

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美國 1999年3月25日 60/126,171 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係關於一種增進水性組合物之黏度穩定性的方法。本發明之方法特別可用以改善含有結合型稠化劑的水性組成物之黏度穩定性。

結合型稠化劑是有以化學力結合的疏水基團之水溶性或水可溶脹的聚合物。此結合型稠化劑藉由非特定結合而稠化它們所添加的系統，此非特定結合如：吸附於表面上和在稠化劑分子上的疏水基團和系統中的其他組份上的原子團之間類似於膠質粒子化地集合於溶液中，類似於傳統界面活性劑的非特定結合。

結合型稠化劑所具有的疏水式結合為非特定方式，所以會因為界面活性劑和與水互溶的有機溶劑存在而大受影響。界面活性劑的疏水性會競爭顆粒界面活性劑上的吸附位置且會視界面活性劑HLB地阻礙或增進稠化劑疏水物之間的結合。一旦結合型稠化劑完全自顆粒(如：乳膠顆粒)脫附，其可類似非吸收型稠化劑而藉體積限制法使乳膠結塊。

含結合型稠化劑的塗料的典型問題在於：添加含高量界面活性劑的著色劑時，中度剪力(Krebs-Stormer)黏度下降。塗料為深色調時，因為通常有大量界面活性劑，此問題特別顯著。加至塗料中的著色劑單位是盎司/加侖塗料。淡色調(柔和顏色)塗料的著色劑含量基本上不超過4盎司/加侖。中等色調塗料的著色劑含量基本上由大於4盎司/加侖至8盎司/加侖。深色調塗料的著色劑含量基本上由8盎司/加侖至12盎司/加侖。

通常，可以調配具有夠高中度剪力黏度高至著色劑加至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明(2)

其中不會使黏度降低至無法被接受之程度的淺色調基礎物。已經知道在一些情況中，結合型稠化劑之組合物對於添加著色劑的敏感度低於各個單一稠化物。但是，這些解決方式因為須要繁複的再調配、增加成本或二者，所以都無法令人完全滿意，在深色調塗料中更是如此。本發明之方法和含有多元排斥物和一元排斥物之混合物提供解決這些問題的方法。

許多慣用的水性組合物(如：塗料、黏合劑和他種塗覆組成物)已經知道合併多元排斥物(如：結合型稠化劑)和一元排斥物(如：界面活性劑)。例如，EP-A-0 773 263揭示一種含有結合型稠化劑和一或多種界面活性劑之固態實質上無水的組成物，特別是在第3頁47-48行中指出：此處所揭示的混合物是摻有顏料的塗覆組合物中之較差者。Tarng等人，"Model Associative Aqueous Solutions(新穎的結合型水溶液)" Adv.Chem.Ser., 48, 305-341揭示帶有低分子量界面活性劑(即，陰離子(十二烷基苯磺酸鈉，MW=348))的HEUR結合型稠化劑或非離子($C_{13}H_{27}(OCH_2CH_2)_9OH$, MW=596)界面活性劑之混合物。

這些傳統水性組合物都未使用相較於傳統水性系統中的類似組份，一元排斥物之分子量與多元排斥物的分子量比相當高之選定多元排斥物組份和選定一元排斥物組份之混合物。本發明的此獨特混合物提供解決困擾油漆工業達20年以上的嚴重問題的方法。

五、發明說明(3)

附圖簡述

附圖1是含有HASE結合型稠化劑及含或不含本發明之混合物的塗料在添加著色劑之後，由初KU=90的黏度下降(KU)與所添加的phthalo blue著色劑量(盎司/加侖)之間的關係圖。

附圖2是含有HEUR結合型稠化劑及含或不含本發明之混合物的塗料在添加著色劑之後，由初KU=90的黏度下降(KU)與所添加的phthalo blue著色劑量(盎司/加侖)之間的關係圖。

附圖3是含有HEUR結合型稠化劑但不含本發明之混合物(對照組)、但不含本發明之混合物的一元排斥物組份(比較組)及含本發明之混合物的塗料在添加著色劑之後，由初KU=90的黏度下降(KU)與所添加的phthalo blue著色劑量(盎司/加侖)之間的關係圖。

附圖4是含有HASE結合型稠化劑但不含本發明之混合物(對照組)及不含本發明之混合物中的多元排斥物(比較組)的塗料在添加著色劑之後，由初KU=90的黏度下降(KU)與所添加的phthalo blue著色劑量(盎司/加侖)之間的關係圖。

附圖5是含有HASE結合型稠化劑和不同一元排斥物親水鏈段/多元排斥物親水鏈段Mn比例的塗料(比較例和本發明之混合物)在添加著色劑之後，由初KU=90的黏度下降(KU)與所添加的phthalo blue著色劑量(盎司/加侖)之間的關係圖。

附圖6是含有HASE結合型稠化劑的塗料(對照組)及含有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

具不同Mn之多元排斥物親水鏈段的混合物(比較例和本發明之混合物)在添加著色劑之後，由初KU=90的黏度下降(KU)與所添加的phthalo blue著色劑量(盎司/加侖)之間的關係圖。

附圖7是含有HASE結合型稠化劑的塗料(對照組)及含一元排斥物和多元排斥物(其中，疏水基的尺寸不同)之多種混合物(比較例和本發明之混合物)的塗料在添加著色劑之後，由初KU=90的黏度下降(KU)與所添加的phthalo blue著色劑量(盎司/加侖)之間的關係圖。

附圖8是含有HASE結合型稠化劑的塗料(對照組)及含有藉自由基聚合反應製得之一元排斥物和多元排斥物的多種混合物(本發明之混合物)之塗料在添加著色劑之後，由初KU=90的黏度下降(KU)與所添加的phthalo blue著色劑量(盎司/加侖)之間的關係圖。

發明詳述

本發明係針對一種藉由在水性組合物中添加含下列物種之混合物而改善水性組合物之黏度穩定性的方法：

(a) 至少一種多元排斥物，此多元排斥物含有至少一個親水鏈段和至少兩個疏水鏈段；

其中，多元排斥物親水鏈段的數均分子量(Mn)大於2,000；

其中，多元排斥物疏水鏈段的疏水性足以形成非特定疏水結合；及

(b) 至少一種一元排斥物，此一元排斥物含有至少一個親

五、發明說明(5)

水鏈段和僅一個疏水鏈段；

其中，一元排斥物親水鏈段的Mn至少是多元排斥物親水鏈段Mn的一半；且

其中，一元排斥物疏水鏈段的疏水性足以形成非特定疏水結合。

本發明之方法可用以穩定含有至少一種結合型稠化劑的水性組合物之黏度。在界面活性劑或含界面活性劑的添加物(如：著色劑)加至水性組合物中時(特別以高量添加時)，其在穩定含有至少一種結合型稠化劑的水性組合物時特別有用。

除非特別聲明，否則此處所用之所有的數均分子量值(此處稱為"Mn")以高壓液態層析法(此處稱為"HPLC")測定。

此處所謂的"KU"是指Krebs單位，其為Kreb-Stormer黏度計測得的中度剪力黏度。

此處所謂的"黏度穩定性"是指添加界面活性劑或含界面活性劑的組合物之後，防止水性組合物由KU測得之黏度改變的能力。就乳膠漆的較佳黏度穩定劑而言，添加高至12盎司/加侖著色劑之後，使KU黏度改變值必須低於約10單位。用於乳膠漆的更佳黏度穩定劑在添加高至12盎司/加侖著色劑之後的KU黏度改變必須低於約5單位。

此處所謂的"(甲基)丙烯鹽基-"是指任何單體的異丁烯鹽基-和丙烯鹽基變化形式。

此處所謂的"水性組合物"是指組合物中主要含水而非有機溶劑。但組合物中可包括次要量的有機溶劑，否則此組

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(6)

合物無法符合"水性組合物"的定義。

此處所謂的"底漆"是指白漆至有色或淡色者。為使此白漆有顏色或有不同程度的濃淡，此底漆含有不同量的二氧化鈦以提供適當顏色或濃淡。

此處所謂"疏水對等物"是指疏水性相當於其烴類似物的原子團，包括經雜原子取代的烴和矽氧烷類似物。疏水性的定量測定述於Hansch and A. Leo, Exploring QSAR-Fundamental and Applications in Chemistry and Biology, (Washington, D. C. : American Chemical Society, 1995)。

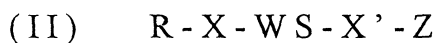
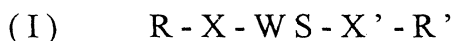
可用於本發明之方法中的多元排斥物是含有至少一個親水鏈段和至少兩個疏水鏈段的化合物。此多元排斥物以二元排斥物為佳。多元排斥物親水鏈段的Mn大於2,000，以3,000至20,000為佳，4,000至10,000最佳。多元排斥物疏水鏈段的疏水性足以形成非特定疏水結合。較佳情況中，此多元排斥物疏水鏈段含有具至少8個碳的烴原子團或其疏水對等物。

本發明之方法中所用的一元排斥物是含有至少一個親水鏈段和僅一個疏水鏈段的化合物。此一元排斥物可含有一個以上的親水鏈段，使得一元排斥物具有親水鏈段-疏水鏈段-親水鏈段結構。本發明的一元排斥物可以是非離子、陰離子、陽離子或兩性離子。此一元排斥物親水鏈段的Mn至少是多元排斥物親水鏈段之Mn的一半。較佳情況中，一元排斥物親水鏈段的Mn大於2,000。此一元排斥物疏水鏈段的疏水性足以形成非特定疏水結合。

五、發明說明 (7)

多種傳統技巧可用以測定一元排斥物或多元排斥物之疏水鏈段的疏水性是否足以形成非特定疏水交互作用。這些技巧通常使得前述一元排斥物或二元排斥物的物理-化學量顯著改變且低於臨界微膠質粒子濃度。這樣的技巧包括，光散射(入射光 90°)、滲透壓、濁度、磁共振、表面張力、當量導電性和自身擴散，但不在其限。如果含有疏水鏈段的一元排斥物或多元排斥物具有此類行為(即，物理-化學量大幅改變)，則其疏水鏈段的疏水性足以構成非特定疏水交互作用。

本發明中可用的二疏水物(I)和一元排斥物(II)的例子為：



R和R'代表足以形成非特定疏水結合的疏水鏈段且可相同或相異。適當的R和R'原子團包括具有至少8個碳原子的烴或至少8個碳原子的疏水對等物，如：脂族(直鏈或環狀)烴、芳族或脂族-芳族組合(如：烷基苯基)、這些結構的氟化變化形式及其他疏水官能性(如：矽氧烷)。

適當的Z原子團包括具有不超過7個碳原子的烴或具有不超過7個碳原子的疏水對等物，以Z=-H或-CH₃為佳。

WS代表親水鏈段，其為水可溶的聚合型原子團。適當的WS是聚醚，包括聚伸乙化氧(亦稱為聚乙二醇)和伸乙化氧與共聚單體(如：伸丙化氧和伸丁化氧)之共聚物，此二者可以不規則地或以團塊摻入。他種適當的單體(如：具至少10個碳原子的 α -烯烴之環氧物(如：1-癸烯之環氧物))形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明(8)

成具有至少8個碳原子之懸垂疏水物的WS，其中，R-X-WS-X'-R'所含疏水鏈段超過兩個。

R或R'和WS取代基之組成視用以形成本發明之混合物之組份的物劑之化學組成而定。例如，WS是聚伸乙化氧時，末端羥基官能性與二異氰酸酯之反應及之後新形成的異氰酸酯末端基團與醇之反應會使得R、R'或Z包括源自二異氰酸酯和醇的疏水性。

此X和X'代表鏈結基團且可相同或相異。適當的鏈結包括：-O-(醚)；-O-C(O)-NH(胺基甲酸酯)；-O-C(O)-(酯)；-NY-(亞胺基)；-NY-C(O)-(醯胺)；-NY-C(O)-NH(脲基)；-S-(硫醚)；-O-Si-(矽氧烷)；其中，Y=R、R'或Z。

不同類型多元排斥物之混合物可作為本發明之混合物的多元排斥物組份，只要各個不同類型的多元排斥物分別符合多元排斥物的定義即可。類似地，不同類型的一元排斥物之混合物可作為本發明之混合物的一元排斥物組份，只要各個不同類型的多元排斥物分別符合多元排斥物的定義即可。

適當多元排斥物包括US-A-3,770,684中所揭示的二元排斥物，包括使1莫耳聚伸乙化氧與2莫耳R-NCO反應製得的同系物，以形成具有胺基甲酸酯作為鏈結的二元排斥物。

他種適當的多元排斥物包括GB-A-1,358,430中揭示者。這些材料的結構為：



且藉由使兩個末端為羥基的非離子界面活性劑與二異氰酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

酯(A)連接而合成得到。

適當的一元排斥物包括藉由疏水醇或胺之乙氧化反應形成者，即藉 $Z-O-(CH_2CH_2O)_m-H$ ($Z \neq -H$) 與 $R-NCO$ 之反應而製得者。

本發明之混合物可藉由分別合成一元排斥物和多元排斥物組份，之後合併而製得。本發明之混合物亦可當場以單一製備程序製得。適當的方式包括藉由將反應物以適當莫耳比引入及使用低於2莫耳疏水物/莫耳最終產物以製得一元排斥物和多元排斥物之混合物而非製得單純的多元排斥物的方式修飾US-A-3,770,684和GB-A-1,358,430中所述的合成程序。例如，實例8中所示之本發明之混合物係藉由使1莫耳聚伸乙化氧與1莫耳 $C_{14}-NCO$ 反應而形成一元排斥物和多元排斥物之莫耳比為2:1的混合物的方式製得。實例3是製備此材料之Mn 10,000類似物的例子。均含有聚伸乙化氧(Mn=10,000)之親水鏈段的一元排斥物和多元排斥物的對等混合物可直接製自1莫耳 $C_{14}-pEO_{Mn=5,000}-OH$ 和 $C_{14}-pEO_{Mn=5,000}-OH$ 與1莫耳伸己二異氰酸酯之反應。

一元排斥物和多元排斥物的親水鏈段可含有支鏈。含有支鏈的多元排斥物和一元排斥物之混合物可製自，如：使1莫耳三官能性聚伸乙化氧(藉由三羥甲基丙烷之乙氧化反應製得者)與少於3莫耳 $R-NCO$ 反應。或者，三官能性異氰酸酯可以與 $RO-(CH_2CH_2O)_m-H$ 和 $ZO-(CH_2CH_2O)_n-H$ 之混合物反應。

他種適用以形成本發明之混合物的材料是經由自由基聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

合反應製備的水溶性聚合物。這些水溶性聚合物是水溶性單體之聚合物，但可以含有一些非水溶性單體，只要所得聚合物為水溶性即可。此水溶性單體包括(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯醯胺(和其醯胺氮上有取代基的類似物)、乙烯醇(得自乙酸乙烯酯之聚合反應和之後的水解反應)及羥基烷基(甲基)丙烯酸酯。此疏水鏈段可以多種方式引入，包括：

- (1) 施用疏水鏈轉移劑，如：十二烷基硫醇；
- (2) 施用自由基可聚合的疏水單體，如：異丁烯酸癸酯、US-A-4,514,552中的非離子性脲烷單體或US-A-4,384,096中的單體；及
- (3) 藉由事後反應，包括，如：聚合的酸官能性與含疏水基的醇(如：十二醇)或非離子界面活性劑之酯化反應。

實例10說明這樣的混合物的效能，其中，使用製自實例4之一系列分子量利用等莫耳量正十二烷基硫醇(n-DDM)鏈轉移劑和含疏水基單體的聚羥基乙基丙烯酸酯聚合物。此n-DDM提供末端C₁₂疏水鏈段，懸垂的内部疏水基由含有C₁₂官能性的單體提供。此一元排斥物是含有末端或懸垂疏水基(但非同時含此二者)的聚合物；最常見的情況中，其僅含有末端疏水基。

混合物中，多元排斥物：一元排斥物的莫耳比可由1：100至100：1。多元排斥物：一元排斥物的較佳莫耳比視多個因素而定，包括結合型稠化劑的類型、各組份的總分子量和各組份之疏水鏈段的M_n。

一元排斥物疏水鏈段之選擇與所用多元排斥物疏水鏈段

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

類型無關，也不會受其影響。無論當場製得本發明之混合物或藉由分別合成一元排斥物和多元排斥物組份而製得本發明之混合物，一元排斥物和多元排斥物的疏水鏈段可以相同或相異。

同樣地，一元排斥物親水鏈段之選擇與所用多元排斥物親水鏈段類型無關，也不會受其影響。

本發明之方法可用以增進含至少一種結合型稠化劑的水性組合物之黏度穩定性。適當的結合型稠化劑包括非離子疏水性經修飾的伸乙化氧脲烷團聯共聚物(此處稱為"HEUR")、疏水性經修飾的鹼溶性聚合物[包括疏水性經修飾的鹼溶性乳液(此處稱為"HASE")和疏水性經修飾的聚(甲基)丙烯酸]、疏水性經修飾的羥乙基纖維素(此處稱為"HMHEC")、疏水性經修飾的聚(丙烯醯胺)及它們的混合物。

本發明之方法可用以增進含有至少一種結合型稠化劑的水性組合物之黏度穩定性，特別可以增進含有至少一種結合型稠化劑的水性組合物在添加含高量界面活性劑的著色劑之後之黏度穩定性。本發明之方法不受限於加至水性系統中的著色劑類型且可用於含有界面活性劑或他種會干擾加至水性系統中的結合型稠化劑之非特定結合之添加物的任何著色劑中。

此多元排斥物 and 一元排斥物可以在添加結合型稠化劑之前，之時或之後，以混合物形式直接加入水性組合物中。或者，一元排斥物和多元排斥物可以直接以混合物形式加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

至結合型稠化劑或著色劑中，之後才加至水性組合物中。

多元排斥物 and 一元排斥物不須以混合物形式添加，可以分別添加至水性組合物的不同組份中。例如，一元排斥物可用於乳膠、稠化劑、著色劑或他種調合物添加物中(如：有空隙的乳膠顆粒或有疏水孔隙之錯合用的巨分子有機化合物(如：環糊精或環糊精衍生物))，而多元排斥物以個別組份形式添加。此一元排斥物可於合成這些組份中之任何者期間內(如：乳膠聚合物聚合反應)施用。同樣地，例如，此多元排斥物可用於稠化劑或他種調合物添加物中，一元排斥物以個別組份添加。但不希望多元排斥物以個別組份與乳膠添加，因為此會導致無法接受的高黏度。

如果多元排斥物 and 一元排斥物分別施用，其中，混合物組份中的至少一者與水性組合物的另一組份一起施用，之後，組份可以傳統混合設備(如：高速分散器、球磨機、砂磨機、小鵝卵石研磨機和槳式混合機)混合。

此混合物或其組份可以乾粉、預先混合的水溶液或在水可相配伍之溶劑中的漿狀物或溶液形式施用。此處，可以選用溶劑以製備本發明之混合物，因此其可直接混入水性組合物中。此混合物可以含有不會干擾混合物中之任何組份之疏水性結合的惰性材料。

此混合物在水性組合物中的量可以是以水性組合物重量計之至少 0.05 重量% 固體。較佳情況中，混合物在水性組合物中的量是以水性組合物重量計之 0.1 重量% 固體，0.5 重量% 固體最佳。或者，混合物在含有乳膠聚合物之水性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (¹³)

組合物中的量是以乳膠聚合物固體重量計之至少0.01重量%固體。較佳情況中，此混合物在含有乳膠聚合物之水性組合物中的量是以乳膠聚合物固體重量計之約0.05至約0.25重量%固體。

本發明之方法可用於含乳膠的水性系統，如：漆(包括建築漆和金屬塗層，如：汽車漆)、塗料、人造灰泥、黏合劑、密封劑和墨水。本發明之方法用於含乳膠的水性系統特別有用，本發明之方法亦可用以增進不含有乳膠的他種水性系統(如：化粧品、毛髮染料、水性基礎的切割油、鑽鑿液、封裝流體、清潔劑、液體清潔劑和織品柔軟劑、殺蟲劑和農用組合物、個人保養品(包括洗髮精、潤髮乳、護手乳液、護手霜、收斂劑、脫毛劑和止汗劑)和藥用調合物(包括局部乳霜和荷爾蒙貼片))的黏度穩定性。

已經知道將此混合物加至水性組合物中不會影響防水性之類的性質。

現將以下面實例詳細描述本發明的一些實施例。

實例

實例1：一元排斥物之製備

親水鏈段=pEO(平均Mn=~5,000)

疏水鏈段=C₁₆原子團

300克甲苯和150克(0.03莫耳)聚(乙二醇)一甲醚(平均Mn=~5,000)引至瓶中，之後攪拌及加熱至共沸地經由Dean Stark阱移除殘留的水。瓶溫度降至90℃，添加8.02克(0.03莫耳)十六基異氰酸酯，之後添加0.2克二月桂酸二丁基錫

五、發明說明 (14)

觸媒。於90°C攪拌1小時之後，反應完全。

實例2：多元排斥物之製備

親水鏈段=pEO(平均Mn=~4,600)

疏水鏈段=C₁₆原子團

450克甲苯和138克(0.03莫耳)聚(乙二醇)(平均Mn=~4,600)引至瓶中，之後攪拌及加熱至共沸地經由Dean Stark阱移除殘留的水。瓶溫度降至90°C，添加16.04克(0.06莫耳)十六基異氰酸酯，之後添加0.2克二月桂酸二丁基錫觸媒。於90°C攪拌1小時之後，反應完全。

實例3：當場製備1莫耳多元排斥物：2莫耳一元排斥物之混合物

親水鏈段=pEO(平均Mn=~10,000)

疏水鏈段=C₁₄-NCO原子團

350克甲苯和200克(0.02莫耳)聚(乙二醇)(平均Mn=~10,000)引至瓶中，之後攪拌及加熱至共沸地經由Dean Stark阱移除殘留的水。瓶溫度降至90°C，添加4.79克(0.02莫耳)十四基異氰酸酯，之後添加0.2克二月桂酸二丁基錫觸媒。於90°C攪拌1小時之後，反應完全。

實例4：藉自由基共聚合反應當場製備混合物

141克正丙醇引至瓶中並溫熱至85°C，之後添加0.5克2,2'-偶氮雙-(2-甲基丁腈)(E. I. DuPont deNemours, Wilmington, DE以註冊名稱VAZO 67銷售)。攪拌並使溫度維持於85°C，單體混合物[116克(1.0莫耳)羥基乙基丙烯酸酯、36.7克(0.029莫耳)C₁₂-(EO)₂₃-異丁烯酸酯、5.85克

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

(0.029莫耳)正十二基硫醚(n-DDM)和91克正丙醇]以2小時時間逐漸添加，引發劑溶劑(1.75克VAZO 67於25克丙醇中)於同樣的2小時時間和額外的0.5小時時間內逐漸添加。引發劑完全引入之後，聚合物溶液再維持於85℃一小時，之後冷卻至室溫。聚合物的最終組合是76HEA/24C₁₂-(EO)₂₃-異丁烯酸酯//3.83 n-DDM。

使用配方如下之調配至100加侖塗漆的高品質半光澤塗漆進行實例5a-9，其顏料體積含量是23.5%，固體佔34.2體積%。此塗漆以結合型稠化劑稠化至黏度為90±2 KU。

研磨料	重量(磅)
水	13.7
丙二醇	65.0
分散劑 (Tamol™1124(50%)，得自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA)	5.4
消沫劑(Foamaster VL，得自 Henkel Corporation, Kankakee, IL)	1.0
二氧化鈦(Ti R900，得自 E.I. DuPont deNemours, Wilmington, DE)	268.0
總研磨料	353.1
添加物	
水	88.0
乳膠聚合物黏合物 (Rhoplex™ SG-10M，得自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA)	494.0

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (16)

凝結劑(Texanol，得自Eastman Chemical, Kingsport, TN)	18.5
非離子界面活性劑(Triton X-405，得自Union Carbide Chemicals Corporation, Danbury, CT)	2.5
消沫劑(Foamaster VL，得自Henkel Corporation, Kankakee, IL)	1.0
總添加量	604.0
總濃色體塗漆(研磨物+添加物)	957.1
稠化劑+氨水(若有的話)+本發明之混合物(若有的話)+水	108.2
總塗漆(濃色體+稠化劑+氨+混合物+水)	1065.3

下列實例中的黏度穩定性係藉由測定添加 Colortrend Phthalo Blue 著色劑(得自 Creanova Inc., Piscataway, NJ，是一種常用著色劑，加至大多數含有結合型稠化劑的塗漆調合物中時會明顯改變黏度)之後的中度剪力(KU)黏度而定出。相較於含有相同稠化劑系統的對照塗漆，本發明之混合物改善黏度穩定性。但是，就乳膠漆而言，添加不超過 12 盎司/加侖著色劑之後，中度剪力(KU)黏度變化以低於 10 KU 為佳，低於 5 KU 更佳。

實例 5a：在含有乳膠和 HASE 結合型稠化劑的水性組合物中之黏度穩定性

根據前面實例 3 中描述的合成程序製得本發明之混合物，但 172 克(0.02 莫耳)聚(乙二醇)(Mn=8,600)改成聚(乙二醇)(Mn=10,000)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (17)

結合型稠化劑類型： HASE(Acrysol® TT-935，得自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA)

	本發明之混合物	
	多元排斥物	一元排斥物
親水鏈段	Mn=8,600 pEO	Mn=8,600 pEO
疏水鏈段	C ₁₄ 二元排斥物	C ₁₄
莫耳比	1	2

中度剪力黏度(初黏度=90 KU)的改變結果示於附圖1，含相同HASE稠化劑但不含本發明之混合物的對照組實驗結果併列於其中。

實例5b：在含有乳膠和HEUR結合型稠化劑的水性組合物中之黏度穩定性

使實例1的方法製得的一元排斥物與實例2的方法製得的多元排斥物摻合製得本發明之混合物，但：

- (1) 一元排斥物使用300克(0.03莫耳)聚(乙二醇)一甲醚(Mn=10,000)和8.87克(0.03莫耳)十八基異氰酸酯分別代替聚(乙二醇)一甲醚(Mn=5,000)和十六基異氰酸酯；和
- (2) 多元排斥物使用258克(0.03莫耳)聚(乙二醇)(Mn=8,600)和17.74克(0.06莫耳)十八基異氰酸酯分別代替聚(乙二醇)(Mn=4,600)和十六基異氰酸酯；

結合型稠化劑類型： HEUR(Acrysol® RM-8W+Acrysol® RM-2020NPR，得自 Rohm and Haas

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (18)

Company, Philadelphia, PA)

	本發明之混合物	
	多元排斥物	一元排斥物
親水鏈段	Mn=8,600 pEO	Mn=10,000 pEO
疏水鏈段	C ₁₈ 二元排斥物	C ₁₈
莫耳比	1	1

中度剪力黏度(初黏度=90 KU)的改變結果示於附圖2，含相同HEUR稠化劑系統但不含本發明之混合物的對照組實驗結果併列於其中。

實例6a：用於黏度穩定性的一元排斥物

使實例1的合成程序製得的一元排斥物與實例2的合成程序製得的多元排斥物摻合製得本發明之混合物。

結合型稠化劑類型： HEUR(Acrysol® RM-8W+Acrysol® RM-2020NPR，得自Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA)

	本發明之混合物		比較例
	多元排斥物	一元排斥物	多元排斥物，無一元排斥物
親水鏈段	Mn 4,600 pEO	Mn 5,000 pEO	Mn 4,600 pEO
疏水鏈段	C ₁₆ 二元排斥物	C ₁₆	C ₁₆ 二元排斥物
莫耳比	1	0.3	--

五、發明說明 (19)

中度剪力黏度(初黏度=90 KU)的改變結果示於附圖3，含相同HEUR稠化劑系統但不含本發明之混合物的對照組實驗結果併列於其中。

實例6b：用於黏度穩定性的多元排斥物

結合型稠化劑類型：HASE(Design Rheology™ DR-75，得自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA)

	比較例
	多元排斥物，無一元排斥物
親水鏈段	Mn 4,400 pEO
疏水鏈段	C ₁₈
莫耳比	—

註：LP-100 是 Lipopeg 100-S，其得自 Lipo Chemicals Inc., Patterson, NJ 07504且Mn是4,400(就100 EO單元而言)。

中度剪力黏度(初黏度=90 KU)的改變結果示於附圖4，含相同HEUR稠化劑系統但不含本發明之混合物的對照組實驗結果併列於其中。

實例7：一元排斥物親水鏈段的Mn必須至少為多元排斥物親水鏈段的Mn之半

藉由摻合實例1的合成程序製得的一元排斥物和實例2的合成程序製得的多元排斥物而製得各混合物，其差異點列於下表中：

五、發明說明 (20)

混合物	一元排斥物 (依照實例1)		多元排斥物 (依照實例2)	
	聚(乙二醇)-乙醚	異氰酸酯	聚(乙二醇)-乙醚	異氰酸酯
1	Me-PEG-5,000 150克(0.03莫耳)	十四基-NCO 7.18克(0.03莫耳)	PEG-4,600 138克(0.03莫耳)	十四基-NCO 14.36 克 (0.06莫耳)
2	Me-PEG-10,000 300克(0.03莫耳)	十四基-NCO 7.18克(0.03莫耳)	PEG-4,600 138克(0.03莫耳)	十四基-NCO 14.36 克 (0.06莫耳)
3	Me-PEG-10,000 300克(0.03莫耳)	十四基-NCO 7.18克(0.03莫耳)	PEG-8,600 258克(0.03莫耳)	十四基-NCO 14.36 克 (0.06莫耳)
4 比較例	Me-PEG-2,000 60克(0.03莫耳)	十四基-NCO 7.18克(0.03莫耳)	PEG-4,600 138克(0.03莫耳)	十四基-NCO 14.36 克 (0.06莫耳)
5	Me-PEG-5,000 150克(0.03莫耳)	十六基-NCO 8.02克(0.03莫耳)	PEG-8,600 258克(0.03莫耳)	十六基-NCO 16.04 克 (0.06莫耳)

結合型稠化劑類型：HASE(Design Rheology™ DR-75，得自
Rohm and Haas Company, Philadelphia,
PA)

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (21)

混合物				
混合物 編號	多元排斥物	一元排斥物	多元排斥物：一 元排斥物重量比	一元排斥物：多 元排斥物Mn比
1	C ₁₄	C ₁₄	1.2 : 1	1.09 : 1
2	C ₁₄	C ₁₄	1.2 : 1	2.17 : 1
3	C ₁₄	C ₁₄	1.2 : 1	1.16 : 1
4	C ₁₄	C ₁₄	1.2 : 1	0.43 : 1
比較例				
5	C ₁₆	C ₁₆	4 : 1	0.58 : 1

中度剪力黏度(初黏度=90 KU)的改變結果示於附圖5，含相同HASE稠化劑但不含本發明之混合物的對照組實驗結果併列於其中。

實例8：多元排斥物親水鏈段的Mn

藉實例3的合成程序製得本發明之混合物[取代0.02莫耳各種聚(乙二醇)]。

結合型稠化劑類型：HASE(Design Rheology™ DR-75，得自
Rohm and Haas Company, Philadelphia,
PA)

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

	本發明之混合物	
	多元排斥物	一元排斥物
親水鏈段		
	Mn 2,000 pEO	Mn 2,000 pEO
	Mn 4,600 pEO	Mn 4,600 pEO
	Mn 8,600 pEO	Mn 8,600 pEO
	Mn 10,000 pEO	Mn 10,000 pEO
	Mn 12,000 pEO	Mn 12,000 pEO
	Mn 20,000 pEO	Mn 20,000 pEO
疏水鏈段	C ₁₄	C ₁₄
莫耳比	1	2

中度剪力黏度(初黏度=90 KU)的改變結果示於附圖6，含相同HASE稠化劑但不含本發明之混合物的對照組實驗結果併列於其中。

實例9：疏水鏈段必須大至足以形成非特定疏水結合

藉實例3的合成程序製得本發明之混合物，但以92克(0.02莫耳)聚(乙二醇)(平均Mn約4,600)和0.02莫耳適當的疏水性異氰酸酯分別代替聚(乙二醇)(平均Mn約10,000)和十四基異氰酸酯。

結合型稠化劑類型：HASE(Design Rheology™ DR-75，得自
Rohm and Haas Company,
Philadelphia, PA)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (23)

	本發明之混合物	
	多元排斥物	一元排斥物
親水鏈段	Mn 4,600 pEO	Mn 4,600 pEO
疏水鏈段		
	C ₈ 二元排斥物	C ₈
	C ₁₂ 二元排斥物	C ₁₂
	C ₁₄ 二元排斥物	C ₁₄
	C ₁₆ 二元排斥物	C ₁₆
	C ₁₈ 二元排斥物	C ₁₈
重量比	1	2

中度剪力黏度(初黏度=90 KU)的改變結果示於附圖7，含相同HASE稠化劑但不含本發明之混合物的對照組實驗結果併列於其中。

實例10：藉自由基聚合反應製得的本發明之混合物之效能

藉實例4的合成程序製備本發明之混合物，替代品示於下面的附表中：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (24)

混合物	理論 Mn	組合物 HEA/排斥物單體 //n-DDM	初丙醇 (克)				
				HEA	疏水單體	n- DDM	正丙醇
1	16,000	29.65/7.35//1.17	235	174.0	13.80	2.20	60
2	12,000	90.48/9.52//1.52	250	174.0	18.30	2.93	55
3	8,000	86.34/13.66//2.18	283	174.0	27.53	4.39	44
4	4,000	75.97/24.03//3.83	141	116.0	36.70	5.85	91
5	2,000	61.23/38.77//6.18	268	116.0	73.45	11.70	49

混合物 4 是實例 4 中製得的聚合物。

藉由使用等莫耳數的疏水性單體和疏水鏈轉移劑，疏水物的統計理論分佈是約 3 份多元排斥物 / 1 份一元排斥物。

結合型稠化劑類型：HASE(Design Rheology™ DR-75，得自 Rohm and Haas Company, Philadelphia, PA)

中度剪力黏度 (初黏度 = 90 KU) 的改變結果示於附圖 8，含相同 HASE 稠化劑但不含本發明之混合物的對照組實驗結果併列於其中。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

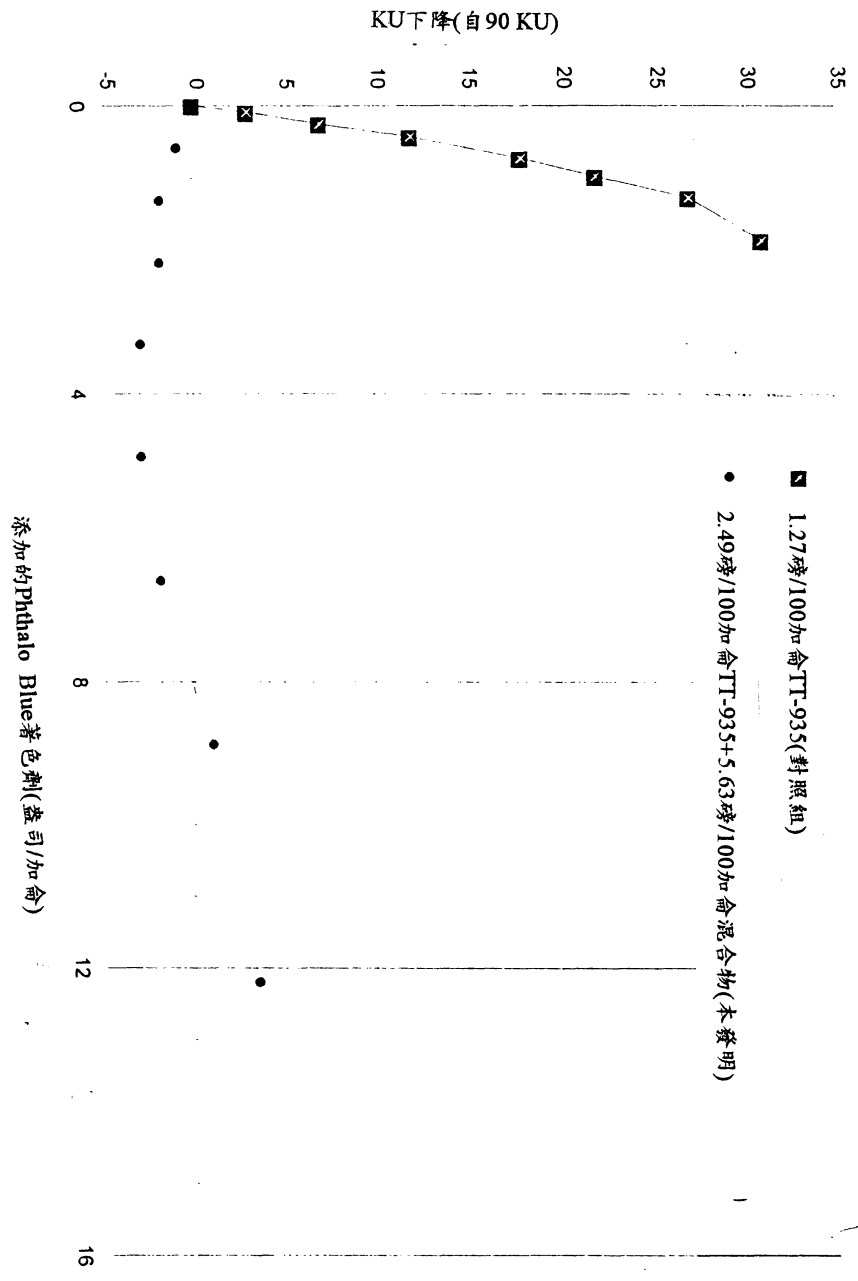


圖 1

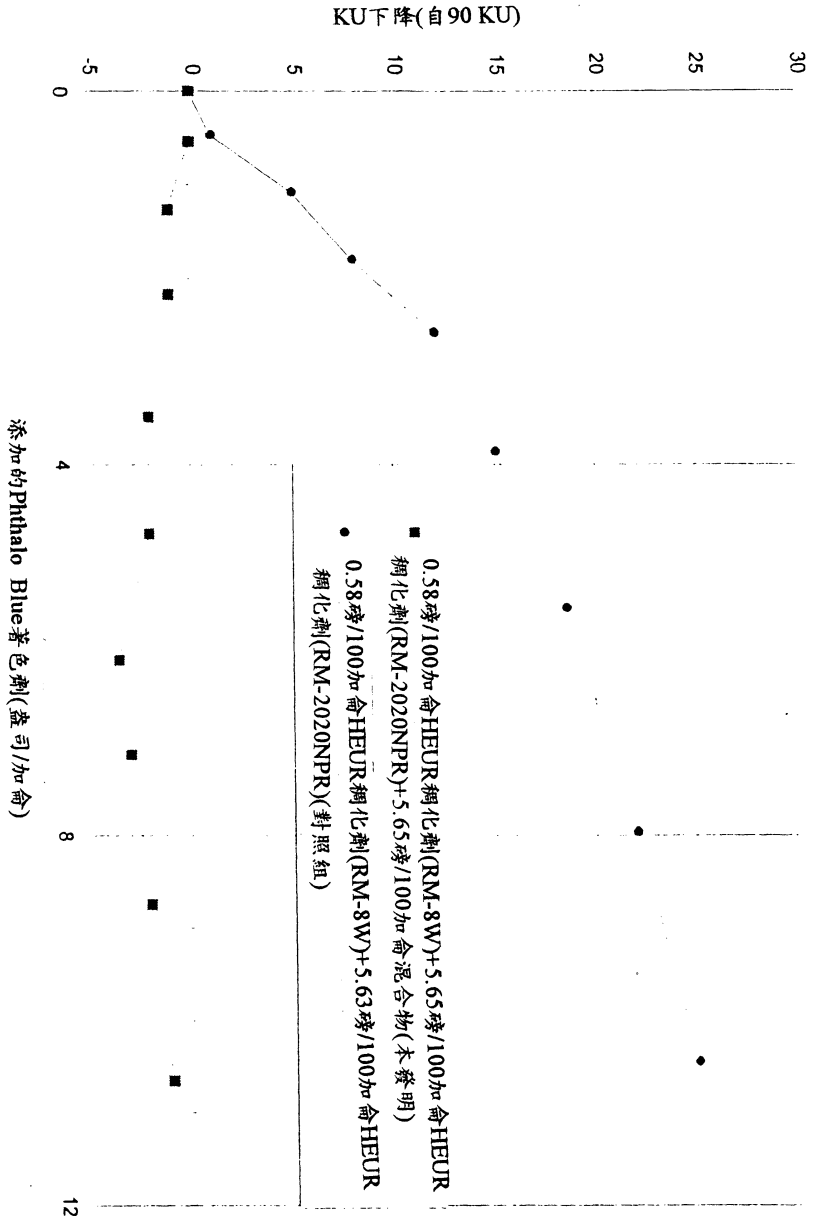


圖 2

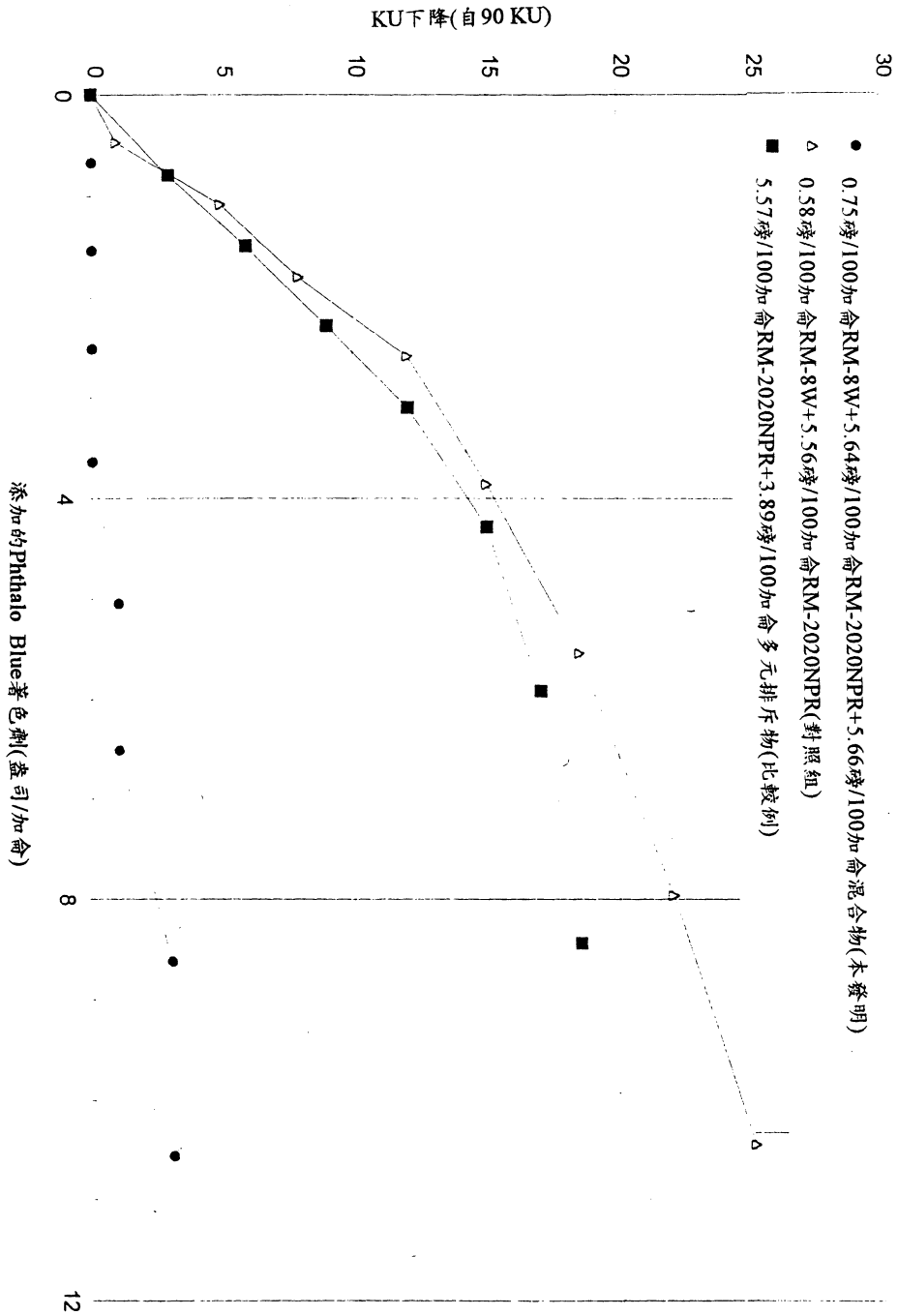


圖 3

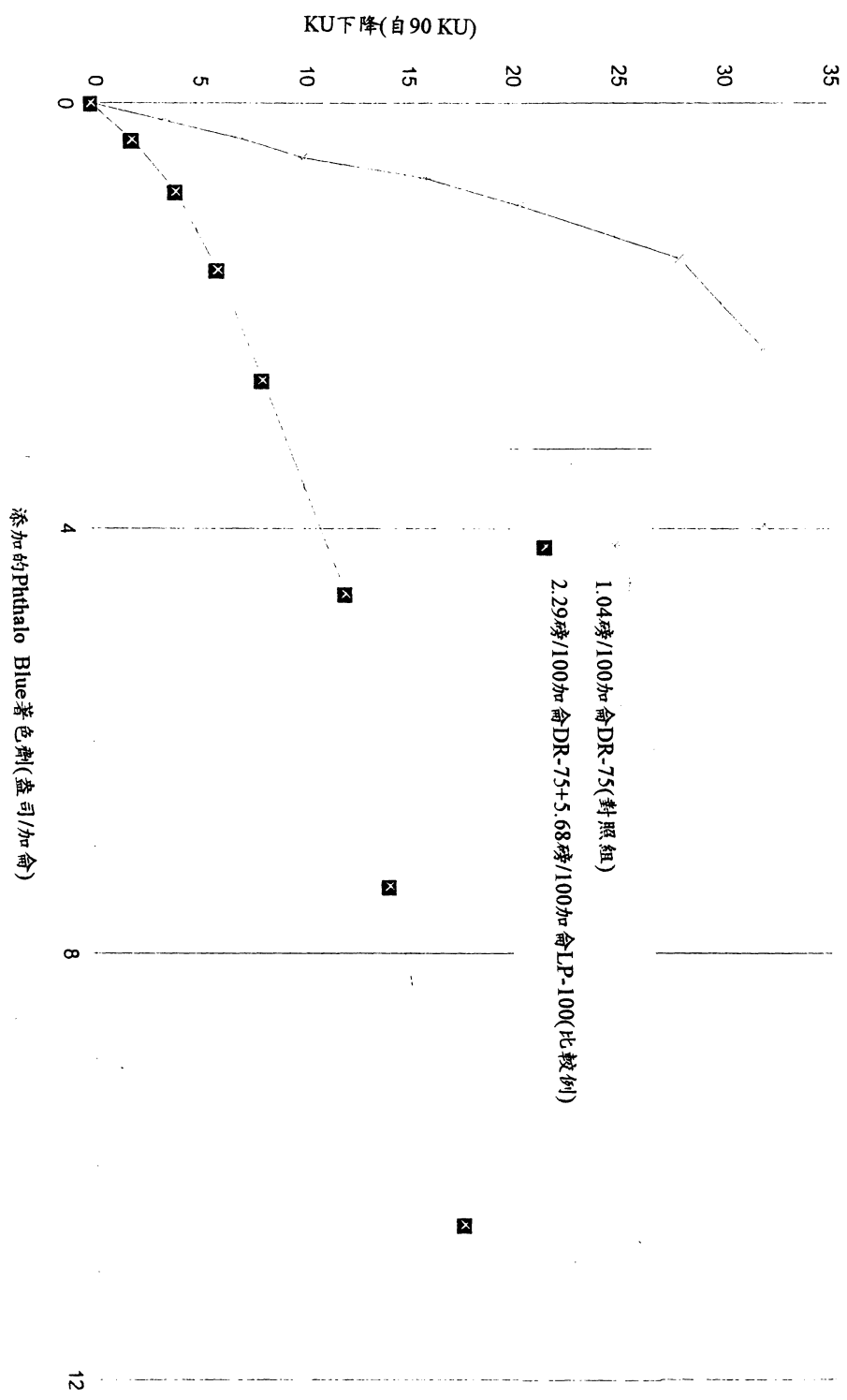


圖 4

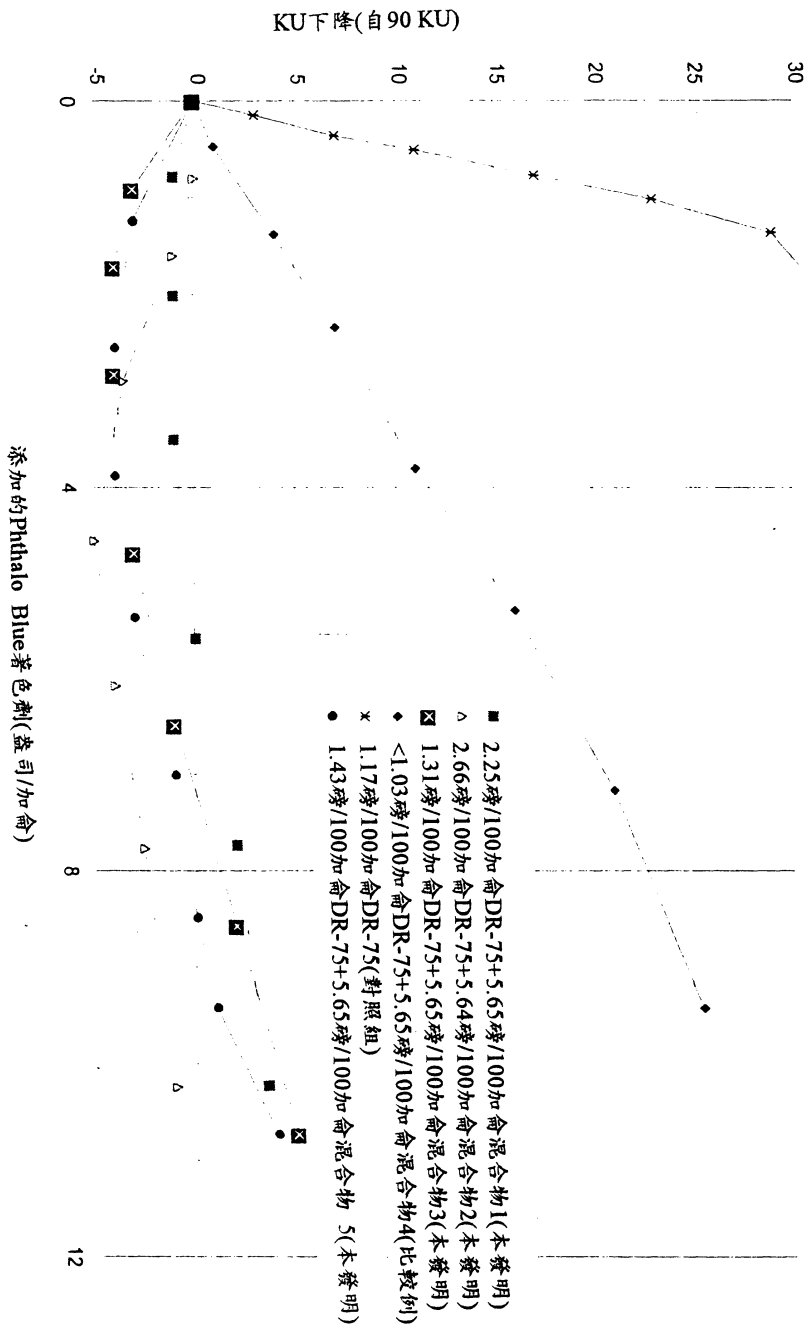


圖 5

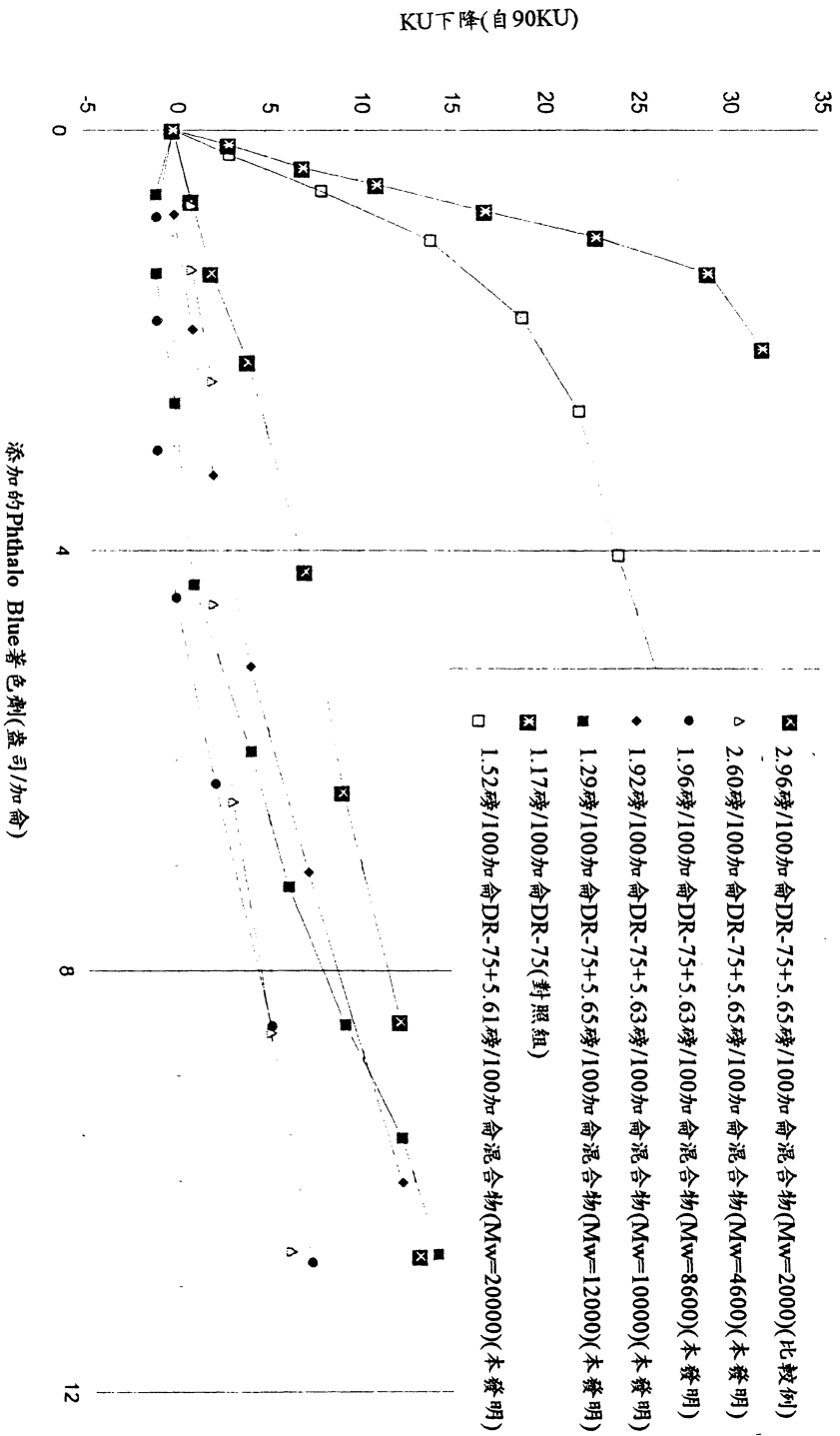


圖 6

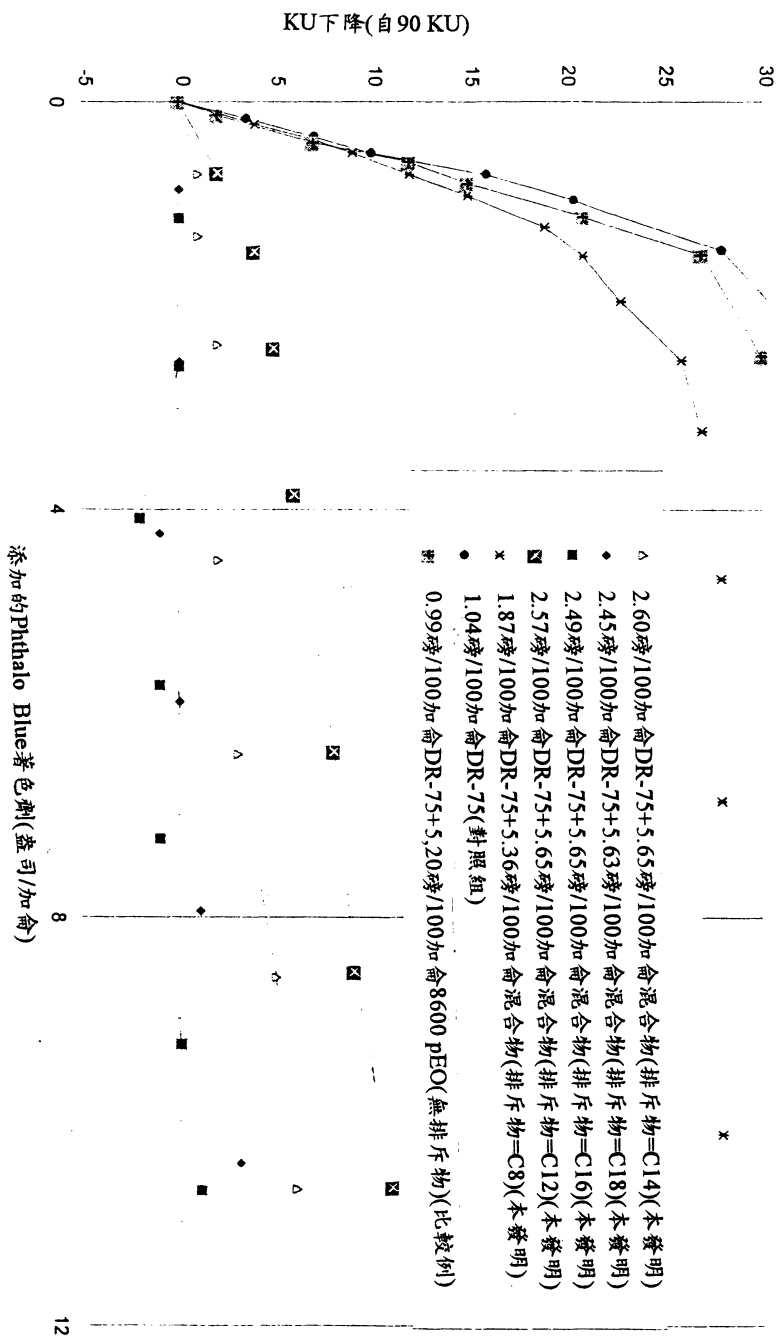
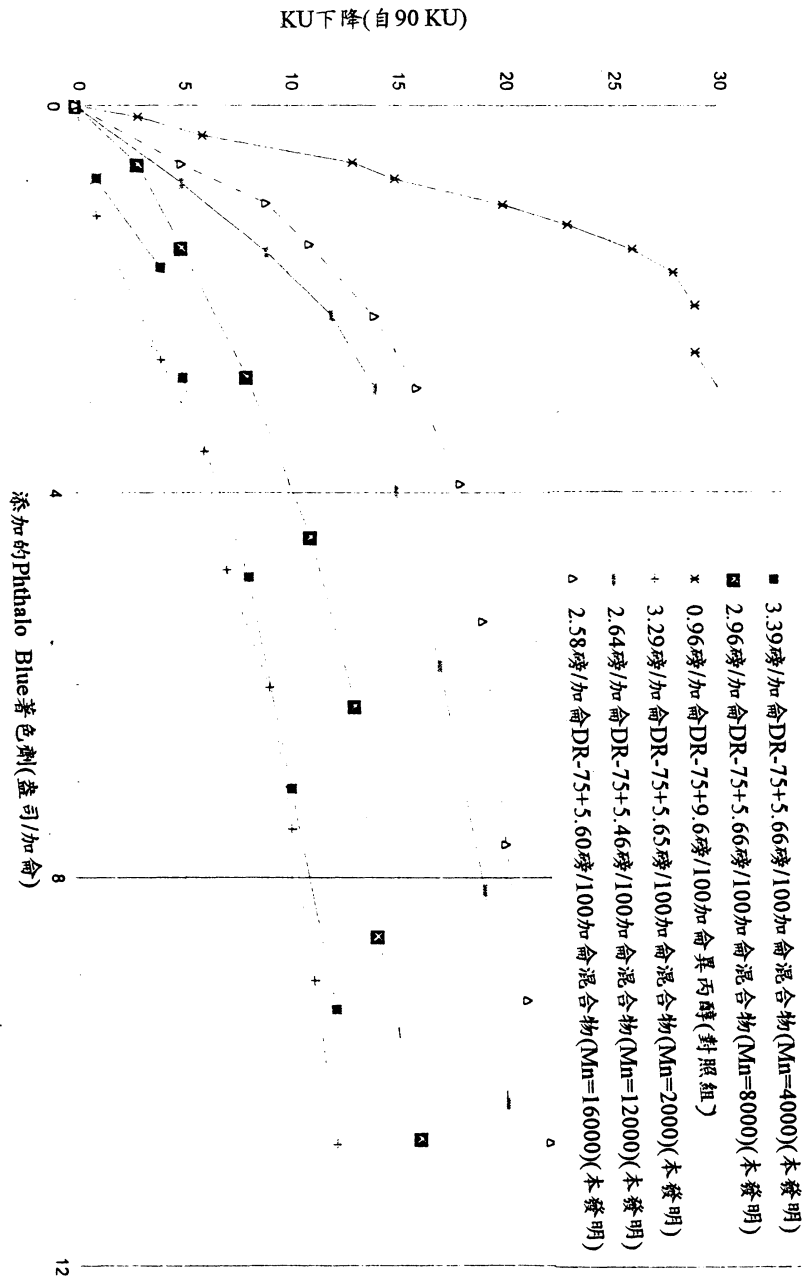


圖 7



公告本

93.5.7 修正
補充

申請日期	89. 3. 13
案 號	089104506
類 別	C08F 22/00, C08G 18/00

A4
C4

C08D 7/00

中文說明書替換頁(93年5月)

593362

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明名稱	中 文	增進水性組合物之黏度穩定性之方法及組合物，與具有黏度穩定性之水性組合物
	英 文	METHOD AND COMPOSITION FOR IMPROVING VISCOSITY STABILITY OF AN AQUEOUS COMPOSITION, AND AQUEOUS COMPOSITIONS HAVING VISCOSITY STABILITY
二、發明人	姓 名	1. 大衛 里察德 艾米克 2. 詹姆斯 華森 尼里
	國 籍	均美國
住、居所	姓 名	1. 美國賓州道頓市賓里路186號 2. 美國賓州綴攝市馬汀路504號
	國 籍	美國
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商羅門哈斯公司
	國 籍	美國
住、居所 (事務所)	姓 名	美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區100號
	代 表 人 姓 名	詹姆斯 G. 謀諾斯

四、中文發明摘要(發明之名稱： 增進水性組合物之黏度穩定性之方法及組合物，與具有黏度穩定性之水性組合物)

提出一種藉由在水性組合物中添加至少一種多元排斥物和至少一種一元排斥物之混合物而增進水性組合物之黏度穩定性的方法。在界面活性劑或含有界面活性劑的添加物(如：著色劑)加至水性組合物中時，特別是以高量添加時，此方法特別可用以穩定含有至少一種結合型稠化劑的水性組合物之黏度。

英文發明摘要(發明之名稱： METHOD AND COMPOSITION FOR IMPROVING VISCOSITY STABILITY OF AN AQUEOUS COMPOSITION, AND AQUEOUS COMPOSITIONS HAVING VISCOSITY STABILITY)

A method of improving the viscosity stability of an aqueous composition by the addition to the aqueous composition of a mixture of at least one multiphobe and at least one monophobe is disclosed. The method is particularly useful for stabilizing the viscosity of an aqueous composition containing at least one associative thickener, when surfactants or additives containing surfactants, such as for example colorants, particularly at high levels, are added to the aqueous composition.

六、申請專利範圍

1. 一種用以改善水性組合物之黏度穩定性的方法，其包含在該組合物中添加包含下列物種之混合物：
 - (a) 至少一種多元排斥物，該多元排斥物含有至少一個親水鏈段和至少兩個疏水鏈段；
其中，該多元排斥物之親水鏈段係具有自 2,000 至 20,000 之 Mn 聚環氧乙烷；
其中，該多元排斥物之各疏水鏈段係具有自 8 至 18 個碳原子之脂族烴；和
 - (b) 至少一種一元排斥物，該一元排斥物含有至少一個親水鏈段和僅一個疏水鏈段；
其中該一元排斥物之親水鏈段係具有自 2,000 至 20,000 之 Mn 之聚環氧乙烷；該一元排斥物之疏水鏈段係具有自 8 至 18 個碳原子之脂族烴；及
其中，該一元排斥物親水鏈段的 Mn 至少是該多元排斥物親水鏈段 Mn 的一半。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該水性組合物包含乳膠聚合物。
3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該組合物包含至少一種著色劑。
4. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，該組合物包含至少一種結合型稠化劑。
5. 根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中，該組合物另包含至少一種著色劑。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該多元排斥物

六、申請專利範圍

是二元排斥物。

7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中，該混合物的添加量是以水性組合物重量計之至少0.1重量%固體。
8. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中，該結合型稠化劑是選自由下列所組成之群之稠化劑：非離子疏水性經修飾的仲乙化氧脲烷團聯共聚物、疏水性經修飾的鹼溶性聚合物、疏水性經修飾的聚(甲基)丙烯酸、疏水性經修飾的羥乙基纖維素和疏水性經修飾的聚(丙烯鹽胺)及彼等之混合物。
9. 一種用以改善含至少一種乳膠聚合物之水性組合物之黏度穩定性的方法，其包含在該組合物中添加包含下列物種之混合物的步驟：
 - (a)至少一種多元排斥物，該多元排斥物含有至少一個親水鏈段和至少兩個疏水鏈段；

其中，該多元排斥物之親水鏈段係具有自2,000至20,000之Mn聚環氧乙烷；

其中，該多元排斥物之各疏水鏈段係具有自8至18個碳原子之脂族烴；和
 - (b)至少一種一元排斥物，該一元排斥物含有至少一個親水鏈段和僅一個疏水鏈段；

其中該一元排斥物之親水鏈段係具有自2,000至20,000之Mn之聚環氧乙烷；該一元排斥物之疏水鏈段係具有自8至18個碳原子之脂族烴；和

其中，該一元排斥物親水鏈段的Mn至少是該多元排

六、申請專利範圍

斥物親水鏈段Mn的一半；及

(c)至少一種結合型稠化劑。

10. 一種用以改善含至少一種乳膠聚合物之水性組合物之黏度穩定性的方法，其包含在該組合物中添加包含下列物種之混合物的步驟：

(a)至少一種多元排斥物，該多元排斥物含有至少一個親水鏈段和至少兩個疏水鏈段；

其中，該多元排斥物之親水鏈段係具有自2,000至20,000之Mn聚環氧乙烷；

其中，該多元排斥物之各疏水鏈段係具有自8至18個碳原子之脂族烴；和

(b)至少一種一元排斥物，該一元排斥物含有至少一個親水鏈段和僅一個疏水鏈段；

其中該一元排斥物之親水鏈段係具有自2,000至20,000之Mn之聚環氧乙烷；該一元排斥物之疏水鏈段係具有自8至18個碳原子之脂族烴；和

其中，該一元排斥物親水鏈段的Mn至少是該多元排斥物親水鏈段Mn的一半；及

(c)至少一種具有疏水孔隙之複合性巨分子有機化合物。

11. 一種用以改善水性組合物之黏度穩定性的方法，其包含在該組合物中添加至少一種多元排斥物的步驟，該多元排斥物包含一個親水鏈段和至少兩個疏水鏈段；其中，該水性組合物包含：

(a)乳膠聚合物；和

六、申請專利範圍

(b) 至少一種一元排斥物，該一元排斥物含有至少一個

親水鏈段和僅一個疏水鏈段；

其中，該多元排斥物之親水鏈段係具有自 2,000 至 20,000 之 Mn 聚環氧乙烷；

其中，該多元排斥物之各疏水鏈段係具有自 8 至 18 個碳原子之脂族烴；

其中該一元排斥物之親水鏈段係具有自 2,000 至 20,000 之 Mn 之聚環氧乙烷；該一元排斥物之疏水鏈段係具有自 8 至 18 個碳原子之脂族烴；及

其中，該一元排斥物親水鏈段的 Mn 至少是該多元排斥物親水鏈段 Mn 的一半。

12. 一種增進水性組合物之黏度穩定性的組合物，包含：

(a) 至少一種多元排斥物，該多元排斥物含有至少一個親水鏈段和至少兩個疏水鏈段；

其中，該多元排斥物之親水鏈段係具有自 2,000 至 20,000 之 Mn 聚環氧乙烷；

其中，該多元排斥物之各疏水鏈段係具有自 8 至 18 個碳原子之脂族烴；和

(b) 至少一種一元排斥物，該一元排斥物含有至少一個親水鏈段和僅一個疏水鏈段；

其中該一元排斥物之親水鏈段係具有自 2,000 至 20,000 之 Mn 之聚環氧乙烷；該一元排斥物之疏水鏈段係具有自 8 至 18 個碳原子之脂族烴；及

其中，該一元排斥物親水鏈段的 Mn 至少是該多元排

六、申請專利範圍

斥物親水鏈段Mn的一半。

13. 根據申請專利範圍第12項之組合物，其中，另包含結合型稠化劑。
14. 根據申請專利範圍第12項之組合物，其中，另包含具有疏水孔隙之錯合性巨分子有機化合物。
15. 根據申請專利範圍第12項之組合物，其中，該多元排斥物是二元排斥物。
16. 一種具有黏度穩定性的水性組合物，包含：
 - (a) 水；
 - (b) 乳膠聚合物；
 - (c) 至少一種多元排斥物，該多元排斥物含有至少一個親水鏈段和至少兩個疏水鏈段；
其中，該多元排斥物之親水鏈段係具有自2,000至20,000之Mn聚環氧乙烷；
其中，該多元排斥物之各疏水鏈段係具有自8至18個碳原子之脂族烴；和
 - (d) 至少一種一元排斥物，該一元排斥物含有至少一個親水鏈段和僅一個疏水鏈段；
其中該一元排斥物之親水鏈段係具有自2,000至20,000之Mn之聚環氧乙烷；該一元排斥物之疏水鏈段係具有自8至18個碳原子之脂族烴；及
其中，該一元排斥物親水鏈段的Mn至少是該多元排斥物親水鏈段Mn的一半。
17. 根據申請專利範圍第16項之組合物，其中，另包含至少

六、申請專利範圍

一種結合型稠化劑。

18. 根據申請專利範圍第17項之組合物，其中，另包含至少一種著色劑。

19. 根據申請專利範圍第16項之組合物，其中，該混合物的存在量是以乳膠聚合物固體重量計之至少0.5重量%。

裝

訂

錄