

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：9617143

※ 申請日期：96.6.13

※IPC 分類：

C08G 18/48

18/66

8/67

15/08

7/12

C09J 11/08

一、發明名稱：(中文/英文)

新穎的聚胺基甲酸酯及其供增稠含水系統之用途

NEW POLYURETHANES AND THEIR USE FOR THICKENING
AQUEOUS SYSTEMS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商柏喬斯有限公司

BORCHERS GMBH

代表人：(中文/英文)

湯瑪斯/ BERRANG, THOMAS

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國蘭根費爾德市 40764 號

D-40764 LANGENFELD, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/ GERMANY

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 施法蘭/ SAUER, FRANK

2. 賀戴瑪/ HELKER, DIETMAR

3. 蘇安捷/ SONNTAG, ANJA

4. 梅克迪/ MENZEL, CLAUDIA

5. 馬彼得/ MANSHAUSEN, PETER

國 籍：(中文/英文)

1.-5.皆為德國/ GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2006 年 6 月 14 日；10 2006 027 490.3

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及新型的、親水性／疏水性、水溶性或水分散性的聚胺酯，適合用作含水體系的增稠劑，這些聚胺酯因其在低剪切力範圍內增稠作用特別有效而著稱，以及還涉及它們使含水體系增稠的用途。

【先前技術】

用於含水體系的基於聚胺酯的增稠劑在眾多的出版物中有描述（參見例如 DE-A 1 444 243, DE-A 3 630 319, EP-A 0 031 777, EP-A 0 307 775, EP-A 0 495 373, US-A 4 079 028, US-A 4 155 892, US-A 4 499 233 或 US-A 5 023 309）。從 EP-A-618 243, 725 097, 839 877 和 1 241 200 中也可以獲知聚胺酯增稠劑。

現有技術的這些增稠劑的一個共有特徵是同時存在 (i) 數量為按重量計至少 50% 的親水性片斷，(ii) 數量為按重量計不大於 30% 的疏水性片斷，以及 (iii) 胺基甲酸乙酯基團。此處的“親水性片斷”特別是指具有至少 5 個鏈成分、其至少 50mol% 的氧化烯烴單元是由氧化乙烯單元構成的聚醚鏈。此處的“疏水性片斷”特別是指優選在端部結合的且具有至少 6 個碳原子的烴片斷。

以下詳細描述的本發明的增稠劑也優選符合該定義。

這些聚胺酯增稠劑是適合於調整含水體系的流變學特性的助劑，例如汽車和工業用塗料、彩色底層灰膏和漆、印刷和紡織用墨水、顏料印刷糊漿、藥物和化妝品製

劑、農作物保護配劑、衣物清潔製劑或填料或黏合劑的分散劑。

儘管已知的聚胺酯增稠劑的應用範圍極廣，但是在很多應用領域內它們在低剪切力範圍內的增稠效果太低。因此，它們或者必須以相對高的濃度來使用，或者另外為了提高黏度而必須採取其他措施，例如提高顏料濃度或固體濃度。然而，在此類情況下，可能存在不利地被改變的性能特徵，諸如所生產的這些墨水、漆或者其他製劑的均化、固化行為、光澤或遮蓋能力。

有效提高該低剪切黏度的另一個方法是使用基於纖維素或聚丙烯酸酯的增稠劑。然而，這些產品具有其他嚴重缺點，例如在塗層中降低相容性、耐水性較差、易受微生物影響，或者相對較差的均化和光澤。

那麼，本發明的目的是開發具有與上述纖維素化合物或聚丙烯酸酯相似的高流變學效率的、應用在低剪切範圍內的改進的用於含水體系的增稠劑，但它們不表現出所指出的缺點。

現在已經出人意料地證明用以下詳細描述的本發明的親水性/疏水性、水溶性或水分散性的聚胺酯有可能達到這個目的。在此情況下本發明的實質在於“疏水性片斷”的使用，特別是具有至少 6 個碳原子和具有至少 1 個不飽和結構元素（碳-碳雙鍵）的烴片斷的使用。

本發明提供了在符合一個 NCO/OH 的等效物比例為 0.5:1 至 1.2:1 的一步或多步反應中所製備的水溶性或水分

散性的聚胺酯，產自

- A) 至少一種平均官能度 ≥ 1.2 的聚醚多元醇，
- B) 至少一種（環）脂肪族的和/或芳香族的二異氰酸酯，
- C) 至少一種直鏈或支鏈的、具有 6 至 34 個碳原子和作為一個整體組分的至少一個不飽和結構元素（碳-碳雙鍵）的（環）脂肪族的單醇，或者至少一種直鏈的或支鏈的、具有 6 至 34 個碳原子、作為一個整體組分的至少一種不飽和結構元素（碳-碳雙鍵）的（環）脂肪族的單醇烷氧基化物，並且已經由至少一個氧化乙烯(EO)或氧化丙烯(PO)單元、或具有 6 至 34 個碳原子的芳香族單醇和/或芳香族單醇烷氧基化物、或這些成分的混合物來加以延長，
- D) 適當情況下，另外一種具有 6 至 34 個碳原子的碳基團的直鏈的或支鏈的單官能成分，該成分能與異氰酸酯反應並且優選是由一種（環）脂肪族的和/或芳香族的單醇、一種（環）脂肪族的和/或芳香族的單醇烷氧基化物或一種（環）脂肪族的和/或芳香族胺構成。成分 D)優選是飽和的。

本發明進一步提供了在符合一個 NCO/OH 的等效物比例為 0.5:1 到 1.2:1 的一步或多步反應中所製備的水溶性的或水分散性的聚胺酯的一種製備方法，這些聚胺酯產自

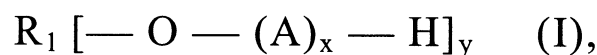
- A) 至少一種平均官能度 ≥ 1.2 的聚醚多元醇，
- B) 至少一種（環）脂肪族的和/或芳香族的二異氰酸酯，
- C) 至少一種直鏈或支鏈的、具有 6 至 34 個碳原子和作

為一個整體組分的至少一個不飽和結構元素（碳-碳雙鍵）的（環）脂肪族的單醇，或者至少一種直鏈的或支鏈的、具有 6 至 34 個碳原子、作為一個整體組分的至少一種不飽和結構元素（碳-碳雙鍵）的（環）脂肪族的單醇烷氧基化物，並且已經由至少一個氧化乙烯(EO)或氧化丙烯(PO)單元、或具有 6 至 34 個碳原子的芳香族單醇和/或芳香族單醇烷氧基化物、或這兩個成分的混合物來加以延長，

D) 適當情況下，另外一種具有 6 至 34 個碳原子的碳基團的直鏈的或支鏈的單官能成分，該成分能與異氰酸酯共價連接並且優選是由一種（環）脂肪族的和/或芳香族的單醇、一種（環）脂肪族的和/或芳香族的單醇烷氧基化物或一種（環）脂肪族的和/或芳香族胺構成。

本發明另外還提供了本發明的聚胺酯用於含水體系增稠的用途。

該聚醚多元醇組分 A) 優選是由一種具有通式(I)的化合物構成



其中

R_1 是一種具有 2 至 36 個碳原子的脂肪族或芳代脂肪族的烴基團，適當情況下含有醚氧原子，

A 是氧化乙烯和/或氧化丙烯基團，前提是至少 50 mol%、優選 70 mol%並且更有選 100 mol%的該基團是氧化乙烯基團，

x 是從 20 至 300 的一個數以及

y 是從 1 至 6，優選 2 至 6 的一個數。

組分 A 的平均官能度優選大於或等於 2，在另一個實施方案中約為 2，並且在另一個實施方案中是 3 至 4。

5 組分 B) 優選是由至少一種具有通式(II)的二異氰酸酯構成

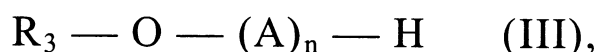


其中

10 R_2 是一種具有 4 至 22 個碳原子的脂肪族、芳代脂肪族、環脂族或芳香族的基團，它在適當情況下含有惰性取代基。

15 組分 B) 的二異氰酸酯的實例是脂肪族二異氰酸酯諸如 1,4-丁烷二異氰酸酯或 1,6-己烷二異氰酸酯；環脂肪族二異氰酸酯諸如 1-異氰醯-3,3,5-三甲基-5-異氰醯甲基環己烷(異佛樂酮二異氰酸酯)、1,3-和 1,4-環己烷二異氰酸酯、4,4'-二異氰醯二環己基甲烷，等，以及還有芳香族二異氰酸酯諸如 2,4-二異氰醯甲苯以及 4,4'-二異氰醯二苯甲烷。

20 組分 C) 優選是由具有通式(III)的、含有一個羥基基團的至少一種成分構成



其中

R_3 是一種具有 6 至 34 個碳原子的直鏈的或支鏈的脂肪族、芳代脂肪族、環脂肪族或芳香族的基團，它具有

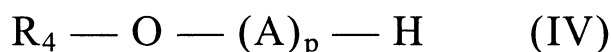
作為一個整體組分的至少一個不飽和的結構元素（碳-碳雙鍵）。

A 是氧化乙烯和/或氧化丙烯基團。

n 是從 0 至 100 的一個數。

5 組分 C) 的實例是不飽和的（環）脂肪族醇諸如 1-辛烯醇、2-乙基己烯醇、1-壬烯醇、1-癸烯醇、1-十二碳烯醇、1-十四碳烯醇、1-十六碳烯醇、1-十八碳烯醇、1-二十二碳烯醇以及它們的烷氧基化物的變體，或者芳香族醇諸如芳基聚乙二醇醚、2-羥基聯苯基醚或 4-羥基聯苯基醚或視黃醇。優選具有 10 至 24 個碳原子的不飽和的或芳香族的單醇，特別優選具有 14 至 20 個碳原子的不飽和的或芳香族的單醇。應當理解也可以使用這些示例性組分 C) 的混合物。

15 可任選使用的單官能的組分 D) 優選是由具有通式 (IV) 的至少一種組分或具有通式 (V) 的至少一種組分所構成



或者另外是由這兩種限定組分的混合物構成，

20 其中

R_4 是一種具有 6 至 34 個碳原子的直鏈的或支鏈的脂肪族、芳代脂肪族、環脂肪族或芳香族的基團。

A 是氧化乙烯和/或氧化丙烯基團。

P 是從 1 至 20 的一個數字。

X 是一種可以與異氰酸酯共價連接的官能團並且它優選由一個羥基基團(-OH)或胺基團(-NH₂)構成。

成分 D) 的實例是(環)脂肪族醇諸如 1-辛醇、2-乙基己醇、1-壬醇、1-癸醇、1-十二烷醇、1-十四烷醇、1-十六烷醇、1-十八烷醇、1-二十二烷醇以及它們的烷氧基化物變體或者另外是 1-辛胺、1-癸胺、1-十二烷胺、雙十三烷胺(異構體混合物)，等。優選具有 8 至 24 個碳原子的單醇，特別優選具有 10 至 18 個碳原子的單醇。應當理解也可以使用這些示例性組分 D) 的混合物。

本發明的聚胺酯是通過一步或多步製備。在該背景下一步反應是指全部的組分 A) 與全部的組分 B)、C) 以及 D)(在使用的情況下)的反應。一個多步反應包含，例如，該聚醚 A)與二異氰酸酯 B)的反應以及隨後該前體與全部的組分 C) 和全部的組分 D)(在使用的情況下)的反應。一個多步反應可以同樣或者另外包含部分或者全部的組分 C) 與一定的莫耳過剩量的二異氰酸酯組分 B) 的一個單獨的反應，以及所生成的 NCO 預聚合物與組分 A) 和(在適當的情況下)組分 D)之隨後的反應。在此情況下，反應的次序在很大程度上是不重要的；然而，所有需要完成的就是保證所用的組分 A) 到 C) 以及組分 D)(在使用的情況下)的數量為能夠形成符合上述定義的一種聚合產物。

按該方法製備的本發明的聚胺酯通常是具有軟化點或軟化範圍在 10 至 100°C 的溫度範圍內的無色的到微黃

色的蠟或高黏度聚合物。為了後續使用的目的通常有利的是將本發明的聚胺酯與助劑，例如調配劑、溶劑、水、乳化劑或穩定劑混合以形成液體配劑。

5 本發明的聚胺酯適合使含水的或主要是含水的體系增稠，諸如清漆、墨水、油漆、皮革助劑、造紙助劑、原油萃取製劑、衣物清潔製劑、黏合劑、拋光用的蠟、藥物和獸醫用的配劑、作物保護製劑、化妝品物品等。水本身也可以用本發明的聚胺酯增稠劑來增稠，如果希望的話，在混合前，可用其他助劑或將其單獨水加入到含水體系中。本發明的增稠劑還可以用在與其他增稠劑的混合物中，諸如那些基於聚胺酯、聚丙烯酸酯、纖維素衍生物或無機增稠劑。在一個優選實施方案中，本發明的系統包括10 5%至 70%的水，特別是 10%至 50%的水。

15 根據本發明可以被增稠的含水體系的實例是含水的聚丙烯酸酯分散液、烯屬不飽和單體的共聚物的含水分散液、含水的多乙酸乙烯酯分散液、含水的聚胺酯分散液、含水的聚酯分散液以及，特別是，基於這些分散液或這些分散液的混合物的上述已經討論的類型的現成製劑。

20 本發明的增稠劑當然可以大批使用，優選作為細粒或者，在適當情況下作為粉末使用。然而，發現特別優選的是使用液體配劑，該液體製劑連同本發明的聚胺酯還包含水、溶劑諸如丁二醇、丁基二甘醇、丁基三甘醇、異丙醇、乙酸甲氧基丙酯、乙二醇和/或丙二醇、(聚)乙烯和/或(聚)丙二醇單烷基醚、非離子型乳化劑、表面活性劑和/或，

在適當的情況下，其他添加劑，因為這使得本發明的增稠劑顯著地更易於混合到含水的或者主要是含水的體系之中。

本發明的增稠劑特別優選的現成製劑是固體含量按重量計 10%至 80%、優選 20%至 60%、更優選 25%至 50%的水溶液或分散液。

為了達到所希望的增稠效果而加入到含水或主要是含水體系的本發明的增稠劑的量值取決於具體的最終使用並且可能由本領域的技術人員通過幾次測試來決定。一般而言，所使用的本發明的增稠劑按重量計為 0.05%至 10%、優選 0.1 至 4%、更優選 0.1%至 2%，這些百分數是基於按照供貨形式的本發明的完全配製好的增稠劑。

本發明的增稠劑的活性可以通過已知的方法，例如在一台 Haake 旋轉黏度計、Stormer 黏度計或者 Brookfield 黏度計中進行評定。

實例

縮寫：

DBTL：二月桂酸二丁基錫(IV)

Borchi® Kat 24：辛酸鋇(III)

Borchi® Kat 28：辛酸錫(II)

所使用的鹼性材料

聚醚多元醇 A：

- I 基於甘油和氧化乙烯的聚醚，具有 16.3 mg KOH/g 的 OH 值
- Ia 基於甘油和氧化乙烯/氧化丙烯的聚醚，具有 16.8 mg KOH/g 的 OH 值
- 5 II 基於乙二醇和氧化乙烯的聚醚，具有 9.4 mg KOH/g 的 OH 值
- III 基於乙二醇和氧化乙烯的聚醚，具有 14.0 mg KOH/g 的 OH 值
- IV 基於乙二醇和氧化乙烯的聚醚，具有 28.0 mg KOH/g 的 OH 值
- 10 V 基於季戊四醇的聚酯，具有 18.7 mg KOH/g 的一個 OH 值

本發明的聚胺酯的製備

實例 1

15 在氮氣氛中秤出 180 g 的聚醚-II 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 10.58 g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇（OH 值：165 mg KOH/g）進行混合

20 並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.24 g 的 Borch® Kat 24 (BORCHERS GmbH) 和 7.50 g 的 Desmodur® 44 MC (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 2

在氮氣氛中稱出 150 g 的聚醚 IV 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初裝料被冷卻到 90°C，與 13.51g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇（OH 值：154.2mg KOH/g）混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.27g 的 Borchhi® Kat 24 (BORCHERS GmbH) 和 14.74g 的 Desmodur® W/1 (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 3

在氮氣氛中稱出 150g 的聚醚 I 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 19.85g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇（OH 值：165mg KOH/g）進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.25g 的 Borchhi® Kat 24 (BORCHERS GmbH) 和 8.99g 的 Desmodur® I (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 4

在氮氣氛中稱出 150g 的聚醚 III 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 13.23g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇（OH 值: 165 mg KOH/g）進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.25g 的 Borchì® Kat 24 (BORCHERS GmbH)和 9.83g 的 Desmodur® W/1 (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 5

在氮氣氛中稱出 150g 的聚醚 III 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 10.07g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇（OH 值: 210 mg KOH/g）進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.25g 的 Borchì® Kat 24 (BORCHERS GmbH) 和 9.83g 的 Desmodur® W/1 (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 6

在氮氣氛中稱出 150g 的聚醚 I 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量

水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 15.01g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇（OH 值: 210 mg KOH/g）進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.25g 的 Borchhi® Kat 24 (BORCHERS GmbH) 和 8.99g 的 Desmodur® I (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 7

在氮氣氛中稱出 150g 的聚醚 I 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 20.27g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇（OH 值: 154.2 mg KOH/g）進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.25g 的 Borchhi® Kat 24 (BORCHERS GmbH) 和 8.99 g 的 Desmodur® I (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 8

在氮氣氛中稱出 150g 的聚醚 III 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 13.51g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇（OH 值: 154.2 mg KOH/g）進行混

合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.25g 的 Borchhi® Kat 24 (BORCHERS GmbH)和 9.83g 的 Desmodur® W/1 (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 9

在氮氣氛中稱出 300g 的聚醚 III 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 13.51g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇 (OH 值: 154.2 mg KOH/g) 進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.25g 的 Borchhi® Kat 24 (BORCHERS GmbH)和 14.74g 的 Desmodur® W/1 (Bayer AG)進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 10

在氮氣氛中稱出 200g 的聚醚 I 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 46.57g 的芳基聚乙二醇醚 (OH 值: 102 mg KOH/g) 進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。

然後在 90-95°C 下與 0.24g 的 Borchhi® Kat 28

(borchers GmbH) 和 15.97g 的 Desmodur® W/1 (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

5

實例 11

在氮氣氛中稱出 180g 的聚醚 Ia 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 20.83g 的油烯基-鯨蠟基醇 (OH 值: 181.50 mg KOH/g) 進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。

10

然後在 90-95°C 下與 0.20g 的 Borchl® Kat 28 (borchers GmbH) 和 15.97g 的 Desmodur® I (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

15

實例 12

在氮氣氛中稱出 200g 的聚醚 V 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 12.01g 的油烯基-鯨蠟基醇 (OH 值: 181.50 mg KOH/g) 進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.24g 的 Borchl® Kat 28 (borchers GmbH) 和 7.77g 的 Desmodur® I

20

(Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

5 實例 1 至 12 所製備的聚胺酯增稠劑在水中與乙二醇和/或乳化劑被加工成溶液，例如在以下表 1 中所代表性地列出。

表 1

本發明聚胺酯的配方實例

實例 13	來自實例 3 的聚胺酯：25%	丁基二甘醇 16%	水 59%
		脂肪醇烷氧基化	
實例 14	來自實例 3 的聚胺酯：25%	物*) 10%	水 65%
		脂肪醇烷氧基化	
實例 15	來自實例 7 的聚胺酯：25%	物*) 10%	水 65%
實例 16	來自實例 8 的聚胺酯：20%	丁二醇 12%	水 68%
		脂肪醇烷氧基化	
實例 17	來自實例 10 的聚胺酯：25%	物*) 10%	水 65%
		脂肪醇烷氧基化	
實例 18	來自實例 11 的聚胺酯：25%	物*) 10%	水 65%
		脂肪醇烷氧基化	
實例 19	來自實例 12 的聚胺酯：25%	物*) 10%	水 65%

*) Borchers GmbH

每種情況下的百分數按重量計

用途實例

5 以下實例表明用本發明的增稠劑比之相應的競爭產品能夠更加有效地使水基漆、墨和清漆增稠。

 一種清漆模型的生產和通過黏度測量法測試的增稠效果：

10 清漆模型

70.00g	丙烯酸酯 (Bayhydrol XP 2470)
28.00g	去礦物質水
2.00g	丁二醇
<u>0.05g</u>	Byk 038 (消泡劑)
5 100.05g	

將表 1 的增稠劑製品以及還有下表 2 列出的增稠劑
 (每個都有 0.5% 的活性成分 (聚合物部分)) 在一種實驗室
 攪拌器的輔助下混入到上述的 100g 清漆模型中。經過
 大約 12 小時的熟化時間後，通過一台 Haake RS 1 流變儀
 (測量元件：錐體/盤) 在 23°C 下在低剪切範圍為 1.0s^{-1} ,
 10.3 s^{-1} 和 100 s^{-1} 條件下進行該黏度測量。

關於增稠效果所獲得的測試結果列於以下表 2 中。

表 2：聚胺酯增稠劑的增稠效果，以所獲得的清漆黏性來表徵

清漆模型；加入 0.5% 的聚胺酯增稠劑 (基於活性成分含量)

以 mPas 為單位的黏性在：	1 [s-1]	10 [s-1]	100 [s-1]
實例 13	4985	4373	2091
實例 14	7124	5819	2233
實例 15	3976	3594	1572
實例 16	2142	2018	920
實例 17	7250	3780	1830
實例 18	7100	4950	1920
實例 19	3870	3250	1610
Rheolate® 288 (Elementis) *)	1346	1307	856
Tafigel® PUR 61 (Münzing Chemie GmbH) *)	1610	1572	909
Acrysol® RM 8 W-(Rohm & Haas Corp.) *)	459	448	386
Acrysol® RM 825 ((Rohm & Haas Corp.) *)	671	652	551

*) 不含具有一個碳-碳雙鍵的單醇的聚胺酯增稠劑

5

概述

該黏度測量結果清楚地表明與可商購產品相比本發明增稠劑的改進了增稠效果。

五、中文發明摘要：

本發明涉及新型的、親水性／疏水性、水溶性或水分散性的聚胺酯，適合用作含水體系的增稠劑，該聚胺酯因其在低剪切力範圍內增稠效果特別有效而著稱，以及還涉及它們使含水體系增稠的用途。

六、英文發明摘要：

The invention relates to new, hydrophilic/hydrophobic, water-soluble or water-dispersible polyurethanes, suitable as thickeners for aqueous systems, which are distinguished by a particularly efficient thickening effect in the low-shear range, and also to their use for thickening aqueous systems.

十、申請專利範圍：

1. 一種在符合一個 NCO/OH 的等效物比例為 0.5:1 到 1.2:1 的一步或多步化學反應中所製備的水溶性的或水分散性的聚胺酯，作為以下成分的一種反應產物

5 A) 至少一種平均官能度 ≥ 1.2 的聚醚多元醇，

B) 至少一種(環)脂肪族的和/或芳香族的二異氰酸酯，

10 C) 至少一種直鏈或支鏈的、具有 6 至 34 個碳原子和作為一個整體組分的至少一個不飽和結構元素(碳-碳雙鍵)的(環)脂肪族的單醇，或者至少一種直鏈的或支鏈的、具有 6 至 34 個碳原子、作為一個整體組分的至少一種不飽和結構元素(碳-碳雙鍵)的(環)脂肪族的單醇烷氧基化物，並且已經由至少一個氧化乙烯(EO)或氧化丙烯(PO)單元、或具有 6 至 34 個碳原子的芳香族單醇和/或芳香族單醇烷氧基化物、或這些成分的混合物來加以延長，

15 D) 適當情況下，另外一種具有 6 至 34 個碳原子的碳基團的直鏈的或支鏈的單官能成分，該成分能與異氰酸酯反應並且優選是由一種(環)脂肪族的和/或芳香族的單醇、一種(環)脂肪族的和/或芳香族的單醇烷氧基化物或一種(環)脂肪族的和/或芳香族胺
20 構成。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於該聚醚多元醇 A) 具有一個大於或等於 2 的平均官能度。

3. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於該聚醚

多元醇 A) 具有一個 3 至 4 的平均官能度。

4. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於該二異氰酸酯 B) 是一種（環）脂肪族二異氰酸酯。

5. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於該組分 C) 具有 10 至 22 個碳原子。

6. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於組分 C) 通過與 1 至 3 mol 的烯烴氧化物，更優選為氧化乙烯，的反應已經使鏈被延長。

7. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於組分 C) 通過與大於 3 mol 的烯烴氧化物，更優選氧化乙烯，的反應已經使鏈被延長。

8. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於組分 C) 包含兩個或多個雙鍵。

9. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於任選組分 D) 由一種具有 8 至 18 個碳原子的直鏈的或支鏈的單醇構成。

10. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於任選組分 D) 由一種具有 8 至 18 個碳原子的直鏈的或支鏈的脂肪族胺構成。

11. 一種用於製備根據申請專利範圍第 1 項的水溶性或水分散性的聚胺酯的方法，其特徵在於，在符合一個 NCO/OH 的等效物比例為 0.5:1 到 1.2:1 的一個一步或多步的化學反應中使用

A) 至少一種平均官能度 ≥ 1.2 的聚醚多元醇，

B) 至少一種（環）脂肪族的和/或芳香族的二異氰酸酯，

5 C) 至少一種直鏈或支鏈的、具有 6 至 34 個碳原子和作為一個整體組分的至少一個不飽和結構元素（碳-碳雙鍵）的（環）脂肪族的單醇，或者至少一種直鏈的或支鏈的、具有 6 至 34 個碳原子、作為一個整體組分的至少一種不飽和結構元素（碳-碳雙鍵）的（環）脂肪族的單醇烷氧基化物，並且已經由至少一個氧化乙烯(EO)或氧化丙烯(PO)單元、或具有 6 至 34 個碳原子的芳香族單醇和/或芳香族單醇烷氧基化物、或這些成分的混合物來加以延長，

10 D) 適當情況下，另外一種具有 6 至 34 個碳原子的碳基團的直鏈的或支鏈的單官能成分，該成分能與異氰酸酯反應並且優選是由一種（環）脂肪族的和/或芳香族的單醇、一種（環）脂肪族的和/或芳香族的單醇烷氧基化物或一種（環）脂肪族的和/或芳香族胺

15 構成，

彼此之間進行反應。

12. 一種根據申請專利範圍第 1 至 11 項的聚胺酯在使含水塗覆體系、黏合劑和其他含水配劑增稠中的用途。

13. 一種根據申請專利範圍第 1 項的至少一種聚胺酯的含水的或主要是含水的體系。

20

14. 一種製造根據申請專利範圍第 13 項之增稠的含水體系的方法，特別是塗覆體系、黏合劑和其他含水配劑，其藉由引入上述配方、加入根據申請專利範圍第 1 項的一種聚胺酯、將這些組分混合並熟化。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 96121243

※ 申請日期：

※IPC 分類：

C08G 18/08,
C08G 18/66,
18/67,
18/08,
C09D 7/12

一、發明名稱：(中文/英文)

新穎的聚胺基甲酸酯及其供增稠含水系統之用途 C09D 11/08

NEW POLYURETHANES AND THEIR USE FOR THICKENING
AQUEOUS SYSTEMS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商柏喬斯有限公司

BORCHERS GMBH

代表人：(中文/英文)

湯瑪斯/ BERRANG, THOMAS

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國蘭根費爾德市 40764 號

D-40764 LANGENFELD, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/ GERMANY

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 施法蘭/ SAUER, FRANK

2. 賀戴瑪/ HELKER, DIETMAR

3. 蘇安捷/ SONNTAG, ANJA

4. 梅克迪/ MENZEL, CLAUDIA

5. 馬彼得/ MANSHAUSEN, PETER

國 籍：(中文/英文)

1.-5.皆為德國/ GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2006 年 6 月 14 日；10 2006 027 490.3

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及新型的、親水性／疏水性、水溶性或水分散性的聚胺酯，適合用作含水體系的增稠劑，這些聚胺酯因其在低剪切力範圍內增稠作用特別有效而著稱，以及還涉及它們使含水體系增稠的用途。

【先前技術】

用於含水體系的基於聚胺酯的增稠劑在眾多的出版物中有描述（參見例如 DE-A 1 444 243, DE-A 3 630 319, EP-A 0 031 777, EP-A 0 307 775, EP-A 0 495 373, US-A 4 079 028, US-A 4 155 892, US-A 4 499 233 或 US-A 5 023 309）。從 EP-A-618 243, 725 097, 839 877 和 1 241 200 中也可以獲知聚胺酯增稠劑。

現有技術的這些增稠劑的一個共有特徵是同時存在 (i) 數量為按重量計至少 50% 的親水性片斷，(ii) 數量為按重量計不大於 30% 的疏水性片斷，以及 (iii) 胺基甲酸乙酯基團。此處的“親水性片斷”特別是指具有至少 5 個鏈成分、其至少 50mol% 的氧化烯烴單元是由氧化乙烯單元構成的聚醚鏈。此處的“疏水性片斷”特別是指優選在端部結合的且具有至少 6 個碳原子的烴片斷。

以下詳細描述的本發明的增稠劑也優選符合該定義。

這些聚胺酯增稠劑是適合於調整含水體系的流變學特性的助劑，例如汽車和工業用塗料、彩色底層灰膏和漆、印刷和紡織用墨水、顏料印刷糊漿、藥物和化妝品製

劑、農作物保護配劑、衣物清潔製劑或填料或黏合劑的分散劑。

儘管已知的聚胺酯增稠劑的應用範圍極廣，但是在很多應用領域內它們在低剪切力範圍內的增稠效果太低。因此，它們或者必須以相對高的濃度來使用，或者另外為了提高黏度而必須採取其他措施，例如提高顏料濃度或固體濃度。然而，在此類情況下，可能存在不利地被改變的性能特徵，諸如所生產的這些墨水、漆或者其他製劑的均化、固化行為、光澤或遮蓋能力。

有效提高該低剪切黏度的另一個方法是使用基於纖維素或聚丙烯酸酯的增稠劑。然而，這些產品具有其他嚴重缺點，例如在塗層中降低相容性、耐水性較差、易受微生物影響，或者相對較差的均化和光澤。

那麼，本發明的目的是開發具有與上述纖維素化合物或聚丙烯酸酯相似的高流變學效率的、應用在低剪切範圍內的改進的用於含水體系的增稠劑，但它們不表現出所指出的缺點。

現在已經出人意料地證明用以下詳細描述的本發明的親水性/疏水性、水溶性或水分散性的聚胺酯有可能達到這個目的。在此情況下本發明的實質在於“疏水性片斷”的使用，特別是具有至少 6 個碳原子和具有至少 1 個不飽和結構元素（碳-碳雙鍵）的烴片斷的使用。

【發明內容】

本發明提供了在符合一個 NCO/OH 的等效物比例為 0.5:1 至 1.2:1 的一步或多步反應中所製備的水溶性或水分

散性的聚胺酯，產自

- A) 至少一種平均官能度 ≥ 1.2 的聚醚多元醇，
- B) 至少一種（環）脂肪族的和/或芳香族的二異氰酸酯，
- C) 至少一種直鏈或支鏈的、具有 6 至 34 個碳原子和作為一個整體組分的至少一個不飽和結構元素（碳-碳雙鍵）的（環）脂肪族的單醇，或者至少一種直鏈的或支鏈的、具有 6 至 34 個碳原子、作為一個整體組分的至少一種不飽和結構元素（碳-碳雙鍵）的（環）脂肪族的單醇烷氧基化物，並且已經由至少一個氧化乙烯(EO)或氧化丙烯(PO)單元、或具有 6 至 34 個碳原子的芳香族單醇和/或芳香族單醇烷氧基化物、或這些成分的混合物來加以延長，
- D) 適當情況下，另外一種具有 6 至 34 個碳原子的碳基團的直鏈的或支鏈的單官能成分，該成分能與異氰酸酯反應並且優選是由一種（環）脂肪族的和/或芳香族的單醇、一種（環）脂肪族的和/或芳香族的單醇烷氧基化物或一種（環）脂肪族的和/或芳香族胺構成。成分 D)優選是飽和的。

本發明進一步提供了在符合一個 NCO/OH 的等效物比例為 0.5:1 到 1.2:1 的一步或多步反應中所製備的水溶性的或水分散性的聚胺酯的一種製備方法，這些聚胺酯產自

A) 至少一種平均官能度 ≥ 1.2 的聚醚多元醇，

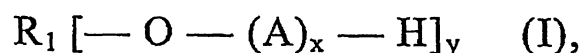
B) 至少一種（環）脂肪族的和/或芳香族的二異氰酸酯，

C) 至少一種直鏈或支鏈的、具有 6 至 34 個碳原子和作

為一個整體組分的至少一個不飽和結構元素（碳-碳雙鍵）的（環）脂肪族的單醇，或者至少一種直鏈的或支鏈的、具有 6 至 34 個碳原子、作為一個整體組分的至少一種不飽和結構元素（碳-碳雙鍵）的（環）脂肪族的單醇烷氧基化物，並且已經由至少一個氧化乙烯(EO)或氧化丙烯(PO)單元、或具有 6 至 34 個碳原子的芳香族單醇和/或芳香族單醇烷氧基化物、或這兩個成分的混合物來加以延長，

D) 適當情況下，另外一種具有 6 至 34 個碳原子的碳基團的直鏈的或支鏈的單官能成分，該成分能與異氰酸酯共價連接並且優選是由一種（環）脂肪族的和/或芳香族的單醇、一種（環）脂肪族的和/或芳香族的單醇烷氧基化物或一種（環）脂肪族的和/或芳香族胺構成。本發明另外還提供了本發明的聚胺酯用於含水體系增稠的用途。

該聚醚多元醇組分 A) 優選是由一種具有通式(I)的化合物構成



其中

R₁ 是一種具有 2 至 36 個碳原子的脂肪族或芳代脂肪族的烴基團，適當情況下含有醚氧原子，

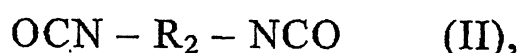
A 是氧化乙烯和/或氧化丙烯基團，前提是至少 50 mol%、優選 70 mol%並且更有選 100 mol%的該基團是氧化乙烯基團，

x 是從 20 至 300 的一個數以及

y 是從 1 至 6，優選 2 至 6 的一個數。

組分 A 的平均官能度優選大於或等於 2，在另一個實施方案中約為 2，並且在另一個實施方案中是 3 至 4。

5 組分 B) 優選是由至少一種具有通式(II)的二異氰酸酯構成

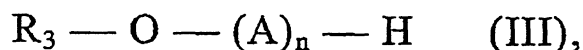


其中

10 R_2 是一種具有 4 至 22 個碳原子的脂肪族、芳代脂肪族、環脂族或芳香族的基團，它在適當情況下含有惰性取代基。

15 組分 B) 的二異氰酸酯的實例是脂肪族二異氰酸酯諸如 1,4-丁烷二異氰酸酯或 1,6-己烷二異氰酸酯；環脂肪族二異氰酸酯諸如 1-異氰醯-3,3,5-三甲基-5-異氰醯甲基環己烷(異佛樂酮二異氰酸酯)、1,3-和 1,4-環己烷二異氰酸酯、4,4'-二異氰醯二環己基甲烷，等，以及還有芳香族二異氰酸酯諸如 2,4-二異氰醯甲苯以及 4,4'-二異氰醯二苯甲烷。

20 組分 C) 優選是由具有通式(III)的、含有一個羥基基團的至少一種成分構成



其中

R_3 是一種具有 6 至 34 個碳原子的直鏈的或支鏈的脂肪族、芳代脂肪族、環脂肪族或芳香族的基團，它具有

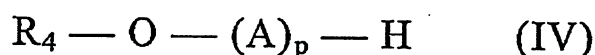
作為一個整體組分的至少一個不飽和的結構元素（碳-碳雙鍵）。

A 是氧化乙烯和/或氧化丙烯基團。

n 是從 0 至 100 的一個數。

5 組分 C) 的實例是不飽和的（環）脂肪族醇諸如 1-辛烯醇、2-乙基己烯醇、1-壬烯醇、1-癸烯醇、1-十二碳烯醇、1-十四碳烯醇、1-十六碳烯醇、1-十八碳烯醇、1-二十二碳烯醇以及它們的烷氧基化物的變體，或者芳香族醇諸如芳基聚乙二醇醚、2-羥基聯苯基醚或 4-羥基聯苯基醚
10 或視黃醇。優選具有 10 至 24 個碳原子的不飽和的或芳香族的單醇，特別優選具有 14 至 20 個碳原子的不飽和的或芳香族的單醇。應當理解也可以使用這些示例性組分 C) 的混合物。

15 可任選使用的單官能的組分 D) 優選是由具有通式 (IV) 的至少一種組分或具有通式 (V) 的至少一種組分所構成



或者另外是由這兩種限定組分的混合物構成，

20 其中

R_4 是一種具有 6 至 34 個碳原子的直鏈的或支鏈的脂肪族、芳代脂肪族、環脂肪族或芳香族的基團。

A 是氧化乙烯和/或氧化丙烯基團。

P 是從 1 至 20 的一個數字。

X 是一種可以與異氰酸酯共價連接的官能團並且它優選由一個羥基基團(-OH)或胺基團(-NH₂)構成。

成分 D) 的實例是(環)脂肪族醇諸如 1-辛醇、2-乙基己醇、1-壬醇、1-癸醇、1-十二烷醇、1-十四烷醇、1-十六烷醇、1-十八烷醇、1-二十二烷醇以及它們的烷氧基化物變體或者另外是 1-辛胺、1-癸胺、1-十二烷胺、雙十三烷胺(異構體混合物)，等。優選具有 8 至 24 個碳原子的單醇，特別優選具有 10 至 18 個碳原子的單醇。應當理解也可以使用這些示例性組分 D) 的混合物。

本發明的聚胺酯是通過一步或多步製備。在該背景下一步反應是指全部的組分 A) 與全部的組分 B)、C) 以及 D)(在使用的情況下)的反應。一個多步反應包含，例如，該聚醚 A)與二異氰酸酯 B)的反應以及隨後該前體與全部的組分 C) 和全部的組分 D)(在使用的情況下)的反應。一個多步反應可以同樣或者另外包含部分或者全部的組分 C) 與一定的莫耳過剩量的二異氰酸酯組分 B) 的一個單獨的反應，以及所生成的 NCO 預聚合物與組分 A) 和(在適當的情況下)組分 D)之隨後的反應。在此情況下，反應的次序在很大程度上是不重要的；然而，所有需要完成的就是保證所用的組分 A) 到 C) 以及組分 D)(在使用的情況下)的數量為能夠形成符合上述定義的一種聚合產物。

按該方法製備的本發明的聚胺酯通常是具有軟化點或軟化範圍在 10 至 100°C 的溫度範圍內的無色的到微黃

色的蠟或高黏度聚合物。為了後續使用的目的通常有利的是將本發明的聚胺酯與助劑，例如調配劑、溶劑、水、乳化劑或穩定劑混合以形成液體配劑。

5 本發明的聚胺酯適合使含水的或主要是含水的體系增稠，諸如清漆、墨水、油漆、皮革助劑、造紙助劑、原油萃取製劑、衣物清潔製劑、黏合劑、拋光用的蠟、藥物和獸醫用的配劑、作物保護製劑、化妝品物品等。水本身也可以用本發明的聚胺酯增稠劑來增稠，如果希望的話，在混合前，可用其他助劑或將其單獨水加入到含水體系中。本發明的增稠劑還可以用在與其他增稠劑的混合物中，諸如那些基於聚胺酯、聚丙烯酸酯、纖維素衍生物或無機增稠劑。在一個優選實施方案中，本發明的系統包括10 5%至 70%的水，特別是 10%至 50%的水。

根據本發明可以被增稠的含水體系的實例是含水的聚丙烯酸酯分散液、烯屬不飽和單體的共聚物的含水分散液、含水的多乙酸乙烯酯分散液、含水的聚胺酯分散液、含水的聚酯分散液以及，特別是，基於這些分散液或這些分散液的混合物的上述已經討論的類型的現成製劑。15

本發明的增稠劑當然可以大批使用，優選作為細粒或者，在適當情況下作為粉末使用。然而，發現特別優選的是使用液體配劑，該液體製劑連同本發明的聚胺酯還包含水、溶劑諸如丁二醇、丁基二甘醇、丁基三甘醇、異丙醇、乙酸甲氧基丙酯、乙二醇和/或丙二醇、(聚)乙烯和/或(聚)丙二醇單烷基醚、非離子型乳化劑、表面活性劑和/或，20

在適當的情況下，其他添加劑，因為這使得本發明的增稠劑顯著地更易於混合到含水的或者主要是含水的體系之中。

5 本發明的增稠劑特別優選的現成製劑是固體含量按重量計 10%至 80%、優選 20%至 60%、更優選 25%至 50%的水溶液或分散液。

為了達到所希望的增稠效果而加入到含水或主要是含水體系的本發明的增稠劑的量值取決於具體的最終使用並且可能由本領域的技術人員通過幾次測試來決定。一
10 一般而言，所使用的本發明的增稠劑按重量計為 0.05%至 10%、優選 0.1 至 4%、更優選 0.1%至 2%，這些百分數是基於按照供貨形式的本發明的完全配製好的增稠劑。

本發明的增稠劑的活性可以通過已知的方法，例如在一台 Haake 旋轉黏度計、Stormer 黏度計或者 Brookfield
15 黏度計中進行評定。

【實施方式】

實例

縮寫：

DBTL：二月桂酸二丁基錫(IV)

20 Borch® Kat 24：辛酸鋇(III)

Borch® Kat 28：辛酸錫(II)

所使用的鹼性材料

聚醚多元醇 A：

- I 基於甘油和氧化乙烯的聚醚，具有 16.3 mg KOH/g 的 OH 值
- Ia 基於甘油和氧化乙烯/氧化丙烯的聚醚，具有 16.8 mg KOH/g 的 OH 值
- 5 II 基於乙二醇和氧化乙烯的聚醚，具有 9.4 mg KOH/g 的 OH 值
- III 基於乙二醇和氧化乙烯的聚醚，具有 14.0 mg KOH/g 的 OH 值
- IV 基於乙二醇和氧化乙烯的聚醚，具有 28.0 mg KOH/g 的 OH 值
- 10 V 基於季戊四醇的聚酯，具有 18.7 mg KOH/g 的一個 OH 值

本發明的聚胺酯的製備

15 實例 1

在氮氣氣中秤出 180 g 的聚醚 II 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 10.58 g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇（OH 值: 165 mg KOH/g）進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 20 0.24 g 的 Borchhi® Kat 24 (BORCHERS GmbH) 和 7.50 g 的 Desmodur® 44 MC (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 2

在氮氣氛中稱出 150 g 的聚醚 IV 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初裝料被冷卻到 90°C，與 13.51g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇（OH 值：154.2mg KOH/g）混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.27g 的 Borchhi® Kat 24 (BORCHERS GmbH) 和 14.74g 的 Desmodur® W/1 (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 3

在氮氣氛中稱出 150g 的聚醚 I 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 19.85g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇（OH 值：165mg KOH/g）進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.25g 的 Borchhi® Kat 24 (BORCHERS GmbH) 和 8.99g 的 Desmodur® I (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 4

在氮氣氛中稱出 150g 的聚醚 III 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 13.23g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇 (OH 值: 165 mg KOH/g) 進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.25g 的 Borch® Kat 24 (BORCHERS GmbH) 和 9.83g 的 Desmodur® W/1 (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 5

在氮氣氛中稱出 150g 的聚醚 III 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 10.07g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇 (OH 值: 210 mg KOH/g) 進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.25g 的 Borch® Kat 24 (BORCHERS GmbH) 和 9.83g 的 Desmodur® W/1 (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 6

在氮氣氛中稱出 150g 的聚醚 I 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量

水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 15.01g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇（OH 值：210 mg KOH/g）進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.25g 的 Borchhi® Kat 24 (BORCHERS GmbH) 和 8.99g 的 Desmodur® I (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 7

在氮氣氛中稱出 150g 的聚醚 I 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 20.27g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇（OH 值：154.2 mg KOH/g）進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.25g 的 Borchhi® Kat 24 (BORCHERS GmbH) 和 8.99 g 的 Desmodur® I (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 8

在氮氣氛中稱出 150g 的聚醚 III 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 13.51g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇（OH 值：154.2 mg KOH/g）進行混

合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.25g 的 Borchhi® Kat 24 (BORCHERS GmbH)和 9.83g 的 Desmodur® W/1 (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 9

在氮氣氛中稱出 300g 的聚醚 III 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 13.51g 的乙氧基化的油烯基-鯨蠟基醇 (OH 值: 154.2 mg KOH/g) 進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.25g 的 Borchhi® Kat 24 (BORCHERS GmbH)和 14.74g 的 Desmodur® W/1 (Bayer AG)進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 10

在氮氣氛中稱出 200g 的聚醚 I 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 46.57g 的芳基聚乙二醇醚 (OH 值: 102 mg KOH/g) 進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。

然後在 90-95°C 下與 0.24g 的 Borchhi® Kat 28

(borchers GmbH) 和 15.97g 的 Desmodur® W/1 (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

5

實例 11

在氮氣氛中稱出 180g 的聚醚 Ia 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 20.83g 的油烯基-
10 鯨蠟基醇 (OH 值: 181.50 mg KOH/g) 進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。

然後在 90-95°C 下與 0.20g 的 Borch® Kat 28 (borchers GmbH) 和 15.97g 的 Desmodur® I (Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到
15 一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

實例 12

在氮氣氛中稱出 200g 的聚醚 V 加入到 1L 玻璃燒瓶中並通過在 110-115°C 下引入氮氣流 1.5-2 小時而除去痕量
20 水。該最初的裝料被冷卻到 90°C，與 12.01g 的油烯基-鯨蠟基醇 (OH 值: 181.50 mg KOH/g) 進行混合並在氮氣流下另外脫水半個小時。然後在 90-95°C 下與 0.24g 的 Borch® Kat 28 (borchers GmbH) 和 7.77g 的 Desmodur® I

(Bayer AG) 進行混合。在 90 - 95°C 下攪拌直到通過紅外光譜法不再能夠檢測到一個異氰酸酯譜帶。這給出一種高黏性的、顏色淺黃的聚胺酯樹脂。

5 實例 1 至 12 所製備的聚胺酯增稠劑在水中與乙二醇和/或乳化劑被加工成溶液，例如在以下表 1 中所代表性地列出。

表 1

本發明聚胺酯的配方實例

實例 13	來自實例 3 的聚胺酯：25%	丁基二甘醇 16%	水 59%
		脂肪醇烷氧基化	
實例 14	來自實例 3 的聚胺酯：25%	物*) 10%	水 65%
		脂肪醇烷氧基化	
實例 15	來自實例 7 的聚胺酯：25%	物*) 10%	水 65%
實例 16	來自實例 8 的聚胺酯：20%	丁二醇 12%	水 68%
		脂肪醇烷氧基化	
實例 17	來自實例 10 的聚胺酯：25%	物*) 10%	水 65%
		脂肪醇烷氧基化	
實例 18	來自實例 11 的聚胺酯：25%	物*) 10%	水 65%
		脂肪醇烷氧基化	
實例 19	來自實例 12 的聚胺酯：25%	物*) 10%	水 65%

*) Borchers GmbH

每種情況下的百分數按重量計

用途實例

5 以下實例表明用本發明的增稠劑比之相應的競爭產品能夠更加有效地使水基漆、墨和清漆增稠。

 一種清漆模型的生產和通過黏度測量法測試的增稠效果：

10 清漆模型

	70.00g	丙烯酸酯 (Bayhydrol XP 2470)
	28.00g	去礦物質水
	2.00g	丁二醇
	0.05g	Byk 038 (消泡劑)
5	100.05g	

將表 1 的增稠劑製品以及還有下表 2 列出的增稠劑
 (每個都有 0.5% 的活性成分 (聚合物部分)) 在一種實驗室
 攪拌器的輔助下混入到上述的 100g 清漆模型中。經過
 大約 12 小時的熟化時間後，通過一台 Haake RS 1 流變儀
 (測量元件：錐體/盤) 在 23°C 下在低剪切範圍為 1.0s^{-1} ,
 10.3s^{-1} 和 100s^{-1} 條件下進行該黏度測量。

關於增稠效果所獲得的測試結果列於以下表 2 中。

表 2：聚胺酯增稠劑的增稠效果，以所獲得的清漆黏性來表徵

清漆模型；加入 0.5% 的聚胺酯增稠劑 (基於活性成分含量)

以 mPas 為單位的黏性在：	1 [s-1]	10 [s-1]	100 [s-1]
實例 13	4985	4373	2091
實例 14	7124	5819	2233
實例 15	3976	3594	1572
實例 16	2142	2018	920
實例 17	7250	3780	1830
實例 18	7100	4950	1920
實例 19	3870	3250	1610
Rheolate® 288 (Elementis) *)	1346	1307	856
Tafigel® PUR 61 (Münzing Chemie GmbH) *)	1610	1572	909
Acrysol® RM 8 W (Rohm & Haas Corp.) *)	459	448	386
Acrysol® RM 825 ((Rohm & Haas Corp.) *)	671	652	551

*) 不含具有一個碳-碳雙鍵的單醇的聚胺酯增稠劑

5 概述

該黏度測量結果清楚地表明與可商購產品相比本發明增稠劑的改進了增稠效果。

五、中文發明摘要：

本發明涉及新型的、親水性／疏水性、水溶性或水分散性的聚胺酯，適合用作含水體系的增稠劑，該聚胺酯因其在低剪切力範圍內增稠效果特別有效而著稱，以及還涉及它們使含水體系增稠的用途。

六、英文發明摘要：

The invention relates to new, hydrophilic/hydrophobic, water-soluble or water-dispersible polyurethanes, suitable as thickeners for aqueous systems, which are distinguished by a particularly efficient thickening effect in the low-shear range, and also to their use for thickening aqueous systems.

十、申請專利範圍：

1. 一種在符合一個 NCO/OH 的等效物比例為 0.5:1 到 1.2:1 的一步或多步化學反應中所製備的水溶性的或水分散性的聚胺酯，作為以下成分的一種反應產物

5 A) 至少一種平均官能度 ≥ 1.2 的聚醚多元醇，

B) 至少一種(環)脂肪族的和/或芳香族的二異氰酸酯，

10 C) 至少一種直鏈或支鏈的、具有 6 至 34 個碳原子和作為一個整體組分的至少一個不飽和結構元素(碳-碳雙鍵)的(環)脂肪族的單醇，或者至少一種直鏈的或支鏈的、具有 6 至 34 個碳原子、作為一個整體組分的至少一種不飽和結構元素(碳-碳雙鍵)的(環)脂肪族的單醇烷氧基化物，並且已經由至少一個氧化乙烯(EO)或氧化丙烯(PO)單元、或具有 6 至 34 個碳原子的芳香族單醇和/或芳香族單醇烷氧基化物、或這些成分的混合物來加以延長，

15 D) 適當情況下，另外一種具有 6 至 34 個碳原子的碳基團的直鏈的或支鏈的單官能成分，該成分能與異氰酸酯反應並且首選是由一種(環)脂肪族的和/或芳香族的單醇、一種(環)脂肪族的和/或芳香族的單醇烷氧基化物或一種(環)脂肪族的和/或芳香族胺
20 構成。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於該聚醚多元醇 A) 具有一個大於或等於 2 的平均官能度。
3. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於該聚醚

多元醇 A) 具有一個 3 至 4 的平均官能度。

4. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於該二異氰酸酯 B) 是一種（環）脂肪族二異氰酸酯。

5. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於該組分 C) 具有 10 至 22 個碳原子。

6. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於組分 C) 通過與 1 至 3 mol 的烯烴氧化物，更優選為氧化乙烯，的反應已經使鏈被延長。

7. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於組分 C) 通過與大於 3 mol 的烯烴氧化物，更優選氧化乙烯，的反應已經使鏈被延長。

8. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於組分 C) 包含兩個或多個雙鍵。

9. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於任選組分 D) 由一種具有 8 至 18 個碳原子的直鏈的或支鏈的單醇構成。

10. 根據申請專利範圍第 1 項的聚胺酯，其特徵在於任選組分 D) 由一種具有 8 至 18 個碳原子的直鏈的或支鏈的脂肪族胺構成。

11. 一種用於製備根據申請專利範圍第 1 項的水溶性或水分散性的聚胺酯的方法，其特徵在於，在符合一個 NCO/OH 的等效物比例為 0.5:1 到 1.2:1 的一個一步或多步的化學反應中使用

A) 至少一種平均官能度 ≥ 1.2 的聚醚多元醇，

B) 至少一種（環）脂肪族的和/或芳香族的二異氰酸酯，

- 5 C) 至少一種直鏈或支鏈的、具有 6 至 34 個碳原子和作為一個整體組分的至少一個不飽和結構元素（碳-碳雙鍵）的（環）脂肪族的單醇，或者至少一種直鏈的或支鏈的、具有 6 至 34 個碳原子、作為一個整體組分的至少一種不飽和結構元素（碳-碳雙鍵）的（環）脂肪族的單醇烷氧基化物，並且已經由至少一個氧化乙烯(EO)或氧化丙烯(PO)單元、或具有 6 至 34 個碳原子的芳香族單醇和/或芳香族單醇烷氧基化物、或這些成分的混合物來加以延長，
- 10 D) 適當情況下，另外一種具有 6 至 34 個碳原子的碳基團的直鏈的或支鏈的單官能成分，該成分能與異氰酸酯反應並且優選是由一種（環）脂肪族的和/或芳香族的單醇、一種（環）脂肪族的和/或芳香族的單醇烷氧基化物或一種（環）脂肪族的和/或芳香族胺
- 15 構成，

彼此之間進行反應。

12. 一種根據申請專利範圍第 1 至 11 項的聚胺酯在使含水塗覆體系、黏合劑和其他含水配劑增稠中的用途。
13. 一種根據申請專利範圍第 1 項的至少一種聚胺酯的含水的或主要是含水的體系。
- 20 14. 一種製造根據申請專利範圍第 13 項之增稠的含水體系的方法，特別是塗覆體系、黏合劑和其他含水配劑，其藉由引入上述配方、加入根據申請專利範圍第 1 項的一種聚胺酯、將這些組分混合並熟化。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(無)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無