



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110785447 B

(45) 授权公告日 2022.02.11

(21) 申请号 201880038610.7

C08G 18/71 (2006.01)

(22) 申请日 2018.04.12

C08G 18/76 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08G 18/22 (2006.01)

申请公布号 CN 110785447 A

C08G 18/28 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.02.11

(30) 优先权数据

17166407.1 2017.04.13 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2019.12.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/059394 2018.04.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02018/189294 EN 2018.10.18

(73) 专利权人 毕克化学有限公司

地址 德国韦瑟尔

专利权人 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

G·M·泽迪 W·A·胡夫

D·莱特费尔德

(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

(51) Int.Cl.

C08G 18/48 (2006.01)

## (56) 对比文件

US 4155892 A, 1979.05.22

JP H06206960 A, 1994.07.26

CN 103210005 A, 2013.07.17

CN 103328524 A, 2013.09.25

CN 101089026 A, 2007.12.19

CN 102532459 A, 2012.07.04

CN 104558502 A, 2015.04.29

CN 102093532 A, 2011.06.15

CN 104704064 A, 2015.06.10

WO 2016004357 A1, 2016.01.07

CN 106488939 A, 2017.03.08

US 4079028 A, 1978.03.14

EP 0309810 A2, 1989.04.05

US 2003065088 A1, 2003.04.03

US 2003065088 A1, 2003.04.03

王君,等.聚氨酯缔合型增稠剂的合成及性能研究.《涂料工业》.2015,第45卷(第1期), (续)

审查员 秦璇

权利要求书2页 说明书24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, $R^2$ 代表包含芳基并具有6至40个碳原子的烷基,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和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。

[转续页]

[接上页]

**(56) 对比文件**

Rebecca May,等.Influence of Molecular Weight Distributions on HEUR Aqueous Solution Rheology.《Macromolecules》.1996,

第29卷(第13期),

王君,等.聚氨酯缩合型增稠剂的合成及性能研究.《涂料工业》.2015,第45卷(第1期),

1. 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,  
 $R^2$  代表包含芳基并具有 6 至 40 个碳原子的烃基,  
 $POA$  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 克/摩尔 (道尔顿) 的数均分子量和 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。
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. 根据权利要求 1 或 2 的聚合物, 其中所述聚氧化烯基团包含选自 -[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O]- 和 -[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O]- 的重复单元。
6. 根据权利要求 3 的聚合物, 其中所述聚氧化烯基团包含选自 -[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O]- 和 -[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O]- 的重复单元。
7. 根据权利要求 4 的聚合物, 其中所述聚氧化烯基团包含选自 -[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O]- 和 -[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O]- 的重复单元。
8. 根据权利要求 1、2、6、7 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。
9. 根据权利要求 3 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。
10. 根据权利要求 4 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。
11. 根据权利要求 5 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。
12. 一种制备权利要求 1 至 11 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。
13. 根据权利要求 12 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。
14. 根据权利要求 13 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。

15. 根据前述权利要求1至11任一项的聚合物作为水性液体组合物中的增稠剂的用途。

16. 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11任一项的聚合物, 和

c) 分散在连续水性液相中的疏水组分。

17. 根据权利要求16的组合物, 其中所述疏水组分是有机成膜基料。

18. 根据权利要求16或17的组合物, 其进一步包含固体粒子。

19. 根据权利要求18的组合物, 其中所述固体粒子选自颜料、填料及其组合。

20. 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11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 (urethane) 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法中制备,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,  $R^1-X-(C=O)-NH-R^2-NH-(C=O)-O-POA-R^3-(O-POA-R^4)_n$  (I)

[0008] 其中

[0009]  $R^1$ 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,

[0010]  $X$ 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,

[0011]  $R^2$ 独立地选自包含芳基并具有6至40个碳原子的烃基,

[0012] POA代表聚氧化烯基团

[0013]  $R^3$ 独立地选自具有2至12个碳原子的有机基团,

[0014]  $n$ 是1至6的整数

[0015]  $R^4$ 独立地选自

[0016]  $-(C=O)-NH-R^2-NH-(C=O)-X-R^1$ 、

[0017]  $-(C=O)-NH-R^1$ 、

[0018]  $-R^6$ ,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,

[0019] 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和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。

[0020] 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。

[0021] 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、遮盖性质和流动性方面表现出改进的涂料组合物。

[0022] 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。

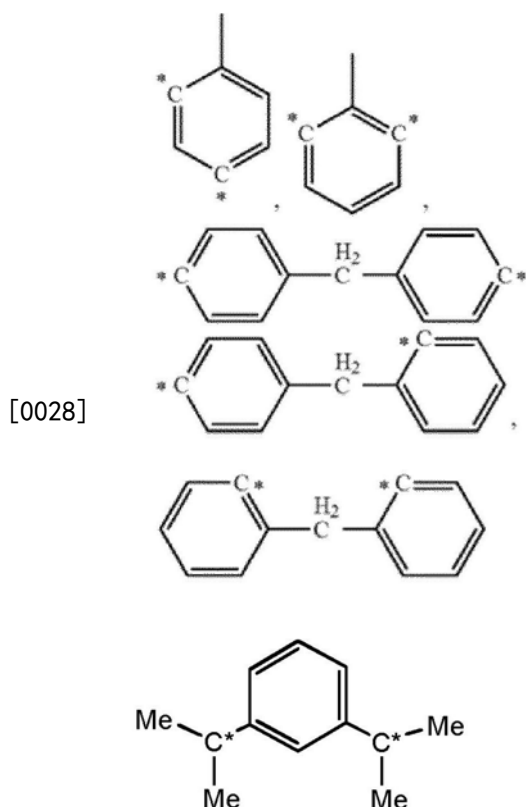
[0023] 应该指出,上文定义的根据式(I)的聚合物中的各种基团可互相独立地选择。如果该聚合物包含两个或更多个定义相同的基团,则这些基团同样独立地选择,只要它们落在为该基团提供的定义内。

[0024]  $R^1$ 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。

[0025] 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 $\epsilon$ -己内酯和 $\gamma$ -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。

[0026] 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。

[0027] 式1中的 $R^2$ 代表包含芳基并具有6至40个碳原子的烃基。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:



[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 式(I)中的 $\text{R}^3$ 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, $\text{R}^3$ 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 $\text{R}^3$ 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, $\text{R}^3$ 也可包含其它基团,例如衍生自多异氰酸酯的基团。

[0033] 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。

[0034] 式(I)中的 $\text{R}^4$ 独立地选自

[0035]  $-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^2-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{X}-\text{R}^1$ 、

[0036]  $-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-\text{R}^1$ 、

[0037]  $-R^6$ , 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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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  $n$ 。

[0048] 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。

[0049] 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%。

[0050] 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。

[0051] 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

[0052]  $R^1-X-(C=O)-NH-R^2-NCO$  (II)

[0053] 与式 (III) 的含羟基官能聚氧化烯基团的化合物反应



[0054]  $\text{HO-POA-R}^3\text{-(O-POA-R}^4\text{)}_n$  (III)

[0055] 其中 $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^4$ 、POA、X和n如上文解释。

[0056] 在一个优选实施方案中,式(III)中的至少一个 $\text{R}^4$ 基团是氢原子。更优选的是,式(III)中的所有 $\text{R}^4$ 基团是氢原子。

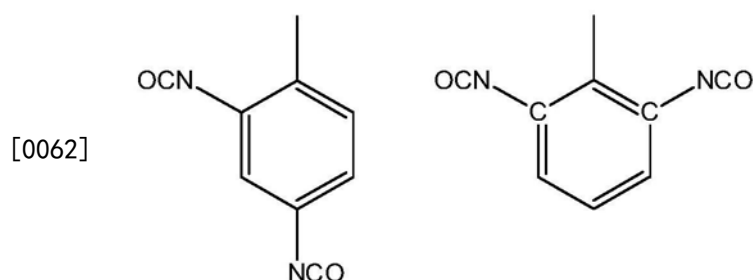
[0057] 任选地,有可能包括附加的式 $\text{R}^7\text{-(NCO)}_m$ 的异氰酸酯,其中 $\text{R}^7$ 代表具有1至40个碳原子的有机基团且m是1至10的整数。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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 $\text{R}^2$ 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 $\text{N-R}^5$ )。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。

[0061] 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是下式的那些及其混合物:



[0063] 借助这些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。

[0064] 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%。

[0065] 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%。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 本发明还涉及一种组合物,其包含

[0070] a) 连续水性液相,

[0071] b) 溶解在连续水性液相中的根据式(I)的聚合物,和

[0072] c) 分散在连续水性液相中的疏水组分。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 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)。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 所提到的(预)聚合物组合物是用于制造塑料配混物(plastic compounds)的水性液体原材料,其优选通过化学交联法固化。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 或者,该聚合物可作为水性添加剂组合物提供。

[0093] 本发明还涉及一种添加剂组合物,其包含

[0094] a) 10.0至60.0重量%的根据本发明的聚合物,

[0095] b) 40.0至90.0重量%的水，

[0096] c) 0.0至1.0重量%的杀生物剂，和

[0097] d) 0.0至75.0重量%的粘度抑制剂。

[0098] 重量%涉及添加剂组合物中的组分a)至d)的相对比率。

[0099] 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。

[0100] 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

[0101] 原材料、根据本发明的聚合物和对比聚合物的制备

[0102] 根据DIN 55672part 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℃。

[0103] 所用原材料的描述

[0104]

商品名	化学描述	供应商
<b>Desmodur T 100</b>	<b>2,4-甲苯二异氰酸酯</b>	<b>COVESTRO</b>
	<b>苯甲酰氯</b>	<b>SIGMA-ALDRICH</b>
	<b>十八烷基醇</b>	<b>SIGMA-ALDRICH</b>
	<b>2-乙基己醇</b>	<b>SIGMA-ALDRICH</b>
	<b>3,5,5-三甲基己醇</b>	<b>SIGMA-ALDRICH</b>
<b>Isalchem 125</b>	<b>C12 - C15 异构醇</b>	<b>SASOL</b>
<b>聚醚 X</b>	具有 80/20 的环氧乙烷和环氧丙烷重复单元重量比和 16 mg KOH/g 的羟基值的烷氧基化季戊四醇	
<b>Polyglykol 12000 (PEG-12)</b>	<b>Polyglykol 12000 S - 具有 12000 的平均分子量的聚乙二醇</b>	<b>Clariant</b>
<b>Polyglykol 20000 (PEG-20)</b>	<b>Polyglykol 20000 S - 具有 20000 的平均分子量的聚乙二醇</b>	<b>Clariant</b>
<b>Polyglykol 35000 (PEG-35)</b>	<b>Polyglykol 35000 S - 具有 35000 的平均分子量的聚乙二醇</b>	<b>Clariant</b>
<b>K-KAT 348</b>	<b>羧酸铋催化剂</b>	<b>KING Industries</b>

[0105] 所用缩写名单

[0106] TDI: 2,4-甲苯二异氰酸酯

[0107] PEG: 聚乙二醇

[0108] PDI: 多分散性指数

[0109] Mn: 数均分子量

[0110] Mw: 重均分子量

[0111] TMH: 3,5,5-三甲基己醇

[0112] VS: 体积固含量

[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TDI和苯甲酰氯加热到50-70℃并逐滴加入醇。将反应混合物搅拌3-6小时并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TDI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	十八烷基醇	TDI
	MA-2	2-乙基己醇	TDI
	MA-3	3,5,5-三甲基己醇	TDI
	MA-4	C12-C15异构醇	TDI

[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

[0121] 氨基甲酸酯UR-1

[0122] 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99.92克(7.1毫摩尔)聚醚X加热到80℃。加入13.00克(0.0285摩尔)MA-1。在80℃下2.5小时后,将500ppm羧酸铋催化剂添加到反应混合物中,然后在80℃下反应另外2.5小时。反应产物是高粘浅棕色产物。

[0123] 氨基甲酸酯UR-2

[0124] 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126.23克(9毫摩尔)聚醚X加热到80℃。加入8.29克(27毫摩尔)MA-2。该反应混合物在80℃下反应3小时。反应产物是高粘黄色产物。

[0125] 氨基甲酸酯UR-3

[0126] 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121.32克(8.7毫摩尔)聚醚X加热到80℃。加入5.77克(17.3毫摩尔)MA-3。该反应混合物在80℃下反应3小时。反应产物是高粘黄色产物。

[0127] 氨基甲酸酯UR-4

[0128] 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124.82克(8.9毫摩尔)聚醚X加热到80℃。加入5.48克(17.8毫摩尔)MA-2。该反应混合物在80℃下反应3小时。反应产物是高粘黄色产物。

[0129] 对比例CE-1

[0130] 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98.18克(7毫摩尔)聚醚X和7.57克(0.028摩尔)十八烷基醇加热到80℃。此后,将4.87克(0.028摩尔)TDI缓慢添加到反应混合物中。在异氰酸酯添加过程中,可观察到温度和粘度的提高。最后,停止反应,因为反应产物的搅拌变得不可能。

[0131] 对比例CE-2

[0132] 类似于实施例CE-1,通过聚醚X和1-异氰酸根合十八烷的反应制备常规氨基甲酸酯增稠剂。

[0133] 对比例CE-3

[0134] 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105.19克(7.5毫摩尔)聚醚X加热到80℃。加入2.16克(15毫摩尔)3,5,5-三甲基己醇。在均化该混合物后,加入2.61克(15毫摩尔)TDI并使反应混合物在80℃下反应3小时。反应产物是高粘黄色产物。

[0135] 对比例CE-4

[0136] 类似于实施例CE-3,通过乙氧基化癸醇和脂族三异氰酸酯的反应制备常规氨基甲酸酯增稠剂。

[0137] 表2:制备的聚合物的综述

实施例	单加合物	聚醚	醇	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	PDI	PDI/(n+1)
聚醚 X				6592	14924	2.26	
UR-1	十八烷基醇	聚醚 X	-	5997	23764	3.96	0.99
UR-2	2-乙基己醇	聚醚 X	-	5418	17258	3.19	0.79
UR-3	3,5,5-三甲 基己醇	聚醚 X	-	7142	21177	2.97	0.74
UR-4	2-乙基己醇	聚醚 X	-	6163	18699	3.03	0.76
CE-3	-----	聚醚 X	TMH	7765	45465	5.86	1.47

[0139] 根据本发明的其它聚合物的制备

[0140] 实施例X.1

[0141] 在配有搅拌器、温度探针和回流冷凝器的四颈圆底烧瓶中装载0.0503摩尔(350.00克)Polyglykol 12000S并在真空下在不断搅拌下加热到120℃。在3小时干燥时间后,将圆底烧瓶冷却到70℃并置于氮气下。将溶解在甲苯中的0.0503摩尔(16.75克)MA-3的溶液添加到圆底烧瓶中。该反应是放热的并且缓慢加入溶液以使烧瓶温度不超过80℃。在完全加入单加合物后,将该混合物在氮气下在70℃下搅拌3小时。将最终产物倒在盘上以允许溶剂蒸发。将最终产物粉碎成不透明白色薄片,随后将其溶解到水中以供测试。

[0142] 以TDI-单加合物和聚乙二醇(PEG)的2:1摩尔比遵循实施例X.2-X.9的相同基本程序。

[0143] 表3:聚乙二醇(PEG)原材料和本发明的聚合物的名单。PEG作为商品名的缩写形式列出:Polyglykol 12000S(PEG-12)、Polyglykol 20000S(PEG-20)和Polyglykol 35000S(PEG-35),可获自Clariant。通过如上所述的GPC测量分子量和多分散性指数(PDI)。

实施 例	TDI- 单加 合物	TDI-单 加合物 (质量)	聚乙二 醇	聚乙二 醇(质量)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI	PDI/(n+1)	
			PEG-12		13832	16267	1.18		
			PEG-20		19463	23322	1.20		
			PEG-35		30242	40909	1.35		
[0144]	X.1	MA-3	16.75 g	PEG-12	350.00 g	10630	16712	1.57	0.79
	X.2	MA-3	12.14 g	PEG-20	350.00 g	19610	26221	1.33	0.67
	X.3	MA-3	6.66 g	PEG-35	350.00 g	31863	45712	1.43	0.72
	X.4	MA-2	15.54 g	PEG-12	350.00 g	13460	16876	1.25	0.63
	X.5	MA-2	11.27 g	PEG-20	350.00 g	20796	27805	1.34	0.67
	X.6	MA-2	6.18 g	PEG-35	350.00 g	30872	43385	1.41	0.71
	X.7	MA-4	19.92 g	PEG-12	350.00 g	13131	16578	1.26	0.63
	X.8	MA-4	14.44 g	PEG-20	350.00 g	20021	25643	1.28	0.64
	X.9	MA-4	7.92 g	PEG-35	350.00 g	29347	41676	1.42	0.71

[0145] 其它对比聚合物的制备

[0146] 对比例C.1

[0147] 在配有搅拌器、温度探针和回流冷凝器的四颈圆底烧瓶中装载0.0250摩尔(500.00克) Polyglykol 20000S并在真空下在不断搅拌下加热到120℃。在3小时干燥时间后,将圆底烧瓶冷却到70℃并置于氮气下。将0.500摩尔甲苯二异氰酸酯(8.71克)、0.500摩尔3,5,5-三甲基己醇(7.21克)和0.67克羧酸铋催化剂的组合添加到圆底烧瓶中。该反应是放热的并且缓慢加入溶液以使烧瓶温度不超过80℃。在完全加入反应物后,将该混合物在氮气下在70℃下搅拌1.5小时。将最终产物倒在盘上以允许任何溶剂蒸发。测定下列数据:Mn 25550、Mw 54230、PDI 2.12、PDI/(n+1) 1.06。将最终产物粉碎成不透明白色薄片,随后将其溶解在水中以供进一步测试。

[0148] 对比例C.2

[0149] 在配有搅拌器、温度探针和回流冷凝器的四颈圆底烧瓶中装载0.0143摩尔(500.00克) Polyglykol 35000S并在真空下在不断搅拌下加热到120℃。在3小时干燥时间后,将圆底烧瓶冷却到70℃并置于氮气下。将0.286摩尔甲苯二异氰酸酯(4.98克)、0.286摩尔3,5,5-三甲基己醇(4.12克)和0.66克羧酸铋催化剂的组合添加到圆底烧瓶中。该反应是放热的并且缓慢加入溶液以使烧瓶温度不超过80℃。在完全加入反应物后,将该混合物在氮气下在70℃下搅拌1.5小时。将最终产物倒在盘上以允许任何溶剂蒸发。测定下列数据:Mn 36160、Mw 87540、PDI 2.42、PDI/(n+1) 1.21。将最终产物粉碎成不透明白色薄片,随后将其溶解在水中以供进一步测试。

[0150] 对比例C.3

[0151] 通过聚乙二醇、二异氰酸酯和支化单官能醇的反应制备常规氨基甲酸酯增稠剂。测定下列数据:Mn 24350、Mw 66830、PDI 2.74、PDI/(n+1) 1.37。



[0152] 添加剂组合物的制备

[0153] 将聚氨酯UR-1和CE-2溶解在下列配制剂中以形成水性添加剂组合物。

[0154]	组分	描述	浓度 [重量%]
	UR-1/CE-2	聚氨酯	20.00
[0155]	粘度抑制剂 1	基于含 30%环氧乙烷的环氧丙烷和环氧乙烷的嵌段共聚物的非离子表面活性剂	12.75
	粘度抑制剂 2	C8C14-烷基聚糖苷	7.50
	水		59.45
	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

[0156] 漆配制剂的制备

[0157] 使用Dispermat CV (VMA Getzmann) 由下列组分制备高光泽丙烯酸系乳化漆：

[0158]	原材料		重量%
	水		4.00
	Acticide MBS	THOR GmbH, Speyer, Germany	0.20
	DISPERBYK-199	BYK Additives, Wesel, Germany	1.10
	BYK-1640	BYK Additives, Wesel, Germany	0.30
	Kronos 2190	KRONOS Titan GmbH, Leverkusen, Germany	22.50
	水		0.50
	BYK-7420 ES	BYK Additives, Wesel, Germany	0.30
	水		5.00
	用 Dispermat CV 在 12 m/s 下分散 20 分钟		
	Acronal DS 6262	BASF SE, Ludwigshafen, Germany	57.00
	Texanol	Eastman Chemical Company, Kingsport, USA	1.50
	BYK-093	BYK Additives, Wesel, Germany	0.30
	后添加的添加剂组合物	聚合物 UR-1 或 CE-2 的添加剂组	0.75

[0159]

	合物	
水		6.55
总计		100.00

[0160]

组分	功能	技术描述	来源
Acronal DS 6262	基料	丙烯酸系聚合物	BASF SE Ludwigshafen, Germany
Kronos 2190	颜料	二氧化钛	KRONOS Titan GmbH Leverkusen, Germany
Texanol	聚结剂	酯醇	Eastman Chemical Company Kingsport, Tennessee, USA
DISPERBYK-199	分散剂	具有颜料亲和基团的共聚物的溶液	BYK Additives & Instruments Wesel, Germany
BYK-1640	消泡剂	由聚酰胺粒子 & 高支化聚合物制成的消泡剂配制剂	BYK Additives & Instruments Wesel, Germany
BYK-093	消泡剂	消泡聚硅氧烷和疏水固体在聚乙二醇中的混合物	BYK Additives & Instruments Wesel, Germany
BYK-7420 ES	流变改性剂	改性脲的溶液	BYK Additives & Instruments Wesel, Germany

[0161]

Acticide MBS	杀生物剂和杀藻剂 & 杀真菌剂	1,2-苯并异噻唑啉-3-酮 & 2-甲基-4-异噻唑啉-3-酮	THOR GmbH Speyer, Germany
--------------	-----------------	----------------------------------	------------------------------

[0162] 添加剂组合物的并入:

[0163] 添加剂组合在搅拌下后添加并充分合并5分钟。

[0164] 应用性质的评估:

[0165] 颜色接受度:手动混合97重量%的漆样品和3重量%的蓝色颜料浓缩物。直接在混合后和在1-5天后在BYK-Gardener contrast Chart 2811上进行150 $\mu$ m刮涂(drawdown)(每系列同一天(each series same day)),在大约12分钟后进行擦除(rub-out)。

[0166] 通过BYK-Gardner Color Guide sphere测量L\*、a\*、b\*和 $\Delta E$ 值。

[0167] 目标 $\Delta E$ 值低。

[0168] 结论:

[0169] 下表中的结果显示与CE-2相比使用本发明的化学时改进的 $\Delta E$ 值,对其它性质,如光泽度和视觉外观没有负面影响。

[0170]	样品	$\Delta E$ 值	
	CE-2	5.4	对比
	UR-1	1.5	本发明的聚合物

[0171] 另外的添加剂组合物的制备

[0172] 将聚氨酯UR-2至UR-4、CE-3和CE-4溶解在下列配制剂中以形成水溶液。

[0173]	<b>组分</b>	<b>描述</b>	<b>浓度[重量%]</b>
	<b>UR-2/UR-3/UR-4/CE-3/CE-4</b>	<b>聚氨酯</b>	<b>25</b>
	<b>粘度抑制剂 3</b>	<b>异十三烷醇乙氧基化物</b>	<b>40</b>
[0174]	<b>粘度抑制剂 4</b>	<b>双酚-A-乙氧基化物</b>	<b>10</b>
	<b>水</b>		<b>25</b>

[0175] 漆配制剂的制备

[0176] 由下列组分制备高光泽丙烯酸系乳化漆:

[0177]

原材料		重量%
研磨 (Grind)		
水		4.00
Acticide MBS	THOR GmbH, Speyer, Germany	0.20
BYK-1640	BYK Additives, Wesel, Germany	0.20
DISPERBYK-199	BYK Additives, Wesel, Germany	0.90
Kronos 2310	KRONOS Titan GmbH, Leverkusen, Germany	18.75
水		0.50
BYK-7420 ES	BYK Additives, Wesel, Germany	0.25
水		3.45
用 Dispermat CV 在 12 m/s 下分散 20 分钟		
调稀 (Letdown)		
Alberdingk AC 2025	Alberdingk Boley Inc., Greensboro, USA	59.00
丙二醇		3.00
水		3.65
Aquacer 539	BYK Additives, Wesel, Germany	4.00
后添加的添加剂组合物	UR-2/UR-3/UR-4/CE-3/CE-4 的水 溶液	1.50
BYK-093	BYK Additives, Wesel, Germany	0.30
BYK-349	BYK Additives, Wesel, Germany	0.30
总计		100.00

[0178]

组分	功能	技术描述	来源
AC 2025	基 料 (binder)	丙烯酸系聚合物	Alberdingk Boley Greensboro, USA
Kronos 2310	颜料	二氧化钛	KRONOS Titan GmbH Leverkusen, Germany
AQUACER-539	蜡	改性石蜡的非离子 乳液	BYK Additives & Instruments Wesel, Germany
DISPERBYK-199	分散剂	具有颜料亲和基团 的共聚物的溶液	BYK Additives & Instruments Wesel, Germany
BYK-1640	消泡剂	由聚酰胺粒子 & 高支化聚合物制成的 消泡剂配制剂	BYK Additives & Instruments Wesel, Germany
BYK-093	消泡剂	消泡聚硅氧烷和疏 水固体在聚乙二醇 中的混合物	BYK Additives & Instruments Wesel, Germany
BYK-349	有机硅表 面活性剂	聚醚改性的硅氧烷	BYK Additives & Instruments Wesel, Germany
BYK-7420 ES	流变改性 剂	改性脲的溶液	BYK Additives & Instruments Wesel, Germany
Acticide MBS	杀微生物 剂和杀藻	1,2-苯并异噻唑啉 -3-酮 & 2-甲基-4-	THOR GmbH Speyer, Germany

[0179]

	剂 & 杀 真菌剂	异噻唑啉-3-酮	
--	--------------	----------	--

[0180] 添加剂组合物的并入:

[0181] 添加剂组合物在搅拌下后添加并使用Dispermat CV充分合并5分钟。

[0182] 评估:

[0183] 流平棒 (Leveling bar): 根据ASTM方法D 4062设计流平试验刮刀以测量水基和溶

剂基建筑涂料的流平性质。流平刮刀制造平行脊以模拟刷痕。在涂层干燥后,通过评定量表评估刮涂性(drawdown)。

[0184] 流平试验棒是具有100和300微米的交替间隙的圆柱杆。塑料侧臂是保持直线刮刀运动的导向器。

[0185] 通过Leneta流平棒在BYK-Gardener contrast Chart 2811上施加漆样品。对于所有漆样品,通过相同速度和相同的人进行这种施加,因此所有样品具有相同的膜厚度,无论样品的流变学如何。

[0186] 在干燥后视觉进行评估。

[0187] 通过评定量表:1-5进行评估;1=完美流平;5=没有流平。

[0188] 刷涂能力:通过刷子(Wistoba 2040 06)在直立位置的BYK-Gardener contrast Chart 2803上施加样品(考虑由于样品的不同流变学在漆样品之间的膜厚度差异)。

[0189] 在施加过程中进行刷涂样品的能力的视觉评估(在刷阻(brush resistance)和与溶剂型醇酸漆类似的感觉方面)

[0190] 通过评定量表:1-5进行评估;1=最好;5=最差。

[0191] 流平刷涂:由于膜厚度不同,需要评估刷涂的流平性(与所有样品以相同膜厚度施加的流平棒施加相比)。在干燥后视觉进行评估。

[0192] 通过评定量表:1-5进行评估;1=完美流平;5=没有流平。

[0193] 结论:

[0194] 下表中的结果显示与CE-4相比使用本发明的聚合物时改进的流平和刷涂能力,对其它性质,如光泽度和视觉外观没有负面影响。与CE-3相比,使用本发明的聚合物实现改进的刷涂能力。

[0195]

样品	流平棒	流平刷施加	刷涂能力	
CE-4	5	4.5	3	对比
UR-2	2.25	1.5	2	本发明的聚合物
UR-3	1	1.5	1.75	本发明的聚合物
UR-4	1	1.75	2.75	本发明的聚合物
CE-3	1	3	3	对比

[0196] 通过评定量表:1-5进行评估;1=最好;5=最差。

[0197] 用于制备另外的漆体系的原材料

[0198]

组分	功能	技术描述	制造商
<b>SNAP 720</b>	基料	丙烯酸系聚合物。	Arkema Coating Resins ; Colombes, France
<b>Rhoplex SG-10AF</b>	基料	丙烯酸系聚合物。	The DOW Chemical Company ; Midland, Michigan, United States
<b>Ti Pure R-900</b>	颜料	二氧化钛。	The Chemours Company ; Wilmington, Delaware, United States
<b>Ropaque Ultra</b>	颜料	超不透明聚合物。	The DOW Chemical Company ; Midland, Michigan, United States
<b>Disperbyk 199</b>	分散剂	具有颜料亲和基团的 共聚物的溶液。	BYK Additives & Instruments ; Wesel, Germany
<b>Tamol 731A</b>	分散剂	疏水共聚物聚合电解	The DOW Chemical

[0199]

		质。	Company ; Midland, Michigan, United States
<b>BYK 038</b>	消泡剂	石蜡型矿物油和疏水 组分的混合物。	BYK Additives & Instruments ; Wesel, Germany
<b>Kathon LX</b>	杀微生物剂	5-氯-2-甲基-4 异噻唑 啉-3-酮和2-甲基-4-异 噻唑啉-3-酮的水溶液	The DOW Chemical Company ; Midland, Michigan, United States
<b>Texanol</b>	聚结剂	酯醇。	Eastman Chemical Company ; Kingsport, Tennessee, United States

[0200] 表4: SNAP 720和SG-10AF漆体系中的材料名单

[0201] SNAP 720乳化漆

[0202]

组分	40% VS SNAP 720 体系
水	2.92 重量%
丙二醇	6.15 重量%
Disperbyk 199	1.22 重量%
BYK 038	0.19 重量%
Kathon LX	0.17 重量%
Ti Pure R-900	23.93 重量%
在 1,500 RPM 下研磨 30 分钟	
SNAP 720	52.22 重量%
Ropaque Ultra	2.64 重量%
Texanol	2.30 重量%
低速混合 30 分钟	
BYK 038	0.19 重量%
水	可变重量%
本发明和对比例的聚合物	可变重量%

[0203]

低速混合 30 分钟

[0204] 表5:基于SNAP 720的40%体积固含量 (VS) 漆的配方。最终步骤中的缔合型增稠剂和水的量取决于缔合型增稠剂的所需湿含量



[0205]

样品	本发明和对比添加剂 实施例的浓度[g/L]	Brookfield [cP]	Stormer [KU]	ICI [P]	流挂 [微米]
C.1	3.00	7,200	94.1	2.43	381
C.1	4.19	13,000	104.2	3.27	483
C.1	5.39	27,800	115.8	4.02	660
C.2	3.00	5,800	83.8	2.05	274
C.2	4.19	10,260	93.5	2.44	361
C.2	5.39	20,000	102.6	2.50	483
C.3	3.00	7,000	101.3	2.68	274
C.3	4.19	10,600	109.2	3.10	351
C.3	5.39	14,800	118.4	3.40	406
X.2	3.00	11,600	104.7	2.53	381
X.2	4.19	23,800	119.0	3.36	635
X.2	5.39	50,200	131.7	3.99	889
X.3	3.00	7,400	87.4	2.01	330
X.3	4.19	21,400	102.6	2.60	533
X.3	5.39	43,800	111.7	2.88	635

[0206] 表6:在40%体积固含量SNAP 720丙烯酸系胶乳体系中与对比例相比X.2和X.3本发明的聚合物的施加结果(配方见表5)。在并入缔合型增稠剂后24小时测量剪切粘度。

[0207] Acrysol SG-10AF乳胶漆

[0208]

组分	用于 36% VS SG-10AF 体系的百分比
水	6.64 重量%

[0209]

丙二醇	6.17 重量%
Tamol 731	1.22 重量%
BYK 038	0.09 重量%
Kathon LX	0.17 重量%
Ti Pure R-900	24.00 重量%
在 1,500 RPM 下研磨 30 分钟	
水	0.76 重量%
Rhoplex SG-10AF	47.54 重量%
Ropaque Ultra	2.65 重量%
Texanol	2.31 重量%
低速混合 30 分钟	
BYK 038	0.09 重量%
水	可变重量%
本发明和对比例的聚合物	可变重量%
低速混合 30 分钟	

[0210] 表7:基于Rhoplex SG-10AF的36%体积固含量(VS)漆的配方。最终步骤中的缔合型增稠剂和水的量取决于缔合型增稠剂的所需湿含量

[0211]

样品	本发明和对比添加剂 实施例的浓度[g/L]	Brookfield [cP]	Stormer [KU]	ICI [P]	Delta-E [avg]
C.1	3.00	4,200	71.6	1.804	3.6
C.1	4.20	4,600	76.4	2.567	3.3
C.1	5.40	6,400	81.8	2.852	3.0
C.2	3.00	6,200	67.2	1.308	3.8
C.2	4.20	14,400	75.8	1.887	3.5
C.2	5.40	23,660	85.0	2.533	3.5
C.3	3.00	15,400	80.3	1.367	4.5
C.3	4.20	10,200	85.6	1.725	4.2

[0212]

<b>C.3</b>	<b>5.40</b>	<b>7,600</b>	<b>89.4</b>	<b>2.308</b>	<b>4.4</b>
<b>X.2</b>	<b>3.00</b>	<b>57,000</b>	<b>94.8</b>	<b>2.333</b>	<b>2.7</b>
<b>X.2</b>	<b>4.20</b>	<b>50,400</b>	<b>100.2</b>	<b>3.062</b>	<b>2.4</b>
<b>X.2</b>	<b>5.40</b>	<b>58,200</b>	<b>100.5</b>	<b>3.875</b>	<b>2.3</b>
<b>X.3</b>	<b>3.00</b>	<b>4,580</b>	<b>67.0</b>	<b>1.137</b>	<b>3.1</b>
<b>X.3</b>	<b>4.20</b>	<b>6,620</b>	<b>75.4</b>	<b>1.442</b>	<b>2.7</b>
<b>X.3</b>	<b>5.40</b>	<b>9,200</b>	<b>81.8</b>	<b>2.217</b>	<b>2.6</b>

[0213] 表8:在36%体积固含量SG-10AF丙烯酸系胶乳体系中与对比例相比本发明的聚合物X.3的施加结果(配方见表7)。铺开样品并如上文详述测量颜色差(Delta-E)。

[0214] 方法

[0215] 乳胶漆中的流变性质的测量

[0216] 用ASTM国际方法测量乳胶漆的剪切粘度。用Brookfield DV-E粘度计(BYK Additives&Instruments;Wesel,Germany)根据ASTM D2196-86标准试验方法测量Brookfield报告值。用KU-1+粘度计(BYK Additives&Instruments;Wesel,Germany)根据ASTM D562-81标准试验方法测量Stormer报告值。ICI Cone/Plate CAP-1000+粘度计(Brookfield Engineering;Middleboro,Massachusetts,United States)根据ASTM D4287-83标准试验方法。将动态粘度单位泊(P)和厘泊(cP)换算成0.1和0.001帕秒。

[0217] 抗流挂性的测量

[0218] 根据ASTM D440-84测量抗流挂性。这一标准试验方法使用具有一系列具有递增间隙的缺口的刮涂(drawdown)刮刀。用多缺口涂施器在试验图纸上施加涂层。立即垂直悬挂图纸,刮涂条(drawdown strips)水平。在膜完全干燥后从刮涂处(drawdown)测量流挂。

[0219] 用于测量色差/遮盖的辊平(Rollout)程序

[0220] 用借助1/4英寸起毛(nap)辊施加的商业白色底漆制备干墙。此后,在干墙的中间用1/4英寸起毛(nap)辊施加用每加仑12oz黑色着色剂着色的9英寸商业漆条纹。最终试验区为大约1x 2英尺,在包括黑色和白色底漆的区域中。用湿辊在由上下经过2英寸干墙构成的圆环中施加样品。施加总共5个圆环并允许漆干燥最少24小时。用BYK spectro-guide 45/0仪器测量色差。记录的差值(Delta-E)为在黑色底漆上的干燥漆样品相对于仅白色底漆的相同对照物的差值。将8次色差测量值(各自从黑色底漆上的辊平(rollout)中心再向下1英寸)合并成一个平均值。

[0221] SNAP 720胶乳

[0222] 结论:用本发明的聚合物提高的低剪切效率和抗流挂性

[0223] 本发明的聚合物X.2和X.3在乳胶漆中与按照针对对比例C.1、C.2和C.3所述的在无规聚合中制成的聚合物比较。如表6中可见,本发明的聚合物在低剪切效率和抗流挂性方面优于非本发明的对比例。在每种情况下,将聚合物以三种不同含量添加到基于SNAP 720的40%VS漆中。如通过ICI粘度读数证实,本发明和对比聚合物提供相当的高剪切粘度,但是,与含有对比例的漆相比,含有本发明的聚合物的漆表现出改进的低和中剪切粘度。这种低剪切影响的优点在由本发明的聚合物提供的改进的抗流挂性中显现。抗流挂性对生产商

和消费者至关重要,因为在倾斜或垂直表面上的涂层在最初施加时倾向于流挂。当乳胶漆的抗流挂性不足时,配方师必须加入旨在提高低剪切粘度的附加增稠剂。这种附加增稠剂提高配制剂的成本并通常导致物理性质,如抗粘连性、防沾污性、耐擦洗性等下降。

[0224] SG-10AF胶乳

[0225] 结论:用本发明的聚合物改进的遮盖力

[0226] 本发明的聚合物X.2和X.3在乳胶漆中与按照针对对比例C.1、C.2和C.3所述的在无规聚合中制成的聚合物比较。在表8中可见,本发明的聚合物在施加时的遮盖力方面优于非本发明的对比例。在每种情况下,将聚合物以三种不同含量添加到基于Rhoplex SG-10AF的40%VS漆中。在黑色底漆表面上用辊施加器将并入白色颜料漆中的样品施加到干墙上。本发明的实施例与对比例相比具有改进的遮盖并且为了量化这种改进,测量色差(参见辊平(rollout)和色差测量程序的方法)。对于本发明的实施例,在上漆的黑色底漆表面与未上漆的白色底漆表面之间的色差明显较低。乳胶漆的主要限制是难以在最低涂布次数中实现足够遮盖。本发明的实施例的高遮盖力减少消费者需要的涂布次数。漆中的较高二氧化钛浓度甚至使得这些本发明的实施例可在一次涂布中遮盖。