



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119192563 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 27

(21) 申请号 202410841497.3

C09D 4/02 (2006.01)

(22) 申请日 2024.06.27

C09D 7/65 (2018.01)

(30) 优先权数据

23181738.8 2023.06.27 EP

24171174.6 2024.04.19 EP

(71) 申请人 赢创运营有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 F·C·巴勒登 曹斌 程胜兰

K·L·刘

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

专利代理师 谭邦会

(51) Int. Cl.

C08G 69/40 (2006.01)

C09D 167/06 (2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

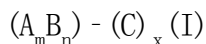
(54) 发明名称

聚醚酰胺增效剂

(57) 摘要

本发明公开了结构 $(A_m B_n) - (C)_x$ 的有机聚合物,其中A是具有两个或更多个羧基的多羧酸,B是具有两个或更多个胺基团的多胺, $m \geq 1, n \geq 1$,并且 $x = 2-6$;C具有结构 $F(D)_y$,其中F是尿烷、酰胺和/或酯官能团,D是具有至少一个伯羟基基团、仲羟基基团和/或叔羟基基团的 C_2 至 C_{18} 部分,并且 $y = 1-6$,其特征在于 $A_m B_n$ 包括3个或更多个氧化烯单元和1个或多个环氧乙烷单元。

1. 以下结构I的有机聚合物:

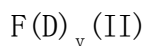


其中A是具有两个或更多个羧基的多羧酸或其酸酐、酯或酰卤及其混合物,

B是具有两个或更多个胺基团的多胺,

m、n和x是摩尔比,其中 $m \geq 1$, $n \geq 1$, 并且 $x = 2-6$;

C具有以下结构II:



其中F是尿烷、酰胺和/或酯官能团,D是具有至少一个伯羟基基团、仲羟基基团和/或叔羟基基团的 C_2 至 C_{18} 部分,并且 $y = 1-6$,

其特征在于 $A_m B_n$ 是包括3个或更多个氧化烯单元和1个或多个环氧乙烷单元的聚醚酰胺。

2. 根据权利要求1所述的有机聚合物,其特征在于A是具有两个或三个羧基的脂族或芳族多羧酸或它们的酸酐、酯或酰卤及其混合物。

3. 根据权利要求2所述的有机聚合物,其特征在于A是具有两个羧基基团的脂族或芳族多羧酸,选自草酸、草酸二乙酯、草酰氯、琥珀酸、琥珀酸酐、辛(烯)基琥珀酸酐、癸(烯)基琥珀酸酐和十二(烯)基琥珀酸酐、富马酸、富马酸二乙酯、马来酸、马来酸酐、马来酸二乙酯、戊二酸、戊二酸酐、己二酸、己二酸酐、二甘醇酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、二聚脂肪酸、中康酸、丙二酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐、六氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、二氢邻苯二甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸和甲基四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、二氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐和甲基四氢邻苯二甲酸酐、1,4-环己烷二羧酸、四氢邻苯二甲酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、萘二羧酸、萘酸酐、3,6,9-三氧杂十一烷二酸、聚(乙二醇)双(羧甲基)醚、 α, ω -双[2-[(3-羧基-1-氧代丙基)氨基]乙基]-聚(乙二醇)及其混合物。

4. 根据权利要求2所述的有机聚合物,其特征在于A是具有三个羧基的脂族或芳族多羧酸或它们的酸酐、酯或酰卤及其混合物。

5. 根据权利要求4所述的有机聚合物,其特征在于A选自丙三羧酸、丁烷三羧酸、均苯三酸、偏苯三酸、偏苯三酸酐、三聚脂肪酸(三聚酸)及其混合物。

6. 根据权利要求1所述的有机聚合物,其特征在于B是具有2至6个胺基团的脂族或芳族多胺。

7. 根据权利要求6所述的有机聚合物,其特征在于B是选自乙二胺、丙二胺、己二胺、甲基戊二胺、异佛尔酮二胺、环己二胺、二甲苯二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、八亚甲基二胺、1,12-十二烷二胺、二聚二胺、三氧杂十三烷二胺、聚醚二胺或三胺、聚(氧乙烯)二胺、聚(氧丙烯)二胺、聚(氧乙烯-氧丙烯)二胺、甘油基聚(氧丙烯)三胺、二亚乙基三胺、三氨基壬烷、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、双六亚甲基三胺、双氨基丙基哌嗪及其混合物的脂族或芳族多胺。

8. 根据权利要求1所述的有机聚合物,其特征在于C是通过使胺反应性前体与存在于 $(A_m B_n)$ 中的所述胺基团反应形成具有至少一个伯羟基基团或仲羟基基团或叔羟基基团的 $(A_m B_n) - (C)_x$ 来获得的。

9. 根据权利要求8所述的有机聚合物,其特征在于所述胺反应性前体选自乳酸、乙醇

酸、二羟甲基丙酸、水杨酸、苹果酸、柠檬酸、异柠檬酸、扁桃酸、羟基丙二酸、酒石酸、羟基丁酸、羟基戊酸、羟基己酸、羟基硬脂酸、蓖麻油酸、己内酯、戊内酯、丁内酯、丙交酯或其混合物。

10. 根据权利要求8所述的有机聚合物,其特征在于所述胺反应性前体选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸甘油酯。

11. 根据权利要求1所述的有机聚合物,其特征在于C是通过使羧酸反应性前体与存在于 $(A_m B_n)$ 中的所述羧基基团反应形成 $(A_m B_n) - (C)_x$ 来获得的,所述前体具有至少一个伯羟基基团或仲羟基基团或叔羟基基团。

12. 根据权利要求11所述的有机聚合物,其特征在于所述羧酸反应性前体选自二乙醇胺、三(羟甲基)氨基甲烷、具有至少一个仲胺的环氧-胺加合物及其混合物。

13. 生产根据权利要求1至12中任一项所述的有机聚合物的方法,其包括以下步骤:使A和B在140°C至220°C的温度下反应4-8小时以形成 $A_m B_n$,随后使由此形成的 $A_m B_n$ 与C的前体在140°C至180°C的温度下再反应4-8小时,或者如果所述C的前体是碳酸酯,则在100°C至150°C的温度下再反应4-8小时。

14. 一种溶剂型涂料组合物,其包括根据权利要求1至12中任一项所述的有机聚合物、溶剂型树脂体系和亲水性或疏水性二氧化硅颗粒。

15. 根据权利要求14所述的溶剂型涂料组合物,其特征在于所述溶剂选自芳族烃和酮。

16. 根据权利要求14或15所述的溶剂型涂料组合物,其特征在于所述树脂选自丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂和环氧树脂。

17. 涂覆表面的方法,其包括以下步骤:提供根据权利要求14、15或16所述的涂料组合物;将所述涂料至少部分地施用至表面上;以及干燥或固化所述涂料组合物。

聚醚酰胺增效剂

[0001] 本发明涉及能够增强一类基于二氧化硅的流变改性剂的触变效应的有机聚合物、这种聚合物的生产及其在溶剂型涂料制剂中的用途。

[0002] 能够增加基于二氧化硅的流变改性剂的触变效应的这种聚合物也被称为增效剂，因为它们与基于二氧化硅的流变改性剂一起使用。

[0003] 二氧化硅颗粒被用作涂料制剂中的流变改性剂。它们在提高低剪切粘度方面是有效的，并且广泛用于在施用过程期间改善涂料的抗流挂性。这种作用是由二氧化硅颗粒之间以及与涂料制剂中的其它成分的非共价相互作用、尤其是通过氢键相互作用而产生的。非共价相互作用在高剪切条件下被破坏，但当剪切力被去除或降低时回弹。这一特征也被称为触变效应，其对于在施用过程之后高剪切和流挂减少时发生的涂料施用的容易性是必需的。流挂减少依赖于剪切力去除时的快速粘度回弹。通常，该作用可通过增加二氧化硅颗粒的用量来增强，即较高的低剪切粘度和较快的粘度回弹。然而，二氧化硅颗粒的较高负载经常导致罐内稳定性差，如通过二氧化硅颗粒的沉降所表明的，以及不利地影响最终的涂料性质，诸如光泽度和透明度。此外，高剪切之后粘度回弹的速度可能与高的低剪切粘度不太相关。需要快速回弹时间以改善所施用的涂料组合物的流挂行为。

[0004] US 4,857,111公开了羟基官能多羧酸酰胺作为增效剂以改善二氧化硅颗粒在溶剂型涂料制剂中的触变效应。所公开的结构可以是具有通过酰胺键连接到主链的2至18个羟基基团的聚合物。主链可以是具有2、4、6或8个酰胺基团的聚酰胺，或者主链可以是聚醚。然而，在例如通过刷涂或喷涂的高剪切应力之后，返回到原始粘度的回弹不够快，不能有效地防止流挂。

[0005] US2010 0323112A1公开了使用羟基官能酰胺化合物，结合二氧化硅和全部涂料配方的1wt% -7wt%的(i)蒸发速率小于或等于0.1且(ii)其中羟基官能酰胺化合物不溶的挥发性有机液体，来实现抗流挂性质。所公开的结构可以是具有通过酰胺键连接到主链的2至18个羟基基团的聚合物。主链包括具有2、4、6或8个酰胺基团的聚酰胺链或聚醚。除了限制可用于涂料组合物的溶剂的选择的所需挥发性有机液体之外，类似于US 4,857,111具有不溶性羟基官能酰胺化合物，抗流挂行为仍不令人满意。

[0006] US 9,822,234公开了一种增加触变性的添加剂，其由(a)可形成至少一个咪唑啉和/或四氢嘧啶单元并且具有至少两个伯氨基基团或至少一个伯氨基基团和至少一个仲氨基基团的聚亚烷基多胺与(b)二聚脂肪酸、三聚脂肪酸或它们的混合物，或者至少两种二聚脂肪酸或三聚脂肪酸或它们的混合物与具有至少两个伯氨基基团的至少一种多胺的反应产物的缩合产生。虽然与不加入添加剂相比，所提出的添加剂可增加触变性，但仍可改善添加剂流挂行为。

[0007] WO 2021/185898 A1公开了一种流变控制剂，其包括二氧化硅和分子量在40000至300000g/mol范围内的聚乙烯亚胺，该聚乙烯亚胺进一步与环氧化物化合物反应。然而，聚乙烯亚胺是昂贵的添加剂，具有非常有限的商业可用性。此外，生产过程涉及有毒物质的处理。

[0008] WO 2021/008954 A1公开了一种组合物，其包括有机改性二氧化硅和具有胺和羟

基基团的有机化合物。该有机化合物由含有2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇 (TRIS) 和缩水甘油醚的胺混合物的环氧化物开环反应产生。所提出的化合物需要小于5000的胺当量,这在环境毒性方面是不可取的。

[0009] US2007/225451公开了缩二脲化合物作为流变控制添加剂。

[0010] 因此,本发明的一个目的是提供一种有机聚合物,其与作为涂料组合物的流变改性剂的二氧化硅颗粒一起协同作用,以改善涂料组合物的流变性能,并且可至少减少与二氧化硅颗粒一起用于对涂料组合物的流变进行改性的现有技术分子的缺点。本发明的另一个目的是有机聚合物可结合二氧化硅颗粒增加溶剂型涂料组合物的低剪切粘度,并且其在涂料组合物暴露于高剪切之后赋予快速粘度回弹,从而增强涂料组合物的流挂行为。

[0011] 该目的通过以下结构I的有机聚合物实现:

[0012] $(A_m B_n) - (C)_x$ (I)

[0013] 其中A是具有两个或更多个羧基的多羧酸或其酸酐、酯或酰卤及其混合物,

[0014] B是具有两个或更多个胺基团的多胺,

[0015] m、n和x是摩尔比,其中 $m \geq 1$, $n \geq 1$, 并且 $x = 2-6$;

[0016] C具有以下结构II:

[0017] $F(D)_y$ (II)

[0018] 其中F是尿烷、酰胺和/或酯官能团,D是具有至少一个伯羟基基团、仲羟基基团和/或叔羟基基团的 C_2 至 C_{18} 部分,并且 $y = 1-6$,

[0019] 其特征 $A_m B_n$ 在于包括三个或更多个氧化烯单元的聚醚酰胺,并且氧化烯单元中的至少一个是环氧乙烷单元。氧化烯单元可以任选地是取代的氧化烯单元,并且衍生自缩水甘油醚官能团。

[0020] 根据本发明的有机聚合物与作为溶剂型涂料组合物的流变改性剂的二氧化硅颗粒一起使用。令人惊讶地发现,根据本发明的有机聚合物结合二氧化硅颗粒增加溶剂型涂料组合物的低剪切粘度,并且在涂料组合物暴露于高剪切之后赋予快速粘度回弹,从而增强涂料组合物的流挂行为。

[0021] 根据本发明的有机聚合物允许避免了为了改善涂料组合物的流变而必须增加涂料组合物的二氧化硅的负载,从而防止较高的二氧化硅负载的负面影响,该负面影响是由于二氧化硅颗粒的沉降的罐内稳定性差,以及不利地影响最终的涂料性质,诸如光泽度和透明度。

[0022] 组分A是多羧酸或其酸酐、酯或酰卤及其混合物。如本文所用的术语“多羧酸”是指含有两个或更多个羧基并且优选不含其它官能团的有机酸。最优选地,羧基与烃部分连接。

[0023] 多羧酸(A)和多胺(B)通过酰胺键连接。酰胺键由多羧酸(A)的羧基与多胺(B)的胺基团缩合形成。因此, $(A_m B_n)$ 是聚醚酰胺。

[0024] 根据本发明,需要包括至少一个环氧乙烷单元和羟基官能团的聚醚酰胺 $(A_m B_n)$ 来实现所需性能。除了酰胺之外,羟基官能团也可经由酯和尿烷键与聚醚酰胺连接。聚醚酰胺 $(A_m B_n)$ 是通过使多羧酸(A)和多胺(B)以m/n摩尔比反应而形成的。包括至少一个环氧乙烷单元的聚醚链段通过使用具有聚醚链段的多羧酸和/或具有聚醚链段的多胺并入聚醚酰胺中。然后使所得聚醚酰胺与x mol的胺反应性前体或羧酸反应性前体反应,得到 $(A_m B_n) - (C)_x$,其中C包括含羟基部分(D)和酯、酰胺和/或尿烷键(F)。

[0025] D优选是醇或醇和胺取代的C₂至C₁₈烃。

[0026] 根据本发明的有机聚合物不需要如US2010/0323112 A1所要求的在涂料组合物中使用挥发性有机液体来实现所需抗流挂性质。

[0027] 为了解决可在溶剂型涂料组合物中使用的有限量的二氧化硅引起的缺点,在现有技术中提出了可与二氧化硅颗粒形成非共价相互作用的有机聚合物,以进一步改善流变性能。

[0028] 这种现有技术聚合物通常具有疏水性聚酰胺主链,其导致在涂料体系和与二氧化硅颗粒相互作用的组分如羟基基团(US 4,857,111)或咪唑啉和/或四氢嘧啶单元(US 9,822,234)中部分溶解。由疏水性聚酰胺引起的部分溶解可导致粘度增强。然而,如下面的实施例所示,在去除高剪切之后的粘度回弹方面仍存在更好的性能提升空间。

[0029] 非常出乎意料的发现,构成聚醚酰胺的根据本发明的有机聚合物能够增强含二氧化硅的溶剂型涂料制剂的低剪切粘度,并且同时在涂料组合物暴露于高剪切之后赋予快速粘度回弹。聚醚链段,尤其是含有极性环氧乙烷单元的聚醚链段的并入应增加聚合物在溶剂型涂料组合物中的溶解,并因此降低聚合物用于增强涂料的流变性质的有效性。然而,令人惊讶地可以表明,构成聚醚酰胺的根据本发明的有机聚合物能够增强含二氧化硅的溶剂型涂料组合物的低剪切粘度,并且在涂料组合物暴露于高剪切之后赋予快速粘度回弹,从而增强流挂行为。

[0030] A_mB_n中的术语氧化烯是指氧化烯的反应产物。

[0031] 下标m、n、x和y优选是整数。

[0032] 在具有结构(A_mB_n)-(C)_x的根据本发明的有机聚合物中,组分A优选是具有两个或三个羧基的脂族或芳族多羧酸或它们的酸酐、酯或酰卤及其混合物。条件始终是组分A或组分B或两者包括三个或更多个氧化烯单元,并且A或B中的氧化烯单元中的至少一个是环氧乙烷单元。

[0033] A可以是二聚脂肪酸或三聚脂肪酸或两者的混合物。这种二聚脂肪酸或三聚脂肪酸优选由具有12至22个碳的不饱和脂肪酸产生,更优选由具有18个碳的妥尔油产生。二聚脂肪酸或三聚脂肪酸可以任选地被氢化。条件始终是由组分A和B形成的A_mB_n包括三个或更多个氧化烯单元,并且氧化烯单元中的至少一个是环氧乙烷单元。

[0034] 更优选地,在根据本发明的有机聚合物中,A是具有两个羧基的脂族或芳族多羧酸。最优选地,A选自草酸、草酸二乙酯、草酰氯、琥珀酸、琥珀酸酐、辛(烯)基琥珀酸酐、癸(烯)基琥珀酸酐和十二(烯)基琥珀酸酐、富马酸、富马酸二乙酯、马来酸、马来酸酐、马来酸二乙酯、戊二酸、戊二酸酐、己二酸、己二酸酐、二甘醇酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸(decanedicarboxylic acid)、二聚脂肪酸、中康酸、丙二酸、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐、六氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、二氢邻苯二甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸和甲基四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、二氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐和甲基四氢邻苯二甲酸酐、1,4-环己烷二羧酸、四氢邻苯二甲酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、萘二羧酸、萘酸酐、3,6,9-三氧杂十一烷二酸(3,6,9-trioxaundecanedioic acid)、聚(乙二醇)双(羧甲基)醚、 α 、 ω -双[2-[(3-羧基-1-氧代丙基)氨基]乙基]-聚(乙二醇)及其混合物。

[0035] 在根据本发明的有机聚合物的另一优选实施方案中,A是具有三个羧基的脂族或

芳族多羧酸或它们的酸酐、酯或酰卤及其混合物。如果A是具有三个羧基的脂族或芳族多羧酸,则更优选地,A选自丙三羧酸、丁烷三羧酸、均苯三酸、偏苯三酸、偏苯三酸酐、三聚脂肪酸(三聚酸)、3-臂聚(乙二醇)羧酸(3-arm poly(ethylene glycol)carboxylic acid);三[2-[(3-羧基-1-氧代丙基)氨基]乙基]-聚(乙二醇)及其混合物。

[0036] 在具有结构 $(A_m B_n) - (C)_x$ 的根据本发明的有机聚合物中,组分B优选是具有2至6个胺基团的脂族或芳族多胺。条件始终是组分A或组分B或两者包括三个或更多个氧化烯单元,并且A或B中的氧化烯单元中的至少一个是环氧乙烷单元。

[0037] 更优选地,B是选自乙二胺、丙二胺、己二胺、甲基戊二胺、异佛尔酮二胺、环己二胺、二甲苯二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、八亚甲基二胺、1,12-十二烷二胺、二聚二胺、三氧杂十三烷二胺、聚醚二胺或三胺、聚(氧乙烯)二胺、聚(氧丙烯)二胺、聚(氧乙烯-氧丙烯)二胺、甘油基聚(氧丙烯)三胺、二亚乙基三胺、三氨基壬烷、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、双六亚甲基三胺、双氨基丙基哌嗪及其混合物的脂族或芳族多胺。最优选地,B是具有一个或多个环氧乙烷重复单元的聚醚二胺。

[0038] 组分A和B反应形成 $A_m B_n$ 。A和B的选择必须使得 $A_m B_n$ 具有根据本发明的所需氧化烯单元和环氧乙烷单元。

[0039] 根据本发明的有机聚合物的组分C由尿烷或酰胺和/或酯官能团(F)和部分D组成,其中D含有至少一个伯羟基基团和/或仲羟基基团和/或叔羟基基团。它具有结构 $F(D)_y$ 。F充当D和 $A_m B_n$ 之间的连接。C是根据本发明的有机聚合物的链端链段。

[0040] C可通过使胺反应性前体与存在于 $(A_m B_n)$ 中的胺基团反应形成在C部分中具有至少一个伯羟基基团或仲羟基基团或叔羟基基团的 $(A_m B_n) - (C)_x$ 来获得。

[0041] 优选地,胺反应性前体选自乳酸、乙醇酸、二羟甲基丙酸、水杨酸、苹果酸、柠檬酸、异柠檬酸、扁桃酸、羟基丙二酸、酒石酸、羟基丁酸、羟基戊酸、羟基己酸、羟基硬脂酸、蓖麻油酸、己内酯、戊内酯、丁内酯、丙交酯或其混合物。当前体是羟基酸、内酯或丙交酯时,它与 $A_m B_n$ 形成酰胺,在这种情况下,F是酰胺官能团,并且D是根据本发明所需的具有至少一个伯羟基基团、仲羟基基团和/或叔羟基基团的 C_2 至 C_{18} 部分。

[0042] 在根据本发明的另一优选实施方案中,胺反应性前体是碳酸酯,其优选选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸甘油酯。当前体是碳酸酯时,它与存在于 $A_m B_n$ 中的胺形成尿烷,在这种情况下,F是尿烷官能团,并且D是根据本发明所需的具有至少一个伯羟基基团、仲羟基基团和/或叔羟基基团的 C_2 至 C_{18} 部分。

[0043] 在本发明的又一优选实施方案中,C是通过使羧酸反应性前体与存在于 $(A_m B_n)$ 中的羧基基团反应形成 $(A_m B_n) - (C)_x$ 来获得的,条件是该前体除了羧酸反应性基团之外还含有至少一个伯羟基基团或仲羟基基团或叔羟基基团。羧酸反应性前体优选是氨基醇。当前体是氨基醇时,它与存在于 $A_m B_n$ 中的羧基基团形成酰胺或酯。那么F是酰胺和/或酯官能团。选择氨基醇使得D是根据本发明所需的具有至少一个伯羟基基团、仲羟基基团和/或叔羟基基团的 C_2 至 C_{18} 部分。

[0044] 更优选地,羧酸反应性前体选自二乙醇胺、三(羟甲基)氨基甲烷和具有至少一个仲胺的环氧-胺加合物及其混合物。

[0045] 由此形成的C部分可通过使存在于C中的羟基基团与内酯或丙交酯反应而进一步扩展。该扩展优选不改变部分C中羟基基团的数目。

- [0046] 多羧酸A和多胺B的反应是沿着聚醚酰胺主链形成A和B的交替序列的缩聚反应。
- [0047] 本发明的一个优选实施方案是结构I的有机聚合物：
- [0048] $(A_m B_n) - (C)_x$ (I)
- [0049] 其中A是二聚脂肪酸，B是具有两个或更多个胺基团的多胺， $m \geq 1, n \geq 1$ ，并且 $x = 2-6$ ；
- [0050] C具有以下结构II：
- [0051] $F(D)_y$ (II)
- [0052] 其中F是尿烷、酰胺和/或酯官能团，D是具有至少一个伯羟基基团、仲羟基基团和/或叔羟基基团的 C_2 至 C_{18} 部分，并且 $y = 1-6$ ，
- [0053] 条件是 $A_m B_n$ 包括三个或更多个氧化烯单元，并且氧化烯单元中的至少一个是环氧乙烷单元。
- [0054] 本发明的另一优选实施方案是结构I的有机聚合物：
- [0055] $(A_m B_n) - (C)_x$ (I)
- [0056] 其中A是具有两个或更多个羧基的多羧酸，B是聚醚二胺或聚醚三胺， $m \geq 1, n \geq 1$ ，并且 $x = 2-6$ ；
- [0057] C具有以下结构II：
- [0058] $F(D)_y$ (II)
- [0059] 其中F是尿烷、酰胺和/或酯官能团，D是具有至少一个伯羟基基团、仲羟基基团和/或叔羟基基团的 C_2 至 C_{18} 部分，并且 $y = 1-6$ ，
- [0060] 条件是 $A_m B_n$ 包括三个或更多个氧化烯单元，并且氧化烯单元中的至少一个是环氧乙烷单元。
- [0061] 本发明的另一优选实施方案是结构I的有机聚合物：
- [0062] $(A_m B_n) - (C)_x$ (I)
- [0063] 其中A是二聚脂肪酸，B是聚醚二胺或聚醚三胺， $m \geq 1, n \geq 1$ ，并且 $x = 2-6$ ；
- [0064] C具有以下结构II：
- [0065] $F(D)_y$ (II)
- [0066] 其中F是尿烷、酰胺和/或酯官能团，D是具有至少一个伯羟基基团、仲羟基基团和/或叔羟基基团的 C_2 至 C_{18} 部分，并且 $y = 1-6$ ，
- [0067] 条件是 $A_m B_n$ 包括三个或更多个氧化烯单元，并且氧化烯单元中的至少一个是环氧乙烷单元。
- [0068] 本发明还涵盖一种生产根据本发明的有机聚合物的方法。这种方法包括以下步骤：使多羧酸A和多胺B在 140°C 至 200°C 的温度下反应4-8小时以形成 $A_m B_n$ ，随后使由此形成的 $A_m B_n$ 与如上所述的C的前体在 140°C 至 180°C 的温度下再反应4-8小时，或者如果C的前体是碳酸酯，则在 100°C 至 150°C 的温度下再反应4-8小时。
- [0069] 最有利地，将根据本发明的有机聚合物加入至溶剂型涂料组合物中。因此，本发明还涵盖一种溶剂型涂料组合物，其包括根据本发明的有机聚合物、溶剂型树脂体系和亲水性或疏水性二氧化硅颗粒。该溶剂型涂料组合物可以是透明涂料，或者可以另外含有颜料、粘合剂、填料和其它添加剂。
- [0070] 根据本发明的溶剂型涂料组合物优选包括：

- [0071] 0.1wt %-10wt %的根据权利要求1至12中任一项的有机聚合物,
- [0072] 60wt %-98wt %的溶剂型树脂体系,以及
- [0073] 0.1wt %-10wt %的亲水性或疏水性二氧化硅颗粒,
- [0074] 0wt %-30wt %的颜料、粘合剂、填料,
- [0075] 条件是所有组分的总和等于100wt %。
- [0076] 本领域技术人员可以根据树脂和本发明的有机聚合物的组分从溶剂型树脂体系的多种溶剂中选择。合适的溶剂可以是酮,例如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基戊基酮;芳族烃,例如甲苯、二甲苯、苯乙烯、A100、P100;溶剂油(mineral spirit);乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇甲醚乙酸酯;二醇醚,例如二甘醇二甲醚、二(丙二醇)甲醚;二元酯和醇。优选地,溶剂选自芳族烃和酮。
- [0077] 溶剂型树脂体系的树脂可选自丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、环氧树脂、聚天冬氨酸树脂、酚醛树脂和醇酸树脂。优选地,溶剂型树脂体系的树脂选自丙烯酸类树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂或环氧树脂。
- [0078] 涂覆表面的方法也形成本发明的一部分。这种方法包括以下步骤:提供如上所述的溶剂型涂料组合物,所述溶剂型涂料组合物包括根据本发明的有机聚合物和亲水性或疏水性二氧化硅颗粒;将所述溶剂型涂料组合物至少部分地施用至表面上;以及干燥或固化涂料组合物。施用至表面上可以通过本领域技术人员已知的任何方式进行,例如通过浸渍、刷涂或喷涂。

实施例

[0079] 实施例1:增效剂S1的合成

[0080] 将C36二聚酸(组分A)和具有9个环氧乙烷单元且分子量为约600g/mol的聚醚二胺(组分B)混合,并在150至200°C的温度下反应4-8小时。去除缩合的水。当反应混合物的胺值为 $\leq 5\text{mgKOH/g}$ 时,随后将反应混合物冷却至60-90°C,并加入二乙醇胺(DEA,组分C的前体)。将混合物加热至140至180°C,持续4-8小时。然后,当反应混合物的酸值下降至 $\leq 10\text{mgKOH/g}$ 时,将反应混合物冷却至60-90°C,并加入二甲苯和P100(石脑油,轻质芳族馏分)以及异丁醇的溶剂混合物。所用反应物的摩尔比示于表1中。使用溶剂降低材料的粘度。

[0081] 根据ASTM D1639-90测定酸值。根据ASTM D2074-07(2019)测定胺值。根据ASTM D5296-19测定分子量 M_n 、 M_w 。 M_n 是数均分子量,并且 M_w 是重均分子量。然后,根据ASTM D2369-20测定非挥发物含量(NV)。

[0082] 实施例2:增效剂S2的合成

[0083] 增效剂S2以与实施例1中所示类似的方式获得,但反应物的摩尔比不同,如表1中所示。

[0084] 实施例3:增效剂S3的合成

[0085] 增效剂S3以与实施例1中所示类似的方式获得,其中反应物比率不同,并且使用具有13个环氧乙烷单元的聚醚二胺作为组分B,如表1中所示。

[0086] 实施例4:增效剂S4的合成

[0087] 增效剂S4以与实施例1中所示类似的方式获得,其中反应物比率不同,并且使用不具有环氧乙烷单元的聚醚二胺作为组分B,如表1中所示。S4充当对比实施例。

[0088] 实施例5:增效剂S5的合成

[0089] 增效剂S5以与实施例1中所示类似的方式获得,其中反应物比率不同,并且三(羟甲基)氨基甲烷 (TRIS) 作为C的前体,如表1中所示。

[0090] 实施例6:增效剂S6的合成

[0091] 增效剂S6以与实施例1中所示类似的方式获得,其中反应物比率不同,并且使用具有39个环氧乙烷单元的聚醚二胺作为组分B,三(羟甲基)氨基甲烷 (TRIS) 作为C的前体。

[0092] 实施例7:增效剂S7的合成

[0093] 增效剂S7以与实施例1中所示类似的方式获得,其中反应物比率不同,并且使用不具有环氧乙烷单元的聚醚二胺作为组分B,三(羟甲基)氨基甲烷 (TRIS) 作为C的前体,如表1中所示。S7充当对比实施例。

[0094] 实施例8:增效剂S8的合成

[0095] 将C36二聚酸(组分A)和具有9个环氧乙烷单元且分子量为约600g/mol的聚醚二胺(组分B)混合,并在150至200°C的温度下反应4-8小时。去除缩合的水。当反应混合物的酸值下降至 $\leq 6\text{mgKOH/g}$ 时,随后将反应混合物冷却至60-90°C,并加入碳酸甘油酯(GC,组分C的前体)。将混合物加热至130至160°C,进一步持续4-8小时,直到胺值降低至 $\leq 12\text{mgKOH/g}$ 。然后,将反应混合物冷却至50°C,并用二甲苯稀释。所用反应物的摩尔比示于表1中。

[0096] 实施例9:增效剂S9的合成

[0097] 增效剂S9以与实施例8中所示类似的方式获得,唯一的区别在于使用不具有环氧乙烷单元的聚醚二胺作为组分B,如表1中所示。S9充当对比实施例。

[0098] 实施例10:增效剂S10的合成

[0099] 增效剂S10以与实施例8中所示类似的方式获得,但反应物的摩尔比不同,如表1中所示。

[0100] 实施例11:增效剂S11的合成

[0101] 增效剂S11以与实施例8中所示类似的方式获得,其中反应物比率不同,并且使用具有39个环氧乙烷单元的聚醚二胺作为组分B,如表1中所示。

[0102] 实施例12:增效剂S12的合成

[0103] 增效剂S12以与实施例8中所示类似的方式获得,其中反应物比率不同,并且使用具有39个环氧乙烷单元的聚醚二胺作为组分B,如表1中所示。

[0104] 实施例13:增效剂S13的合成

[0105] 增效剂S13以与实施例8中所示类似的方式获得,其中反应物比率不同,并且使用C42三聚酸作为组分A,具有39个环氧乙烷单元的聚醚二胺作为组分B,如表1中所示。

[0106]

增效剂	A	B	C 的前体	摩尔比 M : n : x	M_n (Da)	M_w (Da)	NV (%)	酸值 (mg KOH/g)	胺值 (mg KOH/g)
S1	二聚酸	PEA1	DEA	2 : 1 : 2	4700	8850	61	5.9	9.8
S2	二聚酸	PEA1	DEA	3 : 2 : 2	7300	14300	52	3.4	6.1
S3	二聚酸	PEA2	DEA	3 : 2 : 2	15530	37830	54	5.5	13.9
S4	二聚酸	PEA3	DEA	3 : 2 : 2	6600	13150	53	7.6	30.8
S5	二聚酸	PEA1	TRIS	3 : 2 : 2	7350	14850	52	6.0	28.7
S6	二聚酸	PEA4	TRIS	11 : 10 : 2	12430	20930	52	5.2	2.5
S7	二聚酸	PEA3	TRIS	11 : 10 : 2	13570	25290	55	3.0	4.0
S8	二聚酸	PEA1	GC	1 : 2 : 2	5350	9140	54	1.1	2.4
S9	二聚酸	PEA3	GC	1 : 2 : 2	4470	8040	54	0.9	4.8
S10	二聚酸	PEA1	GC	2 : 3 : 2	8100	14580	60	1.0	4.5
S11	二聚酸	PEA4	GC	5 : 6 : 2	8380	20070	60	0.8	3.4
S12	二聚酸	PEA4	GC	10 : 11 : 2	9620	19360	54	1.5	3.0
S13	三聚酸	PEA4	GC	1 : 3 : 3	7240	14300	54	1.2	4.4

[0107] 表1:如实施例1至13中所述制备的增效剂S1至S13的组成和性质。

[0108] *m、n和x表示所获得的具有结构(A_mB_n) - (C)_x的增效剂S1至S13中A、B和C的摩尔比

[0109] 二聚酸:C36二聚酸

[0110] 三聚酸:C42三聚酸

[0111] PEA1:具有9个环氧乙烷单元的聚醚二胺,分子量为约600g/mol

[0112] PEA2:具有13个环氧乙烷单元的聚醚二胺,分子量为约900g/mol

[0113] PEA3:不具有环氧乙烷单元的聚醚二胺,分子量为约230g/mol

[0114] PEA4:具有39个环氧乙烷单元的聚醚二胺,分子量为约2000g/mol

[0115] DEA:二乙醇胺(Sigma-Aldrich)

[0116] TRIS:三(羟甲基)氨基甲烷(Sigma-Aldrich)

[0117] GC:碳酸甘油酯(Huntsman)

[0118] 实施例14:溶剂型不饱和聚酯涂料组合物的制备

[0119] 如下表2所示,通过在环境温度下混合不饱和聚酯树脂和二氧化硅颗粒来制备溶剂型不饱和聚酯涂料组合物A-I。在高剪切分散设备(Dispermat)上,用罩式刀片(cowl blade)以200-400s⁻¹剪切速率将混合物研磨至少10分钟,以实现低于45μm的研磨。然后,按照表2中列出的顺序加入剩余成分,并在30-60s⁻¹剪切速率下再混合5分钟,或者用高速混合器混合,直到组合物均匀。将组合物保持在具有密封盖的玻璃广口瓶中,静置直到第二天进行流变测试。

组分	涂料组合物								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
不饱和聚酯树脂[g]	105.75	105.75	105.75	105.75	105.75	105.75	105.75	105.75	105.75
二氧化硅[g]	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75	6.75
不饱和聚酯树脂[g]	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
苯乙烯[g]	52.50	52.50	52.50	52.50	52.50	52.50	52.50	52.50	52.50
增效剂 S1[g]			0.68						
增效剂 S2[g]				0.68					
增效剂 S3[g]					0.68				
增效剂 S4[g]						0.68			
增效剂 S8[g]							0.68		
增效剂 S9[g]								0.68	
增效剂 S10[g]									0.68
增效剂 S14[g]		0.68							

[0120] 表2. 用于增效剂评估的基于溶剂型不饱和聚酯的制剂实施例

[0122] 不饱和聚酯树脂是间苯二甲酸衍生的不饱和聚酯树脂(AOC树脂)。使用比表面积为175-225m²/g的亲水性气相二氧化硅(Evonik)。

[0123] 增效剂S14是由不含氧化烯单元的聚羟基羧酸酰胺溶液组成的市售增效剂聚合物。

[0124] 实施例15:溶剂型不饱和聚酯涂料组合物的流变测试

[0125] 在含有二氧化硅颗粒的溶剂型不饱和聚酯涂料组合物B至I中测试增效剂S1、S2、S3、S4、S8、S9、S10和S14。增效剂的关键性能指标是涂料组合物的低剪切粘度以及在剪切应力之后足够粘度回弹所需的时间。

[0126] 溶剂型不饱和聚酯涂料组合物A仅含有二氧化硅颗粒,但不含增效剂聚合物。

[0127] 用旋转流变仪(Anton Paar 302)测试涂料组合物A-I的流变。在制备制剂并静置过夜之后以及在25℃下储存14天之后的第二天(注为第1天)进行流变测试。使用直径为25mm的标准平行板转子(parallel plate spindle)进行测量。在样品负载之后立即将转子带向制剂样品,间隙1mm,流变仪板的温度控制设定在25℃。

[0128] 为了评估触变性,开发四步剪切测试。首先将所有样品在低剪切速率(0.01s⁻¹)下保持120秒达到稳态,以复制样品接近静置的行为,随后在200秒内将剪切速率从0.01s⁻¹逐步增加至50s⁻¹(对数曲线)以复制样品结构的分解。在第三步中,将其在恒定的高剪切速率(50s⁻¹)下保持60秒并达到另一稳态,然后返回到与用于样品的步骤一应用的相同的低剪切速率(0.01s⁻¹)以恢复和重建结构。记录剪切应力对比剪切速率,计算随时间变化的粘度(η)函数。使用样品粘度恢复到其初始粘度的90%所花费的时间作为触变性的量度,而较短的恢复时间表明涂料组合物内的结构重建较快。

涂料组合物	第 1 天		第 14 天	
	初始粘度 (Pa.s)	恢复时间 (s)	初始粘度 (Pa.s)	恢复时间 (s)
A	145	29	154	25
B	400	57	570	60
C	386	15	757	17
D	338	13	654	7
E	416	20	811	21
F	205	25	313	30
G	431	4	645	8
H	212	11	279	15
I	848	10	753	7

[0129] 表3:涂料组合物A至I在1天之后和14天之后的粘度以及在四步剪切测试之后恢复至90%粘度的相应时间。

[0131] 在 0.01s^{-1} 下测定第1天和第14天的初始粘度(Pa.s)。恢复时间是在上述四步剪切测试之后涂料样品恢复到其初始粘度的90%所花费的时间。

[0132] 对于所用的不饱和聚酯涂料组合物,250Pa.s或更低的初始粘度表示差的流挂行为。在300Pa.s或更高的区域中的初始粘度表示好的流挂行为。

[0133] 如果第1天的初始粘度小于250Pa.s,则涂料组合物不适合于商业用途,即使其在储存14天之后略微增加。

[0134] 表3示出了涂料组合物A至I在储存1天和14天之后的初始粘度以及这些组合物在四步剪切测试之后恢复其初始粘度的90%所花费的时间。

[0135] 涂料组合物A充当对照,仅包括二氧化硅颗粒作为流变改性剂,但不包括另外的增效剂来改善流变行为。145Pa.s的低初始粘度表明差的流挂行为。

[0136] 包括市售增效剂聚合物S14的涂料组合物B表现出在1天之后400Pa.s和在14天之后570Pa.s的高初始粘度,这表明好的流挂行为。然而,对于适合使用的涂料,不仅需要高初始粘度,而且需要在暴露于剪切应力之后回弹至初始粘度的快速恢复时间。涂料组合物B在剪切测试之后的恢复时间分别是57秒和60秒。这种长恢复时间将导致涂料施用至表面上时差的流挂行为。

[0137] 包括根据本发明的增效剂S1的涂料组合物C也表现出在1天之后386Pa.s和在14天之后757Pa.s的高初始粘度。除了高初始粘度之外,涂料组合物C表现出比涂料组合物A和B短得多的恢复时间。涂料组合物C在剪切测试之后的恢复时间分别是15秒和17秒。当涂料施用至表面上时,高初始粘度和短恢复时间的组合将导致好的流挂行为。

[0138] 包括根据本发明的增效剂S2的涂料组合物D也表现出在1天之后338Pa.s和在14天之后654Pa.s的高初始粘度。除了高初始粘度之外,涂料组合物D还表现出比涂料组合物A和

B短得多的恢复时间。涂料组合物D在剪切测试之后的恢复时间分别是13秒和7秒。当涂料施用至表面上时,高初始粘度和短恢复时间的组合将导致好的流挂行为。

[0139] 包括根据本发明的增效剂S3的涂料组合物E也表现出在1天之后416Pa.s和在14天之后811Pa.s的高初始粘度。除了高初始粘度之外,涂料组合物E还表现出比涂料组合物A和B短得多的恢复时间。涂料组合物E在剪切测试之后的恢复时间分别是20秒和21秒。当涂料施用至表面上时,高初始粘度和短恢复时间的组合将导致好的流挂行为。

[0140] 包括增效剂S4的涂料组合物F是对比实施例。增效剂S4是使用不具有环氧乙烷单元的聚醚二胺作为组分B生产的,因此不属于本发明的范围。该增效剂的增稠效果不令人满意。涂料组合物F的初始粘度在1天之后仅为205Pa.s,在14天之后为313Pa.s。尽管恢复时间短,但由于粘度低,因此流挂行为差。

[0141] 包括根据本发明的增效剂S8的涂料组合物G表现出在1天之后431Pa.s和在14天之后645Pa.s的高初始粘度。除了高初始粘度之外,涂料组合物G还表现出比涂料组合物A和B短得多的恢复时间。涂料组合物G在剪切测试之后的恢复时间分别是4秒和8秒。当涂料施用至表面上时,高初始粘度和短恢复时间的组合将导致好的流挂行为(sag behaviour)。

[0142] 包括增效剂S9的涂料组合物H是对比实施例。增效剂S9是使用不具有环氧乙烷单元的聚醚二胺作为组分B生产的,因此不属于本发明的范围。该增效剂的增稠效果不令人满意。涂料组合物H的初始粘度在1天之后仅为212Pa.s,在14天之后为279Pa.s。尽管恢复时间短,但由于粘度低,因此流挂行为差。

[0143] 类似于涂料组合物C、D、E和G,包括根据本发明的增效剂S10的涂料组合物I也表现出在1天之后848Pa.s和在14天之后753Pa.s的高初始粘度。除了高初始粘度之外,涂料组合物I还表现出比涂料组合物A和B短得多的恢复时间。涂料组合物I在剪切测试之后的恢复时间分别是10秒和7秒。当涂料施用至表面上时,高初始粘度和短恢复时间的组合将导致好的流挂行为。

[0144] 实施例16:溶剂型丙烯酸多元醇2KPU涂料组合物的制备

[0145] 通过环境温度下将丙烯酸多元醇与乙酸丁酯和二氧化硅颗粒混合(如下表4中所示)来制备溶剂型丙烯酸多元醇2KPU涂料组合物J、K和L。在高剪切分散设备上,以2500rpm剪切速率将混合物混合5分钟,并在作为研磨助剂的200g的3mm玻璃珠的存在下,用Skandex分散器进一步研磨60min,以实现低于20 μ m的研磨。过滤玻璃珠,按照表4中列出的顺序加入除了硬化剂之外的剩余成分,并用桨式搅拌器以500rpm剪切速率再混合5分钟。将组合物保持在具有密封盖的玻璃广口瓶中,并静置直到第二天加入硬化剂。在1000rpm剪切速率下将硬化剂加入至组合物中,并在23°C下混合1分钟。10分钟后进行流变测试。

组分	涂料组合物		
	J	K	L
丙烯酸多元醇[g]	23.3	23.3	23.3
乙酸丁酯[g]	8.5	8.5	8.5
二氧化硅[g]	1.0	1.0	1.0
增效剂 S1[g]		0.15	
增效剂 S14[g]			0.15
丙烯酸多元醇[g]	33.4	33.4	33.4
二甲苯[g]	3.9	3.9	3.9
乙氧基丙基乙酸酯[g]	3.5	3.5	3.5
丁基乙二醇乙酸酯[g]	1.5	1.5	1.5
乙酸丁酯[g]	3.9	3.9	3.9
多异氰酸酯硬化剂[g]	21.3	21.3	21.3

[0147] 表4. 用于增效剂评估的溶剂型丙烯酸多元醇2KPU涂料组合物制剂实施例。

[0148] 丙烯酸多元醇树脂 (Allnex) 是设计用于与多异氰酸酯硬化剂交联的羟基官能树脂。多异氰酸酯硬化剂 (Evonik) 随时间与丙烯酸多元醇反应形成热固性涂料。使用比表面积为 $175\text{--}225\text{m}^2/\text{g}$ 的亲水性气相二氧化硅 (Evonik)。

[0149] 增效剂S14是由不含氧化烯单元的聚羟基羧酸酰胺溶液组成的市售增效剂聚合物。

[0150] 实施例17: 溶剂型丙烯酸多元醇2KPU涂料组合物的流变测试

[0151] 在含有二氧化硅颗粒的溶剂型丙烯酸多元醇2KPU涂料组合物K至L中测试增效剂S1和S14。增效剂的关键性能指标是涂料组合物的低剪切粘度以及在剪切应力之后足够粘度回弹所需的时间。

[0152] 溶剂型丙烯酸多元醇2KPU涂料组合物J仅含有二氧化硅颗粒, 但不含增效剂聚合物。

[0153] 用旋转流变仪 (Anton Paar 302) 测试涂料组合物J、K和L的流变。在加入多异氰酸酯硬化剂之后10分钟进行流变测试。使用直径为25mm的标准平行板转子进行测量。在样品负载之后立即将转子带向制剂样品, 间隙1mm, 流变仪板的温度控制设定在 23°C 。在低剪切速率(0.1s^{-1})下测量样品的初始粘度60秒。然后, 施加 500s^{-1} 的高剪切速率120秒以复制样品结构的分解, 随后施加 0.5s^{-1} 的较低剪切速率, 用于样品恢复和重建结构。记录剪切应力对比剪切速率, 计算随时间变化的粘度(η)函数。使用样品粘度恢复到其初始粘度的90%所花费的时间作为触变性的量度, 而较短的恢复时间表明涂料组合物内的结构重建较快。

涂料组合物	初始粘度 (mPa.s)	恢复30s之后的粘度 (mPa.s)
J	200	200
K	4000	400
L	3600	280

[0155] 表5: 在 0.1s^{-1} 下测量的涂料组合物J至L的初始粘度和在 0.5s^{-1} 下测量的恢复30s之后的相应恢复粘度。

[0156] 涂料组合物J充当对照, 仅包括二氧化硅颗粒作为流变改性剂, 但不包括另外的增效剂来改善流变行为。200mPa.s的低初始粘度表明差的流挂行为。

[0157] 包括市售增效剂聚合物S14的涂料组合物L表现出3600mPa.s的高初始粘度。然而,

对于适合使用的这种涂料,不仅需要高初始粘度,而且需要在暴露于剪切应力之后的快速粘度恢复。在剪切测试之后30s,涂料组合物L的粘度为280mPa.s,其仅略微高于对照J,因此仍呈现差的流挂性质。

[0158] 包括根据本发明的增效剂S1的涂料组合物K也显示4000mPa.s的高初始粘度。除了高初始粘度之外,涂料组合物K表现出比涂料组合物J和L更强的粘度恢复。在剪切测试之后30s,涂料组合物K的粘度为400mPa.s。当涂料施用至表面上时,高初始粘度和快速粘度恢复的组合导致好的流挂行为。