



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101982224 B

(45) 授权公告日 2012. 08. 29

(21) 申请号 201010293283. 5

C08G 65/334 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 09. 16

C08G 65/335 (2006. 01)

C08F 2/26 (2006. 01)

(73) 专利权人 佛山市科的气体化工有限公司

地址 528231 广东省佛山市南海区大沥仙溪

(56) 对比文件

CN 1420894 A, 2003. 05. 28, 全文.

CN 101723822 A, 2010. 06. 09, 全文.

(72) 发明人 蔡洪喜

(74) 专利代理机构 北京金思港知识产权代理有限公司 11349

审查员 秦祖龙

代理人 邵毓琴

(51) Int. Cl.

B01F 17/42 (2006. 01)

C08G 65/326 (2006. 01)

C08G 65/327 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 5 页

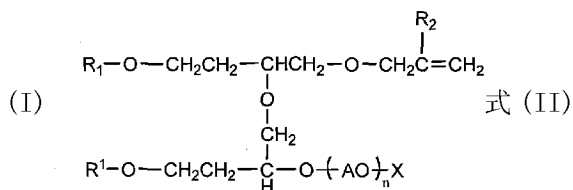
(54) 发明名称

一种可聚合表面活性剂

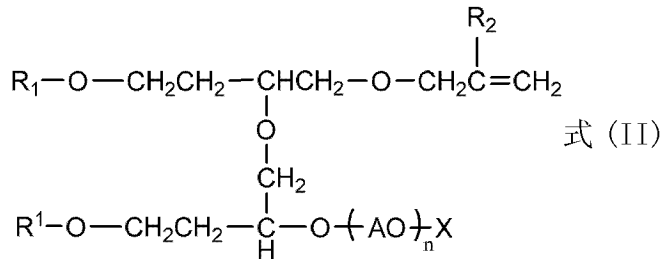
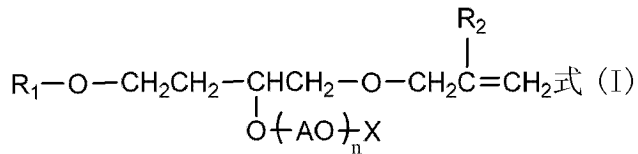
(57) 摘要

本发明涉及一种可聚合表面活性剂, 由一种缩水甘油醚化合物和烯丙醇或甲基烯丙醇进行醚化反应, 得到的产物通过环氧加成, 得到含有烯丙基或甲基烯丙基基团的非离子表面活性剂, 以及由此衍生的阴离子可聚合表面活性剂, 可聚合表面活性剂的组成包括式 (I) 和式 (II) 两种结构, 式中, R<sub>1</sub>和 R<sup>1</sup>为 3-30 个碳原子的烷基、烯基、苯基、烷基苯基、二苯基等, 可以相同或不同; R<sub>2</sub>为氢或甲基; A 为 2-4 个碳原子的亚烃基; n 为 1-90 的整数; X 为氢或者硫酸根、磷酸根、丁二酸根, 该可聚合表面活性剂可提供乳液优异的聚合稳定性和机械稳定性, 赋予乳液涂膜优异的耐水性、粘

结性等。R<sub>1</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CHCH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>C(=CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 式  
O-(AO)<sub>n</sub>-X



1. 一种可聚合表面活性剂,其特征在于:包括一种可聚合单体,结构式如式(I),和一种二聚物,结构式如式(II):



式中,  $\text{R}_1$  和  $\text{R}^1$  为 3-30 个碳原子的烷基、烯基、苯基、烷基苯基、二苯基,并且,  $\text{R}_1$  和  $\text{R}^1$  相同或不同;

$\text{R}_2$  为氢或甲基;A 为 2-4 个碳原子的亚烃基;n 为 1-90 的整数;

X 为氢或者下列结构式中的一种结构:



式中,M 为氢、钠、钾、铵离子或低级醇胺; $\text{R}_3$  为式(I)或式(II)中去掉 X 后的剩余基团。

2. 根据权利要求 1 所述的可聚合表面活性剂,其特征是结构式如式(I)的可聚合单体,与结构式如式(II)的二聚物的质量比在 80 : 20 到 99 : 1 之间。

3. 根据权利要求 1 所述的可聚合表面活性剂,其特征是式(I)和式(II)中的  $\text{R}_1$  和  $\text{R}^1$  为正丁基、辛烷基、十二烷基、烯丙基、苯基、甲苯基、壬基苯基、邻苯基苯基,或者它们的混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的可聚合表面活性剂,其特征是式(I)和式(II)中的 A 为乙烯基、丙烯基、丁烯基或异丁烯基,或者它们的规整加成物。

5. 根据权利要求 1 所述的可聚合表面活性剂,其特征是式(I)和式(II)中的 n 为 1-50。

6. 根据权利要求 1 所述的可聚合表面活性剂,其特征是式 (III) 中的 M 为钠或钾离子,或其混合物。

7. 根据权利要求 1 所述的可聚合表面活性剂,其特征是式 (III) 中的 M 为铵离子。

8. 根据权利要求 1 所述的可聚合表面活性剂,其特征是式 (III) 中的 M 为低级醇胺。

9. 根据权利要求 8 所述的可聚合表面活性剂,其特征是所述低级醇胺为单乙醇胺基、三乙醇胺基。

10. 根据权利要求 1 所述的可聚合表面活性剂,其特征是由一种缩水甘油醚化合物和烯丙醇或甲基烯丙醇进行醚化反应,得到的产物通过环氧加成,得到含有烯丙基或甲基烯丙基基团的非离子表面活性剂,以及由此衍生的阴离子可聚合表面活性剂。

## 一种可聚合表面活性剂

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机化合物表面活性的技术领域,特别是一种具有烯丙基或甲基烯丙基基团的可聚合表面活性剂。

### 背景技术

[0002] 在乳液聚合或树脂分散体系中,往往都要用到表面活性剂,用作乳化、分散、润湿、起泡、洗涤等功能。通过使用合适的表面活性剂,使得应用体系的产品质量得到质的飞跃,但聚合反应残留的表面活性剂也带来一系列的问题。

[0003] 例如,体系中残留的离子化合物会导致悬浮聚合物失去稳定性,并导致不适宜的絮凝。当乳液产品涂覆到基材上形成涂层或粘合剂后,残留的表面活性剂会影响对基材的粘附力,尤其是表面活性剂用量较大的时候更是如此,所得薄膜的耐擦洗性和耐水性都会受到不利影响。此外,残留的表面活性剂有时还会引起“喷霜”,在将其应用于基材时,会使最终聚合物薄膜或薄层的表面不平整。

[0004] 低温时,在乳胶液成冰的压迫下,乳化剂分子会解吸,导致乳胶液的冻融稳定性差;某些场合需在乳胶液中添加颜料等时,乳化剂会与颜料分散剂在乳胶粒和水、颜料和水的两个界面产生竞争吸附,从而影响乳胶液的流变性能和稳定性;产生过多的泡沫;凝胶法制取固体产品时,乳化剂会残留在废水中,造成环境污染;应用于涂料等成膜情况下,乳化剂会发生迁移,影响膜的光泽性和耐水性;残留的乳化剂还会造成成膜速率慢。

[0005] 迄今为止,已经有很多专利文献提出在乳液聚合过程中使用某些可聚合表面活性剂。例如,美国专利 4918211 阐述了一种含苯环的非离子可聚合表面活性剂及其衍生物,美国专利 4939283 阐述了一种由传统非离子表面活性剂与烯丙氧基缩水甘油醚反应得到的可聚合表面活性剂,美国专利 5296627 阐述了一种乙烯封端的烯丙氧基可聚合表面活性剂,美国专利 6649718 阐述了一种由长链环氧烷烃和烯丙醇反应得到的可聚合表面活性剂,美国专利 7026418 阐述了一种含有可聚合双键的环氧烷烃和缩水甘油醚的共聚物作为表面活性剂。

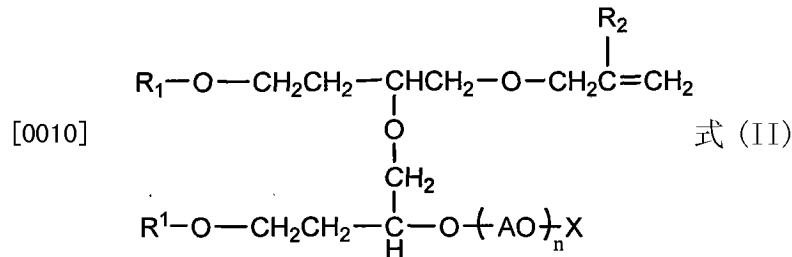
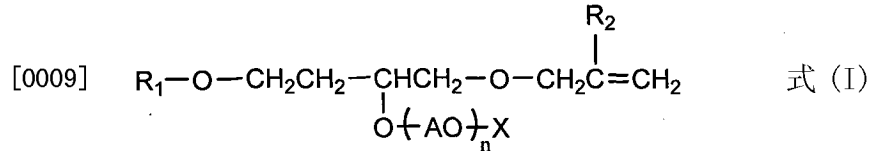
[0006] 这些可聚合表面活性剂主要用于各种单体的乳液聚合,但在实际应用中并不能使人满意,原因之一是原材料价格较高或得率较低导致产品价格昂贵,难以应用;原因之二是其乳化和分散性能不如传统表面活性剂;原因之三是有些合成反应使得可聚合部分消失,导致其不具备了可聚合特性;原因之四是某些产品或原料或生产工艺不环保,致使难以推广。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的是克服上述已有技术的缺陷,提供一种可聚合表面活性剂,具体来说,是由一种缩水甘油醚化合物和烯丙醇或甲基烯丙醇进行醚化反应,得到的产物通过环氧加成,得到含有烯丙基或甲基烯丙基基团的非离子表面活性剂,以及由此衍生的阴离子可聚合表面活性剂。合成的可聚合表面活性剂具有优良的乳化和分散性能,并可与乙烯类

单体彻底共聚,制得稳定性能优良,防静电、耐温性、耐水性优良的乳胶产品。本发明得到的可聚合表面活性剂可采用常规的方法加入到乳液聚合中,并且乳化产生的泡沫较常规表面活性剂低。

[0008] 本发明所采用的技术方案为:一种可聚合表面活性剂,其特征在于:包括一种可聚合单体,结构式如式(I),和一种二聚物,结构式如式(II):



[0011] 式中, $\text{R}_1$  和  $\text{R}^1$  为 3-30 个碳原子的烷基、烯基、苯基、烷基苯基、二苯基等,可以相同或不同;

[0012]  $\text{R}_2$  为氢或甲基;

[0013] A 为 2-4 个碳原子的亚烃基;

[0014] n 为 1-90 的整数;

[0015] X 为氢或者硫酸根、磷酸根、丁二酸根,结构式如式(III)中的一种结构:

[0016]  $\text{---X}$ ; 式(III)

[0017]  $\text{---SO}_3\text{M}$  (a)

[0018]



[0019]



[0020]



[0021] 式中,M 为氢、钠、钾、铵离子或低级醇胺; $\text{R}_3$  为式(I)或式(II)中去掉 X 后的剩余基团。

[0022] 进一步地,结构式如式(I)的可聚合单体,与结构式如式(II)的二聚物的质量比在 80 : 20 到 99 : 1 之间。

[0023] 在式 (I) 和式 (II) 中,  $R_1$  和  $R^1$  为 3-30 个碳原子的烷基、烯基、苯基、烷基苯基、二苯基等, 例如正丁基、辛烷基、十二烷基、烯丙基、苯基、甲苯基、壬基苯基、邻苯基苯基等, 或者它们的混合物。式 (I) 中的  $R_1$  和式 (II) 中的  $R_1$ 、 $R^1$  可以相同也可以不同, 当它们相同时, 式 (I) 和式 (II) 两种组分可以通过一步反应制得。

[0024] 在式 (I) 和式 (II) 中, A 为 2-4 个碳原子的亚烃基, 例如乙烯基、丙烯基、丁烯基或异丁烯基, 或者它们的规整加成物。同样, 式 (I) 和式 (II) 中的 A 可以相同也可以不同, 当它们相同时, 可以通过一步反应制得。

[0025] 在式 (I) 和式 (II) 中, n 为 1-90 的整数, 优选 1-50。

[0026] 式 (III) 中的 M 特指钠或钾离子, 或其混合物。式 (III) 中的 M 也可以是特指铵离子。式 (III) 中的 M 还可以是特指低级醇胺, 如单乙醇胺基、三乙醇胺基等。

[0027] 如上所述, 在式 (I) 和式 (II) 中, X 为氢或者硫酸根、磷酸根、丁二酸根, 同样, 式 (I) 和式 (II) 中的 X 可以相同也可以不同, 当它们相同时, 可以通过一步反应制得。

[0028] 上述式 (I) 中的可聚合单体和式 (II) 中二聚物可通过以下步骤制得:

[0029] 首先, 一种缩水甘油醚化合物 (例如辛基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、邻苯基苯酚缩水甘油醚等) 和烯丙醇 (或甲基烯丙醇) 在碱性催化剂的存在下加热进行醚化反应, 如缩水甘油醚和烯丙醇等摩尔量或者烯丙醇稍微过量, 则得到式 (I) 中的单体; 如缩水甘油醚过量, 则式 (II) 中的二聚物的量逐渐增加。通过调整缩水甘油醚和烯丙醇的摩尔比可以得到不同可聚合单体式 (I) 和二聚物式 (II) 比例的混合物, 这样制得的可聚合单体式 (I) 和二聚物式 (II) 中的  $R_1$ 、 $R^1$  是相同的。当然, 也可以先分别制得可聚合单体和二聚物, 或者先制得可聚合单体, 然后再加入一定量缩水甘油醚, 制成二聚物, 最后将可聚合单体和二聚物按照一定比例混合, 得到需要的可聚合表面活性剂混合物, 这样制得的可聚合单体式 (I) 和二聚物式 (II) 中的  $R_1$ 、 $R^1$  就可以是不同的。

[0030] 上述第一步反应得到的可聚合单体和二聚物的 n 等于 0, X 为氢。当 n 大于 0 时, 则需要进一步的环氧加成反应, 加成方法和一般非离子表面活性剂环氧加成方法一样。一般是与环氧乙烷或环氧丙烷在碱性催化剂的条件下进行环氧加成反应。

[0031] 当上述的环氧加成物与特定的硫酸化试剂如硫酸、磺酸、三氧化硫、氨基磺酸等, 进行硫酸化反应并中和后, 就可得到 X 为式 (III) 中 (a) 的硫酸盐产品; 如果将环氧加成物与五氧化二磷等进行磷酸酯化反应, 并用碱中和, 通过调整五氧化二磷与环氧加成物的摩尔比, 就可得到 X 为式 (III) 中 (b) 或 (c) 的磷酸单酯或双酯盐产品; 如果将环氧加成物先与顺酐进行单酯化反应, 再与亚硫酸钠进行磺化反应, 则得到 X 为式 (III) 中 (d) 的琥珀酸单酯磺酸盐产品。

[0032] 本发明所得到的可聚合表面活性剂可作为乳化剂用于以下单体的聚合反应: 丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、丙烯酰胺、丙烯酸羟乙酯、苯乙烯、二乙烯基苯、醋酸乙烯、氯乙烯、二氯乙烯、丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等, 还有诸如乙烯、马来酸酐、衣康酸等其它单体。单体的数量可以为一种, 也可以是两种或多种。

[0033] 本发明中的可聚合表面活性剂作为乳化剂用量在 0.2%~5.0%, 如果作为可聚合单体对树脂乳液进行改性则用量最大可达到 20%, 用量是以单体总量的百分比来计算的。

[0034] 本发明的特点和优点: 含有上述式 (I) 和式 (II) 两种组分的可聚合表面活性剂应

用于水性乳液聚合,可显著改善乳液的机械稳定性和聚合稳定性,可与乙烯类单体彻底共聚,赋予乳液涂膜优异的耐水性、附着力和韧性。本发明中的可聚合表面活性剂可以单独使用,也可以和其它乳化剂或保护胶一起使用。本发明的主要原料缩水甘油醚和烯丙醇都容易得到。使用本发明中的可聚合表面活性剂所制得的乳液可用于许多领域,如印刷油墨、油漆等体系的胶黏剂,压敏胶黏剂,涂料粘合剂,以及木材、金属、纸张、纺织、塑料、陶瓷、混凝土等材料的浸渍加强材料等。

### 具体实施方式

#### [0035] 实施例 1

[0036] 在带有温度计、搅拌器、回流管的反应器中,加入 62 克烯丙醇,0.3 克氢氧化钠作为催化剂,然后采用滴加方式加入 189 克异辛基缩水甘油醚,控温在 90-100℃,反应时间 8 小时,然后再升温到 110℃,减压脱去过量烯丙醇。

[0037] 上述反应的产物共 247 克加入到环氧加成釜,在温度约 130℃,压力 2-3kg/cm<sup>2</sup>,与环氧乙烷进行加成反应,加成数为 5。

[0038] 467 克环氧加成物与 97 克氨基磺酸在 120℃下磺化 1-5 小时,得到产物 A,其中二聚物的含量约 2.1%。

#### [0039] 实施例 2

[0040] 与实施例 1 相同,只是在环氧加成时,加成 10 摩尔环氧乙烷,最终得到产物 B,其中二聚物的含量约 2.0%。

#### [0041] 实施例 3

[0042] 与实施例 1 相同,只是第一步反应时异辛基缩水甘油醚的量增加到 195 克,反应得到的产物同样加成 5 摩尔环氧乙烷,然后与氨基磺酸反应得到产物 C,其中二聚物的含量约 6.3%。

#### [0043] 实施例 4

[0044] 与实施例 3 相同,只是在环氧加成时,加成 10 摩尔环氧乙烷,最终得到产物 D,其中二聚物的含量约 5.9%。

#### [0045] 实施例 5

[0046] 在带有温度计、搅拌器、回流管的反应器中,加入 62 克烯丙醇,0.3 克氢氧化钠作为催化剂,然后采用滴加方式加入 230 克邻苯基苯酚缩水甘油醚,控温在 90-100℃,反应时间 8 小时,然后再升温到 110℃,减压脱去过量烯丙醇。

[0047] 上述反应的产物共 288 克加入到环氧加成釜,在温度约 130℃,压力 2-3kg/cm<sup>2</sup>,与环氧乙烷进行加成反应,加成数为 5。

[0048] 508 克环氧加成物与 97 克氨基磺酸在 120℃下磺化 1-5 小时,得到产物 E,其中二聚物的含量约 2.4%。

#### [0049] 实施例 6

[0050] 与实施例 5 相同,只是在环氧加成时,加成 10 摩尔环氧乙烷,最终得到产物 F,其中二聚物的含量约 2.3%。

#### [0051] 实施例 7

[0052] 与实施例 3 相同,只是在环氧加成时,加成 30 摩尔环氧乙烷,不进行硫酸化,最终

得到非离子产物 H, 其中二聚物的含量约 6.0%。

[0053] 实施例 8

[0054] 实施例 4 第二步环氧加成得到的 10 摩尔环氧乙烷加成物, 共 693 克, 与 47.3 克五氧化二磷进行酯化反应, 反应温度约 80°C, 反应时间 5 小时, 并用氢氧化钠中和, 得到 X 为式 (III) 中 (b) 和 (c) 反应产物 I, 其中磷酸单双酯的摩尔比为 50 : 50。

[0055] 实施例 9

[0056] 实施例 4 第二步环氧加成得到的 10 摩尔环氧乙烷加成物, 共 693 克, 与 100 克顺酐进行单酯化反应, 反应温度约 60-80°C, 反应时间 2 小时, 然后与含有 140 克亚硫酸钠的 7.6% 水溶液进行磺化反应, 反应温度 60-70°C, 反应时间 2-3 小时, 得到 X 为式 (III) 中 (d) 的反应产物 J。

[0057] 实施例 10

[0058] 实施例 3 中的第一步反应产物 (不加环氧), 直接与 97 克氨基磺酸在同样条件下进行磺化反应, 得到产物 K。

[0059] 测试结果表明, 使用本专利制得的可聚合表面活性剂作为乳化剂制得的乳液, 具有优良的乳液稳定性和机械稳定性, 并可赋予乳液涂膜优异的耐水性、剥离强度和粘接力。测试结果同时表明, 不含二聚物的可聚合表面活性剂虽然好于传统表面活性剂, 但相对于含二聚物的可聚合表面活性剂性能较差, 可聚合单体与二聚物的质量比在 80 : 20 到 99 : 1 之间时性能最佳。

[0060] 当然, 上述实施例只是对本发明作进一步的说明, 其主要目的在于更好的理解本发明的内容, 实施例并不限制本发明的保护范围。