



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101868509 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 10

(21) 申请号 200880116779. 6

C08L 69/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 11. 19

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

07121034. 8 2007. 11. 19 EP

07150041. 7 2007. 12. 14 EP

CN 1362427 A, 2002. 08. 07, 说明书第 2 页第 6 行至第 3 页第 6 行, 第 6 页第 12 - 17 行, 实施例 1 和 10.

WO 01/96411 A1, 2001. 12. 20, 说明书第 1 页第 1 段至第 15 页第 2 段.

CN 1816568 A, 2006. 08. 09, 说明书第 1 页第 1 段至第 6 页第 5 段.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2010. 05. 19

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/EP2008/065861 2008. 11. 19

审查员 宣建

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02009/065868 DE 2009. 05. 28

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 S · 霍勒 B · 布鲁赫曼 R · 德尔施

D · 舍恩菲尔德

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

C09D 133/04 (2006. 01)

C09D 169/00 (2006. 01)

C08L 33/04 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 43 页

(54) 发明名称

高度支化聚合物用于光泽色料的聚合物分散体中

(57) 摘要

本发明涉及一种制备具有增加的光泽度的涂层的方法, 涉及用于所述方法的水性涂料, 并涉及高度支化聚合物作为用于涂料的水性聚合物分散体中的添加剂的用途, 所述涂料产生具有增加的光泽度的涂层。

1. 一种制备具有增加的光泽度的涂层的方法,其通过在基材上涂布一种水性涂料,所述水性涂料含有一种水性聚合物分散体 PD) 和一种高度支化聚合物,其中所述高度支化聚合物为超支化的聚碳酸酯、聚(醚碳酸酯)、聚(酯碳酸酯)或聚(醚酯碳酸酯),或者为含有至少一种超支化的聚碳酸酯、聚(醚碳酸酯)、聚(酯碳酸酯)或聚(醚酯碳酸酯)的超支化聚合物的混合物;其中所述超支化聚合物具有 10% 至 95% 的支化度 DB;其中所述聚合物分散体 PD) 含有 0.1 重量%至 15 重量%的至少一种高度支化聚合物,基于所述聚合物分散体的总重量计;并且其中所述水性聚合物分散体 PD) 通过至少一种烯键式不饱和单体 M) 的自由基乳液聚合而获得。

2. 一种制备具有增加的光泽度的涂层的方法,其通过在基材上涂布一种水性涂料,所述水性涂料含有一种水性聚合物分散体 PD) 和一种高度支化聚合物,其中所述高度支化聚合物为超支化的聚碳酸酯、聚(醚碳酸酯)、聚(酯碳酸酯)或聚(醚酯碳酸酯),或者为含有至少一种超支化的聚碳酸酯、聚(醚碳酸酯)、聚(酯碳酸酯)或聚(醚酯碳酸酯)的超支化聚合物的混合物;其中所述超支化聚合物具有 10% 至 95% 的支化度 DB;其中所述聚合物分散体 PD) 含有 0.1 重量%至 15 重量%的至少一种高度支化聚合物,基于所述聚合物分散体的总重量计;其中所述水性聚合物分散体 PD) 通过至少一种烯键式不饱和单体 M) 的自由基乳液聚合而获得;并且其中涂布到所述基材上的所述水性涂料含有一种包含所述高度支化聚合物作为添加剂的水性聚合物分散体 PD)。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述超支化聚合物具有 25% 至 90% 的支化度 DB。

4. 权利要求 3 的方法,其中所述超支化聚合物具有 30% 至 80% 的支化度 DB。

5. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述聚合物分散体 PD) 含有 0.5 重量%至 10 重量%的至少一种高度支化聚合物,基于所述聚合物分散体的总重量计。

6. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述单体 M) 选自 α , β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与 C_1 - C_{20} 烷醇的酯、乙烯基芳香族化合物、乙烯醇与 C_1 - C_{30} 单羧酸的酯、烯键式不饱和腈、乙烯基卤、亚乙烯基卤、单烯键式不饱和羧酸和磺酸、含磷单体、 α , β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与 C_2 - C_{30} 烷二醇的酯、 α , β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与含伯氨基或仲氨基的 C_2 - C_{30} 氨基醇的酰胺、 α , β -烯键式不饱和单羧酸的伯酰胺及其 N-烷基衍生物和 N, N-二烷基衍生物、N-乙烯基内酰胺、开链 N-乙烯基酰胺化合物、烯丙醇与 C_1 - C_{30} 单羧酸的酯、 α , β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与氨基醇的酯、 α , β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与含至少一个伯氨基或仲氨基的二胺的酰胺、N, N-二烯丙基胺、N, N-二烯丙基-N-烷基胺、乙烯基取代的和烯丙基取代的氮杂环、乙烯基醚、 C_2 - C_8 单烯烃、具有至少两个共轭双键的非芳香烃、聚醚(甲基)丙烯酸酯、含脲基的单体,以及上述物质的混合物。

7. 权利要求 1 或 2 的方法,其中乳液聚合使用至少 40 重量%的至少一种单体 M1) 进行,所述量基于单体 M) 的总重量计,所述单体 M1) 选自 α , β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与 C_1 - C_{20} 烷醇的酯、乙烯基芳香族化合物、乙烯醇与 C_1 - C_{30} 单羧酸的酯、烯键式不饱和腈、乙烯基卤、亚乙烯基卤,以及上述物质的混合物。

8. 权利要求 7 的方法,其中乳液聚合使用至少 60 重量%的至少一种所述单体 M1) 进行,所述量基于单体 M) 的总重量计。

9. 权利要求 8 的方法,其中乳液聚合使用至少 80 重量%的至少一种所述单体 M1) 进行,所述量基于单体 M) 的总重量计。

10. 权利要求 7 的方法,其中乳液聚合还使用最多 60 重量%的至少一种单体 M2) 进行,所述量基于单体 M) 的总重量计,所述单体 M2) 选自烯键式不饱和单羧酸和二羧酸以及烯键式不饱和二羧酸的酸酐和单酯、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸 C₁-C₁₀ 羟烷基酯、C₁-C₁₀ 羟烷基(甲基)丙烯酰胺,以及上述物质的混合物。

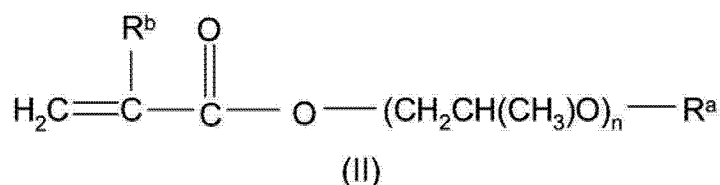
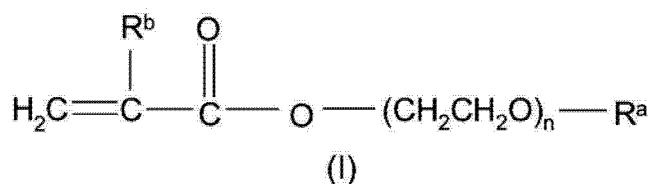
11. 权利要求 10 的方法,其中乳液聚合还使用最多 40 重量%的至少一种所述单体 M2) 进行,所述量基于单体 M) 的总重量计。

12. 权利要求 11 的方法,其中乳液聚合还使用最多 20 重量%的至少一种所述单体 M2) 进行,所述量基于单体 M) 的总重量计。

13. 权利要求 7 的方法,其中乳液聚合还使用最多 25 重量%的至少一种聚醚(甲基)丙烯酸酯进行,所述量基于单体 M) 的总重量计。

14. 权利要求 13 的方法,其中乳液聚合还使用最多 20 重量%的至少一种聚醚(甲基)丙烯酸酯进行,所述量基于单体 M) 的总重量计。

15. 权利要求 13 的方法,其中所述聚醚(甲基)丙烯酸酯选自通式 I 或 II 的化合物或其混合物



其中

n 为 3 至 15 的整数,

R^a 为氢、C₁-C₂₀ 烷基、C₅-C₈ 环烷基或 C₆-C₁₄ 芳基,

R^b 为氢或甲基。

16. 权利要求 15 的方法,其中 n 为 4 至 12 的整数。

17. 权利要求 7 的方法,其中乳液聚合还使用最多 25 重量%的至少一种含脲基的单体进行,所述量基于单体 M) 的总重量计。

18. 权利要求 17 的方法,其中乳液聚合还使用最多 20 重量%的至少一种含脲基的单体进行,所述量基于单体 M) 的总重量计。

19. 一种水性组合物形式的涂料,其包含:

- 至少一种权利要求 1 定义的分散体 PD), 其包含一种权利要求 1 定义的量的权利要求 1 定义的高度支化聚合物作为添加剂,
- 任选地,至少一种无机填料和 / 或至少一种无机颜料,
- 任选地,常规助剂,和
- 水。

20. 权利要求 19 的涂料,其为透明清漆的形式。

21. 权利要求 19 的涂料,其为乳胶漆的形式。
22. 权利要求 21 的涂料,其包含:
 - 10 重量%至 60 重量%的至少一种包含一种高度支化聚合物作为添加剂的分散体 PD),
 - 10 重量%至 70 重量%的无机填料和 / 或无机颜料,
 - 0.1 重量%至 20 重量%的常规助剂,和
 - 加至 100 重量%的水。
23. 权利要求 21 或 22 的涂料,其为水性半光漆或高光漆的形式。
24. 权利要求 21 的涂料,其为光泽度在 20° 入射角时大于 60 的高光漆。
25. 权利要求 21 的涂料,其为光泽度在 60° 入射角时大于 80 的高光漆。
26. 权利要求 21 的涂料,其为 PVC 在 12 至 35 的范围内的亮光漆。
27. 权利要求 26 的涂料,其为 PVC 在 15 至 30 的范围内的亮光漆。
28. 权利要求 1 所定义的高度支化聚合物作为权利要求 1 所定义的水性涂料的添加剂用于增加由该涂料生成的涂层的光泽度的用途,所述水性涂料含有一种权利要求 1 所定义的水性聚合物分散体 PD)。
29. 含有作为添加剂的权利要求 1-4 中任一项定义的高度支化聚合物的权利要求 1 所定义的水性聚合物分散体 PD) 作为亮光漆的一种组分的用途。
30. 权利要求 1 所定义的至少一种高度支化聚合物作为权利要求 1 所定义的涂料的添加剂用于增加由该涂料生成的涂层的光泽度的用途,所述涂料含有一种基于至少一种权利要求 6-18 中任一项定义的 α , β -烯键式不饱和单体 M) 的乳液聚合物。
31. 权利要求 30 的用途,用作漆的添加剂。

高度支化聚合物用于光泽色料的聚合物分散体中

[0001] 本发明涉及制备具有增加的光泽度的涂层的方法,涉及用于所述方法的水性涂料,并涉及高度支化聚合物作为用于涂料的水性聚合物分散体中的添加剂的用途,所述涂料产生具有增加的光泽度的涂层。

[0002] 漆根据其反光能力通常分为三类:

[0003] 1. 无泽漆,其镜面光泽度为反射率低于 15%;

[0004] 2. 半光漆,其镜面光泽度为反射率约 35% 至 50%;以及

[0005] 3. 高光漆,其镜面光泽度为反射率大于 70%;

[0006] 各自基于入射角为 60° 的光计。

[0007] 基于水性聚合物分散体的未着色涂料和特定着色涂料的质量主要取决于所得涂层的光泽度。因此一直尝试通过合适的添加剂来改善光泽度。然而,在许多情况下,这些添加剂具有仍显示出一定挥发性的缺点,这对所得涂层的 VOC 有不良影响。

[0008] WO 00/29495 描述了一种涂料,其包含一种溶剂、一种醇酸树脂(聚酯树脂)和一种星形聚合物。所述涂料中的所述星形聚合物用作改善所述涂料的性能的改性剂,所述改善性能例如达到较低的粘度。所述星形聚合物来自于含有至少三个烯键式不饱和侧链的多官能硫醇。

[0009] WO 01/96411 描述了一种具有基于硫醇的核的两亲性星形聚合物,从所述核延伸出至少三条聚合物臂,还描述了所述星形聚合物用于稳定水性聚合物分散体的用途。

[0010] WO 2004/016700 描述了一种水基共聚物分散体,其可通过使用至少一种烯基官能的树枝状聚合物进行共聚而获得。所得共聚物分散体的显著之处在于改善了粘连(blocking)性质。该文献没有教导向水性聚合物分散体中加入高度支化聚合物以提供水性涂料使涂层具有增加的光泽度。

[0011] WO 2004/016701 描述了一种水性均聚物或共聚物分散体,其可通过乳液聚合获得,其中使用一种烯基官能的树枝状聚合物作为添加剂。该组合物可用作涂料的基料。没有公开其用于增加光泽度的用途。

[0012] WO 2004/037928 描述了一种空气干燥的水性树脂组合物,其由一种可在空气中干燥的脂肪酸官能的超支化聚合物、一种非两亲性醇酸树脂、一种干燥剂和一种稳定剂组成。

[0013] WO 2005/003186 描述了一种制备水性聚合物分散体的方法,所述分散体基于含有至少一种疏水性烯丙基、乙烯基、马来酸或二烯单体的共聚物,聚合在至少一种树枝状聚合物的存在下进行。该体系中的树枝状聚合物使得甚至能使用水溶解度低于 0.001g/l 的强疏水性单体进行乳液聚合。没有记载将所述树枝状聚合物用作聚合物分散体的添加剂以提供可生成具有增加的光泽度的涂层的水性涂料。

[0014] EP 1006165A2 描述了一种含有乙烯基聚合物的涂料组合物,所述聚合物具有碳硅氧烷(carbosiloxane)树枝状体侧基。这些基团通过与乙烯基官能的碳硅氧烷树枝状体进行自由基共聚而被引入。该涂料组合物用于建筑业、建筑物、汽车等。涂层耐候、防水并且抗冻,并且显示出良好的光泽保持性和水排斥性。

[0015] K. Manczyk, P. Szweczyk 在 Prog. Org. Coat. 2002, 44, 99-109 中描述了高度支化的

“高固体”醇酸树脂。这些树脂既可基于星形结构又可基于超支化结构。随着支化度增加，这些醇酸树脂的干燥加快。除了其他功能之外，还报道了光泽度。但该文献没有显示超支化聚合物作为用于改善光泽度的特定添加剂的适合性。一篇类似的公开内容是 E. Bat, G. Gündüz, D. Kisakürek, 和 I. M. Akhmedoc 在 Prog. Org. Coat. 2006, 55, 330-336 中的文章。

[0016] 本发明的一个目的是提供用于具有增加的光泽度的漆中的水性聚合物分散体。该分散体尤其应可用于增加基于丙烯酸酯分散体的有光漆的光泽度。

[0017] 令人惊讶地，发现该目的通过在用于涂料的水性聚合物分散体中使用高度支化的聚合物而实现。

[0018] 因此本发明首先提供通过向基材上涂布一种水性涂料而制备具有增加的光泽度的涂层的方法，所述水性涂料包含一种水性聚合物分散体 PD) 和一种高度支化聚合物。

[0019] 本发明还提供水性组合物形式的涂料，其包含：

[0020] - 至少一种以下定义的分散体，其包含一种高度支化的聚合物作为添加剂，

[0021] - 如果合适，至少一种无机填料和 / 或无机颜料，

[0022] - 常规助剂，和

[0023] - 加至 100 重量 % 的水。

[0024] 本发明还提供一种通过添加至少一种高度支化聚合物来增加基于水性聚合物分散体 PD) 的涂层的光泽度的方法，所述水性聚合物分散体可通过至少一种 α , β -烯键式不饱和单体 M) 的自由基乳液聚合获得。

[0025] 向聚合物分散体 PD) 中添加高度支化的聚合物可在制备 PD) 的乳液聚合之前和 / 或之中和 / 或之后进行。在乳液聚合之后进行的添加还包括作为产品配制的一部分的添加，所述产品包含一种基于至少一种 α , β -烯键式不饱和单体 M) 的乳液聚合物。为此，至少一种如下定义的高度支化的聚合物可作为添加剂加入漆中。本发明因此还提供至少一种高度支化的聚合物作为产品的添加剂以增加由其制备的涂层的光泽度的用途，所述产品包含一种基于至少一种如下定义的 α , β -烯键式不饱和单体 M) 的乳液聚合物。

[0026] 本发明还提供如下定义的高度支化的聚合物作为水性涂料的添加剂以增加由其制备的涂层的光泽度的用途，所述水性涂料包含一种水性聚合物分散体 PD)。

[0027] 本发明还提供一种水性聚合物分散体 PD) 作为透明清漆和高光泽漆中的一种组分的用途，所述水性聚合物分散体 PD) 包含一种高度支化的聚合物作为添加剂。

[0028] 漆的光泽度可通过 DIN 67530 测定。漆以宽 240 μ m 的狭缝被涂布到玻璃板上并室温干燥 72 小时。将测试样品插入经校准的反射计，使用确定的入射角，记录反射或散射而返回光的程度。测定的反射计数值是光泽度的量度(该值越高，光泽度越高)。

[0029] 半光漆的光泽度优选在 60° 时大于 15。基于本发明的涂料的高光漆的光泽度优选在 20° 时大于 60。高光漆的光泽度优选在 60° 时大于 80。

[0030] 本发明中使用的聚合物分散体 PD) 包含优选 0.1 至 15 重量%，更优选 0.5 至 10 重量%的至少一种高度支化的聚合物，基于所述聚合物分散体的总重量计。所述高度支化的聚合物的使用量通常在例如 1 重量%至 5 重量%的范围内。

[0031] 本发明中使用高度支化聚合物具有至少一种以下的优点：

[0032] - 增加涂料(漆)的光泽度，尤其是基于丙烯酸酯分散体的有光漆，

[0033] - 所用的高度支化聚合物与多种分散体的高度相容性，

[0034] - 至少部分地避免使用增加分散体的 VOC 含量的添加剂。

[0035] 根据本发明向聚合物分散体 PD) 中添加至少一种高度支化聚合物。短语“高度支化聚合物”在本发明中通常指特征为高度支化结构和高官能度的聚合物。对于高度支化聚合物的一般定义,也可参见 P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 和 H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, No. 14, 2499 (其中它们被提及的含义与本文选择的“超支化聚合物”的定义有所不同)。

[0036] 高度支化聚合物在本发明中的含义包括星形聚合物、树枝状体、树状分子(arborol),以及不同于这些的高度支化聚合物,例如特别是超支化聚合物。

[0037] 星形聚合物是有三条以上的链从一个中心延伸出来的聚合物。该中心可以是单个原子或原子团。

[0038] 树枝状体的结构来源于星形聚合物,但从每条单独的链上进行了星形支化。树枝状体由小分子通过不断重复的反应顺序而获得,所述反应序列产生更多的分支,在分支的末端各自具有官能团,所述官能团再作为进一步支化的起点。因此单体末端基团的个数随每个反应步骤呈指数增加,最终形成树状结构,其在理想状态下是球形的。树枝状体的一个特征是其合成中所进行的反应步骤数(代数)。由于树枝状体均匀的构造(在理想状态下,所有分支包含完全相同个数的单体单元),其基本为单分散的,即其通常具有确定的摩尔质量。

[0039] 分子和结构上均匀的高度支化聚合物在下文同样被称为树枝状体。

[0040] 本发明上下文中的“超支化聚合物”为与上述树枝状体不同的在分子和结构上都不均匀的高度支化聚合物。它们具有在长度和支化以及其摩尔质量分布上有所差异(多分散性)的侧链和/或侧分支。

[0041] 本发明的高度支化聚合物优选每分子具有 10% 至 100%、更优选 10% 至 90%,更特别是 10% 至 80% 的每分子支化度(DB)。支化度 DB 定义为

[0042] $DB(\%) = (T+Z) / (T+Z+L) \times 100$, 其中

[0043] T 为末端连接的单体单元的平均个数,

[0044] Z 为形成分支的单体单元的平均个数,

[0045] L 为直链连接的单体单元的平均个数。

[0046] 树枝状体通常具有至少 99%、尤其是 99.9% 至 100% 的支化度 DB。

[0047] 超支化聚合物优选具有 10% 至 95%、更优选 25% 至 90%、更特别是 30% 至 80% 的支化度 DB。

[0048] 为了获得有利的光泽性质,不仅可以使使用结构和分子上均匀的树枝状体,还可以使用超支化聚合物。但超支化聚合物的制备通常比树枝状体更容易且更经济。因此,例如单分散树枝状体的制备较复杂,这是因为在每个连接步骤中,需引入保护基团再将其去除,并且在每个新的生长阶段开始之前,需要进行大量的洗涤操作,这就是树枝状体为何通常只能在实验室规模进行制备的原因。超支化聚合物的分子量分布也可对用其进行改性的分散体的粘度性质产生有利影响。超支化聚合物还比树枝状体具有更柔性的结构。

[0049] 适合作为高度支化聚合物的物质通常是那些可通过烯键式不饱和化合物的缩聚、加聚或加成聚合获得的物质。优选缩聚物。缩聚意指官能化合物与合适的反应性化合物进行的重复化学反应,并消去低分子量化合物例如水、乙醇、HCl 等。加聚意指官能化合物与

合适的反应性化合物进行的重复化学反应而不消去低分子量化合物。

[0050] 适合使用含有优选选自以下基团的官能团的聚合物：醚基、酯基、碳酸酯基、氨基、酰胺基、氨基甲酸酯基和脒基。

[0051] 作为聚合物，更特别可以使用聚碳酸酯、聚酯、聚醚、聚氨基甲酸酯、聚脒、聚胺和聚酰胺，以及其混杂形式，例如聚(脒氨基甲酸酯)、聚(醚胺)、聚(酯胺)、聚(醚酰胺)、聚(酯酰胺)、聚(酰胺胺)、聚(酯碳酸酯)、聚(醚碳酸酯)、聚(醚酯)、聚(醚酯碳酸酯)等。

[0052] 优选的超支化聚合物是基于醚、胺、酯、碳酸酯、酰胺以及它们的混杂形式例如酯酰胺、酰胺胺、酯碳酸酯、醚碳酸酯、醚酯、醚酯碳酸酯、脒氨基甲酸酯等的超支化聚合物。

[0053] 作为超支化聚合物，更特别可以使用超支化聚碳酸酯、超支化聚(醚碳酸酯)、超支化聚(醚酯)、超支化聚(醚酯碳酸酯)、超支化聚酯、超支化聚醚、超支化聚氨基甲酸酯、超支化聚(脒氨基甲酸酯)、超支化聚脒、超支化聚胺、超支化聚酰胺、超支化聚(醚胺)、超支化聚(酯胺)、超支化聚(醚酰胺)、超支化聚(酯酰胺)，以及这些物质的混合物。一种特定形式的超支化聚合物是超支化聚碳酸酯。另一种特定形式的超支化聚合物是含氮原子的超支化聚合物，尤其是聚氨基甲酸酯、聚脒、聚胺、聚酰胺、聚(酯酰胺)和聚(酯胺)。

[0054] 作为高度支化聚合物，优选使用超支化聚碳酸酯、聚(醚碳酸酯)、聚(酯碳酸酯)或聚(醚酯碳酸酯)，或含有至少一种超支化聚碳酸酯、聚(醚碳酸酯)、聚(酯碳酸酯)或聚(醚酯碳酸酯)的超支化聚合物的混合物。

[0055] 本发明适合使用的超支化聚合物以及其制备方法在以下文献中进行了描述，这些文献全部通过引用纳入本申请。

[0056] -WO 2005/026234 的高度支化、尤其是超支化的聚碳酸酯，

[0057] -WO 01/46296、DE 10163163、DE 10219508 或 DE 10240817 的超支化聚酯，

[0058] -WO 03/062306、WO 00/56802、DE 10211664 或 DE 19947631 的超支化聚醚，

[0059] -WO 2006/087227 记载的含氮原子的超支化聚合物(尤其是聚氨基甲酸酯、聚脒、聚酰胺、聚(酯酰胺)、聚(酯胺))，

[0060] -WO 97/02304 或 DE 19904444 的超支化聚氨基甲酸酯，

[0061] -WO 97/02304 或 DE 19904444 的超支化聚(脒氨基甲酸酯)，

[0062] -WO 03/066702、WO 2005/044897 和 WO 2005/075541 记载的超支化聚脒，

[0063] -WO 2005/007726 的超支化含氨基聚合物，尤其是聚(酯胺)，

[0064] -WO 99/16810 或 EP 1036106 的超支化聚(酯酰胺)，

[0065] -WO 2006/018125 记载的超支化聚酰胺，

[0066] -WO 2006/089940 记载的超支化聚(酯碳酸酯)。

[0067] 优选的聚合物是重均分子量 M_w 在约 500 至 500000，优选 750 至 200000，更特别为 1000 至 100000 的聚合物。分子量可通过凝胶渗透色谱法用标准物例如聚甲基丙烯酸甲酯来测定。

[0068] 在本发明上下文中，表述“烷基”包括直链和支链烷基基团。合适的短链烷基基团例如为直链或支链 C_1 - C_7 烷基，优选 C_1 - C_6 烷基，更优选 C_1 - C_4 烷基。其更特别包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、2-丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1,1-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、2-己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,3-二甲基丁

基、1, 1- 二甲基丁基、2, 2- 二甲基丁基、3, 3- 二甲基丁基、1, 1, 2- 三甲基丙基、1, 2, 2- 三甲基丙基、1- 乙基丁基、2- 乙基丁基、1- 乙基 -2- 甲基丙基、正庚基、2- 庚基、3- 庚基、2- 乙基戊基、1- 丙基丁基等。

[0069] 合适的长链 C_8 - C_{30} 烷基为直链或支链烷基。其优选为基本线性的烷基基团, 这样的烷基基团也存在于天然或合成脂肪酸和脂肪醇以及羰基合成醇(oxo-process alcohol)中。其例如包括正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基等。表述“烷基”包括未被取代的和被取代的烷基基团。

[0070] 上述烷基的说明也适用于芳基烷基的烷基部分。优选的芳基烷基基团为苯甲基和苯乙基。

[0071] 在本发明上下文中, C_8 - C_{32} 烯基代表直链和支链烯基, 其可为单不饱和、双不饱和或更多不饱和的。优选 C_{10} - C_{20} 烯基。表述“烯基”包括未被取代的和被取代的烯基基团。所述基团尤其是基本线性的烯基基团, 这样的烯基基团也存在于天然或合成脂肪酸和脂肪醇以及羰基合成醇中。其更特别包括辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、十六碳烯基、十七碳烯基、十八碳烯基、十九碳烯基、亚油基(linoly1)、亚麻基(linolenyl)、9, 11, 13- 十八碳三烯基和油基(9- 十八碳烯基)。

[0072] 表述“亚烷基”在本发明中表示具有 1 至 7 个碳原子的直链或支链烷二基基团, 例如亚甲基、1, 2- 亚乙基、1, 3- 亚丙基等。

[0073] 环烷基优选表示 C_4 - C_8 环烷基, 例如环丁基、环戊基、环己基、环庚基或环辛基。

[0074] 表述“芳基”在本发明中包括单环或多环芳香烃基, 其可不被取代或被取代。表述“芳基”优选表示苯基、甲苯基、二甲苯基、~~苯基~~基、杜基、萘基、蒽基、蒽基、菲基或蒽基, 更优选苯基或蒽基, 这些芳基在被取代的情况下通常可以带有 1、2、3、4 或 5 个、优选 1、2 或 3 个取代基。

[0075] 更特别适合用来合成适用于本发明方法的超支化聚合物的为被称为 AB_x 单体的物质。这些单体具有两种不同的官能团 A 和 B, 该官能团能相互反应形成连接。A 官能团在每个分子中仅存在一个, B 官能团存在两个或更多个(例如 AB_2 或 AB_3 单体)。 AB_x 单体可以支链的形式被完全纳入超支化聚合物; 其可被纳入作为末端基团, 并因此仍具有 x 个自由 B 基团; 其也可作为具有 (x-1) 个自由基团的线性基团被纳入。根据聚合度, 所获得的超支化聚合物具有更多或更少的 B 基团, 所述 B 基团位于末端或者作为侧基。进一步的细节参见例如 Journal of Molecular Science, Rev. Macromol. Chem. Phys., C37 (3), 555-579 (1997)。

[0076] 除了在超支化结构的合成中获得的基团(例如合成超支化聚碳酸酯时的碳酸酯基团; 合成超支化聚氨基甲酸酯时的氨基甲酸酯和 / 或脲基团, 以及由异氰酸酯基团的反应获得的其他基团; 合成超支化聚酰胺时的酰胺基团等) 之外, 本发明使用的超支化聚合物优选还含有至少四个另外的官能团。这些官能团的最大数目通常不重要。但在很多情况下, 其不超过 100。官能团的个数优选为 4 至 100, 尤其是 5 至 80, 更尤其是 6 至 50。

[0077] 本发明使用的超支化聚合物中的其他末端官能团彼此独立地选自例如 $-OC(=O)OR$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CONHR$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、和 $-SO_3H$ 。末端为 OH 、 $COOH$ 和 / 或 $ROC(=O)O-$ 基团的超支化聚合物被证明特别有利。

[0078] 超支化聚碳酸酯

[0079] 适用于增加光泽度的超支化聚碳酸酯可通过例如以下步骤制备：

[0080] a) 使至少一种通式为 $R^aOC(=O)OR^b$ 的有机碳酸酯(A)与至少一种含有至少 3 个 OH 基团的脂肪醇(B)反应,并消去醇 R^aOH 和 R^bOH ,获得一种或多种缩合产物(K), R^a 和 R^b 各自独立地选自直链或支链烷基、芳基烷基、环烷基和芳基基团, R^a 和 R^b 也可以与它们所连接的基团 $-OC(=O)O-$ 一起作为环状碳酸酯,

[0081] b) 缩合产物(K)进行分子间反应生成高官能度的超支化聚碳酸酯,

[0082] 反应混合物中 OH 基团与碳酸酯的比例被选择为使得缩合产物(K)平均含有一个碳酸酯基团和多于一个 OH 基团,或者含有一个 OH 基团和多于一个碳酸酯基团。基团 R^a 和 R^b 可具有相同或不同定义。在一个具体方案中, R^a 和 R^b 具有相同定义。优选 R^a 和 R^b 选自 C_1-C_{20} 烷基、 C_5-C_7 环烷基、 C_6-C_{10} 芳基和 C_6-C_{10} 芳基- C_1-C_{20} 烷基,如上所定义。 R^a 和 R^b 一起也可作为 C_2-C_6 亚烷基基团。特别优选 R^a 和 R^b 选自直链和支链的 C_1-C_5 烷基,如上定义。

[0083] 碳酸二烷基酯或碳酸二芳基酯可通过例如脂肪醇、芳香脂肪醇(araliphatic alcohol)或芳香醇、优选一元醇与光气的反应制备。此外,其也可通过醇或酚在贵金属、氧或 NO_x 的存在下被 CO 氧化羰基化而制备。关于碳酸二芳基酯或碳酸二烷基酯的制备方法,还可参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, 2000 Electronic Release, Wiley-VCH。

[0084] 合适的碳酸酯的实例包括脂肪族或芳香族碳酸酯,例如碳酸亚乙酯、1,2-碳酸亚丙酯或 1,3-碳酸亚丙酯、碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸双二甲苯酯、碳酸二萘酯、碳酸乙基苯基酯、碳酸二苄酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸二异丁酯、碳酸二戊酯、碳酸二己酯、碳酸二环己酯、碳酸二庚酯、碳酸二辛酯、碳酸二癸酯和碳酸双十二烷基酯。

[0085] 优选使用脂肪族碳酸酯,更特别是基团中含有 1 至 5 个 C 原子的脂肪族碳酸酯,例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯或碳酸二异丁酯。

[0086] 有机碳酸酯与至少一种含有至少 3 个 OH 基团的脂肪醇(B)或与两种以上不同的醇的混合物反应。

[0087] 具有至少三个 OH 基团的化合物的实例为丙三醇、三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,4-丁三醇、三(羟甲基)胺、三(羟乙基)胺、三(羟丙基)胺、季戊四醇、双(三羟甲基丙烷)、二(季戊四醇)、双甘油、三甘油或低聚甘油,或者为糖例如葡萄糖,具有三或更高官能度并且基于具有三或更高官能度的醇和环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷的聚醚醇,或聚酯醇。特别优选丙三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,4-丁三醇、季戊四醇,以及其基于环氧乙烷或环氧丙烷的聚醚醇。

[0088] 这些多官能醇也可用于双官能醇的混合物中(B'),条件是所用的所有醇的平均 OH 官能度高于 2。具有两个 OH 基团的合适的化合物的实例包括乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇、双丙甘醇、三丙二醇、新戊醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇和 1,4-丁二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇和 1,5-戊二醇、己二醇、环戊二醇、环己二醇、环己烷二甲醇,以及双官能的聚醚醇或聚酯醇。

[0089] 碳酸酯与醇或醇混合物反应通过从碳酸酯分子中消去单官能的醇或酚生成用于本发明的高官能度超支化聚碳酸酯。

[0090] 通过所述方法生成的高官能度超支化聚碳酸酯在该反应后用羟基和 / 或碳酸酯

基团封端,即不进行进一步改性。其可容易地溶于多种溶剂,例如水,醇如甲醇、乙醇、丁醇,醇/水混合物,丙酮,2-丁酮、乙酸乙酯,乙酸丁酯,乙酸甲氧基丙酯,乙酸甲氧基乙酯,四氢呋喃,二甲基甲酰胺,二甲基乙酰胺,N-甲基吡咯烷酮,碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯。

[0091] 高官能度聚碳酸酯在本发明上下文中意指除了形成聚合物骨架的碳酸酯基团之外还含有在末端或侧链上的至少四个、优选至少八个官能团的产物。所述官能团为碳酸酯基团和/或OH基团。通常,末端或侧链官能团的个数没有上限;但具有非常多的官能团的产物可能显示出不想要的性质,例如高粘度或低溶解度。本发明的高官能度聚碳酸酯通常具有不超过500个末端或侧链官能团,优选不超过100个,更特别是不超过50个末端或侧链官能团。

[0092] 为制备所述高官能度聚碳酸酯,必须将含OH的化合物与碳酸酯的比例设定为使所得的最简单缩合产物(下文中称为缩合产物(K))平均含有一个碳酸酯基团和多于一个OH基团或者含有一个OH基团和多于一个碳酸酯基团。碳酸酯(A)和二醇或多元醇(B)的缩合产物(K)的最简单结构为排列 XY_n 或 YX_n ,X为碳酸酯基团,Y为羟基,n通常为1至6、优选1至4、更优选1至3的整数。反应性基团被生成为单个基团,在下文中称为“焦点基团”。

[0093] 例如在由碳酸酯和二元醇制备最简单缩合产物(K)时,反应比例为1:1,获得平均为XY型的分子。在由碳酸酯和三元醇以1:1的反应比例制备缩合产物(K)时,获得平均为 XY_2 型的分子。在由碳酸酯和四元醇同样以1:1的反应比例制备缩合产物(K)时,获得平均为 XY_3 型的分子。缩合产物(K)也可例如由碳酸酯和三元醇以摩尔比2:1的反应比例制备。此时获得平均为 X_2Y 型的分子,此处的焦点基团为OH基团。当另外将双官能化合物例如二醇的二碳酸酯加入组分中时,导致链延长。同样获得平均为 XY_2 型的分子,焦点基团为碳酸酯基团。根据本发明,简单缩合产物(K)进行分子间反应形成高官能度缩聚产物(P)。生成缩合产物(K)和缩聚产物(P)的反应通常在0至250℃、优选60至160℃的温度下在本体或溶液中发生。在这种情况下,通常可以使用对各反应物为惰性的任何溶剂。优选使用有机溶剂,例如癸烷、十二烷、苯、甲苯、氯苯、二甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或溶剂石脑油。

[0094] 在一个优选的实施方案中,所述缩合反应在本体中进行。可从反应平衡中移除反应中释放出的单官能醇ROH或酚,以加快反应,该移除通过蒸馏方式进行,如果合适在降低的压力下进行。

[0095] 如果使用蒸馏移除,则通常最好使用在反应中放出沸点低于140℃的醇ROH的碳酸酯。

[0096] 为了加快反应,还可以加入催化剂或催化剂混合物。合适的催化剂为催化酯化反应或酯交换反应的化合物,例如碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐,优选钠、钾或铯的上述化合物,叔胺,胍,铵化合物,磷化合物,有机铝、有机锡、有机锌、有机钛、有机锆或有机铋化合物,以及已知为双金属氰化物(DMC)类催化剂的催化剂,如例如DE 10138216或DE 10147712中所述。

[0097] 优选使用氢氧化钾,碳酸钾,碳酸氢钾,二氮杂双环辛烷(DABCO),二氮杂双环壬烯(DBN),二氮杂双环十一碳烯(DBU),咪唑类例如咪唑、1-甲基咪唑或1,2-二甲基咪唑,四丁醇钛,四异丙醇钛,二丁基氧化锡,二月桂酸二丁锡,二辛酸锡,乙酰丙酮锆,或这些物质的混合物。

[0098] 催化剂通常以 50 至 10000 重量 ppm、优选 100 至 5000 重量 ppm 的量加入,所述量基于所用的醇或醇混合物的量计。

[0099] 还可以通过添加合适的催化剂和 / 或通过选择合适的温度来控制分子间缩聚反应。此外,聚合物(P)的平均分子量可通过起始组分的组成和停留时间进行调节。

[0100] 缩合产物(K)和缩聚产物(P)在升高的温度下制备,其通常在较长时间内在室温下稳定。

[0101] 根据缩合产物(K)的性质,缩合反应可能产生具有不同结构的缩聚产物(P),其具有支链但没有交联。此外,缩聚产物(P)理想地含有一个碳酸酯焦点基团和多于两个 OH 基团或者含有一个 OH 焦点基团和多于两个碳酸酯基团。反应性基团的个数取决于所使用的缩合产物(K)的性质和缩聚度。例如,缩合产物(K)也可通过三分子间缩合进行反应从而形成两种不同的缩聚产物(P)。

[0102] 为了终止分子间缩聚反应,有多种可行方法。例如可将温度降低至反应停止以及产物(K)或缩聚产物(P)贮存稳定的温度范围。

[0103] 在另一个实施方案中,一旦缩合产物(K)的分子间反应生成具有所需缩聚度的缩聚产物(P),即通过向产物(P)中加入具有可与(P)的焦点基团反应的基团的产物来终止反应。例如,对于碳酸酯焦点基团,例如可加入单胺、二胺或多胺。对于羟基焦点基团,可向产物(P)中加入例如单异氰酸酯、二异氰酸酯或多异氰酸酯,含有环氧基团的化合物,或可与 OH 基团反应的酸衍生物。

[0104] 本发明的高官能度聚碳酸酯通常在 0.1mbar 至 20bar、优选 1mbar 至 5bar 的压力下在间歇、半间歇或连续操作的反应器或级联反应器中制备。

[0105] 通过上述反应条件的设置以及——如果合适——通过适宜溶剂的选择,产物在制备后可进行接下来的制备过程而不另行纯化。

[0106] 在另一个优选的实施方案中,所述聚碳酸酯可不仅含有已通过反应获得的官能团,还含有其他官能团。在这种情况下,官能化可在分子量增加的过程中或在其后、即实际缩聚反应结束后进行。

[0107] 如果在分子量增加之前或期间加入除了羟基或碳酸酯基团之外还含有其他官能团或官能元素的组分,则获得具有随机分布的除碳酸酯基团和羟基之外的官能团的聚碳酸酯聚合物。

[0108] 该效果可例如通过在缩聚过程中加入除了羟基或碳酸酯基团之外还含有其他官能团或官能元素的化合物而实现,所述其他官能团或官能元素例如巯基、伯氨基、仲氨基或叔氨基、醚基、羧酸衍生物、磺酸衍生物、膦酸衍生物、芳基或长链烷基。为了用氨基甲酸酯基进行改性,可以例如使用乙醇胺、丙醇胺、异丙醇胺、2-(丁氨基)乙醇、2-(环己氨基)乙醇、2-氨基-1-丁醇、2-(2'-氨基乙氧基)乙醇或氨的更高烷氧基化程度的产物、4-羟基哌啶、1-羟乙基哌啶、二乙醇胺、二丙醇胺、二异丙醇胺、三(羟甲基)氨基甲烷、三(羟乙基)氨基甲烷、1,2-乙二胺、丙邻二胺、六亚甲基二胺或异佛尔酮二胺。

[0109] 为了使用巯基进行改性,可以例如使用巯基乙醇。叔氨基可通过例如引入 N-甲基二乙醇胺、N-甲基二丙醇胺或 N,N-二甲基乙醇胺而生成。醚基可通过例如在缩合过程中引入具有二或更高官能度的聚醚醇而生成。与长链烷二醇的反应可引入长链烷基;与二异氰酸烷基酯或二异氰酸芳基酯的反应生成含有烷基、芳基和氨基甲酸酯基团的聚碳酸酯。

[0110] 接下来的官能化可通过所得的高官能度超支化聚碳酸酯与合适的官能化试剂的反应实现,所述合适的官能化试剂能够与聚碳酸酯的 OH 和 / 或碳酸酯基团反应。

[0111] 含有羟基的高官能度超支化聚碳酸酯可例如通过加入含酸基或异氰酸酯基团的分子而被改性。含酸基的聚碳酸酯例如可通过与含酸酐基团的化合物反应而获得。

[0112] 此外,含羟基的高官能度聚碳酸酯也可通过与环氧烷——例如环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷——反应而被转化为高官能度聚碳酸酯-聚醚多元醇。

[0113] 本发明方法的一个重要进步在于其经济性。形成缩合产物(K)或缩聚产物(P)的反应和(K)或(P)与其他官能团或元素生成聚碳酸酯的反应可在一个反应装置中进行,这在技术上和经济上都是有优势的。

[0114] 超支化聚酯

[0115] 作为超支化聚酯,优选使用 A_2B_x 型的超支化聚酯。特别优选 A_2B_3 型的超支化聚酯。与 AB_2 型的超支化聚酯相比,这些 A_2B_3 型的聚酯具有刚性较低的结构。因此较不优选 AB_2 型的超支化聚酯。

[0116] 适用于增加光泽度的超支化聚酯可通过至少一种脂肪族、环状脂肪族、芳香脂肪族或芳香族的二羧酸(A_2)或其衍生物与下述物质反应获得:

[0117] a) 至少一种至少三官能的脂肪族、环状脂肪族、芳香脂肪族或芳香族的醇(B_3),或

[0118] b) 至少一种二价的脂肪族、环状脂肪族、芳香脂肪族或芳香族的醇(B_2)以及至少一种含有多于两个 OH 基团的 x 价的脂肪族、环状脂肪族、芳香脂肪族或芳香族的醇(C_x), x 为大于 2、优选 3 至 8、更优选 3 至 6、极优选 3 至 4 的数,更特别是 3,

[0119] 或者通过至少一种含有多于两个酸基的脂肪族、环状脂肪族、芳香脂肪族或芳香族的羧酸(D_y)或其衍生物与下述化合物的反应获得,其中 y 为大于 2、优选 3 至 8、更优选 3 至 6、极优选 3 至 4 的数,更特别是 3,所述化合物为:

[0120] c) 至少一种至少二官能的脂肪族、环状脂肪族、芳香脂肪族或芳香族的醇(B_2),或

[0121] d) 至少一种二价的脂肪族、环状脂肪族、芳香脂肪族或芳香族的醇(B_2)以及至少一种含有多于两个 OH 基团的 x 价的脂肪族、环状脂肪族、芳香脂肪族或芳香族的醇(C_x), x 为大于 2、优选 3 至 8、更优选 3 至 6、极优选 3 至 4 的数,更特别是 3,

[0122] e) 如果合适在另外的已官能化的单元 E 的存在下,以及

[0123] f) 任选接下来与单羧酸 F 进行反应,

[0124] 反应混合物中的反应性基团的比例选择为使 OH 基团与羧基或其衍生物的摩尔比为 5:1 至 1:5,优选 4:1 至 1:4,更优选 3:1 至 1:3,极优选 2:1 至 1:2。

[0125] 超支化聚酯在本发明中意指含有羟基和羧基并且在结构上和分子上都不均匀的非交联聚酯。本说明书中的非交联意指存在的交联度小于 15 重量%,优选小于 10 重量%,其通过聚合物的不溶份数确定。聚合物的不溶份数通过以下方法确定:使用与凝胶渗透色谱所用相同的溶剂——即四氢呋喃或六氟异丙醇,取决于哪种溶剂对聚合物具有更好的溶解能力——在 Soxhlet 设备中进行四小时提取,再将剩余物干燥至恒重,并称量剩余物的重量。

[0126] 二羧酸(A_2)包括例如脂肪族二羧酸,例如草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷- α , ω -二羧酸、十二烷- α , ω -二羧酸、顺式和反式环己烷-1, 2-二羧酸、顺式和反式环己烷-1, 3-二羧酸、顺式和反式环己烷-1, 4-二羧

酸、顺式和反式环戊烷-1, 2-二羧酸、顺式和反式环戊烷-1, 3-二羧酸。还可以另外使用芳香族二羧酸, 例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。还可以使用不饱和二羧酸, 例如马来酸或富马酸。

[0127] 所述二羧酸也可以被一个或多个选自以下的基团取代: C_1 - C_{10} 烷基、 C_3 - C_{12} 环烷基、亚烷基例如亚甲基或亚乙基, 或 C_6 - C_{14} 芳基。可提及的被取代的二羧酸的示例性代表包括以下物质: 2-甲基丙二酸、2-乙基丙二酸、2-苯基丙二酸、2-甲基琥珀酸、2-乙基琥珀酸、2-苯基琥珀酸、衣康酸、3, 3-二甲基戊二酸。

[0128] 还可以使用两种以上的上述二羧酸的混合物。

[0129] 所述二羧酸可以其本身使用也可以其衍生物形式使用。

[0130] C_1 - C_4 烷基具体意指甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基, 优选甲基、乙基和正丁基, 更优选甲基和乙基, 极优选甲基。

[0131] 还可以使用二羧酸与一种或多种其衍生物的混合物。同样可以使用一种或多种二羧酸的两种以上不同衍生物的混合物。

[0132] 特别优选使用丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、1, 2-环己烷二羧酸、1, 3-环己烷二羧酸或 1, 4-环己烷二羧酸(六氢苯二甲酸)、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸或其单烷基酯或二烷基酯。

[0133] 可进行反应的三羧酸或多元羧酸(D_y)的实例包括乌头酸、1, 3, 5-环己烷三羧酸、1, 2, 4-苯三羧酸、1, 3, 5-苯三羧酸、1, 2, 4, 5-苯四羧酸(1, 2, 4, 5-苯四酸)以及苯六甲酸和低分子量聚丙烯酸。

[0134] 三羧酸或多元羧酸(D_y)可以其本身使用也可以其衍生物形式使用。

[0135] 衍生物为单体或聚合物形式的相应酸酐、单烷基酯或二烷基酯, 优选单或二 C_1 - C_4 烷基酯, 更优选单或二甲酯或相应的单或二乙酯, 以及单和二乙烯酯, 还有混合酯, 优选具有不同 C_1 - C_4 烷基部分的混合酯, 更优选混合甲基乙基酯。

[0136] 还可以使用三羧酸或多元羧酸与一种或多种其衍生物的混合物, 例如 1, 2, 4, 5-苯四酸和 1, 2, 4, 5-苯四酸二酐的混合物。同样可以使用一种或多种三羧酸或多元羧酸的两种以上不同衍生物的混合物, 例如 1, 3, 5-环己烷三羧酸和 1, 2, 4, 5-苯四酸二酐的混合物。

[0137] 使用的二醇(B_2)包括例如乙二醇、丙-1, 2-二醇、丙-1, 3-二醇、丁-1, 2-二醇、丁-1, 3-二醇、丁-1, 4-二醇、丁-2, 3-二醇、戊-1, 2-二醇、戊-1, 3-二醇、戊-1, 4-二醇、戊-1, 5-二醇、戊-2, 3-二醇、戊-2, 4-二醇、己-1, 2-二醇、己-1, 3-二醇、己-1, 4-二醇、己-1, 5-二醇、己-1, 6-二醇、己-2, 5-二醇、庚-1, 2-二醇、1, 7-庚二醇、1, 8-辛二醇、1, 2-辛二醇、1, 9-壬二醇、1, 2-癸二醇、1, 10-癸二醇、1, 2-十二烷二醇、1, 12-十二烷二醇、1, 5-己二烯-3, 4-二醇、1, 2-环戊二醇和 1, 3-环戊二醇、1, 2-环己二醇、1, 3-环己二醇和 1, 4-环己二醇、1, 1-双(羟甲基)环己烷、1, 2-双(羟甲基)环己烷、1, 3-双(羟甲基)环己烷和 1, 4-双(羟甲基)环己烷、1, 1-双(羟乙基)环己烷、1, 2-双(羟乙基)环己烷、1, 3-双(羟乙基)环己烷和 1, 4-双(羟乙基)环己烷、新戊二醇、(2)-甲基-2, 4-戊二醇、2, 4-二甲基-2, 4-戊二醇、2-乙基-1, 3-己二醇、2, 5-二甲基-2, 5-己二醇、2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇、频哪醇、二甘醇、三甘醇、双丙甘醇、三丙二醇、聚乙二醇 $HO(CH_2CH_2O)_n-H$ 或聚丙二醇 $HO(CH[CH_3]CH_2O)_n-H$ —— n 为整数并且 $n \geq 4$ 、聚乙二醇-聚丙二醇——环氧乙烷

或环氧丙烷单元的顺序是嵌段式的或随机的、聚丁二醇——优选具有最高 5000g/mol 的分子量、聚-1, 3- 丙二醇——优选具有最高 5000g/mol 的分子量、聚己内酯, 或上述化合物的两种以上代表物的混合物。上述二醇中的一个或两个羟基可被 SH 基团替代。优选使用的二醇是乙二醇、1, 2- 丙二醇、1, 3- 丙二醇、1, 4- 丁二醇、1, 5- 戊二醇、1, 6- 己二醇、1, 8- 辛二醇、1, 2- 环己二醇、1, 3- 环己二醇和 1, 4- 环己二醇、1, 3- 双(羟甲基)环己烷和 1, 4- 双(羟甲基)环己烷, 以及二甘醇、三甘醇、双丙甘醇和三丙二醇、聚乙二醇 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 或聚丙二醇 $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ —— n 为整数并且 $n \geq 4$ 、聚乙二醇-聚丙二醇——环氧乙烷或环氧丙烷单元的顺序是嵌段式的或随机的, 或聚丁二醇——优选具有最高 5000g/mol 的分子量。

[0138] 二醇 B_2 可任选还包括其他官能度例如羰基、羧基、烷氧基羰基或磺酰基, 例如二羟甲基丙酸或二羟甲基丁酸, 以及其 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯、甘油单硬脂酸酯或甘油单油酸酯。

[0139] 具有至少三个官能度的醇(C_x)包括甘油、三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1, 2, 4- 丁三醇、三(羟甲基)胺、三(羟乙基)胺、三(羟丙基)胺、季戊四醇、双甘油、三甘油或甘油的更高程度缩合物、二(三羟甲基丙烷)、二(季戊四醇)、异氰脲酸三羟甲基酯、异氰脲酸三羟乙基酯(THPIC)、异氰脲酸三羟丙基酯、肌醇或糖, 例如葡萄糖、果糖或蔗糖, 糖醇例如山梨糖醇、甘露糖醇、苏糖醇、赤藓醇、阿拉伯糖醇(核糖醇)、阿糖醇(来苏糖醇)、木糖醇、卫矛醇(半乳糖醇)、麦芽糖醇、异麦芽糖醇(isomalt)、官能度为三或更高的、基于官能度为三或更高的醇并且基于环氧乙烷、环氧丙烷和 / 或环氧丁烷的聚醚醇。

[0140] 此处特别优选甘油、双甘油、三甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二(三羟甲基丙烷)、1, 2, 4- 丁三醇、季戊四醇、二(季戊四醇)、异氰脲酸三羟乙基酯, 及其基于环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的聚醚醇。

[0141] 反应可在不存在或存在溶剂的情况下进行。合适的溶剂的实例包括烃例如链烷烃、芳香族化合物、醚以及酮。优选该反应在不存在溶剂的情况下进行。可以在除水剂的存在下进行该反应, 所述除水剂作为添加剂在反应开始时添加。合适的实例包括分子筛, 尤其是分子筛 4A、 MgSO_4 和 Na_2SO_4 。还可以在反应过程中通过蒸馏和例如使用分水器去除水和 / 或醇, 在使用分水器的情况下水借助夹带剂被去除。

[0142] 该反应可在不存在催化剂的情况下进行。但优选在至少一种催化剂的存在下进行。所述催化剂优选为酸性的无机催化剂、有机金属催化剂或有机催化剂, 或者两种或更多种的酸性的无机催化剂、有机金属催化剂或有机催化剂的混合物。

[0143] 用于本发明的酸性无机催化剂例如为硫酸、硫酸盐和硫酸氢盐例如硫酸氢钠、磷酸、磷酸、次磷酸、水合硫酸铝、明矾、酸性硅胶($\text{pH} \leq 6$ 、尤其是 ≤ 5)和酸性氧化铝。其他可使用的酸性无机催化剂包括例如通式为 $\text{Al}(\text{OR}^1)_3$ 的铝化合物, 以及钛酸盐。优选的酸性有机金属催化剂例如为二烷基氧化锡或二烷基锡的酯。优选的酸性有机催化剂为含有例如磷酸酯基团、磺酸基团、硫酸酯基团或磷酸基团的酸性有机化合物。也可将酸性离子交换剂用作酸性有机催化剂。

[0144] 该反应在 60 至 250°C 的温度下进行。

[0145] 本发明使用的超支化聚酯具有至少 500、优选至少 600、更优选 1000g/mol 的分子量 M_w 。分子量 M_w 的上限优选为 500000g/mol; 特别优选不超过 200000、极特别优选不超过 100000g/mol。

[0146] 多分散度以及数均分子量和重均分子量 M_n 和 M_w 的数值这里通过凝胶渗透色谱法使用聚甲基丙烯酸甲酯作为标准物并使用四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或六氟异丙醇作为洗脱剂进行测量。该方法描述于 Analytiker Taschenbuch, vol. 4, pages 433 to 442, Berlin 1984。

[0147] 本发明使用的聚酯的多分散度通常为 1.2 至 50, 优选 1.4 至 40, 更优选 1.5 至 30, 极优选 2 至 30。

[0148] 超支化聚氨基甲酸酯

[0149] 本文中使用的术语“聚氨基甲酸酯”的范围超出了常规理解的含义, 包括可通过二异氰酸酯或多异氰酸酯与活泼氢化合物反应获得并且可通过氨基甲酸酯结构以及例如脲、脲基甲酸酯、缩二脲、碳二亚胺、酰胺、脲酮亚胺(uretonimine)、脲二酮(uretdione)、异氰脲酸酯或噁唑烷酮结构连接的聚合物。

[0150] 本发明使用的超支化聚氨基甲酸酯可使用含有异氰酸酯基团以及能与异氰酸酯基团反应以形成连接的基团的 AB_x 单体合成。为了合成本发明使用的超支化聚氨基甲酸酯, 还可以使用单体结合物, 该单体结合物首先作为中间体的形成 AB_x 结构段, 其中 x 是 2 至 8 的自然数, 优选 2 或 3。该超支化聚氨基甲酸酯和用于制备其的方法描述于 W097/02304, 此处通过引用将其纳入。合适的超支化聚氨基甲酸酯也可通过二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯与具有至少两个可与异氰酸酯反应的基团的化合物的反应获得, 其中至少一种反应物含有反应性与另一反应物的官能团不同的官能团, 反应条件选择为使得在每一反应步骤中只有某些反应性基团彼此反应。这样的超支化聚氨基甲酸酯和用于制备其的方法描述于 EP 1026185, 此处通过引用将其纳入。

[0151] 所述可与异氰酸酯反应的基团优选为 $OH-$ 、 NH_2- 、 $NHR-$ 或 SH 基团。

[0152] AB_x 单体可通过常规方式制备。 AB_x 单体可例如通过 WO 97/02304 所述的方法使用保护基团技术而合成。该技术可通过由 2, 4- 甲苯二异氰酸酯(TDI) 和三羟甲基丙烷制备 AB_2 单体的过程进行示例说明。首先, TDI 的一个异氰酸酯基团以常规方式例如与肟反应被封闭。剩余的自由 NCO 基团与三羟甲基丙烷反应, 但三个 OH 基团中只有一个与异氰酸酯基团反应, 其余两个 OH 基团通过缩醛化作用被封闭。去除保护基团获得具有一个异氰酸酯基团和两个 OH 基团的分子。

[0153] 一个特别有利的合成 AB_x 分子的方式是使用 DE-A 19904444 中所述的方法, 其中不需要保护基团。该方法中使用二异氰酸酯或多异氰酸酯, 其与具有至少两个可与异氰酸酯反应的基团的化合物反应。至少一种反应物含有反应性与另一反应物不同的基团。优选地, 两种反应物均含有反应性与另一反应物不同的基团。反应条件选择为使得只有某些反应性基团彼此反应。

[0154] 可用的二异氰酸酯和多异氰酸酯包括现有技术中已知的脂肪族、环状脂肪族和芳香族异氰酸酯。优选的二异氰酸酯和多异氰酸酯为 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、单体形式的二苯基甲烷二异氰酸酯和低聚物形式的二苯基甲烷二异氰酸酯(聚合物 MDI) 的混合物、二异氰酸四亚甲酯、1, 6-己二异氰酸酯、4, 4'-亚甲基双(环己基)二异氰酸酯、苯二甲撑二异氰酸酯、四甲代苯二甲撑二异氰酸酯、十二烷基二异氰酸酯、赖氨酸烷基二异氰酸酯——其中烷基为 C_1-C_{10} 烷基、2, 2, 4-三甲基-1, 6-六亚甲基二异氰酸酯或 2, 4, 4-三甲基-1, 6-六亚甲基二异氰酸酯、1, 4-环己烷二异氰酸酯或 4-异氰酸甲酯基-1, 8-八亚甲基

二异氰酸酯。

[0155] 特别优选具有反应性不同的 NCO 基团的二异氰酸酯或多异氰酸酯,例如 2,4- 甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)、2,4'- 二苯甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、甲苯三异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2- 丁基 -2- 乙基五亚甲基二异氰酸酯、2- 异氰酸丙酯基环己基异氰酸酯、3(4)- 异氰酸甲酯基 -1- 甲基环己基异氰酸酯、1,4- 二异氰酸合 -4- 甲基戊烷、2,4'- 亚甲基双(环己基)二异氰酸酯和 4- 甲基环己烷 1,3- 二异氰酸酯(H-TDI)。还特别优选这样的异氰酸酯(b),其 NCO 基团初始时具有相同的反应性、但向 NCO 基团第一次加成醇或胺可导致第二 NCO 基团的反应性的降低。其实例为 NCO 基团通过离域电子体系偶联的异氰酸酯,例如 1,3- 苯二异氰酸酯和 1,4- 苯二异氰酸酯、1,5- 萘二异氰酸酯、连二苯基二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯或 2,6- 甲苯二异氰酸酯。

[0156] 还可以使用例如可由所述二异氰酸酯或多异氰酸酯或其混合物制备的低聚异氰酸酯或聚异氰酸酯,所述低聚异氰酸酯或聚异氰酸酯由氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、脲、缩二脲、脲二酮、酰胺、异氰脲酸酯、碳二亚胺、脲酮亚胺、噁二嗪三酮或亚氨基噁二嗪二酮结构连接。

[0157] 所用的具有至少两个可与异氰酸酯反应的基团的化合物优选为其官能团对 NCO 基团的反应性不同的二官能、三官能或四官能化合物。优选具有至少一个伯羟基和至少一个仲羟基、至少一个羟基和至少一个巯基的化合物,特别优选分子中具有至少一个羟基和至少一个氨基的化合物,尤其是氨基醇、氨基二醇和氨基三醇,因为氨基比羟基明显更易与异氰酸酯反应。

[0158] 所述的具有至少两个可与异氰酸酯反应的基团的化合物的实例为丙二醇、丙三醇、巯基乙醇、乙醇胺、N- 甲基乙醇胺、二乙醇胺、乙醇丙醇胺、二丙醇胺、二异丙醇胺、2- 氨基 -1,3- 丙二醇、2- 氨基 -2- 甲基 -1,3- 丙二醇或三(羟甲基)氨基甲烷。也可以使用所述化合物的混合物。

[0159] AB_2 分子的制备可通过二异氰酸酯与氨基二醇的反应进行示例说明。首先一摩尔二异氰酸酯与一摩尔氨基二醇在低温下反应,优选在 -10 至 30°C 的范围内。形成氨基甲酸酯的反应在该温度范围内基本完全被抑制,异氰酸酯中的反应性较高的 NCO 基团仅与氨基二醇中的氨基反应。形成的 AB_x 分子具有一个自由 NCO 基团和两个自由 OH 基团,可以用于合成高度支化的聚氨基甲酸酯。

[0160] 当加热和 / 或加入催化剂时,该 AB_2 分子可进行分子间反应,形成高度支化的聚氨基甲酸酯。超支化聚氨基甲酸酯的合成可有利地在不事先分离出 AB_x 分子的情况下、在进一步的反应步骤中在升高的温度下进行,所述升高的温度优选在 30 至 80°C 的范围内。使用上述具有两个 OH 基团和一个 NCO 基团的 AB_2 分子可生成每分子具有一个自由 NCO 基团和——取决于聚合度——一定数量的 OH 基团的超支化聚合物。该反应可进行至高转化度以生成极高分子量的结构。但也可以例如通过添加适当的单官能化合物或通过添加用于制备 AB_2 分子的起始化合物之一在达到了所需分子量时中断反应。根据用于终止反应的起始化合物,可获得完全 NCO 封端的分子或完全 OH 封端的分子。

[0161] 或者,也可以例如由一摩尔丙三醇和 2 摩尔 2,4-TDI 制备 AB_2 分子。伯醇基团和 4 位的异氰酸酯基团优先在低温下反应形成具有一个 OH 基团和两个异氰酸酯基团的加合物,该加合物如所述在更高温度下被转化为超支化聚氨基甲酸酯。其最初生成具有一个自

由 OH 基团和——取决于聚合度——一定数量的 NCO 基团的超支化聚合物。

[0162] 超支化聚氨基甲酸酯通常可在无溶剂的情况下制备,但优选在溶液中制备。可用的溶剂通常包括所有在室温下为液态并且对所述单体和聚合物为惰性的化合物。

[0163] 可通过进一步的合成方案获得其他产物。可例如通过二异氰酸酯与具有至少 4 个可与异氰酸酯反应的基团的化合物反应获得 AB₃ 分子。一个实例是 2,4- 甲苯二异氰酸酯与三(羟甲基)氨基甲烷的反应。

[0164] 聚合反应也可使用能与各自的 A 基团反应的多官能化合物来终止。从而能够将多个小的超支化分子连接起来以形成大的超支化分子。

[0165] 具有链被延长的分支的超支化聚氨基甲酸酯可例如如下获得,即除使用 AB_x 分子以外,还使用摩尔比为 1:1 的二异氰酸酯和具有两个可与异氰酸酯反应的基团的化合物于聚合反应中来获得。这些额外的 AA 或 BB 化合物也可具有另外的官能团,但这些官能团必须不能在所选择的反应条件下与 A 或 B 基团反应。这使得能够向超支化聚合物中引入其他官能团。

[0166] 用于超支化聚氨基甲酸酯的其他合成方案公开于 DE 10013187 和 DE 10030869。

[0167] 如上所述,通过合成反应获得的超支化聚氨基甲酸酯的官能团也可被疏水化、亲水化或官能团置换(transfunctionalization)。根据其反应性,含有异氰酸酯基团的超支化聚氨基甲酸酯特别可用于官能团置换。还可以通过合适的反应配伍物质对 OH 封端或 NH₂ 封端的聚氨基甲酸酯进行官能团置换。

[0168] 优选引入超支化聚氨基甲酸酯的基团为 -COOH、-CONH₂、-OH、-NH₂、-NHR、-NR₂、-NR₃⁺、-SO₃H 及其盐。

[0169] 具有足够酸性的 H 原子的基团可通过用合适的碱处理转化为相应的盐。类似地,碱基团可使用合适的酸转化为相应的盐。因此能够获得可溶于水的超支化聚氨基甲酸酯。

[0170] 通过使 NCO 封端的产物与醇和胺、尤其是具有 C₈-C₄₀ 烷基的醇和胺反应,能够获得疏水化产物。

[0171] 亲水但非离子的产物可通过 NCO 封端的聚合物与聚醚醇反应获得,所述聚醚醇例如二甘醇、三甘醇、四甘醇或聚乙二醇。

[0172] 酸基可例如通过与羟基羧酸、羟基磺酸或氨基酸反应被纳入。合适的反应配伍物的实例为 2-羟基乙酸、4-羟基苯甲酸、12-羟基十二烷酸、2-羟基乙磺酸、甘氨酸或丙氨酸。

[0173] 还可以生成具有不同官能度的超支化聚氨基甲酸酯。这可通过例如与多种化合物的混合物反应或者通过仅使一部分初始存在的官能团例如仅一部分 OH 和 / 或 NCO 基团反应来实现。

[0174] 超支化聚氨基甲酸酯的官能团置换可有利地在聚合反应之后立即进行而不事先将 NCO 封端的聚氨基甲酸酯分离出来。但官能化也可在另外的反应中进行。

[0175] 本发明中使用的超支化聚氨基甲酸酯通常平均具有至少 4 个且不超过 100 个官能团。所述超支化聚氨基甲酸酯优选具有 8 至 80、更优选 8 至 50 个官能团。优选使用的超支化聚氨基甲酸酯的重均分子量 M_w 为 1000 至 500000g/mol,优选 5000 至 200000g/mol,更优选 10000 至 100000g/mol。

[0176] 超支化聚脲

[0177] 可在本发明中用作增加光泽度的组分的高官能度超支化聚脲可通过例如使一种

或多种碳酸酯与一种或多种具有至少两个伯氨基和 / 或仲氨基的胺反应而获得, 其中至少一种胺具有至少三个伯氨基和 / 或仲氨基。

[0178] 合适的碳酸酯为脂肪族、芳香族或混合脂肪族-芳香族碳酸酯; 优选脂肪族碳酸酯, 例如具有 C_1 - C_{12} 烷基的碳酸二烷基酯。实例为碳酸亚乙酯、1, 2- 碳酸亚丙酯或 1, 3- 碳酸亚丙酯、碳酸二苯酯、碳酸二甲苯酯、碳酸二萘酯、碳酸乙基苯基酯、碳酸二苄酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸二异丁酯、碳酸二戊酯、碳酸二己酯、碳酸二庚酯、碳酸二辛酯、碳酸二癸酯或碳酸双十二烷基酯。特别优选使用的碳酸酯为碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯和碳酸二异丁酯。

[0179] 碳酸酯与一种或多种具有至少两个伯氨基和 / 或仲氨基的胺反应, 其中至少一种胺具有至少三个伯氨基和 / 或仲氨基。具有两个伯氨基和 / 或仲氨基的胺在聚脲中产生链增长, 而具有三个或更多个伯氨基或仲氨基的胺导致所得高官能度超支化聚脲的支化。

[0180] 合适的可与碳酸酯基团或氨基甲酸酯基团反应的具有两个伯氨基或仲氨基的胺例如为乙二胺、N- 烷基乙二胺、丙二胺、2, 2- 二甲基 -1, 3- 丙二胺、N- 烷基丙二胺、丁二胺、N- 烷基丁二胺、戊二胺、己二胺、N- 烷基己二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、十二烷二胺、十六烷二胺、甲苯二胺、二甲苯二胺、二氨基二苯基甲烷、二氨基二环己基甲烷、苯二胺、环己二胺、双(氨基甲基)环己烷、二氨基二苯基砵、异佛尔酮二胺、2- 丁基 -2- 乙基 -1, 5- 五亚甲基二胺、2, 2, 4- 三甲基 -1, 6- 己二胺或 2, 4, 4- 三甲基 -1, 6- 己二胺、2- 氨基丙基环己基胺、3(4)- 氨基甲基 -1- 甲基环己基胺、1, 4- 二氨基 -4- 甲基戊烷、胺封端的聚亚氧烷基多元醇(称为 Jeffamine) 或胺封端的聚丁二醇。

[0181] 所述胺优选具有两个伯氨基, 例如乙二胺、丙二胺、2, 2- 二甲基 -1, 3- 丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、庚二胺、辛二胺、壬二胺、癸二胺、十二烷二胺、十六烷二胺、甲苯二胺、二甲苯二胺、二氨基二苯基甲烷、二氨基二环己基甲烷、苯二胺、环己二胺、二氨基二苯基砵、异佛尔酮二胺、双(氨基甲基)环己烷、2- 丁基 -2- 乙基 -1, 5- 戊二胺、2, 2, 4- 三甲基 -1, 6- 己二胺或 2, 4, 4- 三甲基 -1, 6- 己二胺、2- 氨基丙基环己基胺、3(4)- 氨基甲基 -1- 甲基环己基胺、1, 4- 二氨基 -4- 甲基戊烷、胺封端的聚亚氧烷基多元醇(称为 Jeffamine) 或胺封端的聚丁二醇。

[0182] 特别优选丁二胺、戊二胺、己二胺、甲苯二胺、二甲苯二胺、二氨基二苯基甲烷、二氨基二环己基甲烷、苯二胺、环己二胺、二氨基二苯基砵、异佛尔酮二胺、双(氨基甲基)环己烷、胺封端的聚亚氧烷基多元醇(称为 Jeffamine) 或胺封端的聚丁二醇。

[0183] 合适的可与碳酸酯基团或氨基甲酸酯基团反应的具有三个以上伯氨基和 / 或仲氨基的胺例如为三(氨基乙基)胺、三(氨基丙基)胺、三(氨基己基)胺、三氨基己烷、4- 氨基甲基 -1, 8- 辛二胺、三氨基壬烷、双(氨基乙基)胺、双(氨基丙基)胺、双(氨基丁基)胺、双(氨基戊基)胺、双(氨基己基)胺、N-(2- 氨基乙基)丙二胺、三聚氰胺、低聚二氨基二苯基甲烷、N, N'- 双(3- 氨基丙基)乙二胺、N, N'- 双(3- 氨基丙基)丁二胺、N, N, N', N'- 四(3- 氨基丙基)乙二胺、N, N, N', N'- 四(3- 氨基丙基)丁二胺、官能度为三或更高的胺封端的聚亚氧烷基多元醇(称为 Jeffamine)、官能度为三或更高的聚乙烯亚胺或官能度为三或更高的聚甲基吡丙啶。

[0184] 优选的具有三个以上伯氨基和 / 或仲氨基的胺为三(氨基乙基)胺、三(氨基丙基)胺、三(氨基己基)胺、三氨基己烷、4- 氨基甲基 -1, 8- 辛二胺、三氨基壬烷、双(氨基

乙基)胺、双(氨基丙基)胺、双(氨基丁基)胺、双(氨基戊基)胺、双(氨基己基)胺、N-(2-氨基乙基)丙二胺、三聚氰胺或官能度为三或更高的胺封端的聚亚氧烷基多元醇(称为 Jeffamine)。

[0185] 特别优选具有三个或更多个伯氨基的胺,例如三(氨基乙基)胺、三(氨基丙基)胺、三(氨基己基)胺、三氨基己烷、4-氨基甲基-1,8-辛二胺、三氨基壬烷或官能度为三或更高的胺封端的聚亚氧烷基多元醇(称为 Jeffamine)。

[0186] 将知晓的是,所述胺的混合物也可以使用。

[0187] 通常不仅使用具有两个伯氨基或仲氨基的胺,也使用具有三个或更多个伯氨基或仲氨基的胺。这种胺混合物也可通过其平均胺官能度表征,非反应性叔氨基不计入。因此,例如二胺和三胺的等摩尔混合物的平均官能度为 2.5。优选平均胺官能度为 2.1 至 10、特别是 2.1 至 5 的胺混合物的本发明反应。

[0188] 碳酸酯与二胺或多胺形成本发明使用的高官能度超支化聚脲的反应通过消去碳酸酯连接的醇或酚来完成。如果一分子碳酸酯与两个氨基反应,则消去两分子醇或酚并生成一个脲基。如果一分子碳酸酯只与一个氨基反应,则生成氨基甲酸酯基团并消去一分子醇或酚。

[0189] 一种碳酸酯或多种碳酸酯与一种胺或多种胺的反应可在溶剂中进行。在这种情况下,通常可以使用任何对各反应物为惰性的溶剂。优选在有机溶剂中进行,所述有机溶剂例如癸烷、十二烷、苯、甲苯、氯苯、二氯苯、二甲苯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或溶剂石脑油。

[0190] 在一个优选的实施方案中,反应在本体中进行,即没有惰性溶剂。胺和碳酸酯或氨基甲酸酯之间的反应中释放出的醇或酚可通过蒸馏——如果合适在降低的压力下——分离出,从而从反应平衡中去除。这也可加快反应。

[0191] 为了加快胺和碳酸酯或氨基甲酸酯之间的反应,也可以添加催化剂或催化剂混合物。合适的催化剂通常为催化氨基甲酸酯或脲的形成的化合物,例如碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸氢盐或碱土金属碳酸氢盐、碱金属碳酸盐或碱土金属碳酸盐、叔胺、铵化合物,或铝、锡、锌、钛、锆或铋的有机化合物。例如可以使用锂、钠、钾或铯的氢氧化物,碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾或碳酸铯,二氮杂双环辛烷(DABCO),二氮杂双环壬烯(DBN),二氮杂双环十一碳烯(DBU),咪唑类例如咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑和 1,2-二甲基咪唑,四丁醇钛,二丁基氧化锡,二月桂酸二丁锡,二辛酸锡,乙酰丙酮锆,或这些物质的混合物。

[0192] 催化剂通常以 50 至 10000 重量 ppm、优选 100 至 5000 重量 ppm 的量加入,所述量基于所用的胺的量计。

[0193] 反应后(即不进行进一步改性),以本方法制备的高官能度超支化聚脲用氨基或氨基甲酸酯基封端。其可容易地溶解于极性溶剂,例如水,醇例如甲醇、乙醇、丁醇,醇/水混合物、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯。

[0194] 用于本发明的高官能度超支化聚脲为含有脲基团和至少四个、优选至少六个、特别是至少八个官能团的产物。通常官能团的个数没有上限,但具有非常多的官能团的产物可能显示出不想要的性质,例如高粘度或低溶解度。本发明使用的高官能度聚脲通常具有不超过 100 个官能团,优选不超过 30 个官能团。此处官能团的含义为伯氨基、仲氨基或叔

氨基或氨基甲酸酯基团。此外,高官能度超支化聚脲可含有其他官能团,所述其他官能团不参与超支化聚合物的合成(见下文)。这些其他官能团可通过除了伯氨基和仲氨基之外还含有其他官能团的二胺或多胺引入。

[0195] 本发明使用的聚脲可含有其他官能团。在这种情况下的官能化可在碳酸酯与一种胺或多种胺反应的过程中进行,即在分子量增加的缩聚反应过程中进行,或者在缩聚反应结束之后,通过对所得聚脲进行后续官能化。

[0196] 如果在分子量增加之前或期间加入除了氨基或氨基甲酸酯基团之外还含有其他官能团的组分,则产物为含有随机分布的其他——即除了氨基甲酸酯基团或氨基之外——官能团的聚脲。

[0197] 例如,在缩聚之前或期间,可加入除了氨基或氨基甲酸酯基团之外还含有羟基、巯基、叔氨基、醚基、羧基、磺酸基、膦酸基、芳基或长链烷基的组分。

[0198] 可被添加用于官能化的含羟基的组分包括例如乙醇胺、N-甲基乙醇胺、丙醇胺、异丙醇胺、丁醇胺、2-氨基-1-丁醇、2-(丁氨基)乙醇、2-(环己氨基)乙醇、2-(2'-氨基乙氧基)乙醇或氨的更高烷氧基化程度的产物、4-羟基哌啶、1-羟乙基哌嗪、二乙醇胺、二丙醇胺、二异丙醇胺、三(羟甲基)氨基甲烷或三(羟乙基)氨基甲烷。

[0199] 可被添加用于官能化的含巯基的组分包括例如半胱胺。可以通过使用例如 N-甲基二亚乙基三胺或 N,N-二甲基乙二胺将超支化聚脲进行叔氨基官能化。可通过使用胺封端的聚醚醇(称为 Jeffamine)将超支化聚脲进行醚基官能化。可通过使用例如氨基羧酸、氨基磺酸或氨基膦酸将超支化聚脲进行酸基官能化。可通过使用具有长链烷基的烷基胺或异氰酸烷基酯将超支化聚脲进行长链烷基官能化。

[0200] 聚脲也可通过使用少量的含有不同于氨基或氨基甲酸酯基团的官能团的单体进行官能化。此时可提及例如具有二、三或更高官能度的醇,所述醇可通过碳酸酯或氨基甲酸酯官能被纳入聚脲。因此,例如可通过加入长链的烷二醇、烯二醇或炔二醇获得疏水性,而聚环氧乙烷二醇或三醇使聚脲具有亲水性。

[0201] 所述在缩聚之前或期间引入的除胺、碳酸酯或氨基甲酸酯基团之外的官能团通常以 0.1 至 80mol%、优选 1 至 50mol% 的量引入,所述量基于氨基、氨基甲酸酯和碳酸酯基团的总量计。

[0202] 含氨基的高官能度超支化聚脲的后续官能化可通过例如加入含酸基、异氰酸酯基团、酮基或醛基的分子或含活化双键例如丙烯酸双键的分子实现。例如,可以通过与丙烯酸或马来酸及其衍生物的反应并且如果合适接着进行水解来获得含酸基的聚脲。

[0203] 此外,可以将含氨基的高官能度超支化聚脲通过与环氧烷例如环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷反应转化为高官能度聚脲多元醇。

[0204] 与质子酸形成盐或者用烷基化试剂例如甲基卤或硫酸二烷基酯对氨基官能团进行季铵化可使高官能度超支化聚脲可溶于或可分散于水。

[0205] 为了进行疏水化,可使胺封端的高官能度超支化聚脲与饱和或不饱和长链羧酸、其可与胺基团反应的衍生物、或脂肪族或芳香族异氰酸酯反应。

[0206] 氨基甲酸酯基团封端的聚脲可通过与长链烷基胺或长链脂肪族一元醇反应而疏水化。

[0207] 超支化聚酰胺

[0208] 合适的超支化聚酰胺可通过使具有至少两个官能团 A 的第一单体 A₂ 与具有至少三个官能团 B 的第二单体 B₃ 反应制备, 其中

[0209] 1) 官能团 A 和 B 彼此反应, 并且

[0210] 2) 单体 A 和 B 之一为胺并且另一个为羧酸或丙烯酸酯。

[0211] 合适的超支化聚酰胺包括超支化聚酰胺胺(参见 EP-A 802215、US 2003/0069370A1 和 US 2002/0161113A1)。

[0212] 虽然第一单体 A₂ 也可具有多于两个官能团 A, 但此处为简洁起见写作 A₂, 并且尽管第二单体 B₃ 也可具有多于三个官能团 B, 但此处为简洁起见写作 B₃。重要的因素仅是 A₂ 和 B₃ 的官能度不同。

[0213] 根据条件 1), 官能团 A 和 B 彼此反应。因此官能团 A 和 B 的选择应使得 A 不与 A 反应(或者仅以不显著的程度反应) 并且 B 不与 B 反应(或者仅以不显著的程度反应), 但 A 与 B 反应。

[0214] 根据条件 2), 单体 A 和 B 之一为胺并且另一个为羧酸。

[0215] 优选地, 单体 A₂ 为具有至少两个羧基的羧酸, 并且单体 B₃ 为具有至少三个氨基的胺。或者单体 A₂ 为具有至少两个氨基的胺, 并且单体 B₃ 为具有至少三个羧基的羧酸。

[0216] 合适的羧酸通常具有 2 至 4、特别是 2 或 3 个羧基, 并具有含 1 至 30 个 C 原子的烷基、芳基或芳基烷基。

[0217] 可使用的二羧酸的实例为: 草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷- α , ω -二羧酸、十二烷- α , ω -二羧酸、顺式和反式环己烷-1, 2-二羧酸、顺式和反式环己烷-1, 3-二羧酸、顺式和反式环己烷-1, 4-二羧酸、顺式和反式环戊烷-1, 2-二羧酸以及顺式和反式环戊烷-1, 3-二羧酸, 所述二羧酸也可以被一个或多个选自以下的基团取代: C₁-C₁₀ 烷基、C₃-C₁₂ 环烷基、亚烷基和 C₆-C₁₄ 芳基。可提及的被取代的二羧酸的实例为: 2-甲基丙二酸、2-乙基丙二酸、2-苯基丙二酸、2-甲基琥珀酸、2-乙基琥珀酸、2-苯基琥珀酸、衣康酸和 3, 3-二甲基戊二酸。

[0218] 其他合适的化合物为烯键式不饱和二羧酸, 例如马来酸和富马酸, 以及芳香族二羧酸, 例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸或对苯二甲酸。

[0219] 合适的三羧酸或四羧酸的实例为 1, 3, 5-苯三酸、1, 2, 4-苯三酸、1, 2, 4, 5-苯四酸、丁烷三羧酸、萘三羧酸和环己烷-1, 3, 5-三羧酸。

[0220] 还可以使用两种以上上述羧酸的混合物。所述羧酸可以其本身使用也可以其衍生物形式使用。所述衍生物特别是

[0221] - 所述羧酸的酸酐, 尤其是单体形式或聚合物形式;

[0222] - 所述羧酸的酯, 例如

[0223] ● 单烷基酯或二烷基酯, 优选单甲酯或二甲酯, 或者相应的单乙酯或二乙酯, 或者由更高级醇生成的单烷基酯或二烷基酯, 所述更高级醇例如正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、正己醇,

[0224] ● 单乙烯酯和二乙烯酯, 以及

[0225] ● 混合酯, 优选甲基乙基酯。

[0226] 还可以使用由羧酸和一种或多种其衍生物组成的混合物、或者一种或多种二羧酸的两种或更多种不同衍生物的混合物。

[0227] 所用羧酸更优选包括琥珀酸、戊二酸、己二酸、环己烷二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸,或其单甲酯或二甲酯。极特别优选琥珀酸和己二酸。

[0228] 合适的胺通常具有 2 至 6、特别是 2 至 4 个氨基,以及具有 1 至 30 个 C 原子的烷基、芳基或芳基烷基。

[0229] 可用的二胺的实例为式 $R^1-NH-R^2-NH-R^3$ 的二胺,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 彼此独立地为氢或具有 1 至 20 个 C 原子的烷基、芳基或芳基烷基。所述烷基可为直链的或者特别是对于 R^2 也可为环状的。

[0230] 合适的二胺的实例为乙二胺、丙二胺(1,2-二氨基丙烷和 1,3-二氨基丙烷)、N-甲基乙二胺、哌嗪、四亚甲基二胺(1,4-二氨基丁烷)、N,N'-二甲基乙二胺、N-乙基乙二胺、1,5-二氨基戊烷、1,3-二氨基-2,2-二乙基丙烷、1,3-双(甲氨基)丙烷、六亚甲基二胺(1,6-二氨基己烷)、1,5-二氨基-2-甲基戊烷、3-(丙氨基)丙胺、N,N'-双(3-氨基丙基)哌嗪、N,N'-双(3-氨基丙基)哌嗪,以及异佛尔酮二胺(IPDA)。

[0231] 合适的三胺、四胺或更高官能度的胺的实例为三(2-氨基乙基)胺、三(2-氨基丙基)胺、二亚乙基三胺(DETA)、三亚乙基四胺(TETA)、四亚乙基五胺(TEPA)、亚异丙基三胺、二亚丙基三胺和 N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺)。

[0232] 具有 2 个或更多个氨基的氨基苄基胺和氨基酰肼也是合适的。

[0233] 所用的胺特别优选包括 DETA 或三(2-氨基丙基)胺或其混合物。

[0234] 还可以使用两种以上羧酸或羧酸衍生物的混合物或两种以上胺的混合物。所述各种羧酸或胺的官能度可以相同或不同。

[0235] 特别是,如果单体 A_2 为二胺,则所用的单体 B_3 可包括二羧酸和三羧酸(或更高官能度的羧酸)的混合物,混合物 B_3 的平均官能度为至少 2.1。例如,由 50mol% 二羧酸和 50mol% 三羧酸组成的混合物的平均官能度为 2.5。

[0236] 类似地,如果单体 A_2 为二羧酸,则所用的单体 B_3 可包括二胺和三胺(或更高官能度的胺)的混合物,混合物 B_3 的平均官能度为至少 2.1。此方案是特别优选的。例如,由 50mol% 二胺和 50mol% 三胺组成的混合物的平均官能度为 2.5。

[0237] 单体 A_2 的官能团 A 的反应性可相同也可不同。同样,单体 B_3 的官能团 B 的反应性可相同也可不同。特别是,单体 A_2 的两个氨基的反应性或单体 B_3 的三个氨基的反应性可相同或不同。

[0238] 在一个优选的实施方案中,羧酸为二官能单体 A_2 ,胺为三官能单体 B_3 ,这意味着优选使用二羧酸和三胺或更高官能度的胺。

[0239] 所用的单体 A_2 更优选包括二羧酸,所用的单体 B_3 更优选包括三胺。所用的单体 A_2 极优选包括己二酸并且所用的单体 B_3 极优选包括二亚乙基三胺或三(2-氨基乙基)胺。

[0240] 在单体 A_2 和 B_3 聚合以生成超支化聚酰胺的过程中或之后,也可使用二官能或更高官能度的单体 C 作为增链剂。这使得可以控制聚合物的胶凝点(通过交联反应形成不溶性凝胶颗粒的交联点;例如参见 Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, 1953, pp. 387-398),以及改变大分子的结构,即单体支链的连接。

[0241] 因此,本方法的一个优选的实施方案还在单体 A_2 和 B_3 反应期间或之后使用作为增链剂的单体 C。

[0242] 合适的增链单体 C 的实例为上述的二胺或更高官能度的胺,其与不同聚合物支链

的羧基反应从而将其连接。特别合适的化合物为异佛尔酮二胺、乙二胺、1, 2- 二氨基丙烷、1, 3- 二氨基丙烷、N- 甲基乙二胺、哌嗪、四亚甲基二胺(1, 4- 二氨基丁烷)、N, N'- 二甲基乙二胺、N- 乙基乙二胺、1, 5- 二氨基戊烷、1, 3- 二氨基-2, 2- 二乙基丙烷、1, 3- 双(甲氨基)丙烷、六亚甲基二胺(1, 6- 二氨基己烷)、1, 5- 二氨基-2- 甲基戊烷、3-(丙氨基)丙胺、N, N'- 双(3- 氨基丙基)哌嗪、N, N'- 双(3- 氨基丙基)哌嗪和异佛尔酮二胺(IPDA)。

[0243] 通式 $H_2N-R-COOH$ 的氨基酸也适合作为增链剂 C, 其中 R 为有机基团。

[0244] 增链剂 C 的量通常取决于所需的胶凝点或所需的大分子结构。增链剂 C 的量通常为 0.1 重量% 至 50 重量%, 优选 0.5 重量% 至 40 重量%, 特别是 1 重量% 至 30 重量%, 基于所用单体 A_2 和 B_3 的总量计。

[0245] 为了制备官能化聚酰胺, 还使用单官能共聚单体 D, 其可在单体 A_2 和 B_3 的反应之前、期间或之后加入。该方法获得被共聚单元及其官能团化学改性的聚合物。

[0246] 因此本方法的一个优选实施方案在单体 A_2 和 B_3 的反应之前、期间或之后使用具有官能团的共聚单体 D, 并生成改性聚酰胺。

[0247] 所述共聚单体 D 的实例为饱和或不饱和单羧酸, 包括脂肪酸, 及其酸酐或酯。合适的酸的实例为乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、异丁酸、三甲基乙酸、己酸、辛酸、庚酸、癸酸、壬酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、褐煤酸、硬脂酸、异硬脂酸、壬酸、2- 乙基己酸、苯甲酸, 以及不饱和单羧酸, 例如甲基丙烯酸, 以及所述单羧酸的酸酐和酯, 例如丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0248] 合适的不饱和脂肪酸 D 的实例为油酸、蓖麻油酸、亚油酸、亚麻酸、芥酸, 以及来源于大豆、亚麻籽、蓖麻油和向日葵的脂肪酸。

[0249] 特别合适的羧酸酯 D 为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯。

[0250] 可使用的其他共聚单体 D 为醇, 包括脂肪醇, 例如甘油单月桂酸酯、甘油单硬脂酸酯、乙二醇单甲醚、聚乙烯单甲醚、苯甲醇、1- 十二烷醇、1- 十四烷醇、1- 十六烷醇, 以及不饱和脂肪醇。

[0251] 其他合适的共聚单体 D 为丙烯酸酯, 特别是丙烯酸烷基酯, 例如丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸月桂基酯、丙烯酸硬脂基酯, 或丙烯酸羟烷基酯, 例如丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯和丙烯酸羟丁酯。丙烯酸酯可以一种特别简单的方式通过迈克尔加成在超支化聚酰胺的氨基处而被引入聚合物。

[0252] 共聚单体 D 的量通常取决于聚合物待改性的程度。共聚单体 D 的量通常为 0.5 重量% 至 40 重量%, 优选 1 重量% 至 35 重量%, 基于所用单体 A_2 和 B_3 的总量计。

[0253] 根据所用单体和量, 并根据反应条件, 超支化聚酰胺可具有末端羧基($-COOH$)或末端氨基($-NH_2$)或二者均具有。被添加用于官能化的共聚单体 D 的选择通常取决于与 D 反应的末端基团和个数。如果要将羧基末端基团改性, 则对每摩尔羧基末端基团优选使用 0.5 至 2.5、优选 0.6 至 2、特别优选 0.7 至 1.5 摩尔当量的胺, 例如单胺或二胺、特别是具有伯氨基或仲氨基的三胺。

[0254] 如果要将氨基末端基团改性, 对每摩尔氨基末端基团优选使用 0.5 至 2.5、优选 0.6 至 2、特别优选 0.7 至 1.5 摩尔当量的单羧酸。

[0255] 如上所述, 也可使用迈克尔加成以使氨基末端基团与所述丙烯酸酯反应, 为此目的使用的丙烯酸酯摩尔当量的数值为相对于每摩尔氨基末端基团优选为 0.5 至 2.5, 特别

是 0.6 至 2, 更优选 0.7 至 1.5。

[0256] 最终的聚酰胺产物中的自由 COOH 基团个数(酸值)通常为 0 至 400、优选 0 至 200mgKOH/克聚合物,其可例如根据 DIN 53240-2 通过滴定测得。

[0257] 单体 A₂ 通常与单体 B₃ 在升高的温度下反应,例如 80 至 180℃,特别是 90 至 160℃。优选在惰性气体例如氮气或真空中、在存在或不存在溶剂的情况下操作,所述溶剂例如水、1,4-二噁烷、二甲基甲酰胺(DMF)或二甲基乙酰胺(DMAC)。非常适合的溶剂混合物的实例为由水和 1,4-二噁烷组成的溶剂混合物。然而,不必须使用溶剂;例如,可将羧酸作为初始进料并将其熔融,并可将胺加入熔体中。聚合(缩聚)过程中由反应生成的水例如可真空抽出,或使用合适的溶剂例如甲苯通过共沸蒸馏去除。

[0258] 压力通常不重要,例如为 1mbar 至 100bar 绝对压力。如果不使用溶剂,则反应中的水可以简单的方式通过在真空中例如 1 至 500mbar 下操作而去除。

[0259] 反应时间通常为 5 分钟至 48 小时,优选 30 分钟至 24 小时,更优选 1 小时至 10 小时。

[0260] 羧酸和胺的反应可在不存在或存在催化剂的情况下进行。合适的催化剂的实例为下文所述的酰胺化催化剂。

[0261] 如果还使用催化剂,则其量通常为 1 至 5000 重量 ppm,优选 10 至 1000 重量 ppm,基于单体 A₂ 和 B₃ 的总量计。

[0262] 在聚合过程期间或之后,如果需要可添加所述增链剂 C。为了进行超支化聚酰胺的化学改性,还可以在聚合过程之前、期间或之后添加所述共聚单体 D。

[0263] 共聚单体 D 的反应如果需要可用常规酰胺化催化剂催化。所述催化剂的实例为磷酸铵、亚磷酸三苯酯或二环己基碳二亚胺。特别是,当使用热敏感的共聚单体 D 时,以及使用甲基丙烯酸酯或脂肪醇作为共聚单体 D 时,反应也可通过酶催化,通常在 40 至 90℃、优选 50 至 85℃、特别是 55 至 80℃ 下在自由基抑制剂的存在下进行操作。

[0264] 自由基聚合以及不饱和官能团的不希望的交联反应通过抑制剂并且如果合适通过在惰性气体中操作而被抑制。所述抑制剂的实例为氢醌,氢醌的单甲醚,吩噻嗪,酚衍生物例如 2-叔丁基-4-甲基苯酚、6-叔丁基-2,4-二甲基苯酚,或者 N-氧基(oxy1)化合物例如 N-氧基-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶(羟基-TEMPO)、N-氧基-4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMPO),其量为 50 至 2000 重量 ppm,基于单体 A₂ 和 B₃ 的总量计。

[0265] 制备过程优选以间歇方式、或者可以连续方式,在例如搅拌容器中、管式反应器中、塔式反应器中或其他常规反应器中进行,所述反应器可具有静态或动态混合器以及用于压力控制和温度控制以及在惰性气体中操作的常规装置。

[0266] 在无溶剂的情况下进行操作时,终产物通常直接获得,并且如果必要,可通过常规纯化操作进行纯化。如果使用了溶剂,则可在反应后通过常规方式从反应混合物中除去溶剂,例如通过真空蒸馏。

[0267] 本发明方法的特点在于特别简便。其使得能够以简单的一锅反应制备超支化聚酰胺。无需分离或纯化中间体或中间体保护基团。本方法在经济上有利,因为单体可购得并且价格低廉。

[0268] 超支化聚酯酰胺

[0269] 合适的超支化聚酯酰胺可通过使具有至少两个羧基的羧酸与具有至少一个氨基

和至少两个羟基的氨基醇反应制备。

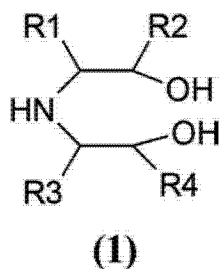
[0270] 该方法起始于具有至少两个羧基的羧酸(二羧酸、三羧酸或具有更高官能度的羧酸)和具有至少一个氨基和至少两个羟基的氨基醇(烷醇胺)。

[0271] 合适的羧酸通常具有 2 至 4、特别是 2 或 3 个羧基,并具有含 1 至 30 个 C 原子的烷基、芳基或芳基烷基。被考虑的羧酸包括针对超支化聚酰胺已陈述过的所有二羧酸、三羧酸和四羧酸,以及这些酸的衍生物。

[0272] 所使用的羧酸更优选为琥珀酸、戊二酸、己二酸、1,2-、1,3- 或 1,4- 环己烷二羧酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸或它们的二甲基酯。极特别优选琥珀酸和己二酸。

[0273] 优选且合适的具有至少一个氨基和至少两个羟基的氨基醇(烷醇胺)为二烷醇胺和三烷醇胺。可以使用的二烷醇胺的实例如式 1 所示,

[0274]

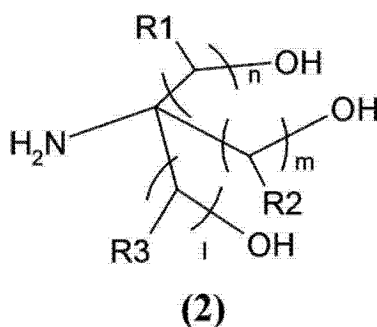


[0275] 其中 R1、R2、R3 和 R4 彼此独立地为氢、C₁₋₆ 烷基、C₃₋₁₂ 环烷基或 C₆₋₁₄ 芳基(包括芳基烷基)。

[0276] 合适的二烷醇胺的实例为二乙醇胺、二丙醇胺、二异丙醇胺、2-氨基-1,3-丙二醇、3-氨基-1,2-丙二醇、2-氨基-1,3-丙二醇、二丁醇胺、二异丁醇胺、双(2-羟基-1-丁基)胺、双(2-羟基-1-丙基)胺和二环己醇胺。

[0277] 合适的三烷醇胺如式 2 所示,

[0278]



[0279] 其中 R1、R2 和 R3 如式 1 所定义,且 1、m 和 n 彼此独立地为 1-12 的整数。合适的实例如三(羟甲基)氨基甲烷。

[0280] 所使用的氨基醇优选包括二乙醇胺(DEA)和二异丙醇胺(DIPA)。

[0281] 在一种优选的方法中,所使用的羧酸包括二羧酸,且所使用的氨基醇包括具有一个氨基和两个羟基的醇。

[0282] 该方法还可用于制备官能化的聚酯酰胺。为此,还使用共聚单体 C,它们可在羧酸、氨基醇以及如果合适还有单体 M 反应之前、期间或之后添加。由此产生一种由共聚单体单元及其官能团化学改性的聚合物。

[0283] 因此,该方法的一个优选实施方案为:在羧酸、氨基醇以及如果合适还有单体 M 反

应之前、期间或之后,还使用一种共聚单体C,产生改性的聚酯酰胺。所述共聚单体可包含一种、两种或多于两种官能团。

[0284] 合适的共聚单体C为饱和的和不饱和的单羧酸——包括脂肪酸——、其酸酐和酯、醇、丙烯酸酯,以及上文提及的单官能或更高官能度的醇(包括二醇和多元醇)、胺(包括二胺和三胺),以及氨基醇(烷醇胺),如前文针对超支化的聚酰胺所述。

[0285] 共聚单体C的量通常取决于聚合物待改性的程度。共聚单体C的量基于所使用的氨基醇和羧酸单体的总量计通常为0.5重量%至40重量%,优选1重量%至35重量%。

[0286] 最终聚酯酰胺产物中自由OH基的数量(羟值)通常为10至500、优选20至450mg KOH/克聚合物,可通过例如按照DIN 53240-2的滴定确定。

[0287] 最终聚酯酰胺产物中自由COOH基的数量(酸值)通常为0至400、优选0至200mg KOH/克聚合物,并且同样可通过按照DIN 53240-2的滴定确定。

[0288] 羧酸与氨基醇的反应通常在升高的温度下进行,例如在80-250℃,尤其是90-220℃,特别优选在95-180℃下进行。如果为改性的目的,聚合物与共聚单体C反应,并为此使用催化剂(见下文中的后期阶段),则反应温度可根据所使用的催化剂调节,操作通常在90-200℃、优选100-190℃,尤其是110-180℃下进行。

[0289] 操作优选在惰性气体如氮气,或在真空中,在存在溶剂或不存在溶剂,如1,4-二噁烷、二甲基甲酰胺(DMF)或二甲基乙酰胺(DMAc)的情况下进行。但是,对使用溶剂没有要求;例如,羧酸可与氨基醇混合——如果合适在催化剂的存在下——在升高的温度下反应。在聚合(缩聚)过程中反应形成的水,例如在真空中吸除或者使用合适的溶剂如甲苯通过共沸蒸馏除去。

[0290] 羧酸与氨基醇的反应终止通常可通过反应混合物粘度的突然急速升高被察觉。当粘度开始升高时,可终止反应,例如通过冷却终止。然后,该混合物的样本可用于确定(预)聚合物中羧基的数量,例如根据DIN53402-2通过滴定确定以得到酸值,然后,如果合适,可添加单体M和/或共聚单体C并进行反应。

[0291] 压力通常并不重要,例如可为绝对压力1mbar至100bar。如果不使用溶剂,则反应中的水可以简单的方法通过在真空中操作而除去,例如在绝对压力1-500mbar下。反应时间通常为5分钟至48小时,优选30分钟至24小时,更优选为1小时至10小时。

[0292] 如上所述,所提及的共聚单体C可在聚合过程之前、期间或之后添加,以获得超支化的聚酯酰胺的化学改性。

[0293] 该方法可使用一种催化羧酸与氨基醇反应(酯化反应)的催化剂。

[0294] 合适的催化剂有酸性催化剂,优选无机催化剂、有机金属催化剂,或者酶。

[0295] 可提及的酸性无机催化剂的实例有硫酸,磷酸、麟酸、次磷酸、水合硫酸铝、明矾、酸性硅胶($\text{pH} \leq 6$,尤其是 ≤ 5),以及酸性氧化铝。可使用的酸性无机催化剂的其它实例有通式 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 的铝化合物,以及通式 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 的钛酸盐。优选的酸性有机金属催化剂的实例选自二烷基锡氧化物 R_2SnO ,其中R如上定义。酸性有机金属催化剂的一个特别优选的代表为二正丁基氧化锡,可以“oxotin”购得。合适材料的一个实例为Fascat® 4201,其来源于Atofina的二正丁基氧化锡。

[0296] 优选的酸性有机催化剂为具有例如磷酸酯基、磺酸基、硫酸酯基或麟酸基的酸性有机化合物。特别优选磺酸,如对甲苯磺酸。还可使用酸性离子交换剂作为酸性有机催化

剂,一个实例为含有磺酸基并用约 2mol% 的二乙烯基苯交联的聚苯乙烯树脂。

[0297] 如果使用催化剂,其量基于羧酸和氨基醇总量计,通常为 1-5000ppm 重量,优选 10-1000ppm 重量。

[0298] 特别地,共聚单体 C 的反应也可通过常规的酰胺化催化剂来催化,通常在 40-90℃、优选 50-85℃、尤其是 55-80℃下,在自由基抑制剂的存在下进行。

[0299] 本发明的方法可优选地以间歇的方式进行,或者连续进行,例如在搅拌容器、管式反应器、塔式反应器或其它常规反应器中进行,反应器可具有静态或动态的混合器以及常规的压力控制和温度控制装置,以及可用于在惰性气体下操作的装置。

[0300] 对于不使用溶剂的操作,最终产物通常直接获得,并且如果合适可经由常规的纯化操作进行纯化。如果同时使用了溶剂,则反应后该溶剂可以常见的方式从反应混合物中除去,例如通过真空蒸馏除去。

[0301] 上文所述的超支化的聚合物可另外进行类聚合反应(polymer-analogous reaction)。由此可更有效地调节其性能,从而在某些情况下使其适用于多种分散体。对于类聚合反应,可使原先存在于聚合物中的官能团(例如基团 A 或 B)进行反应,以使所得的聚合物含有至少一种新的官能团。

[0302] 超支化聚合物的类聚合反应可在聚合物制备期间进行,在聚合反应之后立即进行,或者在单独的反应步骤中进行。

[0303] 如果在聚合物合成之前或期间,所加入的组分除含有基团 A 和 B 以外还含有其它官能团,则产物为这些其它官能团基本上随机分布的超支化聚合物。

[0304] 用于官能团置换的化合物首先可包括待新引入的所需的官能团,以及能够与所使用的超支化聚合物原料的基团 B 反应从而形成一个键的第二种基团。它的一个实例为异氰酸酯基与羟基羧酸或与氨基羧酸的反应,以形成一个酸官能度,或者一个 OH 基与丙烯酸酐的反应,以形成一个反应性的丙烯酸双键。

[0305] 可通过合适的反应配伍物而引入的合适官能团的实例包括,特别是含有 H 原子的酸性或碱性基团及这些基团的衍生物,如 $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CONHR}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}$ 、 $-\text{NHCOOR}$ 、 $-\text{NHCONH}_2$ 、 $-\text{NHCONHR}$ 等。如果合适,还可将可离子化的官能团通过合适的酸或碱转化成相应的盐。另一种可能性是将伯、仲或叔氨基季铵化,例如用烷基卤或硫酸二烷基酯季铵化。该步骤可用于例如获得水溶性的或水分散性的超支化的聚合物。

[0306] 所述基团的 R 基优选为直链或支链的、未取代或取代的烷基。例如,其为 C_1 - C_{30} 烷基或 C_6 - C_{14} 芳基。合适的官能团的实例为 $-\text{CN}$ 或 $-\text{OR}^a$,其中 $\text{R}^a=\text{H}$ 或烷基。

[0307] 亲水和疏水部分彼此具有特定的比例对于超支化聚合物在分散体中的应用是有利的。超支化聚合物的疏水化可通过例如使用单官能的疏水聚合物而实现,通过该单官能的疏水聚合物,存在的反应性基团在聚合之前、期间或之后被改性。因此,例如,本发明的聚合物可通过与单官能的、饱和或不饱和的脂族或芳族的胺、醇、羧酸、环氧化物或异氰酸酯反应而疏水化。

[0308] 另外,还可例如将含有疏水基团的双官能或更高官能度的多官能单体在分子量增加期间通过共聚引入。为此目的,可例如使用双官能或更高官能度的多官能醇、胺、异氰酸酯、羧酸和 / 或环氧化物,它们除了反应性基团以外还带有芳族基团或长链的烷基、烯基或

炔基。

[0309] 这种单体的实例为醇,如甘油单硬脂酸酯、甘油单油酸酯、己二醇、辛二醇、癸二醇、十二烷二醇、十八烷二醇、二聚体脂肪醇;胺,如六亚甲基二胺、辛二胺、十二烷二胺;异氰酸酯,如芳族或脂族二异氰酸酯和多异氰酸酯,如二苯基甲烷二异氰酸酯及其更高级的寡聚物、甲苯二异氰酸酯、亚萘基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯三聚体、异佛尔酮二异氰酸酯、双(二异氰酸根合环己基)甲烷或双(异氰酸根合甲基)环己烷;以及酸,如己二酸、辛二酸、十二烷二酸、十八烷二酸或二聚脂肪酸。

[0310] 根据本发明使用的超支化的聚合物也可亲水化。这可通过例如将包含羟基和/或伯氨基或仲氨基的超支化聚合物通过与环氧烷的反应转化成高官能度的聚合物多元醇而实现,所述环氧烷如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其混合物。对于烷氧基化,优选使用环氧乙烷。但是,另也可选择官能度为二或更高的环氧烷醇(alkylene oxide alcohol)或环氧烷胺(alkylene oxide amine)作为超支化聚合物制备期间的合成组分。

[0311] 还可生成具有不同官能度的超支化聚合物。这可通过,例如与不同化合物的混合物反应以进行官能团置换而实现,或者通过仅使一部分初始存在的官能团反应而实现。

[0312] 还可通过使用用于聚合的 ABC 型或 AB₂C 型单体生成具有混合官能度的化合物, C 代表与 A 或 B 在所选定的反应条件下不发生反应的官能团。

[0313] 聚合物分散体 PD)

[0314] 聚合物分散体 PD) 使用至少一种烯键式不饱和单体(M) 制备。单体(M) 包括 α , β -烯键式不饱和单体,就本发明而言,该不饱和单体意为具有末端双键的单体。单体(M) 优选地选自 α , β -烯键式不饱和的单羧酸和二羧酸与 C₁-C₂₀ 烷醇形成的酯、乙烯基芳族化合物、乙烯醇与 C₁-C₃₀ 单羧酸形成的酯、烯键式不饱和腈、乙烯基卤化物、亚乙烯基卤化物、单烯键式不饱和羧酸和磺酸、含磷单体、 α , β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与 C₂-C₃₀ 烷二醇形成的酯、 α , β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与含有伯氨基或仲氨基的 C₂-C₃₀ 氨基醇形成的酰胺、 α , β -烯键式不饱和单羧酸的伯酰胺及其 N-烷基衍生物和 N,N-二烷基衍生物、N-乙烯基内酰胺、开链的 N-乙烯基酰胺化合物、烯丙基醇与 C₁-C₃₀ 单羧酸形成的酯、 α , β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与氨基醇形成的酯、 α , β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与含有至少一个伯氨基或仲氨基的二胺形成的酰胺、N,N-二烯丙基胺、N,N-二烯丙基-N-烷基胺、乙烯基和烯丙基取代的含氮杂环、乙烯基醚、C₂-C₈-单烯烃、具有至少两个共轭双键的非芳香烃、聚醚(甲基)丙烯酸酯、含脲基的单体,以及它们的混合物。

[0315] 合适的 α , β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与 C₁-C₂₀ 烷醇形成的酯有(甲基)丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、乙基丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、乙基丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸 1,1,3,3-四甲基丁酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸正十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸肉豆蔻酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸棕榈酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸二十四烷基酯、(甲基)丙烯酸二十六烷基酯、(甲基)丙烯酸三十烷基酯、(甲基)丙烯酸棕榈

油基酯、(甲基)丙烯酸油基酯、(甲基)丙烯酸亚油基酯、(甲基)丙烯酸亚麻基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯,以及它们的混合物。

[0316] 优选的乙烯基芳族化合物有苯乙烯、2-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-(正丁基)苯乙烯、4-(正丁基)苯乙烯、4-(正癸基)苯乙烯,并且特别优选苯乙烯。

[0317] 合适的乙烯醇与 C_1-C_{30} 单羧酸形成的酯有,例如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、versatic 酸乙烯酯,以及它们的混合物。

[0318] 合适的烯键式不饱和腈有丙烯腈、甲基丙烯腈,以及它们的混合物。

[0319] 合适的乙烯基卤化物和亚乙烯基卤化物有氯乙烯、1,1-二氯乙烯、氟乙烯、1,1-二氟乙烯,以及它们的混合物。

[0320] 合适的烯键式不饱和羧酸、磺酸和膦酸或它们的衍生物有丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、 α -氯丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、柠康酸、中康酸、戊烯二酸、乌头酸、富马酸、具有 4-10 个、优选 4-6 个碳原子的单烯键式不饱和二羧酸的单酯如马来酸单甲酯、乙烯基磺酸、烯丙磺酸、丙烯酸磺乙酯、甲基丙烯酸磺乙酯、丙烯酸磺丙酯、甲基丙烯酸磺丙酯、2-羟基-3-丙烯酰氧基丙磺酸、2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙磺酸、苯乙烯磺酸,和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸。合适的苯乙烯磺酸及其衍生物有苯乙烯-4-磺酸和苯乙烯-3-磺酸,以及它们的碱金属盐或碱土金属盐,如苯乙烯-3-磺酸钠和苯乙烯-4-磺酸钠。特别优选的为丙烯酸、甲基丙烯酸以及它们的混合物。

[0321] 含磷单体的实例例如有乙烯基膦酸和烯丙基膦酸。其它合适的为膦酸和磷酸与(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的单酯和二酯,尤其是单酯。其它合适的有已被(甲基)丙烯酸羟基烷基酯酯化过一次,以及还被一种不同的醇如烷醇酯化过一次的膦酸和磷酸的二酯。用于这些酯的合适的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯有如下作为单独单体具体列出的酯,更具体而言为(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基丁酯等。相应的二氢磷酸酯单体包括(甲基)丙烯酸磷酸烷基(phosphoalkyl)酯,如(甲基)丙烯酸 2-磷酸乙酯、(甲基)丙烯酸 2-磷酸丙酯、(甲基)丙烯酸 3-磷酸丙酯、(甲基)丙烯酸磷酸丁酯和(甲基)丙烯酸 3-磷酸-2-羟基丙酯。另外合适的有膦酸和磷酸与烷氧基化的(甲基)丙烯酸羟基烷基酯形成的酯,实例有(甲基)丙烯酸的环氧乙烷缩合物,如 $H_2C=C(H, CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(OH)_2$ 和 $H_2C=C(H, CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nP(=O)(OH)_2$, 其中 n 为 1-50。其它合适的有巴豆酸磷酸烷基酯、马来酸磷酸烷基酯、富马酸磷酸烷基酯、(甲基)丙烯酸磷酸二烷基酯、巴豆酸磷酸二烷基酯以及磷酸烯丙基酯。其它合适的含有磷基团的单体记载于 WO 99/25780 和 US 4,733,005 (通过引证纳入本文)中。

[0322] 合适的 α, β -烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与 C_2-C_{30} 烷二醇的酯有,例如丙烯酸 2-羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、乙基丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、甲基丙烯酸 2-羟基丙酯、丙烯酸 3-羟基丙酯、甲基丙烯酸 3-羟基丙酯、丙烯酸 3-羟基丁酯、甲基丙烯酸 3-羟基丁酯、丙烯酸 4-羟基丁酯、甲基丙烯酸 4-羟基丁酯、丙烯酸 6-羟基己酯、甲基丙烯酸 6-羟基己酯、丙烯酸 3-羟基-2-乙基己酯、甲基丙烯酸 3-羟基-2-乙基己酯等。

[0323] 合适的 α, β -烯键式不饱和单羧酸的伯酰胺及其 N -烷基和 N, N -二烷基衍生物有丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、 N -甲基(甲基)丙烯酰胺、 N -乙基(甲基)丙烯酰胺、 N -丙基(甲

基) 丙烯酸胺、N- 正丁基(甲基) 丙烯酸胺、N- 叔丁基(甲基) 丙烯酸胺、N- 正辛基(甲基) 丙烯酸胺、N- (1, 1, 3, 3- 四甲基丁基) (甲基) 丙烯酸胺、N- 乙基己基(甲基) 丙烯酸胺、N- 正壬基(甲基) 丙烯酸胺、N- 正癸基(甲基) 丙烯酸胺、N- 正十一烷基(甲基) 丙烯酸胺、N- 十三烷基(甲基) 丙烯酸胺、N- 十四烷基(甲基) 丙烯酸胺、N- 十五烷基(甲基) 丙烯酸胺、N- 十六烷基(甲基) 丙烯酸胺、N- 十七烷基(甲基) 丙烯酸胺、N- 十九烷基(甲基) 丙烯酸胺、N- 二十烷基(甲基) 丙烯酸胺、N- 二十二烷基(甲基) 丙烯酸胺、N- 二十四烷基(甲基) 丙烯酸胺、N- 二十六烷基(甲基) 丙烯酸胺、N- 三十烷基(甲基) 丙烯酸胺、N- 棕榈油基(甲基) 丙烯酸胺、N- 油基(甲基) 丙烯酸胺、N- 亚油基(甲基) 丙烯酸胺、N- 亚麻基(甲基) 丙烯酸胺、N- 硬脂基(甲基) 丙烯酸胺、N- 月桂基(甲基) 丙烯酸胺、N, N- 二甲基(甲基) 丙烯酸胺、N, N- 二乙基(甲基) 丙烯酸胺、吗啉基(甲基) 丙烯酸胺。

[0324] 合适的 N- 乙烯基内酰胺及其衍生物有, 例如 N- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基哌啶酮、N- 乙烯基己内酰胺、N- 乙烯基-5- 甲基-2- 吡咯烷酮、N- 乙烯基-5- 乙基-2- 吡咯烷酮、N- 乙烯基-6- 甲基-2- 哌啶酮、N- 乙烯基-6- 乙基-2- 哌啶酮、N- 乙烯基-7- 甲基-2- 己内酰胺、N- 乙烯基-7- 乙基-2- 己内酰胺等。

[0325] 合适的开链 N- 乙烯基酰胺化合物有, 例如 N- 乙烯基甲酰胺、N- 乙烯基-N- 甲基甲酰胺、N- 乙烯基乙酰胺、N- 乙烯基-N- 甲基乙酰胺、N- 乙烯基-N- 乙基乙酰胺、N- 乙烯基丙酰胺、N- 乙烯基-N- 甲基丙酰胺和 N- 乙烯基丁酰胺。

[0326] 合适的 α , β - 烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与氨基醇形成的酯有(甲基) 丙烯酸 N, N- 二甲基氨基甲酯、(甲基) 丙烯酸 N, N- 二甲基氨基乙酯、丙烯酸 N, N- 二乙基氨基乙酯、(甲基) 丙烯酸 N, N- 二甲基氨基丙酯、(甲基) 丙烯酸 N, N- 二乙基氨基丙酯和(甲基) 丙烯酸 N, N- 二甲基氨基环己酯。

[0327] 合适的 α , β - 烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与含有至少一个伯氨基或仲氨基的二胺形成的酰胺有, N-[2-(二甲基氨基) 乙基] 丙烯酸胺、N-[2-(二甲基氨基) 乙基] 甲基丙烯酸胺、N-[3-(二甲基氨基) 丙基] 丙烯酸胺、N-[3-(二甲基氨基) 丙基] 甲基丙烯酸胺、N-[4-(二甲基氨基) 丁基] 丙烯酸胺、N-[4-(二甲基氨基)- 丁基] 甲基丙烯酸胺、N-[2-(二乙基氨基) 乙基] 丙烯酸胺、N-[4-(二甲基氨基) 环己基] 丙烯酸胺、N-[4-(二甲基氨基) 环己基] 甲基丙烯酸胺等。

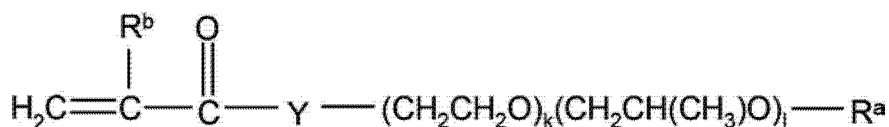
[0328] 此外, 合适的单体 M) 还有 N, N- 二烯丙基胺和 N, N- 二烯丙基-N- 烷基胺及它们的酸加成盐, 以及季铵化产物。此处的烷基优选为 C_1 - C_{24} 烷基。优选 N, N- 二烯丙基-N- 甲基胺以及 N, N- 二烯丙基-N, N- 二甲基铵化合物, 如氯化物和溴化物。

[0329] 其它合适的单体 M) 有乙烯基和烯丙基取代的含氮杂环如 N- 乙烯基咪唑或 N- 乙烯基-2- 甲基咪唑, 以及乙烯基和烯丙基取代的杂芳基化合物, 如 2- 乙烯基吡啶和 4- 乙烯基吡啶、2- 烯丙基吡啶和 4- 烯丙基吡啶, 以及它们的盐。

[0330] 合适的 C_2 - C_8 单烯烃和具有至少两个共轭双键的非芳香烃有乙烯、丙烯、异丁烯、异戊二烯、丁二烯等。

[0331] 合适的聚醚(甲基) 丙烯酸酯有通式(A) 的化合物,

[0332]



(A)

[0333] 其中

[0334] 环氧烷单元的顺序是任意的,

[0335] k 和 l 彼此独立地为一个 0-100 的整数, k 和 l 的总和至少为 3,

[0336] R^a 为氢、 C_1 - C_{30} 烷基、 C_5 - C_8 环烷基、 C_6 - C_{14} 芳基或 $(\text{C}_6$ - $\text{C}_{14})$ 芳基- $(\text{C}_1$ - $\text{C}_4)$ 烷基,[0337] R^b 为氢或 C_1 - C_8 烷基,[0338] Y 为 O 或 NR^c , 其中 R^c 为氢、 C_1 - C_{30} 烷基或 C_5 - C_8 环烷基。

[0339] 优选地, k 为一个 1-100 的整数, 更优选地为 3-50 的整数, 尤其是 4-25 的整数。优选地, l 为一个 0-100 的整数, 更优选地为 3-50 的整数, 尤其是 4-25 的整数。

[0340] k 和 l 的和优选为 3-200, 尤其是 4-100。

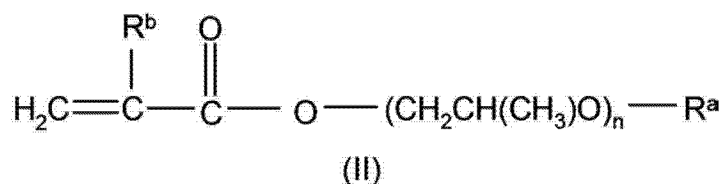
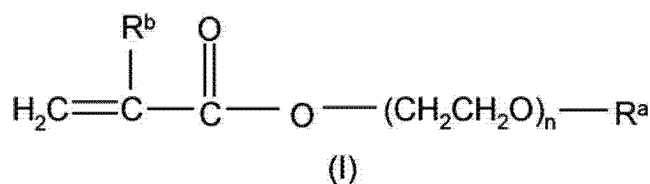
[0341] 优选地, 式 (A) 中的 R^a 为氢或 C_1 - C_{18} 烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、正戊基、正己基、辛基、2-乙基己基、癸基、月桂基、棕榈基或硬脂基。[0342] 优选地, R^b 为氢或 C_1 - C_6 烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基或正己基, 尤其是氢、甲基或乙基。特别优选的 R^b 为氢或甲基。

[0343] 优选地, 式 (A) 中的 Y 为 O 或 NH, 尤其是 O。

[0344] 合适的聚醚(甲基)丙烯酸酯的实例为上述 α , β -烯键式不饱和单羧酸和 / 或二羧酸及它们的酰氯、酰胺和酸酐与聚醚醇的缩聚产物。合适的聚醚醇可容易地通过环氧乙烷、1, 2-环氧丙烷和 / 或表氯醇与起始分子, 如水或短链醇 R^a -OH 的反应制备。环氧烷可单独使用、交替连续使用或以混合物形式使用。聚醚丙烯酸酯可单独或以混合物形式用于制备根据本发明使用的乳液聚合物。

[0345] 聚合物分散体 PD) 优选地包括共聚形式的至少一种聚醚(甲基)丙烯酸酯, 其选自通式 I 或 II 的化合物或它们的混合物,

[0346]



[0347] 其中

[0348] n 为一个 3-15 的整数, 优选 4-12 的整数,

[0349] R^a 为氢、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_8 环烷基或 C_6 - C_{14} 芳基,

[0350] R^b 为氢或甲基。

[0351] 合适的聚醚(甲基)丙烯酸酯可商购获得,其为例如名称为 Bisomer[®]的来自 Laporte Performance Chemicals, UK 的多种产品类型。这些产品包括,例如 Bisomer[®] MPEG 350MA,其作为一种甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(methoxypolyethylene glycol monomethacrylate)。

[0352] 合适的含脲基单体的实例为 N- 乙烯基脲或 N- 烯丙基脲或咪唑啉-2- 酮的衍生物。它们包括 N- 乙烯基- 咪唑啉-2- 酮和 N- 烯丙基咪唑啉-2- 酮、N- 乙烯氧基乙基咪唑啉-2- 酮、N-(2- (甲基)丙烯酰胺基乙基) 咪唑啉-2- 酮、N-(2- (甲基) 丙烯酰氧基乙基) 咪唑啉-2- 酮(即 2- 脲基(甲基) 丙烯酸酯)、N-[2-((甲基) 丙烯酰氧基乙酰胺基) 乙基] 咪唑啉-2- 酮等。

[0353] 优选的含有脲基的单体为 N-(2- 丙烯酰氧基乙基) 咪唑啉-2- 酮和 N-(2- 甲基丙烯酰氧基乙基) 咪唑啉-2- 酮。特别优选 N-(2- 甲基丙烯酰氧基乙基) 咪唑啉-2- 酮(2- 脲基甲基丙烯酸酯, UMA)。

[0354] 上述单体 M) 可单独使用,以与同一类单体的混合物形式使用,或者以与不同类单体的混合物形式使用。

[0355] 对于乳液聚合,优选使用基于单体 M) 总重量计为至少 40 重量%,更优选至少 60 重量%,尤其为至少 80 重量%的至少一种单体 M1),其选自 α , β - 烯键式不饱和单羧酸和二羧酸与 C_1 - C_{20} 烷醇形成的酯、乙烯基芳族化合物、乙烯醇与 C_1 - C_{30} 单羧酸形成的酯、烯键式不饱和腈、乙烯基卤化物、亚乙烯基卤化物,以及它们的混合物(主要单体)。优选地,单体 M1) 用于乳液聚合的量基于单体 M) 总重量计最高达 99.9 重量%,更优选最高达 99.5 重量%,尤其是最高达 99 重量%。

[0356] 主要单体 M1) 优选地选自:

[0357] (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丙酯、(甲基) 丙烯酸异丙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸仲丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯、(甲基) 丙烯酸正戊酯、(甲基) 丙烯酸正己酯、(甲基) 丙烯酸正庚酯、(甲基) 丙烯酸正辛酯、(甲基) 丙烯酸 2- 乙基己酯、苯乙烯、2- 甲基苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、以及它们的混合物。

[0358] 除至少一种主要单体 M1) 以外,在制备 PD) 的自由基乳液聚合中还可使用至少一种另外的单体 M2),其通常含量较少(次要单体)。对于乳液聚合,优选使用基于单体 M) 总重量计最高为 60 重量%、更优选地最高为 40 重量%,尤其是最高为 20 重量%的至少一种单体 M2),其选自烯键式不饱和单羧酸和二羧酸以及烯键式不饱和二羧酸的酸酐和半酯(halbestern)、烯键式不饱和磺酸、(甲基) 丙烯酰胺、(甲基) 丙烯酸 C_1 - C_{10} 羟基烷基酯、 C_1 - C_{10} 羟基烷基(甲基) 丙烯酰胺,以及它们的混合物。优选地,单体 M2)——如果存在——用于乳液聚合中的量基于单体 M) 总重量计为至少 0.01 重量%、更优选至少 0.05 重量%,尤其是至少 0.1 重量%,特别是至少 0.5 重量%,更特别是至少 1 重量%。

[0359] 对于乳液聚合,特别优选使用 0.1 重量%至 60 重量%、优选 0.5 重量%-40 重量%、尤其是 1 重量%-20 重量%的至少一种单体 M2)。第一类单体 M2) 包括至少一种带有酸基团的单体,优选地选自单烯键式不饱和 C_3 - C_8 单羧酸、单烯键式不饱和 C_4 - C_8 二羧酸、它们的酸酐和半酯,单烯键式不饱和磺酸以及它们的混合物。含有酸基团的单体 M2) (如果存在这种单体) 的含量基于单体 M) 的总重量计优选为 0.05 重量%-15 重量%更优选为 0.1 重

量 % -10 重量 %。第二类单体 M2) 包括至少一种中性的单烯键式不饱和单体, 其优选地选自单烯键式不饱和 C_3-C_8 单羧酸的酰胺、单烯键式不饱和 C_3-C_8 单羧酸的羟基 $-C_2-C_4$ 烷基酯, 以及它们的混合物。中性单体 M2) (如果存在这种单体) 的含量基于单体 M) 的总重量计优选为 0.01 重量 % -15 重量 %, 更优选为 0.1 重量 % -10 重量 %。第三类单体 M2) 包括至少一种带有酸基团的单体与至少一种中性的单烯键式不饱和单体的混合物。这些单体 M2) 的总和基于单体 M) 的总重量计优选为 0.1 重量 % -20 重量 %, 更优选为 0.5 重量 % -15 重量 %。单体 M2) 尤其选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、马来酸酐、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸 2- 羟基乙酯、甲基丙烯酸 2- 羟基乙酯、2- 羟基乙基丙烯酰胺、2- 羟基乙基甲基丙烯酰胺, 以及它们的混合物。

[0360] 用于本发明方法中的特别合适的主要单体 M1) 的实例如下:

[0361] 丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯;

[0362] 丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯;

[0363] 丙烯酸正丁酯、苯乙烯;

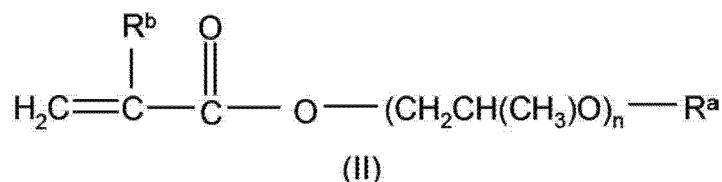
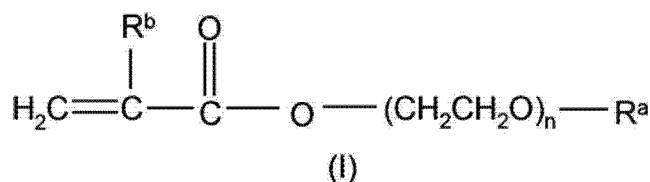
[0364] 丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙基己酯;

[0365] 丙烯酸正丁酯、丙烯酸乙基己酯、苯乙烯。

[0366] 上述特别合适的主要单体 M1) 的组合可与特别合适的单体 M2) 组合, 所述单体 M2) 优选地选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺, 以及它们的混合物。

[0367] 在一个具体实施方案中, 制备 PD) 的自由基乳液聚合中除 M1) 和——如果存在——M2) 以外, 还使用至少一种聚醚(甲基)丙烯酸酯进行。该聚醚(甲基)丙烯酸酯优选地以基于单体 M) 的总重计不超过 25 重量 %、更优选不超过 20 重量 % 的量使用。对于乳液聚合, 特别优选使用 0.1 重量 % -20 重量 %、优选 1 重量 % -15 重量 % 的至少一种聚醚(甲基)丙烯酸酯。合适的聚醚(甲基)丙烯酸酯为上文提及的那些。优选地, 聚醚(甲基)丙烯酸酯选自通式 I 或 II 的化合物或它们的混合物,

[0368]



[0369] n 为一个 3-15 的整数, 优选 4-12 的整数,

[0370] R^a 为氢、 C_1-C_{20} 烷基、 C_5-C_8 环烷基或 C_6-C_{14} 芳基,

[0371] R^b 为氢或甲基。

[0372] 在一个具体的实施方案中, 制备 PD) 的自由基乳液聚合除 M1) 和——如果存在——M2) 和 / 或聚醚(甲基)丙烯酸酯以外, 使用至少一种含有脲基的单体进行。该脲官能单体以基于单体 M) 的总重量计优选不超过 25 重量 %, 更优选不超过 20 重量 % 的量使用。对于乳液聚合, 特别优选使用 0.1 重量 % 至最多 20 重量 %、更优选使用 1 重量 % -15 重量 %

的至少一种含有脲基的单体。合适的含有脲基的单体为上文具体列出的那些。在制备本发明的聚合物分散体时,除前述单体 M) 以外,还可使用至少一种交联剂。具有交联功能的单体为分子中具有至少两个可聚合的、烯键式不饱和非共轭双键的化合物。交联也可例如通过光化学活化作用发生。为此目的,还可使用至少一种含有可光活化的基团的单体以制备 PD)。光引发剂也可另外加入。交联也可通过例如这样的官能团实现,该官能团能够与互补的官能团进行化学交联反应。在这种情况下,互补的两基团均可被连接至乳液聚合物上。为进行交联,可使用一种交联剂,其能够与乳液聚合物的官能团进行化学交联反应。

[0373] 合适的交联剂有,例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、至少二羟基醇的烯丙基醚或乙烯基醚。母体醇的羟基可完全或部分醚化或酯化;但交联剂包含至少两个烯键式不饱和基团。

[0374] 母体醇的实例有二羟基醇,如 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、丁-2-烯-1,4-二醇、1,2-戊二醇、1,5-戊二醇、1,2-己二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、1,2-十二烷二醇、1,12-十二烷二醇、新戊二醇、3-甲基戊-1,5-二醇、2,5-二甲基-1,3-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,2-环己二醇、1,4-环己二醇、1,4-双(羟基甲基)环己烷、羟基新戊酸新戊二醇单酯、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、2,2-双[4-(2-羟基丙基)苯基]丙烷、二甘醇,三甘醇、四甘醇、双丙甘醇、三丙二醇、四丙二醇、3-硫代戊烷-1,5-二醇,以及聚乙二醇、聚丙二醇和聚四氢呋喃,所述聚合物的分子量为 200-10000。除环氧乙烷或环氧丙烷的均聚物外,还可使用环氧乙烷或环氧丙烷的嵌段共聚物,或含有环氧乙烷和环氧丙烷基团的共聚物。具有多于两个羟基的母体醇的实例有三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、1,2,5-戊三醇、1,2,6-己三醇、氰脲酸、山梨聚糖、糖类如蔗糖、葡萄糖和甘露糖。当然也可使用与环氧乙烷或环氧丙烷反应之后作为相应的乙氧基化物或丙氧基化物的多羟基醇。多羟基醇也可首先通过与表氯醇反应转化成相应的缩水甘油醚。

[0375] 其它合适的交联剂为乙烯基酯或单羟基不饱和醇与烯键式不饱和 C_3-C_6 羧酸形成的酯,所述酸的实例为丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸或富马酸。这种醇的实例有烯丙醇、1-丁烯-3-醇、5-己烯-1-醇、1-辛烯-3-醇、9-癸烯-1-醇、二环戊烯醇(dicyclopentenyl alcohol)、10-十一碳烯-1-醇、肉桂醇、香茅醇、巴豆醇或顺-9-十八碳烯-1-醇。另外一种选择是将单羟基不饱和的醇用多元羧酸酯化,所述多元羧酸的实例为丙二酸、酒石酸、偏苯三酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、柠檬酸或琥珀酸。

[0376] 其它合适的交联剂为不饱和羧酸与上文描述的多羟基醇的酯,实例有油酸、巴豆酸、肉桂酸或 10-十一碳烯酸与上文描述的多羟基醇的酯。

[0377] 另外,合适的交联剂为具有至少两个双键的直链或支链的、线型或环状的、脂族或芳香族的烃,对于脂族烃而言,其必须是非共轭的,实例为二乙烯苯、二乙烯基甲苯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、4-乙烯基-1-环己烯、三乙烯基环己烷或分子量为 200-20000 的聚丁二烯。

[0378] 其它合适的交联剂为丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、以及为至少双官能的胺的 N-烯丙基胺。这种胺为,例如 1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、1,12-十二烷二胺、哌嗪、二亚乙基三胺或异佛尔酮二胺。合适的还有由烯丙基胺与不饱和羧酸形成的酰胺,所述羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸或如上所述的至少二元的羧酸。

[0379] 此外,三烯丙基胺和三烯丙基单烷基铵盐,如三烯丙基甲基氯化铵或三烯丙基甲基甲基硫酸铵也适用作交联剂。

[0380] 合适的还有脲衍生物,至少双官能的酰胺、氰脲酸酯或氨基甲酸酯的 N- 乙烯基化合物,如尿素、亚乙基脲、亚丙基脲或酒石酰胺(tartaramide)的 N- 乙烯基化合物,例如 N, N' - 二乙烯基亚乙基脲或 N, N' - 二乙烯基亚丙基脲。

[0381] 其它合适的交联剂有二乙烯基二噁烷、四烯丙基硅烷或四乙烯基硅烷。应理解也可使用前述化合物的混合物。优选使用水溶性交联剂。

[0382] 此外,交联单体也包括那些除烯键式不饱和双键以外还含有能够与所添加的交联剂反应的反应性官能团的单体,所述反应性官能团如醛基、酮基或环氧乙烷基。所述官能团优选为酮基或醛基。酮基或醛基优选地通过可共聚的烯键式不饱和化合物与酮基或醛基共聚而被连接至聚合物。合适的这种化合物为丙烯醛、甲基丙烯醛、烷基中具有 1-20 个、优选 1-10 个碳原子的乙烯基烷基酮,甲酰基苯乙烯,烷基中具有一个或两个酮基或醛基或者具有一个醛基和一个酮基的(甲基)丙烯酸烷基酯,所述烷基优选包括总计 3-10 个碳原子,实例为如 DE-A-2722097 所描述的(甲基)丙烯酰氧基烷基丙醛。此外,合适的还有已知类别的 N- 氧代烷基(甲基)丙烯酰胺,如由 US-A-4226007、DE-A-2061213 或 DE-A-2207209 中已知的。特别优选的为乙酰乙酰基(甲基)丙烯酸酯、乙酰乙酰氧基乙基(甲基)丙烯酸酯,特别为二丙酮丙烯酰胺。交联剂优选为一种具有至少两个——尤其是两个至五个——能够与聚合物的官能团(尤其是酮基或醛基)反应的官能团的化合物。用于与酮基或醛基交联的官能团包括,例如酰肼、羟胺或肟醚或氨基。合适的酰肼基团化合物为,例如分子量不超过 500g/mol 的聚羧酸酰肼。特别优选的酰肼化合物为具有优选 2-10 个碳原子的二羧酸二酰肼(dicarboxylic dihydrazide)。它们的实例包括草酸二酰肼、丙二酸二酰肼、琥珀酸二酰肼、戊二酸二酰肼、己二酸二酰肼、癸二酸二酰肼、马来酸二酰肼、富马酸二酰肼、衣康酸二酰肼和/或间苯二甲酸二酰肼。特别有利的是:己二酸二酰肼、癸二酸二酰肼和间苯二甲酸二酰肼。合适的具有羟胺或肟醚基的化合物为例如在 WO 93/25588 中所述的那些。

[0383] 通过向水性聚合物分散体(PD)中适当加入添加剂(additization),还可另外产生表面交联。这种添加剂的加入包括,例如添加光引发剂,或干燥剂。合适的光引发剂为被日光激发的光引发剂,实例有二苯甲酮或其衍生物。合适的干燥剂为推荐用于水性醇酸树脂中的金属化合物,它们例如基于 Co 或 Mn (综述:U.Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005, 第 183 页及以后)。

[0384] 交联组分优选以基于用于聚合的单体的总重量(包括交联剂)计为 0.0005 重量%-5 重量%、更优选地 0.001 重量%-2.5 重量%、尤其是 0.01 重量%-1.5 重量%的量使用。

[0385] 在一个具体的实施方案中,乳液聚合使用基于能够聚合的化合物的总重量计至少 98 重量%、更优选至少 99 重量%、尤其是至少 99.5 重量%,特别是 100 重量%的单烯键式不饱和化合物进行。

[0386] 一个具体的实施方案是聚合物分散体(PD)不包含共聚的交联剂。

[0387] 单体混合物(M)的自由基聚合可在至少一种调节剂的存在下进行。调节剂的使用量基于用于聚合的单体的总重量计为优选 0.0005 重量%-5 重量%/ ,更优选为 0.001 重量%-2.5 重量%,尤其是 0.01 重量%-1.5 重量%。

[0388] 调节剂(聚合调节剂)为具有高转移常数的一类化合物的总称。调节剂加速链

转移反应,以使所得聚合物的聚合度减小,而不会影响总体反应速率。调节剂可根据分子中能引起一个或多个链转移反应的官能团的数目而分成单官能、双官能或多官能调节剂。合适的调节剂例如被 K. C. Berger 和 G. Brandrup 详细地描述于 J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 1989, p. II/81-II/141 中。

[0389] 合适的调节剂的实例包括醛类,如甲醛、乙醛、丙醛、正丁醛和异丁醛。

[0390] 其它可使用的调节剂为:甲酸及其盐或酯,如甲酸铵,2,5-二苯基-1-己烯、羟基硫酸铵以及羟基磷酸铵。

[0391] 其它合适的调节剂有卤素化合物,实例有烷基卤,如四氯甲烷、氯仿、一溴三氯甲烷、溴仿、烯丙基溴和苯甲基化合物,如苯甲基氯或苯甲基溴。

[0392] 其它合适的调节剂有烯丙基化合物,如烯丙醇、官能化的烯丙基醚,如烯丙基乙氧基化物、烷基烯丙基醚或甘油单烯丙基醚。

[0393] 作为调节剂优选使用含有结合形式的硫的化合物。

[0394] 这类化合物的实例为无机亚硫酸氢盐、焦亚硫酸盐(disulfite)和连二亚硫酸盐;或者有机硫醚、二硫醚、多硫醚、亚砷和砷。它们包括二正丁基硫醚、二正辛基硫醚、二苯基硫醚、硫二甘醇、乙硫基乙醇、二异丙基二硫醚、二正丁基二硫醚、二正己基二硫醚、二乙酰基二硫醚、二乙醇硫醚(diethanol sulfide)、二叔丁基三硫醚、二甲基亚砷、二烷基硫醚、二烷基二硫醚和/或二芳基硫醚。

[0395] 合适的聚合调节剂还包括硫醇(以 SH 基的形式含有硫的化合物,也称为硫醇)。优先的调节剂为单官能、二官能和多官能的硫醇、巯基醇和/或巯基羧酸。这些化合物的实例有巯基乙醇酸烯丙基酯、巯基乙醇酸乙酯、半胱氨酸、2-巯基乙醇、1,3-巯基丙醇、3-巯基丙-1,2-二醇、1,4-巯基丁醇、巯基乙酸、3-巯基丙酸、巯基琥珀酸、硫甘油、硫代乙酸、硫脲和烷基硫醇,如正丁基硫醇、正己基硫醇或十二烷基硫醇。

[0396] 二官能调节剂——其包含结合形式的两个硫原子——的实例有双官能的硫醇类(thiol),如二巯基丙磺酸(钠盐)、二巯基琥珀酸、二巯基-1-丙醇、二巯基乙烷、二巯基丙烷、二巯基丁烷、二巯基戊烷、二巯基己烷、乙二醇二(巯基乙醇酸酯)和丁二醇二(巯基乙醇酸酯)。多官能调节剂的实例有包含多于两个结合形式的硫原子的化合物。其实例为三官能和四官能的硫醇。

[0397] 所有上述调节剂可单独使用或彼此结合使用。一个具体的实施方案涉及通过自由基乳液聚合并添加调节剂而制备的聚合物分散体 PD。

[0398] 为制备聚合物,可借助形成自由基的引发剂将单体聚合。

[0399] 作为自由基聚合的引发剂,可采用常规用于此目的的过氧化物和/或偶氮化合物,实例有过二硫酸碱金属盐或过二硫酸铵、过氧化二乙酰、过氧化二苯甲酰、过氧化琥珀酰、二叔丁基过氧化物、过苯酸特丁酯、过新戊酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过马来酸叔丁酯、氢过氧化枯烯、过氧化二氨基甲酸二异丙酯、过氧化双(邻甲苯酰)、过氧化二癸酰、过氧化二辛酰、过氧化二月桂酰、过异丁酸叔丁酯、过乙酸叔丁酯、二叔戊基过氧化物、叔丁基氢过氧化物、偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)二氢氯化物或 2-2'-偶氮-双-(2-甲基-丁腈)。这些引发剂的混合物也适用。

[0400] 也可使用还原/氧化(即氧化还原)引发剂体系作为引发剂。氧化还原引发剂体

系由至少一种、通常是无机的还原剂和一种有机或无机的氧化剂组成。氧化组分包括,例如上文针对乳液聚合已具体指出的引发剂。还原组分的化合物包括,例如亚硫酸的碱金属盐,如亚硫酸钠、亚硫酸氢钠,焦亚硫酸的碱金属盐如焦亚硫酸钠,脂族醛和酮的亚硫酸氢盐加合物如丙酮合亚硫酸氢钠(acetone bisulfite),或还原剂如羟甲基亚磺酸及其盐或抗坏血酸。氧化还原引发剂体系可与可溶的金属化合物一起使用,所述金属化合物的金属组分能够以多种价态存在。常见的氧化还原引发剂体系为,例如抗坏血酸 / 硫酸亚铁(II) / 过氧化焦硫酸钠、叔丁基氢过氧化物 / 焦硫酸钠、叔丁基氢过氧化物 / 羟甲基亚磺酸钠。各组分——如还原组分——也可为混合物,例如为羟甲基亚磺酸的钠盐与焦硫酸钠的混合物。

[0401] 引发剂的量基于待聚合单体的总量计通常为 0.1 重量 %-10 重量 %、优选 0.1 重量 %-5 重量 %。乳液聚合中还可使用两种或更多种不同的引发剂。

[0402] 聚合物分散体(PD)的制备通常在至少一种表面活性化合物的存在下进行。对合适的保护胶体的详细描述可参见 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第 XIV/1 卷, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 第 411-420 页。合适的乳化剂也可参见 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第 14/1 卷, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, 第 192-208 页。

[0403] 合适的乳化剂为阴离子型、阳离子型和非离子型乳化剂。优选使用乳化剂作为表面活性物质,所述乳化剂的相对分子量通常低于保护胶体的分子量。更具体地,已证明仅使用阴离子型乳化剂,或者使用至少一种阴离子型乳化剂和至少一种非离子型乳化剂的组合是合适的。

[0404] 可使用的非离子型乳化剂为芳脂族或脂族的非离子型乳化剂,实例有乙氧基化的单烷基酚、双烷基酚和三烷基酚(E0 度:3-50;烷基: C_4-C_{10}),乙氧基化的长链醇(E0 度:3-100;烷基: C_8-C_{36})以及聚环氧乙烷 / 聚环氧丙烷的均聚物和共聚物。它们可包括随机分布或嵌段形式的共聚环氧烷单元。非常合适的有,例如 E0/P0 嵌段共聚物。优选使用长链烷醇的乙氧基化物(烷基 C_1-C_{30} ,平均乙氧基化度为 5-100),其中,特别优选具有 $C_{12}-C_{20}$ 线型烷基且平均乙氧基化度为 10-50 的长链烷醇乙氧基化物;以及乙氧基化的单烷基酚。

[0405] 合适的阴离子型乳化剂的实例有硫酸烷基酯(烷基: C_8-C_{22})的碱金属盐和铵盐、乙氧基化烷醇(E0 度:2-50;烷基: $C_{12}-C_{18}$)和乙氧基化烷基酚(E0 度:3-50;烷基: C_4-C_9)的硫酸单酯的碱金属盐和铵盐,烷基磺酸(烷基: $C_{12}-C_{18}$)的碱金属盐和铵盐、以及烷基芳基磺酸(烷基: C_9-C_{18})的碱金属盐和铵盐。其它合适的乳化剂可参见 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 第 XIV/1 卷, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, 第 192-208 页。类似地,合适的阴离子型乳化剂有双(苯基磺酸)醚和 / 或其碱金属盐或铵盐,它们在一个或两个芳环上带有 C_4-C_{24} 烷基。这些化合物由例如 US-A-4, 269, 749 已知,并且可商购获得,例如以 Dowfax® 2A1 (Dow Chemical Company) 的形式获得。

[0406] 合适的阳离子型乳化剂优选为季铵卤化物,例如三甲基十六烷基氯化铵、甲基三辛基氯化铵、苄基三乙基氯化铵或 $N-C_6-C_{20}$ 烷基吡啶、 $N-C_6-C_{20}$ 烷基吗啉或 $N-C_6-C_{20}$ 烷基咪唑的季化合物,例如 N -月桂基氯化吡啶鎓。

[0407] 乳化剂的量基于待聚合单体的量计通常为约 0.01 重量 %-10 重量 %,优选 0.1 重量 %-5 重量 %。

[0408] 此外, 聚合物分散体 PD) 可与常规的助剂和添加剂混合。这些助剂和添加剂包括, 例如 pH 调节剂、还原剂和漂白剂, 如羟甲基亚磺酸的碱金属盐(如获自 BASF Aktiengesellschaft 的 Rongalit[®] C)、络合剂、除臭剂、香料、添味剂和粘度改进剂, 例如醇, 如甘油、甲醇、乙醇、叔丁醇、甘醇等。这些助剂和添加剂可在初始装料中、其中一种进料中加入聚合物分散体中, 或者在聚合结束后加入聚合物分散体中。

[0409] 聚合通常在 0-150°C、优选 20-100°C、更优选 30-95°C 的温度下进行。聚合优选地在大气压力下进行, 但在升高的压力下进行聚合也是可行的, 例如在用于聚合的各组分的自生压力下进行。在一个合适的实施方案中, 聚合在至少一种惰性气体, 如氮气或氩气的存在下进行。

[0410] 聚合介质可仅由水组成, 或者由水和可与水混溶的液体(如甲醇)的混合物组成。优选地只使用水。乳液聚合可以间歇操作或进料法进行, 包括阶段式或梯度步骤。优选进料法, 其中一部分聚合批料或者一种聚合物种子作为初始装料加入, 并加热至聚合温度开始聚合, 然后剩余的聚合批料(通常是两个或更多个空间上分隔的进料, 其中一个或多个包含纯的单体或乳化形式的单体)被连续、阶段式或以浓度梯度的叠加提供至聚合区域, 同时维持聚合。

[0411] 本领域技术人员应将术语“种子聚合物”理解为一种水性聚合物分散体形式的细分散的聚合物。种子聚合物的重均粒径(重均, d_{50}) 通常小于 200nm, 常常在 10-150nm 的范围内。种子聚合物的单体组合物通常不重要。不仅是主要由乙烯基芳族单体、尤其是苯乙烯(被称作苯乙烯种子)合成的种子聚合物非常合适, 而且主要由丙烯酸 C_1-C_{10} 烷基酯和/或甲基丙烯酸 C_1-C_{10} 烷基酯(如由丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯的混合物)合成的种子聚合物也非常合适。除这些通常占种子聚合物的至少 80 重量%、尤其是至少 90 重量%的主要单体以外, 种子聚合物还可包含不同于上述这些单体的共聚形式的单体, 尤其是具有增加的水溶解度的单体, 实例有具有至少一个酸官能团的单体和/或具有增加的水溶解度的中性单体。这类单体的含量通常不超过 20 重量%, 尤其不超过 10 重量%, 并且如果存在这类单体, 则其含量通常为 0.1 重量%-10 重量%, 基于种子聚合物的组成单体的总量计。

[0412] 在自由基水性乳液聚合过程中, 引发剂加入聚合容器中的方式是本领域普通技术人员已知的。它们可全部包括在初始装料中加入聚合容器中, 或者在自由基水性乳液聚合的过程中阶段式或连续地根据其消耗速率使用。任一种情况均根据引发剂体系的化学性质和聚合温度以本领域普通技术人员已知的方式进行。优选地, 一部分被包含在初始装料中, 剩余部分根据其消耗速率被提供至聚合区域中。

[0413] 在聚合操作之后, 聚合中形成的分散体可进行物理或化学后处理。这种技术的实例是目的在于减少剩余单体的已知技术, 例如: 通过在合适的温度下添加聚合引发剂或两种或更多种聚合引发剂的混合物而进行后处理; 通过水蒸汽或氨蒸汽进行聚合物溶液的后处理; 或者用惰性气体气提; 或者用氧化试剂或还原试剂处理反应混合物; 吸附技术, 如将杂质吸附在选定的介质、如活性炭上; 或者例如进行超滤。

[0414] 水性聚合物分散体 PD) 通常具有的固体含量基于聚合物分散体(包括所加入的高度支化的聚合物)计为 20 重量%-70 重量%, 优选 40 重量%-65 重量%。在一个具体的实施方案中, 固体含量至少为 50 重量%、更特别地至少为 55 重量%、甚至更特别地至少为 58 重量%。基于水性聚合物分散体(包括所加入的高度支化的聚合物)计, 至少 60 重量%、甚至至

少 65 重量 % 的固体含量也是可行的。

[0415] 聚合物分散体中存在的乳液聚合物的玻璃化转变温度 T_g 优选小于 50°C ，更优选小于 40°C ，尤其小于 30°C 。

[0416] 所得的水性聚合物分散体 PD) 可以其本身的形式使用，或者以与其它聚合物——通常为成膜聚合物——的混合物的形式使用，用作水性涂料(如油漆或清漆混合物)中的基料组合物。

[0417] 本发明还提供一种水性组合物形式的涂料，该水性组合物包含至少一种如上定义的分散体 PD)，其包含一种高度支化的聚合物作为添加。高度支化的聚合物也可以以一种添加剂的形式加入涂料中。

[0418] 除聚合物分散体 PD) 以外，涂料的基料组合物还可包含至少一种其它成膜聚合物。其中包括，例如醇酸树脂。合适的醇酸树脂的实例有水溶性醇酸树脂，其优选具有 5000-40000 的重均分子量。另外，重均分子量大于 40000、特别地大于 100000 的醇酸树脂也是合适的。醇酸树脂是一种已被干性油、脂肪酸或类似物酯化的聚酯(U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005)。合适的水溶性醇酸树脂为具有足够高的酸值的醇酸树脂，酸值优选在 30-65mg KOH/g 的范围内。这些醇酸树脂如果合适可以呈部分或完全中和的形式。重均分子量优选地为 8000 至 35000，更优选地为 10000 至 35000。

[0419] 使用会增加涂料的 VOC 含量的这类其它成膜聚合物、特别是醇酸树脂是不优选的。因此，优选这样一种涂料，其包含至少一种分散体 PD) 和至少一种高度支化的聚合物，但不包含不同于该聚合物分散体中存在的乳液聚合物以外的成膜聚合物。

[0420] 本发明的基料组合物优选地用于水性涂料。这些涂料的形式为，例如未着色的体系(透明清漆)或者着色的体系。颜料的含量可通过颜料体积浓度(PVC)来描述。PVC 描述了颜料(V_p)与填充剂(V_f)的体积与总体积——由于涂层的基料(V_b)、颜料和填充剂的总体积组成——之间的比例，表示为百分比： $\text{PVC} = (V_p + V_f) \times 100 / (V_p + V_f + V_b)$ 。涂料可基于 PVC 被分为例如如下几种：

[0421]

高度填充的内用漆，防水，白色/无光	约 85
内用漆，耐擦，白色/无光	约 80
半光漆，silk-matt	约 35
半光漆，丝光	约 25
高光漆	约 15-25
外用砖石建筑漆，白色	约 45-55
清漆	0

[0422] 本发明还提供一种水性组合物形式的涂料，其包含：

[0423] - 至少一种如上定义的分散体 PD)，其包含高度支化的聚合物作为添加剂，

[0424] - 如果合适，至少一种无机填料和 / 或至少一种无机颜料，

[0425] - 如果合适，至少一种常见的助剂，以及

[0426] - 水。

[0427] 优选这样一种涂料，其包含：

- [0428] - 基于固体含量, 10 重量 %-60 重量 % 的至少一种如上定义的聚合物分散体 PD),
[0429] -10 重量 %-70 重量 % 的无机填料和 / 或无机颜料,
[0430] -0.1 重量 %-20 重量 % 的常规助剂, 以及
[0431] - 加至 100 重量 % 的水。

[0432] PD) 占上述涂料的含量基于固体计, 即乳液聚合物和高度支化的一种或多种聚合物, 不包括水。

[0433] 本发明的水性组合物形式的涂料优选地作为涂层使用。本发明的一个实施方案涉及透明清漆形式的涂料。本发明的另一个实施方案包括乳胶漆形式的涂料。本发明的着色涂料优选地为水性半光漆或高光漆形式。

[0434] 下文中阐明了一种常见乳胶漆形式的组合物。乳胶漆通常包含 30 重量 %-75 重量 %、优选 40 重量 %-65 重量 % 的非挥发性组分。它们是指制剂中的除水以外的所有成分, 至少例如基料、填料、颜料、低挥发性溶剂(沸点高于 220°C)、增塑剂、以及聚合助剂的总量。其量大致为:

- [0435] a) 3 重量 %-90 重量 %, 尤其是 10 重量 %-60 重量 % 的细分散的聚合物分散体 PD),
[0436] b) 0 重量 %-85 重量 %, 优选 5 重量 %-60 重量 %, 尤其是 10 重量 %-50 重量 % 的至少一种无机颜料,
[0437] c) 0 重量 %-85 重量 %, 尤其是 5 重量 %-60 重量 % 的无机填料, 以及
[0438] d) 0.1 重量 %-40 重量 %, 尤其是 0.5 重量 %-20 重量 % 的常规助剂。

[0439] 本发明的聚合物分散体更优选地适用于制备高光乳胶漆。这些漆的特征通常是颜料体积浓度 PVC 在 12%-30% 的范围内。但本发明的聚合物分散体还特别适合 PVC 在 30-65 范围内的砖石建筑漆或者 PVC 在 65-80 范围内的内用漆。颜料体积浓度 PVC 是指乘以 100 后的颜料与填料总体积与颜料、填料和基料聚合物的总体积的比值; 参见 Ullmann's **Enzyklopädie** der technischen Chemie, 第 4 版, 第 15 卷, 第 667 页。

[0440] 术语“颜料”广泛地用于本发明的文本中, 是指所有的颜料和填料, 其实例为有色颜料、白色颜料和无机填料。它们包括无机白色颜料, 如二氧化钛(优选金红石形式的二氧化钛)、硫酸钡、氧化锌、硫化锌、碱式碳酸铅、三氧化铋、锌钡白(硫化锌 + 硫酸钡); 或者有色颜料, 实例有氧化铁、炭黑、石墨、锌黄、锌绿、群青、锰黑、铋黑、锰紫、巴黎蓝或巴黎绿。除无机颜料外, 本发明的乳胶漆还可包含有机有色颜料, 实例有乌贼染料、藤黄、铁棕、甲苯胺红、对位红、汉撒黄、靛蓝、偶氮染料、蒽醌染料和蒽族染料, 以及二恶嗪、喹吖啶酮、酞菁、异吲哚啉酮, 以及金属络合物颜料。合适的还有具有夹气以增加光散射的合成白色颜料, 如 Rhopaque® 分散体。

[0441] 合适的填料有, 例如硅铝酸盐, 如长石; 硅酸盐, 如高岭土、滑石、云母、菱镁矿; 碱土金属碳酸盐, 如碳酸钙, 其形式如方解石或白垩、碳酸镁、白云石; 碱土金属硫酸盐, 如硫酸钙; 二氧化硅等。细分散的填料在涂料中当然是优选的。填料可作为单独的组分使用。但是, 在实践中, 填料混合物已被证明是特别合适的, 实例有碳酸钙 / 高岭土和碳酸钙 / 滑石。光泽涂料通常仅包括少量的极细分散的填料, 或者不包括填料。

[0442] 细分散的填料还可用于增加遮盖力和 / 或用于节省白色颜料的使用。为调节遮盖力、色调和颜色的深度, 优选使用有色颜料和填料的共混物。

[0443] 如上所述, 颜料的含量可通过颜料体积浓度(PVC)描述。例如, 本发明的光泽涂料

的 PVC 在 12%-35%、优选 15%-30% 的范围内。

[0444] 本发明的涂料(水性涂料)除聚合物分散体 PD) 以外还可包含至少一种高度支化的聚合物作为添加剂,并且如果合适还包含其它成膜聚合物和颜料以及其它助剂。

[0445] 除用于聚合中的乳化剂以外,常规的助剂包括湿润剂或分散剂,如聚磷酸钠、聚磷酸钾或聚磷酸铵;丙烯酸共聚物或马来酸酐共聚物的碱金属盐和铵盐;聚磷酸盐,如 1-羟乙基乙烷-1,1-二磷酸钠;以及萘磺酸的盐,尤其是其钠盐。

[0446] 其它合适的助剂有流动调节剂、消泡剂、杀生物剂和增稠剂。合适的增稠剂有,例如缔合增稠剂,如聚氨酯增稠剂。增稠剂的量优选地少于 1 重量%,更优选地少于 0.6 重量%,基于涂料的固体含量计。

[0447] 本发明的漆通过将组分在常规用于此目的的混合装置中共混从而以已知的方式制备。已发现,由颜料、水和——如果合适——助剂制备水性膏剂或分散体是合适的,之后才将聚合物基料——通常为聚合物水性分散体——与颜料膏剂或颜料分散体混合。

[0448] 通常,本发明的漆包含 30 重量%-75 重量%、优选 40 重量%-65 重量%的非挥发性组分。它们是指基于漆的固体含量计,除水以外的制剂的所有组分,至少为基料、颜料和助剂的总量。挥发性组分主要为水。

[0449] 合适的漆为高光漆。漆的光泽可通过 DIN 67530 确定。在这种情况下,涂料以 240 μm 的缝宽涂覆至一玻璃板上,并在室温下干燥 72 小时。试样被插入校准的反射计中,并在确定的入射角下确定返回的光被反射或散射的程度。所确定的反射计值是光泽度的一个量度(该值越高,光泽度越高)。

[0450] 高光漆的光泽度在 20° 下优选地大于 60,且在 60° 大于 80。反射计值在 23°C 下测定,并以随入射角变化的无量纲的参数报告,例如在 20° 下为 40。

[0451] 本发明的漆可以以常规的方式被涂覆至基材上,例如涂布、喷雾、浸渍、辊涂、刮涂等。

[0452] 优选地,其作为建筑漆使用,即用于涂覆建筑物或建筑物部件。所述的基材可为矿物质基材,如底灰(render)、石膏、石膏板、砖石建筑或混凝土、木材、木基材料、金属或纸(如墙纸)、或者塑料(如 PVC)。

[0453] 优选地,漆被用于建筑物的内部,如内墙、内门、镶板、扶手、家具等。

[0454] 本发明的漆的特点在于易于操作,具有良好的加工特性以及高遮盖力。其污染物含量低。它们具有良好的性能特性,如高防水性、良好的湿附着力(尤其也针对醇酸树脂漆)、高的抗粘连性、良好的再涂性,以及涂覆时的良好流动性。所使用的设备可容易地用水清洁。

[0455] 本发明参照以下非限制性的实施例更详细地描述。

实施例：

[0456] I. 高度支化的聚合物的合成

[0457] HBP 1:超支化聚碳酸酯

[0458] 一个 4L 的烧瓶安装有搅拌器、气体入口管、内部温度计以及回流冷凝器,向其中加入 1417.6g 碳酸二乙酯、2400.0g 由丙氧基化三羟甲基丙烷以平均含有 1.5 个环氧丙烷单元获得的三元醇,以及 0.4g 碳酸钾,将该初始进料在大气压下,伴随温和的氮气通入加热

至约 130℃。在缩聚的过程中,由于作为缩合产物的乙醇的生成,反应混合物的温度在 4h 的过程中降低至 105℃。当沸点温度恒定时,回流冷凝器被蒸馏装置替换,该蒸馏装置由 20cm 的装填柱、一个下行冷凝器和一个接收容器组成,乙醇被连续蒸出。当已除去 770g 馏出物时,将反应混合物冷却至 100℃,并通过加入 0.5g 浓度为 85% 的磷酸将碳酸钾中和。将混合物在 100℃ 下再搅拌 1h。然后用氮气在 140℃ 下气提约 0.5h,在此期间挥发性组分的剩余物被除去。之后,冷却并分析产物。羟值为 421mg KOH/g;由 GPC (洗脱剂 =DMAC,标定 =PMMA) 确定的分子量为 $M_n=980\text{g/mol}$ 和 $M_w=1450\text{g/mol}$ 。

[0459] HBP 2:超支化聚碳酸酯

[0460] 一个 4L 的烧瓶安装有搅拌器、气体入口管、内部温度计以及回流冷凝器,向其中加入 591g 碳酸二乙酯、3350g 由乙氧基化三羟甲基丙烷以平均含有 12 个环氧乙烷单元获得的三元醇,以及 0.5g 氢氧化钾,将该初始进料在大气压下,伴随温和的氮气通入加热至约 140℃。在缩聚的过程中,由于作为缩合产物的乙醇的生成,反应混合物的温度在 4h 的过程中降低至 110℃。当沸点温度恒定时,回流冷凝器被蒸馏装置替换,该蒸馏装置由 20cm 的装填柱、一个下行冷凝器和一个接收容器组成,乙醇被连续蒸出。当已除去 405g 馏出物时,将反应混合物冷却至 100℃,并通过加入 0.5g 浓度为 85% 的磷酸将氢氧化钾中和。将混合物在 100℃ 下再搅拌 1h。然后用氮气在 140℃ 下气提约 0.5h,在此期间挥发性组分的剩余物被除去。之后,冷却并分析产物。羟值为 151mg KOH/g;由 GPC (洗脱剂 =DMAC,标定 =PMMA) 确定的分子量为 $M_n=2750\text{g/mol}$ 和 $M_w=5700\text{g/mol}$ 。

[0461] HBP 3:超支化聚碳酸酯

[0462] 一个 4L 的烧瓶安装有搅拌器、气体入口管、内部温度计以及回流冷凝器,向其中加入 1182g 碳酸二乙酯、2750g 由乙氧基化三羟甲基丙烷以平均含有 3 个环氧乙烷单元获得的三元醇,以及 0.4g 碳酸钾,将该初始进料在大气压下,伴随温和的氮气通入加热至约 140℃。在缩聚的过程中,由于作为缩合产物的乙醇的生成,反应混合物的温度在 4h 的过程中降低至 110℃。当沸点温度恒定时,回流冷凝器被蒸馏装置替换,该蒸馏装置由 20cm 的装填柱、一个下行冷凝器和一个接收容器组成,乙醇被连续蒸出。当已除去 828g 馏出物时,将反应混合物冷却至 100℃,并通过加入 0.5g 浓度为 85% 的磷酸将碳酸钾中和。将混合物在 100℃ 下再搅拌 1h。然后用氮气在 140℃ 下气提约 0.5h,在此期间挥发性组分的剩余物被除去。之后,冷却并分析产物。羟值为 274mg KOH/g;由 GPC (洗脱剂 =DMAC,标定 =PMMA) 确定的分子量为 $M_n=2170\text{g/mol}$ 和 $M_w=5400\text{g/mol}$ 。

[0463] II. 聚合物分散体的制备

[0464] 实施例 1:分散体 1 的制备

[0465] 向一个安装有计量装置和温度调节装置的聚合反应容器中加入以下物质:

[0466] 初始进料:

[0467] 528.0g 水

[0468] 46.7g 固体含量为 33% 且平均粒径为 30nm 的聚苯乙烯种子分散体

[0469] 3.67g 浓度为 15% 的月桂基硫酸钠的水溶液

[0470] 之后,该初始进料在搅拌下被加热至 85℃。随后,保持在该温度下,将 5 重量 % 的物料 2 加入,并将混合物搅拌 5 分钟。之后将物料 1 在 180 分钟内计量加入,同时剩余的物料 2 在 195 分钟内加入。

[0471] 物料 1 :

[0472] 543.2g 水

[0473] 125.4g 浓度 15% 的月桂基硫酸钠的水溶液

[0474] 458.0g 丙烯酸正丁酯

[0475] 399.6g 甲基丙烯酸甲酯

[0476] 165.1g 苯乙烯

[0477] 22.78g 甲基丙烯酸

[0478] 21.45g 甲基丙烯酸脲酯(N-(2- 甲基丙烯酰氧基乙基) 咪唑啉 -2- 酮)

[0479] 33.0g Bisomer MPEG 350MA (获自 Laporte Performance Chemicals UK 的甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯)

[0480] 物料 2 :

[0481] 83.6g 水

[0482] 4.4g 过二硫酸钠

[0483] 物料 1 的加入结束后,添加 22g 水 ;物料 2 的加入结束后,使聚合继续进行 30 分钟,并用 7.47g 氨水(浓度为 25% 的水溶液)使批料中和。之后将 13.2g 过氧化氢(浓度为 5% 的水溶液)加入,将 0.557g 抗坏血酸溶于 4.96g 水的溶液在 60 分钟内计量加入。之后,使分散体冷却并通过 125 μ m 的过滤器过滤。由此生成 2.48kg 46% 的分散体。

[0484] 将超支化聚合物 HBP 1 和 HBP 2 以纯物质形式混入分散体 1 中,其量如表 3 和 4 所示。

[0485] 实施例 2 :分散体 2 的制备

[0486] 向一个安装有计量装置和温度调节装置的聚合反应容器中加入以下物质 :

[0487] 584.0g 水

[0488] 56.9g 固体含量为 33% 且平均粒径为 30nm 的聚苯乙烯种子分散体

[0489] 4.47g 浓度为 15% 的月桂基硫酸钠的水溶液

[0490] 之后,该初始进料在搅拌下被加热至 85°C。随后,保持在该温度下,将 5 重量 % 的物料 2 加入,并将混合物搅拌 5 分钟。之后将物料 1 在 180 分钟内计量加入,同时剩余的物料 2 在 195 分钟内加入。

[0491] 物料 1 :

[0492] 595.6g 水

[0493] 153.0g 浓度 15% 的月桂基硫酸钠的水溶液

[0494] 576.3g 丙烯酸正丁酯

[0495] 529.6g 甲基丙烯酸甲酯

[0496] 207.6g 苯乙烯

[0497] 28.59g 甲基丙烯酸

[0498] 物料 2 :

[0499] 16.1g 浓度为 5% 的过二硫酸钠的水溶液

[0500] 物料 1 的加入结束后,添加 27g 水 ;物料 2 的加入结束后,使聚合继续进行 30 分钟,并用 9.13g 氨水(浓度为 25% 的水溶液)使批料中和。之后将 16.11g 过氧化氢(浓度为 5% 的水溶液)加入,将 6.71g 浓度为 10% 的抗坏血酸水溶液在 60 分钟内计量加入。之后,

使分散体冷却并通过 125 μm 的过滤器过滤。由此生成 2.85kg 48% 的分散体。

[0501] 将超支化聚合物 HBP 3 以纯物质形式混入分散体 2 中,其量如表 5 所示。

[0502] III. 性能实施例

[0503] 1. 水性漆的制备

[0504] 将各组分(制造商见表 1)在使用带齿的圆盘搅拌器的搅拌下以表 2 中所示的量(重量份)和顺序计量加入。加入二氧化钛颜料后,将速率增加至 2000rpm,并使批料分散直至颜料膏平滑,即不含块。然后,如果需要,将其冷却至室温,在降低的速率下加入剩余组分。表 2 所示的用于水性涂料的配方中基料不含有高度支化的或超支化的聚合物。对于本发明的含有超支化聚合物的涂料,相应的基料的重量含量升高,由此相应减少水含量进行补偿。

[0505] 表 1

[0506]

[0507]

作用	名称	制造商
分散剂	Disperbyk® 190 (具有颜料活性基团的高分子量嵌段共聚物)	Byk-Chemie GmbH, Wesel
消泡剂	Byk® 020 (聚硅氧烷)	Byk-Chemie GmbH, Wesel
	Tego Airex® 902W (含二氧化硅的聚(醚硅氧烷)共聚物)	Tego Chemie, Essen
二氧化钛颜料	Kronos® 2190	Kronos Titan GmbH, Leverkusen
增稠剂	DSX 2000 和 DSX 1514 (基于聚氨酯的缔合增稠剂)	Cognis Deutschland GmbH & Co. KG, Düsseldorf

[0508] 表 2 :水性涂料的配方

[0509]

组分	名称	量 [g]
水		10.72
消泡剂	Byk® 020	0.96
分散剂	Disperbyk® 190	4.7
增稠剂	DSX 2000/1514 (1:0.3)	2.46
二氧化钛颜料	Kronos® 2190	47.16
膏剂 (Paste)		66
水		7.7
溶剂	丙二醇	4.36
消泡剂	Tego Airex® 902W	0.04
基料		121.9
总计		200.0

[0510] 2. 水性漆(涂料)的测试

[0511] 涂料的光泽度根据 DIN EN ISO 2813 确定:将涂料以缝宽为 240 μm 涂覆至玻璃板上,并在室温下干燥 72 小时。将试样插入经校准的浊度-光泽度反射计 (Byk-Gardner, Geretsried),读取反射计在入射角 20° 和 60° 的值,以及浊度。所确定的反射计的值是光泽度的一个量度(该值越高,光泽度越高)。

[0512] 表 3:向丙烯酸酯分散体 1 中添加超支化聚合物 HBP1:

[0513]

	与不同量的 HBP 1 混合的丙烯酸酯分散体 1			
含量*	0%	1%	2.5%	5%
光泽度(60°)	77.5	78.8	84	89.4
光泽度(20°)	52.2	60.7	66.9	78.2
浊度	187	129	105	25.5

[0514] * 基于分散体固体的重量百分比

[0515] 表 4:向丙烯酸酯分散体 1 中添加超支化聚合物 HBP2

[0516]

	与不同量的 HBP 2 混合的丙烯酸酯分散体 1			
含量*	0%	1%	2.5%	5%
光泽度(60°)	77.5	80.5	84.4	85.1
光泽度(20°)	52.2	59.7	66.3	71.9
浊度	187	126	99.3	34.2

[0517] * 基于分散体固体的重量百分比

[0518] 随着超支化聚合物的含量增加,光泽度增加,浊度降低。

[0519] 表 5 :向丙烯酸酯分散体 2 中添加超支化聚合物 HBP3

[0520]

	与 HBP 3 混合的丙烯酸酯分散体 2	
基于分散体固体计, 以重量%计的含量*	0%	5%
光泽度(20°)	41	67
光泽度(60°)	79	88
浊度	113	70