



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103930459 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201280055297. 0

(22) 申请日 2012. 10. 30

(30) 优先权数据

1103521 2011. 11. 18 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2012/052503 2012. 10. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/072592 FR 2013. 05. 23

(73) 专利权人 可泰克斯公司

地址 法国热奈

(72) 发明人 让-马克·苏奥 丹尼斯·胡尔曼

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

代理人 王春伟 刘继富

(51) Int. Cl.

C08G 18/28(2006. 01)

C08G 18/48(2006. 01)

C09D 7/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4155892 A, 1979. 05. 22, 说明书第 1 栏第 33-40 行, 第 8 栏第 1-69 行, 第 9 栏第 45-61 行, 第 12 栏第 23-40 行, 第 14 栏第 32-69 行, 实施例.

US 6111146 A, 2000. 08. 29, 说明书第 1 栏第 33-40 行, 第 3 栏第 57-65 行, 第 5 栏第 22-52 行, 实施例.

审查员 李蔚慰

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

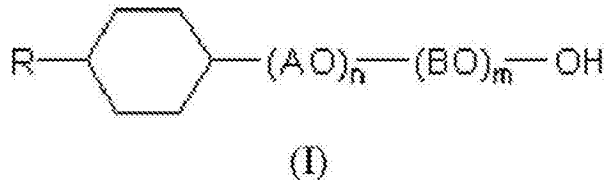
含有烷基环己醇烷氧基化物的非离子缩合增稠剂、其用途以及含有该增稠剂的制剂

(57) 摘要

本发明涉及新的属于 HEUR(疏水改性的乙氧基氨基甲酸酯)类的新型缩合型增稠剂。所述产品包含基于烷氧基化的环己醇烷基类的初始缩合型单体。其增稠性能等于或大于含有接枝烷基酚的现有技术的 HEUR 类缩合型增稠剂的增稠性能。因此,提供了一种符合当前市场需求的不含烷基酚的有效替代产品。

1. 一种水性组合物,其包含以下组分,所述组分中的每一种均表示为重量%,其中这些%之和等于100%:

- 25%至75%的水,
- 5%至30%的至少一种表面活性剂,
- 5%至45%的至少一种水溶性聚氨酯,所述水溶性聚氨酯由以下单体缩合得到:
 - a) 至少一种聚亚烷基二醇,
 - b) 至少一种多异氰酸酯,和
 - c) 至少一种式(I)的单体:



其中:

- m和n为小于150的整数,其至少一个为非零,
- A和B表示彼此不同且具有2至4个碳原子的烷基基团,
- R表示包含8至20个碳原子的直链或带支链的烷基基团,和
- 0至5%的至少一种添加剂,所述添加剂选自杀生物剂、溶剂、消泡剂、pH调节剂、聚结剂或其共混物。

2. 根据权利要求1所述的水性组合物,其中AO基团表示亚乙基氧,BO基团表示亚丙基氧。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的水性组合物,其中R表示具有9至12个碳原子的直链烷基基团。

4. 根据权利要求1或2所述的水性组合物,其中所述聚亚烷基二醇为聚乙二醇。

5. 根据权利要求1或2所述的水性组合物,其特征在于,所述聚亚烷基二醇是分子量为2000克/摩尔至20000克/摩尔的聚乙二醇。

6. 根据权利要求1或2所述的水性组合物,其特征在于,所述聚亚烷基二醇是分子量为8000克/摩尔至15000克/摩尔的聚乙二醇。

7. 根据权利要求1或2所述的水性组合物,其特征在于,所述多异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯及其二聚体和三聚体、1,4-丁烷二异氰酸酯、1,6-己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯基二环己基甲烷、1-甲基-2,4-二异氰酸酯基环己烷及其与1-甲基-2,6-二异氰酸酯基环己烷的共混物、六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲和其二聚体和三聚体以及其共混物。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的水性组合物作为水性制剂中的增稠剂的用途。

9. 根据权利要求8所述的用途,其中所述水性制剂选自水基涂料、生漆、清漆、纸张涂布着色剂、化妆品制剂或洗涤剂制剂。

10. 一种水性制剂,其包含根据权利要求1至7中任一项所述的水性组合物,其中所述水性制剂选自水基涂料、生漆、清漆、纸张涂布着色剂、化妆品制剂和洗涤剂制剂。

含有烷基环己醇烷氧基化物的非离子缔合增稠剂、其用途以及含有该增稠剂的制剂

[0001] 本发明涉及属于HEUR(疏水改性的乙氧基氨基甲酸酯)类的新型缔合型增稠剂。这些产品包含基于烷基环己醇烷氧基化物的初始缔合型单体。其增稠能力等于或大于由含有接枝烷基酚的现有技术的HEUR类缔合型增稠剂产生的增稠能力。因此,可获得一种符合当前市场需求的不含烷基酚的有效替代产品。

[0002] 含有矿物填料的水基涂料制剂由水相;被称为粘结剂的在液相的乳液中的一种或更多种聚合物;填料和/或颜料;分散剂;和包括表面活性剂、聚结剂、杀生物剂、消泡剂的添加剂,以及最后至少一种增稠剂构成。

[0003] 增稠剂使得其被引入的水溶性制剂、尤其是水溶性涂料在其制造阶段、和运输或储存期间或其施用时的流变性能得到控制。在这些阶段中的每一个中的实际约束的多样性与不同流变性能的多样性有关。

[0004] 然而,可以将本领域技术人员的需要概括为出于以下两者的原因而获得水基制剂的增稠效果:随时间推移的稳定性;和可能将涂料施用到垂直表面,在使用期间没有飞溅等。为此,有助于流变性能的这种调节的添加剂已经被指定为术语“增稠剂”。

[0005] 在这些产品中,著名的是被称为“缔合型”增稠剂的增稠剂,其为具有不溶性疏水基团的水溶性聚合物。这样的大分子具有缔合的特征:当被引入到水中时,疏水基团倾向于以胶束状聚集体的形式进行组装。这些聚集体通过聚合物的亲水部分连接在一起:然后形成三维网络,其使介质的粘度增加。

[0006] 缔合型增稠剂的工作机理和特性目前是众所周知的,并且例如在文件“Rheology modifiers for water-borne paints”(Surface Coatings Australia,1985,第6-10页)和“Rheological modifiers for water-based paints:the most flexible tools for your formulations”(Eurocoat97,UATCM,第1卷,第423-442页)中进行描述。

[0007] 在这些缔合型增稠剂中,著名的是HEUR(疏水改性的乙氧基氨基甲酸酯)型的缔合型增稠剂类。它们是指由聚亚烷基二醇型化合物、多异氰酸酯和包含疏水性端基的烷基、芳基或芳烷基型的所谓“缔合型”单体或缩合物之间的合成得到的共聚物。

[0008] 这些结构对于开发具有中等至低剪切梯度的高粘度是众所周知的(J.of Applied Polymer Science,第58卷,第209-230页,1995;Polymeric Mat.Sci.and Engineering,第59卷,第1033页,1988;Polymeric Mat.Sci.and Engineering,第61卷,第533页,1989;Polymeric Paint Colour Journal,第176卷,4169号,第459页,1986年6月),所述中等至低剪切梯度分别对应Stormer™(KU)和Brookfield™(mPa·s)粘度测量。

[0009] 同时,文件EP1 566 393描述了一种HEUR型增稠剂,其基本特性之一为存在正丁基-1-辛醇,同时其疏水基团基于具有8至18个碳原子的脂肪醇。

[0010] 文件EP1 013 264描述了一种用于化妆品制剂的聚氨酯增稠剂,其具有缔合型单体,所述缔合型单体由可以是直链或带支链的、但优选为直链的并且具有12至24个碳原子的疏水基团官能化。

[0011] 文件W094/06840提出了一种以一定密度的疏水基团为特征的HEUR型的缔合型增

稠剂,其中所述基团为具有8到22个碳原子的直链烷基链。

[0012] 文件EP1584331提出了一种用于缔合型单体的具有6至34个碳原子的疏水端基,其目的是特定地增加Brookfield™粘度。

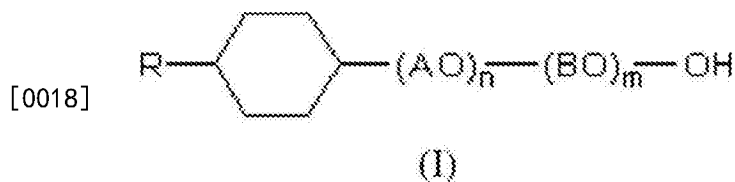
[0013] 文件EP0 639 595提出了具有4至36个碳原子的直链疏水基团。

[0014] 文件W002/102868还提到用于缔合型单体的直链结构。

[0015] 与由上述变化方案提供的特定流变特性无关,具有最显著增稠能力的HEUR仍然保留具有接枝到其缔合型单体上的烷基酚的分子。该技术的代表产品之一是由DOW™公司开发的Acrysol™ SCT-275。而目前普遍怀疑烷基酚致癌和对生殖有害;尽管在涂料工业中仍被容许,但是它们已经在立法机构、尤其是欧洲立法机构的排除边缘。

[0016] 因此,实际需要开发一种不含烷基酚但具有相当或甚至改善的增稠能力的HEUR型缔合型增稠剂。

[0017] 沿着这些路线继续其研究,本申请人完全出乎意料地发现使用特定结构代替缔合型单体导致了这种结果。该技术进步基于使用结构符合下式(I)的化合物作为缔合型单体:



[0019] 其中

[0020] -m和n为小于150的整数,其至少一个为非零,

[0021] -A和B表示彼此不同且具有2至4个碳原子的烷基基团,其中AO基团优选表示亚乙基氧,BO基团优选表示亚丙基氧,

[0022] -R表示包含8至20个碳原子的直链或带支链的烷基基团,优选具有9至12个碳原子的直链烷基基团。

[0023] 这类化合物已经确定为表面活性剂,并通过烷基酚的烷氧基化和所获得产物的氢化来获得。尤其可以参考描述其合成的文献US6 111 146。得到的化合物由表述“烷基环己醇烷氧化物”表示。值得补充的是最终结构不是烷基酚的结构,并且得到的产物不属于此类。

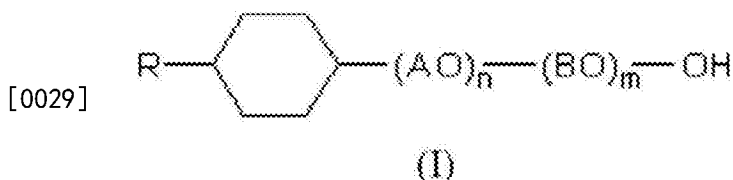
[0024] 由式(I)的这种单体、至少一种聚亚烷基二醇和至少一种多异氰酸酯的聚合得到的缔合型增稠剂不含烷基酚;它们以一种出人意料且特别有利的方式使得水基涂料能够被增稠到至少等于含有烷基酚的现有技术的HEUR提供的粘度的粘度水平。甚至证明了本发明可以获得与由关于烷基酚的现有技术产品提供的流变特性类似的流变特性。因此,已经成功开发了一种至少等效的并且克服了与使用烷基酚有关的问题的产品。

[0025] 因此,本发明第一目的为由以下单体缩合得到的水溶性聚氨酯:

[0026] a)至少一种聚亚烷基二醇,和

[0027] b)至少一种多异氰酸酯,和

[0028] c)至少一种式(I)的单体:



[0030] 其中

[0031] -m和n为小于150的整数,其至少一个为非零的,

[0032] -A和B表示彼此不同且具有2至4个碳原子的烷基基团,其中AO基团优选表示亚乙基氧,BO基团优选表示亚丙基氧,

[0033] -R表示包含8至20个碳原子的直链或带支链的烷基基团,优选具有9至12个碳原子的直链烷基基团。

[0034] “聚亚烷基二醇”应理解为表示衍生自烯烃氧化物的亚烷基二醇的聚合物。例如,根据本发明的聚亚烷基二醇为聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇或含有一定比例的亚乙基氧基团和/或一定比例的亚丙基氧基团和/或一定比例的亚丁基氧基团的聚亚烷基二醇。例如,根据本发明的聚亚烷基二醇可以包括占主要比例的亚乙基氧基团以及占次要比例的亚丙基氧基团。亚烷基二醇聚合物的具体实例包括:平均分子量为1000、4000、6000、10000和20000克/摩尔的聚亚烷基二醇(在聚乙二醇的情况下被称为PEG-1000、PEG-4000、PEG-6000、PEG10000和PEG20000);具有20重量%至80重量%的亚乙基氧百分数和20重量%至80重量%的亚丙基氧百分数的聚亚乙基-聚亚丙基二醇。

[0035] “多异氰酸酯”应理解为表示包括至少两个异氰酸酯基官能团-N=C=O的化合物。

[0036] 本申请人指出,属于HEUR型增稠剂族系的这些聚氨酯的制备对本领域技术人员是已知的,本领域技术人员可以参考如上文本发明的技术背景所引用文件的教导。

[0037] 根据本发明的一个实施方案,这些聚氨酯由以下单体缩合得到,单体的每一种均表示为重量%,其中这些%之和为100%:

[0038] a)90%至99.5%的至少一种聚亚烷基二醇,

[0039] b)0.5%至10%的至少一种多异氰酸酯和

[0040] c)90%至99.5%的至少一种式(I)的单体。

[0041] 根据本发明的一个实施方案,构成聚氨酯的聚亚烷基二醇是聚乙二醇。

[0042] 根据本发明的另一实施方案,这是一种分子量为2000克/摩尔至20000克/摩尔、例如8000克/摩尔至15000克/摩尔、或例如8000克/摩尔至12000克/摩尔的聚乙二醇。

[0043] 根据一个实施方案,根据本发明构成聚氨酯的多异氰酸酯选自:甲苯二异氰酸酯及其二聚体和三聚体、1,4-丁烷二异氰酸酯、1,6-己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-环己烷二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯基二环己基甲烷、1-甲基-2,4-二异氰酸酯基环己烷及其与1-甲基-2,6-二异氰酸酯基环己烷的混合物、六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲及其二聚体和三聚体以及其混合物。

[0044] 本发明的第二目的为水性组合物,所述水性组合物包含水、至少一种根据本发明的聚氨酯与至少一种表面活性剂以及可能的至少一种添加剂,所述添加剂选自杀生物剂、溶剂、消泡剂、pH调节剂、聚结剂或其共混物。

[0045] “杀生物剂”应理解为表示如下化学物质:所述化学物质旨在通过化学或生物作用消灭、驱除有害生物或使有害生物无害,以防止它们的作用,或者以任意其它方式对抗它

们。

[0046] “非离子表面活性剂”或“非离子表面活性试剂”应理解为表示包括至少亲水部分和至少疏水部分的非离子分子。

[0047] “消泡剂”应理解为表示旨在破坏均相或多相液体介质内(或在其表面处)的气泡、或防止它们形成的物质或制剂。

[0048] “pH调节剂”或“pH调节试剂”应理解为表示使得能够将pH值调节到期望值的化合物。例如,pH值调节剂可以提高pH值;碱例如氢氧化钠就是这种情况。或者,pH值调节剂可以降低pH值;酸就是这种情况。

[0049] “聚结剂”应理解为表示涂料中所使用的、使得能够将涂料的最低成膜温度(MFFT)降低到适合于期望的施用条件的温度(例如对于室外施用而言5°C的TMFF)的试剂。作为根据本发明的聚结剂的实例,可以提及丙二醇、丁二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯或2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯。

[0050] 根据本发明的一个实施方案,本发明的水性组合物包含以下组分,其组分中的每一种均表示为重量%,其中这些%之和等于100%:

[0051] 1)5%至45%的至少一种根据本发明的聚氨酯,

[0052] 2)5%至30%的至少一种表面活性剂,

[0053] 3)25%至75%的水,

[0054] 4)0至5%的至少一种添加剂,所述至少一种添加剂选自杀生物剂、溶剂、消泡剂、pH调节剂、聚结剂和其共混物。

[0055] 本发明的另一目的在于所述聚氨酯和所述组合物在水性制剂中作为增稠剂的用途,其中所述制剂例如选自水基涂料、生漆、清漆、纸张涂布着色剂、化妆品制剂和洗涤剂制剂。

[0056] 本发明的另一目的在于包含根据本发明的增稠剂或聚氨酯和组合物的水性制剂,其中所述制剂例如选自水基涂料、生漆、清漆、纸张涂布着色剂、化妆品制剂和洗涤剂制剂。

[0057] 本发明的最后一个目的在于一种用于制备根据本发明的聚氨酯的方法,所述方法包括其不同单体的缩合。

[0058] 以下实施例使得能够更好地理解本发明,但不限制其范围。

实施例

[0059] 实施例1

[0060] 本实施例举例说明一种水基涂料的制造,其中使用了包含具有15个碳原子的烷基酚的现有技术增稠剂和根据本发明的增稠剂,根据本发明的增稠剂的R基团为具有9个碳原子的直链烷基链:在这种情况下,相应的疏水基团因而含有15个碳原子。

[0061] 测试1

[0062] 该测试举例说明现有技术。该测试对应于使用具有以干重计17.5%的含有接枝烷基酚的聚合物的水性组合物,所述水性组合物为由Dow™公司销售的Acrysol™ SCT-275。

[0063] 测试2

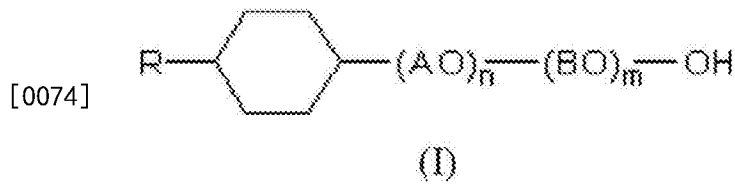
[0064] 该测试举例说明现有技术。该测试对应于使用含有以干重计17.5%的聚合物的水性组合物,所述聚合物由以下单体构成,其单体的每一个均表示为重量%:

- [0065] a)75重量%的分子量等于10000克/摩尔的聚乙二醇，
 [0066] b)5%的异佛尔酮二异氰酸酯，
 [0067] c)15重量%的式HO-(OE)_n-R的单体，
 [0068] 其中OE为亚乙基氧，n等于25，R为具有15个碳原子的烷基酚基团。

[0069] 测试3

[0070] 该测试举例说明本发明。该测试对应于使用含有以干重计17.5%的聚合物的含水组合物，所述聚合物由以下单体构成，其单体的每一个均表示为重量%：

- [0071] a)75重量%的分子量等于10000克/摩尔的聚乙二醇，
 [0072] b)5%的异佛尔酮二异氰酸酯，
 [0073] c)15重量%的下式的单体：



- [0075] 其中m=0，n=25，R表示具有9个碳原子的直链烷基基团。
 [0076] 在测试1至3的每一个中，将70.6克Mowilith™ LDM 1871、193.8克二次去离子水和32克待测试的组合物加入到烧杯中。
 [0077] 通过使用氨水(28%)将pH调节到8.6至8.9的值。
 [0078] 25℃下，测量涂料在10和100转每分钟下的Brookfield™粘度(μBk₁₀和μBk₁₀₀)和Stormer™粘度(μS)。
 [0079] 结果在表1中示出。
 [0080]

测试编号	1	2	3
现有技术	现有技术	现有技术	本发明
μBk ₁₀	13600	12200	13800
μBk ₁₀₀	8700	6800	8850
μS	135	122	139

[0081] 表1