



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110785448 A

(43)申请公布日 2020.02.11

(21)申请号 201880038623.4

G·M·泽迪 W·A·胡夫

(22)申请日 2018.04.12

D·莱特费尔德

(30)优先权数据

17166407.1 2017.04.13 EP

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 张蓉珺 林柏楠

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.12.11

(51)Int.Cl.

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/059397 2018.04.12

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/71(2006.01)

C08G 18/76(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/189297 EN 2018.10.18

C08G 18/22(2006.01)

C08G 18/28(2006.01)

C08G 18/75(2006.01)

(71)申请人 毕克化学有限公司

地址 德国韦瑟尔

申请人 毕克美国公司

(72)发明人 D·伯纳特 R·纳吉尔斯迪克

A·L·斯坦梅茨 J·亚当斯

权利要求书2页 说明书11页

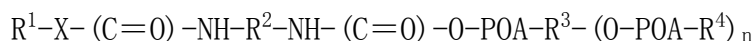
(54)发明名称

适合作为增稠剂的聚合物

(57)摘要

本发明涉及包含根据式(I)的结构单元的聚合物 $R^1-X-(C=O)-NH-R^2-NH-(C=O)-O-POA-R^3-(O-POA-R^4)_n$ 其中 R^1 代表被具有6至50个碳原子的烷基封端的有机基团,X代表O或N- R^5 ,其中 R^5 代表氢原子或具有1至30个碳原子的烷基, R^2 代表具有4至40个碳原子的脂族烷基,POA代表聚氧化烯基团, R^3 代表具有2至40个碳原子的有机基团,n是1至6的整数, R^4 独立地选自: $-(C=O)-NH-R^2-NH-(C=O)-X-R^1$ 、 $-(C=O)-NH-R^1$ 、 $-R^6$,其中 R^6 代表氢原子或具有1至24个碳原子的脂族或芳族基团,并且其中所述聚合物具有每分子平均至少1.8个端基 R^1 、2000至100000道尔顿的数均分子量、1.0至5.0的多分散性,其中多分散性除以 $(n+1)$ 的商小于1.0,条件是所述聚合物不是a)异佛尔酮二异氰酸酯与1-十二烷醇的单加合物与b)具有18mg KOH/g的OH值的基于甘油和环氧乙烷与环氧丙烷的混合物的聚醚的反应产物。

1. 包含根据式 (I) 的结构单元的聚合物,



其中

R^1 代表被具有 6 至 50 个碳原子的烃基封端的有机基团,

X 代表 O 或 N- R^5 , 其中 R^5 代表氢原子或具有 1 至 30 个碳原子的烃基,

R^2 代表具有 4 至 40 个碳原子的脂族烃基,

POA 代表聚氧化烯基团

R^3 代表具有 2 至 40 个碳原子的有机基团,

n 是 1 至 6 的整数

R^4 独立地选自

$-(C=O)-NH-R^2-NH-(C=O)-X-R^1$ 、

$-(C=O)-NH-R^1$ 、

$-R^6$, 其中 R^6 代表氢原子或具有 1 至 24 个碳原子的脂族或芳族基团,

并且其中所述聚合物具有每分子平均至少 1.8 个端基 R^1 、2000 至 100000 道尔顿的数均分子量、1.0 至 5.0 的多分散性, 其中多分散性除以 (n+1) 的商小于 1.0,

条件是所述聚合物不是 a) 异佛尔酮二异氰酸酯与 1-十二烷醇的单加合物与 b) 具有 18mg KOH/g 的 OH 值的基于甘油和环氧乙烷与环氧丙烷的混合物的聚醚的反应产物。

2. 根据权利要求 1 的聚合物, 其中 X 是 O。

3. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物, 其中至少一个 R^1 代表被具有 6 至 50 个碳原子的烃基封端的聚氧化烯基团。

4. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物, 其中至少一个 R^1 代表具有 6 至 30 个碳原子的烃基。

5. 根据前述权利要求任一项的聚合物, 其中所述聚氧化烯基团包含选自 $-[C_2H_4-O]-$ 和 $-[C_3H_6-O]-$ 的重复单元。

6. 根据前述权利要求任一项的聚合物, 其具有基于聚合物的总质量计算至少 70 重量 % 的根据式 (I) 的结构单元的含量。

7. 一种制备根据前述权利要求任一项的聚合物的方法, 其包括使式 $R^1-X-(C=O)-NH-R^2-NCO$ (II) 的化合物与式 $HO-POA-R^3-(O-POA-R^4)_n$ (III) 的化合物反应, 其中 R^1 至 R^4 、POA、X 和 n 如上文中定义。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中通过使式 $OCN-R^2-NCO$ (IV) 的二异氰酸酯与式 R^1-XH (V) 的化合物反应获得式 (II) 的化合物。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中式 (IV) 的二异氰酸酯的异氰酸酯基团对式 (V) 的化合物的反应性不同。

10. 根据前述权利要求 1 至 6 任一项的聚合物作为水性液体组合物中的增稠剂的用途。

11. 一种组合物, 其包含

a) 连续水性液相,

b) 溶解在连续水性液相中的根据前述权利要求 1 至 6 任一项的聚合物, 和

c) 分散在连续水性液相中的疏水组分。

12. 根据权利要求 11 的组合物, 其中所述疏水组分是有机成膜基料。

13. 根据权利要求 11 或 12 的组合物, 其进一步包含固体粒子。

14. 根据权利要求13的组合物,其中所述固体粒子选自颜料、填料及其组合。

15. 一种添加剂组合物,其包含

- a) 10.0至60.0重量%的根据前述权利要求1至6任一项的聚合物,
- b) 40.0至90.0重量%的水,
- c) 0.0至1.0重量%的杀生物剂,和
- d) 0.0至75.0重量%的粘度抑制剂。

适合作为增稠剂的聚合物

[0001] 本发明涉及改性氨基甲酸酯聚合物、制备所述聚合物的方法、所述聚合物作为水性液体组合物中的增稠剂的用途、和包含所述聚合物和连续水性液相的组合物。

[0002] 缩写为HEUR的疏水改性乙氧基化氨基甲酸酯和它们作为增稠剂的用途是本领域中已知的。HEUR增稠剂通常在无规聚合中制备，其中使二异氰酸酯与聚乙二醇和任选支化剂和终止聚合物链的疏水单醇反应。这样的方法描述在US 4,079,028中。异氰酸酯与多元醇的反应的无规性质产生具有宽分子量分布的聚合物。

[0003] 已经发现，已知的HEUR增稠剂在用于水性涂料组合物时产生在基底润湿、遮盖性质和流动性方面不完全令人满意的涂料组合物。

[0004] 本发明试图提供减轻或消除上述缺点的增稠剂。

[0005] 应该指出，US 4,794,147描述了2,4-甲苯二异氰酸酯和甲基封端的聚乙二醇在温和条件下的反应以主要产生在4-位置的单加合物。然后使该单加合物与二乙醇胺反应以产生可并入氨基甲酸酯涂料树脂中以提供原位非离子稳定化的二醇。

[0006] US 5,175,22描述了异佛尔酮二异氰酸酯和支化聚环氧烷的反应产物以制备用于生物医学用途的自交联凝胶。在这种情况下，发明人使用1摩尔二异氰酸酯:1摩尔羟基官能。所得聚合物通过与水反应而使水性体系胶凝。

[0007] 本发明提供包含根据式(I)的结构单元的聚合物，

[0008] $R^1-X-(C=O)-NH-R^2-NH-(C=O)-O-POA-R^3-(O-POA-R^4)_n$ (I)

[0009] 其中

[0010] R^1 独立地选自被具有6至50个碳原子的烃基封端的有机基团，

[0011] X 独立地选自O或 NR^5 ，其中 R^5 代表氢原子或具有1至30个碳原子的脂族或芳族基团，

[0012] R^2 独立地选自具有4至40个碳原子的脂族烃基，

[0013] POA代表聚氧化烯基团

[0014] R^3 独立地选自具有2至12个碳原子的有机基团，

[0015] n 是1至6的整数

[0016] R^4 独立地选自

[0017] $-(C=O)-NH-R^2-NH-(C=O)-X-R^1$ 、

[0018] $-(C=O)-NH-R^1$ 、

[0019] $-R^6$ ，其中 R^6 代表氢原子或具有1至24个碳原子的脂族或芳族基团，

[0020] 并且其中所述聚合物具有每分子平均至少1.8个端基 R^1 、2000至100,000道尔顿的数均分子量、1.0至5.0的多分散性，并且其中多分散性除以 $(n+1)$ 的商小于1.0，条件是所述聚合物不是a)异佛尔酮二异氰酸酯与1-十二烷醇的单加合物与b)具有18mg KOH/g的OH值的基于甘油和环氧乙烷与环氧丙烷的混合物的聚醚的反应产物。

[0021] 应该指出，术语异佛尔酮二异氰酸酯的单加合物是指其中异佛尔酮二异氰酸酯的一个异氰酸酯基团已与1-十二烷醇反应而另一异氰酸酯基团未反应的化合物。

[0022] 在一个优选实施方案中，该聚合物具有基于聚合物的总质量计算至少70重量%的根据式(I)的结构单元的含量。

[0023] 本发明的聚合物可以非常有利地用作增稠剂,特别是水性液体组合物中(例如水性涂料组合物中)的增稠剂。当用作水性涂料组合物中的增稠剂时,本发明的聚合物产生在基底润湿、遮盖性质和流动性质方面表现出改进的涂料组合物。

[0024] 缔合型增稠剂通常作为15-25重量%增稠剂含量的水溶液供应。该溶液优选含有较高增稠剂含量和较低水量,因为该添加剂中的较低水量使得增稠产品(如漆)中的配方宽容度更高。使用本发明的聚合物的许多增稠剂可以较高浓度溶解而不使用抑制粘度的材料。优选避免这样的抑制剂,因为它们可影响最终产品的性质。

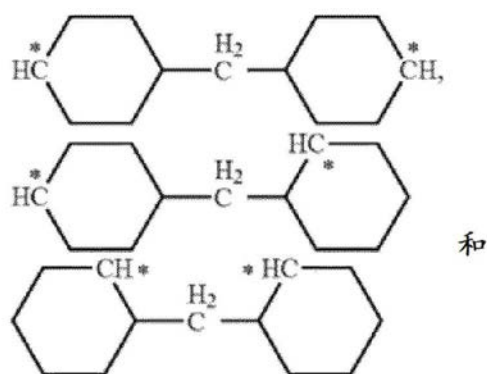
[0025] 应该指出,上文定义的根据式(I)的聚合物中的各种基团可互相独立地选择。如果该聚合物包含两个或更多个定义相同的基团,则这些基团同样独立地选择,只要它们落在为该基团提供的定义内。

[0026] R^1 代表被具有6至50个碳原子的烃基封端的有机基团。该烃基可以是脂族、芳族或烷基芳族的。该烃基可以是支化或未支化的,并且可以是饱和或不饱和的。合适的烃基的实例包括具有7至30个碳原子,特别是8至22个碳原子的支化或线性烷基。优选的烷基包括具有8至18个碳原子的线性和支化烷基;在一个具体实施方案中,支化烷基是优选的。另一合适的烃基是三苯乙烯基苯基,特别是2,4,6-三(1-苯基乙基)苯基。

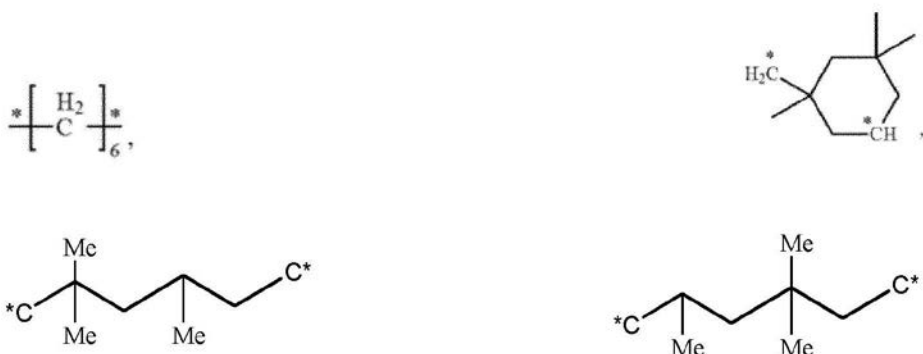
[0027] 在一个实施方案中, R^1 由上文定义的末端烃基构成。在这种情况下,至少一个 R^1 代表具有6至30个碳原子的烃基。如果该聚合物包含多于一个 R^1 ,则各 R^1 可以相同或不同。在进一步实施方案中, R^1 代表被上文定义的烃基封端的聚氧化烯基团。合适类型的聚氧化烯基团的实例包括环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷的聚合物。除基于这些和其它单官能环氧化物的聚合物外,也可使用基于氧杂环丁烷和四氢呋喃的聚合物,及其共聚物和嵌段共聚物。在再进一步实施方案中, R^1 代表被具有6至30个碳原子的烃基封端的聚酯基团。合适的聚酯基团的具体实例包括通过 ϵ -己内酯和 γ -丁内酯的开环聚合获得的聚合物和低聚物。在进一步实施方案中, R^1 包含聚醚和聚酯链段的组合,例如聚醚和聚酯嵌段的组合,并被上文定义的烃基封端。在一个优选实施方案中, R^1 代表被具有8至30个碳原子的烃基封端的由基于环氧乙烷和环氧丙烷的单元构成的聚氧化烯基团。在一个非常优选的实施方案中, R^1 代表被具有8至18个碳原子的烷基或被三苯乙烯基苯基封端的聚环氧乙烷基团。

[0028] 在一个优选实施方案中,式(I)中的X代表氧原子。或者,X代表 $N-R^5$ 基团,其中 R^5 代表氢原子或具有1至30个碳原子的烃基。该烃基可以是支化或未支化的,并且可以是饱和或不饱和的。合适的烃基的实例包括具有1至10个碳原子的支化或线性烷基,例如具有1至6个碳原子的低碳烷基。

[0029] 式1中的 R^2 代表具有4至40个碳原子的脂族烃基。脂族烃基 R^2 可以是线性或支化的,或脂环族的。具体的合适 R^2 基团的实例是下列结构,其中星号代表 R^2 连接到分子其余部分的位置:



[0030]



[0031] 式(I)中的POA代表聚氧化烯基团。合适类型的聚氧化烯基团的实例包括环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷的聚合物。除基于环氧化物的聚合物外,也可使用基于氧杂环丁烷和四氢呋喃的聚合物,及其共聚物和嵌段共聚物。在一个优选实施方案中,聚氧化烯基团包含选自基于环氧乙烷的单元- $[\text{C}_2\text{H}_4\text{-O}]$ -和基于环氧丙烷的单元- $[\text{C}_3\text{H}_6\text{-O}]$ -的重复单元。

[0032] 特别优选的是,相对于基于环氧乙烷和环氧丙烷的重复单元的总量,基于环氧乙烷的重复单元的量高于65重量%,优选高于75重量%。在一个具体实施方案中,聚氧化烯基团仅是基于环氧乙烷的重复单元。

[0033] 由POA指定的聚氧化烯基团通常一起包含至少总共50个醚氧原子,优选至少100或130个醚氧原子,更优选至少150个醚氧原子。由POA指定的聚氧化烯基团通常一起包含最多总共1500个醚氧原子,优选最多1200,更优选最多1000个醚氧原子。

[0034] 式(I)中的 R^3 代表具有2至40个碳原子的有机基团。在本发明的聚合物是基本线性的未支化聚合物的许多实施方案中, R^3 是具有2至4个碳原子的亚烷基,例如亚乙基或亚丙基。在另一些实施方案中,聚氧化烯基团可以是支化的。在这种情况下 R^3 代表多官能醇(如甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、双三羟甲基丙烷或二季戊四醇)的烃残基。但是, R^3 也可包含其它基团,例如衍生自多异氰酸酯的基团。

[0035] 式(I)中的 n 代表1至6的整数。如果 n 是1,则该聚合物是线性聚合物。在一些实施方案中,本发明的聚合物优选是基本线性的。对于具体用途,支化聚合物可能有益。在一些实施方案中,该聚合物含有具有不同支化度的结构的混合物,例如,存在其中 n 为1、2和3的分子的混合物。

[0036] 式(I)中的 R^4 独立地选自

[0037] $-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^2-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{X}-\text{R}^1$ 、

[0038] $-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^1$ 、

[0039] $-R^6$, 其中 R^6 代表氢原子或具有1至24个碳原子的脂族或芳族基团。

[0040] 在 R^4 是 $-(C=O)-NH-R^2-NH-(C=O)-X-R^1$ 的实施方案中, 端基的结构类似于上文对该聚合物的其它末端定义的结构。在一些情况下, 该实施方案是优选的。

[0041] 在另一些实施方案中, R^4 代表 $-(C=O)-NH-R^1$ 。该结构可被描述为羟基封端的聚氧化烯基团与式 R^1-NCO 的异氰酸酯的反应产物。

[0042] 在再进一步实施方案中, R^4 代表 $-R^6$, 其中 R^6 代表氢原子或具有1至24个碳原子的脂族或芳族基团。当 R^6 是氢时, 该结构可被描述为终止聚氧化烯基团的羟基。当 R^6 是具有1至24个碳原子的脂族或芳族基团时, 该结构可被描述为终止聚氧化烯基团的醚基团。在一些实施方案中, R^6 是具有1至5个碳原子的脂族基团。脂族基团的合适实例包括低碳烷基, 如甲基、乙基和丙基和丁基。在进一步实施方案中, R^6 可以是具有6至18个碳原子的亲脂烃基。

[0043] 根据式(I), 各聚合物分子可包含至少1个端基 R^1 和在 n 为6且所有 R^4 基团包含 R^1 基团的实施方案中, 最多7个端基 R^1 。通常, 该聚合物由可具有不同的 R^1 端基数的不同独立分子的混合物构成。该聚合物的平均 R^1 端基数被定义为 R^1 端基总数除以聚合物分子数。根据本发明, 该聚合物具有平均至少1.8个端基 R^1 。通常, 该聚合物具有1.8至4.0个端基 R^1 。在该聚合物是线性聚合物的实施方案中, 端基 R^1 数合适地在1.8至2.0的范围内。

[0044] 该聚合物的数均分子量为2000至100000道尔顿。在优选实施方案中, 数均分子量为8000-50,000。

[0045] 可合适地通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用聚乙二醇作为校准标样和THF作为洗脱剂测定分子量。

[0046] 此外, 本发明的聚合物优选具有基于聚合物的总质量计算至少80重量%的根据式(I)的结构单元的含量。

[0047] 多分散性被定义为质均分子量 M_w 除以数均分子量 M_n 。 M_n 和 M_w 都可通过如上所述的GPC测定。

[0048] 多分散性通常优选低, 例如在1.0至5.0的范围内。优选地, 多分散性不超过4.0, 更优选2.5、2.2或甚至2.0。

[0049] 本发明还涉及根据式(I)的聚合物, 其中多分散性除以 $(n+1)$ 的商优选小于0.9或0.8。对于这种商, n 代表式(I)中的整数 n 。

[0050] 用于制备本发明的聚合物的聚合或低聚原材料已具有分子量分布和多分散性。

[0051] 特别地, 根据式(I)的聚合物包含聚氧化烯基团。在某些实施方案中, 包含聚氧化烯基团的原材料已具有相对较高的多分散性。因此, 由这样的原材料制成的聚合物的多分散性也可超过5.0。如果这样, 基于聚合物的总质量计算, 根据式(I)的结构单元的含量应该为至少70重量%。在一些实施方案中, 基于聚合物的总质量计算, 根据式(I)的结构单元的含量为至少90重量%或甚至95重量%或100重量%。

[0052] 在一个优选实施方案中, 本发明的聚合物具有1.0至5.0的多分散性和基于聚合物的总质量计算至少70重量%的根据式(I)的结构单元的含量。

[0053] 本发明还涉及一种制备根据式(I)的聚合物的方法。所述方法包括使式(II)的异氰酸酯化合物

[0054] $R^1-X-(C=O)-NH-R^2-NCO$ (II)

[0055] 与式(III)的含羟基官能聚氧化烯基团的化合物反应

[0056] $\text{HO-POA-R}^3\text{-(O-POA-R}^4\text{)}_n$ (III)

[0057] 其中 R^1 至 R^4 、POA、X和n如上文解释。

[0058] 在一个优选实施方案中,式(III)中的至少一个 R^4 基团是氢原子。更优选的是,式(III)中的所有 R^4 基团是氢原子。

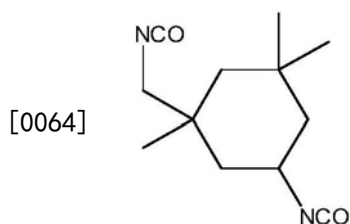
[0059] 任选地,有可能包括附加的式 $\text{R}^7\text{-(NCO)}_m$ 的异氰酸酯,其中 R^7 代表具有1至40个碳原子的有机基团且m是1至10的整数。

[0060] 式(II)和式(III)的化合物的反应合适地在20至120°C的温度范围内进行,但是如果需要,在这一范围外的温度也有可能。优选温度范围为50至100°C,特别是60至90°C。如果需要,该反应可在用于催化异氰酸酯基团和羟基之间的反应的催化剂存在下进行。此类催化剂是本领域中公知的。该方法可在不存在或存在溶剂的情况下进行。在一些实施方案中,优选在不存在溶剂的情况下进行该方法。该方法可作为分批法或作为半分批法进行。

[0061] 在一个实施方案中,该方法以连续方式进行,其中将式(II)和(III)的化合物连续供入反应区并经过反应区,并且其中从反应区中连续取出式(I)的聚合物。式(II)和(III)的化合物可独立地或作为预混物供入反应区。适用于连续法的装置包括挤出机或捏合机,例如双螺杆挤出机,例如来自LIST AG of Basel, Switzerland的CRP-63或CRP-630之类的机器。

[0062] 在该方法的典型实施方案中,通过使式 $\text{OCN-R}^2\text{-NCO}$ (IV)的二异氰酸酯与式 $\text{R}^1\text{-XH}$ (V)的化合物反应获得式(II)的化合物。合适的二异氰酸酯是基于上文所述的烃基 R^2 的那些。式 $\text{R}^1\text{-XH}$ (V)的化合物的实例包括醇(X是氧)和胺(X是 N-R^5)。式(V)的化合物的具体实例包括被羟基封端的脂肪醇乙氧基化物。

[0063] 式(IV)的二异氰酸酯与式(V)的化合物的反应优选选择性提供式(II)的单加合物。其中两个异氰酸酯基团都已与式(V)的化合物反应的二加合物的含量和未反应的二异氰酸酯的含量优选低。通常,反应产物含有至少80摩尔%式(II)的化合物,优选至少90摩尔%或甚至高达95或99摩尔%或更高。为了实现单加合物的高含量,优选的是,式(IV)的二异氰酸酯的异氰酸酯基团对式(V)的化合物的反应性不同。优选二异氰酸酯的实例具有下式:



[0065] 借助这种高选择性二异氰酸酯,可以实现单加合物,即使使用相对于式(V)的化合物低摩尔过量或无摩尔过量的二异氰酸酯。同样可使用摩尔过量的二异氰酸酯。通常,二异氰酸酯相对于式(V)的化合物的摩尔过量提高单加合物的收率。式(V)的化合物与二异氰酸酯的摩尔比通常为1:8至1:1,优选1:4至1:1,更优选1:2.5至1:1。在该反应中使用摩尔过量的二异氰酸酯的实施方案中,合适地在反应完成后除去过量的二异氰酸酯,例如通过蒸馏。

[0066] 式(II)的单加合物的高含量和二加合物和未反应的二异氰酸酯的低含量导致式(I)的聚合物具有所需低多分散性,或与含聚氧化烯基团的原材料的多分散性相比该聚合物的多分散性的提高低。通常,式(I)的聚合物的多分散性比含聚氧化烯基团的原材料的多

分散性高0至15%，优选高0至10%。

[0067] 当其在反应中所用的具有两个或更多个异氰酸酯基团的异氰酸酯的量不超过30重量% (基于该方法中所用的异氰酸酯官能原材料的总量计算) 的方法中制备时, 可以获得满足上述要求, 以及根据式 (I) 的结构单元的含量为基于聚合物的总质量计算至少70重量% 的要求的聚合物。通常优选的是, 具有两个或更多个异氰酸酯基团的异氰酸酯的量尽可能低, 例如基于该方法中所用的异氰酸酯官能原材料的总量计算最多20重量% 或最多10重量% 或最多5重量%。

[0068] 本发明的聚合物可非常有利地用作液体水性组合物中的增稠剂。

[0069] 水性组合物是其中所用的主要或唯一液体稀释剂是水的那些。优选地, 水性体系含有基于液体配制剂中的水和有机溶剂的总重量计少于35重量%、25重量%、20重量% 或甚至少于10重量% 的(挥发性) 有机溶剂。在一些实施方案中, 水性体系不含有机溶剂。水性体系可含有水溶性有机或无机化合物, 例如离子化合物如盐。

[0070] 该用途通常包括将该聚合物添加到水性液体组合物中和提高/控制水性液体组合物的粘度。合适的水性液体组合物的实例包括涂料组合物、(预) 聚合物组合物、颜料浓缩物、陶瓷产品、密封剂、化妆品制剂、胶粘剂、浇铸配混物(casting compound)、润滑剂、墨水、清洁剂、用于油气开采的液体、油灰、金属加工液、可喷雾液如用于作物保护的沉积助剂、蜡乳液、用于能量存储介质如电池的液体、用于电气或电子组件的液体、浇铸或灌封组合物和建筑材料。

[0071] 本发明还涉及一种组合物, 其包含

[0072] a) 连续水性液相,

[0073] b) 溶解在连续水性液相中的根据式 (I) 的聚合物, 和

[0074] c) 分散在连续水性液相中的疏水组分。

[0075] 该连续水性液相含有水并且在20℃的温度下是液体。疏水组分可以是有机组分, 例如有机化合物或有机聚合物, 如成膜基料(binder)。或者, 疏水组分可以是具有疏水性质的无机组分。在一些实施方案中, 不同的有机和/或无机组分组合作为该组合物的组分(c) 存在。

[0076] 在一个非常优选的实施方案中, 疏水组分是成膜聚合物基料。

[0077] 在一个实施方案中, 该组合物进一步包含固体粒子。固体粒子的实例包括颜料、填料及其组合。该组合物可包含常用于水性组合物的其它成分和添加剂, 例如有机助溶剂、交联剂、防沫剂、分散助剂和紫外线稳定剂。尽管根据本发明的聚合物提供优异的增稠性质, 如果需要, 有可能与其它流变控制剂结合使用本发明的聚合物。

[0078] 其它流变控制剂的实例包括粘土基增稠剂、多糖(如纤维素衍生物、瓜尔胶、黄原胶)、脲化合物、(聚) 酰胺、聚丙烯酸酯(如碱溶性或溶胀性乳液) 或缔合型增稠剂(如聚氨酯增稠剂、基于氨基塑料的增稠剂、疏水改性的碱溶性乳液型增稠剂)。

[0079] 在一个特定实例中, 本发明的聚合物可与其它影响需要改变其流变行为的液体水性组合物的低、中和/或高剪切性能的缔合型增稠剂结合使用。

[0080] 通常, 本发明的聚合物以基于该组合物的总重量计算至少0.1重量%, 例如0.2或0.3重量%, 或优选至少0.5重量% 的量存在于水性液体组合物中。

[0081] 通常, 本发明的聚合物以基于该组合物的总重量计算最多7.0重量%, 例如5.0或

4.0重量%，或优选最多3.0重量%的量存在于水性液体组合物中。

[0082] 作为涂料组合物或墨水的水性组合物可用于各种应用领域，如汽车涂料、建筑涂料、防护涂料（如船舶或桥梁涂料）、罐头和卷材涂料、木材和家具涂料、工业涂料、塑料涂料、漆包线漆(wire enamels)、食品和种子涂料、皮革涂料（用于天然和人造皮革）、彩色光阻剂(color resists)（如用于LC显示器）。涂料包括通常具有高固含量和低液体组分含量的糊状材料，例如颜料浆或效应颜料浆（使用基于铝、银、黄铜、锌、铜、青铜如金青铜、氧化铁-铝的颜料）；效应颜料的另一些实例是干涉颜料和珠光颜料，如金属氧化物-云母颜料、氯氧化铋或碱性碳酸铅。

[0083] 所提到的（预）聚合物组合物是用于制造塑料化合物(plastic compounds)的水性液体原材料，其优选通过化学交联法固化。

[0084] 化妆品组合物可以是用于个人护理或健康护理用途的所有种类的水性液体组合物。实例是化妆水(lotions)、霜、膏剂如牙膏、泡沫如剃须泡沫、凝胶如剃须凝胶和沐浴凝胶、凝胶状给药形式的药物配混物、洗发水、液体皂、指甲油、唇膏和染发液。

[0085] 优选的蜡乳液是由在室温下为固体的蜡形成的蜡粒子的水性分散体。

[0086] 可用本发明的聚合物配制（优选用作沉积助剂的）喷雾剂以实现漂移(drift)减轻。它们可以例如含有肥料或除草剂、杀真菌剂和其它农药。

[0087] 用于施工用途的配制剂可以是在操作和加工过程中为液体或糊状的材料；这些水性材料用于建筑行业并且它们在凝固时间后变成固体，例如水硬性粘结剂，如混凝土、水泥、砂浆/灰泥、瓷砖胶粘剂和石膏。

[0088] 金属加工液是用于处理金属和金属部件的水性组合物。实例是切削液、钻孔液（用于金属钻孔）、脱模剂（大多为水性乳液，例如在铝模铸(aluminum die casting)和铸造用途(foundry applications)中）、铸造洗液(foundry washes)、铸造涂料以及用于金属的表面处理（如表面整理、表面清洁和电镀）的液体。

[0089] 润滑剂是用于润滑用途的水性配混物，即用于减少磨损和摩擦损失，或用于改进冷却、力传递、减振、密封效果和防腐蚀。

[0090] 用于油气开采的液体配制剂是用于打开和开采储层的水性配制剂。水性钻井液或“钻井泥浆”是优选实例。一个应用例是水力碎裂。

[0091] 清洁剂可用于清洁不同种类的物体。它们有助于除去污染物、残余污垢和附着碎屑。清洁剂也包括洗涤剂（尤其用于清洁织物、它们的前体和皮革）、去污剂(cleansers)和抛光剂、洗衣配制剂、织物柔软剂和个人护理产品。

[0092] 胶粘剂可以是在加工条件下为液体并可通过促进表面粘附和内部强度连接被粘部件的所有种类的水性材料。

[0093] 本发明的聚合物可作为固体添加剂材料（例如作为薄片、丸粒、颗粒）提供。在这种情况下，非常优选的是，至少70重量%、80重量%、95重量%或甚至100重量%的固体材料由本发明的式(I)的聚合物构成。

[0094] 或者，该聚合物可作为水性添加剂组合物提供。

[0095] 本发明还涉及一种添加剂组合物，其包含

[0096] a) 10.0至60.0重量%的根据本发明的聚合物，

[0097] b) 40.0至90.0重量%的水，

[0098] c) 0.0至1.0重量%的杀生物剂,和

[0099] d) 0.0至75.0重量%的粘度抑制剂。

[0100] 重量%涉及添加剂组合物中的组分a)至d)的相对比率。

[0101] 合适粘度抑制剂的实例包括聚环氧烷,特别是基于环氧乙烷、环氧丙烷及其混合物的那些、丁基二甘醇、环糊精和烷基聚糖苷。粘度抑制剂的进一步实例描述在US 2007/161745中。

[0102] 粘度抑制剂是本发明的添加剂组合物的任选组分。如果存在,该添加剂组合物通常包含基于组分a)至d)的总和计算最多75.0重量%的粘度抑制剂,优选最多60.0或55.0重量%。在一些实施方案中,基于组分a)至d)的总和计算,粘度抑制剂的量可低于10.0重量%,例如2.0至4.0重量%。在再一实施方案中,完全不使用粘度抑制剂。

实施例

[0103] 原材料、根据本发明的聚合物和对比聚合物的制备

[0104] 根据DIN 55672 part 1 (2016-03) 使用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定分子量和分子量分布。使用四氢呋喃 (THF) 作为洗脱剂。使用分子量为在44,000和238g/mol之间的窄分布线性聚乙二醇标样实现校准。该柱系统的温度为40℃。

[0105] 所用原材料的描述

[0106]	商品名	化学描述	供应商
		异佛尔酮二异氰酸酯	MERCK
		苯甲酰氯	SIGMA-ALDRICH
		1-辛醇	SASOL
	Polyglykol 8000 (PEG-8)	Polyglykol 8000 S - 具有 8000 的平均分子量的聚乙二醇	Clariant
	K-KAT 348	羧酸铋催化剂	KING Industries

[0107] 所用缩写名单

[0108] IPDI: 异佛尔酮二异氰酸酯

[0109] PEG: 聚乙二醇

[0110] PDI: 多分散性指数

[0111] Mn: 数均分子量

[0112] Mw: 重均分子量

[0113] 二异氰酸酯和单醇的单加合物的制备

[0114] 根据EP 1188779中描述的程序使醇与二异氰酸酯反应以形成单加合物。所有单加合物在包括合成和通过薄膜蒸发除去过量二异氰酸酯的两个步骤中制备。

[0115] 将IPDI和苯甲酰氯加热到40℃并逐滴加入醇。将反应混合物加热到60℃并搅拌3小时。通过测量异氰酸酯值控制反应转化率。

[0116] 此后,借助薄膜蒸发器在100℃至150℃的温度下进行过量IPDI的蒸馏。在这一步骤后,单加合物含有少于0.2重量%的残余二异氰酸酯。

[0117] 表1:单加合物的综述

[0118]	单加合物no.	醇	异氰酸酯
	MA-1	1-辛醇	IPDI

[0119] 根据本发明的聚合物和对比聚合物的制备

[0120] 根据本发明的实施例氨基甲酸酯UR-1

[0121] 在配有搅拌器、回流冷凝器和氮气入口的四颈圆底烧瓶中,将181.30克 (22.9毫摩尔) Polyglykol 8000加热到90℃。加入0.10克羧酸铋催化剂并在均化后,加入18.7克 (45.9毫摩尔) MA-1。使反应混合物在90℃下反应3小时。反应产物是高粘白色产物。

[0122] 对比例CE-1

[0123] 在配有搅拌器、回流冷凝器和氮气入口的四颈圆底烧瓶中,将185.00克 (22.3毫摩尔) Polyglykol 8000加热到90℃。加入5.79克 (44.5毫摩尔) 1-辛醇和0.10克羧酸铋催化剂。在均化这种混合物后,加入9.89克 (44.5毫摩尔) IPDI并使反应混合物在90℃下反应3小时。反应产物是高粘白色产物。

[0124] 表2:制备的聚合物的综述

[0125]	实施例	单加合物	聚醚	醇	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	PDI	PDI/(n+1)
	UR-1	1-辛醇	PEG 8000		5346	9994	1.87	0.94
	CE-1		PEG 8000	1-辛醇	7229	24931	3.45	1.73

[0126] 添加剂组合物的制备

[0127] 将聚氨酯UR-1和CE-1溶解在下列配制剂中以形成水性添加剂组合物。

[0128] 表3:添加剂组合物

[0129]	组分	描述	浓度 [重量%]
	UR-1/CE-1	聚氨酯	20.00
	粘度抑制剂 1	基于含 30%环氧乙烷的环	20.00

[0130]		氧丙烷和环氧乙烷的嵌段共聚物的非离子表面活性剂	
	水		59.70
	Acticide MBS (杀生物剂)	1,2-苯并异噻唑啉-3-酮 & 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮	0.30

[0131] 表4:用于应用测试 (application testing) 的基料 (binder)

[0132]

基料	技术描述	制造商
AC 2025	丙烯酸酯分散体	Alberdingk Boley GmbH; Krefeld, Germany
Acronal S 760	丙烯酸-苯乙烯共聚物 分散体	BASF Corporation ; Charlotte, North Carolina, United States
Uradil AZ554	醇酸乳液	DSM Coating Resins ; Zwolle, Netherlands

[0133] 添加剂组合物的并入:

[0134] 添加剂组合物在搅拌下后添加并使用Dispermat LC3 (VMA Getzmann GmbH; Reichshof, Germany) 充分合并5分钟。

[0135] 基料中的流变性质的测量:

[0136] 用Rheometer Physica MCR 301 (Anton Paar GmbH; Graz, Austria; CSR测量, 锥体 2.5cm, 1°, 剪切率0.1-10000 1/s, 23°C) 测量基料的剪切粘度的报告值。

[0137] 表5:基料AC 2025 (活性物质剂量:0.1wt-%) 中的测得粘度值 [Pas]

[0138]

样品	在剪切率 0.1 [1/s]下 的 粘 度	在剪切率 1 [1/s] 下 的 粘 度	在剪切率 10 [1/s]下 的 粘 度	在剪切率 100 [1/s] 下的粘度	在剪切率 1000 [1/s] 下的粘度
----	-----------------------------	----------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------

[0139]

	[Pas]	[Pas]	[Pas]	[Pas]	[Pas]
对照物	2.22	1.91	1.21	0.38	0.11
UR-1	93.07	38.99	12.98	4.23	1.08
CE-1	45.35	21.04	6.47	1.78	0.49

[0140] 表6:基料Acronal S 760 (活性物质剂量:0.2wt-%) 中的测得粘度值 [Pas]

[0141]

样品	在剪切率 0.1 [1/s]下 的 粘 度 [Pas]	在剪切率 1 [1/s] 下 的 粘 度 [Pas]	在剪切率 10 [1/s]下 的 粘 度 [Pas]	在剪切率 100 [1/s] 下的粘度 [Pas]	在剪切率 1000 [1/s] 下的粘度 [Pas]
对照物	48.22	7.49	1.49	0.39	0.15
UR-1	70.5	9.94	2.13	0.71	0.34
CE-1	36.74	6.32	1.44	0.45	0.19

[0142] 表7:基料Uradil AZ554 (活性物质剂量:0.2wt-%) 中的测得粘度值 [Pas]

[0143]

样品	在剪切率 0.1 [1/s]下 的粘度 [Pas]	在剪切率 1 [1/s]下 的粘度 [Pas]	在剪切率 10 [1/s]下 的粘度 [Pas]	在剪切率 100 [1/s] 下的粘度 [Pas]	在剪切率 1000 [1/s] 下的粘度 [Pas]
对照物	1.05	0.83	0.51	0.26	0.09
UR-1	2.76	2.37	1.54	0.76	0.31
CE-1	1.01	0.96	0.69	0.43	0.18

[0144] 结论：

[0145] 本发明的聚合物UR-1已在各种基料中与按照针对对比例CE-1所述在无规聚合中制成的聚合物比较。如表5、6和7中可见，本发明的聚合物在检查的剪切率下的粘度提高方面优于非本发明的对比例。因此，本发明的聚合物UR-1是比CE-1更高效的导致提高的剪切粘度的增稠剂。