

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Juni 2006 (08.06.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/058643 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09D 7/00 (2006.01) C08G 18/66 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG
[DE/DE]; Rheinpromenade 1, 40789 Monheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/012520

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. November 2005 (23.11.2005)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HÖFER, Rainer
[DE/DE]; Klever Str. 31, 40477 Düsseldorf (DE).
SCHULTE, Heinz-Günther [DE/DE]; Am Hoverkamp
64, 41564 Kaarst (DE). SCHIEFERSTEIN, Ludwig
[DE/DE]; Damaschkestr. 8A, 40882 Ratingen (DE). RI-
ETZ, Ralf-Roman [DE/CN]; Shengtaosha Garden #466,
2199 Gudai Road, Xinzhuang Town, Minhang District,
Shanghai 201100 (CN).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 058 118.5
2. Dezember 2004 (02.12.2004) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: THICKENER CONCENTRATE

(54) Bezeichnung: VERDICKERKONZENTRAT

(57) Abstract: The invention relates to thickener concentrates which are free of solvents and surfactants and can be dispersed in water, said thickener concentrates consisting of (a) between 1 and 98 wt. % of a HEUR type polyurethane associative thickener, (b) between 1 and 98 wt. % of an associative thickener of a polyether type, and (c) between 1 and 98 wt. % of water, the weight percentages of the individual constituents relating to the composition of the entire concentrate and the sum of the constituents (a), (b) and (c) amounting to 100 %, with the proviso that the constituent (b) is selected from the compounds of formula (I), R^1 -ABCD (I), wherein R^1 is selected from trivalent or quadrivalent radicals of the group of linear or branched aliphatic groups comprising between 3 and 50 C atoms, cycloalkyl groups comprising between 4 and 20 C atoms, olefinically unsaturated linear or branched aliphatic groups comprising between 3 and 40 C atoms, cycloalkenyl groups comprising between 5 and 20 C atoms and aromatic groups, said aromatic groups being optionally substitutable by between 1 and 4 linear and/or branched aliphatic groups, and the entire number of C atoms of the optionally substituted aromatic groups amounting to between 6 and 21, with the proviso that, within the radical R^1 , up to four methylene groups ($-\text{CH}_2-$), that cannot however be directly adjacent, can be respectively replaced by an oxygen atom ($-\text{O}-$); A represents a group $-(\text{O}-\text{X}_i-\text{R}^2)_n$; B represents a group $-(\text{O}-\text{X}_j-\text{R}^3)_m$; C represents a group $-(\text{O}-\text{X}_k-\text{R}^4)_0$; and D represents a group $-(\text{O}-\text{X}_l-\text{R}^5)_p$, X representing an ethyleneoxy group, a 1,2 propyleneoxy group or a 1,2 butyleneoxy group, the indices i, j, k and l independently representing 0 or a number between 50 and 200, with the proviso that at least two of the indices i, j, k and l are different from 0, the indices n, m, o and p independently representing respectively 0 or 1, with the proviso that at least three of the indices n, m, o and p have the value 1, and also that, if n, m, o or p have the value 0, the corresponding valency of the radical R^1 is saturated with hydrogen, and the radicals R^2 to R^5 independently represent alkyl, aryl or alkaryl groups comprising respectively between 1 and 50 C atoms.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen werden Lösungsmittel- und Tensid-freie, in Wasser dispergierbare Verdickerkonzentrate bestehend aus (a) 1 bis 98 Gew.-% eines Polyurethan-Assoziativverdickers vom Typ HEUR, (b) 1 bis 98 Gew.-% eines Assoziativverdickers vom Polyethertyp und (c) 1 bis 98 Gew.-% Wasser, wobei sich die Gew.-%-Angaben der einzelnen Komponenten auf die Zusammensetzung des gesamten Konzentrates bezieht und die Summe der Komponenten (a), (b) und (c) 100% ergibt, mit der Maßgabe, daß die Komponente (b) ausgewählt wird aus den Verbindungen der Formel (I), R^1 -ABCD (I), worin R^1 ausgewählt wird aus 3- oder 4-wertigen Resten der Gruppe linearer oder verzweigter aliphatischer Gruppen mit 3 bis 50 C-Atomen, Cycloalkylgruppen mit 4 bis 20 C-Atomen, olefinisch ungesättigten linearen oder verzweigte aliphatischen Gruppen mit 3 bis 40 C-Atomen, Cycloalkenylgruppen mit 5 bis 20 C-Atomen und aromatischen Gruppen, wobei diese aromatischen Gruppen gegebenenfalls mit 1 bis 4 linearen und/oder verzweigten aliphatischen Gruppen substituiert sein könne und wobei die Gesamtzahl der C-Atome der gegebenenfalls substituierten aromatischen Gruppen 6 bis 21 beträgt, mit der Maßgabe, daß innerhalb des Restes R^1 bis zu vier Methylengruppen ($-\text{CH}_2-$), die jedoch nicht unmittelbar benachbart sein dürfen, jeweils durch ein Sauerstoffatom ($-\text{O}-$) ersetzt sein können, A eine Gruppe $-(\text{O}-\text{X}_i-\text{R}^2)_n$, B eine Gruppe $-(\text{O}-\text{X}_j-\text{R}^3)_m$, C eine Gruppe $-(\text{O}-\text{X}_k-\text{R}^4)_0$ und D eine Gruppe $-(\text{O}-\text{X}_l-\text{R}^5)_p$, X eine Ethylenoxy-, 1,2-Propylenoxy- oder 1,2 Butylenoxygruppe, die Indices i, j, k und l unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl im Bereich von 50 bis 200, mit der Maßgabe, daß wenigstens zwei der Indices i, j, k und l von 0 verschieden sind, die Indices n, m, o und p unabhängig voneinander jeweils 0 oder 1 bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens drei der Indices n, m, o und p den Wert 1 haben und der weiteren Maßgabe, daß für den Fall, daß n, m, o oder p den Wert 0 hat, die entsprechende Valenz des Restes R^1 mit Wasserstoff abgesättigt ist, und die Reste R^2 bis R^5

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/058643 A2



(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

„Verdickerkonzentrat“

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Lösungsmittel-freie, in Wasser dispergierbare Verdickerkonzentrate spezieller Zusammensetzung.

Stand der Technik

Wie dem Fachmann bekannt kommen organische Verdickungsmittel auf dem Gebiet der Beschichtungsmittel, insbesondere der Farb- und Lacksysteme, einerseits auf Lösungsmittelbasis, andererseits auch auf Wasserbasis zur Anwendung. Hierdurch werden die Viskosität, Fließverhalten, Ablaufwiderstand und Verarbeitungviskosität bei geringer und hoher Schergeschwindigkeit geregelt. Bei richtiger Wahl des Verdickungsmittels kann man dem Lacksystem auch einen bestimmten Fließpunkt oder ein zeitabhängiges Fließverhalten verleihen.

In Lacken auf Wasserbasis können die Verdickungsmittel nach der Art und Weise, wie sie den Anstrichstoff verdicken, unterschieden werden. Es gibt Produkte, die nur die Wasserphase verdicken, und Systemverdickungsmittel, die dem Lack durch Wechselwirkung mit anderen Lackbestandteilen Viskosität verleihen.

Bei denjenigen Verbindungen, die nur die Wasserphase verdicken, sind Celluloseether die am häufigsten benutzten Materialien. Typischerweise handelt es sich hierbei um folgende Produktgruppen: Cellulosederivate, Stärkederivate, Acrylatverdickungsmittel. Der Vorteil von Produkten, die Anstrichstoffe nur über die Wasserphase verdicken, ist, daß sie systemunabhängig funktionieren und das rheologische Verhalten des Anstrichstoffes bei solchen Produkten vorhersehbar wird. Die Produkte verdicken die Wasserphase in zwei Stufen. Das Wasser wird durch Wasserstoffbrücken gebunden, was nur

zu einer geringen Viskositätserhöhung führt. Bei Erhöhung der Konzentration wird die Viskosität durch Polymerkettenüberlappung stark erhöht und damit die Viskosität des Anstrichmittels erzielt. Ein entsprechendes Lacksystem verhält sich einerseits wie ein viskoelastisches Material, hat also flüssige Eigenschaften, andererseits aber auch wie ein elastisches Material. Nachteil eines solchen Verdickungsmechanismus ist, daß aufgrund der dominierenden Wirkung der elastischen Komponente die Viskosität der Lackfarbe unzureichend wird. Dadurch können Verdickungsmittel für Hochglanzfarben, die mit dem Pinsel verstreichbar sind, nicht genutzt werden. Darüber hinaus können hochmolekulare Verdickungsmittel zur Flockulation von Pigmentteilchen und Bindemittelteilchen bei unzureichender Stabilisierung von Pigment oder Bindemittel beitragen. Dies führt zu einer Verringerung des Filmglanzes bei Hochglanzfarben und zu einer erhöhten Wasserempfindlichkeit der letztlich entstehenden Beschichtung. Diese Probleme wiederum haben zur Entwicklung der Systemverdickungsmittel geführt.

Unter Systemverdickungsmitteln werden organische Verdickungsmittel verstanden, die zwar in bestimmtem Maße wasserlöslich sind, die Lackfarbe aber infolge der Wechselwirkung mit anderen Farbkomponenten verdicken. Es wird angenommen, daß diese Interaktionen auf hydrophoben Kräften beruhen. Innerhalb der Gruppe von Systemverdickungsmitteln werden üblicherweise unterschieden: Hydrophob modifizierte Polyoxyethylene (HEUR), assoziative Acrylatverdickungsmittel (HASE), assoziative Celluloseether.

Die hydrophob modifizierten Polyethylenoxide werden vom Fachmann meist als Polyurethanverdickungsmittel (PUR) oder als hydrophobically modified ethoxylated urethanes (HEUR) bekannt. Dabei sind die genannten Begriffe und Abkürzungen Synonyme. Die ersten Verdicker vom HEUR-Typ wurden bereits in den siebziger Jahren auf den Markt gebracht. Heute gehören sie zu den bedeutendsten Verdickern für wäßrige Farb- und Lacksysteme.

Die Moleküle der HEUR-Verdicker enthalten als Bausteine: Hydrophobe Segmente, mehrere hydrophile Segmente (Polyoxyethylen-Bausteine) und Urethangruppen. Eine Klassifizierung der HEUR-Verdicker ist beispielsweise nach Anzahl und Anordnung der hydrophoben Gruppen möglich. So unterscheidet man in diesem Sinne folgende HEUR-Typen:

- solche mit 2 endständigen hydrophoben Gruppen,
- solche mit 3 hydrophoben Gruppen (Isocyanurat-Typen)
- solche mit mehr als 3 hydrophoben Gruppen; es handelt sich hierbei um Polymere mit sogenannter Kammstruktur, wobei die Anordnung der Hydrophobgruppen zufällig oder blockweise sein kann.

HEUR-Verdicker weisen typischerweise Molekulargewichte im Bereich von 10.000 bis 50.000 auf und kommen in flüssiger Form, meist als Lösung oder Dispersion in Wasser oder in Pulverform in den Handel.

Klassische wäßrige HEUR-Verdicker wurden in der Regel mit einem gewissen Gehalt an organischen Lösungsmitteln formuliert. Dies hat jedoch wegen des Gehaltes an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) Nachteile.

In letzter Zeit ist daher vorgeschlagen worden, die organischen Lösungsmittel zu ersetzen. Als Beispiele für diese neuere Technologie, bei der die Lösungsmittel durch Tenside substituiert werden, sei auf **EP-B-682,094** und **EP-B-835,291** verwiesen.

Beschreibung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, lösungsmittelfreie und tensidfreie wäßrige Verdickerkonzentrate auf HEUR-Basis bereitzustellen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind in Wasser dispergierbare Verdickerkonzentrate bestehend aus (a) 1 bis 98 Gew.-% eines Polyurethan-Assoziativverdickers vom Typ HEUR, (b) 1 bis 98 Gew.-% eines Assoziativverdickers vom Polyethertyp und (c) 1 bis 98 Gew.-% Wasser, wobei sich die Gew.-%-Angaben der einzelnen Komponenten auf die Zusammensetzung des gesamten Konzentrates bezieht und die Summe der Komponenten (a), (b) und (c) 100% ergibt, mit der Maßgabe, daß die Komponente (b) ausgewählt wird aus den Verbindungen der Formel (I)



worin R^1 ausgewählt wird aus 3- oder 4-wertigen Resten der Gruppe linearer oder verzweigter aliphatischer Gruppen mit 3 bis 50 C-Atomen, Cycloalkylgruppen mit 4 bis 20 C-Atomen, olefinisch ungesättigten linearen oder verzweigte aliphatischen Gruppen mit 3 bis 40 C-Atomen, Cycloalkenylgruppen mit 5 bis 20 C-Atomen und aromatischen Gruppen, wobei diese aromatischen Gruppen gegebenenfalls mit 1 bis 4 linearen und/oder verzweigten aliphatischen Gruppen substituiert sein können und wobei die Gesamtzahl der C-Atome der gegebenenfalls substituierten aromatischen Gruppen 6 bis 21 beträgt, mit der Maßgabe, daß innerhalb des Restes R^1 bis zu vier Methylengruppen ($-\text{CH}_2-$), die jedoch nicht unmittelbar benachbart sein dürfen, jeweils durch ein Sauerstoffatom ($-\text{O}-$) ersetzt sein können,

A eine Gruppe $-(\text{O}-\text{X}_i-\text{R}^2)_n$, B eine Gruppe $-(\text{O}-\text{X}_j-\text{R}^3)_m$, C eine Gruppe $-(\text{O}-\text{X}_k-\text{R}^4)_o$ und D eine Gruppe $-(\text{O}-\text{X}_l-\text{R}^5)_p$,

X eine Ethylenoxy-, 1,2-Propylenoxy- oder 1,2 Butylenoxygruppe,

die Indices i, j, k und l unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl im Bereich von 50 bis 200, mit der Maßgabe, daß wenigstens zwei der Indices i, j, k und l von 0 verschieden sind,

die Indices n, m, o und p unabhängig voneinander jeweils 0 oder 1 bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens drei der Indices n, m, o und p den Wert 1 haben und der

weiteren Maßgabe, daß für den Fall, daß n, m, o oder p den Wert 0 hat, die entsprechende Valenz des Restes R^1 mit Wasserstoff abgesättigt ist, und die Reste R^2 bis R^5 unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Alkarylgruppen mit jeweils 1 bis 50 C-Atomen sind, bedeuten.

In einer Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Verdickerkonzentrate die genannten Komponenten in folgenden Mengen: 2 bis 25% HEUR-Verdicker (a), 2 bis 25% Polyether-Verdicker (b) und 50 bis 96% Wasser (c), wobei in einer bevorzugten Ausführungsform die Summe der Komponenten (a) und (b) 15 bis 50% beträgt.

Besonders bevorzugt sind diejenigen erfindungsgemäßen Verdickerkonzentrate, bei denen die Summe der Komponenten (a) und (b) im Bereich von 20 bis 40% beträgt, wobei die Komponenten (a) und (b) in einem Gewichtsverhältnis vorliegend, das im Bereich von 1:10 bis 10:1 und insbesondere 1:1 bis 1:5 liegt.

Zu den Verbindungen (a): assoziative HEUR-Verdicker

Die im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren HEUR-Verdicker unterliegen an sich keinen besonderen Einschränkungen. Es lassen sich alle dem Fachman einschlägig bekannten HEUR-Verdicker einsetzen. Zur Definition der HEUR-Verdicker sei auf das Kapitel „Stand der Technik“ verwiesen.

Zu den Verbindungen (b): assoziative Polyether-Verdicker

Die im Rahmen der vorliegenden Verbindungen einsetzbaren Polyether-Verdicker sind durch die oben genannte Formel (I) gekennzeichnet.

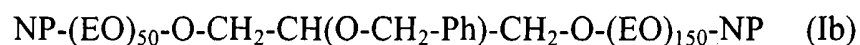
Bezüglich der Herstellung von Verbindungen der Formel (I) sei beispielhaft auf die Dokumente US-A-5,728,895 und US-A-6,002,049 verwiesen.

In einer Ausführungsform setzt man als Verbindung (I) eine Substanz der folgenden Struktur (Ia)



ein, worin NP einen Nonylphenylrest und EO eine Ethylenoxygruppe bedeuten.

In einer Ausführungsform setzt man als Verbindung (I) eine Substanz der Struktur (Ib)



ein, worin NP einen Nonylphenylrest, EO eine Ethylenoxygruppe und Ph eine Phenylgruppe bedeuten.

In einer Ausführungsform setzt man als Verbindung (b) eine Substanz ein, in der in Formel (I):

- m, n, o und p jeweils den Wert 1,
- i, j, k und l jeweils 0,
- die Reste R^2 bis R^5 jeweils Nonylphenyl und
- die Gruppe R^1 den vierwertigen Rest $(-\text{H}_2\text{C})_2-\text{HC}-\text{CH}_2-\text{Bz}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$, wobei Bz einen para-disubstituierten Benzolring (C_6H_4) bedeutet.

In einer Ausführungsform setzt man als Verbindung (b) eine Substanz ein, in der in Formel (I):

- m, n, o und p jeweils den Wert 1,
- i, j, k und l jeweils unabhängig voneinander Werte im Bereich von 90 bis 185,
- die Reste R^2 bis R^5 jeweils Nonylphenyl und
- die Gruppe R^1 den vierwertigen Rest $(-\text{H}_2\text{C})_2-\text{HC}-\text{CH}_2-\text{Bz}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_2$, wobei Bz einen para-disubstituierten Benzolring (C_6H_4) bedeutet.

In einer Ausführungsform setzt man als Verbindung (b) eine Substanz ein, in der in Formel (I):

- m, n, o und p jeweils den Wert 1,
- alle vier Indices i, j, k und l jeweils den Wert 100 aufweisen,
- die Reste R^2 bis R^5 jeweils Nonylphenyl und
- die Gruppe R^1 den vierwertigen Rest $(-H_2C)_2-HC-CH_2-Bz-CH_2-O-CH-(CH_2-)_2$, wobei Bz einen para-disubstituierten Benzolring (C_6H_4) bedeutet.

In einer Ausführungsform setzt man als Verbindung (b) eine Substanz ein, in der in Formel (I):

- m, n, o und p jeweils den Wert 1,
- alle vier Indices i, j, k und l jeweils den Wert 125 aufweisen,
- die Reste R^2 bis R^5 jeweils Nonylphenyl und
- die Gruppe R^1 den vierwertigen Rest $(-H_2C)_2-HC-CH_2-Bz-CH_2-O-CH-(CH_2-)_2$, wobei Bz einen para-disubstituierten Benzolring (C_6H_4) bedeutet.

In einer Ausführungsform setzt man als Verbindung (b) eine Substanz ein, in der in Formel (I):

- m, n, o und p jeweils den Wert 1,
- drei der vier Indices i, j, k und l jeweils den Wert 125 und einer den Wert 100 aufweisen,
- die Reste R^2 bis R^5 jeweils Nonylphenyl und
- die Gruppe R^1 den vierwertigen Rest $(-H_2C)_2-HC-CH_2-Bz-CH_2-O-CH-(CH_2-)_2$, wobei Bz einen para-disubstituierten Benzolring (C_6H_4) bedeutet.

In einer Ausführungsform setzt man als Verbindung (b) eine Substanz ein, in der in Formel (I):

- m, n, o und p jeweils den Wert 1,

- drei der vier Indices i, j, k und l jeweils den Wert 100 und einer den Wert 125 aufweisen,
- die Reste R^2 bis R^5 jeweils Nonylphenyl und
- die Gruppe R^1 den vierwertigen Rest $(-H_2C)_2-HC-CH_2-Bz-CH_2-O-CH-(CH_2-)_2$, wobei Bz einen para-disubstituierten Benzolring (C_6H_4) bedeutet.

In einer Ausführungsform setzt man als Verbindung (b) eine Substanz ein, in der in Formel (I):

- m, n, o und p jeweils den Wert 1,
- zwei der vier Indices i, j, k und l jeweils den Wert 125 und zwei den Wert 100 aufweisen,
- die Reste R^2 bis R^5 jeweils Nonylphenyl und
- die Gruppe R^1 den vierwertigen Rest $(-H_2C)_2-HC-CH_2-Bz-CH_2-O-CH-(CH_2-)_2$, wobei Bz einen para-disubstituierten Benzolring (C_6H_4) bedeutet.

Beispiele

Herstellbeispiele

Beispiel 1

1176,0g (136 mmol) Polyglycol E 8000 (Dow Chemikals; Hydroxylzahl = 13), 84,0g (274 mmol) Edenor Me Ri 90 (technischer Rizinussäuremethylester; Fa. Cognis Iberia; Hydroxylzahl = OHZ: 183 ; MG:307) und 4,8g (34 mmol) Trimethylolpropan wurden in einem 1-l-Vierhalskolben vorgelegt. Nach 2-maligem Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wurde Vakuum angelegt, die Mischung auf 120 °C erhitzt und zwei Stunden bei dieser Temperatur und einem Druck von etwa 10 mbar entwässert. Dann wurde mit Stickstoff belüftet und die Schutzgasatmosphäre im weiteren Verlauf durch einen leichten Stickstoffstrom aufrechterhalten. Nun wurden 81,0g (332 mmol) m-Tetramethylxyloldiisocyanat (TMXDI; Fa. CYTEC) und als Katalysator 1,2 g Dibutylzinndilaurat zugegeben und die Temperatur bei 120 °C gehalten. Die Reaktion wurde abgebrochen, als der NCO-Gehalt (Startwert = 0,95%) einen Wert von 0% erreicht hatte. Man füllte heiß in ein Vorratsgefäß ab und ließ dann auf Raumtemperatur abkühlen. Auswaage = 1250 g.

Beispiel 2

4 g des gemäß Beispiel 1 hergestellten Polyurethans (Assoziativverdicker vom HEUR-Typ) wurden in einen Kolben gegeben, dieser evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Man fügte 60 g DSX 3075 (kommerziell erhältlicher Assoziativverdicker vom Polyethertyp in Wasser; Feststoffgehalt = 20%; Fa. Cognis Corporation) zu, heizte auf 80 °C auf und rührte, bis sich eine homogene Mischung entstanden war. Dann ließ man auf Raumtemperatur abkühlen. Es entstand ein viskoses, leicht trübes Produkt.

Auswaage = 63,6 g; Feststoffgehalt = 25%; Wassergehalt = 75%; Viskosität = 27500 mPas (Brookfield; Kegel/Platte; 5 Upm; 20 °C). Das erhaltene Assoziativverdicker-Konzentrat ist frei von Tensid und Lösungsmittel.

Anwendungsbeispiele

Es wurden verschiedene wäßrige Kunststoff-Dispersionen hergestellt. Diese wurden zum einen mit dem HEUR-Verdicker gemäß Beispiel 1 versetzt (Vergleichsbeispiele = Versuche 3a bis 9a), zum anderen mit dem erfindungsgemäßen Verdicker-Konzentrat gemäß Beispiel 2 (erfindungsgemäße Beispiele = Versuche 3b bis 9b). Verdicker gemäß Beispiel 1 und wässriges verdickerkonzentrat gemäß Beispiel 2 wurden dabei bezogen auf den Gehalt an Assoziativverdickern jeweils mengengleich eingesetzt.

Erfindungsgemäße Beispiele

Beispiel 3b

80 g Acronal 290 D (handelsübliches Styrol-Acrylsäure-Polymer) und 20 g Wasser wurden miteinander gemischt. Man setzte 0,4 g des wässrigen Verdicker-Konzentrates gemäß Beispiel 2 (enthaltend 0,1 g Feststoffanteil) sowie 2 g Propylenglykol und 1 g Texanol zu und rührte gut durch.

Beispiel 4b

75 g UCAR D 68 M (handelsübliches Styrol-Acrylsäure-Polymer) und 25 g Wasser wurden miteinander gemischt. Man setzte 0,8 g des wässrigen Verdicker-Konzentrates gemäß Beispiel 2 (enthaltend 0,2 g Feststoffanteil) sowie 2 g Propylenglykol und 1 g Texanol zu und rührte gut durch.

Beispiel 5b

75 g Primal AS 398 (handelsübliches Styrol-Acrylsäure-Polymer) und 25 g Wasser wurden miteinander gemischt. Man setzte 1,2 g des wässrigen Verdicker-Konzentrates

gemäß Beispiel 2 (enthaltend 0,3 g Feststoffanteil) sowie 2 g Propylenglykol und 1 g Texanol zu und rührte gut durch.

Beispiel 6b

75 g Eternal 6512-2 (handelsübliches Styrol-Acrylsäure-Polymer) und 25 g Wasser wurden miteinander gemischt. Man setzte 0,4 g des wässrigen Verdicker-Konzentrates gemäß Beispiel 2 (enthaltend 0,1 g Feststoffanteil) sowie 2 g Propylenglykol und 1 g Texanol zu und rührte gut durch.

Beispiel 7b

75 g Eternal 6512-2 (handelsübliches Styrol-Acrylsäure-Polymer) und 25 g Wasser wurden miteinander gemischt. Man setzte 0,8 g des wässrigen Verdicker-Konzentrates gemäß Beispiel 2 (enthaltend 0,2 g Feststoffanteil) sowie 2 g Propylenglykol und 1 g Texanol zu und rührte gut durch.

Beispiel 8b

75 g Neocryl XK 90 (handelsübliches Acrylsäure-Polymer) und 25 g Wasser wurden miteinander gemischt. Man setzte 1,2 g des wässrigen Verdicker-Konzentrates gemäß Beispiel 2 (enthaltend 0,3 g Feststoffanteil) sowie 2 g Propylenglykol und 1 g Texanol zu und rührte gut durch.

Beispiel 9b

75 g Airflex CEZ 16 (handelsübliches Vinylacetat-Polymer) und 25 g Wasser wurden miteinander gemischt. Man setzte 1,6 g des wässrigen Verdicker-Konzentrates gemäß Beispiel 2 (enthaltend 0,4 g Feststoffanteil) sowie 2 g Propylenglykol und 1 g Texanol zu und rührte gut durch.

Vergleichsbeispiele

Beispiel 3a

80 g Acronal 290 D (handelsübliches Styrol-Acrylsäure-Polymer) und 20 g Wasser wurden miteinander gemischt. Man setzte 0,1 g des HEUR-Verdickers gemäß Beispiel 1 sowie 2 g Propylenglykol und 1 g Texanol zu und rührte gut durch.

Beispiel 4a

75 g UCAR D 68 M (handelsübliches Styrol-Acrylsäure-Polymer) und 25 g Wasser wurden miteinander gemischt. Man setzte 0,2 g des HEUR-Verdickers gemäß Beispiel 1 sowie 2 g Propylenglykol und 1 g Texanol zu und rührte gut durch.

Beispiel 5a

75 g Primal AS 398 (handelsübliches Styrol-Acrylsäure-Polymer) und 25 g Wasser wurden miteinander gemischt. Man setzte 0,3 g des HEUR-Verdickers gemäß Beispiel 1 sowie 2 g Propylenglykol und 1 g Texanol zu und rührte gut durch.

Beispiel 6a

75 g Eternal 6512-2 (handelsübliches Styrol-Acrylsäure-Polymer) und 25 g Wasser wurden miteinander gemischt. Man setzte 0,1 g des HEUR-Verdickers gemäß Beispiel 1 sowie 2 g Propylenglykol und 1 g Texanol zu und rührte gut durch.

Beispiel 7a

75 g Eternal 6512-2 (handelsübliches Styrol-Acrylsäure-Polymer) und 25 g Wasser wurden miteinander gemischt. Man setzte 0,2 g des HEUR-Verdickers gemäß Beispiel 1 sowie 2 g Propylenglykol und 1 g Texanol zu und rührte gut durch.

Beispiel 8a

75 g Neocryl XK 90 (handelsübliches Acrylsäure-Polymer) und 25 g Wasser wurden miteinander gemischt. Man setzte 0,3 g des HEUR-Verdickers gemäß Beispiel 1 sowie 2 g Propylenglykol und 1 g Texanol zu und rührte gut durch.

Beispiel 9a

75 g Airflex CEZ 16 (handelsübliches Vinylacetat-Polymer) und 25 g Wasser wurden miteinander gemischt. Man setzte 0,4 g des HEUR-Verdickers gemäß Beispiel 1 sowie 2 g Propylenglykol und 1 g Texanol zu und rührte gut durch.

Die beiden Versuchsreihen inklusive der ermittelten Viskositätsdaten der jeweils erhaltenen verdickten Dispersionen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Nr.	Polymertyp	Verdicker gemäß	Solvens	Menge	Brook- field I	Brook- field II	ICI
B3a	Acronal 290 D	Beispiel 1	ja	0,1	4,39	3,99	1,88
B3b	Acronal 290 D	Beispiel 2	nein	0,1	4,38	3,91	1,99
B4a	UCAR D 68 M	Beispiel 1	ja	0,2	3,87	3,58	1,78
B4b	UCAR D 68 M	Beispiel 2	nein	0,2	3,86	3,65	1,90
B5a	Primal AS 398	Beispiel 1	ja	0,3	3,51	3,32	1,60
B5b	Primal AS 398	Beispiel 2	nein	0,3	3,61	3,46	1,77
B6a	Eternal 6512-2	Beispiel 1	ja	0,1	3,18	3,18	1,90
B6b	Eternal 6512-2	Beispiel 2	nein	0,1	2,32	2,32	1,62
B7a	Eternal 6512-2	Beispiel 1	ja	0,2	2,98	2,99	2,00
B7b	Eternal 6512-2	Beispiel 2	nein	0,2	3,24	3,20	2,00
B8a	Neocryl XK 90	Beispiel 1	ja	0,3	2,67	2,68	1,88
B8b	Neocryl XK 90	Beispiel 2	nein	0,3	3,24	3,20	2,11
B9a	Airflex CEZ 16	Beispiel 1	ja	0,4	3,18	2,78	1,90
B9b	Airflex CEZ 16	Beispiel 2	nein	0,4	3,20	2,78	1,90

Zu den Spalten der Tabelle 1:

Spalte 1: Versuchsnummer (b= erfindungsgemäß, a = zum Vergleich) / Spalte 2: Art des Polymers der Kunststoff-Dispersion / Spalte 3: Art des Verdickers / Spalte 4: Solvens = 2% Propylenglykol und 1% Texanol (Gew.-% bezogen auf die gesamte Dispersion) / Spalte 5: Menge des zugesetzten Verdickers (Gew.-% bezogen auf die gesamte Dispersion) / Spalte 6: Logarithmus der Brookfield-Viskosität (mPas) bei 6 UpM und 20 °C / Spalte 7: Logarithmus der Brookfield-Viskosität (mPas) bei 60 UpM und 20 °C / Spalte 8: Logarithmus der ICI-Viskosität (mPas) bei 10.000 UpM und 20 °C

Patentansprüche

1. In Wasser dispergierbare Verdickerkonzentrate bestehend aus (a) 1 bis 98 Gew.-% eines Polyurethan-Assoziativverdickers vom Typ HEUR, (b) 1 bis 98 Gew.-% eines Assoziativverdickers vom Polyethertyp und (c) 1 bis 98 Gew.-% Wasser, wobei sich die Gew.-%-Angaben der einzelnen Komponenten auf die Zusammensetzung des gesamten Konzentrates bezieht und die Summe der Komponenten (a), (b) und (c) 100% ergibt, mit der Maßgabe, daß die Komponente (b) ausgewählt wird aus den Verbindungen der Formel (I)



worin R^1 ausgewählt wird aus 3- oder 4-wertigen Resten der Gruppe linearer oder verzweigter aliphatischer Gruppen mit 3 bis 50 C-Atomen, Cycloalkylgruppen mit 4 bis 20 C-Atomen, olefinisch ungesättigten linearen oder verzweigte aliphatischen Gruppen mit 3 bis 40 C-Atomen, Cycloalkenylgruppen mit 5 bis 20 C-Atomen und aromatischen Gruppen, wobei diese aromatischen Gruppen gegebenenfalls mit 1 bis 4 linearen und/oder verzweigten aliphatischen Gruppen substituiert sein können und wobei die Gesamtzahl der C-Atome der gegebenenfalls substituierten aromatischen Gruppen 6 bis 21 beträgt, mit der Maßgabe, daß innerhalb des Restes R^1 bis zu vier Methylengruppen ($-\text{CH}_2-$), die jedoch nicht unmittelbar benachbart sein dürfen, jeweils durch ein Sauerstoffatom ($-\text{O}-$) ersetzt sein können,

A eine Gruppe $-(\text{O}-\text{X}_i-\text{R}^2)_n$, B eine Gruppe $-(\text{O}-\text{X}_j-\text{R}^3)_m$, C eine Gruppe $-(\text{O}-\text{X}_k-\text{R}^4)_o$ und D eine Gruppe $-(\text{O}-\text{X}_l-\text{R}^5)_p$,

X eine Ethylenoxy- 1,2-Propylenoxy- oder 1,2 Butylenoxygruppe,

die Indices i, j, k und l unabhängig voneinander 0 oder eine Zahl im Bereich von 50 bis 200, mit der Maßgabe, daß wenigstens zwei der Indices i, j, k und l von 0 verschieden sind,

die Indices n , m , o und p unabhängig voneinander jeweils 0 oder 1 bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens drei der Indices n , m , o und p den Wert 1 haben und der weiteren Maßgabe, daß für den Fall, daß n , m , o oder p den Wert 0 hat, die entsprechende Valenz des Restes R^1 mit Wasserstoff abgesättigt ist, und die Reste R^2 bis R^5 unabhängig voneinander Alkyl-, Aryl- oder Alkarylgruppen mit jeweils 1 bis 50 C-Atomen sind, bedeuten.