



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114621397 B

(45) 授权公告日 2024.04.09

(21) 申请号 202011456184.4

A61Q 19/10 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.11

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114621397 A

CN 101633718 A, 2010.01.27

CN 102348448 A, 2012.02.08

CN 109957091 A, 2019.07.02

(43) 申请公布日 2022.06.14

CN 111529478 A, 2020.08.14

CN 1140843 A, 1997.01.22

(73) 专利权人 万华化学集团股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发

区天山路17号

JP 2005024893 A, 2005.01.27

JP S5390397 A, 1978.08.09

(72) 发明人 冯聪聪 刘利民 冯秉哲 朱传坤

纪学顺

US 2010056647 A1, 2010.03.04

US 6069217 A, 2000.05.30

(51) Int. Cl.

审查员 王亚龙

C08F 283/00 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

A61K 8/81 (2006.01)

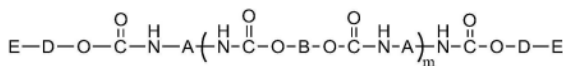
权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

一种用于免洗洗手液体系的增稠剂及其制备方法和应用

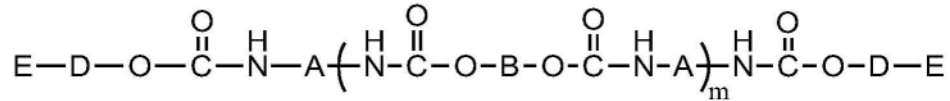
(57) 摘要

本发明公开了一种用于免洗洗手液体系的增稠剂,该增稠剂的聚合物主链上含有在免洗洗手液体系自由伸展的溶剂化链段,同时含有不溶于免洗洗手液体系的胶束链段,且溶剂化链段和胶束链段通过含羟基和双键化合物结构连接,所述用于免洗洗手液体系的增稠剂结构如下:



其中,A为多异氰酸酯残基,B为聚醚多元醇残基,D为含羟基和双键化合物残基,E为不溶于免洗洗手液体系的胶束链段结构,m为1-5的任意整数;该增稠剂可在高乙醇体系可通过缔合协调作用建立三维立体网状结构,束缚体系中自由分子的运动,极大的提升产品的粘度,满足免洗洗手液使用粘度的需求。

1. 一种用于免洗洗手液体系的增稠剂,其特征在于,该增稠剂的聚合物主链上含有在免洗洗手液体系自由伸展的溶剂化链段,同时含有不溶于免洗洗手液体系的胶束链段,且溶剂化链段和胶束链段通过含羟基和双键化合物结构连接,所述用于免洗洗手液体系的增稠剂结构如下:



其中,

A为多异氰酸酯残基,

B为聚醚多元醇残基,

D为含羟基和双键化合物残基,

E为不溶于免洗洗手液体系的胶束链段结构,

m为1-5的任意整数;所述含羟基和双键化合物残基D涉及的含羟基和双键化合物为(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、9-烯基-12-羟基十八酸中的一种或多种;所述不溶于免洗洗手液体系的胶束链段结构由苯乙烯和/或甲基丙烯酸甲酯聚合而成。

2. 根据权利要求1所述的增稠剂,其特征在于,所述多异氰酸酯残基A涉及的多异氰酸酯为二异氰酸酯和/或三异氰酸酯;

和/或,所述二异氰酸酯为脂肪族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯和芳香族二异氰酸酯中的一种或多种;

和/或,所述三异氰酸酯为4,4',4"三苯基甲烷三异氰酸酯、2-异氰酸基乙基2,6-二异氰酸基己酸酯和HDI三聚体中的一种或多种。

3. 根据权利要求2所述的增稠剂,其特征在于,所述脂肪族二异氰酸酯选自1,6-亚己基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和二环己基甲烷二异氰酸酯中的一种或多种;所述芳香族二异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯和/或4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的增稠剂,其特征在于,所述聚醚多元醇残基B涉及的聚醚多元醇为聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙二醇-聚丙二醇和聚丁二醇中的一种或多种;

和/或,所述聚醚多元醇的分子量为2000-20000道尔顿。

5. 根据权利要求4所述的增稠剂,其特征在于,分子量为4000-8000道尔顿

6. 根据权利要求1-3中任一项所述的增稠剂,其特征在于,所述不溶于免洗洗手液体系的胶束链段结构,其分子量为200-15000道尔顿。

7. 根据权利要求6所述的增稠剂,其特征在于,所述不溶于免洗洗手液体系的胶束链段结构,其分子量为4000-11000道尔顿。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的增稠剂的制备方法,其特征在于,该方法包含如下步骤:

a) 对聚醚多元醇进行脱水处理后与多异氰酸酯进行聚合反应,反应一定时间再加入含羟基和双键化合物进行聚合反应,得到含双键的高分子溶剂化链段;

b) 在氮气环境下,在溶剂中加入含双键的高分子溶剂化链段,加入苯乙烯和/或甲基丙烯酸甲酯,进行自由基聚合,待反应完全得到所述用于免洗洗手液增稠的增稠剂。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,步骤a) 异氰酸酯和聚醚多元醇摩尔比为1.2:1-2.0:1;和/或,含羟基和双键化合物加入量为基于异氰酸酯质量的0.1-5.0倍;和/或,聚醚多元醇与多异氰酸酯进行聚合反应1-3h后再加入含羟基和双键化合物进行聚合反应1-3h。

10. 根据权利要求8或9中所述的制备方法,其特征在于,步骤a) 中,所述的溶剂为不含活泼H的溶剂,包括苯、甲苯、二甲苯、乙苯、氯仿、丙酮、醋酸丁酯中的一种或多种;和/或,加入含双键的高分子溶剂化链段,其占溶剂质量的40%-70%,苯乙烯和/或甲基丙烯酸甲酯其加入量为溶剂质量的30%-60%。

11. 一种权利要求1-7任一项所述的增稠剂或权利要求8-10任一项所述制备方法制备的增稠剂在免洗洗手液体系的增稠剂中的应用。

12. 一种权利要求1-7任一项所述的增稠剂或权利要求8-10任一项所述制备方法制备的增稠剂在高乙醇含量体系的免洗洗手液的增稠剂中的应用。

一种用于免洗洗手液体系的增稠剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料制备领域,具体涉及一种用于免洗洗手液体系的增稠剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着人们对环保意识的逐渐提高和国家对环境保护的严格要求,“节约水资源”、“保护环境”的主题逐渐得到人们的认可和推广,在个人护理和家庭护理领域,快速发展的免洗洗手液可以有效地节约宝贵的水资源,美化我们的环境,同时存在便于携带,随用随取的优点,得到广大人民的推崇和喜爱。特别是2020年的新冠肺炎期间,免洗洗手液可以说是隔离病毒,保护人们的一种有效的杀菌手段,在市场的认可度得到大大的提升。

[0003] 免洗洗手液通常由水、酒精和增稠剂组成,其中酒精是主要的杀菌消毒成分。免洗洗手液主要有以下优点:1、免水洗手:使用、携带方便;免水洗,随时随地都可以清洁双手;2、持续作用:效果持续时间长,效果可持续4—5小时,最长可达6小时;3、温柔护肤:具有控制手部氧化应激水平、防止皮肤损伤和护手功能,能滋润呵护手部皮肤。4、杀病毒杀菌:经中国军事医学科学院及湖北省疾病预防控制中心检验,灭活病毒(脊髓灰质炎病毒、甲型H1N1流感病毒、禽流感H5N1病毒、手足口(EV71)病毒),杀灭率达到99.99%。经安徽省疾病预防控制中心检验,本品稀释10倍后,仍可杀灭金黄色葡萄球菌、大肠杆菌。

[0004] 传统的含水体系用增稠剂主要为水溶性高分子,分子结构完全亲水,不含疏水结构,如纤维素类(HEC)和丙烯酸类增稠剂(ASE),这些增稠剂通过与体系中的水分子形成氢键达到对水相增稠的目的。

[0005] 聚氨酯增稠剂是20世纪80年代发展起来的一类增稠剂,是一种含疏水基团的水溶性低聚物。其主要结构为含有一个亲水的主要组成部分,该部分为亲水的聚合物链,其通过共价键与疏水的基团连接在一起构成缔合型增稠剂。在含水体系中,这类增稠剂上的亲水部分通过与水形成氢键,确保增稠剂分子在水中的溶解或分散;在水性体系中,增稠剂上的疏水部分桥连到含水体系中可形成疏水缔合作用的乳液、固体颗粒和胶束上形成空间立体网状结构,实现对含水体系的增稠。此类增稠剂可分为疏水碱溶胀型增稠剂(HASE)和聚氨酯缔合性增稠剂(HEUR)和其他类型缔合性增稠剂。其中加入HEUR的含水体系具有更优异的流平性能,优异的涂膜丰满度和成膜的高光泽,因而得到广泛的应用。

[0006] CN101633718A公开了一种梳状聚氨酯缔合型增稠剂及其制备方法与应用。该专利中合成了含疏水长链的扩链剂,通过向增稠剂分子中引入扩链剂来增加疏水链段,增稠效果有所提高。然而该扩链剂的合成过程较为复杂。

[0007] EP1765900描述了基于具有特殊结构的非离子性水分散性或水溶性聚氨酯的含水制剂的增稠剂。这些聚合物的特殊结构通过存在通过使用过量异氰酸酯而产生的脲基甲酸酯键实现。作为组分(a)可以使用具有至少2个OH基团的亲水性多元醇,其可以额外包含醚基团。

[0008] CN 103755861公开了一种卡波姆,其主要在水和叔丁醇的混合溶剂中,采用水溶

性引发剂进行丙烯酸的聚合,得到粉末状卡波姆。该方法通过添加叔丁醇提供一种更具包容性的绿色友好水相反应体系,得到高品质性能的卡波姆。

[0009] CN103483491公开了一种粉体卡波姆的制备方法,其主要在乙酸乙酯和环己烷的混合溶剂中,采用油溶性引发剂进行丙烯酸的聚合,得到一种白色粉末状聚丙烯酸的粉末,在水相和个人护理领域有较好的增稠作用。

[0010] US3912921公开了一种丙烯酸和丙烯酸酯(烷基含10-30个碳原子结构)共聚的物质,通过在溶剂体系进行自由基聚合得到聚合物和溶剂的混合物,最后通过分离、洗涤、干燥等工艺得到粉末状丙烯酸酯共聚物,其可以在水中得到很好的增稠效果。

[0011] 以上专利所述的增稠剂产品,在水性体系可以满足不同的应用。CN101633718A和EP1765900发明的聚氨酯类增稠剂在乙醇含量较高的免洗洗手液体系很难起到增稠作用,无法满足使用的需求;CN 103755861、CN103483491和US3912921发明的卡波姆增稠剂可以满足免洗洗手液的年度需求,但是卡波姆增稠剂价格较高,且工艺复杂,很难满足市场需求。

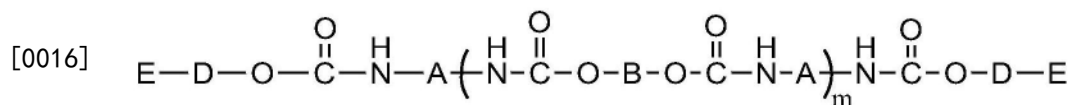
[0012] 因此开发能够满足高乙醇体系的增稠剂成为目前研究的重点。

发明内容

[0013] 本发明的目的在于针对目前增稠剂存在的问题,提供一种新型的用于免洗洗手液体系的增稠剂。本发明采用聚氨酯增稠剂在水相增稠的基本原理,聚合得到包含在免洗洗手液体系可以自由伸展的溶剂化链段和性能缔合结构的胶束链段,在高乙醇体系可通过缔合协调作用建立三维立体网状结构,束缚体系中自由分子的运动,极大的提升产品的粘度,满足免洗洗手液使用粘度的需求。此外,在配方体系中加入少量本产品即可得到理想的粘度。

[0014] 为实现上述发明目的,本发明的技术方案如下:

[0015] 一种用于免洗洗手液体系的增稠剂,该增稠剂的聚合物主链上含有可在免洗洗手液体系自由伸展的溶剂化链段,同时含有不溶于免洗洗手液体系的胶束链段,且溶剂化链段和胶束链段通过含羟基和双键化合物结构连接,所述用于免洗洗手液体系的增稠剂结构如下:



[0017] 其中,

[0018] A为多异氰酸酯残基,

[0019] B为聚醚多元醇残基,

[0020] D为含羟基和双键化合物残基,

[0021] E为不溶于免洗洗手液体系的胶束链段结构,

[0022] m为1-5的任意整数。

[0023] 本发明所述的一种用于免洗洗手液体系的增稠剂,在聚氨酯增稠剂的分子主链上通过引入在免洗洗手液体系可以自由伸展的溶剂化链段和不溶于免洗洗手液体系的胶束链段,使其主链段可以在体系中有效伸展,胶束链段可以性能缔合型胶束结构,在体系中建

立密集的三维立体网状结构,同时,溶剂化链段可以和体系中的水和乙醇性能很好的氢键作用,降低体系可自由运动的分子数量,有效提升体系的粘度。

[0024] 本发明中,所述多异氰酸酯残基A涉及的多异氰酸酯为二异氰酸酯和/或三异氰酸酯,优选所述多异氰酸酯为二异氰酸酯。

[0025] 例如,合适异氰酸酯可以是1,5-萘二异氰酸酯,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI),四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯(TMXDI),4,4'-二苯基二甲基甲烷二异氰酸酯,4,4'-联苯二异氰酸酯,1,3-苯二异氰酸酯,1,4-苯二异氰酸酯,甲苯二异氰酸酯(TDI)的异构体,1-甲基-2,4-二异氰酸酯基环己烷,1,6-二异氰酸酯基-2,2,4-三甲基己烷,1-异氰酸酯基甲基-S-异氰酸酯基-1-三甲基环己烷,4,4'-二异氰酸酯基苯基全氟乙烷,四甲氧基丁烷-1,4-二异氰酸酯,丁烷-1,4-二异氰酸酯,己烷-1,6-二异氰酸酯(HDI),异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),二环己基甲烷二异氰酸酯,环己烷1,4-二异氰酸酯,亚乙基二异氰酸酯,邻苯二甲酸二-异氰酸酯基乙基酯。

[0026] 本发明中,所述二异氰酸酯为脂肪族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯和芳香族二异氰酸酯中的一种或多种。

[0027] 在一些实施方案中,本发明所述脂肪族二异氰酸酯基团,例如可以为1,4-亚丁基二异氰酸酯、1,12-十二亚甲基二异氰酸酯、1,10-十亚甲基二异氰酸酯、2-丁基-2-乙基五亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-或2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯以及六亚甲基二异氰酸酯(1,6-亚己基二异氰酸酯,HDI)。此外还有脂环族二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),异氰酸2-异氰酸酯基丙基环己基酯,4-甲基环己烷-1,3-二异氰酸酯(H-TDI)和1,3-二(异氰酸酯基甲基)环己烷。此外还有“饱和MDI”的二异氰酸酯,如4,4'-亚甲基二(异氰酸环己基酯)(或者也称为二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯)或2,4-亚甲基二(环己基)二异氰酸酯也可以作为基团存在于本发明聚氨酯中。异氰酸酯在此聚合物中起到连接的作用,可以将不同的单元接枝到主链上,使其产生共同的作用,满足此发明的性能需求。

[0028] 优选的,其中,脂肪族二异氰酸酯选自1,6-亚己基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)中的一种或多种;

[0029] 优选的,其中芳香族二异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯(TDI)和/或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)。

[0030] 本发明中,所述三异氰酸酯为4,4',4"三苯基甲烷三异氰酸酯、2-异氰酸基乙基2,6-二异氰酸基己酸酯和HDI三聚体中的一种或多种。

[0031] 本发明中,所述聚醚多元醇残基B涉及的聚醚多元醇为聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)、聚乙二醇-聚丙二醇(PEG-PPG)和聚丁二醇中的一种或多种,优选聚乙二醇(PEG)。

[0032] 本发明中,所述聚醚多元醇的分子量为2000-20000道尔顿,优选分子量为4000-8000道尔顿。

[0033] 本发明所述的含羟基和双键化合物残基D涉及的含羟基烯烃化合物,包括但不限于(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、9-烯基-12-羟基十八酸等,或者是它们的组合物。含羟基和双键化合物主要起到连接作用,将溶剂化链段和胶束链段进行有效连接,实现增稠的作用。

[0034] 本发明所述的不溶于免洗洗手液体体系的胶束链段结构主要由丙烯酸酯类单体苯乙烯和/或甲基丙烯酸甲酯聚合而成;聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯在达到一定分子量时,

在乙醇中不溶解,同样的其在乙醇含量较高(体积分数约75%)的免洗洗手液体系也不溶解,且可以与溶剂化链段作用形成胶束,进而建立体系三维立体网状结构,提升整个体系的粘度。

[0035] 本发明所述的不溶于免洗洗手液体系的胶束链段结构,其分子量为200-15000道尔顿,优选分子量为4000-11000道尔顿。当胶束链段分子量较小时,无法和其他胶束链段形成结构稳定的胶束,当分子量较大时,其会自己卷曲,形成分子内胶束;这两种结构都不能对体系形成很好的增稠作用。

[0036] 本发明所述不溶于免洗洗手液体系的胶束链段结构,其丙烯酸酯类结构在聚合过程采用自由基聚合,所选用的自由基类引发剂包含至少一种为有机过氧化物类化合物、偶氮类化合物、无机过硫酸盐类化合物和双氧水类,或任选的其组合物,其自由基类引发剂包括但不限于偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化苯甲酰、过氧化十二酰、过硫酸铵、过硫酸钠、双氧水。此处考虑其聚合的单体和产品分子量,优选过氧化苯甲酰为其自由基引发剂。其用量为基于丙烯酸酯单体质量的0.1%-1.0%,优选0.2%-0.6%。

[0037] 本发明所述的不溶于免洗洗手液体系的胶束链段结构,其丙烯酸酯类结构在聚合过程中为了有效控制其分子量会用到链转移剂,链转移剂选自辛基硫醇、正十二基硫醇、叔十二基硫醇、十六基硫醇、十八基硫醇(ODM)、异辛基3-巯基丙酸酯(IMP)、丁基3-巯基丙酸酯、3-巯基丙酸、巯基乙酸丁酯、巯基乙酸异辛酯、和巯基乙酸十二酯的一种或其组合物;优选正十二基硫醇作为本发明的链转移剂。其用量为基于丙烯酸酯单体质量的0.01%-1%,优选0.05%-0.25%。

[0038] 本发明的另一目的在于提供一种所述用于免洗洗手液体系的增稠剂的制备方法。

[0039] 本发明中,所述的用于免洗洗手液体系的增稠剂制备方法,包含如下步骤:

[0040] a) 对聚醚多元醇进行脱水处理后,在惰性气体环境下,向其中加入催化剂和多异氰酸酯,其中异氰酸酯和聚醚多元醇摩尔比为1.2:1-2.0:1,催化剂加入量为基于异氰酸酯质量的0.08%-0.12%,开始聚合反应,反应1-3h后加入含羟基和双键化合物,进一步聚合1-3h,其中含羟基和双键化合物加入量为基于异氰酸酯质量的0.1-5.0倍,得到含双键的高分子溶剂化链段;

[0041] b) 一定温度和惰性气体环境下,将溶剂加入到反应容器中,同时加入含双键的高分子溶剂化链段,其占溶剂质量的40%-70%,待混合均匀,在计量时间1-3h内向溶剂滴加丙烯酸酯类单体苯乙烯和/或甲基丙烯酸甲酯或其混合物,其加入量为溶剂质量的30%-60%,并加入链转移剂和引发剂的混合组分,进行自由基聚合,待反应2-5h后,得到所述用于免洗洗手液增稠的增稠剂。

[0042] 本发明步骤a)中合成含双键的高分子溶剂化链段可采用制备聚氨酯树脂的各种方法进行制备,合成可在无水的情况下进行的,例如,在一些实施例中,可以采用共沸脱水或者真空加热脱水;反应时,采用氮气进行保护,防止水汽进入。可以采用溶液法合成,也可以采用本体合成法合成。本发明优选采用本体法合成。

[0043] 本发明步骤b)中合成用于免洗洗手液体系的增稠剂采用溶剂法进行聚合,此溶剂的选择标准为没有可与异氰酸酯基反应的活泼氢基团,且有合适的熔点和沸点,此类溶剂包括但不限于苯、甲苯、二甲苯、乙苯、氯仿、丙酮、醋酸丁酯、或它们的几种组合;考虑到环保要求,此处优选醋酸丁酯,其用量为整体聚合体系质量的50-60%,整体聚合体系包含溶

剂、含双键的高分子溶剂化链段、丙烯酸酯类单体、引发剂及链转移剂。

[0044] 在一些实施例中,本发明步骤a)和步骤b)的聚合反应温度均没有严格的限定,可以选择40-130℃,优选50-120℃,更优选70-110℃,选择最佳的反应温度可以有效降低副产物的生成,提高产品的质量。

[0045] 在一些实施例中,本发明步骤a)和步骤b)需要使用惰性气体进行保护,所述惰性气体为氮气和/或氩气,优选氮气。

[0046] 此外,本发明用于免洗洗手液体系的增稠剂的制备步骤a)需在催化剂条件下进行,所述催化剂为有机金属催化剂和/或胺类催化剂中的一种或多种。其中,有机金属催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、癸酸铋、辛酸铋和银类催化剂中的一种或多种;胺类催化剂为三乙胺和/或1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷。

[0047] 本发明的又一目的在于提供所述的增稠剂用于免洗洗手液体系的增稠剂的用途。

[0048] 本发明的积极效果在于:

[0049] 本发明所述的用于免洗洗手液体系的增稠剂,采用聚氨酯增稠剂在水相增稠的基本原理,聚合得到包含在免洗洗手液体系可以自由伸展的溶剂化链段和性能缔合结构的胶束链段,在高乙醇体系可通过缔合协调作用建立三维立体网状结构,束缚体系中自由分子的运动,极大的提升产品的粘度,满足免洗洗手液使用粘度的需求。

具体实施方式

[0050] 为了更好的实施本发明,下面结合实施例对本发明做进一步的说明,但实施例并不是对本发明的限制。

[0051] 在市面上选取销售的产品聚氨酯增稠剂B1和粉体卡波姆B2作为对比例,和以下实施例所做产品在不同免洗洗手液配方中进行对比。

[0052] 其中所选的聚氨酯增稠剂B1为DOW化学的Acrysol®RM-8W,B1为传统的直链型增稠剂,主要由聚乙二醇、多异氰酸酯和封端烷基链聚合而成。此款产品市场认可度较高,其主要参数如下:

[0053]	外观	浑浊液体
	化学类型	非离子
	密度	1.044g/cm ³
	黏度	3000cp

[0054]	不挥发物	21.5%
	溶剂	水

[0055] 其中所选的卡波姆增稠剂B2为路博润公司的Carbopol 980NF,B2为高交联的聚丙烯酸。此款产品市场认可度较高,其主要参数如下:

[0056]	外观	白色疏松状粉末
	化学类型	聚丙烯酸
	密度	1.063g/cm ³
	含羧酸基	56-68%

PH值(1%水溶液)	2.5-3
------------	-------

[0057] 主要单体信息如下:

单体			
物料代号	物料名称说明	原料厂家	原料规格
PEG6000	聚乙二醇 6000	韩农化学	>99%
PEG8000	聚乙二醇 8000	陶氏化学	>99%
PEG4000	聚乙二醇 4000	陶氏化学	>99%
醋酸丁酯	溶剂	上海泰坦	>99%
St	苯乙烯	浙江荣盛	>99%
MMA	甲基丙烯酸甲酯	赢创	>98%
BPO	过氧化苯甲酰	阿拉丁	75%
十二硫醇	链转移剂	阿拉丁	>98%
8108R	有机铋催化剂	美国领先化学	20%Bi 含量
HMDI	4,4'- 亚甲基二(异氰酸环己基酯)	万华化学	>99%
HDI	六亚甲基二异氰酸酯	万华化学	>99%
甲基丙烯酸羟乙酯	连接结构	万华化学	>99%
丙烯酸聚乙二醇酯-28	连接结构	法国科化	>99%
9-烯基-12-羟基十八酸	连接结构	阿拉丁	>99%
丙烯酸羟丙酯	连接结构	阿拉丁	>99%

[0059] 螺杆挤出机:南京杰恩特机电有限公司SHJ-20B。

[0060] GPC测试仪器型号:e2695-2414RID,沃特世。

[0061] 实施例1

[0062] 制备用于免洗洗手液体系的增稠剂C1,其合成配方组成如下:

[0063] 表1

	原料	质量/g
a) 部分	PEG6000	80
	HDI	2.8
	8108R	0.0025
	甲基丙烯酸羟乙酯	0.8676
b) 部分	醋酸丁酯	81.25
	a) 部分	50
	St	31.15
	BPO	0.078
	十二硫醇	0.022
	水	189.6

[0065] 采用此配方合成的用于免洗洗手液体系的增稠剂其步骤如下:

[0066] 1) 将80g聚乙二醇6000 (PEG6000), 加入到500ml 装有电磁搅拌和氮气入口的三口瓶中, 负压(压力小于100Pa), 110℃除水2小时;

[0067] 2) 降温到80℃, 向三口烧瓶中通入氮气泄压, 将0.0025g 8108R和2.8gHDI加入到三口烧瓶, 开始聚合反应, 反应2小时;

[0068] 3) 再向三口烧瓶中加入0.8676g甲基丙烯酸羟乙酯, 保持80℃, 再聚合2小时, 待充分反应完成降温到60-65℃放置备用, 既得到含双键的高分子溶剂化链段, 制得含双键的高分子溶剂化链段分子量为 $M_w=25101$;

[0069] 4) 在氮气氛下, 将71.25g醋酸丁酯和50g所得到的含双键的高分子溶剂化链段聚合物加入到500ml烧瓶中, 开动搅拌升温到80℃, 在滴加瓶中称量10g醋酸丁酯、31.15g苯乙烯、0.078gBPO和0.022g十二硫醇混合均匀, 将滴加瓶中液体在2小时滴加到烧瓶中进行聚合反应, 滴加完成保温2小时, 即得到用于免洗洗手液的聚合物;

[0070] 5) 将聚合物用螺杆挤出机脱出多余溶剂, 得到聚合物固体。将得到的81.2g聚合物固体, 溶解在189.6g水中, 降至常温, 得到用于免洗洗手液体系的增稠剂C1。

[0071] 所得到的C1经过GPC分子量测试为 $M_w=40739$ 。

[0072] 实施例2

[0073] 制备用于免洗洗手液体系的增稠剂C2, 其合成配方组成如下:

[0074] 表2

	原料	质量/g
a) 部分	PEG8000	80
	HMDI	5.247
	8108R	0.0052
	丙烯酸聚乙二醇酯-28	26.08
b) 部分	醋酸丁酯	43.4
	a) 部分	18
	MMA	25.2
	BPO	0.14
	十二硫醇	0.055
	水	101.3

[0075] 采用此配方合成的用于免洗洗手液体系的增稠剂其步骤如下:

[0077] 1) 将80g聚乙二醇8000 (PEG8000), 加入到500ml 装有电磁搅拌和氮气入口的三口瓶中, 负压(压力小于100Pa), 110℃除水2小时;

[0078] 2) 降温到80℃, 向三口烧瓶中通入氮气泄压, 将0.0052g 8108R和5.247gHMDI加入到三口烧瓶, 开始聚合反应, 反应2小时;

[0079] 3) 再向三口烧瓶中加入26.08g丙烯酸聚乙二醇酯-28, 保持80℃, 再聚合2小时, 待充分反应完成降温到60-65℃放置备用, 既得到含双键的高分子溶剂化链段, 制得含双键的高分子溶剂化链段分子量为 $M_w=11133$;

[0080] 4) 在氮气氛下, 将35.4醋酸丁酯和18g所得到的含双键的高分子溶剂化链段聚合物加入到500ml烧瓶中, 开动搅拌升温到80℃, 在滴加瓶中称量8g醋酸丁酯、25.2g甲基丙烯

酸甲酯、0.14gBPO和0.055g十二硫醇混合均匀,将滴加瓶中液体在2小时滴加到烧瓶中进行聚合反应,滴加完成保温2小时,即得到用于免洗洗手液的聚合物;

[0081] 5) 将聚合物用螺杆挤出机脱出多余溶剂,得到聚合物固体。将得到的43.4g聚合物固体,溶解在101.3g水中,降至常温,得到用于免洗洗手液体系的增稠剂C2。

[0082] 所得到的C2经过GPC分子量测试为 $M_w=26733$ 。

[0083] 实施例3

[0084] 制备用于免洗洗手液体系的增稠剂C3,其合成配方组成如下:

[0085] 表3

	原料	质量/g
a) 部分	PEG8000	80
	HDI	2.523
	8108R	0.003
	9-烯基-12-羟基十八酸	2.985
b) 部分	醋酸丁酯	54.5
	a) 部分	25
	MMA	29.4
	BPO	0.09
	十二硫醇	0.035
	水	127.24

[0087] 采用此配方合成的用于免洗洗手液体系的增稠剂其步骤如下:

[0088] 1) 将80g聚乙二醇8000 (PEG8000),加入到500ml装有电磁搅拌和氮气入口的三口瓶中,负压(压力小于100Pa),110℃除水2小时;

[0089] 2) 降温到80℃,向三口烧瓶中通入氮气泄压,将0.003g 8108R和2.523gHDI加入到三口烧瓶,开始聚合反应,反应2小时;

[0090] 3) 再向三口烧瓶中加入2.985g9-烯基-12-羟基十八酸,保持80℃,再聚合2小时,待充分反应完成降温到60-65℃放置备用,既得到含双键的高分子溶剂化链段,制得含双键的高分子溶剂化链段分子量为 $M_w=17102$;

[0091] 4) 在氮气氛下,将44.5g醋酸丁酯和25g所得到的含双键的高分子溶剂化链段聚合物加入到500ml烧瓶中,开动搅拌升温到80℃,在滴加瓶中称量10g醋酸丁酯、29.4g甲基丙烯酸甲酯、0.09gBPO和0.035g十二硫醇混合均匀,将滴加瓶中液体在2小时滴加到烧瓶中进行聚合反应,滴加完成保温2小时,即得到用于免洗洗手液的聚合物;

[0092] 5) 将聚合物用螺杆挤出机脱出多余溶剂,得到聚合物固体。将得到的54.5g聚合物固体,溶解在127.24g水中,降至常温,得到用于免洗洗手液体系的增稠剂C3。

[0093] 所得到的C3经过GPC分子量测试为 $M_w=37218$ 。

[0094] 实施例4

[0095] 制备用于免洗洗手液体系的增稠剂C4,其合成配方组成如下:

[0096] 表4

	原料	质量/g
a) 部分	PEG4000	80
	HMDI	6.296
	8108R	0.007
	丙烯酸羟乙酯	0.688
b) 部分	醋酸丁酯	72.46
	a) 部分	50
	MMA	22.35
	BPO	0.083
	十二硫醇	0.036
	水	169.1

[0097] 采用此配方合成的用于免洗洗手液体体系的增稠剂其步骤如下：

[0099] 1) 将80g聚乙二醇4000 (PEG4000), 加入到500ml装有电磁搅拌和氮气入口的三口瓶中, 负压(压力小于100Pa), 110℃除水2小时；

[0100] 2) 降温到80℃, 向三口烧瓶中通入氮气泄压, 将0.007g 8108R和6.296gHMDI加入到三口烧瓶, 开始聚合反应, 反应2小时；

[0101] 3) 再向三口烧瓶中加入0.688g丙烯酸羟乙酯, 保持80℃, 再聚合2小时, 待充分反应完成降温到60-65℃放置备用, 既得到含双键的高分子溶剂化链段, 制得含双键的高分子溶剂化链段分子量为 $M_w=21746$ ；

[0102] 4) 在氮气氛下, 将62.46g醋酸丁酯和50g所得到的含双键的高分子溶剂化链段聚合物加入到500ml烧瓶中, 开动搅拌升温到80℃, 在滴加瓶中称量10g醋酸丁酯、22.35g甲基丙烯酸甲酯、0.083gBPO和0.036g十二硫醇混合均匀, 将滴加瓶中液体在2小时滴加到烧瓶中进行聚合反应, 滴加完成保温2小时, 即得到用于免洗洗手液的聚合物；

[0103] 5) 将聚合物用螺杆挤出机脱出多余溶剂, 得到聚合物固体。将得到的72.5g聚合物固体, 溶解在169.1g水中, 降至常温, 得到用于免洗洗手液体体系的增稠剂C4。

[0104] 所得到的C4经过GPC分子量测试为 $M_w=31465$ 。

[0105] 实施例5

[0106] 制备用于免洗洗手液体体系的增稠剂C5, 其合成配方组成如下：

[0107] 表5

	原料	质量/g
a) 部分	PEG6000	80
	HDI	2.99
	8108R	0.003
	甲基丙烯酸羟乙酯	0.89
b) 部分	醋酸丁酯	75.8
	a) 部分	40
	MMA	15
	ST	20.6
	BPO	0.15
	十二硫醇	0.07
	水	176.9

[0109] 采用此配方合成的用于免洗洗手液体体系的增稠剂其步骤如下:

[0110] 1) 将80g聚乙二醇6000 (PEG6000), 加入到500ml 装有电磁搅拌和氮气入口的三口瓶中, 负压 (压力小于100Pa), 110℃除水2小时;

[0111] 2) 降温到80℃, 向三口烧瓶中通入氮气泄压, 将0.003g 8108R和2.99gHDI加入到三口烧瓶, 开始聚合反应, 反应2小时;

[0112] 3) 再向三口烧瓶中加入0.89g甲基丙烯酸羟乙酯, 保持80℃, 再聚合2小时, 待充分反应完成降温到60-65℃放置备用, 既得到含双键的高分子溶剂化链段, 制得含双键的高分子溶剂化链段分子量为 $M_w=18873$;

[0113] 4) 在氮气氛下, 将65.8g醋酸丁酯和40g所得到的含双键的高分子溶剂化链段聚合物加入到500ml烧瓶中, 开动搅拌升温到80℃, 在滴加瓶中称量10g醋酸丁酯、20.6g苯乙烯、15g甲基丙烯酸甲酯、0.15gBPO和0.07g十二硫醇混合均匀, 将滴加瓶中液体在2小时滴加到烧瓶中进行聚合反应, 滴加完成保温2小时, 即得到用于免洗洗手液的聚合物;

[0114] 5) 将聚合物用螺杆挤出机脱出多余溶剂, 得到聚合物固体。将得到的75.8g聚合物固体, 溶解在176.9g水中, 降至常温, 得到用于免洗洗手液体体系的增稠剂C1。

[0115] 所得到的C5经过GPC分子量测试为 $M_w=35667$ 。

[0116] 下述实施例6-7为应用上述用于免洗洗手液体体系的增稠剂的实施例, 与市售增稠剂B1、B2的对比例。所需测试的项目及方法如下:

[0117] 1) 增稠效率: 在体系中加入相同计量的增稠剂, 考察体系的20rpm粘度, 单位cp;

[0118] 2) 透明度测试: 使用尤尼柯7200分光光度计进行测量, 100%为最优;

[0119] 3) 储存稳定性: 将制成的成品漆放入50℃烘箱中, 放置14天, 考察免洗洗手液的粘度变化; 判定标准: 储存稳定性好为5分, 储存稳定性不好为1分; 实施例6

[0120] 在较高乙醇含量下 (体积分数约75%) 展示本发明实施例1-5中合成的用于免洗洗手液体体系的增稠剂C1、C2、C3、C4、C5和市售产品的对比。将如下原料混合即可。

[0121] 表6

编号	原料	质量/g
1	水	29

2	乙醇	70
3	增稠剂	1

[0123] 在此配方中,对比实施例合成的用于免洗洗手液体系的增稠剂C1-C5和市售产品B1、B2,得到如下表结果:

[0124] 表7

测试项目	B1	B2	C1	C2	C3	C4	C5
粘度	90	4000	4200	4120	4066	4287	4320
透明度	86%	92%	92%	94%	94%	94.5%	94.7%
储存稳定性	5	4	5	5	5	5	5

[0126] 从表7中可以看出,本专利发明的用于免洗洗手液体系的增稠剂在高乙醇含量体系具有较高的增稠效率,同时有较好的透明度和储存稳定性。可以满足免洗洗手液的性能要求。

[0127] 实施例7

[0128] 在市面常见的免洗洗手液配方中,加入合成的用于免洗洗手液体系的增稠剂C1、C2、C3、C4、C5和市售产品的对比。

[0129] 常规免洗洗手液配方如下:

[0130] 表8

编号	原料	质量/g
1	水	23.5
2	乙醇	62
3	甘油	2
4	橄榄油	1.5
5	增稠剂	1.0

[0133] 在此配方中,对比实施例合成用于免洗洗手液体系的增稠剂C1-C5和市售产品B1、B2,得到如下表结果:

[0134] 表9

测试项目	B1	B2	C1	C2	C3	C4	C5
粘度	75	3200	3400	3360	3266	3466	3522
透明度	76%	82%	83%	84%	84%	84%	84.2%
储存稳定性	4	4	5	5	5	5	5

[0136] 从表9中可以看出,本发明的用于免洗洗手液体系的增稠剂在市面常规免洗洗手液配方中也有较好的增稠效率,同时不影响透明度和储存稳定性。

[0137] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明不受上述实施方法的限制,其他任何未背离本发明的精神实质和原理下所作的改变、修饰、简化、替换均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。