

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510109475.5

[51] Int. Cl.

C08G 59/20 (2006.01)

C08G 59/14 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 5/521 (2006.01)

B01F 17/00 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

[43] 公开日 2006年4月26日

[11] 公开号 CN 1763120A

[51] Int. Cl. (续)

C09D 17/00 (2006.01)

[22] 申请日 2005.10.20

[21] 申请号 200510109475.5

[30] 优先权

[32] 2004.10.20 [33] DE [31] 102004050955.7

[71] 申请人 比克化学股份有限公司

地址 德国韦瑟尔

[72] 发明人 卡汉兹·哈班尼斯特 乌多·克拉佩
约尔格·伯默

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司
代理人 丁香兰

权利要求书 3 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

烷氧基化的环氧化物 - 胺加合物及其用途

[57] 摘要

本发明涉及数均分子量超过 500g/mol 的烷氧基化的环氧化物 - 胺加合物, 该加合物通过使 A) 具有至少 8 个碳原子的单环氧化物和/或多环氧化物与 B) 伯胺和/或仲胺和/或伯烷醇胺和/或仲烷醇胺和/或仲烷基烷醇胺进行反应, 从而形成具有一个或多个仲 OH 基的加合物, 然后用 C) 环氧烷, 对该加合物进行烷氧基化而制得。本发明还涉及烷氧基化的环氧化物 - 胺加合物的制备方法, 及其作为有机和无机颜料和填料的润湿剂和分散剂的用途。本发明还涉及涂布有烷氧基化的环氧化物 - 胺加合物的粉末状或纤维状固体。

1. 一种烷氧基化的环氧化物-胺加合物, 该烷氧基化的环氧化物-胺加合物的数均分子量大于 500 g/mol, 所述烷氧基化的环氧化物-胺加合物
5 通过使
- A) 具有至少 8 个碳原子的单环氧化物和/或多环氧化物与
 - B) 伯胺和/或仲胺和/或伯烷醇胺和/或仲烷醇胺和/或仲烷基烷醇胺进行反应, 从而形成具有一个或多个仲 OH 基的加合物, 然后用
 - C) 环氧烷
- 10 对该加合物进行烷氧基化而制得。
2. 如权利要求 1 所述的环氧化物-胺加合物, 其特征在于, 使用芳香族单环氧化物和/或芳香族多环氧化物作为组分 A)。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的环氧化物-胺加合物, 其特征在于, 使由烷氧基化作用产生的 OH 基与羟基羧酸和/或环内酯进行反应, 以得到(聚)
15 酯基。
4. 如权利要求 1~3 任一项所述的环氧化物-胺加合物, 其特征在于, 对烷氧基化作用或聚酯化作用中所形成的 OH 基进行酯化或醚化。
5. 如权利要求 1~3 任一项所述的环氧化物-胺加合物, 其特征在于, 使烷氧基化作用或聚酯化作用中所形成的 OH 基与单异氰酸酯和/或聚异
20 氰酸酯或与包含至少一个游离异氰酸酯基团的聚异氰酸酯加合物进行反应, 以形成氨基甲酸酯基。
6. 如权利要求 1~5 任一项所述的环氧化物-胺加合物, 其特征在于, 所述加合物进一步与磷酸或多磷酸和/或酸性磷酸酯和/或羧酸进行反应以形成盐。
- 25 7. 如权利要求 1~3 任一项所述的环氧化物-胺加合物, 其特征在于, 使烷氧基化作用或聚酯化作用中所形成的 OH 基进行反应, 以形成酸性磷酸酯基团。
8. 如权利要求 1~5 任一项所述的环氧化物-胺加合物, 其特征在于, 通过烷基化作用或氧化作用进一步对存在于所述加合物中的一个或多个

氨基进行反应，以形成季铵盐或 N-氧化物。

9. 一种烷氧基化的环氧化物-胺加合物的制备方法，其特征在于：使
- A) 具有至少 8 个碳原子的单环氧化物和/或多环氧化物与
- B) 伯胺和/或仲胺和/或伯烷醇胺和/或仲烷醇胺和/或仲烷基烷醇胺
- 5 进行反应，从而形成具有一个或多个仲 OH 基的加合物，在随后的步骤中使所得加合物进一步与
- C) 环氧烷反应，从而得到数均分子量大于 500 g/mol 的碱性聚环氧烷。
10. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，使用芳香族单环氧化物和/或芳香族多环氧化物作为组分 A)。
11. 如权利要求 9 或 10 所述的方法，其特征在于，使由烷氧基化作用产生的 OH 基与羟基羧酸和/或环内酯进行反应，以得到聚酯基。
12. 如权利要求 9~11 任一项所述的方法，其特征在于，对烷氧基化作用或聚酯化作用中所形成的 OH 基进行酯化或醚化。
13. 如权利要求 9~11 任一项所述的方法，其特征在于，使烷氧基化作用或聚酯化作用中所形成的 OH 基与单异氰酸酯和/或聚异氰酸酯或与包含至少一个游离异氰酸酯基团的聚异氰酸酯加合物进行反应，以形成氨基甲酸酯基。
14. 如权利要求 9~11 任一项所述的方法，其特征在于，使烷氧基化作用或聚酯化作用中所形成的 OH 基进行反应，以形成酸性磷酸酯基团。
15. 如权利要求 9~13 任一项所述的方法，其特征在于，使存在于所述加合物中的一个或多个氨基进一步与磷酸或多磷酸和/或酸性磷酸酯和/或羧酸进行反应以形成盐。
16. 如权利要求 9~13 任一项所述的方法，其特征在于，通过烷基化作用或氧化作用进一步对存在于所述加合物中的一个或多个氨基进行反应，以形成季铵盐或 N-氧化物。
17. 权利要求 1~8 任一项所述的环氧化物-胺加合物作为有机和无机颜料和填料的润湿剂和分散剂的用途。

18. 涂布有权利要求 1~8 任一项所述的环氧化物-胺加合物的粉末状或纤维状固体。

烷氧基化的环氧化物-胺加合物及其用途

5 技术领域

本发明涉及一种基于环氧化物-胺加合物(epoxide-amine adduct)的新的胺化聚环氧烷，还涉及这些胺化聚环氧烷的反应产物。本发明还涉及胺化聚环氧烷在有机和水性体系中用作有机和无机颜料和填料的润湿剂和分散剂的用途，并且涉及试图加入到液体体系中并用该分散剂进行覆盖的粉末状或纤维状固体。上述胺化聚环氧烷尤其适用于制备水性或溶剂类颜料浓缩物(颜料糊膏)，并且还适用于稳定粘合剂、涂布材料、塑料和塑料混合物中的微粒固体。这些产物降低了该体系的粘度、改善了流动性和存储稳定性，并增大了色强度。

15 背景技术

将固体引入液体介质的能力必须以高机械力为条件。因为需要对微粒固体进行反絮凝，通常使用分散剂以降低这些分散力并使输入到体系中的总能量最小化，因此也使得分散时间最小化。这些分散剂通常是阴离子、阳离子或中性结构的表面活性物质。它们可以少量使用，可以直接施加到固体上或者添加到分散介质中。还已知将聚集固体完全反絮凝成初级颗粒后，分散操作后会出现再次聚集的情况，从而使得部分或全部的分散努力化为乌有。分散不足的后果或再次聚集的结果会产生诸如液体体系中粘度增大、油漆和涂料中发生光泽浓淡偏离和损失以及塑料中的机械强度降低等所不期望的效果。

25 目前，使用多种不同的物质作为颜料和填料的分散剂。在 EP 0318999 A2 (第 2 页，第 24~26 行)中可以发现对现有专利文献的综述。除了诸如卵磷脂、脂肪酸和它们的盐、以及乙氧基化烷基酚等非常简单的低分子量化合物以外，例如具有复杂结构的化合物也可以用作分散剂。

在用作润湿剂和分散剂的那些化合物中，也可以是环氧化物与含胺

化合物的反应产物。美国专利 5,128,393 和美国专利 4,710,561 描述了单环氧化物与氨基咪唑啉的反应产物。DE 69002806 T2 (US 5,128,393 A) 描述了具有保持在咪唑啉部分的胺的单环氧化物或多环氧化物的反应产物作为分散剂的用途。

5 长期以来已知(聚)环氧化物可以作为粘合剂的构成成分。该体系通常与作为固化剂组分的胺相接触并被固化。在最近与该课题或相关课题有关的出版物中, 描述了用作环氧树脂固化剂的特定的胺或胺-环氧化物加合物。

例如, DE 19858920 A1 (US 6,506,821 B1)中披露了可自分散的固化性环氧树脂, 其是由芳香族多环氧化物与聚氧亚烷基胺以 1:0.1~1:0.28 的当量比(环氧化物当量: 胺当量)进行反应而得到的。由于该化合物中的环氧化物基团的含量相当大, 一方面所制得的颜料浓缩物缺少足够的存储稳定性, 另一方面与不同的粘合剂没有广泛的相容性, 因此它们不适合于用作润湿剂和分散剂。在 US-A-3,945,964 和 US-A-4,485,229 中也描述了作为水性乳化剂的类似产物。此外, US-A-4,051,195 和 EP-A-0245559 描述了基于环氧化物和聚氧亚烷基胺的交联剂, 此外该交联剂还在迈克尔(Michael)反应中与丙烯酸酯反应。由于这些产物也可以用作交联剂组分, 在这些实例中可交联基团的密度也很高, 因此致使产物不能用作分散剂。该限制对 WO 96/20971 中的产物同样有效, 该专利描述了环氧树脂与胺-环氧化物加合物的反应产物(作为自乳化固化性环氧树脂)。上述的胺-环氧化物加合物是多环氧化物与低于化学计量的聚氧亚烷基二胺的反应产物。

EP 747413 A2 描述了脂肪族多元醇与每个环上至少具有两个环氧基团的环氧化物的反应产物(作为乳化剂)。因此, 这些化合物并未携带任何可形成盐的氮原子, 并因此表现出了对颜料和填料的低亲和力。

所有上述分散剂的共性是它们均仅针对很窄的使用领域而开发, 因此, 它们的应用很有限, 尤其是在涉及极性上急剧变化的体系中的普通应用方面。

在已知用作通用染色糊膏的糊膏(即主要在用于染色(着色)的水性、

含助溶剂或含溶剂的涂料体系的建筑油漆工业中所使用的颜料糊膏)中,乙氧基化烷基酚和/或它们的磷酸酯长期以来一直用作润湿剂和分散剂。与上述用作分散剂的环氧化物加合物相比,由于这些物质在所使用的粘合剂中具有广泛的相容性,因此是值得关注的。然而,因为毒理学的原因,这些物质受到了批评,并且在某些国家,其使用早已受到严格的限制。

作为对乙氧基化烷基酚的替代,用乙氧基化脂肪醇和/或它们的磷酸酯来制备染色糊膏。大多数情况下通过乙氧基化脂肪醇并不能获得乙氧基化烷基酚在颜料的稳定性方面的有利特性。此外,使泡沫稳定化的倾向是许多乙氧基化脂肪醇的不利的副作用。除了所述的乙氧基化脂肪醇和它们的衍生物以外,还可以使用嵌段共聚磷酸酯及其盐(DE-A-10029648/US 2002011183 A1)和含有氧化苯乙烯的聚环氧烷(DE-A-19940797/EP 0001078946 A1)作为分散剂。

可以认为基于烷氧基化的乙二胺的化合物在碱性聚环氧烷领域中是现有技术。该类物质例如可从BSAF AG以商品名Tetronic或Quadrol(例如Tetronic RED 9040)和从Clariant GmbH以商品名Genapol(例如Genapol ED 3060或PN 30)商购得到。

同样,作为乳化剂或润湿剂和分散剂可商购获得的是聚环氧烷/双酚A聚合物,例如来自Union Carbide Corporation的聚环氧乙烷/双酚A聚合物产品Carbowax M20。尽管这些产品不含氮原子。

WO 02/16471描述了嵌段共聚分散剂,该分散剂通常是通过使芳香族原料醇与环氧乙烷进行反应,然后通常与环氧丙烷进行反应而得到。该文献还描述了胺(例如N-苯基-1-萘胺)与环氧丙烷的反应产物。此外,在第1页的第3节给出了与本主题有关的其它可得专利文献的列表。在所述专利或所述专利中所提及的参考文献中,不存在与胺和高分子量环氧化物的反应产物中的仲羟基的烷氧基化作用有关的参考内容。来自WO 02/16471的物质也表现出了对颜料表面的弱亲和力,因此可以说用于制备颜料浓缩物的适用性很有限。

发明内容

因此，本发明的一个目的是消除已知分散剂的上述缺陷，即，开发分散添加剂，该添加剂在能够有效地为颜料或填料提供稳定性的同时，将油漆、糊膏或塑料配方的漆浆粘度降低到允许与高度填充一起进行处理的程度。同时，尤其是在颜料糊膏和填料糊膏的情况下，必须确保广泛的相容性，以便可以将这些糊膏用在多种不同的粘合剂和涂料材料中。另一个需求是所使用的创新性分散添加剂允许糊膏、或使用这些糊膏制得的粘合剂彼此可以无絮凝地混溶。

已惊奇地发现，下述胺化聚环氧烷和/或它们进一步的反应产物可以满足上述需求。

这些胺化聚环氧烷是数均分子量超过 500 g/mol 的烷氧基化的环氧化物-胺加合物，并且可以通过下述反应制备：

- A) 使具有至少 8 个碳原子的单环氧化物和/或多环氧化物与
- B) 伯胺和/或仲胺和/或伯烷醇胺和/或仲烷醇胺和/或仲烷基烷醇胺
- 15 进行反应，从而形成具有一个或多个仲 OH 基的加合物，然后用
- C) 环氧烷

对该加合物进行烷氧基化。

优选组分 A 和 B 以每个环氧基团使用一个活性氨基的比例进行相互反应。也可以偏离这个比例，但是不会带来任何特别的优点。组分 C 的使用量是该组分分子量的函数，也是烷氧基化的环氧化物-胺加合物的目标分子量的函数。

由组分 A、B 和 C 得到的环氧化物-胺加合物是高价值的润湿剂和分散剂。它们可以这样使用，即以通过两步反应所得到的形式来使用，并可实现上述的技术目的。然而，在某些情况下，为了在个别情况下针对特定需求使它们的性能更加适应，尤其是为了提高它们与颜料、涂布材料和塑料的相容性，希望进一步对它们进行改性。这种改性将在下文描述，并可通过与环氧化物-胺加合物中的羟基和/或氨基进行反应来完成。在改性的过程中，它们可部分反应或完全反应。

在需要时下面的改性反应可以彼此结合，以制备复合改性产物。如

果连续进行两个或两个以上的改性反应，应小心地确保在进行单个反应步骤时，在分子中应为一个或多个后续反应保留足够数量的反应基团。

借助于组分 A、B 和 C 的反应以及对随后所得环氧化物-胺加合物的改性反应，可以制备大量不同的润湿剂和分散剂。它们可单独使用或与彼此结合使用，例如，可以为不同环氧化物-胺加合物的混合物。

所述改性是本发明优选的实施方式，并可通过如下方法实现：

- a) 使烷氧基化作用产生的羟基官能团与羟基羧酸和/或环内酯进行反应，以形成(聚)酯，
- b) 对烷氧基化作用产生的羟基官能团进行酯化或醚化，
- 10 c) 使烷氧基化作用产生的羟基官能团与 (聚)异氰酸酯或至少具有一个游离异氰酸酯基团的聚异氰酸酯加合物进行反应，以形成氨基甲酸酯，
- d) 与磷酸或多磷酸和/或酸性磷酸酯和/或羧酸进行反应，以形成各自的有机盐，
- 15 e) 使烷氧基化作用产生的羟基官能团发生反应，以得到酸性磷酸酯，
- f) 对氨基进行烷基化或氧化，以形成季铵盐或 N-氧化物。

A 中所述的环氧化合物可以为单环氧化合物，例如氧化苯乙烯、具有至少 8 个碳原子的烷基缩水甘油醚(例如，C10-C16 烷基缩水甘油醚)和具有至少 8 个碳原子的烷基-环氧烷基酯(例如，2,3-环氧丙基新癸酸酯)，或具有至少 8 个碳原子的聚环氧化合物，并且可以单独使用或作为混合物使用。优选含芳基的环氧化合物，这是由于使用这些环氧化物制得的创新性的胺化聚环氧烷具有优异的润湿性能和分散性能。特别优选为每分子平均具有 1.5~5 个环氧官能团的含芳基的多环氧化物，并且其中特别优选每分子平均具有 2 个环氧官能团的环氧化物，这是因为由它们制得的胺化聚环氧烷显示出了优异的润湿性能和分散性能。这些含芳基的多环氧化物的实例为多官能团酚的聚缩水甘油醚。多官能团酚是指 WO 96/20971(第 16 页第 15 行~第 17 页第 18 行)中所描述的化合物。这些酚中优选的是二酚，包括聚环二酚。

含芳基的多环氧化物的典型实例为二苯酚丙烷(双酚 A)与表氯醇的反应产物及它们的高级同系物,它们例如分别由 DOW Chemical Company 或 Resolution Performance Products 以商品名 D.E.R (例如, 为 D.E.R 331) 或 Epikote (例如, 为 Epikote 828 或 1001)提供。

5 合适的环氧化物的其它实例参见 WO 01/05900 中第 8 页和第 9 页。

本发明的产物的进一步优选的实施方式是与基于酚醛清漆(novolaks)的反应物的反应, 例如就像 DE-A-3623297 中所述的那样。

在多官能团环氧化物的情况下, 除了本发明的胺加成反应外, 在环氧基团上也可进行既不影响胺加成反应也不影响随后的烷氧化作用的
10 其它反应。因此, 在多官能团环氧化物的情况下, 例如, 在本发明的一个胺的加成反应之前或之后, 一些环氧基团可与羧酸反应, 以形成 β -羟基酯。

关于 B 中所提及的伯胺和/或仲胺, 脂族仲胺是特别适合的, 这是因为当采用这些胺制备环氧化物-胺加合物时, 可以特别良好地控制反应状
15 态。上述仲胺的实例是二烷基胺、烷基环烷基胺、二环烷基胺和环脂族胺, 例如吡咯烷、哌啶和吗啉。

烷基胺和二烷基胺中特别优选的代表例是烷基和/或环烷基链中的碳原子数为 3~28 的胺, 例如, 诸如丙胺、二丙胺、丁胺、二丁胺、乙
20 基己胺、二乙基己胺及其高级同系物、甲基环己基胺及其高级同系物、环戊胺、环己胺、二环戊胺、二环己胺, 若采用这些化合物, 则由于所用胺的沸点较高, 所以反应特别容易完成。

进一步的优选的实例是基于伯和/或仲烷醇胺和/或烷基烷醇胺, 例如乙醇胺、二乙醇胺或乙基乙醇胺的产物。其中, 基于烷基烷醇胺的产物是特别优选的, 这是因为当制备环氧化物-胺加合物时, 可以特别良好地
25 控制反应状态。

为了上述反应的目的而使用伯胺, 由于反应原料可能会发生交联而受到限制。因此, 当使用聚环氧化合物时, 在许多情况下不能使用等摩尔量的伯胺, 否则反应溶液将会发生交联。在这种情况下, 为了防止发生所不希望
的交联反应, 例如可以使用伯胺和仲胺的混合物。

除了羟基官能团外，用于制备本发明的产物所用的胺还可带有在随后的烷氧基化作用中表现为惰性的其它官能团，所述其它官能团例如 3-乙氧基丙胺、双(2-甲氧基乙胺)等烷氧基官能团和/或例如甲基苄胺等芳香族分子取代基。在所使用的这些具有在随后的烷氧基化作用中表现为惰性的官能团的胺中，优选的实例是进一步具有叔氨基的伯胺和仲胺，例如二甲基氨基丙胺。

在所使用的进一步具有官能团的胺中，进一步优选的是具有伯氨基或仲氨基和含氮杂环的胺，例如氨基丙基咪唑和 2-吡咯烷基乙基胺。

环氧官能团与氨基形成 β -羟基氨基官能团的反应可以通过本领域技术人员熟知的方法在溶剂中进行，但优选在本体中(无溶剂)进行。环氧基团与胺之间的反应温度取决于加合物的反应性。许多环氧化物甚至是在室温下与胺反应，而对于低反应性的反应物，最高为 160°C 的反应温度是必需的。对于本发明的环氧化物与本发明的胺进行反应，特别适合的反应温度为 80~140°C，这是因为在该温度时可以迅速反应，而没有破坏性的副反应。在合适时，为了加快环氧化物与胺的反应，可以加入本领域技术人员熟知的催化剂。反应进程可用例如高效液相色谱 (HPLC) 进行分析监控。

以本领域技术人员熟知的方式对由(聚)环氧化物和胺形成的加成产物进行烷氧基化。烷氧基化作用不但在加成反应期间所形成的 β -羟基官能团上，而且在存在于(烷基)-烷醇胺中的任何羟基官能团上，和/或在伯胺与环氧化物的加成反应中所形成的仲胺上伴随有聚烷氧基链的形成。烷氧基化反应可以用，例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧癸烷和/或氧化苯乙烯来进行。

在上述产物中，特别优选的是以各种环氧烷的嵌段状排列相区别的实例，因此，已经聚合出了例如首先带有聚环氧乙烷嵌段，然后，再在其上带有环氧丙烷嵌段的这些产物。碱性烷氧基化物的进一步优选的实例是在 0~40°C 间为液体的产物。

d)中所概述的胺化聚环氧烷的盐的形成，可以在本体中(无溶剂)或在合适的溶剂或载体介质中进行。使用溶剂的关键是产物有机盐的粘度。

因此当使用多磷酸作为酸性组分时，即使盐的形成水平很低，粘度也会急剧地增大，在大多数情况下，必须使用溶剂或载体介质。本文中，盐化度应理解为是所使用的酸的酸当量与胺化聚环氧烷的胺当量的比，优选使用 0.05~2.5 之间的值，特别优选使用 0.2~1 之间的值，这是因为后面提及的产物拥有用于不同粘合剂和固体的最广泛的应用。取决于待分散的固体，可以使用具有更高或更低盐化度的产物。因此，例如，当分散酸性炭黑级别的物质时，可以使用具有优良分散性能的盐化产物，该产物带有高度过量的碱性基团，因此，在其中胺化聚环氧烷并没有被相应的有机酸完全盐化。对于并非完全盐化形式的产物，对于特定应用，例如，当使用本身为碱性的固体用于分散时，使用基于胺当量、带有过量酸(盐化度>1)的产物完全是显而易见的。

胺化聚环氧烷的盐的优选实例是与多磷酸和/或酸性磷酸酯形成的盐，这是因为这些产物在对于不同的颜料和粘合剂具有特别广泛的相容性方面是值得关注的。与羧酸形成的盐的优选实例是胺化聚环氧烷与不饱和脂肪酸以及与柠檬酸形成的盐，这是因为这些产物作为润湿剂和分散剂拥有优异的性能。

在烷基化作用和聚酯化作用期间所形成的羟基，如下所述，可以用本领域技术人员熟知的方式如 e)中所述转化成酸性磷酸酯基团。

通过 Houben-Weyl 的“Methoden der organischen Chemie”，卷 XII/2，第 4 版，P. 143 ff 中的实例来描述酸式磷酸酯的合成。取决于所使用的磷酸化试剂(例如， P_2O_5 、 PCl_5 、多磷酸(PPS))的性质，并按照所使用的磷酸化试剂相对于磷酸化组分(R^1OH)的化学计量，形成了单酯或二酯或两种物质的混合物。在相对较新的磷酸化方法的帮助下，可以在很宽的限度内控制磷酸单酯和二酯的量(EP 0675076、EP 01207135)。也可以使用在磷酸化反应中被磷酸化的不同组分的混合物。本领域技术人员应当知道，当使用具有相对较高缩合度的多磷酸时，不仅可以形成磷酸酯，而且可以以不同的比例形成多磷酸酯。

当对本发明的胺化聚环氧烷进行磷酸化时，特殊的困难是氨基的存在。例如，用多磷酸对羟基进行磷酸化只有在例如氨基预先被盐化时才

能容易地进行。在酸性磷酸化试剂的情况下，过量使用该酸性磷酸化试剂可有利地发生该盐化作用。在某些情况下，只有相当过量才能得到令人满意的反应速率。

b)中所述的胺化聚环氧烷的创新性酸性磷酸酯例如适用于以本体(无溶剂)或中和形式、以特定方式来分散无机颜料，所述无机颜料例如二氧化钛或氧化铁，这是因为使用这些产物可得到特别高的颜料填充度。

在烷氧基化作用期间形成的羟基可如 b)所述被酯化或醚化。以本领域技术人员熟知的方法进行酯化作用或醚化作用，限制条件是在许多情况下，例如，在羟基的酯化作用或醚化作用以令人满意的反应速率进行之前，氨基必须首先被盐化。在特定情况下，本发明的被酯化或醚化的胺化聚环氧烷优于未被酯化或被醚化的胺化聚环氧烷，这是因为游离羟基与特定的粘合剂发生了所不希望的反应，降低了体系的存储稳定性。

被酯化的胺化聚环氧烷的优选实例是改性物，该改性物带有可聚合单元，所述单元诸如在例如与丙烯酸或甲基丙烯酸进行酯化作用所形成的单元或在与(甲基)丙烯酸烷基酯的酯交换作用中形成的单元。该酯化作用可通过酶促催化酯化作用，在特别温和的反应条件下进行，因此特别优选。被酯化的胺化聚环氧烷的进一步优选的实例是可在固化过程中加入到特定的涂布体系中的改性物。可以加入到醇酸油漆中的这种改性物例如可在与(聚)不饱和(共轭)羧酸，例如油酸、亚油酸和亚麻酸的酯化反应过程中产生。

在烷氧基化作用过程中形成的羟基的改性作用的进一步的变体是与羟基羧酸和/或环内酯反应以形成(聚)酯。该反应以本领域技术人员熟知的方式进行。作为同时存在氨基的结果，与没有氨基官能团的产物相比，在许多情况下反应速率显著降低，该降低仅仅可以通过增大催化剂的用量来部分地进行补偿。胺化聚环氧烷的上述(聚)酯的优选实例是基于以环内酯例如 ϵ -己内酯和/或 δ -戊内酯作为反应物的产物。在该反应中，保留了端 OH 基。该类型的产物因在多数涂布体系中具有广泛的相容性而值得关注。

根据 c)，在烷氧基化作用或聚酯化作用中形成的羟基也可与异氰酸

酯反应生成氨基甲酸酯。氨基甲酸酯的形成以本领域技术人员熟知的方式进行。在大多数情况下，由于具有叔氨基官能团，因此没有必要进行催化。因此在酯化作用或醚化作用的情况下，如果羟基对涂布体系具有破坏性，则将羟基转化为氨基甲酸酯基是合适的。而且，氨基甲酸酯的形成通常对润湿剂和分散剂的消泡作用具有有益效果。抑制形成泡沫的倾向是该润湿剂和分散剂的有价值的附加功能，尤其是在含水配方中进行分散的情况中。

如 f)所示，也可使用胺化聚环氧烷的季铵化形式。季铵化反应可以本领域技术人员所熟知的方式，例如用烷基卤化物或芳烷基卤化物、用卤代羧酸酯或用环氧化物进行。例如，当氨基破坏了向其中加入颜料浓缩物的粘合剂体系时，这种类型的实例是优选的。季铵化的胺化聚环氧烷的特别优选的实例是多环氧化物与伯胺和仲胺的烷氧基化反应的产物，该伯胺和仲胺还带有随后被季铵化的另外的叔氨基，例如二甲基氨基丙胺。

本发明的分散剂的使用可以与现有技术中已知分散剂的使用相一致。分散剂可单独使用或与粘合剂一起使用。当用在聚烯烃中时是有利的，例如与分散剂一起使用相应的低分子量聚烯烃作为载体材料。

本发明的产物作为润湿剂和分散剂可用于已知称为彩色光阻剂(液晶彩色屏幕的构成成分)的生产领域的颜料的制备、可用于阳极和优选的阴极电极沉积涂层领域中的颜料的制备，还可用于喷墨油墨中，上述三种应用代表了三种特别优选的应用领域。

除了将本发明的反应产物用作分散剂和分散作用稳定剂之外，本发明还提供了具有本发明的产物的粉末状或纤维状固体的涂料。这种涂料在有机和无机固体上的涂布可以用已知方式，例如 EP-A-0270126 中所描述的方式进行。溶剂或乳化液介质可以除去或保留在混合物中，形成糊膏。这些糊膏是标准的市售产品，并且可以进一步包含粘合剂组分和额外的助剂和添加剂。颜料尤其是颜料的表面可以通过在颜料合成期间或合成之后，或在颜料精制期间或精制之后，通过例如向颜料悬浮液中加入本发明的产物来进行涂布。

经如此预处理的颜料在更容易加入粘合剂方面是显著的，并且相对于未处理的颜料，改善了粘度、絮凝作用和光泽性能。

像上述的用于粉末状和纤维状固体涂布材料的应用一样，本发明的分散剂也可在合成树脂中用作减粘剂和配伍剂。该合成树脂的实例是那些由具有高含量的填料和纤维的不饱和聚酯树脂构成的已知作为片状成型料(SMC)和预制整体模塑料(BMC)的树脂。为了得到高硬度、良好的表面性质和阻燃特性(例如，在诸如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等填料的情况下)，需要向这些体系中填充高含量的填料和纤维，从而导致 SMC 和 BMC 共混物粘度的急剧升高，并导致与纤维的润湿有关的问题。与 SMC 和 BMC 合成树脂共混物有关的另外的问题是为了降低加工操作期间的收缩，通常向配方中加入聚苯乙烯(PS)。PS 与所使用的不饱和聚酯树脂不相容，并且组分发生分离。通过使用本发明的产物，可急剧降低树脂/填料混合物的粘度，从而允许高度填充，这有利于机械特性、表面性质、和使用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 时的阻燃效果。当使用填充有 PS 的 SMC 或 BMC 共混物时，由于本发明的添加剂的良好分散性能，它可以为 PS 和不饱和聚酯树脂之间带来相容性，从而提高了该共混物的存储稳定性和加工可靠性。

基于待分散的固体，本发明的分散剂的用量优选为 0.5~100 重量%。然而，为了分散特定的固体，需要使用实质上更高的分散剂量是完全可能的。

分散剂的量基本上取决于欲覆盖待分散固体的表面的类型和尺寸。例如，可以说炭黑与 TiO_2 相比需要更高的分散剂量。颜料或填料的实例可参见 EP-A-0270126。另外的实例尤其在有机颜料领域内是最近开发的，例如二酮吡咯基吡咯(diketopyrrolopyrrole)类，以及基于纯铁或基于混合氧化物的磁性颜料。此外，也可以分散诸如碳酸钙和氧化钙等无机填料、以及诸如氢氧化铝和氢氧化镁等阻燃剂。例如，诸如硅石等消光剂也可以被分散并稳定化。本发明的分散剂的另一个特别合适的应用领域是用于分散例如由 SiO_2 、 Al_2O_3 或 ZnO 制成的纳米颗粒，这是因为在该应用中，本发明的分散剂在纳米颗粒分散期间能够按照期望急剧地降低

粘度而受到重视。

具体实施方式

实施例

5 通过下面的实施例进一步解释本发明。除非另有说明，份和百分比均为重量份和重量百分比。在物质的分子量缺少一致性的情况下，所述分子量代表数均平均值。在胺与(聚)环氧化物进行反应的情况下，这样选择反应的化学计量以使得每个环氧基团使用 1 个活性氨基(例如，在二甲氨基丙胺的情况下，仅为伯氨基团)。在所有情况下，在烷氧基化作用
10 中所使用的烷氧基化试剂的摩尔数与待烷氧基化的总分子数有关。对于不同的烷氧基化试剂选用下面的缩写：

环氧乙烷：EO

环氧丙烷：PO

环氧丁烷：BO

15 环氧癸烷：DO

氧化苯乙烯：SO

第三实施例中的 EO-28; PO-40 分别是指 28 mol 的环氧乙烷和 49 mol 的环氧丙烷与二乙醇胺和 D.E.R.331 的加合物进行反应。

“烷氧基化作用的变体”这一术语定义了是否连续地用不同的烷氧
20 基化试剂进行烷基化作用，以形成嵌段结构，或者将所涉及的试剂作为气体混合供料以形成无序结构，或熟知的无规结构(简称无规)。在嵌段结构的情况下，所列的烷氧基化试剂的顺序表明了从胺-(聚)环氧烷加合物开始的各种嵌段的顺序。因此，例如在实施例 18 中，EO-嵌段-PO 是指
25 首先将 EO 嵌段聚合到二丁基胺与 D.E.R. 331 的加合物上，然后将 PO 嵌段聚合到已完成的 EO 嵌段上。

表1 未改性的胺化聚环氧烷的实施例

实施例序号	所使用的胺	所使用的环氧化物	所使用的烷氧基化试剂	烷氧基化作用的变体
1	二乙醇胺(2,2'-亚氨基二乙醇)	D.E.R. 331 ^{*1}	EO-25	无规
2	二乙醇胺	D.E.R. 331	PO-25	无规
3	二乙醇胺	D.E.R. 331	EO-28; PO-49	无规
4	二乙醇胺	D.E.R. 331	EO-5; PO-65	无规
5	乙基乙醇胺(2-乙基氨基乙醇)	D.E.R. 331	EO-112; PO-85	无规
6	乙基乙醇胺	D.E.R. 331	EO-68; PO-119	无规
7	二正丁基胺	D.E.R. 331	EO-28; PO-49; BO-28	无规
8	二正丁基胺	D.E.R. 331	EO-28; PO-49; SO-1	无规
9	二正丁基胺	D.E.R. 331	EO-49; PO-38	无规
10	二正丁基胺	D.E.R. 331	EO-28; PO-49	无规
11	二正丁基胺	D.E.R. 331	EO-5; PO-65	无规
12	油烯基胺(9-十八烯-1-胺)	D.E.R. 331	EO-54; PO-97	无规
13	苯胺	D.E.R. 331	EO-54; PO-97	无规
14	二甲基氨基丙胺(N,N-二甲基-1,3-丙二胺)	D.E.R. 331	EO-54; PO-97	无规
15	氨基丙基咪唑(1H-咪唑-1-丙胺)	D.E.R. 331	EO-54; PO-97	无规
16	吡咯烷	D.E.R. 331	EO-5; PO-10	无规
17	环己胺	D.E.R. 331	EO-28; PO-49	无规
18	二丁基胺	D.E.N. 431 ^{*2}	EO-49; PO-86	无规
19	乙基乙醇胺	氧化苯乙烯	EO-10; PO-5	无规
20	乙基乙醇胺	Grilonit RV 1418 ^{*3}	EO-10; PO-5	无规
21	二正丁基胺	EPikote 1001 ^{*4}	EO-5; PO-10	无规
22	二正丁基胺	D.E.R. 331	EO-28; PO-49	EO-嵌段-PO
23	二正丁基胺	D.E.R. 331	EO-28; PO-49	PO-嵌段-EO
24	二正丁基胺	D.E.R. 331	EO-49; PO-38	EO-嵌段-PO
25	二正丁基胺	D.E.R. 331	EO-38; PO-49	PO-嵌段-EO

^{*1} D.E.R. 331 是 Dow Deutschland Inc.的市售产品。它是基于双酚 A 5 的低分子量、液体环氧树脂。

^{*2} D.E.N. 431 是 Dow Deutschland Inc.的市售产品。它是液体环氧酚

醛清漆树脂。

*³ Grilomit RV1814 是 Ems Primid 的市售产品。它是 C13/C15-烷基缩水甘油醚。

*⁴ Epikote 1001 是 Shell AG 的市售产品。它是基于双酚 A 的高分子
5 量、固体环氧树脂。

表 2 如下更详细阐述改性胺化聚环氧烷的实施例的总览表

实施例序号	改性反应的起始产物	改性类型
26	实施例 9	用磷酸进行盐化
27	实施例 11	用非极性多磷酸酯进行盐化
28	实施例 18	用极性多磷酸酯进行盐化
29	实施例 5	用柠檬酸进行盐化
30	实施例 10	OH 基的磷酸化
31	实施例 11	用脂肪酸进行酯化
32	实施例 10	用 ϵ -己内酯进行聚酯化
33	实施例 11	用 CH_3I 进行季铵化
34	实施例 14	用苄基氯进行季铵化
35	实施例 11	与异氰酸十八烷酯反应

实施例 26

将 100 份来自实施例 22、胺值(AmN)为 22.8 mg KOH/g 的反应产物
10 用 5.9 份 85%的强磷酸进行盐化,所述强磷酸的测得的酸值(AN)为 973 mg KOH/g。得到了澄清的黄色反应产物。在该实施例中盐化度为 2.5。

实施例 27

将 85 份来自实施例 11、AmN 为 21.9 mg KOH/g 的反应产物用 15.1
15 份磷酸单酯(HO)₂PO(OR¹)(其中 R¹=丁氧基聚(乙二醇-共-丙二醇), M_n: 1000 g/mol, 乙二醇/丙二醇的比为约 1:1, AN 约 98.7 mg KOH/g; 下文称为磷酸酯 A)在 50°C 在剧烈搅拌下进行盐化。得到了澄清、粘稠的褐色产物。在该实施例中盐化度为 0.8。

20 实施例 28

将 75 份来自实施例 18、AmN 为 19.1 mg KOH/g 的反应产物用 16.6 份磷酸酯 A 在 50°C 在剧烈搅拌下进行盐化。得到了澄清、粘稠的褐色产物。在该实施例中盐化度为 0.8。

5 实施例 29

将 150 份来自实施例 5、AmN 为 10.1 mg KOH/g 的反应产物用 0.52 份柠檬酸在 50°C 下进行盐化。得到了澄清的粘稠黄色反应产物。在该实施例中盐化度为 0.3。

10 实施例 30

用 5 分钟将 100 份来自实施例 10 的反应产物与 9.5 份多磷酸在 60°C 在剧烈搅拌下进行混合。在此期间可观察到粘度急剧升高。温度升高到 80°C，并且在 5 小时的过程中，酸值从 88.7 mg KOH/g 的初始值攀升到 100.4 mg KOH/g 的最终值。冷却后反应产物为高粘度的黄色澄清液体。

15

实施例 31

将 150 份来自实施例 11 的环氧化物-胺加合物与 37.4 份妥尔油脂肪酸(所测得的酸值为 193 mg KOH/g)进行混合。在该混合比例下，所使用的妥尔油脂肪酸相对于待酯化的羟基大约过量 2 倍的摩尔量。将该混合物与 1 份作为催化剂的对甲苯磺酸进行混合，并在搅拌下加热到 180°C。用平缓的氮气流从反应混合物中除去反应中的水。在此反应条件下约 3.5 小时后，将反应温度升高到 200°C。继续反应 7.5 小时后，反应溶液的胺值降至 27.1 mg KOH/g 的水平。因此，所有羟基中约超过 50% 被妥尔油脂肪酸所酯化。得到黄褐色的澄清产物。

25

实施例 32

将 150 份来自实施例 10、羟基值(OHN)为 31.7 mg KOH/g 的反应产物与 96.7 份 ϵ -己内酯和 200 ppm 的二丁基锡二月桂酸酯(DBTL)进行混合。在 N₂ 气氛下将组分搅拌加热到 160°C。在 6 小时和 12 小时的反应时

间后，在每种情况下再加入 100 ppm 的 DBTL。在约 15 小时的总反应时间内，反应溶液中的固体含量升至 > 98%。冷却后，聚酯呈褐色、部分结晶的反应产物形式，可在进一步使用前，将其在合适溶剂中进行稀释。

5 实施例 33

将 100 份来自实施例 9、AmN 为 21.9 mg KOH/g 的反应产物与 5 份碘甲烷(基于待烷基化的 N 原子为 90 mol%)进行混合，将混合物在 30°C 下于 N₂ 气氛中搅拌 12 小时。在此期间，AmN 降至 2.2 的水平，几乎与理论值相当。而且，反应溶液的粘度显著增大。得到粘稠的黄色反应产物。
10 物。

实施例 34

将 150 份来自实施例 14、胺值为 10.1 mg KOH/g 的反应产物与 3.08 份苄基氯进行混合。选择来自实施例 14 的反应产物与苄基氯之间的摩尔比，以使得约 90% 的二甲基氨基烷基被烷基化。在 120°C 于 N₂ 气氛中反
15 应 3 小时后，胺值降至 11.2 mg KOH/g 的水平，大致与理论值相当。在初步的实验中显示，在这些反应条件下和使用该烷基化试剂时，几乎所有的二甲基氨基烷基均被烷基化。得到澄清的黄橙色粘稠反应产物。

20 实施例 35

将 175 份来自实施例 11、OHN 为 24.1 mg KOH/g 的反应产物与 21.4 份异氰酸十八烷酯进行混合，并将混合物在 N₂ 气氛下加热到 80°C。这相当于相对于胺化聚环氧烷的 OH 基，缺少 0.857 摩尔的异氰酸酯基。在即将反应前测量异氰酸酯的含量。在约 3 小时的反应时间后，异氰酸酯基
25 的含量降至 < 0.01%，因此反应进行到了终点。得到白色、部分结晶的反应产物。

应用例

为了测试本发明的分散剂的活性，用各种改性的或未改性的胺化聚

环氧烷制得颜料糊膏。与此同时，用商购得到的、非创新性的胺化聚环氧烷制得颜料糊膏，因为这些产物与本发明的物质在化学上最相似，并可商购得到，因此代表了胺化聚环氧烷领域的现状。制备水基颜料糊膏，还制备了用于溶剂基粘合剂体系中的溶剂负载（solvent-borne）的颜料糊膏。

通过将如此得到的颜料糊膏加入到粘合剂体系中来研究它们的性能。随后施加并固化所得到的有色涂布材料，然后在刮样(drawdowns)上进行色强度的测量。此外，在颜料糊膏上进行粘度的测量。

10 表 3 水基颜料糊膏(色浆)的配方:

	Bayferrox 130 M ^{*1}	Heliogenblau L 7101 F ^{*2}
水	32.4	56.9
N & D 添加剂	6.0	12.0
Byk 024 ^{*3}	1.0	1.0
Ebotec BT 20 ^{*4}	0.1	0.1
颜料	60.0	30.0
Byk 420 ^{*5}	0.5	-
	100.0	100.0

^{*1} Bayferrox 130 M 是得自 Bayer AG 的无机红色颜料

^{*2} Heliogenblau L 7101F M 是得自 BASF AG 的有机蓝色颜料

^{*3} Byk 024 是得自 BYK Chemie GmbH 的含硅酮消泡剂

^{*4} Ebotec BT 20 是得自 Bode Chhemie Hamburg 的防腐剂

15 ^{*5} Byk 420 是得自 BYK Chemie GmbH 的流变添加剂

将 100 份的玻璃珠(直径 1 mm)加入到 100 份上述混合物中，并将所得混合物在 40°C 在得自 Getzmann 的垂直珠磨机(Dispermat CV)中用直径为 40 mm 的聚丙烯盘分散 40 分钟，在 Bayferrox 130 M 的情况下圆周速度为 18 m/s，在 Heliogenblau 7101F 的情况下圆周速度为 23 m/s。此外，在类似条件(圆周速度 18 m/s，分散时间 30 分钟)下，使用标准市售润湿剂和分散剂制得白色糊膏。

表 4 白色糊膏的配方

水	24.9
Disperbyk 190 ^{*2}	3.5
Byk 024	1.0
Ebotec BT 20	0.1
Kronos 2160 ^{*1}	70.0
Byk 420	0.5
	100.0

^{*1} Kronos 2160 是得自 Kronos Inc.的二氧化钛颜料

^{*2} Disperbyk 190 是得自 BYK-Chemie 的润湿剂和分散剂

- 5 为了测试分散性能，将色浆和白色糊膏在具有标准市售透明清漆的 Skandex 混合器中混合 5 分钟，得到下面的配方：

表 5 白色共混物的配方

组分比例	Bayferrox 130 M	Heliogenblau L 7101 F
透明清漆	8.8	8.8
白色糊膏	3.8	3.8
色浆	0.9	0.4
	13.5	13.0

- 10 可基于 Joncryl SCX 8280 根据下述配方来制备标准市售透明清漆：

表 6 基于 Joncryl SCX 8289 的透明清漆的配方

Joncryl SCX 8280 ^{*1}	87.7
丁氧基乙醇	3.2
Texanol ^{*2}	1.3
Rheolate 278 ^{*3}	1.3
32%的氨水	0.4
水	5.0
Byk 024 ^{*4}	0.7
Byk 346 ^{*5}	0.3
	100.0

^{*1} Joncryl SCX 8280 是得自 Johnson Polymers Ltd.的丙烯酸分散体

*² Texanol 是得自 Eastman Chemical Company 的高沸点酯醇

*³ Rheolate 278 是得自 Elementis 的 PU 增稠剂

*⁴ Byk 024 是得自 BYK Chemie GmbH 的含硅酮消泡剂

*⁵ Byk 346 是得自 BYK Chemie GmbH 的用于改善基底润湿性的硅酮

5 表面活性剂

然后, 使用盒式涂布棒将所得到的涂布材料以 100 μm 的湿膜厚度施加到得自 BYK-Gardner 的对比记录纸(No 2853)上。

将涂布材料在室温下干燥后, 使用得自 Byk-Gardner 的光泽-浊度测量仪以 60°的观测角测量涂料的光泽并测量涂料的浊度。根据相对于未擦除的涂布材料的浓淡差异来测量白色共混物的颜料稳定性, 当进行“擦去”时(即当在所施加的材料即将干燥之前, 对所施加的涂布材料进行擦掉时)会发生所述浓淡差异。使用得自 BYK-Gardner 的比色计(色彩指南、球、观测角 10°)来测定该浓淡差异(ΔE 值)。 ΔE 值越小, 共混物的稳定性

表 7 用 Heliogenblau 7101F 进行光泽和浊度测量的结果

产物来源	光泽度	浊度	ΔE
实施例 5	81	154	0.25
实施例 18	69	265	1.50
实施例 23	82	87	1.00
实施例 24	84	75	0.70
实施例 25	80	131	0.40
实施例 26	78	154	0.74
Tetronic RED 9040 ^{*1}	*	*	*

*¹ 为了说明技术现状, 根据上述条件, 采用 Tetronic RED 9040 作为润湿剂和分散剂来进行分散作用和性能的测试。Tetronic RED 9040 是 BASF AG 的产品, 为基于乙二胺的 EO/PO 嵌段聚合物, 具有约 7200 g/mol 的分子量。

* 在该情况下, 因为颜料糊膏与 Tetronic RED 9040 高度聚集, 因此无法测量光泽和浊度。

表 8 用 Bayferrox 130 M 进行光泽和浊度测量的结果

产物来源	光泽度	浊度	ΔE
实施例 5	83	89	1.10
实施例 18	84	82	1.70
实施例 23	83	82	1.00
实施例 24	83	93	2.80
实施例 25	83	93	0.90
实施例 26	82	114	2.60
Tetronic RED 9040	78	206	6.80

从表 7 和 8 中明显可以看出，只有用本发明的产物制备的有色涂布材料才会产生具有高光泽、低浊度和可接受 ΔE 值的涂料。用本发明的其它分散剂和用其它颜料制备的有色涂布材料显现出了类似的情景。使用非创新性的产物，在 Heliogenblau 7101F 的情况下，无法产生可接受的分散作用。关于 Bayferrox 130M 的分散作用，非创新性产物具有较差的光泽和浊度值，从而尤其在 ΔE 值上表现出了弱点。

关于应用的广泛性，为了说明本发明的产物的强度，还将它们用作溶剂基粘合剂体系中的润湿剂和分散剂。

表 9 溶剂负载的、无粘合剂的颜料糊膏的配方

配方	100%形式的添加剂	52%形式的添加剂
丙二醇单乙醚乙酸酯	59.6	51.5
二甲基琥珀酸酯	6.6	6.6
添加剂	8.8	16.9
Spezialschwarz 4 ^{*1}	25	25
	100	100

^{*1} Spezialschwarz 4 是得自 Degussa AG 的炭黑颜料

将 100 份的玻璃珠(直径 1 mm)加入到 100 份上述混合物中，并将所得混合物于 40℃ 下在得自 Getzmann (Dispermat CV)的垂直珠磨机中，使用直径为 40 mm 的聚丙烯盘以 23 m/s 的圆周速度分散 60 分钟。对所得糊膏进行筛分以除去玻璃珠，然后进行粘度测量。所述测量采用得自

Rheologica 的 Stresstech 粘度计来完成。在 23°C 下在盘径为 25 mm 和锥角为 1° 的锥形/圆盘几何体中，以不同的剪切速度来进行测量。

表 10 无粘合剂、溶剂负载的颜料糊膏(Spezialschwarz 4)的粘度测量

与来自如下产物的糊膏	在如下剪切速度下的粘度 mPas			
	3 1/S	10 1/S	100 1/S	1000 1/S
实施例 7	1060	460	142	42
实施例 8	1560	649	166	43
实施例 10	895	516	137	40
实施例 15	667	388	113	37
实施例 18	334	221	87	35
实施例 22	1050	501	149	44
实施例 23	2310	962	225	56
实施例 24	565	332	105	39
实施例 25	2090	826	207	54
实施例 28	907	480	136	44
实施例 29	1090	556	155	53
实施例 34	367	248	92	36
Disperbyk 2050 ^{*1}	85500	30300	2900	892

^{*1} Disperbyk 2050 是得自 Byk-Chemie 的润湿剂和分散剂，代表着无
5 粘合剂分散体系的技术现状。

为了测试分散体系的性能，将 2.4 份的各种色浆与标准市售的溶剂负载醇酸树脂在 Skandex 混合器中混合 5 分钟，得到下列配方：

10 表 11 基于 Vialkyd AC 451 的醇酸三聚氰胺烤漆配方

Vialkyd AC 451 ^{*1}	63.5
Maprenal MF 800, 70%	20.2
丁醇	2.0
溶剂石脑油	13.8
Byk 310 ^{*3}	0.2
Byk 066 ^{*4}	0.3
	100.0

^{*1} Vialkyd AC 451 是得自 Vianova 的醇酸树脂

*² Maprenal MF 800 是得自 Solutia 的三聚氰胺树脂

*³ Byk 310 是得自 BYK Chemie GmbH 的流动调节添加剂

*⁴ Byk 066 是得自 BYK Chemie GmbH 的含硅酮消泡剂

- 5 在施加前，在 DIN 4 杯中用二甲苯对涂布材料进行调节使流动时间为 25 秒。然后将如此调节的涂布材料倒在聚酯膜上，在室温下干燥 10 分钟，并在油漆干燥箱中在 140℃ 下烘烤 30 分钟。在该情况下使用的标准物是 Disperbyk 2050，该标准物是包含具有颜料亲和力基团的丙烯酸酯共聚物，特别开发以作为用于无粘合剂的、溶剂负载颜料浓缩物的润湿
10 剂和分散剂。

表 12 用颜料 Spezielschware 4 进行光泽和浊度测量的结果

产物来源	光泽度	浊度
实施例 7	85	10
实施例 8	86	9
实施例 10	87	8
实施例 15	86	10
实施例 18	86	9
实施例 22	87	8
实施例 23	87	9
实施例 24	87	8
实施例 25	85	9
实施例 28	87	9
实施例 29	86	11
实施例 34	87	8
Disperbyk 2050	84	30

- 15 本发明的所有产物都显示出了非常优良的光泽和浊度值。用含有 Disperbyk 2050 的糊膏制备的涂布材料也表现出了优良的光泽值，但具有相对较高的浊度值。然而，在糊膏粘度(表 10)的情况下，可看到较大差异。与工业标准物 Disperbyk 2050 相比，含有本发明产物的所有糊膏均

显示出了极低的粘度，因为该低粘度，在分散期间允许充分高的颜料填充度。用本发明的其它分散剂和用其它颜料制备的有色涂布材料也出现了相似的情景。

因此，可以实现本发明的目的，即可将颜料稳定化作用与糊膏的漆浆粘度的降低相结合，直到能够以高填充度进行处理的程度。此外，通过使用本发明的烷氧基化环氧化物-胺加合物，现已证明不但在水性配方中，而且在溶剂负载配方中，产物均具有特别广泛的相容性。

本发明产物的另一个应用领域是它们用作颜料所使用的润湿剂和分散剂的用途，该颜料用在包含纤维素乙酰丁酸酯 (CAB)的涂布体系中作为构成组分。正如技术人员所知，这种类型的涂布体系易于产生严重的颜料聚集。通过使用本发明的添加剂，可以制备具有优良实施特性的无聚集的有色涂布材料。

表 13 用于制备 CAB 涂布材料的漆浆配方

	具有 40%活性物质的 添加剂	具有 100%活性物质的 添加剂
Dynapol H 703, 65% 的二甲苯溶液 ^{*1}	49.0	49.0
Gasruß FW 200 ^{*2}	8.0	8.0
添加剂	14.0	5.6
乙酸丁酯	29.0	37.4
	100.0	100.0

^{*1} Dynapol H 703 是得自 Degussa AG 的聚酯树脂

^{*2} Gasruß FW 200 是得自 Degussa AG 的炭黑颜料

将 100 份的玻璃珠(直径 1 mm)加入到 100 份上述混合物中，并将所得混合物在 40°C 下在得自 Getzmann (Dispermat CV)的垂直珠磨机中，用直径为 40 mm 的聚丙烯盘以 23 m/s 的圆周速度分散 60 分钟。通过筛分除去玻璃珠后，涂布材料由如下配方组成：

表 14 稀释(letdown)材料

Dynapol H 703, 65%的二甲苯溶液	34.7
CAB 溶液 * ¹	42.6
Maprenal MF 650 * ²	20.9
Byk 306 * ³	1.8
	100.0

*¹ CAB 溶液由 15 份得自 Eastman Chem. Comp. 的 CAB 381-2 溶于 85 份的 2:1 的乙酸丁酯/二甲苯而组成

*² Maprenal MF 650 是得自 Solutia 的三聚氰胺树脂

5 *³ Byk 306 是得自 BYK Chemie GmbH 的流动调节添加剂

表 15 稀释

漆浆	13.2
稀释材料	36.3
乙酸丁酯	50.5
	100.0

10 在 Skandex 混合器中将稀释成分混合 10 分钟, 然后用乙酸丁酯进行 1:1 的稀释, 并倒在聚酯膜上。在室温下将涂布材料快速闪蒸 15 分钟, 随后在油漆干燥箱中于 140℃ 下烘烤 30 分钟。用视觉评价涂层质量。

表 16 具有不同添加剂的涂布材料的视觉评价

所使用的添加剂的来源	涂布材料的视觉评价
实施例 9	有光泽, 没有可见的颜料聚集的透明涂层
实施例 11	有光泽, 没有可见的颜料聚集的透明涂层
Disperbyk 161 * ¹	透明度降低且具有明显可见的颜料聚集的光泽涂层

15 *¹ Disperbyk 161 是得自 Byk-Chemie 的润湿剂和分散剂, 据认为其代表高价值涂料的技术现状。

本发明显示了含有 CAB 的涂布体系,以及本发明的产物在不同涂料配方中作为润湿剂和分散剂的优异品质,尤其是更广泛的应用性。