

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 10/04

C08J 3/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96194182.0

[43] 授权公告日 2003 年 1 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1100075C

[22] 申请日 1996.3.25 [21] 申请号 96194182.0

[30] 优先权

[32] 1995.4.5 [33] US [31] 08/417,368

[86] 国际申请 PCT/US96/04204 1996.3.25

[87] 国际公布 WO96/31550 英 1996.10.10

[85] 进入国家阶段日期 1997.11.26

[71] 专利权人 阿奎龙公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 阿尔琼·C·绍

[56] 参考文献

US3862100 1975.01.21 C08D1/20

US3997613 1976.12.14 C07C149/14

US4052370 1977.10.04 C08G18/62

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

权利要求书 4 页 说明书 27 页

[54] 发明名称 缔合增稠剂

[57] 摘要

本发明的缔合增稠剂是水溶性聚合物组合物，其具有聚(缩醛-或缩酮-聚醚)主链，并具有用疏水基团封端的末端。它们的制备是：使一种 α ， ω -二醇，-二硫醇或二胺聚醚与一种偕卤代化合物在碱的存在下共聚而形成 α ， ω -二醇，-二硫醇或二胺聚(缩醛或缩酮-聚醚)，该产物随后与疏水试剂反应形成最终产物。这种缔合增稠剂用于成膜涂料组合物，例如乳胶漆中。

ISSN 1008-4274

1. 一种可溶于水的聚合物组合物，包括聚（缩醛或缩酮—聚醚）主链，该主链具有以疏水基团封端的末端，其中所述聚合物的分子量为 500—2,000,000，所述疏水基团选自烷基、芳基、芳烷基、环脂肪基、全氟烷基、碳甲硅烷基、多环基以及复合树枝状基团，。

2. 权利要求 1 的聚合物组合物，其中所述的烷基、全氟烷基和碳甲硅烷基疏水基团包含 1~40 个碳原子。

3. 权利要求 1 的聚合物组合物，其中所述的芳基、芳烷基、环脂肪基和多环基疏水基团包含 3—40 个碳原子。

4. 权利要求 2 的聚合物组合物，其中所述的疏水基团是含有 8—22 个碳原子的烷基。

5. 权利要求 4 的聚合物组合物，其中所述的疏水基团是含有 12—18 个碳原子的烷基。

6. 权利要求 3 的聚合物组合物，其中所述的疏水基团选自含有 6—29 个碳原子的芳基、芳烷基、环脂肪基和多环基。

7. 权利要求 6 的聚合物组合物，其中所述的疏水基团选自含有 14—25 个碳原子的芳基、芳烷基、环脂肪基和多环基。

8. 权利要求 1 的聚合物组合物，其中所述聚合物的分子量的上限为 500,000。

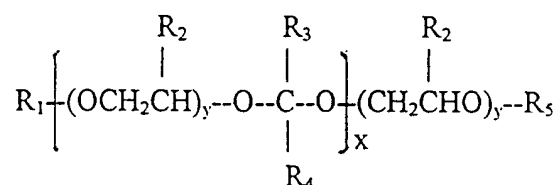
9. 权利要求 1 的聚合物组合物，其中所述聚合物的分子量的上限为 100,000。

10. 权利要求 1 的聚合物组合物，其中所述的聚合物的分子量的下限

为 15,000。

11. 权利要求 1 的聚合物组合物，其中所述的聚合物的分子量的下限为 20,000。

12. 一种具有下列分子式的聚合物组合物：



其中， R_1 和 R_5 独立地选自含有 1~40 个碳原子的疏水基团或 H，

R_2 选自 H，含有 1—3 个碳原子的烷基或它们的组合，

R_3 和 R_4 独立地选自 H，含有 1—6 个碳原子的烷基和苯基，

y 是从 5~500 的整数，以及

x 是从 1~50 的整数。

13. 权利要求 12 的聚合物组合物，其中 R_2 是 H。

14. 权利要求 12 的聚合物组合物，其中 R_2 是含有 1—2 个碳原子的烷基。

15. 权利要求 12 的聚合物组合物，其中 R_3 和 R_4 都是 H。

16. 权利要求 13 的聚合物组合物，其中 R_3 和 R_4 是含有 1—2 个碳原子的烷基。

17. 权利要求 12 的聚合物组合物，其中 y 为 180。

18. 权利要求 12 的聚合物组合物，其中 y 为 100。

19. 权利要求 12 的聚合物组合物，其中 x 为 15。

20. 权利要求 12 的聚合物组合物，其中 x 为 5。

21. 一种疏水封端的聚（缩醛—或缩酮—聚醚）的制备方法，包括：

a) 在碱的存在下使一种 α, ω -二羟基、-二硫羟基、-二胺基聚醚或它们的混合物与一种偕二卤代化合物反应以形成 α, ω -二羟基聚（缩醛—或缩酮—聚醚）主链，以及

b) 使上述主链与一种疏水试剂反应而形成疏水封端的聚（缩醛—或缩酮—聚醚），

其中所述的疏水基团独立地选自烷基、芳基、芳烷基、环脂肪基、全氟烷基、碳甲硅烷基、多环基及树枝状基团，所述的聚合物分子量控制为 500—2,000,000。

22. 权利要求 21 的方法，其中所述的烷基、全氟烷基和碳甲硅烷基疏水基团包括 1~40 个碳原子。

23. 权利要求 21 的方法，其中所述的芳基、芳烷基、环脂肪基和多环基疏水基团包括 3—40 个碳原子。

24. 权利要求 22 的方法，其中所述的疏水基团是含有 8~22 个碳原子的烷基。

25. 权利要求 24 的方法，其中所述的疏水基团是含有 12—18 个碳原子的烷基。

26. 权利要求 23 的方法，其中所述的疏水基团选自含有 6—29 个碳原子的芳基、芳烷基、环脂肪基、多环基以及树枝状基团。

27. 权利要求 26 的方法，其中所述的疏水基团选自含有 14—25 个碳原子的芳基、芳烷基、环脂肪基和多环基。

28. 权利要求 21 的方法，其中所述聚合物的分子量的上限为 500,000。

29. 权利要求 21 的方法，其中所述聚合物的分子量的上限为 100,000。

30. 权利要求 21 的方法，其中所述聚合物的分子量的下限为 15,000。

31. 权利要求 21 的方法，其中所述聚合物的分子量的下限为 20,000。

32. 一种成膜涂料组合物，包括权利要求 1 的疏水封端的聚（缩醛一或缩酮一聚醚）组合物。

33. 权利要求 32 的成膜涂料组合物，其中所说的组合物是一种乳胶漆。

34. 权利要求 33 的成膜涂料组合物，其中所说的乳胶漆中颜料的体积浓度为从 15 至 80。

缔合增稠剂

本发明涉及合成的非离子疏水改性的水溶性聚醚，该聚醚能够使水基体系粘度增大。

水溶性聚醚（通常也称为“增稠剂”或“流变改性剂”）作为添加剂被广泛地用于许多工业上的水基体系以改进这些体系的流动性。在特定的处理条件和最终使用情形下，增稠剂可以使粘度增加并保持在所需的水平。增稠剂可用于，例如，装饰和保护性涂层，纸张涂层、化妆品及美容护肤用品、洗涤剂、药品、粘合剂和密封胶、农业用品配方和石油钻井液。

如上所述的、其中增稠剂用于装饰和保护性涂层的一个高填充的含水体系就是乳胶漆，这种乳胶漆由存在于水中的聚合胶乳分散体、颜料、粘土和其它添加剂组成。

增稠剂既可以是天然物质也可以是合成制造的产品。天然增稠剂包括，例如酪蛋白、藻酸盐、黄耆树胶、瓜耳树胶、黄原胶、刺槐豆胶以及改性纤维素，例如羟乙基纤维素、羟丙基纤维素和羧甲基纤维素。这些天然产物的增稠效果各不相同。基于天然产物的增稠剂的一个缺点是，它们会受微生物的攻击，因此需要在配方中加入抗微生物剂。合成增稠剂包括各种丙烯酸类聚合物、氧化烯聚合物、酰胺聚合物和马来酸酐聚合物。这些合成的聚合物既可以是均聚物也可以是共聚物。某些这样的聚合物的水解稳定性依赖于溶液的 PH 值，而另一些聚合物的水解稳定性对通常存在于含水涂料中的各种成分敏感。

无论是天然的还是合成的增稠剂，都希望其是水溶性的且具有作为各种水基体系的增稠剂的最适合的性能。术语“水溶性聚合物”是指可溶于水，并且在溶解的同时，可以改变溶液的粘度、折光指数或水的表面张力的任何聚合的物质。

通常向乳胶漆中加入少量（大约 0.1 ~ 5 % 重量）的水溶性聚合物以使其在制备、贮存和应用时具有下列操作特性：

- a) 容易配制，
- b) 在贮存中防止悬浮粒子（胶乳、颜料等）的沉降，
- c) 在使用中有优良的成膜性，可以有效地覆盖，不需要过多的刷涂或辊涂，
- d) 优良的防辊溅性，
- e) 在应用于垂直表面后，没有过多的流挂，和
- f) 优良的流动性和均涂性，可形成美观的平滑连续的膜。

上述提及的天然和合成的增稠剂具有不同的增稠效率和应用性能。但是，它们都不具有光泽涂料所需的全部关键特性。这些关键特性包括优良的成膜性、流动性和均涂性，以及通常由含溶剂的醇酸涂料提供的光泽。这些增稠剂的另一个缺点是它们可能与各种涂料成分不互溶。

为了克服传统的增稠剂的一些性能缺陷，人们设计并商业化了一类新的增稠剂，通常称为“缔合增稠剂”（见 E. J. Schaller 和 P. R. Sperry 的“涂料添加剂手册”，L. J. Calbo 编辑，第 2 卷，第 105 页，1992；Marcel Dekker 公司，纽约）。这些增稠剂是疏水改性的水溶性聚合物。它们在水溶液中经历了分子间的缔合，因此具有增加了的溶液粘度。它们也可以被吸附于含水分散体的分散相粒子

上,从而形成三维网状结构。由于它们具有传统的增稠剂不具备的改进的涂料性能,因此很具商业价值。

美国专利 US4,228,277, US4,243,802 和欧洲专利 EP281,360 公开了通过将少量的疏水基团 ($C_{10} - C_{24}$ 的烷基) 化学接枝到改性的多糖上而制备的多糖基缔合增稠剂。

在商品化的非离子合成缔合增稠剂中,疏水改性的乙氧基化氨基甲酸乙酯 (HZUR) 嵌段共聚物是重要的一类。美国专利 US4,079,028, US4,155,892 和 US5,281,654 公开了这类缔合增稠剂。这是通过使相对低分子量的聚乙烯醇(分子量为 10,000 左右)与疏水二异氰酸酯缩合并用疏水的醇或胺对得到的共聚物封端而制备的低分子量聚氨酯。它们的特征是具有三个或更多的疏水物 - 两个在终端,其它的在中间。疏水基团通过氨基甲酸乙酯连接段与亲水的聚氧化乙烯嵌段相连。

美国专利 US4,499,233 和 US5,023,309 也公开了 HEUR 的制备方法。这些 HEUR 被宣称具有优异的增粘性能以及改进的在含水体系中的流动性和均涂性。

美国专利 US4,426,485 和 US4,496,708 公开了制备带有成串的悬挂疏水物的 HEUR 的方法。这些 HEUR 被确信通过其胶束状的缔合而具有增强的对含水体系的增稠性。

US4,327,008 公开了具有接枝结构和疏水端基的 HEUR。这些 HEUR 是通过:使聚氧化烯与一种多官能材料、一种二异氰酸酯及水反应,并用一种疏水的单官能基的活性含氢化合物或单异氰酸酯对制得的产品封端而制得的。

欧洲专利申请 0498,422AI 公开了一种在油漆和涂料中有特殊用

途的含硅的 HEUR。这种 HEUR 是异氰酸酯官能物质和聚醚多元醇、单官能基活性含氢疏水化合物、硅烷官能物质以及水的反应产物。

从应用和经济的观点来看，HEUR 增稠剂的主要缺点是它们的成本高、难处理，并且有使涂料不稳定的倾向（分散粒子从水相中分离）（见 G. D Shay 和 A. F. Rich 的“涂料技术通讯”，第 58 卷，第 7 号，第 43 页，1986）。

US4, 304, 902 公开了环氧乙烷与长链烷基环氧化物的无规共聚物。这些共聚物具有增强的水溶液粘度，但是在乳胶漆中没有优良的流动性和均涂性。

US4, 411, 819 描述了一种具有支化的链结构并带有终端疏水物的聚醚的制备方法。这种聚醚是通过：使低分子量的聚醇与由环氧乙烷与至少一种具有 3 - 4 个碳原子的低级氧化烯组成的混合物反应，然后用 $C_{12} - C_{18}$ 的 α - 烯烃的环氧化物的混合物对产生的聚醚封端而制得的。

PCT 国际申请 W09208753 公开了一种低分子量（大约 9,000）的疏水封端的聚醚。这种聚醚是通过用间 - 二氯甲苯使低分子量（大约 4,500）的表面活性剂偶联而制备的。US5, 045, 230 也公开了低分子量（大约 9,000）的疏水封端的聚醚的制备方法。这些聚醚的制备方法是：使 $C_8 - C_{22}$ 的脂肪醇与环氧乙烷与环氧丙烷的混合物反应，然后用一种二环氧化物使烷氧基化的醇偶联而形成聚醚（ M_w 约为 9,000）。由于这种疏水封端的聚醚是低分子量的，它们不能有效地增粘包括乳胶漆的含水体系。

US3, 770, 684 公开了一种含有低分子量（3,000 - 20,000）带有终端疏水物的水溶性聚醚的胶乳组合物。这种组合物据称在乳胶漆中

具有改进的均涂性。但是，这种聚醚不能有效地增加水的粘度，并且不能提供各种高填充含水体系所要求的其它流变性能。因此，这种聚醚不是多功能和经济的。

商品化的非离子合成缔合增稠剂经常显示出在涂料中差的并且不稳定的相容性，例如脱水收缩、差的着色性、不稳定的涂料放置粘度以及不充分的覆盖能力。因此，在涂料工业上需要研制一种能够克服上述缺陷并且配料成本低的非离子合成缔合增稠剂。没有任何一个已知的单一增稠剂能够提供含水涂料所需的全部操作特性。因此，人们经常试图使用两种或更多不同增稠剂的共混物以获得所需的涂料流变性能。然而这一做法受到局限，因为混合增稠剂通常是麻烦的，并取决于增稠剂之间的多种相互作用，因此经常危及涂料的稳定性和性能。

本发明涉及一种水溶性的共聚物组合物，这种共聚物组合物包括一个由缩醛或缩酮连接的聚醚主链，该主链具有以疏水基团封端的端基。

本发明还涉及疏水封端的聚（缩醛 - 或缩酮 - 聚醚）的制备方法，该方法包括：

a) 在碱性物质存在下使一种 α , ω - 二羟基聚醚与一种偕二卤代化合物反应，形成一种 α , ω - 二羟基 - 聚[缩醛 - 或缩酮 - 聚醚]主链，和

b) 使上述主链与一种疏水试剂反应以形成疏水封端的聚（缩醛 - 或缩酮 - 聚醚）。

本发明进一步还涉及一种成膜涂料组合物，该组合物包括以上所述的疏水封端的聚（缩醛 - 或缩酮 - 聚醚）组合物的水溶液。

本发明的聚合物被发现能够有效地增稠包括乳胶漆在内的各种水基体系，并提供改进的涂料综合性能（稳定性、流动性和均涂性、成膜性、防溅性以及抗流挂性）。

本发明中所说的“流动性和均涂性”是指涂料在使用之后流动以除去任何表面的不规整性的程度，这些不规整性例如由使用涂料的机械过程引起的刷痕、“桔皮皱纹”外观、峰或坑。

“成膜性”是指形成连续的膜以均匀地覆盖被涂覆的基体的表面的能力。

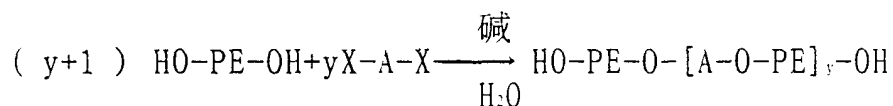
“防溅性”是指涂料配方在被涂覆时防止形成飞溅的细小液滴的能力。

“稳定性”是指在陈化过程中保持粘度并防止相分离的能力。

此处所说的“流挂”是指在从应用到凝固的时间内在垂直表面上由于涂料的向下运动而造成具有厚的底边的不均匀涂层的现象。这种流挂经常局限于垂直表面的局部地区，并且具有成褶悬挂窗帘的特征外观。流挂是美学上不希望的。此外，抗流挂倾向的涂料不会轻易从涂料刷子上或涂料辊上滴落，也不会轻易从水平表面，例如天花板上滴落。

根据本发明，所述的水溶性聚合物主链可以是预先制备的高分子量聚醚，例如带有末端 - OH 基团的聚亚烷基二醇（也称为聚氧化烯）。可以从纽约 Ronkonkoma 的 Fluca 化学公司购得高分子量的聚乙二醇（分子量为 17000 和 35000）。此外，可以通过用偶联剂，例如偕二卤代试剂或如下所示的偕二卤代试剂的混合物使低分子量的聚醚缩合而就地制备所需高分子量的聚醚前体。从联碳公司以 Carbowax 商标可购得各种等级的低分子量聚乙二醇（Mw 约 4,000 至

8,000)。

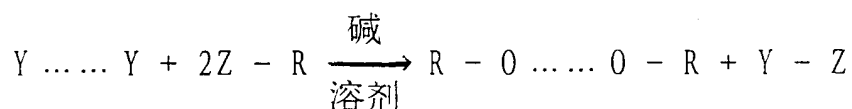


其中 PE 是聚醚；A 是隔离卤原子 (X) 的基团。PE 的端基还可以是 -SH 和 -NH₂ 基团。

值得注意的是，如果 X-A-X 是偕二卤代试剂，那么聚醚嵌段就是由在碱性环境下稳定的缩醛或酮连接段连接的。

关于末端的疏水基 R 的类型，聚醚可以在其末端带有相同或不同的疏水基。

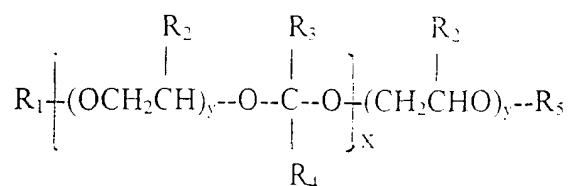
可以通过使聚醚的末端 -OH，-SH 或 -NH₂ 基团与一种适合的疏水试剂在碱存在下于有机溶剂中反应而制备疏水改性的聚醚。



其中，……代表水溶性聚醚主链，Z 是可与聚醚的末端 Y 基团 (Y = -OH，-SH 和 -NH₂) 反应的官能团，R 是一个疏水基团。

为了进行上述过程，可以使用任何不含活泼氢并且对碱稳定的溶剂或溶剂混合物。但优选使用四氢呋喃、亚烷基二醇的烷基醚或烃溶剂。尽管如此，上述过程也可以在没有溶剂的情况下进行。

本发明的聚合物具有下列分子式：



其中， R_1 和 R_3 独立地选自疏水基团或H。在同一分子中的疏水基团可以相同或不同，并选自烃基、烷基、芳基、芳烷基、环脂肪基、全氟烷基、碳甲硅烷基、多环基团以及复合树枝状疏水基团。优选的疏水基团是具有8 - 22个碳原子、特别优选为具有12 - 18个碳原子的烷基。这些疏水基团可以是饱和的或不饱和的，支化的或线性的；疏水基团的碳原子的上限数目是40个，优选为27个，更优选为22个；疏水基团的碳原子的下限数目是1个，优选为4个，更优选为8个。疏水基团的特定例子是辛烷基、十二烷基、十六烷基和十八烷基。

当疏水基团独立地选自烷基、全氟烷基和碳甲硅烷基时，碳数范围为1 ~ 40个碳原子。当疏水基团为芳基、芳烷基、环脂肪基和多环基团时，碳数范围为3 - 40个碳原子，优选范围为6 - 29个碳原子，特别优选范围为14 - 25个碳原子。

R_2 选自H、具有1 - 3个碳原子的烷基或它们的组合；

R_3 和 R_4 独立地选自H、具有1 - 6个碳原子的烷基、和苯基；

Y是大约1至约500的整数；和

X是大约1至大约50的整数。

本发明的组合物具有聚（缩醛 - 或缩酮 - 聚醚）主链，该主链可以是线性的或支化的，优选为线性的。可用于本发明的聚醚包括任何可溶于水的聚氧化烯或聚氧化烯的共聚物；优选的聚醚主链是聚环氧乙烷或环氧乙烷与其它例如环氧丙烷和环氧丁烷的共聚单体的水溶性共聚物。

所述共聚物的重均分子量的上限为2,000,000，优选为500,000，特别优选为100,000。所述聚合物分子量下限为500，优

选为 15,000，特别优选为 20,000。

根据本发明，通过适当地选择不同的反应条件并控制反应物的化学计量和分子量，可以制备很多不同的疏水封端的聚（缩醛 - 或缩酮 - 聚醚）。

通常，任何偕二卤代物都可以用于制备本发明的聚（缩醛 - 或缩酮 - 聚醚），但是优选二卤代甲烷，例如二溴甲烷和二氯甲烷。其它二卤代物的例子包括：1, 1 - 二氯甲苯（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ ）、1, 1 - 二氯乙烷（ CH_3CHCl_2 ）和 1, 1 - 二溴乙烷（ CH_3CHBr_2 ）。当使用溶剂时，任何不含活泼氢的溶剂都可以用于本发明的方法中，优选为使用含有 2 - 30 个碳原子的氧化烃类溶剂。可用于本发明的溶剂的例子是：甲苯、二甲苯、脂肪烃、亚烷基二醇的二烷基醚以及二乙氧基甲烷。可以与聚（缩醛 - 或缩酮 - 聚醚）的末端活泼氢反应而形成聚（缩醛 - 或缩酮 - 聚醚）二阴离子的任何强碱都可以用于本发明的方法中。可用于本发明的碱的例子是碱金属氢化物、碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐和有机碱。

制备疏水封端的聚（缩醛 - 聚醚）的优选的方法包括：在高温下将熔融的聚醚与碱混合，接着使聚醚与一种偕二卤代物共聚，随后用疏水试剂对聚（缩醛 - 聚醚）封端。

根据本发明，这种疏水封端的（缩醛 - 或缩酮 - 聚醚）组合物可以用于成膜涂料组合物中，例如乳胶漆中，乳胶漆中的颜料体积浓度（PVC）的下限为 5，优选为 10，上限为 85，优选为 80。更具体地，当乳胶漆是高光泽漆时，PVC 为约 15 至约 30；当乳胶漆为半光泽漆时，PVC 为约 20 至约 35；当乳胶漆为无光漆时，PVC 为约 40 至约 80。同样，对于乳胶漆，其在 25 °C 的 ICI 粘度应该高于大约

1.5Pa.s 以达到好的性能。

下列实施例说明了本发明的疏水封端的聚(缩醛-聚醚)的制备方法。但是它们不是唯一的，不是对本发明的限制，因为还可以有其它的变化。

实施例 1

PEG - 8000/亚甲基共聚物的制备

向一个带有迪安-斯达克分离器(分离器的顶端接有冷凝管,冷凝管顶端连有氮气源)、电磁搅拌和温度计的 1000ml 的圆底三口烧瓶中加入聚乙二醇(MW ~ 8000)(PEG - 8000) 45g 和甲苯 100ml。PEG - 8000 中的水份通过蒸除甲苯被共沸蒸除。在常压下不能从反应烧瓶中蒸除的残余甲苯通过使氮气流经过 PEG - 8000 的粘稠溶液,同时保持反应烧瓶的一个口敞开而除去。然后将含有干燥的 PEG - 8000 的烧瓶冷却至室温,并移去迪安-斯达克分离器。

在室温下向上述干燥的 PEG - 8000 中加入干燥的高压液相色谱级(HPLC grade)的四氢呋喃(THF) 650ml 以及氢化钠分散体(60%在矿物油中) 0.85g。将得到的反应混合物在回流温度下加热 0.5 小时。

随后,在氮气氛下 2 小时内经过一个加料漏斗向 PEG - 8000/NaH 的反应混合物中滴加 0.98g 二溴甲烷于 50ml THF 中的溶液。将得到的反应混合物在回流温度下加热 24 小时。蒸发掉溶剂后,分离得到一种松散的白色固体。

上述 PEG - 8000/亚甲基共聚物的重均分子量为 53,000,多分

散指数为 1.94。它可溶于水形成清亮的溶液。

实施例 2

在四氢呋喃（THF）中制备 C₁₈封端的 PEG - 8000/亚甲基共聚物
将 13g PEG - 8000/亚甲基共聚物（如实施例 1 所述）溶于 60ml 沸腾的甲苯，并从聚合物溶液中共沸蒸除甲苯而干燥所述的 PEG - 8000/亚甲基共聚物。在氮气氛下将这种干燥的 PEG - 8000/亚甲基共聚物与 0.25g 氢化钠分散体（60 % 在矿物油中）以及 0.5g 1 - 溴十八烷于 150ml 的 THF 中加热回流 22 小时。从反应混合物中蒸发掉溶剂后，得到一种褐色固体。

如此得到的 C₁₈封端的 PEG - 8000/亚甲基共聚物可溶于水（2 % 的溶液在 30rpm 时的 BF 粘度为约 1080cps）。产品的 C₁₈疏水物含量为 1.42 %。

实施例 3

用二氯甲烷制备 C₁₈封端的 PEG - 8000/亚甲基共聚物

向一个带有迪安 - 斯达克分离器（分离器的顶端接有冷凝管，冷凝管顶端连有氮气源）、电磁搅拌和温度计的 500ml 圆底三口烧瓶中加入 18g PEG-8000 和 70ml 甲苯。PEG - 8000 中的水份通过蒸除甲苯被共沸除去。在常压下不能从反应烧瓶中蒸除的残余甲苯通过使氮气流经过 PEG - 8000 的粘稠溶液，同时保持反应烧瓶的一个口敞开而除去。然后将含有干燥的 PEG - 8000 的烧瓶冷却至室温，并移去迪

安 - 斯达克分离器。

在室温下向上述干燥的 PEG - 8000 中加入干燥的 (HPLC 级) 四氢呋喃 (THF) 170ml 以及氢化钠分散体 (60 % 在矿物油中) 0.49g , 将得到的反应混合物在回流温度下加热 1.5 小时。

随后, 向 PEG - 8000/NaH 的反应混合物中加入 0.15g 二氯甲烷, 将得到的反应混合物回流 18 小时以形成 PEG - 8000/亚甲基共聚物。

然后向含有 PEG - 8000/亚甲基共聚物的反应混合物中加入 0.3g 氢化钠 (于矿物油中的 60 % 的分散体) 和 1 - 溴代十八烷。在将得到的混合物回流 8 小时后, 将其冷却至室温并转移到一个塑料盘中。蒸发掉盖内的溶剂后, 分离得到一种浅棕色的固体。

这种 C₁₈ 封端的 PEG - 8000/亚甲基共聚物的重均分子量为 31,947 , 多分散指数为 1.91 。它可以溶于水中形成清亮溶液 (2 % 的溶液在 30rpm 时的 BF 粘度为约 1780cps) 。聚合物中十八烷基 (C₁₈H₃₇) 的含量为 2.02% (重量) 。

实施例 4

C₁₂/ C₁₆ 混合封端的 PEG - 8000/亚甲基共聚物的制备

向一个不锈钢反应器 (Chemco 型) 中加入 750g PEG - 8000 、 750ml THF 和 22g 氢化钠 (于矿物油中的 60 % 的分散体) 。密封反应器, 将得到的混合物在 80 °C 加热 1 小时然后冷却至 40 °C 。随后, 在 40 °C 向反应混合物中加入 13g 二溴甲烷, 将得到的反应混合物在 80 °C 加热 4 小时。

在 80 °C 向这种反应混合物中加入 8g 1 - 溴十二烷与 15g 1 - 溴十六烷的混合物。将得到的反应混合物在 120 °C 加热 2 小时后冷却至室温，将反应器中的物料转移到一个塑料盘中，蒸发掉溶剂后，得到一种米色的固体。

如此形成的 C₁₂/ C₁₆ 混合封端的 PEG - 8000/亚甲基共聚物可溶于水（ 2 % 的溶液在 30rpm 时的 BF 粘度为约 60cps ）。

实施例 5

C₁₆ 封端的 PEG - 8000/亚甲基共聚物的制备

采用下述试剂重复实施例 4 中描述的过程：

- | | |
|-------------------------------|-------|
| 1. PEG - 8000 | 750g |
| 2. 四氢呋喃 | 750ml |
| 3. 氢化钠（于矿物油中的 60 % 的分散体） | 22g |
| 4. 二溴甲烷 | 11g |
| 5. 1 - 溴十六烷（ Fluka, 纯度 97 % ） | 42g |

这种 C₁₆ 封端的 PEG - 8000/亚甲基共聚物可溶于水（ 2 % 的溶液在 30rpm 时的 BF 粘度为约 590cps ）。共聚物中十六烷基（ C₁₆H₃₃ ）的含量为 1.52 % （重量）。

实施例 6

在二丙二醇二甲醚中制备 C₁₆ 封端的 PEG - 8000/亚甲基共聚物
用商标为 Proglyde[®]DMM 的二丙二醇二甲醚（道化学公司）作为反

应溶剂重复实施例 5。

这种 C₁₆封端的 PEG - 8000/亚甲基共聚物可溶于水（2 % 的溶液在 30rpm 时的 BF 粘度为约 120cps）。

实施例 7

在二乙氧基甲烷中制备 C₁₆封端的 PEG - 8000/亚甲基共聚物
用二乙氧基甲烷（伊斯特曼化学品公司）作为反应溶剂重复实施例 5。

这种 C₁₆封端的 PEG - 8000/亚甲基共聚物可溶于水（2 % 的溶液在 30rpm 时的 BF 粘度为约 720cps）。

实施例 8

在 THF 中制备 C₁₆封端的 PEG - 8000/Jeffamine[®]ED-6000/亚甲基三元共聚物

按照实施例 4 所述的程序，在 750ml THF 中使 600g PEG - 8000、150g Jeffamine[®]ED-6000/（可从汉茨曼公司购得的一种聚亚氧烷基胺）与 12g 二溴甲烷在氢化钠（60 % 分散体，22g）的存在下共聚制得 PEG - 8000/Jeffamine[®]ED-6000/亚甲基三元共聚物。然后使这种三元共聚物就地与 42g 1 - 溴十六烷在 120 °C 反应 2 小时。蒸发掉溶剂后，分离得到一种松散的固体。

这种 C₁₆封端的 PEG - 8000/Jeffamine[®]ED-6000/亚甲基共聚物可溶于水（2 % 的溶液在 30rpm 时的 BF 粘度为约 300cps）。共聚物中

的十六烷基 ($C_{16}H_{33}$) 的含量为 0.95 % (重量) 。

实施例 9

C_{18} 封端的 EMKAROX HV105 聚亚烷基二醇/亚甲基共聚物的制备

采用下述试剂重复实施例 2 :

a. EMKAROX HV19 聚亚烷基二醇 (面值分子量 ~ 20,000 , 可从 ICI 美国公司购得) 18g

b. 甲苯 100ml

c. THF 170ml

d. 氢化钠 (60 % 分散体) 0.5g

e 二溴甲烷 0.2g

f. 1-溴十八烷 1.0g

这种 C_{18} 封端的 EMKAROX HV105 聚亚烷基二醇/亚甲基共聚物的 2 % 溶液的 BF 粘度为 140cps 。

疏水封端聚醚的涂料性能

下面实施例描述了本发明的增稠剂用于一种以乙烯基 - 丙烯酸基胶乳 (UCAR367 或 POLYCO 2161) 为基础的无光涂料 (颜料体积浓度为 60 %) 和一种全丙烯酸基 (Rhoplex AC-417 或 417M) 半光泽涂料 (颜料体积浓度为 24 %) 以获得 90 - 95 克雷伯单位的初始斯氏粘度。用于所述的乙烯基 - 丙烯酸基无光涂料和所述的全丙烯酸基半光泽涂料的组分分别列于表 1 和表 2 。各种涂料性能的意义和标度如下:

a) 斯氏粘度 (初始的和过夜存放后的) 是在 200 秒^{-1} 的剪切速

率下通过斯氏粘度计测定的，以克雷伯单位（KU）表示。

b）ICI 粘度是采用 ICI 板锥式粘度计在 $12,000 \text{ 秒}^{-1}$ 的剪切速率下测定的，用泊表示。

c）增稠效率（TE）是指为达到初始斯氏粘度在涂料中所需的增稠剂的干重量百分数（%）。

d）均涂性用 Leneta 方法测定（测定范围为 0 - 10；0 为最差，10 为最好）。

e）抗流挂性用 Leneta 方法测定，中间范围条带，发生流挂的湿膜厚度（WFT），单位为密耳。

f）防溅性通过在一块黑色板条上辗平而测定（比较范围为 0 - 10；0 为最差，10 为最好）。

g） 60° 光泽是指在 60° 观察时的镜状光泽。

表1
内用无光白及浅着色基

材料	磅	加仑
水	200.0	24.00
分散剂 (三聚磷酸钾)	2.0	0.10
Ross & Rowe 551	2.0	0.23
分散剂 (Tamol 731)	5.0	0.56
消泡剂 (赫尔克里士 SGL 消泡剂)	2.0	0.27
乙二醇	20.0	2.18
乙酸卡必醇酯	10.0	1.19
二氧化钛 (Ti 纯度 Φ R-901)	175.0	5.12
碳酸钙 (Camel CARB)	150.0	6.64
冰山粘土	125.0	5.74
1160 二氧化硅	25.0	1.13

研磨成Gegman 4并在较低速度下排出下列物质

材料	磅	加仑
环氧基化的壬基酚 (Makon 10)	3.0	0.34
乙烯基 - 丙烯酸基胶乳 (Polyco 2161)	200.0	22.00
生物杀伤剂 (Proxel GXL)	1.0	0.11
水和/或增稠剂溶液	250.5	30.07
总计	1170.5	99.68

配方常数

重量/加仑, lbs	11.74
颜料体积浓度, %	62.7
不挥发物体积, %	31.3
不挥发物重量, %	49.9
斯氏粘度, KU(初始)	95 $\pm$ 2

表2

内用白色半光泽涂料

材料	磅	加仑
丙二醇	80.0	9.30
分散剂 (Tamol® SG-1)	8.5	0.89
消泡剂 (赫尔克里士 SGL 消泡剂)	2.0	0.26
二氧化钛 (Ti- 纯度 ② R-900)	240.0	7.03
二氧化硅 (Imsil A-15)	25.0	1.13

研磨成Hegman 7 + 并在较低速度下排出下列物质

材料	磅	加仑
丙烯酸基胶乳乳液 (Rhoplex AC-417M) (固含量48%)	500.0	56.00
消泡剂 (赫尔克里士 SGL 消泡剂)	2.7	0.37
丙二醇	10.0	1.16
生物杀伤剂 (Proxel GXL)	1.0	0.11
聚结剂 (Texanol®)	21.6	2.73
阴离子表面活性剂 (Triton GR-7M 预混)	0.5	0.06
水	20.8	2.50
水和/或增稠剂溶液	153.7	18.46
总计	1065.8	100.00

配方常数

重量/加仑, lbs 10.66

颜料体积浓度, % 24.8

不挥发物重量, % 32.9

不挥发物重量, % 48.0

斯氏粘度, KU (初始) 90 ± 2

光泽60° 40 ± 5

实施例 10 - 27

不同疏水物封端的 PEG - 8000/亚甲基共聚物的制备

按照实施例 1 和 2 中描述的方法, 通过改变相应试剂的用量和反应条件, 制得了一系列具有不同分子量 (17,000 - 150,000) 并带有不同含量的各种疏水基团 (C_{16} - C_{32}) 的疏水物封端的 PEG - 8000/亚甲基共聚物。

给定的某一疏水物封端的聚醚的溶液粘度取决于它的分子量、疏水物类型和疏水物含量。

具有不同组成的各种增稠剂的涂料性能列于表 3 和表 4。(表 3 和表 4 中指出的)所有的分子量是指试样的重均分子量。

测定聚(缩醛-聚醚)的重均分子量的方法

聚(缩醛-聚醚)的重均分子量是通过尺寸排阻色谱法测定的(SEC)。SEC测定是以 0.20M 乙酸锂缓冲液 (PH4.8) 加上 0.5 % 的 β -环糊精再加上 0.1 % N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 作为流动相, 并将色谱柱和折光率检测器在 40 °C 恒温的条件下进行的。将聚合物以流速 1.0 毫升/分钟通过一由 4 根 Shodex[®] PROTEIN[®] 柱串联而成 (2kw-802.5+1kw-803+1kw-804) 的色谱仪。试样浓度为 0.20 % 时注入体积为 200 升。分子量分布数据是以聚环氧乙烷/聚乙二醇标准物为基础的, 不是绝对的。

可以看到, 涂料性能受控于分子量、疏水物种类以及溶液粘度。这些涂料数据清楚地表明, 通过适当调节这些分子参数, 可以获得涂料性能的平衡。

表3

被封端的亚甲基/PEG·8000共聚物的全丙烯酸 (RHOPLEX AC-417M) 半光泽涂料的性能

实施例	疏水基	$M_w \times 10^{-4}$	粘度 (2%) (cps)	$\bar{M}_n$	KU	ICI	均涂性	抗流 挂性	防溅性	60° 光泽
10	C ₁₈	62	3560	0.29	93/105	0.9	10	6	9	51.6
11	C ₁₈	53	3600	0.33	90/104	1.0	10	6	8	51.7
12	C ₁₈	53	2120	0.36	90/101	1.1	9	8	7	55.6
13	C ₁₈	74	600	0.55	89/105	1.5	10	6	9	53.1
14	C ₁₈	109	1720	0.29	88/102	1.1	10	6	9	50.9
15	C ₁₈	67	1720	0.39	88/106	1.1	10	6	7	54.9
16	C ₁₈	71	4100	0.24	90/103	0.9	9	8	7	55.8
17	C ₁₈	74	4100	0.29	92/109	1.0	10	8	8	58.2
18	C ₁₈	59	3000	0.31	90/107	1.0	10	8	8	58.2
19	C ₁₈	57	2000	0.36	91/101	1.1	9	8	7	55.6
20	C ₁₈	56	1000	0.73	93/116	1.9	10	6	9	54.8
21	C ₁₈	78	410	0.47	88/101	1.9	9	8	9	54.2
22	C ₁₈	72	420	0.43	90/102	1.6	10	8	9	51.6
23	C ₁₈	53	280	0.58	90/102	1.8	10	8	9	51.6
24	C ₁₈	67	220	0.65	90/113	2.2	10	8	8	51.3
25	C ₁₈	48	180	0.73	90/106	2.4	10	8	8	51.3
26	C ₁₈	61	120	0.73	91/113	2.5	10	6	9	51.0
27	C ₁₈	35	30	1.16	90/101	2.7	10	6	8	55.4

表4

被封端的亚甲基/PEG-8000共聚物的乙烯基-丙烯酸基
(UCAR 367) 无光涂料的性能

实施例	疏水基	$M_w \times 10^{-4}$	粘度 (2% (cps)	TE (%)	KU	ICI	均涂性	抗流 挂性	防溅性
10	C ₁₂	62	3560	0.45	97/104	15	8	12	9
11	C ₁₂	53	3800	0.51	96/104	18	10	9	9
12	C ₁₂	53	2120	0.54	94/101	15	7	11	7
13	C ₁₂	74	600	0.98	95/110	23	8	12	9
14	C ₁₂	109	1720	0.81	97/108	19	8	12	9
15	C ₁₂	67	1720	0.63	93/106	16	7	10	8
16	C ₁₂	71	4100	0.48	96/109	15	8	8	8
17	C ₁₂	74	4100	0.47	96/112	15	7	8	8
18	C ₁₂	59	3000	0.50	93/106	13	7	8	8
19	C ₁₂	57	2000	0.55	94/102	14	8	11	7
20	C ₁₂	56	1000	0.89	97/113	22	8	12	9
21	C ₁₂	76	410	0.82	94/102	17	7	12	9
22	C ₁₂	72	420	0.62	93/107	28	8	10	8
23	C ₁₂	53	280	0.64	93/102	29	8	9	8
24	C ₁₂	67	220	0.75	94/109	30	8	10	9
25	C ₁₂	48	180	0.82	96/110	33	7	12	7
26	C ₁₂	61	120	0.86	97/115	35	8	11	9

实施例 28

在没有溶剂的情况下以氢氧化钠为所需的碱制备 C₁₆封端的 PEG - 8000/亚甲基共聚物

向一个阿贝螺条混合器中加入 1250g PEG - 8000 和 37g 氢氧化钠。密封反应器，将混合物在 80 °C 加热 1 小时。然后将 18.5g 二溴甲烷加入 PEG - 8000/NaOH 混合物中，将得到的反应混合物在 80 °C 下加热 4 小时以形成 PEG - 8000/亚甲基共聚物。

在 80 °C 向所得的 PEG - 8000/亚甲基共聚物中加入 65g 1 - 溴十六烷，将得到的反应混合物在 120 °C 加热 2 小时。随后，打开反应器，将熔融的反应混合物倒入一个塑料盘中。在冷却至室温的过程中，反应混合物固化。

所得的粗品反应混合物可溶于水（ 2 % 的溶液在 30rpm 时的 BF 粘度为约 410cps ）。

实施例 29

在没有溶剂的情况下以氢氧化钠为所需的碱在较短的反应时间内制备 C₁₆封端的 PEG - 8000/亚甲基共聚物

向一个阿贝螺条混合器中加入 1250g PEG - 8000 和 37g 氢氧化钠。密封反应器后，将混合物在 80 °C 加热 1 小时。然后向 PEG - 8000/NaOH 混合物中加入 18.5g 二溴甲烷，将得到的反应混合物在 100 °C 加热 2 小时以形成 PEG - 8000/亚甲基共聚物。

在 100 °C 向所得的 PEG - 8000/亚甲基共聚物中加入 65g 1 - 溴

十六烷，将得到的反应混合物在 120 °C 加热 2 小时。随后，打开反应器，将熔融的反应混合物倒入一个塑料盘中。在冷却至室温的过程中，反应混合物固化。

所得的粗品反应混合物可溶于水（ 2 % 的溶液在 30 rpm 时的 BF 粘度为约 410cps ）。

实施例 30

在没有溶剂的情况下以氢氧化钠为所需的碱制备 C₁₆ 封端的

PEG - 8000/亚甲基共聚物

使用较少的氢氧化钠重复实施例 28 。所用的试剂如下：

- | | |
|---------------|-------|
| a. PEG - 8000 | 1250g |
| b. 氢氧化钠 | 25g |
| c. 二溴甲烷 | 18.5g |
| d. 1 - 溴十六烷 | 65g |

所得的粗品反应混合物可溶于水（ 2 % 的溶液在 30 rpm 时的 BF 粘度为约 60cps ）。

实施例 31

在没有溶剂的情况下以氢氧化钠为所需的碱制备 C₁₆ 封端的

PEG - 8000/亚甲基共聚物

使用下列试剂重复实施例 28：

- | | |
|--------------------------|--------|
| a. PEG - 8000 | 1250g |
| b. 氢化钠（于矿物油中的 60 % 的分散体） | 36.5g |
| c. 二溴甲烷 | 18.5 % |
| d. 1 - 溴十六烷 | 70g |

所得的粗品反应混合物可溶于水（ 2 % 的溶液在 30 rpm 时的 BF 粘度为约 620cps ）。

实施例 32

在没有溶剂的情况下以氢氧化钠为所需的碱制备 C₁₂ 封端的

PEG - 8000/亚甲基共聚物

使用下列试剂重复实施例 28：

- | | |
|---------------|-------|
| a. PEG - 8000 | 1250g |
| b. 氢氧化钠 | 37g |
| c. 二溴甲烷 | 17g |
| d. 1 - 溴十六烷 | 83g |

所得的粗品反应混合物可溶于水（ 20 % 的溶液在 30 rpm 时的 BF 粘度为约 4400cps ）。共聚物中的十二烷基（ C₁₂H₂₅ ）含量为 1.75 %（重量）。

实施例 33

在没有溶剂的情况下以氢氧化钠为所需的碱制备 C₁₂/ C₁₆ 混合封端的 PEG - 8000/亚甲基共聚物

使用 1 - 溴十二烷和 1 - 溴十六烷的混合物为封端剂重复实施例

28。所用的试剂如下：

- | | |
|---------------|-------|
| a. PEG - 8000 | 1250g |
| b. 氢氧化钠 | 37g |
| c. 二溴甲烷 | 18.5g |
| d. 1 - 溴十二烷 | 20g |
| e. 1 - 溴十六烷 | 60g |

所得的粗品反应混合物可溶于水（ 2 % 的溶液在 30 rpm 时的 BF 粘度为约 165cps ）。。

实施例 34

在没有溶剂的情况下以氢氧化钠为所需的碱制备壬基酚/ C_{16} 混合
封端的 PEG/亚甲基共聚物

使用 PEG - 8000 和乙氧基化的壬基酚 $C_9H_{19}-C_6H_4-O(CH_2CH_2O)_{40}-H$
（ IGEPAL CO - 890 ； 可从 GAF 公司购得 ） 的混合物作为聚乙二醇基
质。所用的其它试剂如下：

- | | |
|--------------------|-------|
| a. PEG - 8000 | 1250g |
| b. IGEPAL CO - 890 | 25g |
| c. 氢氧化钠 | 37g |
| d. 二溴甲烷 | 18.5g |
| e. 1 - 溴十六烷 | 60g |

所得的粗品反应混合物可溶于水（ 2 % 的溶液在 30 rpm 时的 BF 粘度为约 195cps ）。。

疏水物封端的程度对聚（缩醛－聚醚）的涂料性能的影响

令人吃惊地发现，疏水物封端的程度，即在给定分子量的聚（缩醛－聚醚）中链末端被疏水物封端的比率显著地影响着其关键的涂料性能（增稠效果、ICI 粘度、均涂性和防溅性）。这一现象通过对比按照实施例 28 所述方法制备的具有相同分子量但是含有不同程度的 C_{16} －封端的各种聚（缩醛－聚醚）的涂料性能而得到例证（见表 5 中的数据）。

表5

具有不同含量的C₁₆疏水基的C₁₆封端的聚（缩醛-聚醚）
（MW-3100）的Rhoplex AC-417M半光泽涂料的性能

样品	C ₁₆ 含量 (wt %)	TE (%)	KU	ICI	均涂性	抗流挂性	防溅性	60° 光泽
a	1.45	0.73	91/105	2.0	10	9	9	47.0
b	1.90	0.51	90/104	1.6	9	8	9	45.8
c	2.00	0.30	88/96	1.0	6	9	8	47.5
d	2.28	0.32	90/105	1.1	6	12	9	46.4

由表5中的数据可以看出，当疏水基含量在中间水平，大约为1.9%（重量），相应于封端度为约70%时，涂料性能达到最佳平衡。较低的疏水基重量百分数导致差的增稠效果，而较高的疏水基含量导致差的均涂性和较低的ICI粘度。达到涂料性能平衡的最佳封端度随聚（缩醛-聚醚）的分子量的不同而不同。