



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108602902 B

(45) 授权公告日 2021.06.04

(21) 申请号 201780007904.9	M·R·斯维克
(22) 申请日 2017.01.16	(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 108602902 A	代理人 刘娜 刘金辉
(43) 申请公布日 2018.09.28	(51) Int.Cl. C08F 2/22 (2006.01) C08L 39/04 (2006.01) C08L 39/06 (2006.01)
(30) 优先权数据 16152590.2 2016.01.25 EP	(56) 对比文件 CN 104334586 A, 2015.02.04 CN 103930456 A, 2014.07.16 CN 1675256 A, 2005.09.28 CN 101111286 A, 2008.01.23 CN 1189167 A, 1998.07.29 CN 1320087 C, 2007.06.06 EP 1093027 A1, 2001.04.18 US 2004115149 A1, 2004.06.17
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2018.07.24	审查员 曾玮
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/EP2017/050829 2017.01.16	权利要求书3页 说明书30页
(87) PCT国际申请的公布数据 W02017/129434 EN 2017.08.03	
(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司 地址 德国莱茵河畔路德维希港	
(72) 发明人 R·J·莱雷尔 G·丰塞卡 A·弗洛雷斯-菲圭罗阿 V·博伊科 R·R·迪克斯特拉	

(54) 发明名称

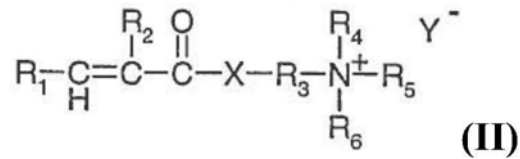
得到具有至少双峰分子量分布的阳离子聚合物的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过聚合至少一种阳离子单体、至少一种交联剂和任选地,其他单体如非离子单体、缔合单体和/或链转移剂而得到阳离子聚合物的方法。该阳离子聚合物具有包括至少一个第一峰(P1)和至少一个第二峰(P2)的至少双峰分子量分布,其中第一峰具有 ≤ 100 Sved的更低平均沉降系数且第二峰具有 ≥ 1000 Sved的更高平均沉降系数。该聚合在两个连续的步骤I)和II)中进行。在步骤II)中交联剂完全不存在或者以非常有限的量存在。步骤II)在步骤I)的聚合完成之后进行或者反之亦然。

1. 一种通过聚合如下单体而得到阳离子聚合物的方法:

a) 至少一种阳离子单体和至少一种非离子单体(单体组分a), 其中所述阳离子聚合物中的阳离子单体选自式(II)化合物:



其中

R₁为H或C₁-C₄烷基,

R₂为H或甲基,

R₃为C₁-C₄亚烷基,

R₄、R₅和R₆各自独立地为H或C₁-C₃₀烷基,

X为-O-或-NH-, 以及

Y为Cl、Br、I、硫酸氢根或甲基硫酸根,

其中所述阳离子聚合物中的单体组分a) 包含30-99.5重量%至少一种阳离子单体和0.5-70重量%至少一种非离子单体,

b) 至少一种交联剂(单体组分b),

c) 任选地, 至少一种链转移剂(单体组分c),

其中所述阳离子聚合物具有包括至少一个平均沉降系数≤100Sved的第一峰(P1)和至少一个平均沉降系数≥1000Sved的第二峰(P2)的至少双峰分子量分布并且聚合在两个步骤I)和II)中进行, 其中:

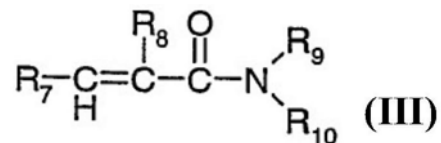
I) 聚合单体组分a) 和单体组分b),

II) 在完全不存在或者存在相对于聚合物的总量<10ppm单体组分b) 下聚合单体组分a) 以及任选地, 单体组分c),

其中步骤II) 在步骤I) 的聚合完成之后进行。

2. 根据权利要求1的方法, 其中

i) 所述阳离子聚合物中根据单体组分a) 的非离子单体选自N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基咪唑或式(III)化合物:



其中

R₇为H或C₁-C₄烷基,

R₈为H或甲基, 以及

R₉和R₁₀各自独立地为H或C₁-C₃₀烷基, 和/或

ii) 所述阳离子聚合物中的所述交联剂(单体组分b) 选自二乙烯基苯、四烯丙基氯化铵、丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、甘醇或聚乙二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、丁二烯、1,7-辛二烯、烯丙基丙烯酰胺或烯丙基甲基丙烯酰胺、二丙烯酰胺基乙酸、N, N'-亚甲基双丙烯酰胺、多元醇多烯丙基醚、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、1,

1,1-三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、其乙氧基化合物或其混合物,和/或

iii) 所述阳离子聚合物中的所述链转移剂(单体组分c)选自硫醇、乳酸、甲酸、异丙醇或次磷酸盐。

3. 根据权利要求1的方法,其中单体组分a)含有至少一种阳离子单体和至少一种非离子单体。

4. 根据权利要求3的方法,其中所述阳离子单体为[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵或三甲基-[2-(2-甲基丙-2-烯酰氧基)乙基]氯化铵和/或所述非离子单体为丙烯酰胺。

5. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中所述聚合为乳液聚合。

6. 根据权利要求5的方法,其中所述聚合为反相乳液聚合和/或步骤I)和II)在相同聚合容器中进行。

7. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中

i) 第一峰(P1)分裂成至少两个峰(P1.1, P1.2, ... P1.X)且所述峰(P1.1, P1.2, ... P1.X)的重均总和具有 ≤ 50 Sved的沉降系数,或

ii) 第一峰(P1)不分裂成不止一个峰且第一峰(P1)具有 ≤ 50 Sved的平均沉降系数,和/或

iii) 第二峰(P2)具有 $\geq 10,000$ Sved的平均沉降系数,和/或

iv) 所述阳离子聚合物具有至少三峰分子量分布。

8. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中第一峰(P1)分裂成至少两个峰(P1.1, P1.2, ... P1.X),其中

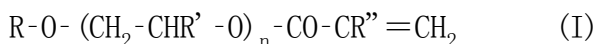
i) 更低分子量峰(P1.1)具有的重均最大峰值 $\leq 1,000,000$ g/mol且更高分子量峰(P1.2)具有的重均最大峰值 $\geq 1,000,000$ g/mol,和/或

ii) 更低分子量峰(P1.1)具有 ≤ 10 Sved的平均沉降系数且更高分子量峰(P1.2)具有 > 10 Sved的平均沉降系数。

9. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中所述聚合物可以通过额外聚合如下单体而得到:

d) 至少一种缔合单体(单体组分d),

所述阳离子聚合物中的缔合单体选自式(I)化合物:



其中

R为C₆-C₅₀烷基,

R'为H或C₁-C₄烷基,

R''为H或甲基,

n为0-100的整数。

10. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中所述阳离子聚合物的水溶性聚合物组分相对于阳离子聚合物的总量为5-95重量%。

11. 根据权利要求10的方法,其中在步骤II)中相对于阳离子聚合物的总量产生 ≥ 5 重量%的所述阳离子聚合物的水溶性聚合物组分。

12. 根据权利要求1-4中任一项的方法,其中

i) 步骤II)在步骤I)的聚合完成之后进行,和/或

ii) 步骤II) 通过聚合单体组分a)、单体组分c) 和任选地, 单体组分d) 而进行, 和/或
iii) 单体组分b) 在根据步骤II) 的聚合过程中完全不存在, 和/或
iv) 步骤I) 通过聚合单体组分a), 相对于阳离子聚合物的总量10-10,000ppm的单体组分b) 和任选地, 单体组分c) 而进行, 和/或
v) 在步骤II) 中相对于阳离子聚合物的总量产生5-95重量%的所述阳离子聚合物的水溶性聚合物组分。

13. 根据权利要求1-4中任一项的方法, 其中

i) 在步骤I) 和II) 二者中使用水相和油相, 和/或
ii) 步骤I) 中的水相含有至少一种阳离子单体、至少一种交联剂和任选地, 至少一种非离子单体, 和/或
iii) 步骤I) 和/或步骤II) 中的油相含有至少一种稳定剂, 至少一种低沸点油, 至少一种高沸点油和任选地, 至少一种缔合单体, 其中低沸点油选自脱芳构化脂族烃并且高沸点油选自硬脂酸2-乙基己基酯和氢化重质石脑油, 和/或
iv) 步骤II) 中的水相含有至少一种阳离子单体, 任选地, 至少一种非离子单体, 以及任选地, 至少一种链转移剂, 和/或
v) 在步骤II) 中将水相和油相的混合物完全加入聚合容器中并随后连续加入引发剂, 和/或
vi) 在步骤II) 中将所述水相和所述油相的混合物连续加入聚合容器中和在所述混合物之前将引发剂加入聚合容器中或者平行于所述混合物将引发剂连续加入聚合容器中。

14. 根据权利要求1-4中任一项的方法, 其中

i) 在比步骤II) 的温度低的温度下引发步骤I), 和/或
ii) 步骤I) 在-5°C至40°C的温度下进行, 和/或
iii) 步骤II) 在70-120°C的温度下进行, 和/或
iv) 步骤I) 在-5°C至40°C的温度下开始, 并且通过在绝热条件下的放热聚合加热。

15. 根据权利要求6的方法, 其中在所述反相乳液聚合之后借助液体分散聚合物技术蒸馏。

16. 根据权利要求1-4中任一项的方法, 其中所述阳离子聚合物中的单体组分a) 包含60-90重量%至少一种阳离子单体和10-40重量%至少一种非离子单体。

17. 一种反相分散体, 其包含根据权利要求1-16中任一项的方法得到的至少一种阳离子聚合物。

18. 根据权利要求17的分散体, 其中所述反相分散体进一步包含至少一种油, 至少一种活化剂, 至少一种稳定剂, 任选地, 至少一种络合剂和任选地, 额外添加剂。

19. 根据权利要求17或18的分散体, 其中所述反相分散体为油包水乳液。

20. 根据权利要求18的分散体, 其中所述稳定剂具有一个或多个具有大于30个碳原子的疏水性链。

得到具有至少双峰分子量分布的阳离子聚合物的方法

[0001] 本发明涉及一种通过聚合至少一种阳离子单体、至少一种交联剂和任选地,其他单体如非离子单体、缔合单体和/或链转移剂而得到阳离子聚合物的方法。该阳离子聚合物具有包括至少一个第一峰(P1)和至少一个第二峰(P2)的至少双峰分子量分布,其中第一峰具有 $\leq 100\text{Sved}$ 的更低平均沉降系数且第二峰具有 $\geq 1000\text{Sved}$ 的更高平均沉降系数。该聚合在两个连续的步骤I)和II)中进行。在步骤II)中交联剂完全不存在或者以非常有限的量存在。步骤II)在步骤I)的聚合完成之后进行或者反之亦然。

[0002] WO 03/102043描述了一种包含阳离子聚合物的含水配制剂,其具有:a)水溶性烯属不饱和单体或包含至少一种阳离子单体的单体共混物;b)至少一种交联剂,其量以组分a)重量计大于50ppm;和c)至少一种链转移剂。含水配制剂可以在家用护理配制剂中用作增稠剂。

[0003] WO 2010/078959涉及阳离子聚合物增稠剂,其由交联的水溶胀性阳离子聚合物组成,所述聚合物包含至少一种阳离子单体和任选地非离子或阴离子单体,所述聚合物包含基于聚合物的总重量为小于25%的水溶性聚合物链。聚合物也包含相对于聚合物的浓度为500-5000ppm的交联剂。阳离子聚合物是通过反相乳液聚合制备的。

[0004] WO 2010/079100公开了织物柔软剂组合物,其包含根据WO 2010/078959的聚合物。

[0005] US 2008/0312343涉及反相胶乳组合物以及它们作为增稠剂和/或乳化剂的用途,例如用于制备化妆品或药物配制剂。反相胶乳组合物包含至少50-80重量%的至少一种直链、支化或交联的有机聚合物(P),至少5-10重量%的油包水型乳化剂体系,5-45重量%的至少一种油,和至多5%的水。聚合物P包含不带电荷的单体和任选地阳离子或阴离子单体。反相胶乳组合物可以任选地包含至多5重量%的水包油型乳化剂体系。反相胶乳组合物可以通过反相乳液聚合制备。

[0006] WO 02/057400涉及增稠的织物整理剂,该织物整理剂含有特定的聚合物增稠剂,该增稠剂通过聚合5-100mol%阳离子性乙烯基加成单体、0-95mol%丙烯酰胺和70-300ppm二官能乙烯基加成单体交联剂而得到。与包含类似产物但由使用5-45ppm交联剂的聚合反应得到的该类组合物相比,获得显著优点。尤其是该软化组合物中存在的香料的输送更有效地转移到待处理织物。

[0007] WO 2013/068394涉及一种包含至少一种阳离子聚合物和至少一种活化剂的增稠剂,其中活化剂与阳离子聚合物的比例 $>10:100$ [重量%/重量%]。该阳离子聚合物可以通过聚合至少一种水溶性烯属不饱和单体和至少一种烯属不饱和缔合单体而制备。WO 2013/068394进一步涉及一种制备该发明增稠剂的方法和包含至少一种增稠剂的含表面活性剂配制剂。WO2013/068394进一步提供了含表面活性剂配制剂例如作为柔软剂或作为液体洗涤组合物的用途,以及该增稠剂例如作为粘度改性剂的用途。

[0008] WO 2013/068387涉及一种可以通过一种其中在至少40°C的恒定温度下通过反相乳液聚合制备阳离子聚合物的方法制备的增稠剂。该反相乳液聚合中所用组分是至少一种包含至少一种阳离子单体的水溶性烯属不饱和单体和至少一种烯属不饱和缔合单体。WO

2013/068387进一步涉及一种制备本发明增稠剂的方法和包含至少一种增稠剂的含表面活性剂配制剂。WO 2013/068387进一步提供了含表面活性剂配制剂例如作为柔软剂或作为液体洗涤组合物的用途,以及该增稠剂例如作为粘度改性剂的用途。

[0009] WO 2013/174622涉及一种反相分散体,包含i)至少一种可以通过聚合a)至少一种阳离子单体和任选地,至少一种非离子单体(化合物A),b)任选地,至少一种交联剂(化合物B),c)任选地,至少一种链转移剂(化合物C)而得到的阳离子聚合物,ii)至少一种稳定剂,其中该稳定剂具有一个或多个具有大于30个碳原子的疏水性链,iii)至少一种非水载体。

[0010] 市场上对于新的和/或更廉价和/或更有效的家用和个人护理配制剂和/或含于其中的相应聚合物以及提供制备该类聚合物的新方法存在稳定需求。

[0011] 本发明所面临的问题在于提供一种制备新型阳离子聚合物的方法和/或含有至少一种该类阳离子聚合物的反相分散体。

[0012] 该目的由一种通过聚合如下单体得到阳离子聚合物的方法实现:

[0013] a)至少一种阳离子单体和任选地,至少一种非离子单体(单体组分a),

[0014] b)至少一种交联剂(单体组分b),

[0015] c)任选地,至少一种链转移剂(单体组分c),

[0016] 其中该阳离子聚合物具有包括至少一个平均沉降系数 ≤ 100 Sved的第一峰(P1)和至少一个平均沉降系数 ≥ 1000 Sved的第二峰(P2)的至少双峰分子量分布并且其中该聚合在两个连续的步骤I)和II)中进行,其中:

[0017] I)聚合单体组分a)和单体组分b),

[0018] II)在完全不存在或者存在 < 10 ppm单体组分b)(相对于聚合物的总量)下聚合单体组分a)以及任选地,单体组分c),

[0019] 其中步骤II)在步骤I)的聚合完成之后进行或者步骤I)在步骤II)的聚合完成之后进行。

[0020] 本发明方法的优点是在可以在单一方法中生产在其分子量上显著不同且额外具有至少双峰分子量分布的阳离子聚合物。优选仅需使用一个聚合容器,因为两个聚合步骤I)和II)连续进行。该优点在本发明方法在优选实施方案中作为乳液聚合,更优选作为反相乳液聚合的情况下变得更明显。这是由于本发明方法不产生凝结物或者仅产生相当少量的凝结物这一事实,因为这两个聚合步骤连续进行。

[0021] 该优点就如下那些实施方案而言变得甚至更明显,其中制备/使用含有通过本发明方法得到的该类阳离子聚合物的反相分散体或者该阳离子聚合物在反相分散体内制备。必须注意的是分散体总是剪切敏感的。由于其剪切敏感性,(反相)分散体倾向于容易形成凝结物。例如若必须由熟练技术人员根据现有技术的方法生产具有宽范围分子量的阳离子聚合物,则通常相互独立地生产就其分子量而言不同的单独聚合物组分,然后将其混合。然而,处理就其分子量而言不同的该类不同聚合物混合物由于在混合单独聚合物或反相分散体时形成相当大量的凝结物而相当困难,尤其是若相应聚合物含于反相分散体内的话。

[0022] 通过本发明方法得到的阳离子聚合物在它们例如用于反相分散体、增稠剂、助沉积剂和/或(含水)家用和个人护理配制剂中时具有有利的性能。阳离子聚合物有助于相应产品,如含有相应阳离子聚合物、相应反相分散体或相应助沉积剂的含水配制剂的稳定性和有效性改善。同样,本发明的阳离子聚合物可以成功地在液体洗衣配制剂中,尤其是在织

物柔软剂中用作助沉积剂,即改善软化或清新活性成分如季化化合物、聚硅氧烷或香料在纺织纤维上的沉积。

[0023] 通过本发明方法得到的阳离子聚合物的另一优点是它们含有具有更低分子量的聚合物组分(平均沉降系数 $\leq 100\text{Sved}$)和具有更高分子量的聚合物组分(平均沉降系数 $\geq 1000\text{Sved}$)二者。通过本发明方法得到的阳离子聚合物以显著量含有两种类型的所述聚合物组分。水溶性聚合物组分的量可以在非常宽的范围内变化,例如至少25重量%的相应聚合物组分是水溶性的,即具有相当低分子量的聚合物组分。那些水溶性聚合物组分根本没有交联或者仅以非常有限的量交联。相反,通过本发明方法得到的阳离子聚合物的具有相当高分子量的相应聚合物组分含有相当高的交联量。所述具有相当高分子量的聚合物组分在水中几乎或者完全不溶并且仅可在水中或多或少溶胀。此外,仅仅相当有限量的交联剂必须用于生产通过本发明方法得到的阳离子聚合物。

[0024] 当评价剪切稀释时,重要的是含有通过本发明方法得到的阳离子聚合物的反相分散体在加入含水配制剂如织物柔软剂中之后—在其中正发生从油包水到水包油体系的相转化—在其碱性状态下粘滞且稠密,而在搅拌时稀薄。改善的剪切稀释对于泵在含水织物柔软剂生产过程中的寿命和性能具有正面效果,对于消费者而言促进便利投料并且促进织物柔软剂的无残留使用,尤其是在具有自动投料装置的洗衣机中。含有通过本发明方法得到的阳离子聚合物的反相分散体改善相应配制剂的稳定性。此外,在含有本发明阳离子聚合物的含水配制剂中,在相转化之后有效防止额外加入的颗粒如泡囊、不同皂相、微胶囊、硅颗粒、铝薄片或其他颗粒的沉降或分层,不管它们是否在纳米、微米或毫米数量级内。此外,它们具有非常快速地实现任何所要求的再分散以及增稠效果的优点。

[0025] 其中存在于该反相分散体中的阳离子聚合物使用很少量交联剂制备的本发明方法的实施方案同样具有优点。

[0026] 由于该阳离子聚合物的相对大量的水溶性聚合物组分,降低了在洗涤操作过程中的再染污。因此,待洗涤制品甚至在重复的洗涤操作之后具有已经有效除去污垢颗粒的清洁纤维,从而使得泛灰最小化。仅观察到污垢颗粒/聚合物在已洗涤制品上非常轻微(若有的话)的附着或再分配,这随后可以在下一个洗涤循环中除去,避免了累积效应。此外,在该方法的该阶段中,有利的是与含有一个或多个具有大于30个碳原子的疏水性链的稳定剂一起使用该阳离子聚合物,以明显支持已分散固体颗粒的稳定化,尤其是通过使用那些具有更长亲水性B嵌段的稳定剂。

[0027] 通过本发明方法制备的阳离子聚合物或反相分散体的另一优点表现在含表面活性剂配制剂中,因为甚至在低增稠剂浓度(相对于该配制剂的总重量 < 1 重量%的反相分散体)下在这些配制剂中实现了高增稠性能和/或显著的剪切稀释。

[0028] 通过本发明方法制备的阳离子聚合物或反相分散体的另一优点表现在就流变性而言具有上述优点的织物柔软剂中。但是额外的优点是含水织物柔软剂配制剂的高储存稳定性,若它们含有本发明阳离子聚合物的话。此外,该类织物柔软剂的有效性由于本发明阳离子聚合物引起软化组分和香料在洗衣机中的最后处理步骤过程中在待洗衣物上的更定量沉积而高度改善。

[0029] 在本发明上下文中,术语“阳离子聚合物”是指相应阳离子聚合物的所有聚合物组分的整体。聚合物组分还可以称为单独的聚合物组分、单独的聚合物、聚合物分子或单独的

[0044] 特别优选的阳离子单体是[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵或三甲基-[2-(2-甲基丙-2-烯酰氧基)乙基]氯化铵。

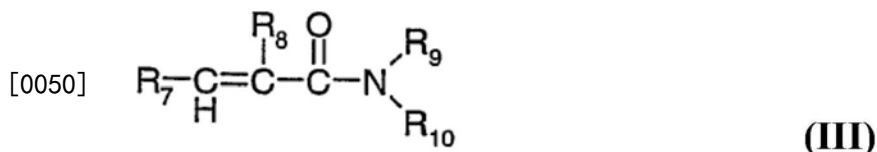
[0045] 在本发明的一个实施方案中,优选的是在式(II)的阳离子单体中,

[0046] i) R_1 和 R_2 各自为H,或

[0047] ii) R_1 为H且 R_2 为 CH_3 。

[0048] 单体组分a)可以任选包含至少一种非离子单体。除了下面所述含氮单体,例如式(III)化合物外,阴离子单体的酯也适合作为非离子单体。该类非离子单体优选为丙烯酸或甲基丙烯酸的甲基或乙基酯,如丙烯酸乙酯或丙烯酸甲酯。额外优选的是相应的二甲氨基取代酯如(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯。

[0049] 优选该阳离子聚合物中根据单体组分a)的非离子单体选自N-乙基吡咯烷酮、N-乙基咪唑或式(III)化合物:



[0051] 其中

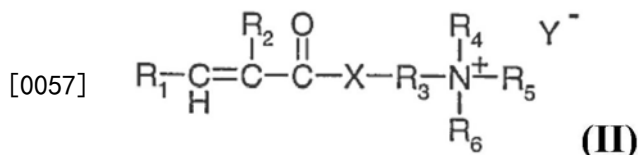
[0052] R_7 为H或 C_1-C_4 烷基,

[0053] R_8 为H或甲基,以及

[0054] R_9 和 R_{10} 各自独立地为H或 C_1-C_{30} 烷基。

[0055] 该非离子单体更优选为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺或二烷基氨基丙烯酰胺,最优选丙烯酰胺。当组分a)包含至少一种非离子单体时,它优选以0.5-70重量%的程度存在。

[0056] 在本发明的一个实施方案中,该阳离子聚合物中根据单体组分a)的阳离子单体选自式(II)化合物:



[0058] 其中

[0059] R_1 为H或 C_1-C_4 烷基,

[0060] R_2 为H或甲基,

[0061] R_3 为 C_1-C_4 亚烷基,

[0062] R_4 、 R_5 和 R_6 各自独立地为H或 C_1-C_{30} 烷基,

[0063] X为-O-或-NH-,以及

[0064] Y为Cl、Br、I、硫酸氢根或甲基硫酸根,

[0065] 并且其中该阳离子聚合物中的单体组分a)包含30-100重量%,优选60-100重量%至少一种阳离子单体和0.5-70重量%,优选0-40重量%至少一种非离子单体,

[0066] 优选该聚合作为乳液聚合进行,甚至更优选作为反相乳液聚合进行。

[0067] 在本发明的一个实施方案中,单体组分a)含有至少一种阳离子单体和至少一种非离子单体。

[0068] 在本发明的优选实施方案中,该阳离子聚合物中的单体组分a)包含30-99.5重

量%，优选60-90重量%至少一种阳离子单体和0.5-70重量%，优选10-40重量%至少一种非离子单体。

[0069] 在本发明的另一优选实施方案中，单体组分a) 包含100重量%的至少一种阳离子单体。

[0070] 所用单体组分b) 为至少一种交联剂。合适的交联剂对本领域熟练技术人员是已知的。

[0071] 优选该阳离子聚合物中的交联剂选自二乙烯基苯、四烯丙基氯化铵、丙烯酸烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯、甘醇或聚乙二醇的二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯、丁二烯、1,7-辛二烯、烯丙基丙烯酰胺或烯丙基甲基丙烯酰胺、二丙烯酸胺基乙酸、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、多元醇多烯丙基醚如多烯丙基蔗糖或季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、1,1,1-三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、其乙氧基化合物或其混合物。

[0072] 最优选交联剂选自N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、季戊四醇三丙烯酸酯或季戊四醇四丙烯酸酯。

[0073] 在本发明的一个实施方案中，该阳离子聚合物中的交联剂为三官能单体、四官能单体或其混合物。优选该实施方案的交联剂选自四烯丙基氯化铵；丙烯酸烯丙基酯；甲基丙烯酸烯丙基酯；和聚乙二醇的三-和四甲基丙烯酸酯；或多元醇多烯丙基醚如多烯丙基蔗糖或季戊四醇三烯丙基醚，二-三羟甲基丙烷四丙烯酸酯，季戊四醇四丙烯酸酯，季戊四醇四甲基丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯，乙氧基化的季戊四醇三丙烯酸酯，三乙醇胺三甲基丙烯酸酯，1,1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，乙氧基化的1,1,1-三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三(聚乙二醇醚)三丙烯酸酯，1,1,1-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，三(2-羟乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮三丙烯酸酯，三(2-羟乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮三甲基丙烯酸酯，二季戊四醇五丙烯酸酯，3-(3-{[二甲基(乙烯基)-甲硅烷基]氧基}-1,1,5,5-四甲基-1,5-二乙烯基-3-三硅氧烷基)丙基甲基丙烯酸酯，二季戊四醇六丙烯酸酯，1-(2-丙烯氧基)-2,2-双[(2-丙烯氧基)甲基]丁烷，三甲基丙烯酸1,3,5-三嗪-2,4,6-三基三2,1-乙二基酯，丙氧基化的甘油三丙烯酸酯，1,3,5-三丙烯酸酯六氢-1,3,5-三嗪，1,3-二甲基-1,1,3,3-四乙烯基二硅氧烷，季戊四醇四乙烯基醚，1,3-二甲基-1,1,3,3-四乙烯基二硅氧烷，(乙氧基)三乙烯基硅烷，(甲基)三乙烯基硅烷，1,1,3,5,5-五甲基-1,3,5-三乙烯基三硅氧烷，1,3,5-三甲基-1,3,5-三乙烯基环三硅氮烷，2,4,6-三甲基-2,4,6-三乙烯基环三硅氧烷，1,3,5-三甲基-1,3,5-三乙烯基三硅氧烷，三(2-丁酮肟)乙烯基硅烷，1,2,4-三乙烯基环己烷，三乙烯基膦，三乙烯基硅烷，甲基三烯丙基硅烷，季戊四醇三烯丙基醚，季戊四醇三烯丙基硅烷，苯基三烯丙基硅烷，三烯丙基胺，柠檬酸三烯丙基酯，磷酸三烯丙基酯，三烯丙基膦，亚磷酸三烯丙基酯，三烯丙基硅烷，1,3,5-三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮，偏苯三酸三烯丙基酯，三甲代烯丙基异氰脲酸酯，2,4,6-三(烯丙氧基)-1,3,5-三嗪，1,2-双(二烯丙基氨基)乙烷，四松浆油酸季戊四醇酯，1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷，1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氮烷，三[(2-丙烯酰氧基)乙基]磷酸酯，乙烯基硼酸酐吡啶，2,4,6-三乙烯基环三硼氧烷吡啶(2,4,6-trivinylcyclootriBOROXANEPYRIDINE)，四烯丙基硅烷，四烯丙氧基硅烷，1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氮烷。更优选该实施方案的交联剂选自烷基三甲基氯化铵，季戊四醇三丙烯酸

酯,季戊四醇四丙烯酸酯,四烯丙基氯化铵,1,1,1-三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯或其混合物。这些更优选化合物还可以被乙氧基化。

[0074] 在本发明中通常优选的是该交联剂含有不止两个反应性基团和/或相对于阳离子聚合物的总量以10-500ppm,优选30-490ppm,更优选50-400ppm,甚至更优选小于375ppm的量使用。

[0075] 在该阳离子聚合物通过聚合的制备中,至少一种链转移剂可以任选作为单体组分c)存在。合适的链转移剂对本领域熟练技术人员是已知的。优选该阳离子聚合物中的链转移剂选自硫醇、乳酸、甲酸、异丙醇或次磷酸盐。更优选该链转移剂为甲酸或次磷酸钠。此外优选在得到该阳离子聚合物的聚合中使用至少一种链转移剂。

[0076] 此外,在该阳离子聚合物通过聚合的制备中额外可能的是使用至少一种缩合单体作为单体组分d)。

[0077] 缩合单体本身对本领域熟练技术人员是已知的。合适的缩合单体例如描述于W0 2009/019225中。缩合单体也被描述为表面活性剂单体。

[0078] 优选该阳离子聚合物中根据单体组分d)的缩合单体选自式(I)化合物:

[0079] $R-O-(CH_2-CHR'-O)_n-CO-CR''=CH_2$ (I)

[0080] 其中

[0081] R为C₆-C₅₀烷基,优选C₈-C₃₀烷基,尤其是C₁₆-C₂₂烷基,

[0082] R'为H或C₁-C₄烷基,优选H,

[0083] R''为H或甲基,

[0084] n为0-100,优选3-50,尤其是25的整数。

[0085] 更优选所用单体组分d)为如下式(I)化合物,其中

[0086] R为C₁₆-C₂₂烷基,

[0087] R'为H,

[0088] R''为H或甲基,以及

[0089] n为25。

[0090] 式(I)化合物可以以溶液市购,例如以名称Plex 69540由Evonik **Röhm** GmbH市购。这些为脂肪醇乙氧基化物的甲基丙烯酸酯。合适的脂肪醇乙氧基化物例如为市购的 **Lutensol**[®] AT 25 (BASF SE,德国Ludwigshafen)。

[0091] 式(I)化合物中的R基团还可以作为具有不同链长度的基团的混合物存在,如C₁₆和C₁₈。其一个实例是C₁₆-C₁₈脂肪醇-(乙二醇)₂₅醚甲基丙烯酸酯,其中C₁₆和C₁₈脂肪醇基团(以不可忽略的量)二者作为混合物存在。相反,例如在(式(I))化合物山箭基-25甲基丙烯酸酯和鲸蜡基-25甲基丙烯酸酯中,特定的R基团不是作为混合物而是作为C₂₂或C₁₆链存在。其他链长度仅以杂质形式出现。这些式(I)化合物中的数字“25”表示变量n的大小。

[0092] 在本发明的一个优选实施方案中,得到阳离子聚合物的本发明方法通过聚合如上所定义的单体组分a)、b)、c)和任选地,d)而进行。

[0093] 在本发明的另一实施方案中,得到阳离子聚合物的本发明方法通过聚合如上所定义的单体组分a)、b)、c)和d)而进行。

[0094] 在本发明的所有实施方案内,得到阳离子聚合物的本发明方法可以通过额外聚合

不落入如上所定义的单体组分a)、b)、c)和d)的定义下的其他单体组分而进行。然而,优选在得到阳离子聚合物的本发明聚合方法中不使用不落入如上所定义的单体组分a)、b)、c)和d)的定义下的其他单体组分。

[0095] 该阳离子聚合物具有包括至少一个平均沉降系数 ≤ 100 Sved的第一峰(P1)和至少一个平均沉降系数 ≥ 1000 Sved的第二峰(P2)的至少双峰分子量分布。

[0096] 就本发明阳离子聚合物的至少双峰分子量分布(如上所定义)而言,优选的是第一峰(P1)分裂成至少两个峰(P1.1,P1.2,...P1.X)且所述峰(P1.1,P1.2,...P1.X)的重均总和具有 ≤ 50 Sved,更优选 ≤ 10 Sved,甚至更优选 ≤ 6 Sved,最优选 ≤ 4 Sved的沉降系数。

[0097] 或者,在第一峰(P1)不分裂成不止一个峰的情况下,第一峰(P1)具有 ≤ 50 Sved,更优选 ≤ 10 Sved,甚至更优选 ≤ 5 Sved,更优选 ≤ 6 Sved,最优选 ≤ 4 Sved的平均沉降系数。

[0098] 还优选第二峰(P2)具有 $\geq 10,000$ Sved,更优选 $14,000$ Sved,甚至更优选 $\geq 30,000$ Sved,最优选 $\geq 50,000$ Sved的平均沉降系数。类似于上面公开的与第一峰(P1)相关的情况,第二峰(P2)也可以分裂成至少两个峰(P2.1,P2.2,...P2.X)。

[0099] 此外,优选的是该阳离子聚合物具有至少三峰分子量分布,尤其是三峰或四峰分子量分布。

[0100] 甚至更优选如上所定义的阳离子聚合物,其中第一峰(P1)分裂成至少两个峰(P1.1,P1.2,...P.X),优选分裂成两个或三个峰(P1.1,P1.2,P1.3),其中

[0101] i) 优选更低分子量峰(P1.1)具有的重均最大峰值 $\leq 1,000,000$ g/mol,优选 $\leq 500,000$ g/mol,最优选 $\leq 100,000$ g/mol且更高分子量峰(P1.2)具有的重均最大峰值 $\geq 1,000,000$ g/mol,优选 $\geq 2,000,000$ g/mol,最优选 $\geq 5,000,000$ g/mol,和/或

[0102] ii) 优选更低分子量峰(P1.1)具有 ≤ 10 Sved,更优选 ≤ 5 Sved,最优选 ≤ 1.5 Sved的平均沉降系数且更高分子量峰(P1.2)具有 >10 Sved的平均沉降系数。

[0103] 该阳离子聚合物的水溶性聚合物组分可以改变。它相对于阳离子聚合物的总量可以为5-95重量%。该阳离子聚合物的溶解度通过本领域熟练技术人员已知的方法测定,例如通过将本发明反相分散体中存在的阳离子聚合物与限定量的水混合(例如参见EP-A 343 840或优选根据P.Schuck的上面所述沉降系数[单位Svedberg (sved)]的测定方法)。此外,优选该阳离子聚合物的水溶性聚合物组分相对于阳离子聚合物的总量为25-90重量%,更优选35-75重量%,最优选50-60重量%。

[0104] 优选该阳离子聚合物通过聚合如下单体而制备:

[0105] a) 相对于阳离子聚合物的总量为20-99.99重量%,优选95-99.95重量%的至少一种阳离子单体和任选地,至少一种非离子单体,

[0106] b) 相对于阳离子聚合物的总量为10-500ppm,优选30-490ppm,更优选50-400ppm,甚至更优选小于375ppm的至少一种交联剂,

[0107] c) 任选地,相对于阳离子聚合物的总量为0-3重量%,优选0.05-0.5重量%的至少一种链转移剂,

[0108] d) 任选地,相对于阳离子聚合物的总量为0-80重量%,优选0.05-5重量%,更优选0.1-1重量%的至少一种缔合单体。

[0109] 阳离子聚合物根据本发明方法的聚合在两个连续的步骤I)和II)中进行,其中:

[0110] I) 聚合单体组分a)和单体组分b),

[0111] II) 在完全不存在或者存在<10ppm单体组分b) (相对于聚合物的总量) 下聚合单体组分a) 以及任选地, 单体组分c),

[0112] 其中步骤II) 在步骤I) 的聚合完成之后进行或者步骤I) 在步骤II) 的聚合完成之后进行。

[0113] 步骤I) 和II) 的聚合本身为本领域熟练技术人员所知。上述步骤I) 和II) 可以通过任何为本领域熟练技术人员所知的方法进行。可以自由选择进行步骤I) 和II) 的顺序。甚至可以作为独立的批料将步骤I) 和II) 进行几次。然而, 优选首先进行步骤I) 并且在聚合完成之后进行步骤II)。

[0114] 优选根据本发明方法获得阳离子聚合物的聚合在考虑下列选项i) -v) 中的至少一个下进行, 其中

[0115] i) 步骤II) 在步骤I) 的聚合完成之后进行, 和/或

[0116] ii) 步骤II) 通过聚合单体组分a), 单体组分c) 和任选地, 单体组分d) 而进行, 和/或

[0117] iii) 在根据步骤II) 的聚合过程中完全不存在单体组分b), 和/或

[0118] iv) 步骤I) 通过聚合单体组分a), 10-10,000ppm, 优选100-2000ppm, 更优选500-1000ppm (相对于阳离子聚合物的总量) 的单体组分b) 和任选地, 单体组分c) 而进行, 和/或

[0119] v) 在步骤II) 中相对于阳离子聚合物的总量产生5-95重量%, 优选25-90重量%, 更优选35-75重量%, 甚至更优选50-60重量%的该阳离子聚合物的水溶性聚合物组分。

[0120] 单个步骤I) 和II) 的温度可以自由和相互独立地选择。然而, 优选的是:

[0121] i) 步骤I) 在比步骤II) 的温度更低的温度下引发, 和/或

[0122] ii) 步骤I) 在-5℃至40℃, 优选20-30℃的温度下进行, 更优选在步骤I) 的过程中保持温度恒定, 和/或

[0123] iii) 步骤II) 在70-120℃, 优选80-100℃的温度下进行, 更优选在步骤II) 的过程中保持温度恒定, 和/或

[0124] iv) 步骤I) 在-5℃至40℃, 优选15-25℃的温度下开始, 并且通过在绝热条件下的放热聚合加热。

[0125] 优选步骤I) 和II) 中的聚合通过乳液聚合, 优选通过反相乳液聚合进行。还优选的是如上所述的步骤I) 和II) 在相同聚合容器中进行。可以使用任何适合聚合且为熟练技术人员已知的容器, 如玻璃容器或反应器。

[0126] 还优选的是反相乳液聚合之后借助液体分散聚合物技术蒸馏。

[0127] 本领域技术人员一般理解为反相乳液聚合表示根据以下定义的聚合方法: 亲水性单体分散在疏水性油相中。聚合是直接通过加入引发剂在该亲水性单体颗粒中进行的。

[0128] 另外, 优选的是, 在反相乳液聚合之后且在加入活化剂(如下面更详细定义) 之前, 至少一部分的水和至少一部分的油相中的低沸点组分被蒸除, 尤其是通过LDP技术(液体分散聚合物技术)。LDP技术本身对本领域技术人员是已知的; 其例如描述于WO 2005/097834。

[0129] 下文中的信息, 除非另有说明, 可以适用于所有种类的乳液聚合(在考虑如上所定义的步骤I) 和/或步骤II) 下), 例如在水中的乳液聚合, 其然后构成连续相; 以及也尤其适用于反相乳液聚合, 其中疏水性油相构成连续相。

[0130] 合适的聚合引发剂用于聚合反应。氧化还原引发剂和/或可热活化的自由基聚合

引发剂是优选的。

[0131] 合适的可热活化的自由基引发剂或者氧化还原引发剂对的氧化组分尤其是过氧基和偶氮类型的那些。这些包括过氧化氢,过乙酸,氢过氧化叔丁基,过氧化二叔丁基,过氧化二苯甲酰,氢过氧化苯甲酰,过氧化2,4-二氯苯甲酰,2,5-二甲基-2,5-二(氢过氧基)己烷,过苯甲酸,过氧基新戊酸叔丁基酯,过乙酸叔丁基酯,过氧化二月桂酰,过氧化二辛酰,过氧化二硬脂酰,过氧化二苯甲酰,过氧基二碳酸二异丙基酯,过氧基二碳酸二癸基酯,过氧基二碳酸双二十烷基酯,过苯甲酸二叔丁基酯,偶氮二异丁腈,2,2'-偶氮二-2,4-二甲基戊腈,过硫酸铵,过硫酸钾,过硫酸钠,以及过磷酸钠。

[0132] 最优选的是过硫酸盐(过氧二硫酸盐),尤其是过硫酸钠。

[0133] 在乳液聚合的进行过程中,引发剂以足以引发聚合反应的量使用。引发剂的用量通常是约0.01-3重量%,基于所用单体的总重量。引发剂的用量优选是约0.05-2重量%,尤其是0.1-1重量%,基于所用单体的总重量。

[0134] 乳液聚合一般在0-100℃下进行。这可以作为间歇工艺或进料工艺的形式进行。在进料方法中,先加入至少一部分的聚合引发剂和任选地一部分单体并且加热到聚合温度,然后连续或分步骤地供应剩余的聚合混合物并且同时保持聚合,通常用数个单独的进料提供,其中一种或多种进料包含纯形式或乳化形式的单体。优选以单体乳液的形式提供单体。与单体供料平行地,可以计量加入其他聚合引发剂。

[0135] 在优选的实施方案中,先加入全部量的引发剂,即没有与单体进料平行的其他引发剂计量添加。

[0136] 在一个优选的实施方案中,因此先完全加入可热活化的自由基聚合引发剂,并加入单体混合物,优选以单体乳液的形式加入。在开始加入单体混合物之前,使得初始加料达到可热活化的自由基聚合引发剂的活化温度或更高的温度。活化温度被认为是至少一半引发剂在一小时之后分解时的温度。

[0137] 在另一个优选的制备方法中,阳离子聚合物是通过单体混合物在氧化还原引发剂体系的存在下聚合获得的。氧化还原引发剂体系包含至少一种氧化剂组分和至少一种还原剂组分,在这种情况下重金属离子优选另外作为催化剂存在于反应介质中,例如铈、锰或铁(II)的盐。

[0138] 合适的氧化剂组分例如是过氧化物和/或氢过氧化物,例如过氧化氢、氢过氧化叔丁基、枯烯氢过氧化物、蒎烷氢过氧化物、二异丙基苯基氢过氧化物、二环己基过碳酸酯、过氧化二苯甲酰、过氧化二月桂酰和过氧化二乙酰。优选的是过氧化氢和氢过氧化叔丁基。

[0139] 合适的还原剂组分例如是碱金属亚硫酸盐、碱金属连二亚硫酸盐、碱金属次硫酸盐、亚硫酸氢钠、Rongalit C(甲醛合次硫酸氢钠),单和二羟基丙酮,糖(例如葡萄糖或右旋糖),抗坏血酸以及它们的盐,丙酮亚硫酸氢盐加合物和/或羟基甲烷亚磺酸的碱金属盐。优选的是亚硫酸氢钠或焦亚硫酸钠。

[0140] 合适的还原剂组分或催化剂也是铁(II)盐,例如硫酸铁(II),锡(II)盐,例如氯化锡(II),钛(III)盐,例如硫酸钛(III)。

[0141] 氧化剂的用量是0.001-5.0重量%,优选0.005-1.0重量%,更优选0.01-0.5重量%,基于所用单体的总重量。还原剂的用量是0.001-2.0重量%,优选0.005-1.0重量%,更优选0.01-0.5重量%,基于所用单体的总重量。

[0142] 特别优选的氧化还原引发剂体系是过氧二硫酸钠/亚硫酸氢钠体系,例如0.001-5.0重量%的过氧二硫酸钠和0.001-2.0重量%的亚硫酸氢钠,尤其是0.005-1.0重量%的过氧二硫酸钠和0.005-1.0重量%的亚硫酸氢钠,更优选0.01-0.5重量%的过氧二硫酸钠和0.01-0.5重量%的亚硫酸氢钠。

[0143] 另一种特别优选的氧化还原引发剂体系是氢过氧化叔丁基/过氧化氢/抗坏血酸体系,例如0.001-5.0重量%的氢过氧化叔丁基、0.001-5.0重量%的过氧化氢和0.001-2.0重量%的抗坏血酸,尤其是0.005-1.0重量%的氢过氧化叔丁基、0.005-1.0重量%的过氧化氢和0.005-1.0重量%的抗坏血酸,更优选0.01-0.5重量%的氢过氧化叔丁基、0.01-0.5重量%的过氧化氢和0.01-0.5重量%的抗坏血酸。

[0144] 该阳离子聚合物优选通过首先分开制备水溶性组分的水相和油相由反相乳液聚合制备。然后将这两相相互混合而得到油包水分散体。该混合物通过加入氧化还原引发剂体系而聚合;任选地可以随后加入另一热引发剂或者若已经存在的话,将其热活化。

[0145] 水相例如包含链转移剂、交联剂、阳离子单体和任选地,不带电单体和/或缔合单体,以及任选地,其他组分。合适的其他组分(如下面更详细定义)例如为盐用络合剂如二亚乙基三胺五乙酸五钠,或者可以用于调节pH的化合物和/或稳定剂,如柠檬酸。

[0146] 该油相例如包含乳化剂、稳定剂、高沸点油、低沸点油和/或任选地,缔合单体。此外,该油相可以任选包含非离子单体。

[0147] 在本发明的优选实施方案中,在反相乳液聚合中将组分d)(至少一种烯属不饱和缔合单体)加入油相中。

[0148] 在反相乳液聚合中,温度可以保持恒定,或者可以升高。温度的升高可以连续或分阶段地进行。例如,温度可以在聚合期间按照0.2-10°C/分钟升高,优选1-3°C/分钟。温度的升高是通过引发剂的添加速率控制的。初始温度值可以是0-30°C,优选10-20°C。

[0149] 在本发明的另一个实施方案中,在反相乳液聚合中的温度是保持恒定的(冷方法);温度是0-30°C,优选10-20°C。在本发明的另一个实施方案中,温度是在较高的温度范围内保持恒定(热方法)。聚合中的温度是40-150°C,优选70-120°C。

[0150] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,在反相乳液聚合期间的温度是保持恒定的,所述温度是至少40°C,优选50-90°C。

[0151] 如果在本发明中,温度在聚合中,尤其是在反相乳液聚合中保持恒定,则这意味着温度是从聚合开始时保持在恒定值。在聚合过程中的 $\pm 5^{\circ}\text{C}$,优选 $\pm 2^{\circ}\text{C}$,尤其是 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的变化被认为是恒定温度(基于所需的恒定温度值计)。温度保持恒定直到聚合结束,这优选是超过90重量%的所用单体被转化之后,更优选超过95重量%,尤其优选全部(100重量%)被转化的情况。温度可以通过冷却除去反应产生的热量来保持恒定。聚合开始是一般添加聚合引发剂,优选添加氧化还原引发剂体系。一般而言,此体系先被加热到所需的温度,并且在搅拌的同时等待恒定的温度。随后,加入聚合引发剂,这导致聚合过程开始。在本发明的一个实施方案中,温度是保持恒定在所用缔合单体的熔点之上的值。

[0152] 甚至更优选的是,

[0153] i) 在步骤I)和II)二者中使用水相和油相,和/或

[0154] ii) 步骤I)中的水相含有至少一种阳离子单体、至少一种交联剂和任选地,至少一种非离子单体,和/或

[0155] iii) 步骤I) 和/或步骤II) 中的油相含有至少一种稳定剂、至少一种低沸点油、至少一种高沸点油和任选地, 至少一种缩合单体, 和/或

[0156] iv) 步骤II) 中的水相含有至少一种阳离子单体, 任选地, 至少一种非离子单体以及任选地, 至少一种链转移剂, 和/或

[0157] v) 在步骤II) 中将水相和油相的混合物完全加入聚合容器中 (分批反应) 并随后连续加入引发剂, 和/或

[0158] vi) 在步骤II) 中将所述水相和所述油相的混合物连续加入聚合容器中 (连续反应) 并在所述混合物之前将引发剂加入聚合容器中或者平行于所述混合物将引发剂连续加入聚合容器中。

[0159] 还优选在步骤II) 中相对于阳离子聚合物的总量产生 ≥ 5 重量%, 优选 $\geq 25\%$, 最优选 ≥ 50 重量%的该阳离子聚合物的水溶性聚合物组分。

[0160] 在本发明的优选实施方案中, 该阳离子聚合物通过聚合如下单体而得到:

[0161] a) 至少一种阳离子单体和任选地, 至少一种非离子单体 (单体组分a),

[0162] b) 至少一种交联剂 (单体组分b),

[0163] c) 任选地, 至少一种链转移剂 (单体组分c),

[0164] 其中该阳离子聚合物具有包括i) 至少一个平均沉降系数 ≤ 10 Sved的第一峰 (P1), 其中第一峰 (P1) 分裂成至少两个峰 (P1.1, P1.2, ... P.X), 以及ii) 至少一个平均沉降系数 $\geq 10,000$ Sved的第二峰 (P2) 的至少三峰分子量分布, 并且该阳离子聚合物的水溶性聚合物组分相对于阳离子聚合物的总量为25-90重量%,

[0165] 并且其中聚合在两个连续的步骤I) 和II) 中进行, 其中

[0166] I) 聚合单体组分a) 和单体组分b),

[0167] II) 在完全不存在或者存在 < 10 ppm单体组分b) (相对于聚合物的总量) 下聚合单体组分a) 以及任选地, 单体组分c),

[0168] 其中步骤II) 在步骤I) 的聚合完成之后进行且在步骤II) 中相对于阳离子聚合物的总量产生25-90重量%的该阳离子聚合物的水溶性聚合物组分。

[0169] 在该实施方案内更优选的是:

[0170] i) 单体组分a) 包含至少一种阳离子单体和至少一种非离子单体, 和/或

[0171] ii) 在根据步骤I) 的聚合过程中以30-490ppm, 更优选50-400ppm (相对于阳离子聚合物的总量) 的量使用单体组分b) 并且单体组分b) 在根据步骤II) 的聚合过程中完全不存在, 和/或

[0172] iii) 存在单体组分c), 和/或

[0173] iv) 更低分子量峰 (P1.1) 具有 ≤ 3 Sved, 更优选 ≤ 1.5 Sved的平均沉降系数且更高分子量峰 (P1.2) 具有 > 3 Sved的平均沉降系数。

[0174] 在该实施方案内甚至更优选的是:

[0175] i) 该阳离子单体为[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵或三甲基-[2-(2-甲基丙-2-烯酰氧基)乙基]氯化铵, 并且该一种非离子单体为丙烯酰胺, 和/或

[0176] ii) 单体组分b) 选自N,N'-亚甲基双丙烯酰胺、季戊四醇三丙烯酸酯或季戊四醇四丙烯酸酯, 和/或

[0177] iii) 单体组分c) 为甲酸或次磷酸钠。

[0178] 本发明进一步提供了一种方法(如上所定义),其中反相分散体包含至少一种如上所定义的阳离子聚合物。生产该反相分散体的方法也就该(反相)乳液聚合进行描述。

[0179] 该反相分散体可以进一步包含至少一种油(相),至少一种活化剂,至少一种稳定剂,任选地,至少一种络合剂和任选地,额外的添加剂。优选该反相分散体是油包水乳液。

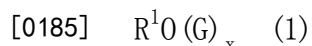
[0180] 活化剂,稳定剂如乳化剂,油如低沸点油和高沸点油和/或可以存在于本发明反相分散体内的任何其他组分本身对本领域熟练技术人员是已知的。这些化合物可以单独或者以混合物形式使用。

[0181] 活化剂本身原则上对本领域熟练技术人员是已知的。合适的活化剂优选为表面活性剂,例如阴离子、非离子、阳离子和/或两性表面活性剂,这些例如公开于W0 2009/019225中。优选使用阴离子和/或非离子表面活性剂。

[0182] 所用非离子表面活性剂优选为脂肪醇烷氧基化物。脂肪醇烷氧基化物也称为聚亚烷基二醇醚。优选的脂肪醇烷氧基化物为烷氧基化,有利地乙氧基化的,尤其是优选具有8-18个碳原子以及平均1-12摩尔氧化乙烯(E0)每摩尔醇的伯醇,其中醇基团可以为线性或支化的,优选2-甲基-支化的,或者可包含为混合物的线性和甲基支化基团,如通常存在于羰基合成醇中的。然而,尤其优选具有线性基团和平均2-8E0每摩尔醇的醇乙氧基化物,所述线性基团由具有12-18个碳原子的自然或技术来源的醇形成,例如由椰油醇、棕榈醇、牛脂醇或油醇一或作为可衍生自例如蓖麻油的混合物一形成。优选的乙氧基化醇包括例如具有3E0、4E0或7E0的C₁₂-C₁₄醇,具有7E0的C₉-C₁₁醇,具有3E0、5E0、7E0或8E0的C₁₃-C₁₅醇,具有3E0、5E0或7E0的C₁₂-C₁₈醇,及其混合物,例如具有3E0的C₁₂-C₁₄醇和具有7E0的C₁₂-C₁₈醇的混合物。报告的乙氧基化度为统计平均值,其对具体产物而言可以为整数或分数。优选的醇乙氧基化物具有窄同系物分布(窄范围乙氧基化物,NRE)。除这些非离子表面活性剂外,还可使用具有大于12E0的脂肪醇。其实例为具有14E0、25E0、30E0或40E0的牛脂醇。也可使用分子中包含E0和PO基团一起的非离子表面活性剂。在本文中,可使用具有E0-PO结构单元或PO-E0结构单元的嵌段共聚物,还有E0-PO-E0共聚物或PO-E0-PO共聚物。应当理解也可使用混合烷氧基化非离子表面活性剂,其中E0和PO单元不以嵌段,而是以无规分布存在。这类产物可通过氧化乙烯和氧化丙烯同时作用于脂肪醇上而得到。

[0183] 另外,所用其他非离子表面活性剂还可以为烷基糖苷或烷基多糖苷。本领域技术人员通常应当理解烷基糖苷或烷基多糖苷意指由至少一个烷基链段和至少一个糖或多糖链段组成的化合物。烷基链段优选衍生自具有12-22的碳原子数的脂肪醇,且糖部分优选衍生自葡萄糖、蔗糖或脱水山梨糖醇。

[0184] 例如,可使用通式(1)的烷基糖苷:

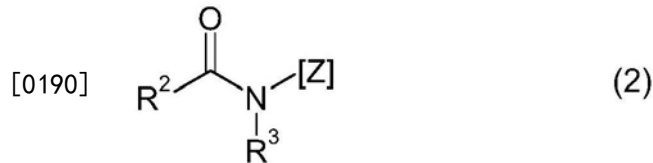


[0186] 其中R¹为具有8-22,优选12-18个碳原子的伯直链或甲基-支化,尤其是2-甲基支化脂族基团,且G为具有5或6个碳原子的糖苷单元,优选葡萄糖。描述单糖苷和低聚糖苷的分布的低聚度x为1-10的任何数;x优选为1.2-1.4。

[0187] 作为唯一非离子表面活性剂或与其他非离子表面活性剂组合使用的优选使用的另一类非离子表面活性剂为优选烷基链中具有1-4个碳原子的烷氧基化,优选乙氧基化或乙氧基化和丙氧基化脂肪酸酯,尤其是脂肪酸烷基酯,如例如日本专利申请JP 58/217598所述,或者其优选通过国际专利申请W0-A-90/13533所述方法制备。

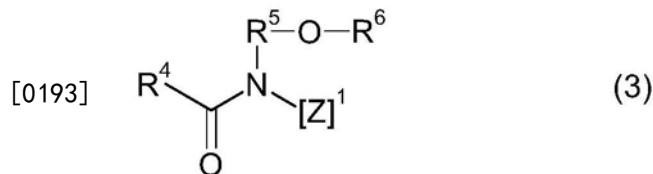
[0188] 氧化胺型,例如N-椰油烷基-N,N-二甲基氧化胺和N-牛脂烷基-N,N-二羟基乙基氧化胺,和脂肪酸链烷醇酰胺型非离子表面活性剂也可以是合适的。这些非离子表面活性剂的量优选不大于乙氧基化脂肪醇,尤其是不大于其一半。

[0189] 其他合适的表面活性剂为式(2)的多羟基脂肪酸酰胺:



[0191] 其中R²C(=O)为具有6-22个碳原子的脂族酰基,R³为氢、具有1-4个碳原子的烷基或羟基烷基,且[Z]为具有3-10个碳原子和3-10个羟基的线性或支化多羟基烷基。多羟基脂肪酸酰胺是已知的物质,其可通过将还原糖用氨、烷基胺或链烷醇胺还原胺化,随后用脂肪酸、脂肪酸烷基酯或脂肪酸氯化物酰化而得到。

[0192] 多羟基脂肪酸酰胺组还包括式(3)化合物:



[0194] 其中R⁴为具有7-12个碳原子的线性或支化烷基或链烯基,R⁵为具有2-8个碳原子的线性、支化或环状链烯基或包含6-8个碳原子的亚芳基,且R⁶为具有1-8个碳原子的线性、支化或环状烷基或芳基或氧基烷基,优选C₁-C₄烷基或苯基,且[Z]¹为其烷基链被至少两个羟基取代的线性多羟基烷基,或者该基团的烷氧基化,优选乙氧基化或丙氧基化衍生物。[Z]¹优选通过将糖,例如葡萄糖、果糖、麦芽糖、乳糖、半乳糖、甘露糖或木糖还原胺化而得到。然后可将N-烷氧基或N-芳氧基取代化合物例如根据W0-A-95/07331通过与脂肪酸甲酯在醇盐作为催化剂的存在下反应而转化成所需多羟基脂肪酸酰胺。

[0195] 所用阴离子表面活性剂例如为磺酸盐和硫酸盐类的那些。有用的磺酸盐类表面活性剂包括烷基苯磺酸盐,优选C₉-C₁₃烷基苯磺酸盐,烯烴磺酸盐,即链烯烴-和羟基链烴磺酸盐的混合物,和二磺酸盐,例如如通过用气体三氧化硫磺化,随后将磺化产物碱性或酸性水解而由具有末端或内部双键的C₁₂-C₁₈单烯烴得到。合适的还有链烴烴磺酸盐,优选仲烴烴磺酸盐,其例如通过氯磺化或磺化氧化,随后水解或中和而由C₁₂-C₁₈链烴烴得到。合适的还有α-磺脂肪酸的酯(磺酸酯),例如氢化椰油脂肪酸、棕榈仁脂肪酸或牛脂脂肪酸的α-磺化甲酯。

[0196] 其他合适的阴离子表面活性剂为磺化脂肪酸甘油酯。脂肪酸甘油酯应当理解意指如在通过将单甘油用1-3摩尔脂肪酸酯化而制备中或者在甘油三酯与0.3-2摩尔甘油酯交换中所得到的单酯、二酯和三酯及其混合物。优选的磺化脂肪酸甘油酯为具有6-22个碳原子的饱和脂肪酸如己酸、辛酸、癸酸、肉豆蔻酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸或山萹酸的磺化产物。

[0197] 其他合适的阴离子表面活性剂为脂肪醇硫酸盐,例如烷基(链烯基)硫酸盐。优选的烷基(链烯基)硫酸盐为C₁₂-C₁₈脂肪醇如椰油脂肪醇、牛脂脂肪醇、月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇或硬脂醇,或C₁₀-C₂₀羰基合成醇的硫酸单酯和具有这些链长的仲醇的那些单酯的碱金

属,尤其是钠盐。还优选具有所述链长的烷基(链烯基)硫酸盐,其包含基于石油化学产生的合成直链烷基,其具有基于脂肪化学原料的等效化合物的类似降解行为。为了洗涤技术,优选 C_{12} - C_{16} 烷基硫酸盐和 C_{12} - C_{15} 烷基硫酸盐,以及 C_{14} - C_{15} 烷基硫酸盐。合适的阴离子表面活性剂还有2,3-烷基硫酸盐,其例如根据美国专利3,234,258或5,075,041制备并可作为商品以 **DAN**[®] 名由Shell Oil Company得到。

[0198] 合适的还有用1-6摩尔氧化乙烯乙氧基化的直链或支化 C_7 - C_{21} 醇的硫酸单酯,例如具有平均3.5摩尔氧化乙烯(E0)的2-甲基支化 C_9 - C_{11} 醇或具有1-4EO的 C_{12} - C_{18} 脂肪醇。

[0199] 其他合适的阴离子表面活性剂还有烷基磺基琥珀酸的盐,其也称为磺基琥珀酸盐或磺基琥珀酸酯,且为磺基琥珀酸与醇,优选脂肪醇,尤其是乙氧基化脂肪醇的单酯和/或二酯。优选的磺基琥珀酸酯包含 C_8 - C_{18} 脂肪醇基团或其混合物。尤其优选的磺基琥珀酸酯包含衍生自乙氧基化脂肪醇的脂肪醇基团。又特别优选其脂肪醇基团衍生自具有窄同系物分布的乙氧基化脂肪醇的磺基琥珀酸酯。同样还可使用烷基(链烯基)链中优选具有8-18个碳原子的烷基(链烯基)琥珀酸或其盐。

[0200] 其他合适的阴离子表面活性剂为烷基羧酸盐,例如饱和或不饱和脂肪酸的钠盐,其中烷基羧酸盐的烷基优选为线性的。

[0201] 在本发明上下文中,活化剂优选选自脂肪醇烷氧基化物、烷基糖苷、烷基羧酸盐、烷基苯磺酸盐、仲烷烃磺酸盐和脂肪醇硫酸盐,更优选选自脂肪醇烷氧基化物。优选的脂肪醇烷氧基化物的一个实例为 C_6 - C_{17} (仲)-聚(3-6)乙氧基化物。

[0202] 在本发明上下文中还优选使用具有(相对)高HLB(亲水亲油平衡)值的活化剂。活化剂优选具有7-18,更优选8-15,尤其优选9-13的HLB值。

[0203] 具有高HLB值的活化剂优选为i)由具有12-18个碳原子的仲醇或醇混合物和氧化乙烯或氧化丙烯形成的脂肪醇烷氧基化物,和ii)由蔗糖和 C_8 - C_{22} 脂肪醇形成的烷基糖苷。这类活化剂的实例为由Croda GmbH,Herrenpfad-Süd 33,41334Nettetal,德国市购的Synperonic 87K;都来自Croda的Croduret 40或其他乙氧基化氢化蓖麻油(蓖麻油)如Etocas 40或Crodesta F110。

[0204] 在本发明另一实施方案中,优选使用至少两种活化剂的混合物,其中至少一种活化剂具有高HLB值,且至少一种活化剂具有低HLB值。具有高HLB值的活化剂优选具有>12至20的HLB值,且具有低HLB值的活化剂优选具有1-12的HLB值。在该实施方案中,具有高HLB值的活化剂和具有低HLB值的活化剂可以以本领域技术人员已知的任何所需比存在。优选在混合物中,使用20-50重量%具有高HLB值的活化剂和50-80重量%具有低HLB值的活化剂。还优选调整具有高HLB值的活化剂与具有低HLB值的活化剂的这一比使得总HLB值为7-18,更优选8-15,尤其优选9-13。

[0205] 在至少两种活化剂的这些混合物中,所用具有高HLB值的活化剂优选为基于蔗糖或脱水山梨糖醇和 C_8 - C_{22} 脂肪醇的烷基糖苷或聚烷基糖苷或聚烷基低聚氧乙烯糖苷,例如聚乙二醇脱水山梨糖醇硬脂酸酯或聚氧乙烯脱水山梨糖醇单硬脂酸酯。这类活化剂的实例为市售的Crillet 1、Crillet 3或Crodesta F160,其都可由Croda得到。所用具有低HLB值的活化剂优选为由蔗糖或脱水山梨糖醇和 C_8 - C_{22} 脂肪醇或脂肪酸形成的烷基糖苷,例如脱水山梨糖醇月桂酸酯或脱水山梨糖醇硬脂酸酯。这类活化剂的实例为由Croda市购的Crill 1、Crill 3或Crodesta F10。

[0206] 根据本发明,活化剂与阳离子聚合物的比优选为>10:100[重量%/重量%],优选10.5-50:100[重量%/重量%],更优选11.5-20:100[重量%/重量%]。

[0207] 合适的稳定剂优选为乳化剂如聚合物乳化剂。典型的乳化剂为阴离子乳化剂,例如月桂基硫酸钠、十三烷基醚硫酸钠、二辛基磺基琥珀酸钠盐和烷基芳基聚醚磺酸的钠盐;和非离子乳化剂,例如烷基芳基聚醚醇和氧化乙烯-氧化丙烯共聚物。脱水山梨糖醇三油酸酯也适用作乳化剂。

[0208] 优选的乳化剂具有以下通式:

[0209] $R-O-(CH_2-CHR'-O)_n-X$

[0210] 其中R为C₆-C₃₀烷基,

[0211] R'为氢或甲基,

[0212] X为氢或SO₃M,

[0213] M为氢或一种碱金属,且

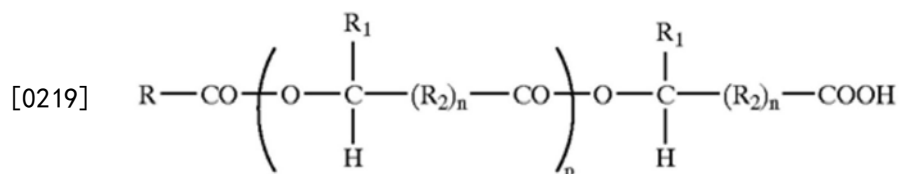
[0214] n为2-100的整数。

[0215] 其他合适的稳定剂描述于例如EP-A 172 025或EP-A 172 724中。优选的稳定剂为硬脂醇甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸的共聚物。

[0216] 根据本发明进一步优选使用具有大于30个碳原子,优选大于50个碳原子,含有疏水性链。使用该乳化剂作为稳定剂导致对于分散在疏水性连续相中的亲水性聚合物颗粒的稳定效果急剧提高。对于该目的通常要求所有乳化剂或聚合物稳定剂在其疏水性链中含有大于30个碳原子,优选大于50个碳原子。任选地,该疏水性链可以在每6个,优选10或更多个碳原子之后被其他原子如氧、氮、硫、磷或基团如碳酸酯、异氰酸酯、脲、酯或其他以它们基本不干扰该链的疏水特征,从而得到如下所述的低HLB值的量间隔。嵌段、接枝或梳状结构优选基于多羟基硬脂酸。在嵌段结构中优选AB-或尤其是ABA-嵌段。在ABA嵌段结构中,A嵌段优选基于多羟基硬脂酸且B嵌段基于聚氧化烯。

[0217] 这些本发明稳定剂的优选浓度相对于该阳离子聚合物的总重量为0.1-10%,优选1-5重量%。

[0218] 聚合物乳化剂更优选为具有通式A-COO-B-OOC-A的嵌段共聚物,其中B为水溶性聚亚烷基二醇的二价残基且A为油溶性复合单羧酸的残基。该类聚合物乳化剂及其制备已经公开于GB 2002400和W09607689中,其内容在此引作参考。GB 2002400中所述乳化剂是其中A具有至少500的分子量且为油溶性复合单羧酸,即脂肪酸的残基的乳化剂。这些复合单羧酸可以由如下通式表示:



[0220] 其中

[0221] R为氢或一价烃基或取代烃基;

[0222] R₁为氢或一价C₁-C₂₄烃基;

[0223] R₂为二价C₁-C₂₄烃基;

[0224] n为0或1;

[0225] p为0-200的整数。

[0226] 式1中的括号之间的单元可以完全相同或者它们可以就 R_1 、 R_2 和n而言不同。数量p对于该复合酸的所有分子通常不具有相同的唯一值,而是统计地分布在落入所述范围内的平均值周围,正如在聚合物材料中常见的那样。聚合物组分B具有至少500的分子量和为具

有通式
$$\text{H}-\left(\text{O}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{R}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\right)_q-\text{O}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{R}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$$
 的水溶性聚亚烷基二醇的二价残基,其中 R_3 为氢或 C_1-

C_3 烷基;q为10-500的整数。

[0227] 本发明所用的最优选乳化剂例如为PEG 30二-聚羟基硬脂酸酯。本发明使用的另一类似乳化剂是聚乙二醇和聚羟基硬脂酸的摩尔重量为约5000的嵌段共聚物(A-B-A)。

[0228] 此外,使用这些ABA类型嵌段共聚物得到在储存过程中具有优异稳定性的油包水乳液,因此改善了所述乳液的储存期限。所得油包水乳液在低温下,尤其是在25℃下稳定且为流体。

[0229] 合适的高沸点油例如为硬脂酸2-乙基己基酯和氢化重质石脑油,而合适的低沸点油例如为脱芳构化脂族烃或低粘度矿物油。

[0230] 在本发明的优选实施方案中,该反相分散体包含至少一种稳定剂,其中该稳定剂具有一个或多个具有大于30个碳原子,优选大于50个碳原子的疏水性链,更优选该稳定剂具有基于聚羟基硬脂酸的ABA嵌段结构作为A嵌段和聚氧化烯作为B嵌段。

[0231] 本发明进一步涉及一种获得包含至少一种如上所定义的阳离子聚合物或至少一种如上所定义的反相分散体的增稠剂或助沉积剂的方法。

[0232] 本发明下面通过实施例说明。

实施例

[0233] 在实施例中使用下列缩写:

[0234] 单体

[0235] ACM 丙烯酰胺

[0236] 丙烯酸2-三甲基铵乙基酯氯化物或2-(丙烯酰氧基)乙基]三

[0237] DMA3*MeCl 甲基氯化铵

[0238] DMAEMA*MeCl 甲基丙烯酸2-三甲基铵乙基酯氯化物

[0239] BEM 山萘基-25甲基丙烯酸酯

[0240] MBA 亚甲基双丙烯酰胺(交联剂)

[0241] TAAC 四烯丙基氯化铵(交联剂)

[0242] PETIA 季戊四醇三/四丙烯酸酯(交联剂)

[0243] TMPTA EOx 三羟甲基丙烷三(聚乙二醇醚)三丙烯酸酯(TMPTA EOx)(交联剂)

[0244] NaHP 次磷酸钠(链转移剂)

[0245] C16EO25MAc $C_{16}-C_{18}$ 脂肪醇-(乙二醇)₂₅醚甲基丙烯酸酯

[0246] 其他

[0247] Dehymuls LE PEG 30二-聚羟基硬脂酸酯

[0248] Wako V 59 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)

[0249] pphm 每100份单体的份数[对应于 $(10^4) \times$ (相对于聚合物总量的ppm)]

[0250] 通用测试方法

[0251] 除非另有说明,以下的通用测试方法用于以下实施例中:

[0252] 测定在含水介质中的粘度

[0253] 参见根据DIN 51550、DIN 53018、DIN 53019的方法,使用布鲁克菲尔德DVII型粘度计,除非在下表中的另有说明,都是在10或16转/分钟的速度下用特定的锭子编号2、3或6测量粘度,以mPas报道。

[0254] 测定在25°C下1重量%的产物水溶液(约50重量%活性聚合物)的粘度—使用配备有3号锭子的布鲁克菲尔德DVII型粘度计在10rpm下测量布氏粘度。测试是在去离子水中在25°C下进行的。初始粘度定义为在制得样品的35分钟内测量的布氏粘度。

[0255] 测定在25°C下包含0.4重量%产物(约50重量%活性聚合物)和100ppm氯化钙的水溶液的粘度—使用配备有2号锭子的布鲁克菲尔德DVII型粘度计在60rpm下测量布氏粘度。测试是在100ppm氯化钙在去离子水中的溶液在25°C下进行的。初始粘度定义为在制得样品的2小时内测量的布氏粘度。

[0256] 评价相和布氏粘度稳定性

[0257] 使用配备有LV2号锭子的布鲁克菲尔德DV-E型粘度计在60rpm下测量布氏粘度。该测试是根据仪器的说明进行的。初始粘度定义为在制得样品的24小时内测量的布氏粘度。将样品储存在带有螺帽盖的玻璃罐中,并在保持为35°C的恒定室温下不受干扰地老化。物理稳定性是通过目测在不受干扰的玻璃罐中的产物评价的。当在罐底部没有观察到清晰的层,则认为产物是稳定的。当在罐底部观察到清晰的层,则认为产物是不稳定的。在手动倾斜罐子以均化样品之后,测量老化样品的布氏粘度。

[0258] 测定粘度斜率

[0259] 通过将约0.1ppm盐酸加入去离子水中以重量法制备酸化水。制备一系列的聚合物水溶液,在对数上是在0.01-1聚合物重量百分比的聚合物在所述酸化水中的范围内。通过将聚合物和溶剂用SpeedMixer DAC 150FVZ-K(由南卡罗来纳州兰德拉姆的FlackTek Inc.制造)在2500RPM下在Max 60杯或Max 100杯中混合到目标聚合物重量百分比的聚合物水溶液中1分钟,从而以重量法制备每种聚合物溶剂溶液。作为每种聚合物溶剂溶液的剪切速率的函数,粘度是在40个不同的剪切速率下使用带有DSR 301测量头并且具有同心圆柱体形状的Anton Paar流变仪测量的。对于每次测量的时间偏差是在对数上在180-10秒范围内,并且对于测量的剪切速率范围是0.001-500 1/s(从低剪切速率到高剪切速率进行测量)。

[0260] 在0.01 1/s剪切速率下的0.2Pas和更高的粘度随着聚合物溶剂水溶液的聚合物重量百分比的变化是使用公式 $Y = bX^a$ 拟合的,其中X是在溶剂聚合物溶液中的聚合物浓度,Y是聚合物溶剂溶液的粘度,b是当X外推到1重量%时的外推聚合物溶剂溶液粘度,指数a是聚合物浓度粘度标度,在这里定义为粘度斜率,在聚合物浓度范围内,其中指数a是最大值。

[0261] 在织物柔软剂的标准配制剂中使用本发明聚合物

[0262] W3:制备甲基三(羟基乙基)铵二牛油脂肪酸酯甲基硫酸酯,部分氢化的,织物柔软剂(活性含量是5.5%)

[0263] 织物柔软剂配制剂具有2.7的pH,并且包含5.5重量%的甲基三(羟基乙基)铵二牛油脂肪酸酯甲基硫酸酯(部分氢化的)和94.5重量%的软化水。

[0264] 向织物柔软剂配制剂W3中加入1重量%的分散体(约50重量%活性聚合物)。

[0265] 在室温下将增稠剂逐步加入特定的织物柔软剂配制剂中,并且搅拌直到配制剂被均化。

[0266] 在制备之后2小时使用布鲁克菲尔德DV II型粘度计在10转/分钟的速度下用特定的锭子编号6测量布氏粘度(以mPas报道)。结果列在表2中。

[0267] 使用分析超速离心(AUC)测定聚合物的可溶性和不溶性部分

[0268] 样品制备:将样品用蒸馏水稀释至2g/l聚合物并用磁力搅拌器搅拌过夜。然后使用0.2M通过HCl调节至pH 4的NaNO₃溶液将该溶液稀释至1g/l。所得溶液(1g/l聚合物,0.1M NaNO₃,pH 4)通过搅拌平衡2小时。使用具有干涉光学检测系统(波长675nm)的Beckman Optima XL-I(Beckman Instruments,Palo Alto,USA)记录沉降速度试验。离心速度在1000-45,000rpm之间变化。

[0269] 定义为各级分的中值的沉降系数—也称为“平均沉降系数”和一种沉降级分的浓度使用溶剂的密度和粘度以及聚合物的比折射率增量利用标准分析软件(SEDfit)测定。沉降系数的单位为Sved(1Sved=10⁻¹³秒)。测定水溶性聚合物和交联的水溶胀性聚合物的重量分数和沉降系数的标准偏差分别为3%,10%和至多30%。可溶性聚合物的重量分数基于该AUC值。

[0270] 使用分析场流分级(FFF)测定聚合物的可溶性部分的分子量

[0271] 样品制备:将样品用蒸馏水稀释至2g/l聚合物并用磁力搅拌器搅拌过夜。然后使用0.2M通过HCl调节至pH 4的NaNO₃溶液将该溶液稀释至1g/l。所得溶液(1g/l聚合物,0.1M NaNO₃,pH 4)通过搅拌平衡2小时。为了除去凝胶颗粒和油,将该样品在10000rpm下离心20小时。取出清澈的中间相用场流分级分析。

[0272] FFF设备和测量参数:装有激光光散射检测器Heleos 2和浓度(折射率)检测器R.I.Optilab T-Rex.的Eclipse AF4(Wyatt),具有隔板W 350μm的长分离通道,注入流:0.15ml/min,焦距时间:3min,膜:截留分子量为10kD的Millipore再生纤维素。使用0.14ml/g的dn/dc值评价光散射数据(Zimm模型)。在样品仍含有痕量微凝胶的情况下,该信号不包括到评价范围中。

[0273] 织物和测试布样的制备方法

[0274] 织物是在NA Top载荷洗涤条件下使用Kenmore FS 600和/或80系列洗衣机评价的。洗衣机设定为:32°C/15°C洗涤/漂洗温度,6gpg硬度,正常循环,和中等载荷(64升)。织物捆包含2.5千克的由100%棉制成的干净织物。测试布样包括在此织物捆中,并且包含100%棉Euro Touch毛圈布毛巾(购自Standard Textile,Inc.,Cincinnati,OH)。在测试之前,根据织物制备-剥离(strip)和脱浆程序将织物捆剥离。不含Tide的液体洗涤剂(1x建议剂量)在机器至少装填一半之后在水表面下加入。一旦水停止流动和洗衣机开始搅拌,就加入干净的织物捆。当机器几乎被漂洗水填满时,并且在开始搅拌之前,缓慢加入织物护理测试组合物(1x剂量),确保没有织物护理测试组合物与测试布样或织物捆直接接触。当洗涤/漂洗循环完成时,将每个湿的织物捆转移到相应的干燥器中。所用的干燥器是Maytag商品系列(或同等)干燥器,其中计时器设定为对于棉/高热/计时干燥设置的55分钟。该方法重复总共3个完整的洗涤-干燥循环。在第三次干燥循环之后且一旦干燥器停止,就从每个织物捆取出12条毛圈布毛巾以进行活性物质沉积分析。然后将织物在恒定温度/相对湿度(21

℃,50%相对湿度)控制的评价室中放置12-24小时,然后评价其柔软度和/或活性物质沉积。

[0275] 织物制备-剥离和脱浆程序包括洗涤包含100%棉Euro Touch毛圈布毛巾的测试布样的干净织物捆(2.5Kg的织物,含100%棉)达到5个连续洗涤循环和随后的干燥循环。AATCC(American Association of Textile Chemists and Colorists)高效(HE)液体洗涤剂用于剥离/脱浆测试布样织物和干净的织物捆(1x建议剂量/洗涤循环)。洗涤条件如下:Kenmore FS600和/或80系列洗衣机(或同等),设置为:48℃/48℃洗涤/漂洗温度,水硬度等于0gpg,正常洗涤循环,以及中等载荷(64升)。干燥器计时器设定为对于棉/高热/计时干燥设置的55分钟。

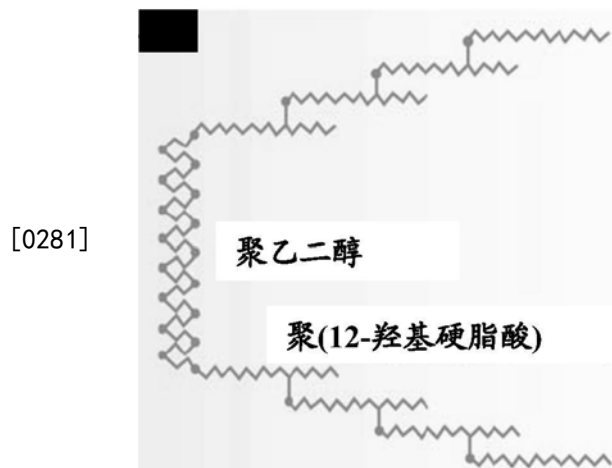
[0276] 聚硅氧烷测量方法

[0277] 从约0.5克的织物(预先根据测试布样处理程序进行处理)用12ml的50:50的甲苯:甲基异丁基酮或15:85的乙醇:甲基异丁基酮在20毫升闪烁管(scintillation vial)中提取聚硅氧烷。闪烁管在脉冲涡流机上搅拌30分钟。在提取物中的聚硅氧烷使用电感耦合等离子体光学发光光谱(ICP-OES)进行定量。已知聚硅氧烷浓度的ICP校准标准物是用与测试产物相同或在结构上相当类型的聚硅氧烷原料制备的。此方法的操作范围是8-2300μg聚硅氧烷/克织物。大于2300μg聚硅氧烷/克织物的浓度可以通过随后的稀释评价。聚硅氧烷的沉积效率指数是通过作为百分比计算的经由上述测量技术回收多少聚硅氧烷,以及经由配制实施例输送多少聚硅氧烷测定。分析是用毛圈布毛巾(EuroSoft毛巾,来自Standard Textile,Inc,Cincinnati,OH)进行的,其已经根据本文所述洗涤程序进行处理。

[0278] 用于实施例中的稳定剂

[0279] 稳定剂A(非离子嵌段共聚物):CAS编号为144470-58-6的二聚羟基硬脂酸聚甘油酯。

[0280] 稳定剂B是非离子ABA嵌段共聚物,其分子量是约5000g/mol,并且亲水亲油平衡值(HLB)是5-6,其中A嵌段基于聚羟基硬脂酸,B嵌段基于聚氧化烯。

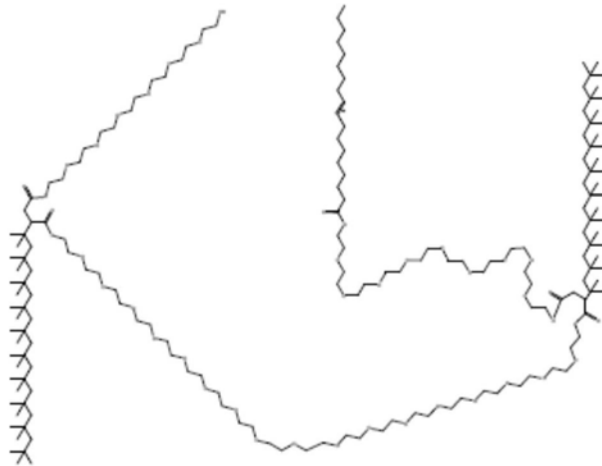


[0282] 稳定剂C(非离子嵌段共聚物,Dehymuls LE):CAS编号为70142-34-6的PEG-30-二聚羟基硬脂酸酯。

[0283] 稳定剂D(非离子嵌段共聚物):醇酸树脂(Alcyd)聚乙二醇聚异丁烯稳定表面活性剂,HLB=5-7

油溶性基团：聚异丁烯
锚固基团：聚乙二醇

[0284]



[0285] 对比例1 (CE1)

[0286] 阳离子聚合物的合成

[0287] 水溶性组分的水相通过将下列组分混合在一起而制备：

[0288] 1.23g (0.5pphm) 柠檬酸-1水合物，

[0289] 0.7g (0.29pphm) 二亚乙基三胺五乙酸五钠水溶液，

[0290] 43.78g (17.85pphm) 水，

[0291] 29.56g (0.12pphm) 亚甲基双丙烯酰胺 (1%水溶液)，

[0292] 8.0g (0.02pphm) 次磷酸钠 (5%水溶液)，和

[0293] 326.66g (100.0pphm) 氯甲烷季化的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯。

[0294] 油相通过将下列组分混合在一起而制备：

[0295] 8.0g (2.45pphm) 脱水山梨醇三油酸酯 (75%，在脱芳构化脂族烃中)，沸点为160-190℃。

[0296] 67.8g (5.22pphm) 聚合物稳定剂，甲基丙烯酸硬脂基酯-甲基丙烯酸共聚物 (18.87%，在溶剂中)

[0297] 151.29g (61.75pphm) 硬脂酸2-乙基己基酯，和

[0298] 60.2g (24.57pphm) 脱芳构化烃溶剂，沸点为160-190℃。

[0299] 将两相以41.8份油相对58.2份水相的比例在高剪切下混合在一起形成油包水乳液。将所得油包水乳液转移到装有氮气喷管、搅拌器和温度计的反应器中。将该乳液用氮气冲洗以除去氧气。

[0300] 通过逐步加入焦亚硫酸钠/氢过氧化叔丁基的氧化还原对而进行聚合，从而使得温度升高为2℃/min。

[0301] 一旦达到等温，分两步 (第二步在45分钟之后) 加入自由基引发剂 (2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)，CAS:13472-08-7) 并将该乳液在85℃下保持75分钟。

[0302] 进行真空蒸馏以除去水和挥发性溶剂，得到具有50%聚合物固体的最终产物。

[0303] 向该产物中加入34.3g (14.0pphm) 脂肪醇烷氧基化物 [C₆-C₁₇ (仲) 醇聚 (3-6) 乙氧基化物:97% 仲醇乙氧基化物+3% 聚氧乙烯] (CAS号84133-50-6)。对比例2 (CE2)

[0304] 阳离子聚合物的合成

- [0305] 该实施例说明合适阳离子聚合物的制备。
- [0306] 水溶性组分的水相通过将下列组分混合在一起而制备：
- [0307] 1.88g (0.5pphm) 柠檬酸-1水合物，
- [0308] 1.07g (0.29pphm) 二亚乙基三胺五乙酸五钠水溶液，
- [0309] 220.37g (58.77pphm) 水，
- [0310] 3.75g (0.01pphm) 亚甲基双丙烯酰胺 (1%水溶液)，
- [0311] 0.75g (0.2pphm) 甲酸，
- [0312] 281.25g (60.0pphm) 氯甲烷季化的丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMA3*MeCl 80%水溶液)，和
- [0313] 300.00g (40.0pphm) 丙烯酰胺 (50%水溶液)。
- [0314] 油相通过将下列组分混合在一起而制备：
- [0315] 12.245g (2.45pphm) 脱水山梨醇三油酸酯 (75%，在脱芳构化脂族烃中)，沸点为160-190℃。
- [0316] 103.825g (5.22pphm) 聚合物稳定剂，甲基丙烯酸硬脂基酯-甲基丙烯酸共聚物 (18.87%，在溶剂中)
- [0317] 259.14g (69.1pphm) 硬脂酸2-乙基己基酯，和
- [0318] 99.97g (26.66pphm) 脱芳构化烃溶剂，沸点为160-190℃。
- [0319] 将两相以37份油相对63份水相的比例在高剪切下混合在一起形成油包水乳液。将所得油包水乳液转移到装有氮气喷管、搅拌器和温度计的反应器中。加入0.21g (0.056pphm) 2,2-偶氮二(2-甲基丁腈) 并将该乳液用氮气冲洗以除去氧气。
- [0320] 通过逐步加入焦亚硫酸钠/氢过氧化叔丁基的氧化还原对而进行聚合，从而使得温度升高为2℃/min。在完成等温之后，使该乳液在85℃下保持60分钟。然后开始用72.7g (0.25pphm) 氢过氧化叔丁基 (1.29%，在溶剂中) 和82.2g (0.25pphm) 焦亚硫酸钠 (1.14%，在乳液中) 降低残留单体 (3小时进料时间)。
- [0321] 进行真空蒸馏以除去水和挥发性溶剂，得到最终产物，即含有50%聚合物固体的分散体。
- [0322] 向该产物中加入52.5g (14.0pphm) 脂肪醇烷氧基化物 [C₆-C₁₇ (仲) 醇聚 (3-6) 乙氧基化物:97%仲醇乙氧基化物+3%聚氧乙烯] (CAS号84133-50-6)。对比例3 (CE3)
- [0323] 水溶性组分的水相通过将下列组分混合在一起而制备：
- [0324] 2.26g (0.5pphm) 柠檬酸-1水合物，
- [0325] 2.25g (0.2pphm) 二亚乙基三胺五乙酸五钠的40%水溶液，
- [0326] 170.55g (37.90pphm) 水，
- [0327] 9.00g (0.10pphm) 四烯丙基氯化铵 (TAAC) (5%水溶液)，
- [0328] 0.90g (0.2pphm) 甲酸，
- [0329] 337.5g (60.0pphm) 氯甲烷季化的丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMA3*MeCl80%水溶液)，和
- [0330] 360.00g (40.0pphm) 丙烯酰胺 (50%水溶液)。
- [0331] 油相通过将下列组分混合在一起而制备：
- [0332] 73.47g (2.45pphm) 稳定剂B (15%，在溶剂中) 作为稳定表面活性剂，

[0333] 124.58g (5.22pphm) 聚合物稳定剂, 甲基丙烯酸硬脂基酯-甲基丙烯酸共聚物 (18.87%, 在溶剂中),

[0334] 354.15g (78.7pphm) 硬脂酸2-乙基己基酯, 和

[0335] 111.65g (24.81pphm) 脱芳构化烃溶剂, 沸点为160-190℃。

[0336] 将两相以43份油相对57份水相的比例在高剪切下混合在一起形成油包水乳液。将所得油包水乳液转移到装有氮气喷管、搅拌器和温度计的反应器中。加入0.11g (0.025pphm) 2,2-偶氮二(2-甲基丁腈) 并将该乳液用氮气冲洗以除去氧气。

[0337] 通过逐步加入焦亚硫酸钠和氢过氧化叔丁基的氧化还原对而进行聚合(一次注射:2.25g (1%, 在溶剂中/0.005pphm)), 从而使得温度升高为1.5℃/min。在完成等温之后, 使该乳液在85℃下保持60分钟。然后开始用18.25g (0.25pphm) 氢过氧化叔丁基 (6.16%, 在溶剂中) 和21.56g (0.25pphm) 焦亚硫酸钠 (5.22%, 在乳液中) 降低残留单体 (1.5小时进料时间)。

[0338] 进行真空蒸馏以除去水和挥发性溶剂, 得到最终产物, 即含有50% 聚合物固体的分散体。

[0339] 向该产物中加入63.0g (14.0pphm) 脂肪醇烷氧基化物[C₆-C₁₇ (仲) 醇聚(3-6) 乙氧基化物:97% 仲醇乙氧基化物+3% 聚氧乙烯] (CAS号84133-50-6)。对比例4 (CE4)

[0340] 水溶性组分的水相通过将下列组分混合在一起而制备:

[0341] 2.26g (0.5pphm) 柠檬酸-1水合物,

[0342] 2.25g (0.2pphm) 二亚乙基三胺五乙酸五钠的40%水溶液,

[0343] 170.55g (37.90pphm) 水,

[0344] 9.00g (0.10pphm) 三羟甲基丙烷三(聚乙二醇醚) 三丙烯酸酯 (TMPTA E0x) (5%水溶液),

[0345] 0.90g (0.2pphm) 甲酸,

[0346] 337.50g (60.0pphm) 氯甲烷季化的丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMA3*MeCl80%水溶液), 和

[0347] 360.00g (40.0pphm) 丙烯酰胺 (50%水溶液)。

[0348] 油相通过将下列组分混合在一起而制备:

[0349] 73.47g (2.45pphm) 稳定剂B (15%, 在溶剂中) 作为稳定性表面活性剂,

[0350] 124.58g (5.22pphm) 聚合物稳定剂, 甲基丙烯酸硬脂基酯-甲基丙烯酸共聚物 (18.87%, 在溶剂中),

[0351] 354.15g (78.7pphm) 硬脂酸2-乙基己基酯, 和

[0352] 111.65g (24.81pphm) 脱芳构化烃溶剂, 沸点为160-190℃。

[0353] 将两相以43份油相对57份水相的比例在高剪切下混合在一起形成油包水乳液。将所得油包水乳液转移到装有氮气喷管、搅拌器和温度计的反应器中。加入0.11g (0.025pphm) 2,2-偶氮二(2-甲基丁腈) 并将该乳液用氮气冲洗以除去氧气。

[0354] 通过逐步加入焦亚硫酸钠和氢过氧化叔丁基的氧化还原对而进行聚合(一次注射:2.25g (1%, 在溶剂中/0.005pphm)), 从而使得温度升高为1.5℃/min。在完成等温之后, 使该乳液在85℃下保持60分钟。然后开始用18.25g (0.25pphm) 氢过氧化叔丁基 (6.16%, 在溶剂中) 和21.56g (0.25pphm) 焦亚硫酸钠 (5.22%, 在乳液中) 降低残留单体 (1.5小时进料时间)。

[0355] 进行真空蒸馏以除去水和挥发性溶剂,得到最终产物,即含有50%聚合物固体的分散体。

[0356] 向该产物中加入63.0g (14.0pphm) 脂肪醇烷氧基化物[C₆-C₁₇(仲)醇聚(3-6)乙氧基化物:97%仲醇乙氧基化物+3%聚氧乙烯](CAS号84133-50-6)。

[0357] 实施例1

[0358] 阳离子聚合物的合成

[0359] 水溶性组分的水相(1)通过将下列组分混合在一起而制备:

[0360] 1.41g (0.31pphm) 柠檬酸-1水合物,

[0361] 1.34g (0.12pphm) 二亚乙基三胺五乙酸五钠的40%水溶液,

[0362] 135.71g (30.16pphm) 水,

[0363] 210.94g (37.5pphm) 氯甲烷季化的丙烯酸二甲氨基乙酯(80%水溶液),

[0364] 225.00g (25.0pphm) 丙烯酰胺(50%水溶液),

[0365] 3.55g (0.0394pphm) 季戊四醇三/四丙烯酸酯(5%丙二醇溶液)

[0366] 油相(1)通过将下列组分混合在一起而制备:

[0367] 45.90g (1.53pphm) PEG 30二-聚羟基硬脂酸酯,Dehymuls LE(15%,在溶剂中)

[0368] 77.89g (3.27pphm) 聚合物稳定剂,甲基丙烯酸硬脂基酯-甲基丙烯酸共聚物(18.87%,在溶剂中)

[0369] 210.71g (46.83pphm) 硬脂酸2-乙基己基酯,和

[0370] 50.76g (11.28pphm) 脱芳构化烃溶剂,沸点为160-190℃。

[0371] 将两相(1)以40份油相对60份水相的比例在高剪切下混合在一起形成油包水乳液。将所得油包水乳液转移到装有氮气喷管、搅拌器和温度计的反应器中。将该乳液用氮气冲洗以除去氧气。

[0372] 通过逐步加入焦亚硫酸钠/氢过氧化叔丁基的氧化还原对而进行聚合,从而使得温度升高为1.5℃/min。

[0373] 在达到最大温度之后,同时供入3.65g (0.05pphm) 氢过氧化叔丁基(6.16%,在溶剂中的溶液)和4.31g (0.05pphm) 焦亚硫酸钠(5.24%乳液)15分钟(进料过程中升至85℃)。

[0374] 将0.90g (0.2pphm) 自由基引发剂(2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈),CAS:13472-08-7)加入反应器[具有聚合的水相/油相(1)]中并在85℃下搅拌5分钟。

[0375] 然后在60分钟内连续供入下列混合物水相/油相(2)。

[0376] 水溶性组分的水相(2)通过将下列组分混合在一起而制备:

[0377] 0.86g (0.19pphm) 柠檬酸-1水合物,

[0378] 0.80g (0.07pphm) 二亚乙基三胺五乙酸五钠的40%水溶液,

[0379] 86.18g (19.15pphm) 水,

[0380] 126.56g (22.5pphm) 氯甲烷季化的丙烯酸二甲氨基乙酯(80%水溶液),

[0381] 135.00g (15.0pphm) 丙烯酰胺(50%水溶液),

[0382] 3.57g (0.675pphm) 甲酸(85%水溶液)

[0383] 油相(2)通过将下列组分混合在一起而制备:

[0384] 55.20g (1.84pphm) PEG 30二-聚羟基硬脂酸酯,Dehymuls LE(15%,在溶剂中)

[0385] 48.51g (2.03pphm) 聚合物稳定剂,甲基丙烯酸硬脂基酯-甲基丙烯酸共聚物

(18.87%，在溶剂中)

[0386] 130.59g (29.02pphm) 硬脂酸2-乙基己基酯,和

[0387] 6.98g (1.55pphm) 脱芳构化烃溶剂,沸点为160-190℃。

[0388] 将两相(2)以40份油相对60份水相的比例在高剪切下混合在一起形成油包水乳液。将所得油包水乳液转移到装有氮气喷管、搅拌器和温度计的反应器中。

[0389] 在进料之后将水相/油相(2)的混合物在85℃下保持30分钟。

[0390] 然后同时供入14.62g (0.2pphm) 氢过氧化叔丁基 (6.16%，在溶剂中的溶液) 和 17.25g (0.2pphm) 焦亚硫酸钠 (5.24%乳液) 90分钟 (化学祛臭 (chem.deso.))。

[0391] 在化学祛臭之后,一步加入自由基引发剂 (2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈),CAS:13472-08-7) 并将该乳液在85℃下保持60分钟。

[0392] 进行真空蒸馏以除去水和挥发性溶剂,得到具有50%聚合物固体的最终产物。

[0393] 向该产物中加入63.00g (14.0pphm) 脂肪醇烷氧基化物[C₆-C₁₇(仲)醇聚(3-6)乙氧基化物:97%仲醇乙氧基化物+3%聚氧乙烯] (CAS号84133-50-6) 和27.00g (1.5pphm) 柠檬酸 (25%水溶液)。

[0394] 根据上面对实施例1所述的相同方法制备表1中的实施例1.1,5.1,5.2,5.3,9.1,11.1,13.1,15.1,17.1,19.1。

[0395] 实施例2

[0396] 阳离子聚合物的合成

[0397] 水溶性组分的水相(1)通过将下列组分混合在一起而制备:

[0398] 1.13g (0.25pphm) 柠檬酸-1水合物,

[0399] 1.07g (0.095pphm) 二亚乙基三胺五乙酸五钠的40%水溶液,

[0400] 108.25g (24.06pphm) 水,

[0401] 168.75g (30.0pphm) 氯甲烷季化的丙烯酸二甲氨基乙酯 (80%水溶液),

[0402] 180.00g (20.0pphm) 丙烯酰胺 (50%水溶液),

[0403] 3.55g (0.0394pphm) 季戊四醇三/四丙烯酸酯 (5%丙二醇溶液)

[0404] 油相(1)通过将下列组分混合在一起而制备:

[0405] 36.75g (1.23pphm) PEG 30二-聚羟基硬脂酸酯,Dehymuls LE (15%,在溶剂中)

[0406] 62.24g (2.61pphm) 聚合物稳定剂,甲基丙烯酸硬脂基酯-甲基丙烯酸共聚物 (18.87%,在溶剂中)

[0407] 168.57g (37.46pphm) 硬脂酸2-乙基己基酯,和

[0408] 40.61g (9.03pphm) 脱芳构化烃溶剂,沸点为160-190℃。

[0409] 将两相(1)以40份油相对60份水相的比例在高剪切下混合在一起形成油包水乳液。将所得油包水乳液转移到装有氮气喷管、搅拌器和温度计的反应器中。将该乳液用氮气冲洗以除去氧气。

[0410] 通过逐步加入焦亚硫酸钠和氢过氧化叔丁基的氧化还原对而进行聚合,从而使得温度升高为1.5℃/min。

[0411] 在达到最大温度之后,同时供入3.65g (0.05pphm) 氢过氧化叔丁基 (6.16%，在溶剂中的溶液) 和4.31g (0.05pphm) 焦亚硫酸钠 (5.24%乳液) 15分钟 (进料过程中升至85℃)。

[0412] 将0.90g (0.20pphm) 自由基引发剂 (2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈),CAS:13472-08-7)

加入反应器[具有聚合的水相/油相(1)]中并在85℃下搅拌5分钟。

[0413] 然后在90分钟内连续供入下列混合物水相/油相(2)。

[0414] 水溶性组分的水相(2)通过将下列组分混合在一起而制备:

[0415] 1.13g (0.25pphm) 柠檬酸-1水合物,

[0416] 1.07g (0.095pphm) 二亚乙基三胺五乙酸五钠的40%水溶液,

[0417] 109.17g (24.26pphm) 水,

[0418] 168.75g (30.0pphm) 氯甲烷季化的丙烯酸二甲氨基乙酯(80%水溶液),

[0419] 180.00g (20.0pphm) 丙烯酰胺(50%水溶液),

[0420] 4.76g (0.90pphm) 甲酸(85%水溶液)

[0421] 油相(2)通过将下列组分混合在一起而制备:

[0422] 73.50g (2.45pphm) PEG 30二-聚羟基硬脂酸酯, Dehymuls LE (15%, 在溶剂中)

[0423] 62.24g (2.61pphm) 聚合物稳定剂, 甲基丙烯酸硬脂基酯-甲基丙烯酸共聚物(18.87%, 在溶剂中)

[0424] 174.08g (38.69pphm) 硬脂酸2-乙基己基酯, 和

[0425] 0.05g (0.01pphm) 脱芳构化烃溶剂, 沸点为160-190℃。

[0426] 将两相(2)以40份油相对60份水相的比例在高剪切下混合在一起形成油包水乳液。将所得油包水乳液转移到装有氮气喷管、搅拌器和温度计的反应器中。

[0427] 在进料之后将水相/油相(2)的混合物在85℃下保持30分钟。

[0428] 然后同时供入14.62g (0.2pphm) 氢过氧化叔丁基(6.16%, 在溶剂中的溶液)和17.25g (0.2pphm) 焦亚硫酸钠(5.24%乳液)90分钟(化学祛臭)。

[0429] 在化学祛臭之后一步加入自由基引发剂(2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈), CAS:13472-08-7)并将该乳液在85℃下保持60分钟。

[0430] 进行真空蒸馏以除去水和挥发性溶剂, 得到具有50%聚合物固体的最终产物。

[0431] 向该产物中加入63.00g (14.0pphm) 脂肪醇烷氧基化物[C₆-C₁₇(仲)醇聚(3-6)乙氧基化物:97%仲醇乙氧基化物+3%聚氧乙烯](CAS号84133-50-6)和27.00g (1.5pphm) 柠檬酸(25%水溶液)。

[0432] 实施例3

[0433] 阳离子聚合物的合成

[0434] 水溶性组分的水相(1)通过将下列组分混合在一起而制备:

[0435] 0.20g (0.05pphm) 柠檬酸-1水合物,

[0436] 0.19g (0.02pphm) 二亚乙基三胺五乙酸五钠的40%水溶液,

[0437] 28.21g (7.05pphm) 水,

[0438] 30.00g (6.00pphm) 氯甲烷季化的丙烯酸二甲氨基乙酯(80%水溶液),

[0439] 32.00g (4.0pphm) 丙烯酰胺(50%水溶液),

[0440] 3.15g (0.0394pphm) 季戊四醇三/四丙烯酸酯(5%丙二醇溶液)

[0441] 油相(1)通过将下列组分混合在一起而制备:

[0442] 6.53g (0.25pphm) PEG 30二-聚羟基硬脂酸酯(15%, 在溶剂中)

[0443] 11.02g (0.52pphm) 聚合物稳定剂, 甲基丙烯酸硬脂基酯-甲基丙烯酸共聚物(18.87%, 在溶剂中)

- [0444] 29.96g (7.49pphm) 硬脂酸2-乙基己基酯,和
- [0445] 14.72g (3.68pphm) 脱芳构化烃溶剂,沸点为160-190℃。
- [0446] 将两相(1)以40份油相对60份水相的比例在高剪切下混合在一起形成油包水乳液。将所得油包水乳液转移到装有氮气喷管、搅拌器和温度计的反应器中。将该乳液用氮气冲洗以除去氧气。
- [0447] 通过逐步加入焦亚硫酸钠/氢过氧化叔丁基的氧化还原对而进行聚合,从而使得温度升高为1.5℃/min。
- [0448] 在达到最大温度之后,同时供入3.25g (0.05pphm) 氢过氧化叔丁基 (6.16%,在溶剂中的溶液)和3.83g (0.05pphm) 焦亚硫酸钠 (5.24%乳液) 15分钟(进料过程中升至85℃)。
- [0449] 将1.80g (0.45pphm) 自由基引发剂(2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈),CAS:13472-08-7)加入反应器[具有聚合的水相/油相(1)]中并在85℃下搅拌5分钟。
- [0450] 然后在120分钟内连续供入下列混合物水相/油相(2)。
- [0451] 水性组分的水相(2)通过将下列组分混合在一起而制备:
- [0452] 1.80g (0.45pphm) 柠檬酸-1水合物,
- [0453] 1.70g (0.17pphm) 二亚乙基三胺五乙酸五钠的40%水溶液,
- [0454] 274.44g (68.61pphm) 水,
- [0455] 270.00g (54.0pphm) 氯甲烷季化的丙烯酸二甲氨基乙酯(80%水溶液),
- [0456] 288.00g (36.0pphm) 丙烯酰胺(50%水溶液),
- [0457] 7.62g (1.62pphm) 甲酸(85%水溶液)
- [0458] 油相(2)通过将下列组分混合在一起而制备:
- [0459] 117.60g (4.41pphm) PEG 30二-聚羟基硬脂酸酯(15%,在溶剂中)
- [0460] 99.63g (4.7pphm) 聚合物稳定剂,甲基丙烯酸硬脂基酯-甲基丙烯酸共聚物(18.87%,在溶剂中)
- [0461] 269.72g (67.43pphm) 硬脂酸2-乙基己基酯,和
- [0462] 74.64g (18.66pphm) 脱芳构化烃溶剂,沸点为160-190℃。
- [0463] 将两相(2)以40份油相对60份水相的比例在高剪切下混合在一起形成油包水乳液。将所得油包水乳液转移到装有氮气喷管、搅拌器和温度计的反应器中。
- [0464] 在进料之后将水相/油相(2)的混合物在85℃下保持30分钟。
- [0465] 然后同时供入12.99g (0.2pphm) 氢过氧化叔丁基 (6.16%,在溶剂中的溶液)和15.33g (0.2pphm) 焦亚硫酸钠 (5.24%乳液) 90分钟(化学祛臭)。
- [0466] 在化学祛臭之后一步加入自由基引发剂(2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈),CAS:13472-08-7)并将该乳液在85℃下保持60分钟。
- [0467] 进行真空蒸馏以除去水和挥发性溶剂,得到具有50%聚合物固体的最终产物。
- [0468] 向该产物中加入56.00g (14.0pphm) 脂肪醇烷氧基化物[C₆-C₁₇(仲)醇聚(3-6)乙氧基化物:97%仲醇乙氧基化物+3%聚氧乙烯](CAS号84133-50-6)和24.00g (1.5pphm) 柠檬酸(25%水溶液)。
- [0469] 实施例4
- [0470] 阳离子聚合物的合成
- [0471] 水性组分的水相(1)通过将下列组分混合在一起而制备:

- [0472] 1.13g (0.25pphm) 柠檬酸-1水合物,
- [0473] 1.07g (0.095pphm) 二亚乙基三胺五乙酸五钠的40%水溶液,
- [0474] 108.25g (24.06pphm) 水,
- [0475] 168.75g (30.0pphm) 氯甲烷季化的丙烯酸二甲氨基乙酯 (80%水溶液),
- [0476] 180.00g (20.0pphm) 丙烯酰胺 (50%水溶液),
- [0477] 3.55g (0.0394pphm) 季戊四醇三/四丙烯酸酯 (5%丙二醇溶液)
- [0478] 油相 (1) 通过将下列组分混合在一起而制备:
- [0479] 36.75g (1.23pphm) PEG 30二-聚羟基硬脂酸酯 (15%, 在溶剂中)
- [0480] 62.24g (2.61pphm) 聚合物稳定剂, 甲基丙烯酸硬脂基酯-甲基丙烯酸共聚物 (18.87%, 在溶剂中)
- [0481] 168.57g (37.46pphm) 硬脂酸2-乙基己基酯, 和
- [0482] 40.61g (9.03pphm) 脱芳构化烃溶剂, 沸点为160-190℃。
- [0483] 将两相 (1) 以40份油相对60份水相的比例在高剪切下混合在一起形成油包水乳液。将所得油包水乳液转移到装有氮气喷管、搅拌器和温度计的反应器中。将该乳液用氮气冲洗以除去氧气。
- [0484] 通过逐步加入焦亚硫酸钠/氢过氧化叔丁基的氧化还原对而进行聚合, 从而使得温度升高为1.5℃/min。
- [0485] 在达到最大温度之后, 同时供入3.65g (0.05pphm) 氢过氧化叔丁基 (6.16%, 在溶剂中的溶液) 和4.31g (0.05pphm) 焦亚硫酸钠 (5.24%乳液) 15分钟 (进料过程中升至85℃)。
- [0486] 然后将下列混合物水相/油相 (2) 加入反应器中并搅拌30分钟, 在此期间升至85℃。
- [0487] 水溶性组分的水相 (2) 通过将下列组分混合在一起而制备:
- [0488] 1.13g (0.25pphm) 柠檬酸-1水合物,
- [0489] 1.07g (0.095pphm) 二亚乙基三胺五乙酸五钠的40%水溶液,
- [0490] 109.17g (24.26pphm) 水,
- [0491] 168.75g (30.0pphm) 氯甲烷季化的丙烯酸二甲氨基乙酯 (80%水溶液),
- [0492] 180.00g (20.0pphm) 丙烯酰胺 (50%水溶液),
- [0493] 4.76g (0.90pphm) 甲酸 (85%水溶液)
- [0494] 油相 (2) 通过将下列组分混合在一起而制备:
- [0495] 73.50g (2.45pphm) PEG 30二-聚羟基硬脂酸酯 (15%, 在溶剂中)
- [0496] 62.24g (2.61pphm) 聚合物稳定剂, 甲基丙烯酸硬脂基酯-甲基丙烯酸共聚物 (18.87%, 在溶剂中)
- [0497] 174.08g (38.69pphm) 硬脂酸2-乙基己基酯, 和
- [0498] 0.05g (0.01pphm) 脱芳构化烃溶剂, 沸点为160-190℃。
- [0499] 将两相 (2) 以40份油相对60份水相的比例在高剪切下混合在一起 (分批模式) 形成油包水乳液。将所得油包水乳液转移到装有氮气喷管、搅拌器和温度计的反应器中。
- [0500] 在将水相/油相 (2) 的混合物加入反应器中并搅拌30分钟之后, 同时供入14.62g (0.2pphm) 氢过氧化叔丁基 (6.16%, 在溶剂中的溶液) 和17.25g (0.2pphm) 焦亚硫酸钠 (5.24%乳液) 120分钟 (聚合/化学祛臭)。
- [0501] 在聚合/化学祛臭之后一步加入0.11g (0.025pphm) 自由基引发剂 (2,2'-偶氮二

(2-甲基丁腈),CAS:13472-08-7)并将该乳液在85℃下保持60分钟。

[0502] 进行真空蒸馏以除去水和挥发性溶剂,得到具有50%聚合物固体的最终产物。

[0503] 向该产物中加入63.00g (14.0pphm) 脂肪醇烷基氧化物[C₆-C₁₇(仲)醇聚(3-6)乙氧基化物:97%仲醇乙氧基化物+3%聚氧乙烯](CAS号84133-50-6)和27.00g (1.5pphm) 柠檬酸(25%水溶液)。

[0504] 根据上面对实施例4所述的相同方法制备表1中的实施例6.1,6.2,7.1,8.1,10.1,12.1,14.1,16.1,18.1。

[0505]

表 1: 所有实施例总览

实施例	重量%比例 步骤 I/步骤 II	PETIA ppm/聚合物	甲酸 %/聚合物	次磷酸钠 %/聚合物	Dehymuls LE %/聚合物	Wako V 59 %/聚合物	水性聚合物组分 的工艺条件
CE1	100:0	MBA 1200		0.020	脱水山梨醇三油酸酯 2.45		
CE2	100:0	MBA 100	0.200		脱水山梨醇三油酸酯 2.45		
CE3	100:0	TAAC 1000	0.200		2.45		
CE4	100:0	TMPTA 1000	0.200		2.45		
1	62.5:37.5	394	0.675		3.37	0.20	连续进料
1.1	62.5:37.5	394	0.675		2.45	0.20	连续进料
2	50:50	394	0.900		3.68	0.2	连续进料
3	10:90	394	1.620		4.66	0.45	连续进料
4	50:50	394	0.900		3.68		分批
5.1	70:30	394	0.540		3.20	0.20	连续进料
5.2	70:30	394		0.022	3.19	0.20	连续进料
5.3	70:30	394		0.0241	3.19	0.20	连续进料
6.1	70:30	394	0.540		3.20		分批
6.2	70:30	394		0.0241	3.19		分批
7.1	70:30	394		0.022	3.19		分批
8.1	62.5:37.5	394	0.675		2.457		分批
9.1	56:44	394	0.988		3.53	0.22	连续进料
10.1	56:44	394	0.988		3.53		分批
11.1	39.5:60.5	394	1.287		3.94	0.27	连续进料
12.1	39.5:60.5	394	1.287		3.94		分批
13.1	39.5:60.5	394		0.0515	3.94	0.27	连续进料
14.1	39.5:60.5	394		0.0515	3.94		分批
15.1	56:44	94		0.086	3.53	0.22	连续进料
16.1	56:44	394		0.086	3.53		分批
17.1	90:10	394			2.70	0.05	连续进料
18.1	90:10	394			2.70		分批
19.1	70:30	394	0.540		3.19		连续进料

在上述实施例中,在表 1 的第一行所提到的各组分仅在相应框内含有值的那些实施例中使用。在使用不同组分的情况下,在相应框内额外提到相应缩写。

[0506]

表 2: 来自表 1 的实施例的特征

实施 例	固含 量 (%)	1%产物在去离子水 中的粘度(mPa·s),在 室温下 30 分钟之后 测量	水性聚合物 组分 P1 的 沉降系数 (Sved50)	水性聚合物 组分 P1.1 的 沉降系数 (Sved峰)	水性聚合 物组分 P1.2 的沉降系数 (Sved峰)	水性聚 合物组分 的重量%	水性聚合 物组分 P1.1 的分子量 (g/mol)	水性聚合 物组分 P1.2 的分子量 (g/mol)	水性聚合 物组分 P2 的沉降系数 (Sved)	不溶性聚 合物组分 P2 的重量 %(%)	粘 度 斜 率
CE1		24000	5.7	无峰		9	无峰	> 400,000	25000	91	5.9
CE2		14300	7.0	无峰		20	无峰	> 400,000	8400	80	5.1
CE3		9280	6.1	无峰		22	无峰	> 400,000	18500	78	5.2
CE4		11460	4.7	无峰		19	无峰	> 400,000	22100	81	
1	50.4	168	2.3	1.5	7.5	44	155,000	560,000	22200	56	
1.1	50.2	168	2.7	1.7	3.7	46	130,000	540,000	60900	54	
2	50.5	60	3.7	2.0	4.6; 8.3	58	140,000	480,000	54300	42	
3	49.6	16	2.8	2.7	4.3	94	160,000		62800	6	
4	49.9	120	4.7	2.7	4.5; 5.9	56		1,100,000	50500	44	
5.1	50.5	436	2.9	1.5	3.6	45	220,000	700,000	25000	55	
5.2	50.0	924	4.5	2.7	4.6; 6.6	42	140,000	1,800,000	23900	58	
5.3	49.9	608	4.6	2.8	4.7; 6.7	46	130,000	1,700,000	24200	54	
6.1	50.7	376	5.4	2.1	4.6; 8.3	39	200,000	1,200,000	25500	61	
6.2	49.7	828									
7.1	47.2	112									
8.1	50.0	120	2.6	1.5	3.9	49	75,000	800,000	59000	51	
9.1	49.7	152									
10.1	48.7	240									
11.1	50.0	40									
12.1	49.8	128									
13.1	50.5	40									
14.1	50.6	68									
15.1	50.6	140									
16.1	50.9	172									
17.1	50.7	8280									
18.1	49.9	3440									
19.1											

在表 2 中, 除非另有说明, 所有以 Sved 表达的值是平均沉降系数。根据表 2 第 4 行的峰 P1 的沉降系数表达为所有单个峰 P1.1-P1.3 的重均总和。