



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1930176 B

(45) 授权公告日 2010.06.16

(21) 申请号 200580007414.6

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22) 申请日 2005.02.28

代理人 郭广迅 赵苏林

(30) 优先权数据

04100927.5 2004.03.08 EP

(51) Int. Cl.

C07F 9/09 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.09.07

C09D 7/02 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/050830 2005.02.28

C08K 5/521 (2006.01)

(87) PCT申请的公布数据

W02005/085261 EN 2005.09.15

(56) 对比文件

EP 0417490 B1, 1996.05.15, 全文.

审查员 林琳

(73) 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

(72) 发明人 F·O·H·皮朗 A·努尔达姆

P·J·哈伯斯 E·M·勒恩

A·E·蒙内克

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

磷酸酯及其作为润湿和分散剂的用途

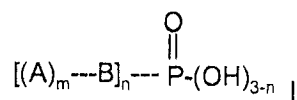
(57) 摘要

本发明涉及通式 (I) 的磷酸酯及其盐:



残基, 它衍生自: C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基-(AO)<sub>x</sub>-OH 或酰基-(AO)<sub>x</sub>-OH; 或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基-(AO)<sub>x</sub>-(HA)<sub>y</sub>-OH 或酰基-(AO)<sub>x</sub>-(HA)<sub>y</sub>-OH; 或 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基-(AO)<sub>x</sub>-(AA-AO)<sub>y</sub>-OH 或酰基-(AO)<sub>x</sub>-(AA-AO)<sub>y</sub>-OH; 或 MO-(HA)<sub>y</sub>-OH 或 MO-(AA-AO)<sub>y</sub>-OH; 其中酰基是芳族羧酸残基或饱和或不饱和的脂肪酸残基, AO 是聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>亚烷基二醇残基, HA 是羟基羧酸或其内酯, AA 是二元羧酸, MO 是一元醇, x 是 1-250, y 是 1-250, B 是一、二、三-或多羟基二、三-或多羧酸残基, 它通过羟基与磷酸连接, 并通过其中一个羧基与一羟基残基 [A] 连接, 其余羧基是游离的或用其他一羟基残基 [A] 酯化, 得到支化的酯; n 是 1-2; m 是 1-4。该磷酸酯用作润湿剂或分散剂。

1. 通式 (I) 的磷酸酯及其盐：



其中

A 是一羟基残基, 它衍生自：

$C_1$ - $C_{20}$ - 烷基  $-(AO)_x$ -OH 或酰基  $-(AO)_x$ -OH ; 或

$C_1$ - $C_{20}$ - 烷基  $-(AO)_x$ -(HA) $_y$ -OH 或酰基  $-(AO)_x$ -(HA) $_y$ -OH ; 或

$C_1$ - $C_{20}$ - 烷基  $-(AO)_x$ -(AA-AO) $_y$ -OH 或酰基  $-(AO)_x$ -(AA-AO) $_y$ -OH ; 或

MO-(HA) $_y$ -OH 或 MO-(AA-AO) $_y$ -OH ; 其中

酰基是饱和或不饱和的脂肪酸残基,

AO 是聚  $C_2$ - $C_4$  亚烷基二醇残基,

HA 是  $\delta$ - 戊内酯残基或  $\epsilon$ - 己内酯残基,

AA 是二元羧酸残基, 其中所述二羧酸选自琥珀酸、马来酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、苯二甲酸、癸二酸、草酸、二甘醇酸的二元羧酸以及它们的酸酐,

MO 是一元醇残基, 其中所述一元醇选自正丁醇、2- 乙基 -1- 己醇、鲸蜡醇、油醇、亚油醇、羰基合成醇、环己醇、苯酚、苯基乙醇和苜醇,

x 是 1-250,

y 是 1-250,

B 是选自酒石酸、苹果酸、柠苹果酸 (2- 甲基苹果酸)、3- 羟基 -3- 甲基戊二酸、5- 羟基间苯二酸、抗坏血酸或柠檬酸的残基 ;

n 是 1-2 ;

m 是 1-4。

2. 权利要求 1 的磷酸酯, 其中 B 是苹果酸残基或柠檬酸残基。

3. 权利要求 1 的磷酸酯与聚  $C_2$ - $C_4$  亚烷基二醇一醚的磷酸酯的重量比为 0.01-99.99 的混合物。

4. 权利要求 1 的通式 I 的磷酸酯或其盐或权利要求 3 的混合物作为分散剂的用途。

5. 权利要求 1 的通式 I 的磷酸酯或其盐在片状模塑料或预制整体模塑料制备中的用途。

6. 权利要求 1 的通式 I 的磷酸酯或其盐在水基和溶剂基涂料和印刷油墨制备中的用途。

## 磷酸酯及其作为润湿和分散剂的用途

[0001] 本发明涉及磷酸酯及其盐,以及这些磷酸酯和盐作为分散剂的用途。

[0002] 为了在液体介质中引入诸如颜料的固体物质,需要高机械力。这在很大程度上取决于固体物质被周围介质润湿的能力,以及与该介质的亲和力。为了减小这些分散力,通常采用分散剂,其有助于掺入这些物质。这主要涉及阴离子或阳离子或非离子结构的表面活性剂。这些试剂要么直接施用到固体物质上,要么加入分散介质中,其加入量都较少。通过这种表面活性剂,显著降低了分散所需能量。

[0003] 此外,已知这种固体物质在分散后往往会重新聚结,从而使最初诱导的分散能无效,带来严重问题。这种现象特别是可用使该固体物质相互吸引的色散力/范德华力解释。为了使这些吸引力失效,应在固体物质上提供吸附层。这要通过使用这种表面活性剂或聚合物来实现。

[0004] 然而在分散期间或分散后,周围介质与固体颗粒间会产生相互作用,使表面活性剂出现解吸,被以较高浓度存在的周围介质替换。然而,在大部分情况下,这种周围的介质不能构建这种稳定的吸附层,使整个体系絮凝化。这可从特别是液体体系粘度增大、失去光泽、油漆和涂料的颜色偏移、着色塑料和大漆中染色本领的发展不足,以及增强塑料中机械强度的降低而显现。

[0005] 欧洲专利 EP 0417490 B1(Byk-Chemie) 描述了与通式  $(\text{HO})_{3-n}-\text{PO}-(\text{OR})_n$  对应的磷酸酯及其盐,其中 R 是含有至少一个醚氧 ( $-\text{O}-$ ) 和至少一个羧酸酯基 ( $-\text{COO}-$ ) 和 / 或尿烷基 ( $-\text{NHCOO}-$ ) 而没有 Zerewitinoff 氢的脂族、环脂族和 / 或芳族残基。公开了以下通式: 烷基  $-\text{O}(\text{CH}_2)_x]_z-\text{O}-\text{C}=\text{O}(\text{CH}_2)_x]_y-\text{O}-\text{P}=\text{O}(\text{OH})_2$  的化合物作为一个实例。

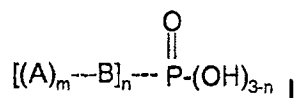
[0006] 欧洲专利 EP 765356 B1(Zeneca) 描述了可通过聚乙二醇与羟基羧酸和 / 或与烯化氧反应,形成聚合二醇并磷酸化该二醇获得的分散剂。

[0007] 带有游离羧基的磷酸酯,或通过游离羧基支化的磷酸酯没有被描述。

[0008] 本发明一个目的是提供对含水或无水体系中的有机和无机颜料,以及对填料和补充剂有改善的分散性能的分散剂。

[0009] 本发明涉及通式 (I) 的磷酸酯及其盐:

[0010]



[0011] 其中

[0012] A 是一羟基残基;

[0013] B 是一-、二-、三-或多羟基二-、三-或多羧酸残基,它通过羟基与磷酸连接,并通过其中一个羧基与一羟基残基 [A] 连接,其余羧基是游离的或用其他一羟基残基 [A] 酯化,得到支化的酯;

[0014] n 是 1-2;

[0015] m 是 1-4。

[0016] 本发明的磷酸酯的一个主要特征是存在一-、二-、三-或多羟基二-、三-或多羧

酸残基 [B]。关于 [B]，重要的是要么存在至少一个游离羧酸基，要么通过酯化该游离羧酸得到至少一个支化中心。如果选择三-或多羧酸，就存在两个或多个游离羧酸基。有可能该游离羧酸基仍保持游离、完全酯化得到支化化合物或部分酯化得到带有游离羧酸基的支化化合物。在所有情况下该游离羧酸基都可转变成盐。

[0017] 所采用的一-、二-、三-或多羟基二-、三-或多羧酸 [B] 可以是例如酒石酸、苹果酸、柠苹酸 (2-甲基苹果酸)、3-羟基-3-甲基戊二酸、5-羟基间苯二酸、抗坏血酸或柠檬酸，优选苹果酸 (羟基丁二酸) 或柠檬酸。多羧酸是包含三个以上羧酸基的任何酸，例如羟基苯-1,2,4,5-四羧酸。

[0018] 一羟基残基 [A] 可含有聚醚链、聚酯链或混合的聚醚-聚酯链，从而可使每个基团以嵌段或无规方式排布。

[0019] 优选的 [A] 包含聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基二醇一醚和 / 或羧酸的聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基二醇单酯。合适的聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基二醇一醚是 C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> 烷基醚，优选甲醚 (MePEG)、(MePPG)、丁醚 (BuPPG)、烷基酚醚 (APE)、C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> 脂肪醇醚或 C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> 羰基合成醇醚。

[0020] 羧酸的聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基二醇酯是例如聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基二醇一月桂酸酯、聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基二醇一硬脂酸酯、聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基二醇一油酸酯和聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基二醇苯甲酸酯。

[0021] 聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基二醇一醚和 / 或聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基乙二醇一酯可用 [B] 酯化，或通过衍生自羟基羧酸或其内酯 [HA] 的聚酯单元和 / 或通过衍生自与具有 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 烯化氧 [AO] 结构的二醇连接的二元羧酸 [AA] 的单元与 [B] 连接。

[0022] 这样，可获得以下一羟基化合物 [A]

[0023] C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基-(AO)<sub>x</sub>-OH 或酰基-(AO)<sub>x</sub>-OH

[0024] C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基-(AO)<sub>x</sub>-(HA)<sub>y</sub>-OH 或酰基-(AO)<sub>x</sub>-(HA)<sub>y</sub>-OH

[0025] C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基-(AO)<sub>x</sub>-(AA-AO)<sub>y</sub>-OH 或酰基-(AO)<sub>x</sub>-(AA-AO)<sub>y</sub>-OH,

[0026] 其中

[0027] C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-烷基是直链或支化的烃残基，

[0028] 酰基是诸如例如苯甲酸残基的芳族羧酸残基或诸如例如月桂酸、肉豆蔻酸、硬脂酸、花生酸、油酸、亚油酸等的饱和或不饱和脂肪酸残基，

[0029] AO 是诸如例如聚乙二醇 (PEG)、聚丙二醇 (PPG)、聚丁二醇的聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基二醇残基，包括环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物，

[0030] HA 是羟基羧酸或其内酯，例如乳酸、乙醇酸、6-羟基己酸、12-羟基硬脂酸、12-羟基十二酸、5-羟基十二酸、5-羟基癸酸、4-羟基癸酸，或诸如 β-丙醇酸内酯、γ-丁内酯、δ-戊内酯或 ε-己内酯的内酯，包括诸如例如 ε-己内酯 / δ-戊内酯的嵌段共聚物，

[0031] AA 是诸如例如琥珀酸、马来酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、苯二甲酸、癸二酸、草酸、二甘醇酸的二元羧酸以及它们的酸酐，

[0032] x 是 1-250，优选 2-50，更优选 5-15，

[0033] y 是 1-250，优选 2-50，更优选 2-15。

[0034] 也可以使聚酯单元从合适地带有 4-30 个，优选 4-20 个碳原子的一元醇，例如正丁醇和 2-乙基-1-己醇、鲸蜡醇、油醇、亚油醇 (linoloylalcohol)、羰基合成醇、环己醇、苯酚、苯基乙醇和苄醇开始。

[0035] 这样，可获得以下一羟基化合物 [A]：

[0036] MO-(HA)<sub>y</sub>-OH 或 MO-(AA-AO)<sub>y</sub>-OH

[0037] 其中

[0038] MO 是上述一元醇，

[0039] HA 是上述羟基羧酸或其内酯，

[0040] AA 是上述二元羧酸，

[0041] AO 是上述聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基二醇残基。

[0042] 一羟基化合物 [A] 中可包含诸如尿烷或酰胺单元 / 官能团的其他单元。

[0043] 单元 [A] 与 [B] 分子量之比为 1.5 : 1-8 : 1, 优选 2 : 1-5 : 1。

[0044] 优选的磷酸酯是衍生自分子量为 250-750 的 Me-PEG-OH 的那些。还优选的是 ε - 己内酯作为羟基羧酸存在。优选的羟基 - 二元羧酸是苹果酸。

[0045] 通式 I 的磷酸酯可通过已知的酯化反应制备。聚亚烷基二醇醚，优选 Me-PEG-OH 在高温，例如在 100-250°C 下，在诸如例如二月桂酸二丁基锡、四烷基钛酸酯、对甲苯磺酸或乙酰丙酮化亚铁的酯化催化剂存在下，与一 -、二 -、三 - 或多羟基二 -、三 - 或多羧酸反应。如果存在羟基羧酸单元，诸如例如己内酯，那么聚亚烷基二醇醚先用羟基羧酸酯化，然后用一 -、二 -、三 - 或多羟基二 -、三 - 或多羧酸酯化。催化剂的用量通常为每 100 摩尔羟基二 - 或三羧酸用 0.005-0.5 摩尔。可添加惰性溶剂，然而，优选的是在没有溶剂的情况下进行酯化。通式 I 的磷酸酯通过上面获得的嵌段共聚物的一 -、二 -、三 - 或多羟基二 -、三 - 或多羧酸残基中的其中一个羟基与形成磷酸酯的磷化合物以本身已知的方式反应获得。磷化合物优选多磷酸或 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。如果用 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作为磷酸，就得到单酯和二酯的混合物。

[0046] 磷酸酯的盐可通过用碱金属氢氧化物、用氨、用胺、链烷醇胺或季铵化合物中和获得。

[0047] 本发明另一个方面是提供通式 I 的磷酸酯与聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基二醇一醚和 / 或羧酸的聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基二醇一酯的磷酸酯的混合物，或与其他商购润湿和分散剂诸如例如与 EFKA-5066、EFKA-5070、EFKA-5207、EFKA-5244、EFKA-6220、EFKA-6225、EFKA-6230、EFKA-8503、EFKA-8510、EFKA-8511、EFKA-8530、EFKA-8531、EFKA-8532 等的混合物。

[0048] 优选的是通式 I 的磷酸酯与聚 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 亚烷基二醇一醚的磷酸酯以 0.01-99.99, 优选 10-90, 更优选 50-50 的重量比的混合物。

[0049] 本发明还涉及通式 I 的磷酸酯作为分散剂和作为分散体稳定剂的用途。根据本发明的分散剂可用于水基和溶剂基涂料和印刷油墨的制备。那些非水溶性分散剂可在水中具有自乳化作用，使它们也适合用于水基和溶剂基涂料和印刷油墨中。作为选择，它们可通过用碱氢氧化物，例如氢氧化钾溶液，或例如氨、二甲基乙醇胺等的胺中和磷酸和羧酸酯基而变得完全可溶于水。中和度为每分散剂 0.5-2 当量的中和剂，优选 0.8-1.5 当量的中和剂。在这方面，这里所用的水基和溶剂基涂料和印刷油墨也指部分包含有机共溶剂的那些产品。本领域所用颜料是不溶于所采用液体中的有机和无机颜料，例如炭黑 (soot)、多环颜料、氧化铁等。

[0050] 根据本发明的分散剂还可用于含有诸如颜料、填料和纤维的固体的树脂的制备。这种体系称为片状模塑料 (sheet moulding compounds) (SMC) 或预制整体模塑料 (bulk moulding compounds) (BMC)，并基于不饱和聚酯树脂。在现有技术中，这些体系必须含有高含量的这种固体 (一般 > 250phr)，以便实现最终产品期望的物理性能。由于高固体含量产

生的高粘度,从而观察到增强纤维的润湿不足和残留空气。采用本发明的分散剂可充分降低粘度,增强在这种高填料等级下纤维的润湿。

[0051] 可分散的补充剂和填料的实例是例如碳酸钙、氧化铝、氢氧化铝 (ATH)、砂、陶土、滑石、高岭土、氧化硅、重晶石和白垩、玻璃纤维、玻璃珠或金属粉。

[0052] 这些实例仅代表存在的可能选择,而不以任何方式被认为是限制,这对本领域技术人员而言是显然的和常规的。

## 实施例

[0053] 磷酸酯制备的一般方法和实施例

[0054] 实施例 1

[0055] 方法 A, 磷酸酯 A :Me-(EO)<sub>7</sub>-MA-P

[0056] 在氮气气氛下,将聚乙二醇一甲醚 (MPEG 350, MW 350, 65.3g, 1 当量) 和苹果酸 (25.0g, 1 当量) 在室温下送入反应器中并加热到 180°C。加入两滴二月桂酸二丁基锡作为酯化催化剂。几个小时期间,从反应器中除去反应水,直到酸值达到 105-115mg KOH/g。将该浅黄色液体冷却到 60°C,然后边剧烈搅拌边缓慢加入多磷酸 (四磷酸 (PPA116), 20.8g, 0.33 当量)。在 100°C 下搅拌该混合物 1 小时。整个过程中不加入任何溶剂。室温下获得透明、粘稠、黄色的磷酸酯 A 液体。

[0057] 实施例 2

[0058] 方法 B, 磷酸酯 B-1 :Me-(EO)<sub>7</sub>-CL<sub>2</sub>-MA-P

[0059] 在氮气气氛下,将聚乙二醇一甲醚 (MW 350, 44.4g, 1 当量) 和己内酯 (28.3g, 2 当量) 在室温下送入反应器中并加热到 180°C。加入两滴二月桂酸二丁基锡作为酯化催化剂。搅拌反应混合物几小时,直到固含量 > 98%。

[0060] 将反应混合物冷却到 140°C,加入苹果酸 (16.6g, 1 当量)。然后将反应混合物加热到 180°C,几个小时期间,从装置中除去反应水,直到酸值达到 60-70mg KOH/g。接着将该浅黄色液体冷却到 60°C,然后边剧烈搅拌边缓慢加入多磷酸 (四磷酸, 13.8g, 0.33 当量)。在 100°C 下搅拌该混合物 1 小时。整个过程中不加入任何溶剂。获得室温下缓慢固化的透明、粘稠、橙色的磷酸酯 B-1 液体。

[0061] 实施例 3

[0062] 方法 B, 磷酸酯 B-2 :Me-(EO)<sub>7</sub>-CL<sub>4</sub>-MA-P

[0063] 在氮气气氛下,将聚乙二醇一甲醚 (MW 350, 44.4g, 1 当量) 和己内酯 (56.6g, 4 当量) 在室温下送入反应器中并加热到 180°C。加入两滴二月桂酸二丁基锡作为酯化催化剂。搅拌反应混合物几小时,直到固含量 > 98%。

[0064] 将反应混合物冷却到 140°C,加入苹果酸 (16.6g, 1 当量)。然后将反应混合物加热到 180°C,几个小时期间,从装置中除去反应水,直到酸值达到 50-60mg KOH/g。接着将该浅黄色液体冷却到 60°C,然后边剧烈搅拌边缓慢加入多磷酸 (四磷酸, 13.8g, 0.33 当量)。在 100°C 下搅拌该混合物 1 小时。整个过程中不加入任何溶剂。获得室温下缓慢固化的透明、粘稠、橙色的磷酸酯 B-2 液体。

[0065] 实施例 4

[0066] 方法 C, 磷酸酯 C :Me-(EO)<sub>7</sub>-CL<sub>2</sub>-CA-P

[0067] 在氮气气氛下,将聚乙二醇一甲醚 (MW 350, 43.3g, 1 当量) 和己内酯 (28.3g, 2 当量) 在室温下送入反应器中并加热到 180℃。加入两滴二月桂酸二丁基锡作为酯化催化剂。搅拌反应混合物几小时,直到固含量 > 98%。

[0068] 将反应混合物冷却到 140℃,加入柠檬酸 (23.8g, 1 当量)。然后将反应混合物加热到 180℃,几个小时期间,从反应器中除去反应水,直到酸值达到 130-140mg KOH/g。接着将该浅黄色液体冷却到 60℃,然后边剧烈搅拌边缓慢加入多磷酸 (四磷酸, 13.8g, 0.33 当量)。在 100℃ 下搅拌该混合物 1 小时。整个过程中不加入任何溶剂。室温下获得透明、粘稠、棕色的磷酸酯 C 液体。

[0069] 实施例 5

[0070] 方法 D (Me-(EO)<sub>7</sub>)<sub>2</sub>-MA-P

[0071] 与方法 A 或 B 相同,但在第一步中以 2 当量聚合一元醇与 1 当量苹果酸的比例完全酯化。

[0072] 实施例 6

[0073] 以类似方式制备以下产物:

[0074]

磷酸酯	方法	原材料*	(MW)	当量
D (黄色液体)	D	Me-PEG-OH	500	2
E (黄色液体)	A	Me-PPG-OH	200	1
F (黄色液体)	A	Bu-PPG-OH	1100	1
G (橙色液体)	B	2-乙基-1-己醇 己内酯 / 戊内酯	130	1 2 : 3
H (白色固体)	B	鲸蜡醇 己内酯	242	1 7
J-1 (米色糊状物)	C	Me-PEG-OH 己内酯	350	2 6
J-2 (黄色糊状物)	C	Me-PEG-OH 己内酯	350	3 9
J-3 (黄色液体)	C	Me-PEG-OH	350	2
J-4 (棕色液体)	C	Me-PEG-OH	350	3

[0075] \* PEG : 聚乙二醇

[0076] \* PPG : 聚丙二醇

[0077] 实施例 7

[0078] 磷酸酯 J-1: (Me-(EO)<sub>7</sub>-CL<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CA-P

[0079] 与方法 C 相同,但在第一步中以 2 当量聚合一元醇与 1 当量柠檬酸的比例完全酯化。

[0080] 实施例 8

[0081] 磷酸酯 J-2: (Me-(EO)<sub>7</sub>-CL<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CA-P

[0082] 与方法 C 相同,但在第一步中以 3 当量聚合一元醇与 1 当量柠檬酸的比例完全酯化。

[0083] 实施例 9

[0084] 磷酸酯 J-3: (Me-(EO)<sub>7</sub>)<sub>2</sub>-CA-P

[0085] 与方法 C 相同,但在第一步中以 2 当量 MPEG 350 与 1 当量柠檬酸的比例完全酯化。

[0086] 实施例 10

[0087] 磷酸酯 J-4: (Me-(EO)<sub>7</sub>)<sub>3</sub>-CA-P

[0088] 与方法 C 相同,但在第一步中以 3 当量 MPEG 350 与 1 当量柠檬酸的比例完全酯化。

[0089] 实施例 11

[0090] 方法 K, 磷酸酯 K

[0091] 在氮气气氛下,将聚乙二醇一甲醚 (MW 350, 35g, 1 当量)、己二酸 (36.5g, 2.5 当量) 和二丙甘醇 (33.5g, 2.5 当量) 在室温下送入反应器中并加热到 190°C。加入两滴二月桂酸二丁基锡作为酯化催化剂。在 6 小时内除去该混合物中的反应水。将所得黄色液体冷却到 140°C,再如方法 B 中所示那样与苹果酸 (13.4g, 1 当量) 和多磷酸 (11.0g, 0.33 当量) 反应。磷酸酯 K 室温下是深黄色液体。

[0092] 实施例 12

[0093] 方法 L, 磷酸酯 L (磷酸酯的混合物)

[0094] 在氮气气氛下,将聚乙二醇一月桂酸酯 (MW 600, 24g, 1 当量) 和己内酯 (13.7g, 3 当量) 在室温下送入反应器中并加热到 180°C。加入两滴二月桂酸二丁基锡作为酯化催化剂。搅拌反应混合物几小时,直到固含量 > 98%。将反应混合物冷却到 140°C,加入苹果酸 (5.36g, 1 当量)。然后全部加热到 180°C,在几个小时内,从反应器中除去反应水,直到酸值达到 50-60mg KOH/g。将反应器内容物冷却到 60°C,加入聚乙二醇一烷基醚 (Lutensol TO 8™ (BASF) MW 约 540, 21.6g, 1 当量)。均匀搅拌后,边剧烈搅拌边缓慢加入多磷酸 (四磷酸, 9.05g, 0.66 当量)。在 100°C 下搅拌所得混合物 1 小时。获得室温下固化成浅黄色糊状物的透明、粘稠、黄色磷酸酯 L 液体。

[0095] 实施例 13

[0096] 方法 M

[0097] 如方法 A 或 B。在合成的最后步骤中用五氧化二磷代替多磷酸 (3 当量聚合一元醇对应 1 当量),得到 1 : 1 的一磷酸酯和二磷酸酯混合物。反应条件: 50°C 下边剧烈搅拌边将 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 加入一元醇中,然后缓慢升温至 80°C 并搅拌 1 小时。

[0098]



磷酸酯	方法	原材料*	(MW)	当量
M(浅棕色液体)	M	Me-PEG-OH	500	1
N(白色糊状物)	M	Me-PEG-OH	350	1
		己内酯		2
O(黄色固体)	M	1-十二烷醇	186	1
		己内酯		3

[0099] \* PEG :聚乙二醇

[0100] 实施例 14

[0101] 磷酸酯 P

[0102] 室温下将磷酸酯 B(100g, MW 约 775, 1 当量) 分散在 125ml 软化水中。30 分钟内向该混合物中缓慢加入 KOH 溶液 (25% 水溶液, 26g, 0.9 当量), 同时升温至 40°C。将所得透明溶液在 40°C 下再搅拌 30 分钟。这样得到固含量 41% (Mettler Halogen 干燥器, 150°C, 0.5g) 的浅黄色液体磷酸酯 P(B 的钾盐)。

[0103] 实施例 15

[0104] 磷酸酯 Q

[0105] 在氮气气氛下, 室温下将磷酸酯 B(80g, MW 约 775, 1 当量) 分散在 100ml 软化水中。1 小时内向该混合物中缓慢加入 N, N- 二甲基乙醇胺 (8.3g, 0.9 当量), 同时升温至 35°C。将所得透明溶液在 40°C 下再搅拌 30 分钟。这样得到固含量 42% (Mettler Halogen 干燥器, 150°C, 0.5g) 的黄色液体磷酸酯 Q(B 的铵盐)。

[0106] 应用实施例

[0107] 制备以下配方:

[0108] 配方 1

[0109] Laropal A81	60%	19.41wt%	(研磨树脂, BASF)
[0110] Solvesso 100		05.15wt%	(芳烃溶剂, Exxon)
[0111] MPA		05.15wt%	(乙酸甲氧基丙酯, 溶
[0112]			剂, Kluthe)
[0113] Saci 300A		01.00wt%	(抗沉降剂, Stoney
[0114]			Creek Technologies,
[0115]			LLC)
[0116] Kronos 23110		67.93wt%	(二氧化钛, Kronos)
[0117] 3mm玻璃珠		100.0wt%	(研磨助剂)
[0118] 磷酸酯		01.36wt%	

[0119] 制备: 将根据以上配方的试样在玻璃瓶中在 Fluid Management 的 Skandex 上摇动 1 小时。然后将试样冷却到室温达 24 小时, 在 Haake RS600 流变仪上测量其流变学。

[0120] 配方 2

[0121] MEG	04.75wt%	(一乙二醇)
[0122] 软化水	16.88wt%	
[0123] Bentone EW	00.20wt%	(抗沉降剂, Rheox Inc.)
[0124] AMP 90	00.15wt%	(胺中和剂, Angus)

[0125]		Chemie)
[0126]	EFKA-2550	00.20wt% (消泡剂, EFKA
[0127]		Additives)
[0128]	Parmetol A 28S	00.20wt% (杀菌剂, Schulke&Mayr
[0129]		GmbH)
[0130]	Kulubrite 5	76.19wt% (CaCO <sub>3</sub> , Idwala Ind.
[0131]		Holdings (Pty)Ltd.)
[0132]	磷酸酯	01.43wt%

[0133] 制备:将根据以上配方的试样用溶解器以 4000rpm 分散 2 分钟。然后将试样冷却到室温达 24 小时,在 Haake RS 600 流变仪上测量。

[0134] 以 5-50 [1/s] 的剪切速率测得粘度。

[0135] 配方 1

[0136]

剪切速率	粘度, mPas			
	5/秒	10/秒	20/秒	50/秒
实施例 5	5560	2954	1672	843
实施例 10	5169	2734	1566	791
<b>BYK W 9010</b>	<b>6869</b>	<b>4420</b>	<b>2313</b>	<b>1223</b>

[0137] BYK W 9010 是根据 EP 417 490 的分散剂

[0138]

剪切速率	粘度, mPas			
	5/秒	10/秒	20/秒	50/秒
实施例 1	10731	6630	3701	1767
实施例 2	17510	8640	4831	2122
实施例 9	8883	4901	2767	1327
<b>Disperbyk 110</b>	<b>21947</b>	<b>10520</b>	<b>5743</b>	<b>2629</b>

[0139] Disperbyk 110 是根据 EP 417 490 的分散剂

[0140] 配方 2

[0141]

剪切速率	粘度, mPas			
	5/秒	10/秒	20/秒	50/秒
实施例 2	2875	1270	960	850
实施例 3	1522	910	668	523
实施例 4	4426	2910	1930	1340
<b>BYK W 9010</b>	<b>16390</b>	<b>9270</b>	<b>5350</b>	<b>2910</b>

[0142] BYK W 9010 是根据 EP 417 490 的分散剂