

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08F220/28

C08F212/08

C08F 2/06

/(C08F212/08,22

0:06)

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 93104219.4

[45]授权公告日 2000 年 7 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1054611C

[22]申请日 1993.4.14 [24]颁证日 2000.4.28

[21]申请号 93104219.4

[30]优先权

[32]1992.4.21 [33]GB [31]9208535.6

[73]专利权人 帝国化学工业公司

地址 英国英格兰

[72]发明人 M·A·D·辛普森

T·S·B·塞雅

[56]参考文献

EP011806 1980. 6. 11

EP157928 1985. 10. 16

审查员 仲惟兵

[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 魏金玺

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 共聚物

[57]摘要

一种重均分子量为 2,500 至 20,000 的两亲共聚物,其组成包括一个 加聚物主链和至少一个丙烯酸或甲基丙烯酸 C₁₋₄烷氧基聚乙二醇酯或聚(乙二醇-OO-丙二醇)酯的稳定剂单元,其中,主链由占决重量最多 30% 的非官能结构单元及占总重量至少 70% 的稳定剂单元和官能单元组成,官能单元可任选含取代的苯乙烯单元、含羟基单元和含羧基单元,羟基对羧基、苯乙烯基和氧化丙烯或氧化乙烯基的比例分别为 1:0.10—26.1; 0.28—25.0;0.80—66.1。

ISSN 1000-8-4274

权 利 要 求 书

1. 一种重均分子量为 2,500 至 20,000 的两亲共聚物,它包含一个加聚物主链和至少一个丙烯酸或甲基丙烯酸 C_{1-4} 烷氧基聚乙二醇酯或乙二醇-丙二醇共聚物酯的稳定剂单元,其中,主链含有占总重量最多 30% 的非官能结构单元及占总重量至少 70% 的稳定剂单元和官能单元,其中,官能单元是含任选取代的苯乙烯的单元、含羟基单元和含羧基单元,羟基对羧基、苯乙烯基和氧化丙烯或氧化乙烯基的比例分别为 1:0.10-26.1; 0.28-25.0; 0.80-66.1。

2. 如权利要求 1 中提出的共聚物,其重均分子量最多为 15,000。

3. 如权利要求 1 中提出的共聚物,其重均分子量最少为 7,000。

4. 如权利要求 1 中提出的共聚物,其重均分子量在 12,000 至 7,000 范围之内。

5. 如权利要求 1 中提出的共聚物,其重均分子量在 12,000 至 8,000 范围之内。

6. 如权利要求 1 中提出的共聚物,它仅包含稳定单元和官能单元。

7. 如权利要求 1 中提出的共聚物,其中,稳定剂是甲氧基聚乙二醇。

8. 如权利要求 7 中的共聚物, 其中聚乙二醇的分子量为 250 至 3,000。

9. 如权利要求 8 中提出的共聚物, 其中聚乙二醇的分子量为 2,000。

10. 如权利要求 1 中提出的共聚物, 其中聚乙二醇的分子量为 1000。

11. 如权利要求 1 中提出的共聚物, 其中聚乙二醇的分子量为 750、550 或 350。

12. 如权利要求 1 中提出的共聚物, 其中官能单元来源于甲基丙烯酸羟异丙酯、苯乙烯和甲基丙烯酸。

13. 如权利要求 1 中提出的共聚物, 其中至少一些羧基呈羧酸盐的形式。

14. 如权利要求 1 至 13 中任何一项提出的共聚物的制备方法, 它包括使丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_{1-4} 烷氧基聚乙二醇或乙二醇酯和能提供如权利要求 1 至 13 中所定义的结构单元和官能单元的烯类不饱和单体在溶液或分散体中聚合, 并任选地将至少某些羧基转化成羧酸盐。

15. 如权利要求 14 中提出的方法, 其中反应是在惰性有机液体介质中进行并且在生成共聚物之后, 有机液体介质至少要部分地交换成水性介质。

16. 一种着色水基涂料组合物或中间物, 它含有一种如权利要求 1 至 13 中任何一项提出的共聚物。

说明书

共聚物

本发明是关于一些具有作颜料分散剂有用的两亲特性的新共聚物及其制备和应用。

两亲共聚物是一类既有亲水性又有疏水性的共聚物。

本发明的两亲共聚物在结构分类上属于“梳形”或“梳形共聚物”。这类共聚物的主链是一个提供疏水性的加聚物，主链上伸展着许多由烷氧基或羟基封端的聚氧化烯侧基，它们为共聚物提供亲水性。梳形聚合物的特殊效用取决于它们的分子量，聚氧化烯基团的特性以及主链上是否存在任何其它的官能基。

已知有各种各样的梳形共聚物。例如，Dow 化学公司的 EP-A-0011806 公开了一种组成如下的水乳液共聚物，其中：

A: 占总单体重量 15-60% 的至少一种下式所示的 C_3-C_8 α , β -烯类不饱和羧酸单体:



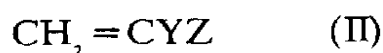
其中 R 是 H 和 R' 是 H, C_1-C_4 烷基, 或 $-CH_2COOX$;

R 是 $-COOX$ 和 R' 是 H 或 $-CH_2COOX$; 或

R 是 CH_3 和 R' 是 H;

X 是 H 或 C_1-C_4 烷基;

B: 占总单体重量 15 - 80% 的至少一种非离子型可共聚合的 C_2 - C_{12} α , β - 烯类不饱和单体, 其分子式如下:



其中 Y 是 H, Z 是 $-COOR$, $-C_6H_4R'$, CN , Cl , $-\overset{O}{\parallel}OCR^n$ 或 $-CH = CH_2$;

Y 是 CH_3 , Z 是 $-COOR$, $-C_6H_4R'$, CN 或 $-CH = CH_2$; 或

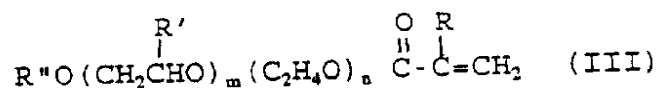
Y 和 Z 是 Cl ; 且

R 是 $C_1 - C_8$ 烷基或 $C_2 - C_8$ 羟烷基;

R' 是 H, Cl , Br , 或 $C_1 - C_4$ 烷基; 和

R'' 是 $C_1 - C_8$ 烷基; 和

C: 占总单体重量 1 - 30% 的至少一种下式的非离子乙烯基表面活性剂酯:



其中, R 是 H 或 CH_3 , 每个 R' 是 $C_1 - C_2$ 烷基, R'' 是 $C_8 - C_{20}$ 烷基或 $C_8 - C_{10}$ 烷基苯基, n 是从约 6 - 100 的平均数, m 是从约 0 - 50 的平均数, 条件是 $n \geq m$ 并且 $\Sigma (n + m)$ 为约 6 - 100; 该聚合物在 pH 低于大约 5.0 时作为水性胶体分散液是稳定的, 但是 pH 调整到 5.5 - 10.5 或更高时却变成水性体系的有效增稠剂。

这里公开的化合物对水基体系, 特别是乳胶漆是一种 pH 敏感的增稠剂。EP - A - 00 11806 可以看作是涂料工艺技术的一篇重要的文献, 因为它是准备公开的增稠剂 (称为缔合增稠剂) 的首批

专利申请之一。

日本(Nippon)油墨和化学品公司的 EP - A - 0157928 是关于乙烯基共聚物树脂的水分散体的。共聚物树脂是由 1 - 15 重量份含聚氧化烯的亲水性可聚合的乙烯基单体(聚氧化烯部分的平均分子量为 1,500 - 15,000) 与 99 至 85 重量份另一种可聚合的乙烯基单体聚合得到。

EP - A - 0157928 公开的该发明的基本原理是制备乳胶漆的自稳定的成膜树脂。成膜树脂是漆料中一个最重要的组分,这种树脂决定着涂膜的特性(即韧性,耐磨损性和耐候性)和外观(光泽和表面特性)。如 EP - A - 0157928 所述,用物理干燥成膜时,树脂要设计成有较高的分子量,以便漆料的液体载体挥发时能凝聚成膜。这种树脂的分子量应在 100,000 以上。假设一种结构,其中每个共聚物分子至少含有一个聚氧化烯部分赋予其稳定性,那么对于最小的分子量为 1500 含量为 1% (重量) 的这种部分而言,总的共聚物的分子量必须是 150,000。当含量为 15% (重量) 时,共聚物的分子量必须是 140,000 的数量级。

EP - A - 0157928 所述的树脂与其它的水性体系成膜树脂相比其特征在于:它们是自稳定的,并且在制备稳定的分散体时不需要乳化剂或保护性胶体。此外,这些树脂与溶剂基树脂相比,有着优良的成膜性和涂敷性以及光亮的涂层。对水基树脂来说,这种膜的性能在该专利申请的当时是与众不同的。

也是日本油墨和化学品公司的 Mori 等人的美国专利 4,170,582 公开了一种有关的,尽管是稍老一点的成膜树脂体系。这种树脂

体系基于丙烯酸或甲基丙烯酸的聚氧化烯酯稳定剂、丙烯酸或甲基丙烯酸的羟烷基酯和抑或另一种烯类不饱和单体。这种成膜物势必要用固化剂。其特征在于它们具有较低的粘度和高的固体含量,同时也具有良好的机械稳定性和贮藏稳定性。

“化学文摘”(CA)1979年91卷中(文摘号91:58804K)报道了另一种基于梳形共聚物的水基漆体系。其梳形共聚物是基于(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯和各种其它的不饱和单体,包括(甲基)丙烯酸羟烷基酯、丙烯酸、衣康酸或巴豆酸和丙烯酸或甲基丙烯酸的 $C_1 - C_8$ 烷基酯。这些漆是喷漆,据称干燥时间为30到35分钟时,光泽和粘结力俱佳。

和上述这些水基增稠剂和树脂体系相反,GB-A-974,473公开了另一类梳形共聚物,它们也是基于带有聚氧化烯侧链的烯类共聚物,这些化合物是油溶性的因而具有洗涤剂的性质。

这些工艺技术的简短评述说明了梳形共聚物的应用范围很宽,以及,它们的效用如何取决于其分子量、聚氧化烯侧链的特性以及它的结构特征。

与本发明更为相关的文献是帝国化学工业公司的EP-A-0395243和Dulux Australia公司的EP-A-0028886。前者是有关某些用于分散无机颗粒材料的梳形分散剂;后者是关于用于分散颜料的梳形分散剂,是最为相关的先有技术。

漆用颜料有有机的或无机的,且可有带荷电的或中性的表面,也即是表面可以是极性的或非极性的。颜料分散剂的作用是附于颜料颗粒的表面,使其在漆液中保持胶态稳定。

已知的颜料分散剂和特别是在 EP-B-0028, 886 中公开的梳形分散剂往往会缔合起来, 并且仅能分散有限数量的颜料(取决于它们的极性), 相对非极性的颜料, 例如 Hostaperm 红-紫 ER02 和 Paliogen 红 L3910 比较容易分散, 但是极性较大的颜料, 例如 Sicotrans 红 L2817 和极性较小的颜料, 例如 Heliogen 兰 L7101F 则是非常难以分散处理的。

这就使得设计别的标准系列漆料(例如生产用于汽车制造的系列, 或用于工业或家用的混合系列)的油漆配方设计师必须针对各种组合颜料使用不同的分散剂或混合分散剂以制备有必要的贮存稳定性的各种各样色料。当油漆制造商需要提供技术要求非常相近的漆料, 又要有许许多多颜色时, 问题就变得特别尖锐了。为此, 就需要有一种广谱的分散剂, 它能分散带有电荷的或中性表面的有机及无机颜料。

我们现在已发现一类新的共聚物分散剂, 它们含有烷氧基聚乙二醇或聚(乙二醇-CO-丙二醇)稳定单元、苯乙烯、羟基和羧基。这些共聚物与 EP-B-0028, 886 中报道的分散剂相比, 能够分散的颜料范围更宽。

因此, 本发明提供一种重均分子量为 2,500 至 20,000 的两亲共聚物, 它包含一个加聚物主链和至少一个丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_{1-4} 烷氧基聚乙二醇酯或聚(乙二醇-CO-丙二醇)酯的稳定剂单元, 其中主链含有最多 30% (重量) 的非官能结构单元和占聚合物总重量至少 70% 的稳定单元和官能单元, 其中官能单元是含任选取代的苯乙烯的单元、含羟基的单元和含羧基的单元, 羟基对羧基、苯

乙烯和氧化乙烯或氧化丙烯基的摩尔比分别为 1: 0.1~26.1; 0.28~25.0; 0.80~66.1。

本发明共聚物的重均分子量可用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定, 以聚苯乙烯作标准样, 四氢呋喃作溶剂。也可用光散射法 (用 OTSUCAL DLS 700 设备) 来测定。

通常, 共聚物重均分子量的范围是 20,000 至 2,500。例如, 分子量可达 15,000。更常用的分子量可大于 7,000, 例如可在 12,000 到 7,000 或 12,000 到 8,000 之间。

非官能结构单元的实例为丙烯酸或甲基丙烯酸 C_{1-4} 烷基酯, 例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯和丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯和甲基丙烯酸丁酯。

共聚物含有这些单体的总量最多可为聚合物总重量的 30%。通常它们含有的最大重量为 25%、15% 或 10%。实际上, 它们含有的最大重量为 5%。最好它们将不含非官能结构单元, 这就是说, 共聚物将只由稳定剂和官能单元组成。

本发明的共聚物中组成稳定剂单元的部分是丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_{1-4} 烷氧基聚乙二醇酯或聚(乙二醇-CO-丙二醇)酯。

C_{1-4} 烷氧基的实例为甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基, 最好的烷氧基是甲氧基。

聚乙二醇含有重复的氧化乙烯基。

聚(乙二醇-CO-丙二醇)同时含有氧化乙烯和氧化丙烯基。

稳定剂单元的分子量是 250 至 3,000。组成稳定剂单元的聚乙二醇和聚(乙二醇-CO-丙二醇)都是市售的。这里提到的分子量是

生产商在销售时所用的分子量, 并且是重均分子量。

稳定剂最好是甲氧基聚乙二醇, 聚乙二醇分子量最好是从 350 到 2550。尤其可为 350 到 2,000。特定的聚乙二醇单元具有的分子量可有 2000、1000、750、550 或 350。

稳定剂单元最好是甲基丙烯酸酯。

官能单元是含任选取代的苯乙烯的单元、含羟基单元和含羧基单元。至少某些羧基可以以羧酸盐的形式存在, 这些盐是羧酸与氨, 有机胺如 C_{1-6} 的一元、二元和三元的烷基胺和一、二和三羟基 C_{2-6} 链烷醇胺及金属离子如碱金属阳离子特别是钠和钾等形成的盐。中和度的实例是 100% 或更通常是 0-70% 或 0-50%。

取代的苯乙烯当然是苯环上带有取代基的乙烯基苯。这种取代基的实例有 C_{1-4} 烷基, 尤其甲基, 或卤素, 如氟或氯。特别是这个官能基是未取代的或用甲基取代的, 以未取代的为好。

含羟基的单元可从烯类不饱和的环氧单体, 如甲基丙烯酸缩水甘油酯开环得来或是有不饱和烯键的酯类, 特别是丙烯酸和甲基丙烯酸羟基- C_{2-4} 烷基酯。

羟基- C_{2-4} 烷基的实例是 2-羟乙基、2-羟丙基、3-羟丙基、3-羟丁基、4-羟基-2-丁基和 1-羟基-2-丁基。一个特别的基团是 3-羟基-2-丙基。

比较好的含羟基单元是从甲基丙烯酸 3-羟基-2-丙基酯衍生来的, 它也俗称甲基丙烯酸羟异丙酯。

含羧基的单元可从含烯类不饱和的一元或二元酸, 或是二元酸酐水解衍生而来。

能组成含羧基单元的一元酸的实例有丙烯酸和甲基丙烯酸。

能组成本发明含羧基单元的二元酸的实例有马来酸、富马酸和衣康酸及它们的酸酐。

比较好的含羧基单元来自甲基丙烯酸。

在本发明范围之内一类较好的共聚物是其中稳定剂单元的聚乙二醇部分的分子量为 2,000, 羟基对羧基、苯乙烯和氧化乙烯基的摩尔比为 1: 0.4 - 4.5; 2.5 - 4.5; 4.0 - 7.5。这类共聚物包括两个子类共聚物。

在本发明范围之内的共聚物子类之一是: 稳定剂单元的聚乙二醇部分的分子量为 2000, 羟基对羧基、苯乙烯和氧化乙烯基的摩尔比为 1: 0.4 - 2.0; 3.0 - 4.5; 5.0 - 7.0。

在本发明范围之内的另一共聚物子类是: 稳定剂单元的聚乙二醇部分的分子量为 1,000, 羟基对羧基、苯乙烯和氧化乙烯基的摩尔比为 1: 1.5 - 2.0; 2.5 - 4.0; 4.0 - 7.5。

本发明的另一类共聚物含有较高比例的甲氧基聚乙二醇稳定剂单元。在这类共聚物中稳定剂单元的聚乙二醇部分的分子量为 350 - 2,000, 羟基对羧基、苯乙烯和氧化乙烯基的摩尔比为 1: 4 - 5; 5 - 6; 40 - 60。

本发明的共聚物可以通过在溶液中或在分散体中将丙烯酸或甲基丙烯酸 C_{1-4} 烷氧基聚乙二醇酯或聚(乙二醇 - CO - 丙二醇)酯与能提供上述结构单元和官能单元的烯类不饱和单体聚合的方法来制备。

能提供结构单元和官能单体的实例前面已讨论过。

当聚合过程在溶液中进行时要用惰性的有机液体介质。惰性的有机液体介质是一种作为反应物的溶剂，又基本不与反应物或产物发生反应的液体介质。

实例为 C_{1-6} 链烷醇和 C_{3-6} 酮类。

C_{1-6} 链烷醇的实例有丙醇、丁醇和戊醇。

C_{3-6} 酮类的实例有丙酮和甲乙酮。

聚合过程也可以在分散体中进行。通常，分散体是呈水乳液的形态。单体是用通常的表面活性剂使其稳定在分散体中。表面活性剂可以是离子型或非离子型的，其实例有壬基酚-环氧乙烷或脂肪醇乙氧基化物。特别适合的表面活性剂是长链酸的碱金属盐，如双十三烷基磺化丁二酸钠及其烷基同系物。

聚合过程最好用引发剂进行。引发剂的实例有己酸丁基过氧基-2-乙基酯、2',2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、过碳酸叔丁基-异丙基酯、抗坏血酸加过氧化氢、叔丁基过氧化氢加偏亚硫酸氢钠和过硫酸铵。

该引发剂的选择取决于所聚合的特定单体，引发剂在液体介质中的溶解性和聚合反应的温度。

共聚物总的分子量可以用链转移剂来控制。其实例有烷基硫醇，尤其是 C_{5-20} 烷基硫醇特别是辛基-1-硫醇。

聚合反应可在适中的温度下进行，反应温度取决于所用单体的活性，以及引发剂和反应的液体介质。当反应在有机液体介质中进行时，温度可为 70 至 130°C，特别是 90 至 110°C。在某些情况下，可以让反应在液体介质的回流温度下进行即可很方便地控制聚合反应温

度。当反应在水中进行时, 反应温度通常在 50 至 95°C 范围内。

聚合反应在惰性气体, 如氮气下进行也是比较好的。

当反应已在一种有机介质中进行时, 可用普通的方法将有机介质部分或全部转化成含水介质。例如, 如聚合物和有机介质不溶于水时, 该混合物可在剪切作用下乳化。或者, 有足够的羧基转化成羧酸盐以增加与水的相容性, 从而使有机介质中的混合物可用水稀释。这种盐可用通常的方法制备。同样, 这种有机介质可用蒸馏和用水置换的方法除去。

如果有机介质是溶于水的, 混合物就可用水稀释或通过恒沸蒸馏或蒸汽蒸馏的方法把有机液体转换出来(至少是部分置换)。

本发明的共聚物可以通过将共聚物溶液与一适当的碱溶液反应而转换成羧酸盐。为方便起见, 这种转换反应可在 80°C 以下的适当温度下进行。

本发明的共聚物可作为颜料分散剂用于水基着色涂料组合物和这种涂料组合物的中间产品。

这种涂料组合物作为车辆用漆的实例有底漆、亮漆和一次涂面漆, 亮漆和一次涂面漆可用物理方法干燥也可用双组分固化体系。作家用和建筑用漆的实例包括水基光亮漆、中光泽漆和无光乳胶漆。用于汽车或家用和建筑用漆的其它实例还有底漆、二道漆和头道漆。

涂料中间产品的实例包括单色漆, 它可作为用于汽车重喷混合系统中的组分或混合基料, 还有用于家用和建筑漆混合系统中的浓色料和着色料。

水基涂料组合物含有一种成膜树脂的水分散体或溶液、颜料及

其它成分,例如增量剂、流变控制剂、交联剂、增塑剂、金属薄片、珠光粉(特别是云母)和主要是或完全是水的液体载体。单色漆的配制也完全相同。浓色料或着色料包括用本发明分散剂的颜料在水中的分散体以及可任选的混合助剂、润湿剂和助流剂以改善流动性和混合特性。

涂料组合物是将成膜物的分散体或溶液和其它配合剂与用本发明的颜料分散剂稳定在水介质中的颜料分散体混合而成。而浓色料和着色料则用常用的方法制备,即将颜料加上任选的配合剂在水中分散而成。

下面的实例 1 至 27 是本发明的说明例,实例 28 是对比实例。

实例 1

苯乙烯(23.75 克)、甲基丙烯酸羟异丙酯(10.62 克)、甲基丙烯酸(10.62 克), 2', 2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(1.50 克)和过碳酸叔丁基异丙基酯(0.6 克)的混合物在惰性气氛下以均匀的速率滴加到甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇 2000 酯(20 克)和辛基-1-硫醇(1.5 克)在正丁醇(30.16 克)的回流溶液中。

在回流下连续加热 1 小时后,将己酸丁基过氧基-2-乙基酯(0.12 克)的丁醇(0.5 克)溶液加到的反应混合物中。再在回流下加热 0.5 小时后,再加入己酸丁基过氧基-2-乙基酯(0.12 克)的丁醇(0.5 克)溶液,然后继续在回流下加热 0.5 小时,冷却反应混合物,得到一种共聚物溶液。

在冷却容器中加入 60 份水,然后在搅拌下将 40 份共聚物溶液加到水中。通过混合过程中的剪切作用制成最后的产品-非挥发物

含量为 26% 的乳液。

实例 2 - 实例 18 的共聚物用相似于实例 1 所述的方法制备, 所用的单体列在下面表 1 中。

下述各表中的缩写含义如下:

HIPMA 甲基丙烯酸羟异丙酯

MAA 甲基丙烯酸

2-EHA 丙烯酸 2-乙基己基酯

MeOPEG (2000) MA 甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇(2000)酯。

在这种和其它的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯中, 括号中的数目代表聚乙二醇的分子量。

在下面的表 1 和表 2 中, 给出的摩尔数足以制备 1 千克产品。在 MeOPEG MA 栏中的摩尔量是甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯的摩尔数。各种聚乙二醇中氧化乙烯单元数(由此可计算氧化乙烯基摩尔数)列于下表。

PEG 分子量	氧化乙烯单元数
2000	45
1000	23
750	17
550	12.5
350	8

表 1

实验号	苯乙烯 重量%/摩尔	HIPMA 重量%/摩尔	MAA 重量%/摩尔	MeOPEG (2000)MA 重量%/摩尔	OHV 毫克KOH/克	AV 毫克KOH/克
NO. 2	30.39/2.92	16.34/1.14	16.34/ 1.9	36.92/0.17	64	106
NO. 3	36.54/3.51	16.34/1.14	16.34/ 1.9	30.77/0.15	64	106
NO. 4	44.23/4.25	16.34/1.14	16.34/ 1.9	23.08/0.11	64	106
NO. 5	38.18/3.67	16.34/1.14	14.71/1.71	30.77/0.15	64	96
NO. 6	39.81/3.83	16.34/1.14	13.07/1.52	30.77/0.15	64	85
NO. 7	41.44/3.99	16.34/1.14	11.44/1.33	30.77/0.15	64	75
NO. 8	43.15/4.15	16.37/1.14	9.67/1.12	30.82/0.15	64	63
NO. 9	44.71/4.30	16.34/1.13	8.17/0.95'	30.77/0.15	64	53
NO.10	46.43/4.47	16.32/1.13	6.53/0.76	30.72/0.15	64	43
NO.11	48.07/4.62	16.32/1.13	4.89/0.57	30.72/0.15	64	32

表 1(续)

实验号	MMA 重量%/摩尔	苯乙烯 重量%/摩尔	HIPMA 重量%/摩尔	MAA 重量%/摩尔	MeOPEG (2000)MA 重量%/摩尔
NO. 12	29.49 / 2.95	14.74 / 1.42	16.34 / 1.14	16.34 / 1.90	23.07 / 0.11
NO. 13	22.12 / 2.21	22.12 / 2.13	16.34 / 1.14	16.34 / 1.90	23.07 / 0.11
NO. 14	14.74 / 1.47	29.49 / 2.84	16.34 / 1.14	16.34 / 1.90	23.07 / 0.11
NO. 15	12.20 / 1.22	24.40 / 2.35	16.3 / 1.13	16.3 / 1.90	30.77 / 0.15
NO. 16	24.40 / 2.44	12.20 / 1.17	16.3 / 1.13	16.3 / 1.90	30.77 / 0.15

实验号	苯乙烯 重量%/摩尔	HIPMA 重量%/摩尔	MAA 重量%/摩尔	MeOPEG (1000)MA 重量%/摩尔
NO. 17	36.53 / 3.51	16.3 / 1.13	16.3 / 1.90	30.77 / 0.28
NO. 18	30.38 / 2.92	16.3 / 1.13	16.3 / 1.90	36.92 / 0.34

实例 19

苯乙烯(106.9 克)、甲基丙烯酸羟异丙酯(26.4 克)、甲基丙烯酸(67.3 克)、辛基-1-硫醇(13.2 克)、2',2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(13.2 克)和甲乙酮(88.4 克)的混合物在2小时内以均匀速率滴加到甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇 2000 酯(467.3 克)的甲乙酮(514.6 克)回流溶液中,回流连续进行1小时后,加入2',2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(1.3 克)的甲乙酮(10 克)溶液,再连续加热回流2小时,再加入2',2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(1.3 克)的甲乙酮(10 克)溶液,然后再连续回流2小时,得到一透明的甲乙酮溶液。和蒸汽蒸馏除去聚合物中的溶剂。

用10%氢氧化钠水溶液将所得聚合物中和到70%中和度(相对于甲基丙烯酸荷电数),非挥发物调节到40%固含量。

实例20-实例24的共聚物用相似于实例19所述的方法制备,所用的单体列于下面表2内。

表 2

实验号	苯乙烯 重量%/摩尔	HIPMA 重量%/摩尔	MAA 重量%/摩尔	MeOPEG (2000)MA 重量%/摩尔
NO. 20	16.0 / 1.54	3.95 / 0.27	10.08 / 1.17	69.97 / 0.33

实验号	苯乙烯 重量%/摩尔	HIPMA 重量%/摩尔	MAA 重量%/摩尔	MeOPEG (1000)MA 重量%/摩尔
NO. 21	16.0 / 1.54	3.95 / 0.27	10.08 / 1.17	69.97 / 0.63

实验号	苯乙烯 重量%/摩尔	HIPMA 重量%/摩尔	MAA 重量%/摩尔	MeOPEG (750)MA 重量%/摩尔
NO. 22	16.0 / 1.54	3.95 / 0.27	10.07 / 1.17	69.98 / 0.81

实验号	苯乙烯 重量%/摩尔	HIPMA 重量%/摩尔	MAA 重量%/摩尔	MeOPeq (550)MA 重量%/摩尔
NO. 23	16.0 / 1.54	4.00 / 0.28	10.00 / 1.16	70.00 / 1.05

实验号	苯乙烯 重量%/摩尔	HIPMA 重量%/摩尔	MAA 重量%/摩尔	MeOPEG (350)MA 重量%/摩尔
NO. 24	16.0 / 1.54	3.95 / 0.27	10.08 / 1.17	69.97 / 1.50

实例 25

将苯乙烯 (13.89 克)、甲基丙烯酸羟异丙酯 (5.733 克)、甲基丙烯酸 (4.580 克) 和双十三烷基磺化丁二酯钠 (0.700 克) 一块混合。取 5% 这种混合物 (1.245 克) 在氮气氛下加到辛基 - 1 - 硫醇 (0.75 克)、软化水 (50.891 克) 和甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇 2000 酯 (水中 60% 非挥发物, 17.98 克) 的溶液中。温度升至 60°C。

当过氧化氢 (0.0125 克) 加到反应混合物中后加入抗坏血酸 (0.0062 克) 的水溶液, 温度在 60°C 维持 10 分钟。再经过 0.5 小时, 将剩余的苯乙烯、甲基丙烯酸羟异丙酯、甲基丙烯酸和双十三烷基磺化丁二酸钠的混合物在 3 小时以均匀的速度加入到反应混合物中, 与此同时, 加入抗坏血酸 (0.0387 克) 水溶液和过氧化氢 (0.0775 克)。

在连续保温和搅拌 0.5 小时后, 先后加入最后一次抗坏血酸 (0.005 克) 水溶液和过氧化氢 (0.010 克), 维持此温度 0.5 小时, 然后让反应物冷却至室温。当产物冷却时, 在 50°C 时加入叔丁基过氧化氢 (0.1 克), 在 40°C 时加入偏亚硫酸钠 (0.1 克) 后, 得到最终的产品。

实例 26

甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇酯和辛基 - 1 - 硫醇的丁醇水溶液按下法制备: 将甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇 2000 酯的水溶液 (12.94 克, 60% 固含量) 与丁醇 (10.56 克) 混合, 在减压下蒸馏出一部分 (5.13 克) 水和丁醇, 加入一部分 (0.58 克) 的辛基 - 1 - 硫醇。

苯乙烯 (12.71 克)、甲基丙烯酸羟异丙酯 (4.14 克)、甲基丙烯酸

(1.24 克)、2', 2'-偶氮二(2-甲基丁腈) (0.58 克) 和过碳酸叔丁基异丙基酯 (0.93 克) 在惰性气氛及回流下以均匀速率滴加到上述制备的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇 2000 酯和辛基-1-硫醇的溶液中。

在回流下连续加热 3 小时后, 将己酸丁基过氧基-2-乙基酯 (0.06 克) 在丁醇 (0.12 克) 中的溶液加到反应混合物中, 再在回流下加热 0.5 小时后, 再加入己酸丁基过氧基-2-乙基酯 (0.06 克) 的丁醇 (0.12 克) 溶液, 继续在回流下加热 0.5 小时。

此后, 再将一部分含水反应介质用上面得到的丁醇馏出物稀释。得到的溶液也可用软化水 (40.97 克) 和任何上面产生的含水馏出物来乳化。

实例 27

苯乙烯 (13.38 克)、甲基丙烯酸羟异丙酯 (7.19 克)、甲基丙烯酸 (7.19 克)、2', 2'-偶氮二(2-甲基丁腈) (1.02 克) 和过碳酸叔丁基异丙基酯 (0.4 克) 的混合物在惰性气氛下以均匀速率滴加到甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇 1000 酯 (32.47 克, 含固量 50% 的水溶液) 和辛基-1-硫醇 (1.5 克) 在丁醇 (3.20 克) 的回流溶液中。

连续加热回流 1.5 小时后, 在反应混合物中加入己酸丁基过氧基-2-乙基酯 (0.12 克) 的丁醇 (0.71 克) 溶液。再加热回流 0.5 小时后, 再加入己酸丁基过氧基-2-乙基酯 (0.12 克) 的丁醇 (0.71 克) 溶液, 再继续加热回流 0.5 小时, 将反应混合物冷却 (80°C)。

这样得到的溶液用二甲胺基乙醇 (6.55 克) 的软水 (22.76 克) 溶液中和可在搅拌下分二部分加入。

实例 28 - 比较例

EP - B - 0028886 中第 4 页 57 - 58 行所描述的颜料分散剂是结构上与这里所述的一类分散剂最为相近, 它是由苯乙烯、丙烯酸 2 - 乙基己基酯、甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇 2000 酯按特定比例所组成的。合成这种已知的分散剂 (这里称为分散剂 B), 并与本申请中最相近的实例, 即实例 20 的分散剂 (这里称为分散剂 A) 比较其作为颜料分散剂的性能。

分散剂 B 的制备

苯乙烯 (106.9 克)、丙烯酸 2 - 乙基己基酯 (67.3 克)、甲基丙烯酸 (26.4 克)、辛基 - 1 - 硫醇 (13.2 克) 和 2', 2' - 偶氮二异丁腈 (

) 在甲乙酮 (88.4 克) 中的混合物在搅拌下于 2 小时内滴加到正在加热回流的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇 2000 酯的溶液中。

继续加热 1 小时后, 再加入一部分 2', 2' 偶氮二 (2 - 甲基丁腈) (1.3 克), 再继续加热 2 小时又再加入一部分 2', 2' 偶氮二 (2 - 甲基丁腈) (1.4 克)。继续加热 2 小时或更长时间后, 用减压蒸馏除去有机溶剂, 得到的残留物溶于水中, 用稀氢氧化钠中和。

分散剂的组成如下:

	苯乙烯	2 - EHA	HIPMA	MAA	MEOPE (2000) MA
分散剂 A	16		3.95	10.08	69.96
分散剂 B	15.9	11.4		3	69.7

对比试验

1. Sicotrans 研磨料的制备

(a) 在一通常的螺旋盖蜜罐中装有软化水 (27.59 克), 在搅拌下加入一份在含水介质中的分散剂 B (3.33 克: 7.20 克, 46.3% 固含量), 连续搅拌直至得到一透明的溶液。将 Sicotrans 红 L2817 颜料 (8.91 克)、脱泡剂 (0.44 克) 和 2mm 的钢珠 (510 克) 加入到该透明溶液中, 在一机械振动器上将该混合物振动 2 小时。将得到的研磨料过滤除去金属珠后用于试验。

(b) 用分散剂 A (3.33 克: 7.26 克 45.9% 固含量) 代替分散剂 B 并且软化水用量为 27.53 克, 完全按上述的方法配制研磨料。

2. 其它研磨料的制备

用 Heliogen 兰 L7101F、Hostaperm 红 - 紫 ER02 和 Paliogen 红 L3910 按上述 1 (a) 段的方法配制研磨料, 各种材料的用量 (克) 如下:

成 分

分散剂 A 溶液	-	7.31
分散剂 B 溶液	7.24	-
软化水	24.36	24.29
颜料	8.00	8.00
脱泡剂	0.40	0.40

3. 试验用漆料的制备

将各种研磨料转变为白色调制漆和着色清漆, 分别试验其色强度 (用白度减弱试验) 和透明度, 白色调制漆是将研磨料与市售的水基白漆调和而得。着色清漆则是将研磨料与市售的水基混合清漆混合而成。所用的料的比例如下

调制白漆

清漆

研磨料	5.0 克	10 克
白漆		
对 Sicotrans 红	55.19 克	
对其它三种颜料	54.68 克	
混合清漆		50 克

试验步骤

评定分散剂的分散颜料的能力是通过测定两种漆料 (一种含有已知的分散剂 B, 另一种含有本发明的分散剂 - 分散剂 A) 的透明度和色强度 (目测和仪器测定) 以及光泽 (仪器测定)。

1. 透明度和色强度: 目测评定

透明度的目测评定是用一组合涂胶器 (8 毫英寸) 将两种漆料每一种涂敷到两块玻璃板上并同时涂敷到 Morest 卡上, 让漆料在空气中于室温下干燥。通过压延制备的漆膜一起让十个志愿者比较评定, 志愿者们被要求说出哪一个漆膜比较透明和哪一个漆膜有较大的色强度。

色强度的评定是将每一种调制白漆如上述涂 Morest 卡那样涂敷到 MELINEX 膜片 (一种聚酯薄膜) 上, 通过一起比较的方法评定其色强度。

试验	透明度		色强度	
	A	B	A	B
分散剂				
颜料				
Sicotrans 红	10	0	10	0
L2817				

Hostaperm 红	0	10	10	0
- 紫 ER02		勉强	勉强	
Heliogen 兰	10	0	10	0
L7101F				
Paliogen 红	-	-	基本相同	
L3910				

2. 透明度: 近红外

仪器测量透明度是应用配有钨灯源和硫化铅检测器的 Bruker IFS66 拉曼分光光度计进行的。用红外光垂直入射到如上述制备的玻璃板的漆膜上。纪录 12000 至 4000cm^{-1} 的近红外区的透射光。以在 7500cm^{-1} (干扰最小的区段) 处的百分透射率作为透明度的相对量度。

评定结果如总表所示。

3. 白色强度减弱

白色强度的减弱的测定是用蔡司分光光度计测量在整个可见光谱区 (400 至 700 纳米) 光的反射率。

测量按上述制备的每种调制白漆在 MELINEX 膜片上漆膜的反射率, 并且计算标准的 X、Y 和 Z 色度坐标。这些结果用来确定色强度值 (以 100% 为基准)。色强度或白度减弱的差可以表示为白度减弱强度的增加百分数。

其结果如总表所示。

结果讨论

进行的试验证明了梳形共聚物稳定剂能有效稳定所选的四种颜

料。在所选的用以说明分散剂性能的颜料中有强极性颜料, 典型代表为 Sicotrans 红 L2817 氧化铁, 有从中极性有机颜料 Hostaperm 红 - 紫 ER02 和 Paliogen 红 L3910 到非极性的 Heli ogen 兰 L7101F。

分散剂的分散效果越好, 得到的颜料颗粒尺寸就越小。因此, 对透明的颜料来说, 制成的清漆在目测和仪器测试时将具有较高的透明度, 并且在目测和白度减弱测试时将具有较好的色强度, 用来进行这些试验的涂料都是光泽漆, 所以漆料越光亮, 颜料分散剂就越有效。

关于 Sicotrans 红

分散剂 A 制成的清漆用肉眼和近红外观察是比较透明的, 制成的调制白漆目测时色度较强, 白度减弱增加 15%。这两个结果得到 Cielab 色差测试的支持, 它显示分散剂 A 的漆较深 (-0.71DL), 但是在白度减弱试验时比较红 (0.74DA) 和黄 (4.29DB)。

因此, 分散剂 A 是一种比分散剂 B 更有效的颜料分散剂。漆膜比较透明, 色强度更大, 更有光泽。颜料被分隔得更细, 从而分散和稳定得更好。

关于 Hostaperm 红 - 紫

目测和近红外的测定结果显示两类漆膜的透明度非常相近。色强度的目测试验和白度减弱试验表明色强度也相似。Cielab 测定色差小也证实了这些检测结果。总的说来, 肉眼对分散剂 A 制成的膜有好感, 因为它的色强度稍高, 红/兰偶合较好, 光泽也较好。

关于 Paliogen 红

其结果与 Hostaperm 红 - 紫的测定结果非常相似。因 Paliogen

红是一种不透明颜料, 所以没有进行目测透明度和近红外试验。肉眼观察的色强度显示没有真正的差别, 这已被白度减弱试验和 Cielab 结果所证实。从仪器测定结果可以预料这两种漆膜会显得相同的。

分散剂 A 和分散剂 B 对这种颜料是等效的。

关于 Heliogen 兰

目测和仪器检测显示含分散剂 A 的漆膜更为透明及有较高的色强度。Cielab 试验显示该漆膜有着较兰 - 绿的色调, 这也证实了这一点。光泽水平是相同的。

分散剂 A 能比分散剂 B 产生更细的分散颗粒, 所以在稳定这种水性漆中的非极性颜料时是一种更有效的分散剂。

总结论

EP - B - 0028886 中典型的分散剂和本申请中可比较的分散剂之间性能的比较表明本申请的分散剂与 EP - B - 0028886 的分散剂相比能更有效地完成分散和稳定较宽极性范围内的颜料。

总表

分散剂	颜料	目测透明度	近红外在 7500CM 的透射率 (%)	白度减弱 强度 90/10	白度减弱时色差 CIELAB D65 (发光体)			亮度 60 度
					DL	DA	DB	
A	SICOTRANS 红 L2817	极好	78	较强 16%	-0.71	+0.79	+4.29	69
B		非常差	54	---	---	---	---	16
A	HOSTAPERM 红 紫 ER02	好	64	稍强 2%	-0.21	+0.16	-0.15	66
B		好	65	---	---	---	---	63
A	HELIOGEN 兰 L7101F	非常好	58	较强 5%	-0.40	-0.35	-1.0	54
B		好	45	---	---	---	---	55
A	PALIOGEN 红 L3910	不透明	不透明	---	+0.39	+0.43	-0.08	73
B		不透明	不透明	稍强 1%	---	---	---	75