稠性能。

表 II

实施 例号	交联剂 (phm)	空间稳定 剂 (phm)	中和粘度 (cPs) (1%树脂)	1%盐敏 感粘度 (cPs)
12	0.2	1.0	4,020	7,600
13	0.4	1.0	11,400	7,800
14	0.6	1.0	31,000	8,250
15	0.8	1.0	67,000	7,450
16	1.0	1.0	109,000	5,200
17	1.2	1.0	137,000	3,300
18	0.6	0.25	34,600	7,900
19	0.6	0.50	38,000	8,650
20	0.6	0.75	34,800	8,200
21	0.6	1.0	31,000	8,250
22	0.6	1.5	36,000	7,950
23	0.6	2.0	39,200	7,700
24	0.6	3.0	43,400	7,250
25	0.6	5.0	50,000	6,850

而且,某些键合或共聚反应的发生可由交联剂用量和空间稳定剂用量之间的关系得到证实。如表Ⅱ中的数据显示,中和粘度随空间稳定剂量的增加而增加,尽管增加程度与交联发生的程度不尽相同。因此这个结果支持了空间稳定表面活性剂作为共聚物已变成聚合物一部份的设想。另一方面,实验数据意想不到地表明,按照本发明增加空间稳定剂的使用量而不增加交联剂用量时,得到了增稠的效果。

实施例 26—32

在进一步试验使用另一种空间稳定剂(*Hypermer* 2234 表面活性剂),按照典型的 AA—共聚体反应制备聚合物,乙烯基单体固体浓度为 12%,使用不同量的交联剂或空间稳定剂能够得到类似的结果。结果记录在表Ⅲ中,结果表明在 1.5% 的树脂浓度下表现出很好的未中和分散粘液粘度,和类似的中和粘度结果。尽管透明性在高剂量空间稳定剂时不理想,但在透明性不重要的应用场合,其它数值仍能说明其使用优越性。

表 III

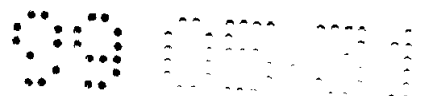
实施 例号	空间稳定 剂用量 (phm)	交联剂 用量 (phm)	2·5%树脂浓 度对未中和分 散液粘度 (cPs)	0·5%树脂 浓度时中和 粘度 (cPs)	透明 度 (%T)
26	4.0	0.5	890	17,000	85
27	4.0	0.7	238	39,000	88
28	4.0	0.9	25	80,000	77
29	2.0	0.7	5,400	20,000	89
30	4.0	0.7	470	23,000	86
31	8.0	0.7	70	38,000	72
32	12.0	0.7	8	50,000	44

萃取实施例

为了进一步说明羧酸聚合物与空间稳定表面活性剂之间的共聚论点和进一步理解氢键对粒子表面的影响,按照本发明制备了四个聚丙烯酸共聚体,同时按照美国专利 4996274 制备了一个对比例聚丙烯型聚合物,在共溶剂混合物中总固体浓度为 11.5%,且不使用交联剂。这些样品包括一个对比样(即不加空间稳定剂),四个在引发聚合前按丙烯酸单体的重量计为 5%(重量)的空间稳定剂(即 *Hypermer*® B-239、B-246 或 B-261 表面活性剂加入单体预混合物中制备的样品,和一个“后加”对比样。其中对比样在共溶剂中再浆化,并将 5%空间稳定剂(*Hypermer* B-261 表面活性剂)加到(即后加)该悬浮液中,然后再干燥。接着将每种聚合物的 100 克样品用 *soxhlet* 型萃取器进行溶剂(二氯甲烷)萃取一周。接着将萃取溶剂在旋转蒸发器上蒸发掉,计算出可萃取物百分含量(%*ext*)。然后,又获得空间稳定剂(萃取前和萃取后)与聚合得到的树脂的分子量。在表中, M_w 代表重均分子量, M_n 代表数均分子量。数据汇总在下表 IV 中。

表 IV

组 成	聚合物		萃取百分比%	Mw/Mn
	重均分子 量 M _w	数均分子 量 M _n		
对比例	353,000	20,800		16.97
后加型 W/B-261	353,000	20,800	50.1	16.97
萃取的 B-261	5,550	2,210		2.51
纯 B-239	3,490	2,250		1.56
共聚体 w/ 5% B-239	319,000	21,400	58.4	14.91
萃取的 B-239	3,210	1,860		1.72
纯 B-246	7,470	3,810		1.96
共聚体 w/ 5% B-246	324,000	21,200	28.4	15.28
萃取的 B-246	5,180	1,990		2.60
纯 B-261	9,620	4,360		2.20
共聚体 w/ 5% B-261	334,000	33,600	26.4	9.94
萃取的 B-261	3,620	1,340		2.70



偶氮(2-甲基丁腈)(买自 *E. I. du pont de Nemours & Company* . *InC.*)代替二-(2-基己基)-过氧化二碳酸酯用于典型的共聚合反应中,得到1%树脂浓度时中和粘度为8000cPs的共聚物,其透明度为89%,且具有较理想的增稠性能。

溶剂实施例

实施例 A

为了说明本发明在另外的溶剂中聚合的可应用性,环己烷被用作典型的共聚合反应的溶剂,交联剂含量为0.6和0.8份/100份乙烯基单体(*phm*);总固体浓度为12%;同时使用 *Hypermer* 2234 型表面活性剂,其用量为4.0*phm*。所得到的共聚体在2.5%树脂浓度时的分散液粘度分别为320和15cPs;在0.5%树脂浓度时的中和粘度分别为11000和37000cPs;各自的透明度分别为88%和48%。

实施例 B

在另一个实施例中,536.3克溶剂油(闪点为140℃)加入到一个2升的搅拌反应器中。由溶剂油(50克)、丙烯酸(51.5克)、三羟甲基丙烷二烯丙基醚(*TMPOAE*)(1.73克)、*Hypermer*^R 2234 表面活性剂(9.2克)和 *Witconate C-5685* 型表面活性剂(十二烷基磺酸、异丙基铵盐,溶剂油溶液浓度为85%)(9.2克)构成的混合物加入到反应器中。装有反应试剂的容器以50克溶剂油冲洗,然后将溶剂油溶液加入到反应器中。然后用干燥的氮气冲扫该混合物约30分钟。接着将4.95克浓度为0.89%的2-乙基己基过氧化二碳酸酯

的溶剂油溶液加入到反应混合物中。将混合物加热到 72℃。聚合反应由出现浑浊得到证实。聚合物形成后半小时,开始计量加入由丙烯酸(373.6 克)、TMPDAE(4.85 克),Hypermer^R 2234 表面活性剂(12.4 克)和 Wotcomate C-5685 表面活性剂(12.4 克)构成的混合物。计量加入操作以恒定的速度在 3 小时内完成。一个浓度为 0.88% 的 2-乙基己基过氧化二碳酸酯(EHP)的溶剂油溶液以约 0.11 毫升/分钟的速度与单体同时加入。过碳酸酯的计量加入操作在单体计量加入后持续半小时。然后将 0.425 克 2-乙基己基过氧化二碳酸酯溶解在 5 毫升溶剂油的溶液一次加入反应混合物。作为 EHP 的稀释的溶剂油总加入量约为 30 克。该混合物在 72℃下保持一个小时,然后冷却。流体悬浮液极容易倒出。只有少量的固体积聚在搅拌器与反应器的壁的上部。该聚合物在 95%胶液浓度时的中和粘度为 45200cPs。

实施例 C

用不同馏份的溶剂油重复实施例 A,该溶剂油的闪点为 175℃。聚合物产品在 0.5%胶液浓度时的中和粘度为 43500cPs,由此表明,使用不同溶剂可以得到相同结果。

实施例 D

一个两升的带加热套的反应器,装有一个搅拌器(带涡轮桨叶)和顶端装有一个氮气入口管的回流冷凝器,该反应器还有一个用于加入单体预混合物的盖有隔膜的加料口。向该反应器中加入 140℃

闪点的溶剂油(666.3克),丙烯酸(59.4克),*TMPDAE*(三羟甲基丙烷二烯丙基醚)(1.99克),*Hypermer[®] B-239*表面活性剂(5.3克),*Witconate C-5685*表面活性剂(10.62克),和 *Va_{so}[®]67* 引发剂(0.99克)。然后在室温下用干燥氮气吹扫反应混合物15分钟。温度升高到72℃,同时再吹扫15分钟。升温到72℃后大约10分钟就有固体出现。总计吹扫30分钟后,撤去吹扫喷管,同时在整个反应过程中保持在氮气气氛下。开始搅拌。第一次出现固体后30分钟,计量加入含有丙烯酸(431.1克)、*TMPDAE*(5.6克)、*Hypermer[®] B239*表面活性剂(7.15克)和 *Witconate C-5685*表面活性剂(14.31克)的单体预混合物。计量加入单体预混合物所需时间约为4.6小时。最后35ml单体快速加入反应器中,同时温度升高到90℃,反应混合物在90℃下经过一小时后冷却。

该产品的性能通过在水中制成氢氧化钠中和的胶液进行测试。在0.2%的聚合物下,*Brookfield* 粘度为3200cPs;在0.5%聚合物下,粘度为45000cPs;在1.0%聚合物下,粘度为76000cPs。为了比较,在相同的交联剂浓度(按丙烯酸计为1.5%),按美国专利4420596介绍的方法制得的聚合物,在浓度为0.2%,0.5%,1.0%时,各自的*Brookfield* 粘度分别为2200cPs;17800cPs,29400cPs。因此,本发明的聚合物比由美国专利4420596得到的相似聚合物更有效得多。

当按照美国专利 U. S. 4692502 的方法,使用1.5%的 *TMP-*

DAE(相按丙烯酸计),所得产品在浓度为 1.0%时的胶液粘度约为 25000cPs。在浓度为 0.5%时的粘度约为 12000cPs。因此,本发明的聚合物比由美国专利 U.S4692502 得到的聚合物更为有效得多。实际上,由美国专利 4692502 得到的聚合物中通过增加交联剂的含量达 2.0%(重量)时,浓度为 0.5%和 1.0%的胶液的粘度仅分别增加到 28500cPs 和 50000cPs。

比较实施例

为了理解本发明,将使用发空间稳定表面活性剂的本发明与应用了在发明背景中介绍的背景技术的专利中所使用的传统表面活性剂得到的产品进行对比,用典型的丙烯酸反应进行一系列试验,交联剂用量为 1phm(按乙烯基单体计),空间稳定剂的用量为 5phm。这些试验在乙烯基单体总固体(TS)浓度在 17%的情况下进行,但是在大多数情况下有必要加入溶剂使反应进行。因此这个总的固体含量(TS)作为表面活性的最大允量。实验结果记录在表中 V。

表 V

买 施 例 号	表面活性 剂	总固体 含量 (最大值)	未中和分散液 粘度		1 · 6 % 树 脂浓度时中 和粘度 (c p s)	在 1 % 树脂 浓度, 1 % NaCl 时盐 敏感粘度 (c p s)
			1 · 0 % 树脂浓 度	2 · 5 % 树 脂浓度		
41	无	11.0	1,550	10,800	69,000	6,050
42	Pluronic 25 R4	15.0	845	4,900	26,700	4,080
43	Pluronic P65	15.0	17.5	1,650	124,000	2,770
44	Brij 35	15.9	100	3,450	79,000	4,030
45	司班 20	12.75	30	3,450	133,000	4,080
46	司班 60	12.75	23.5	2,750	124,000	4,080
47	Pluronic L62-LF	13.8	900	6,600	38,200	4,660
48	Tetronic 150 R1	16.45	865	6,250	57,000	5,200
49	Hypermer B-246	17.0	7	22	150,000	3,300
50	PEG 600 二硬脂酸酯	13.8	47	5,300	129,000	5,550

一系列这些表面活性剂分子中存在聚乙二醇(PGE)(或聚氧乙烯)基团,例如PEG醚(Brij表面活性剂和Triton表面活性剂),PEG二酯,PEG多山梨醇酯(Tween表面活性剂),脂肪酸脱水山梨醇不完全转化酯(Span表面活性剂),及环氧乙烷嵌段共聚物(Pluronic表面活性剂)。结果表明,与传统的表面活性剂相比,本发明的共聚体相对于传统表面活性剂的起始分散液粘度一般较低,表明是较易分散的聚合物;同时具有在聚合物增稠剂中所希望的高的胶液粘度。

另外的比较实施例

最后,使用能在市场上买到的其它表面活性剂进行一系列试验,将它们与按照本发明的空间稳定表面活性剂得到的结果进行对照。所有表面活性剂的剂量都是5phm,交联剂剂量为0.8phm,根据典型的AA共聚反应按照乙烯基单体总固体含量(TS)为17%的目标制得共聚物。因为有时需要另加溶剂以使反应进行,因此该固体含量为总固体含量的取大值(ndk)。结果记录在表VI中。结果表明,按照本发明的共聚体,能达到较理想的中和分散液粘度,在0.5%胶液浓度时中和分散液粘度等于或高于20000cPs;未中和分散液粘度在2.5%胶液浓度小于6000cPs;可透明等于或高于60%透射率;同时达到17%总固体含量。

表 VI

买 施 例 号	表面活性剂	2·5%树脂 浓度时未 中和分散液 粘度(cPs)	0·5%树脂 浓度时中和 粘度 (cPs)	透 明 度 (%T)	最大固 体含量 % T.S.
51	Hypermer B-239	112	30,000	90	12.75
52	Hypermer B-246	18	58,000	88	17.0
53	Hypermer B-261	8	66,000	84	17.0
54	Brij 30 (PEG Laureth-4)	8,750	44,000	94	12.75
55	Brij 15 (Laureth-23)	10	300	30	13.42
56	Brij 52 (Ceteth-2)	2,925	44,000	85	12.75
57	Brij 56 (Ceteth-10)	11,400	28,000	95	12.75
58	Brij 58 (Ceteth-20)	9,800	24,000	96	13.42
59	PEG-4 二月桂酸酯 (PEG 二酯)	11,000	52,000	40	12.75
60	PEG-4 二油酸酯 (PEG 二酯)	7,250	30,000	49	12.14
61	PEG-9 二油酸酯 (PEG 二酯)	5,750	24,000	84	12.14
62	PEG-13 二油酸酯 (PEG 二酯)	3,250	43,000	83	12.75
63	PEG-25 蓖麻油 (非离 子型烷基化合物)	12	7,000	7	15.94
64	PEG-30 蓖麻油 (非离 子型烷基化合物)	45	27,000	50	15.94
65	PEG-40 蓖麻油 (非离 子型烷基化合物)	38	20,000	44	15.94
66	吐油-2 I (多山梨醇酯) 月桂 酸酯 (EO = 4)	10,700	18,000	95	13.42

表 VI (续)

实施 例号	表面活性剂	2.5%树脂 浓度时未中 和分散液粘 度 (cPs)	0.5%树脂 浓度时中和 粘度 (cPs)	透明 度 (%T)	最大固 体含量 % T.S.
67	吐温 20 (多山梨醇 酯) 月桂酯 (EO = 20)	7,000	17,000	95	12.75
68	吐温 61 (多山梨醇 酯) 硬脂酸酯 (EO = 4)	12	32,000	24	13.42
69	吐温 60 (多山梨醇 酯) 硬脂酸酯 (EO = 20)	9,400	10,000	96	13.42
70	Pluronic 25 R 4 (Meroxapols-254 型 EO/PO共聚物)	4,950	10,000	89	15.00
71	Pluronic 25 R 8 (Meroxapols-258 型 EO/PO嵌段共聚物)	4,350	7,000	94	15.00
72	Pluronic 31 R 1 (Meroxapols-311 型 EO/PO嵌段共聚物)	2,850	38,000	89	17.00
73	Makon NF5 Nonoxynol-5 (乙氧基化烷基酚)	6,400	42,000	93	14.17
74	Nonoxynol-12 NF12 (乙氧基化烷基酚)	6,550	37,000	59	14.17
75	曲拉通 X 15 (Nonoxynol-1)	8,850	19,000	2	12.14
76	曲拉通 X 35 (Nonoxynol)	7,150	64,000	54	12.14
77	曲拉通 X 35 (Nonoxynol-5)	9,600	28,000	94	12.75
78	Igepal DM-430 (二烷基苯氧基聚乙 烯氧基乙醇)	500	43,000	87	12.75
79	Igepal DM-730 (二烷基 乙烯氧基乙醇基聚乙 烯氧基乙醇)	4,400	8,000	94	17.0

表 VI (续)

买 施 例 号	表面活性剂	2·5%树脂 浓度时未中 和分散液粘 度 (cPs)	0·5%树脂 浓度时中和 粘度 (cPs)	透 明 度 (%T)	最大固 体含量 % T.S.
80	Stepfac PN-209 (磷酸酯)	6,200	16,000	97	12.75
81	Pecosil PS 100 (二甲聚 硅氮烷共聚多醇磷酸 酯)	15	32,000	45	17.0
82	Pecosil WDS-100 (二甲 聚硅氮烷共聚多醇磷酸 酯)	60	62,000	72	17.0
83	Dowfax 3B0 (基磺苯 氧基苯磺酸)	1,500	8,000	94	12.14
84	Steol CS-460 (醇乙氧基 硫酸酯)	1,200	42,000	92	13.42
85	Lubrizol 2632 (聚烯烃酰胺链烯胺)	1,225	50,000	45	13.42
86	Lubrizol 2633 (聚烯烃酰胺链烯胺)	560	40,000	38	13.42
87	Tetronic 150 R1 (烷基化二胺)	7,950	23,000	94	15.00

总之,本发明涉及一种共聚物,通过在树脂聚合中使用空间稳定剂,该共聚体容易分散,或者分散性能增加,该树脂加入到水中后几分钟内就已分散开,产生较低的未中和分散液粘度而不损害最终的应用性能。

前面所述的本发明的实施方案是为了说明与描述的目的。这些描述和实施方案不尽详尽,也不打算把本发明限制在所公开的明确的形式内。很显然,借助上述公开内容作出许多改进和变化是可能的。选择和描述这些实施方案是为了更好地说明本发明的原理及其实际应用场合,以便使本专业熟练的技术人员能将本发明用于各种实施方案中,同时做出各种各样的改进以适用于特殊的应用目的。因此,打算用如下权利要求书规定本发明的范围。