



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101460576 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 25

(21) 申请号 200780020381. 8

(22) 申请日 2007. 05. 31

(30) 优先权数据

60/803, 573 2006. 05. 31 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 12. 01

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/012779 2007. 05. 31

(87) PCT申请的公布数据

W02007/142992 EN 2007. 12. 13

(73) 专利权人 晓温 - 威廉姆斯公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 H · 丁 W · 唐

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 顾敏

(51) Int. Cl.

C08G 73/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1639274 A, 2005. 07. 13, 说明书第 4 页第 15-20 行第 5 页第 5-6 行第 11-15 行.

US 2006/0098066 A1, 2006. 05. 11, 0087、0089 段.

US 5648124 A, 1997. 07. 15, 第 5 栏第 65 行 - 第 6 栏第 9 行.

审查员 童晓晨

权利要求书 4 页 说明书 9 页

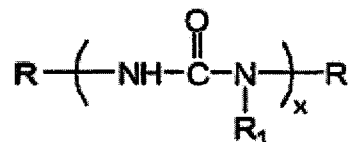
(54) 发明名称

分散聚合物

(57) 摘要

一种分散颜料的聚合物, 包含具有一个或多个脲基团和从其伸出的聚合侧链的主链。分散聚合物可以由具有一个或多个碳二亚胺基团的化合物与酸官能树脂的反应形成, 所述酸官能树脂例如有酸官能聚酯、酸官能丙烯酸类、酸官能聚醚和脂肪酸。

1. 一种聚合物,具有以下通式:

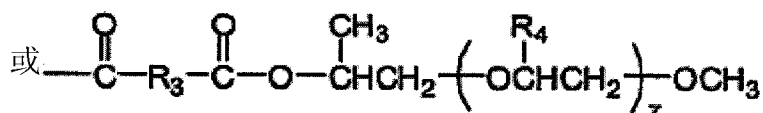
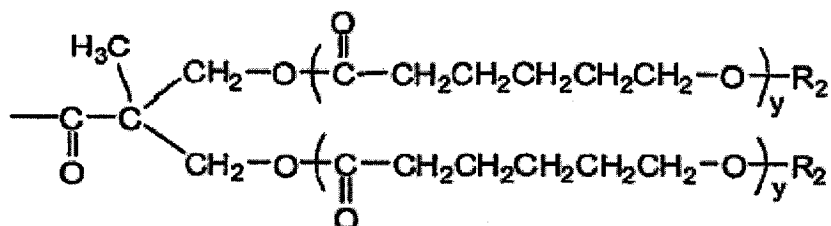


其中, R 是任何烷基;和

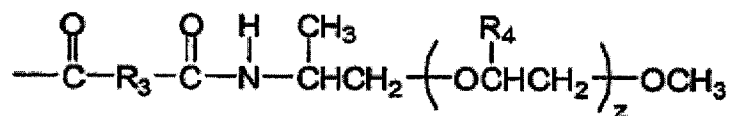
R₁ 是以下中的一个或多个:

脂肪酸,

或



或



式中, R₂ 是 H、任何烷基,或者酯链,

R₃ 是任何烷基,

R₄ 是 H 或者 CH₃;

x、y 和 z 各自是 1 或者更大的整数;

所述聚合物能将颜料分散在载液中。

2. 如权利要求 1 所述的分散颜料的聚合物,其中, X 大于或等于 4。

3. 如权利要求 1 所述的分散颜料的聚合物,其中, Y 为 1-20。

4. 如权利要求 1 所述的分散颜料的聚合物,其中, Z 为 5-60。

5. 一种聚合物,包含:

包含重复酰基脲基团的主链;

一个或多个与主链相连的侧链;

其中,所述聚合物通过具有重复碳二亚胺官能团的化合物与一种或多种酸官能树脂反应形成,所述聚合物将颜料分散在载液中。

6. 如权利要求 5 所述的聚合物,其特征在于,至少一种酸官能树脂是酸官能聚己内酯。

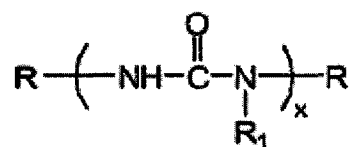
7. 如权利要求 6 所述的聚合物,其特征在于,所述酸官能聚己内酯是 1 摩尔酸官能聚己内酯二醇与 2 摩尔单酸官能酸的反应产物。

8. 一种分散体,包含:

(a) 至少一种颜料;

(b) 载液 ;和

(c) 分散颜料的聚合物,具有以下通式 :

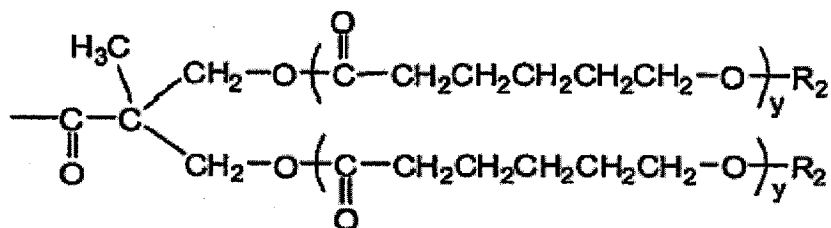


其中, R 是任何烷基 ;和

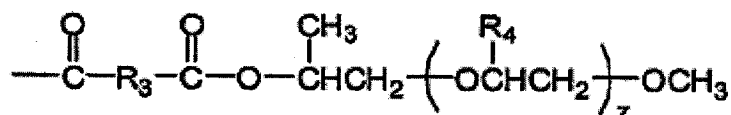
R₁ 是以下中的一个或多个 :

脂肪酸,

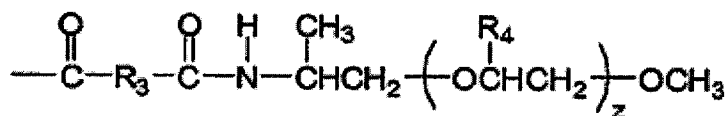
或



或



或



式中, R₂ 是 H、任何烷基,或者酯链,

R₃ 是任何烷基,

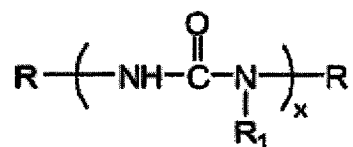
R₄ 是 H 或者 CH₃ ;

x、y 和 z 各自是 1 或者更大的整数。

9. 如权利要求 8 所述的分散体,其中, X 大于或等于 4。

10. 一种表面涂料组合物,所述涂料组合物包含 :

(a) 具有以下通式的聚合物分散剂 :

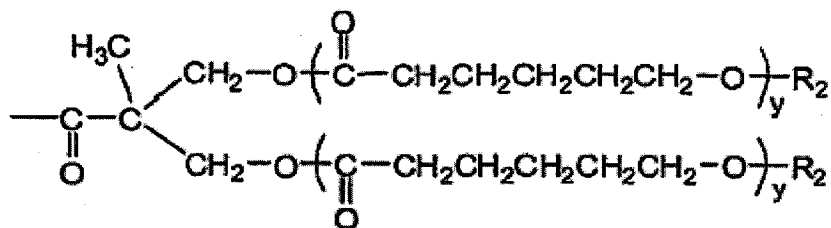


其中, R 是任何烷基 ;和

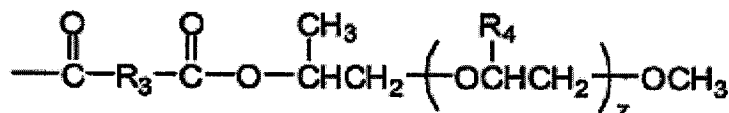
R₁ 是以下中的一个或多个 :

脂肪酸,

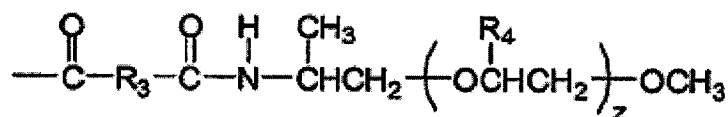
或



或



或



式中, R_2 是 H、任何烷基, 或者酯链,

R_3 是任何烷基,

R_4 是 H 或者 CH_3 ;

x 、 y 和 z 各自是 1 或者更大的整数;

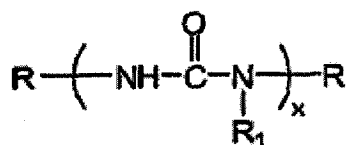
(b) 颜料; 和

(c) 成膜聚合物。

11. 如权利要求 10 所述的表面涂料组合物, 所述涂料组合物还包含选自以下的交联剂: 三聚氰胺、异氰酸酯和酸酐或它们的组合。

12. 一种将颜料颗粒分散在载液中的方法, 该方法包括:

提供具有以下通式的分散聚合物:

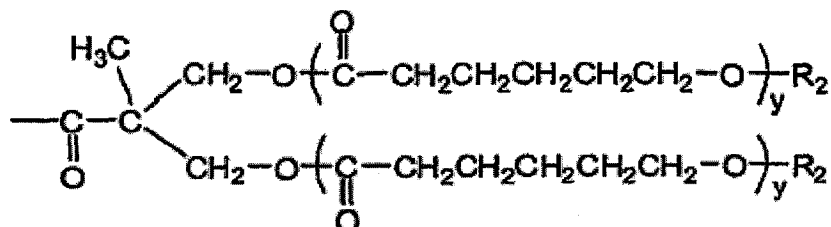


其中, R 是任何烷基; 和

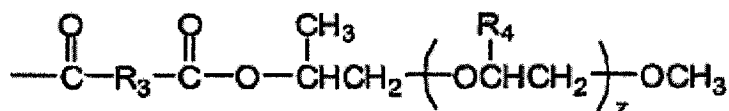
R_1 是以下中的一个或多个:

脂肪酸,

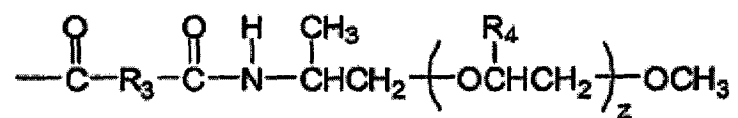
或



或



或



式中, R₂ 是 H、任何烷基, 或者酯链,

R₃ 是任何烷基,

R₄ 是 H 或者 CH₃;

x、y 和 z 各自是 1 或者更大的整数 ; 和

将所述分散聚合物和所述颜料颗粒混合到所述载液中。

分散聚合物

[0001] 本申请要求于 2006 年 5 月 31 日提交的美国临时申请 No. 60/803, 573 的优先权, 该申请全文参考结合于本文。

[0002] 发明背景

[0003] 一般而言, 涂料组合物包含载液、成膜聚合物、交联(固化)剂、颜料、增量剂和各種添加剂, 包括但不限于颜料分散剂等。颜料是不溶性颗粒, 分散在载液中, 提供诸如颜色、不透明度、硬度、耐久性和耐腐蚀性的性质。颜料可以是天然的、合成的、无机或有机的颗粒, 其是磨细的, 如粉末形式。增量剂是用于涂料组合物的填充剂, 经常用来降低成本, 提供耐久性, 改变外观, 控制流变性并可能影响涂料组合物的其他性质。如本文中所用, 应理解, 术语“颜料”包括颜料和增量剂颗粒。

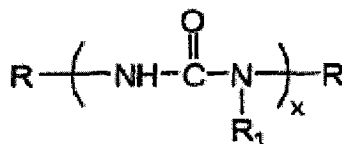
[0004] 用载液涂布颜料颗粒表面被称作“润湿”或“分散”颜料。颜料颗粒悬浮于载液中产生的混合物一般称作“颜料分散体”。如果颜料未能适当分散, 可能存在通过表面力聚集的颜料颗粒团块。这种现象通常称作“附聚”。通过施加机械力可以粉碎颜料颗粒团块, 并通过添加颜料分散剂得以稳定。颜料分散剂也称作分散剂提高了颜料在液体介质中的悬浮液的稳定性。颜料分散剂还影响载液和颜料颗粒之间的界面, 因而减少“絮凝”, 絮凝是在分散颜料颗粒后形成颜料颗粒的团块。

[0005] 发明详述

[0006] 本发明涉及新颖的聚合分散剂和颜料分散体, 以及加入该分散剂的涂料或着色的组合物。所述分散剂适合用于将颜料分散在载液中, 并且与各种成膜聚合物相容。

[0007] 本发明涉及具有以下通式的分散颜料的聚合物:

[0008]



[0009] 通式 1

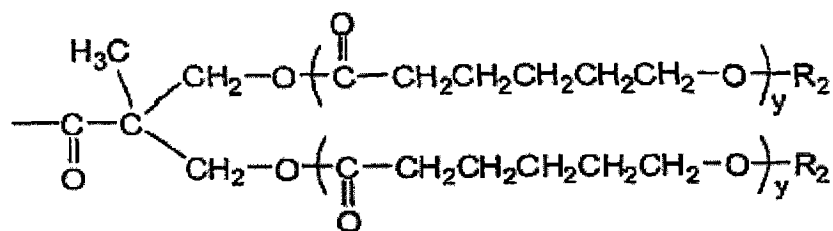
[0010] 一般而言, 本发明的分散颜料的聚合物包括包含至少一个脲基团和一个或多个侧链的主链。本发明的分散聚合物可以通过能形成包含一个或多个脲基团和具有从其伸出的侧链的主链的任何反应形成。一个实施方式中, 分散聚合物可以通过组分 (A) 与 (B) 的反应形成, 组分 (A) 含碳二亚胺化合物, (B) 酸官能树脂。酸官能树脂形成分散聚合物的侧链 (R_1)。酸官能树脂可以是聚合物, 包括但不限于聚酯、脂肪酸、聚醚和丙烯酸类。

[0011] 分散颜料的聚合物的主链是由含至少一个反应性碳二亚胺基团的聚合物形成。如本文中所用, 可以使用含一个或多个碳二亚胺基团的化合物。在本发明的一个实施方式中, 可用的碳二亚胺含有多个重复碳二亚胺基团。例如, 在本发明的一个实施方式中, 碳二亚胺基团的数量大于或等于 4, 使通式 1 中的 x 可以大于或等于 4。可购得的碳二亚胺化合物的例子包括 Zoldine XL-29SE (从陶氏化学公司 (Dow Chemical) 购得) 和 Carbodilite V-02, V-04, E-01 和 E-02 (都是从尼桑巴公司 (Nissinbo) 获得)。

[0012] 碳二亚胺与羧酸反应, 形成酰基-脲基团。为形成颜料分散剂, 含碳二亚胺的聚合

物与任何具有羧酸官能团,如酸官能聚酯、脂肪酸、酸官能聚醚和酸官能丙烯酸类的树脂反应。具有羧酸官能团的树脂提供在分散颜料的聚合物上的侧链 (R_1)。例如,侧链 (R_1) 可包括如以下通式 2 的聚酯:

[0013]



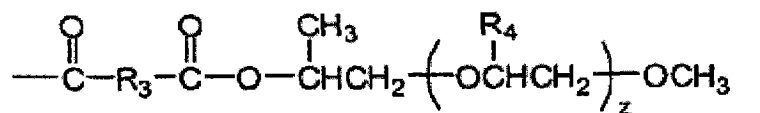
[0014]

通式 2

[0015] 其中, R_2 是 H 或任何烷基,或者酯链。Y 可以是任何整数,例如约为 1 至 20。

[0016] 侧链 (R_1) 还可以包含如以下通式 3 或通式 4 的聚醚:

[0017]

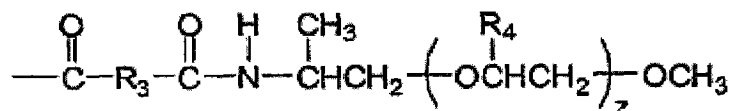


[0018]

通式 3

[0019] 或

[0020]



[0021]

通式 4

[0022] 或脂肪酸。 R_3 可包括任何烷基,Z 可以是任意整数,例如约为 5-60。 R_4 可以是 H 或 CH_3 ,或它们的混合物。应理解,本发明中的分散颜料的聚合物可以包括含一个或多个前述侧链或其他侧链的聚合物的掺混物。

[0023] 用于制备颜料分散剂的酸官能聚酯可以采用几种已知的方法制备。在一个有用的实施方式中,酸官能聚酯是单官能酸,表示它们只含有一个羧酸基团。

[0024] 制备聚酯树脂的方法是熟知的。通常,将多元醇组分与酸和 / 或酸酐组分,任选与催化剂一起加热,并通常除去副产物水,以迫使反应完全。一般而言,多元醇组分的平均官能度至少约为 2。多元醇组分可含有单官能、二官能、三官能和更高官能的醇。在一个实施方式中,可以使用二醇类。在另一个实施方式中,当希望聚酯发生一定的支化时,可使用较高官能度的醇类。较高官能度的醇的说明性例子包括但不限于:亚烷基二醇和聚亚烷基二醇,如乙二醇、丙二醇、二甘醇、三甘醇和新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、丙三醇、三羟甲基丙烷,三羟甲基乙烷、季戊四醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、氢化双酚 A 和羟烷基化双酚,聚醚多元醇、聚己内酯多元醇和饱和和不饱和多元醇。代表性的多元醇稀释剂包括二醇类,如乙二醇、二丙二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、新戊二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-二(2-羟基乙氧基)环己烷、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、二甘

醇、三甘醇、四甘醇、降冰片二醇 (norbornylene glycol)、1,4- 苯二甲醇、1,4- 苯二乙醇、2,4- 二甲基 -2- 亚乙基己烷 -1,3- 二醇、2- 丁烯 -1,4- 二醇,和多元醇如三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、三羟甲基己烷、三羟乙基丙烷 (triethylolpropane)、1,2,4- 丁三醇、丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇等。

[0025] 酸和 / 或酸酐组分可以包括平均至少具有两个羧酸基团和 / 或其酸酐的化合物。在一些实施方式中,可以使用二羧酸或二羧酸的酐。但是,当希望有一定程度支化的聚酯时,也可以使用较高官能的酸和酸酐。合适的聚羧酸或酸酐化合物包括但不限于:具有约 3-20 个碳原子的那些。合适的化合物的说明性例子包括但不限于:邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、均苯四酸、琥珀酸、壬二酸 (azelaic acid)、己二酸、1,4- 环己烷二羧酸、十二烷 -1,12- 二羧酸、柠檬酸、偏苯三酸以及它们的酐。

[0026] 可用于本发明的酸官能聚酯可以通过使二元 (二羧酸) (一般具有化学式 HOOC-R-COOH) 酸与二元醇反应形成酸官能聚酯来制备,所述酸官能聚酯可以是单酸官能或二酸官能的。在本发明的一个实施方式中,1 摩尔当量的二元酸与二元醇反应可形成单酸官能聚酯。在另一个实施方式中,超过 1 摩尔的二元酸可以反应形成二酸官能聚酯。在这一实施方式中,为了获得单酸官能聚酯,可以使二酸官能聚酯与单官能醇如己醇、环己醇、苯甲醇、十八烷醇、油醇、十一烷醇和乙二醇丁基醚反应,以对二酸官能聚酯上的一个酸基团封端。形成酸官能聚酯的另一种方法是二元酸与 1 摩尔当量的二元醇反应,同时检测反应器内产物的酸值。当产物具有所希望的酸值时可停止反应。一个实施方式中,所需的酸值可以预示高浓度的酸官能树脂。

[0027] 形成单酸官能聚酯的另一种方法包括通过羟基官能酸引发内酯或聚己内酯开环聚合。一般而言,这类聚酯还具有一个或多个端羟基。

[0028] 例如,由 2,2'-二(羟甲基)丙酸(也称作二羟甲基丙酸或 DMPA)引发己内酯的开环聚合反应提供一种制备单酸官能聚酯的有用方法。另一种有用的反应是在二羟甲基丁酸与己内酯之间的反应,以形成羧基改性的聚己内酯,特别是具有羧酸官能团侧基的聚己内酯聚酯二醇。也可以使用其他羟基官能的羧酸和内酯形成用于制备颜料分散剂的有用的酸官能聚酯。不希望受任何特定理论的限制,被认为是最有用的己内酯改性的程度是由使用聚苯乙烯作为标样的凝胶渗透色谱法("GPC")测定所得的数均分子量大于约 500,例如,约 1000-6000 表示。使用这些聚酯的优点是提供侧链上的羟基,用于随后与三聚氰胺、异氰酸酯或酸酐交联剂反应。可商购的酸官能聚己内酯聚酯二醇的例子包括 CAPA 聚酯二醇(可从索尔维(Solvay)购得)和 DICAP 聚酯二醇(可从 GEO 专用化学品公司(GEO Speciality Chemicals)获得)。

[0029] 本发明中还可以使用以 2- 乙基己醇作为引发剂,二月桂酸二丁基锡作为催化剂,使己内酯与环酐反应,形成酸端基的聚酯。

[0030] 另一个有用的实施方式中,酸官能聚己内酯聚酯二醇可以通过使用一种或多种单官能酸 R-COOH 对一个或两个羟基进行封端来改性。在一个有用的实施方式中,R 可有约 4-18,例如约 11-12 个碳原子。有用的单官能羧酸的例子包括:月桂酸,辛酸,癸酸,肉豆蔻酸,棕榈酸,硬脂酸,油酸,反油酸(9-十八烯酸(octadecenoic acid))、亚油酸、亚麻酸、stearic acid、大豆脂肪酸或其他脂肪酸。这可以产生如通式 2 的那些聚酯,其中 R 是来

自以上列举的任何酸基团的酯链 ($O = C-R$)。在一个有用的实施方式中,2 摩尔的这样的单官能酸与聚酯的羟基反应,形成单酸官能聚酯,其中两个羟基都被酯链封端。

[0031] 酸官能环氧酯 (epoxy ester) 也可用于本发明。一个实施方式中,有用的环氧酯可以通过 1 摩尔的单官能环氧化物 (例如,从埃可逊专用化学品公司 (Hexion Specialty Chemicals) 获得的 CARDURA E10 与 1 摩尔的二酸反应形成。

[0032] 在本发明另一个实施方式中,可以使用脂肪酸。例如,具有约 12-18 个碳原子的脂肪酸,如辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、反油酸 (9-十八烯酸)、亚油酸、亚麻酸、stealoric acid 或它们的混合物,例如大豆脂肪酸或其他脂肪酸可用于与碳二亚胺基团反应,形成本发明的颜料分散剂。

[0033] 在另一个实施方式中,合适的酸官能树脂可以通过酸酐与单羟基官能聚醚或单氨基官能聚醚反应而制备,所述聚醚例如是聚丙二醇、聚乙二醇以及它们的共聚物的单醚,JEFF AMINE[®]单胺 (可从亨茨曼 (Huntsman) 获得)。合适的酸酐包括但不限于:琥珀酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐等。这样的反应产生能与碳二亚胺基团反应的单酸官能二醇。

[0034] 有用的酸官能树脂的酸值通常约为 5-100,例如约 20-60,再例如约 30。

[0035] 为形成本发明的分散聚合物,将碳二亚胺化合物与酸官能树脂混合,并可以在室温下或者加热至约 80-120°C,例如约 85-90°C 在溶剂存在下反应。可以使用的一般溶剂有:酮类,如甲基乙基酮、甲基丙基酮、甲基异丁基酮、甲基戊基酮和丙酮;醇类,如甲醇、乙醇、异丙醇和丁醇;酯类,如乙酸乙酯和乙酸丁酯;二醇类,如乙二醇和丙二醇;醚类,如四氢呋喃、乙二醇单丁基醚,丙二醇甲基醚;以及混合的醚乙酸酯,如丙二醇甲基醚乙酸酯、二甘醇单丁基醚乙酸酯等。还可以使用芳香族溶剂,如甲苯、二甲苯、萘以及本文列举的各种溶剂的混合物。完成碳二亚胺混合物与酸官能树脂的反应可能花费约 3-7 小时。预期当由酸值滴定测定的酸值达到稳定 (停止下降) 时反应完成。

[0036] 碳二亚胺和酸官能树脂可以按照碳二亚胺与羧酸的摩尔比约为 0.5:1 至 5:1,例如约 1:1,约 1.5:1 和约 2:1 进行混合。在一个有用的实施方式中,分散颜料的聚合物的酸值为 0 至约 50,例如 0 至约 10。由 GPC 测定的分散颜料的聚合物的数均分子量至少约为 500-50,000,例如约 2000-20,000,又例如约 3000-12,000,再例如约 3000-6000。

[0037] 不希望受任何特定理论的限制,相信本发明的分散聚合物具有梳形 (comb) 结构,该结构包含脉主链和从其伸出的聚合侧链。相信该脉主链向颜料提供了多个结合 (anchoring) 位点,同时聚合侧链提供在颜料周围的弹性层。

[0038] 本发明的分散聚合物可以用于形成颜料分散体,用于如油漆和油墨的各种应用。一个实施方式中,可以将颜料加入含分散剂的载液中,并采用常规技术如高速混合器,球磨机和连续磨使颜料分散在载液中。产生的颜料分散体中分散剂与颜料的重量比值约为 1% -200%。

[0039] 在油漆中使用的任何常规颜料可用于形成本发明的颜料分散体,所述常规颜料包括但不限于各种有机和无机颜料,如二氧化钛;炭黑;石墨黑 (graphite black);透明和不透明的氧化铁红和氧化铁黄;钛酸镍黄;钒酸铋黄;喹吖啶酮红,喹吖啶酮品红 (magenta) 和喹吖啶酮红紫 (purple);酞菁铜蓝和酞菁铜绿;naphthlenolato copper yellow;异吲哚啉酮黄;苯并咪唑酮黄和苯并咪唑啉橙;二酮基吡咯并吡咯橙和二酮基吡咯并吡咯红;

葱醌红 ; 噁嗪紫 ; 阴丹酮蓝 ; 金属颜料, 如铝和 paliochrome ; 以及乳光颜料, 如云母和晶钻颜料 (xirallic)。金属颜料还包括但不限于细铝和粗铝, 玉米片状至薄饼状铝以及有色铝。其他有用的颜料包括但不限于硅石、粘土、滑石、碳酸钙、硫酸钡和防腐蚀颜料, 如磷酸锌。

[0040] 还希望在颜料分散体中加入其他任选的组分, 如抗氧化剂, 流动控制剂, 流变控制剂如热解法二氧化硅、微凝胶, UV 稳定剂, UV 屏蔽剂, UV 淬灭剂和 UV 吸收剂。

[0041] 本发明的颜料分散体可以用于各种溶剂基和水基的涂料组合物中, 如底漆, 头二道混合底漆, 面漆, 它们可以是单涂层或透明涂层 / 底涂罩面层的底涂层。这些组合物可以具有丙烯酸类、聚酯、环氧树脂、聚氨酯分散体、丙烯酸 - 聚氨酯分散体杂化物、醇酸、改性醇酸, 或这些类型的漆料的混合物作为成膜组分, 还可交联剂, 如异氰酸酯、三聚氰胺、氨基树脂等。希望在分散聚合物上具有能与交联剂或硬化剂反应的官能团。例如, 颜料分散剂的侧链上的羟基官能团能与如三聚氰胺或异氰酸酯的硬化剂反应。

[0042] 本发明的聚合物还可以用作增容剂以掺混不同或不相容的树脂体系, 如氯化聚烯烃树脂与羟基官能的树脂。

[0043] 以下面的实施例说明本发明 :

[0044] 树脂实施例 R1

[0045] 向装了搅拌器、冷凝器、热电偶和氮气进口的 3 升反应器中投入 1024.8 克单羧酸官能聚己内酯二醇 (DICAP 2020, 来自 GEO 专用化学品公司), 在氮气下加热至 80℃。然后, 向反应器中加入 660.6 克具有 4.5% 重复碳二亚胺单元的聚碳二亚胺 (Zoldine XL-29SE, 来自陶氏化学公司。反应混合物在 90℃ 保持 3 小时后, 加入 986.0 克二甲苯和 328.7 克丙二醇甲基乙酸酯 (propylene glycolmethyl acetate), 将该溶液排出。该反应溶液的固含量为 44.3 重量%, 加德纳色为 1, 密度为 8.22 磅 / 加仑, 酸值为 2.17 毫克 KOH / 克, 加德纳粘度为 G, 由 GPC 测定 Mn 为 5018 和 Mw 为 16343。

[0046] 树脂实施例 R2

[0047] 向装了搅拌器、冷凝器、热电偶和氮气进口的 3 升反应器中投入 218.9 克六氢邻苯二甲酸酐, 在氮气保护下加热至 130℃。在 2 小时内, 向反应器中逐渐加入 781.1 克甲氧基聚乙二醇 (Carbowax 550)。然后, 该反应混合物“A”于 130℃ 再保持 2 小时后排出。向另一个装了搅拌器、冷凝器、热电偶和氮气进口的 1 升反应器中投入 224.4 克反应混合物“A”和 379.1 克 ZoldineXL-29SE, 在氮气下加热至 85℃ 保持 3 小时, 然后排料。该反应溶液的固含量为 67.9 重量%, 加德纳色为 3.1, 密度为 8.94 磅 / 加仑, 酸值为 4.0 毫克 KOH / 克, 加德纳粘度为 M, 由 GPC 测定的 Mn 为 2378 和 Mw 为 5646。

[0048] 树脂实施例 R3

[0049] 向装了搅拌器、热电偶、填料塔、迪安 - 斯达克 (Dean-Stark) 接受器、冷凝器和氮气进口的 5 升反应器中加入 534.0 克新戊二醇、605.0 克 1,6- 己二醇、1272.5 克己二酸、586.5 克二聚脂肪酸和 1.9 克丁基锡酸。将反应混合物逐渐加热至 210℃, 同时保持填料塔的最大出口温度为 100℃, 直到酸值达到 25 毫克 KOH / 克。冷却至 130℃ 后, 加入 557.4 克乙酸正丁酯, 排出反应混合物“B”。向另一个装了搅拌器、冷凝器、热电偶和氮气进口的 1 升反应器中投入 389.6 克反应混合物“B”和 118.8 克 Zoldine XL-29SE, 在氮气下加热至 85℃ 保持 3 小时, 然后排料。该反应溶液的固含量为 71.5 重量%, 加德纳色为 1.9, 密度为 8.49 磅 / 加仑, 酸值为 7.8 毫克 KOH / 克, 加德纳粘度为 W, 由 GPC 测定的 Mn 为 3550 和 Mw

为 8829。

[0050] 树脂实施例 R4

[0051] 向装了搅拌器、冷凝器、热电偶和氮气进口的 1 升反应器中投入 94.5 克大豆脂肪酸和 438.5 克 Zoldine XL-29SE,在氮气下加热至 85℃保持 5 小时,然后排料。该反应溶液的固含量为 58.3 重量%,加德纳色为 4.0,密度为 8.39 磅/加仑,酸值为 10.7 毫克 KOH/克,加德纳粘度为 G,由 GPC 测定的 Mn 为 2070 和 Mw 为 5081。

[0052] 树脂实施例 R5

[0053] 向装了搅拌器、冷凝器、热电偶和氮气进口的 1 升反应器中投入 255.5 克单酸官能聚己内酯二醇 (DICAP 1000,来自 GEO 专用化学品公司),在氮气下加热至 90℃。然后在该反应器中加入 216.2 克 Zoldine XL-29SE。反应混合物于 90℃保持 4 小时,然后,加入 528.3 克丙二醇甲基乙酸酯,排出该溶液。该反应溶液的固含量为 36.1 重量%,加德纳色为 1.4,密度为 8.35 磅/加仑,酸值为 13.0 毫克 KOH/克,加德纳粘度为 A1,由 GPC 测定的 Mn 为 2843 和 Mw 为 6105。

[0054] 树脂实施例 R6

[0055] 向装了搅拌器、冷凝器、热电偶和氮气进口的 3 升反应器中投入 422.1 克单酸官能聚己内酯二醇 (DICAP 2020),在氮气下加热至 80℃。然后在该反应器中加入 362.8 克 Zoldine XL-29SE。反应混合物于 90℃保持 4 小时,然后,加入 414.4 克二甲苯和 138.1 克丙二醇甲基乙酸酯,排出该溶液。该反应溶液的固含量为 44.5 重量%,加德纳色为 1.1,密度为 8.25 磅/加仑,酸值为 0.4 毫克 KOH/克,加德纳粘度为 G,由 GPC 测定的 Mn 为 4898 和 Mw 为 18049。

[0056] 树脂实施例 R7

[0057] 向装了搅拌器、冷凝器、热电偶和氮气进口的 3 升反应器中投入 418.8 克单酸官能聚己内酯二醇 (DICAP 1000),在氮气下加热至 90℃。然后在该反应器中加入 581.2 克 Zoldine XL-29SE。反应混合物于 90℃保持 4 小时,然后,加入 432.0 克二甲苯和 144.0 克丙二醇甲基乙酸酯,排出该溶液。该反应溶液的固含量为 44.9 重量%,加德纳色为 1.6,密度为 8.31 磅/加仑,酸值为 0.3 毫克 KOH/克,加德纳粘度为 E-D,由 GPC 测定的 Mn 为 3638 和 Mw 为 10482。

[0058] 树脂实施例 R8

[0059] 向装了搅拌器、热电偶、卧式冷凝器、接受器和氮气进口的 5 升反应器中加入 175.2 克月桂酸、835.8 克单酸官能聚己内酯二醇 (DICAP 2020) 和 1.1 克 Fastcat 4100。将反应混合物逐渐加热至 180℃,保持该温度直到酸值达到 25 毫克 KOH/克。冷却至 90℃后,加入 589.0 克 Zoldine XL-29SE。保持该反应溶液 2 小时,然后加入 1574.4 克二甲苯和 524.8 克丙二醇甲醚乙酸酯。该反应溶液的固含量为 32.7 重量%,加德纳色为 3.4,密度为 7.94 磅/加仑,酸值为 1.6 毫克 KOH/克,加德纳粘度为 A3,由 GPC 测定的 Mn 为 5063 和 Mw 为 14775。

[0060] 树脂实施例 R9

[0061] 向装了搅拌器、冷凝器、热电偶和氮气进口的 2 升反应器中投入 249.9 克 Jeffamine M-2070 和 18.5 克六氢邻苯二甲酸酐,在氮气保护下加热至 50℃。保持该反应溶液 2 小时,然后加入 100.9 克大豆脂肪酸。加热混合物至 80℃后,加入 630.6 克 Zoldine

XL-29SE,并在氮气下保持 80℃ 3 小时。然后,加入 140.0 克去离子水,然后排料。该反应溶液的固含量为 60.5 重量%,加德纳色为 8,密度为 8.69 磅/加仑,酸值为 15.0 毫克 KOH/克,加德纳粘度为 V+,由 GPC 测定的 Mn 为 2839 和 Mw 为 7156。

[0062] 油漆实施例 P1

[0063] 向装有科勒斯 (Cowles) 叶片的空气混合器的 470 毫升金属罐中加入 169.74 克羟基官能丙烯酸类聚合物(所有权属于本申请的受让人)、22.46 克由树脂实施例 1 形成的分散剂树脂和 60.73 克乙酸正丁酯。在剪切 (shear) 下向上述树脂溶液缓慢筛下 554.77 克二氧化钛 (R-706,来自杜邦公司 (DuPont))。将该颜料全部加入后,科勒斯叶片以高剪切运转 60 分钟。然后,加入 138.88 克上述羟基官能丙烯酸类聚合物,然后加入 53.43 克乙酸正丁酯。添加后,混合物经历 30 分钟的剪切。记录该油漆的布鲁克菲尔德粘度并列于表 I。

[0064] 油漆实施例 P2

[0065] 向装有科勒斯叶片的空气混合器的 470 毫升金属罐中加入 257.40 克羟基官能丙烯酸类聚合物(所有权属于本申请的受让人)、38.39 克由树脂实施例 1 形成的分散剂树脂和 132.19 克乙酸正丁酯,并混合 10 分钟。在剪切下向上述树脂溶液缓慢筛下 346.81 克滑石 (BT2004,来自 IMI FABI, LLC)。将该颜料全部加入后,科勒斯叶片以高剪切运转 60 分钟。然后,剪切下向上述浆料加入 171.60 克上述羟基官能丙烯酸类聚合物,然后加入 53.60 克乙酸正丁酯,剪切时间为 30 分钟。记录该油漆的布鲁克菲尔德粘度并列于表 I。

[0066] 油漆实施例 P3

[0067] 向装有科考勒斯叶片的空气混合器的 470 毫升金属罐中加入 267.39 克羟基官能丙烯酸类聚合物(所有权属于本申请的受让人)、39.88 克由树脂实施例 1 形成的分散剂树脂和 120.99 克乙酸正丁酯,并混合 10 分钟。在剪切下向上述树脂溶液缓慢筛下 344.41 克粘土(伯格颜料公司 (Burgess Pigment Company))。将该颜料全部加入后,科勒斯叶片以高剪切运转 60 分钟。然后,剪切下向上述浆料加入 178.26 克上述羟基官能丙烯酸类聚合物,然后加入 49.06 克乙酸正丁酯,剪切时间为 30 分钟。记录该油漆的布鲁克菲尔德粘度并列于表 I。

[0068] 比较例 C1

[0069] 向装有科勒斯叶片的空气混合器的 470 毫升金属罐中加入 169.31 克羟基官能丙烯酸类聚合物(所有权属于本申请的受让人)、36.56 克 Disperbyk-161(来自伯克化学 (Byk Chemie)) 和 54.39 克乙酸正丁酯,并混合 10 分钟。在剪切下向上述树脂溶液缓慢筛下 553.37 克二氧化钛 (R-706,来自杜邦公司)。将该颜料全部加入后,科勒斯叶片以高剪切运转 60 分钟。然后,在剪切下向上述浆料中加入 138.53 克上述羟基官能丙烯酸类聚合物和 47.85 克乙酸正丁酯,剪切时间为 30 分钟。记录该油漆的布鲁克菲尔德粘度并列于表 I。

[0070] 比较例 C2

[0071] 向装有科勒斯叶片的空气混合器的 470 毫升金属罐中加入 256.29 克羟基官能丙烯酸类聚合物(所有权属于本申请的受让人)、62.40 克 Disperbyk-161(来自伯克化学 (Byk Chemie)) 和 117.49 克乙酸正丁酯,并混合 10 分钟。在剪切下向上述树脂溶液缓慢筛下 345.31 克滑石 (BT2004,来自 IMI FABI, LLC)。将该颜料全部加入后,科勒斯叶片以高剪切运转 60 分钟。然后,在剪切下向上述浆料中加入 170.86 克上述羟基官能丙烯酸类和

47.64 克乙酸正丁酯,剪切时间为 30 分钟。记录该油漆的布鲁克菲尔德粘度并列于表 I。

[0072] 比较例 C3

[0073] 向装有科勒斯叶片的空气混合器的 470 毫升金属罐中加入 266.19 克羟基官能丙烯酸类聚合物(所有权属于本申请的受让人)、64.81 克 Disperbyk-161(来自伯克化学(Byk Chemie)) 和 105.78 克乙酸正丁酯,并混合 10 分钟。在剪切下向上述树脂溶液缓慢筛下 342.87 克粘土(来自伯格颜料公司)。将该颜料全部加入后,科勒斯叶片以高剪切运转 60 分钟。然后,在剪切下向上述浆料中加入 117.46 克上述羟基官能丙烯酸类聚合物和 42.89 克乙酸正丁酯,剪切时间为 30 分钟。记录该油漆的布鲁克菲尔德粘度并列于表 I。

[0074]

表 I

[0075]

实施例的油漆	P1	C1	P2	C2	P3	C3
颜料	TiO ₂	TiO ₂	滑石	滑石	粘土	粘土
分散剂 / 颜料 (体积 / 体积 (%))	6.5	6.5	12.0	12.0	12.0	12.0
非挥发分含量 (体积 %)	52.0	52.0	46.0	46.0	47.5	47.5
颜料体积浓度, %	45.0	45.0	35.0	35.0	35.0	35.0
粘度, 厘泊 (#4 心轴, 转速为 50rpm)	664	1080	920	1292	524	544

[0076] 油漆实施例 8-10 的较低粘度表明,对于测试的各颜料,树脂实施例 1 的分散剂比现有技术领域可商购的分散剂更有效。

[0077] 油漆实施例 P4

[0078] 在 470 毫升金属罐中称取 66.34 克乙酸正丁酯、5.11 克树脂实施例 2 的试样、52.35 克羟基官能丙烯酸类聚合物(所有权属于本发明的受让人)。使用油漆振荡器搅拌该混合物 5 分钟。然后,加入 88.05 克硫酸钡、79.97 克二氧化钛、35.99 克滑石、32. 克高岭粘土(Kaolin clay) 和 1.2 克炭黑。用油漆振荡器振荡该浆料 5 分钟后,在该金属罐中加入 160 毫升直径 2 毫米的钢介质。对该颜料研磨体再振荡 60 分钟。滤出钢介质后,在该油漆中加入 52.35 克羟基官能丙烯酸类聚合物和 30.74 克聚酯树脂,并通过振荡均匀化。上述油漆的性质列于表 II。

[0079] 油漆实施例 P5 至 P9

[0080] 按照与油漆实施例 P4 相同的方式,使用表 II 中所列的分散剂,制备油漆实施例 P5 至 P9 的试样。油漆的性质列于表 II。

[0081] 比较例 C4

[0082] 按照与油漆实施例 P4 相同的方式,使用表 II 中所列的分散剂,制备油漆比较例 C4 的试样。油漆的性质列于表 II。

[0083]

表 II

[0084]

油漆实施例	P4	P5	P6	P7	P8	P9	C4
乙酸正丁酯	66.34	66.59	65.55	62.55	63.93	63.87	59.99
来自树脂实施例的分散剂	R2	R3	R4	R5	R6	R7	Byk-161
量	5.11	4.56	5.70	9.09	7.45	7.55	12.19
羟基官能丙烯酸类 ¹	52.35	52.35	52.35	52.35	52.34	52.35	52.35
硫酸钡 ²	88.05	88.05	88.05	88.05	88.04	88.05	88.05
R-706 二氧化钛 ³	79.97	79.97	79.97	79.96	79.96	79.96	79.97
滑石 ⁴	35.99	35.99	35.99	35.99	35.98	35.99	35.99
高岭粘土 ⁵	32.68	32.68	32.68	32.68	32.68	32.68	32.68
炭黑 ⁶	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
羟基官能丙烯酸类 ¹	52.35	52.35	52.35	52.35	52.34	52.35	52.35
聚酯多元醇 ¹	30.74	30.74	30.74	30.74	30.73	30.74	30.74
分散剂/颜料(体积/体积(%))	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
非挥发分含量(体积%)	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0
颜料体积浓度, %	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5	46.5
粘度, #3 @ 50rpm	426	1418	272	312	242	226	340
平均粒度, 微米	3.07	3.66	2.83	2.82	2.73	2.84	3.68
120F 8 周后, 沉降管顶部的液体层 %	11.8	5.6	11.8	7.1	5.6	7.1	28.6
¹ 所有权属于本申请的受让人 ² 来自萨凯特勒本公司 (SACHTLEBEN CORPORATION) ³ R-706, 来自杜邦公司 ⁴ BT2004, 来自 IMI FABI, LLC ⁵ 来自伯格斯颜料公司 ⁶ 来自卡伯特公司 (CABOT CORPORATION)							

[0085] 虽然已通过本发明实施方式的描述说明了本发明,并且虽然对这些实施方式进行了相当详细描述,但是本申请人的目的不是用这些详细描述约束或以任何方式限制所附权利要求书的范围。其它优点和变化对本领域技术人员来说是显而易见的。因此,更概括地说,本发明不限于说明和描述的这些具体细节、代表性设备和说明性例子。因此,在不偏离本申请人总体发明观念的精神或范围的情况下,可以对这些具体描述作出改变。