

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01F 17/00

C08L 63/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02803925.4

[43] 公开日 2004年4月7日

[11] 公开号 CN 1487852A

[22] 申请日 2002.1.18 [21] 申请号 02803925.4

[30] 优先权

[32] 2001.1.19 [33] EP [31] 01200210.1

[86] 国际申请 PCT/NL02/00041 2002.1.18

[87] 国际公布 WO02/057004 英 2002.7.25

[85] 进入国家阶段日期 2003.7.21

[71] 申请人 埃弗卡添加剂股份有限公司

地址 荷兰尼杰哈斯克

[72] 发明人 E·M·罗恩 F·O·H·皮伦

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 郭广迅

权利要求书1页 说明书7页

[54] 发明名称 分散剂

[57] 摘要

本发明涉及一种包含至少一个枝状体的分散剂或其盐，所述枝状体包含已经与一个官能部分反应的官能团，所述部分定义为 $-R-X$ ， X 是一个颜料亲和基团，并且 R 是一个链中含有至少 2 个原子的连接链部分，前提条件是官能团和颜料亲和基团不相同。

ISSN 1008-4274

1. 包含至少一个枝状体的分散剂或其盐，所述枝状体包含已经与一个官能部分反应的官能团，所述部分定义为-R-X，X是一个颜料亲和基团，并且R是一个链中含有至少2个原子的连接链部分，前提条件是官能团和颜料亲和基团不相同。
5
2. 根据权利要求1的分散剂，其中枝状体的官能团选自羟基、-NCO、羧基和胺。
3. 根据权利要求1或2的分散剂，其中颜料亲和基团X选自含氮部分、羧基部分、磷酸酯部分和磺酸酯部分。
- 10 4. 根据权利要求1-3之一的分散剂，其中连接部分通过酯、醚、酰胺、脲或氨基甲酸酯基团连接到枝状体和X基团上。
5. 根据权利要求1-4之一的分散剂，其中已经与基团R-X反应的官能团数目介于官能团总数的5-75%，优选25-75%，更优选50-75%。
- 15 6. 根据权利要求1-5之一的分散剂，其中部分官能团已经与增强相容性的基团反应。
7. 根据权利要求6的分散剂，其中所述增强相容性的基团选自脂肪族材料及其衍生物、芳香族材料、任选取代的烷基部分、含有酯基团的部分、含有酰胺基团的部分、以及含有醚基团的部分。
8. 根据权利要求1-5之一的分散剂用于分散固体物质的用途。
- 20 9. 包括在液体体系中的粉末或纤维状固体物质，它用根据权利要求1-5之一的分散剂涂布。
10. 含有根据权利要求9的固体物质的液体配方。
11. 包含适当的粘合材料和根据权利要求9的固体物质的涂料。

分散剂

5 本发明涉及一种基于含有至少一个颜料亲和基团的化合物的分散剂或其盐。

本发明还涉及所述分散剂的用途、包括在液体体系中的粉末状或纤维状固体物质(填料、颜料等),该体系用这些分散剂涂布。

10 为了将固体物质如颜料引入到液体介质中,必须使用高机械力。这在很大程度上取决于周围介质对固体物质的可润湿性,以及对该介质的亲和性。为了降低这些分散力,传统上使用有利于结合这些物质的分散剂。主要是涉及表面活性剂,如阴离子或阳离子或非离子结构。添加相对较低的量时,这些试剂或者直接施用到固体物质中,或者加入到分散介质中。通过使用这样一种表面活性剂,大大减少了分散所需的能量。

15 此外,已知这些固体物质在分散后趋向于重新聚结,这会使得最初的诱导分散能量无效并且导致严重的问题。这种现象可以用特别是London/范德华力解释,由于这些力使得固体物质相互吸引。为了使这些吸引力无效,应该在固体物质上提供吸附层。通过采用这些表面活性剂或聚合物来实现。

20 但是在分散期间和分散后,周围介质和固体颗粒之间的相互作用增加,以至于在与较高浓度的周围介质进行交换时出现表面活性剂的解吸附作用。但是在大多数情况下,周围介质不能构建这种稳定的吸附层,以至于整个系统絮凝。这会由,特别是液体体系的粘度增加、色泽的损失、涂料和涂层中的颜色转移、着色塑料和漆料中颜色强度不足以及增强塑料中机械强度的降低而证实。

25 在欧洲专利申请 154.678、438.836 和 520.586 中描述了基于官能度为 2.5-6 的多异氰酸酯和一种含有环结构并且环中具有至少一个碱性氮原子的化合物的反应产物的分散剂。

30 这些已知的分散剂通常基于环状化合物,该化合物通过氨基或羟基官能化侧链连接到多异氰酸酯上。其代表性的化合物是 1-(2-氨基乙基)哌嗪、2-氨基-6-甲氧基苯并噻唑、4-(2-氨基乙基)哌啶、4-(氨基甲基)哌啶、3-氨基-1,2,4-三唑、1-(3-氨基丙基)咪唑、4-(2-羟基

乙基)吡啶和 1-(2-羟基乙基)咪唑。

这些已知的产品用于许多用途。但是其中的一个缺点是这些产品仅仅使高度填充着色分散体的粘度有限地降低,并且促进假塑性和触变流动性能。

- 5 先前提及的聚合物的分子量范围是 8000-20000,并且具有明显的线形结构。这种具有侧链极性/非极性官能团的线形聚合物也可以通过极性力与它们自身相互作用并且防止牛顿流动。更特别是已知的分散剂使得粘度的下降不充分,特别是对于汽车喷漆领域。

10 在 WO-A 9726984 中描述了一种分散剂,它基于一种不同种类的活性环化合物。

本发明的一个目标是提供一种新种类的分散剂,它具有优越的性能,如可以实现牛顿流动的流动性能,具有较低的屈服值,同时保持良好的相容性和空间位阻以防止絮凝。

15 本发明基于采用枝状体(如本文所定义)作为分散剂的芯材料。结果导致具有优异分散性能的非常特殊的三维结构。

因此本发明涉及一种包含至少一个枝状体的分散剂或其盐,所述枝状体包含已经与一个官能部分反应的官能团,所述部分定义为-R-X, X 是一个颜料亲和基团,并且 R 是一个链中含有至少 2 个原子的连接链部分,前提条件是官能团和颜料亲和基团不相同。

20 本发明基本上涉及一种含有多个官能团的枝状体,许多所述官能团连接到一个连接部分,连接基团将官能部分结合到枝状体上。

25 枝状体的官能团通常选自那些能够结合到连接链上的基团,如羟基、-NCO、羧基或胺基团。在这些基团上可以结合聚酯、聚醚或其他链。连接链必须具有结合到官能部分的能力。连接链可以基于二羧酸、二醇、二胺、羟基羧酸、羟基胺、氨基羧酸等。

30 在本发明的范围内,术语枝状体是指三维的、高度支化的低聚物或聚合物分子。用于本发明的枝状体包含一个芯、许多支化世代和一个由官能化的活性基团组成的外表面。支化世代由放射状键合在芯上或键合在先前支化世代的结构单元上的结构单元组成并且向外延伸。结构单元具有至少 2 个单官能团和/或至少 1 个单官能团和 1 个多官能团。术语多官能团应理解为官能度为 2 或更高。对于每个官能度,可以连接一个新的结构单元,由此得到一个支化程度更高的世代。对于

每个连续的支化世代，结构单元可以相同（因此它们是重复的），或者它们可以不同。特别是枝状体可以在支化度的基础上进行表征。术语特定世代的枝状体的支化度在此以及下文中应该理解为在相同代的完全支化枝状体中，所存在的支化数目与最大可能支化数目之间的比例。术语枝状体的末端官能团是指那些形成部分外表面的活性基团。支化可以较大或较低规整度进行。尽管在可以用于本发明范围内的枝状体中，可能在枝状体外表面支化的所有世代都是相同的，但是也可能在表面上支化不同的世代。后者可以是这种情况，例如，如果枝状体的合成以不太控制的方式进行。

10 术语枝状体根据本发明也可以理解为在支化结构中具有缺陷的枝状体、具有不完全支化度的枝状体、非对称支化枝状体、星形聚合物、高度支化聚合物、高度支化共聚物和/或高度支化的嵌段共聚物和非高度支化的聚合物。

原则上所有具有末端官能团的枝状体都可以认为适用于本发明。最好的结果往往由完全支化的枝状体或高度支化的聚合物或高度支化的共聚物得到。术语完全支化的枝状体是指那些在每一代中，结构单元中官能团的至少 95%，优选 99%官能度与下一代结构单元的一个官能团反应的枝状体。

20 根据本发明提供改性基团的枝状体的末端官能团的数目通常根据所使用枝状体的类型和世代以及改性基团的类型和尺寸而变化。优选使用的枝状体中，至少 30%的枝状体末端官能团提供改性基团，更优选至少 50%，甚至更优选至少 70%，最优选至少 90%。每个枝状体的官能团绝对数目至少是 8，但优选更高，如至少 12。

适用于本发明的枝状体是基于下列的枝状体，例如聚酯、聚醚、聚硫醚、聚酰胺、聚醚酮、聚亚烷基酰亚胺、聚酰氨基胺、聚醚酰胺、聚芳撑、聚亚烷撑、芳香族聚亚烷撑、聚芳基乙炔和/或含磷或含硅枝状体，或者它们的组合。优选使用的枝状体基于高度支化的聚酯；例如由 2,2-二（羟基甲基）丙-1-酸制备的聚酯。也可以使用基于聚亚烷基酰亚胺或聚酰氨基胺的枝状体。

30 如果本发明使用的那些枝状体中可以指定支化的世代，则优选使用第二代或第三代的枝状体。也可以使用更高世代的枝状体。

在一个实施方案中，可以使用以商品名 Boltorn 出售的枝状聚合

物。这些枝状体已经由 Perstorp (SE 468 771; SE 503 342) 开发出来了, 并且是由多官能化芯组成的聚酯类型, 其中支化延伸以得到一种高度支化的内部结构和大量末端羟基。芯由多元醇, 如三羟甲基丙烷、季戊四醇或其衍生物构成。所使用的多元醇芯的类型决定了将要
5 从其延伸的支化数目。超支化结构由 2, 2-二羟甲基丙酸 (Bis-MPA) 构成, 它具有独特的官能度: 一个 COOH 基团和两个 OH 基团。壳由大量的 OH 基团构成, 其中官能度取决于所使用的芯的类型和世代数目。

如上所述, 在枝状体的至少一些官能团上连接有一个连接基团 (扩链剂)。在扩链剂的末端存在一个颜料亲和基团, 它与分散的材料相互
10 作用, 更具体地是与固体颜料。在剩余的官能团上, 优选连接一个增强相容性的基团。

颜料亲和基团或相互作用基团通常包含一个极性基团, 它已经选自含氮部分、羧基部分、磷酸酯部分和磺酸酯部分。

重要的是应该注意不仅在功能上, 而且在化学性质上颜料亲和基
15 团都不同于官能团。官能团的作用是提供芯和基团 (颜料亲和基团) 外壳之间的偶连, 使得结合到颜料中。

根据一个优选实施方案, 一种含氮部分被用作颜料亲和基团, 更特别是杂环氮部分。这将至少是一个碱性氮原子, 优选以环结构存在 (脂肪族或芳香族)。合适的结构已经描述在欧洲专利申请 154.678、
20 438.836 和 520.586 中, 其内容引入在此作为参考, 或者在 WO-A 9726984 中, 其内容引入在此作为参考。

对于这种优选的颜料亲和基团, 起始点通常是环中具有一个或多个氮原子的各种芳香族、杂环化合物, 至少一个氮原子含有一个质子。其例子是吡嗪、咪唑啉、苯并咪唑、咪唑、吡咯烷酮、吡唑、1, 2, 4-
25 三唑、苯并三唑、吲哚、喹唑、1-H-四唑及其取代的衍生物。最优选的是吡咯烷酮、1, 2, 4-三唑、吡唑、咪唑及其衍生物。

其他优选的实施方案包括那些基于酸部分的方案, 如羧酸部分、磷酸酯部分和磺酸酯部分。在采用无机颜料和填料时, 这些实施方案是优选的, 并且可以通过与环酸酐、(聚)磷酸、 P_2O_5 、 SO_2 等的反应
30 而得到。

除了颜料亲和基团之外, 优选存在增强相容性的基团。这些基团连接在枝状体的官能团上, 并且功能是改进分散剂与周围介质的相容

性和/或在固体表面的吸附。增强相容性的基团还可以具有影响分散剂在周围介质中的溶解性的功能，即提供水溶性、水分散性或溶剂溶解性。

5 这些增强相容性的基团可以选自脂肪族材料及其衍生物、芳香族材料、任选取代的烷基部分、含有酯基团的部分、含有酰胺基团的部分、和含有醚基团的部分。具体例子是聚醚(基于EO、PO和/或环氧丁烷)、聚酯(聚己内酯)、脂肪酸(硬脂酸、12-羟基硬脂酸、蓖麻油酸)、脂肪族链和芳香族末端链。更具体地它可以通过其官能团与芳香族酸、芳香族醇或芳香族胺如苯甲酸和苯二甲酸、萘酚、苯酚和苯胺等的反应在枝状体上提供芳香族基团。

10 除了增强相容性的功能之外，这些基团还可以具有延伸分散剂的球状结构的作用。

在更普遍的配方中，本发明涉及上述反应产物作为液体配方如涂料中的分散剂的用途(特别是用于汽车工业)。合适的液体配方是氨基甲酸酯漆料、双组分涂料、醇酸树脂体系、环氧化物涂料、珐琅、硝基纤维素涂料、丙烯酸类、不饱和聚酯体系、盘绕涂料等，其中分散有固体物质(颜料、填料)。

可以将本发明的分散剂与其他分散剂和其他合适的添加剂组合用于这些配方。

20 通过官能团，加合化合物通常可以形成盐。根据本发明，它们还可以这些盐形式用作分散剂。

这些盐由分散剂通过用有机或无机酸或碱中和或者通过季铵化而得到。优选和有机单羧酸及磺酸的盐。

现在将采用实施例解释本发明，但并非限制性的。

25 实施例

采用描述于WO-A-9726984的3-咪唑-1-基-丙酸-2-羟基乙基酯作为颜料亲和基团制备一种分散剂。

30 为了制备所述酯，在室温下将40g 5-异氰酸酯-1(异氰酸根合甲基)-1,3,3-三甲基环己烷(IPDI)和25.3g 甲氧基丙基乙酸酯称重到500ml烧瓶中。接下来，在2小时之内氮气环境中连续搅拌下将44.19g 3-咪唑-1-基-丙酸-2-羟基乙基酯加入到烧瓶中。该放热反应的温度不超过60℃。

1 小时后在 150℃使用 Mettler HR 73 卤素湿度分析器测得固体含量为 70%。

最终的产物 (B) 是一种无色的粘稠液体。

5 在室温下将 26.1g 己内酯称重到 500 ml 烧瓶中。在氮气环境中并且连续搅拌下进行反应。温度上升到 120℃并且在此温度下小心地加入 25.0g Boltorn H20 枝状体 (Perstorp)，以使枝状体几乎立即溶解。

10 然后将温度进一步升高到 170℃并且在此温度下将 100mg 二月桂基二丁基锡加入到烧瓶中。1 小时后将 24.0g 牛油脂肪酸 (TOFA) 加入。作为该反应的结果，释放出 1.55g 水，并且采用迪安-斯达克榻分水器收集。

当酸值小于 5mg KOH/g 时将温度降低到 120℃。然后加入 8.48g 邻苯二甲酸酐并且在 1 小时后，将温度降低到室温。产物非常粘稠并且呈现棕色。

15 在室温下将 25.0g 由此得到的产物和 100mg 二月桂基二丁基锡以及 27.05g 甲氧基丙基乙酸酯称重到 500ml 烧瓶中。在搅拌下将所述产物溶解在甲氧基丙基乙酸酯中。

在氮气环境中并且连续搅拌下进行该反应。

小心地在 2 小时之内将 10.13g B 加入到烧瓶中，该放热反应的温度不超过 60℃。

20 1 小时后，加入 2.00g 正丁醇并且在 150℃测得固体含量为 50%。产物是一种黄色液体，并且胺值为 13.7mg KOH/g。

在下表中给出了由此得到的本发明产物所采用的配方。

成分	含量 (g)
Setal 84-xx-70	10.0
本发明的产品	4.0
Solvesso 100	28.0
Pigment Irgazin red BTR	8.0
珍珠	100

在 scandex 中分散 1.5 小时以产生颜料浓缩液

25

颜料浓缩液	2.50
Setal 84-xx-70	3.91
Setamine 132 BB-71	1.67
Solvesso 100	1.89
E-3031	0.03

在 3000rpm 用高速分散器混合 30 秒

以这种方式得到的漆料倾注在聚酯片上,并且在炉内于 130℃ 干燥半小时,在 $\angle 20^\circ$ 测得的光泽度是 89。颜料浓缩液的粘度在下表中给出,并且用 Brookfield DV-I 粘度计采用 4 号转子测量。

5

编号	说明	光泽度	
		50 rpm	$\angle 20^\circ$
E-4401	丙烯酸类 分散剂	7920	90.7
本发明	枝状聚合物	3000	89.1