



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103517930 A

(43) 申请公布日 2014.01.15

(21) 申请号 201280022025.0

C08G 18/75(2006.01)

(22) 申请日 2012.06.12

C08G 18/10(2006.01)

(30) 优先权数据

C09D 7/00(2006.01)

1155156 2011.06.14 FR

C08L 75/08(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.11.06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2012/051315 2012.06.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/172249 FR 2012.12.20

(71) 申请人 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 18/66(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

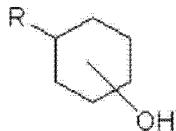
含有烷基环己醇的非离子缔合型增稠剂，含有该增稠剂的制剂以及它们的用途

(57) 摘要

本发明涉及 HEUR 型（疏水改性的乙氧基聚氨酯）的新的缔合型增稠剂，其疏水单体基于烷基环己醇。这些是使得中切变梯度水性制剂能够大量增稠同时限制低切变梯度粘度的增加的新的聚氨酯。本发明还涉及含有所述增稠剂的组合物和它们在不同制剂，例如水性涂料中的用途。

1. 由以下成分缩合得到的水溶性聚氨酯：

a) 具有式(I)的至少一种单体



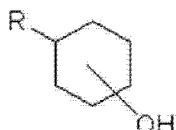
(I)

其中 R 指具有 10 至 15 个碳原子的烷基，

- b) 至少一种聚亚烷基二醇，和
- c) 和至少一种聚异氰酸酯。

2. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯，由以下成分缩合得到：

a) 式(I)的单体



(I)

其中 R 指具有 10 至 15 个碳原子的烷基，

- b) 聚亚烷基二醇，
- c) 聚异氰酸酯，和
- d) 具有 6 至 20 个碳原子的脂肪醇。

3. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯，由以下成分缩合得到：

- a) 以重量计 1% 至 29% 的式(I)的至少一种单体，
- b) 以重量计 70% 至 98% 的至少一种聚亚烷基二醇，和
- c) 以重量计 1% 至 29% 的至少一种聚异氰酸酯，

其中这些质量百分比之和等于 100%。

4. 根据权利要求 1 或 3 所述的聚氨酯，由以下成分缩合得到：

- a) 以重量计 3% 至 7% 的式(I)的至少一种单体，
- b) 以重量计 86% 至 94% 的至少一种聚亚烷基二醇，和
- c) 以重量计 3% 至 7% 的至少一种聚异氰酸酯，

其中这些质量百分比之和等于 100%。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的聚氨酯，其中所述聚亚烷基二醇优选分子量在 2000 克 / 摆尔和 20000 克 / 摆尔之间的聚乙二醇。

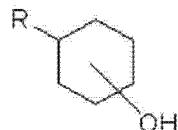
6. 根据前述权利要求中任一项所述的聚氨酯，其中所述聚异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯二聚体、甲苯二异氰酸酯三聚体、1, 4- 丁烷二异氰酸酯、1, 6- 己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1, 3- 环己烷二异氰酸酯、1, 4- 环己烷二异氰酸酯、4, 4'- 二异氰酸酯二环己基甲烷、1- 甲基 -2, 4- 环己烷二异氰酸酯、1- 甲基 -2, 4- 环己烷二异氰酸酯和 1- 甲基 -2, 6- 环己烷二异氰酸酯的混合物、六亚甲基二异氰酸酯缩二脲、六亚甲基二异氰酸酯缩二脲的二聚体、六亚甲基二异氰酸酯缩二脲的三聚体和这些化合物中至少两种

的混合物。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的聚氨酯，其中所述单体 a) 具有式(I)，其中 R 指具有 12 个碳原子的基团。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚氨酯，由以下成分缩合得到：

a) 以重量计 1% 至 29% 的式(I)的单体：



(I)

其中 R 指具有 10 至 15 个碳原子的烷基，

b) 以重量计 70% 至 98% 的聚亚烷基二醇，

c) 以重量计 1% 至 29% 的聚异氰酸酯，和

d) 以重量计 1% 至 29% 的具有 6 至 20 个碳原子的脂肪醇，

其中这些质量百分比之和等于 100%。

9. 根据权利要求 8 所述的聚氨酯，由以下成分缩合得到：

a) 以重量计 1% 至 29% 的式(I)的单体，其中 R 指具有 12 到 15 个碳原子的烷基，

b) 以重量计 70% 至 98% 的聚亚烷基二醇，

c) 以重量计 1% 至 29% 的聚异氰酸酯，和

d) 以重量计 1% 至 29% 的具有 10 至 15 个碳原子的脂肪醇，

其中这些质量百分比之和等于 100%。

10. 一种水性组合物，包含根据权利要求 1 到 9 中任一项所述的聚氨酯。

11. 根据权利要求 10 所述的水性组合物，还包含水和表面活性剂。

12. 根据权利要求 10 或 11 所述的水性组合物，还包含至少一种添加剂，所述添加剂选自杀生物剂、溶剂、消泡剂、pH 调节剂、聚结剂及其混合物。

13. 根据权利要求 10 至 12 中任一项所述的水性组合物，含有：

1) 以重量计 5% 至 45% 的至少一种根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的聚氨酯，

2) 以重量计 5% 至 30% 的至少一种表面活性剂，

3) 以重量计 25% 至 75% 的水，和

4) 以重量计 0% 至 5% 的至少一种其他添加剂，所述添加剂选自杀生物剂、溶剂、消泡剂、pH 调节剂、聚结剂及其混合物，

其中这些质量百分比之和等于 100%。

14. 一种水性制剂，包含根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的聚氨酯或根据权利要求 10 至 13 中任一项所述的水性组合物，其中所述制剂选自涂料、大漆、清漆、纸张涂料、化妆品制剂和洗涤剂制剂。

15. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的聚氨酯或根据权利要求 10 至 13 中任一项所述的水性组合物用于增稠水性制剂的用途，其中所述制剂选自涂料、大漆、清漆、纸张涂料、化妆品制剂和洗涤剂制剂。

16. 一种制备根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的聚氨酯的方法，包括使其各种成分进行缩合。

## 含有烷基环己醇的非离子缔合型增稠剂,含有该增稠剂的制剂以及它们的用途

[0001] 本发明涉及属于 HEUR (疏水改性的乙氧基聚氨酯) 型的新的缔合型增稠剂。在水性制剂中使用时,它们使得平均切变梯度粘度增加同时限制低切变梯度粘度的增加。尤其因为使用基于烷基环己醇的初始基团来制备这些增稠剂的缔合型单体而导致这样的平衡。

[0002] 含有矿物填料的水性涂料制剂包括水相,在液相的乳液中被称为粘结剂的一种或更多种聚合物,填料和 / 或颜料,如表面活性剂、聚结剂、杀生物剂、消泡剂的多种多样的掺和剂和分散剂,以及最后至少一种增稠剂。

[0003] 增稠剂使得其中引入它的水性制剂尤其是水性涂料在制造阶段及其运输、储存、或其实施过程中的流变学都能得到控制。在这些步骤中每一个的水平上的实际约束的多样性反映了大量不同的流变行为。

[0004] 然而,本领域技术人员需要获得水性制剂的增稠效果的原因可以总结为随时间推移的稳定性以及可能对垂直表面应用涂料,在实施时没有涂层飞溅等等。这就是有助于这种流变行为控制的添加剂被称为增稠剂的原因。

[0005] 在这些产品中,有所谓的“缔合型”增稠剂,其为具有不溶疏水基团的水溶性聚合物。这些大分子有缔合的特征:一旦引入到水中,疏水基团容易受到胶束聚集体形式的缔合的影响。这些聚集体通过聚合物的亲水部分相互连接:之后形成使介质的粘度增加的三维网络。

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

[0007] 在这些缔合型增稠剂中,有 HEUR (疏水改性的乙氧基聚氨酯) 型的缔合型增稠剂的种类。它们指由聚亚烷基二醇型化合物、聚异氰酸酯和由疏水性端基构成的烷基、芳基或芳烷基型的所谓“缔合型”缩合物或单体的合成得到的共聚物。

[0008] 这些结构对于开发相对于平均到低切变梯度而言的高粘度是众所周知的(J. of Applied Polymer Science, 58 卷, 209-230 页, 1995; Polymeric Mat. Sci. and Engineering, vol. 59, p1033, 1988; Polymeric Mat. Sci. and Engineering, 61 卷, 533 页, 1989; Polymeric Paint Colour Journal, 176 卷, 4169 号, 459 页, 1986 年六月),其分别对应 Stormer<sup>TM</sup> (KU) 和 Brookfield<sup>TM</sup> (mPa · s) 粘度的测量。

[0009] 但是我们正在追求的是更复杂的流变学,在涂料应用性质和其在罐中的行为之间的真正的平衡。一方面,我们的目的是增加制剂的 Stormer<sup>TM</sup> 粘度:这导致涂料在储存中更好的稳定性和当搅拌产品时(在罐中出现)和用应用工具(滚轴、漆刷或刷子的更好上料)提取产品时改善的性能。另一方面,必须以伴随的方式限制 Brookfield<sup>TM</sup> 粘度的增加:这样的增加导致涂料的应用性能的下降(流平的限制,涂层飞溅的出现)。

[0010] 针对该双重问题,在 20 世纪 90 年代,缔合型聚氨酯增稠剂市场提供了作为参考的方案:Acrysol<sup>TM</sup>SCT-275 (DOW<sup>TM</sup>)。然而,该产品含有烷基酚。目前普遍怀疑这类物质是致

癌的和对生殖危害的。尽管在涂料工业中仍在忍受它们,但是立法机构,尤其是欧洲的立法机构对它们保持关注。

[0011] 因此,为了在不使用烷基酚的条件下解决上述双重技术问题,实际需要开发一种HEUR型的缔合型增稠剂。为此,本领域技术人员有非常庞大的结构库,所述结构在疏水性单体的选择上显著不同。

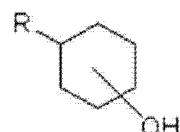
[0012] 文件EP1566393描述了一种HEUR型增稠剂,它的本质特征之一为当其疏水基团为基于具有8至18个碳原子的脂肪醇时,存在正丁基-1-庚醇。文件DE10206023001描述了一种包括支化直链醇的HEUR型的缔合型非离子增稠剂。文件EP1241198描述了包括具有6至22个碳原子的一元醇的聚氨酯基增稠剂。文件EP1013264描述了具有缔合型单体的用于化妆品制剂的聚氨酯增稠剂,所述缔合型单体由可以是直链的或支化的疏水基团,但是优选直链并且具有12至24个碳原子的疏水基团官能化。文件W094/06840提出一种以一定密度的疏水基团为特征的HEUR型的缔合型增稠剂,所述基团为具有8到22个碳原子的直链烷基链。文件EP1584331提出一种用于缔合型单体的具有6至34个碳原子的疏水端基。为了特定地增加Brookfield<sup>TM</sup>粘度,文件EP0639595提出具有4至36个碳原子的直链疏水基团。文件W002/102868也提到用于缔合型单体的直链结构。

[0013] 然而,除去烷基酚外,到目前为止设想的疏水结构都不满意地增加Stormer<sup>TM</sup>粘度同时限制Brookfield<sup>TM</sup>粘度的增加,从而实现一方面在稳定性(如罐中表现和工具上料)和另一方面在应用性能(如流平和没有涂层飞溅)之间优化的平衡。

[0014] 在这点上继续其研究,本申请人相当出人意料地发现对于与现有技术中的直链烷基结构相同或相近的许多碳原子而言使用特定结构代替疏水单体导致在显著的Stormer<sup>TM</sup>粘度和减弱的Brookfield<sup>TM</sup>粘度之间更好的平衡。

[0015] 该技术进步基于使用结构对应于式(I)的化合物作为疏水单体:

[0016]



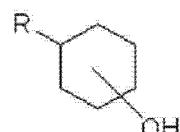
(I)

[0017] 其中R指具有10至15个碳原子的烷基。这类化合物已经被确定为表面活性剂并且可以通过烷基酚的氢化反应来获得。具体地,可以参考描述其合成的文件US6111146。生产的化合物由表述“烷基环己醇”表示。值得补充的是最终的结构不是烷基酚的结构,并且得到的产物不属于此类。

[0018] 因此这些结构被用于制备水溶性聚氨酯,其由以下成分缩合得到:

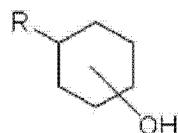
[0019] a) 具有式(I)的至少一种单体

[0020]



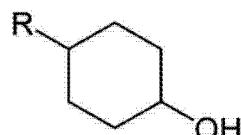
(I)

- [0021] 其中 R 指具有 10 至 15 个碳原子, 优选 12 个碳原子的烷基,
- [0022] b) 至少一种聚亚烷基二醇, 和
- [0023] c) 和至少一种聚异氰酸酯。
- [0024] 例如, 这些新的聚氨酯使得中等切变梯度涂料制剂能够增稠, 同时在较低切变梯度处限制这种增加, 利用具有非常相似数量的碳原子的现有技术的直链烷基结构来实现这样的比较。利用根据本发明的增稠剂, 我们甚至实现了超过 Acrysol<sup>TM</sup>SCT-275 的性能。
- [0025] 另外, 本发明的第一目的包括由缩合得到的水溶性聚氨酯:
- [0026] a) 具有式(I)的至少一种单体
- [0027]



(I)

- [0028] 其中 R 指具有 10 至 15 个碳原子, 优选 12 个碳原子的烷基,
- [0029] b) 至少一种聚亚烷基二醇, 和
- [0030] c) 至少一种聚异氰酸酯。
- [0031] “聚氨酯”理解为表示氨基甲酸酯聚合物, 即通过异氰酸酯和醇之间的反应得到的化合物。
- [0032] 根据本发明, 术语“烷基”指具有 10 至 15 个碳原子的直链或者支化烃基, 例如癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基或十五烷基。
- [0033] “聚亚烷基二醇”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与占次要比例的亚丙基氧基团结合的占主要比例的亚乙基氧基团。亚烷基二醇聚合物的具体实例包括: 重均分子量为 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称为 PEG-1000、PEG-4000、PEG-6000、PEG10000 和 PEG20000); 具有重量百分比在 20% 至 80% 之间的亚乙基氧和重量百分比在 20% 至 80% 之间的亚丙基氧的聚亚乙基亚丙基二醇。
- [0034] “聚异氰酸酯”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。
- [0035] 根据本发明的一个方面, 式(I)的单体具有以下式(II):
- [0036]



(II)

- [0037] 其中 R 指如上定义的烷基, 即具有 10 至 15 个碳原子, 并且优选 12 个碳原子的烷基。
- [0038] 根据本发明的另一方面, 单体 a) 具有式(I)或(II), 其中 R 指具有 12 个碳原子的

基团。

[0039] 根据本发明的又一方面,单体 a) 具有式(I)或(II),其中 R 指具有 15 个碳原子的基团。

[0040] 申请人指出,这些属于增稠剂的 HEUR 型家族的聚氨酯的制备对本领域技术人员是完全已知的,所述本领域技术人员可以参考先前在本发明的背景技术中所引用的文件的说明。

[0041] 根据本发明的一个方面,聚氨酯由以下成分的缩合得到:

[0042] a) 以重量计 1% 至 29% 的具有式(I)或(II)的至少一种单体,并且优选 3% 至 7%,

[0043] b) 以重量计 70% 至 98% 的至少一种聚亚烷基二醇,并且优选 86% 至 94%,和

[0044] c) 以重量计 1% 至 29% 的至少一种聚异氰酸酯,并且优选 3% 至 7%,

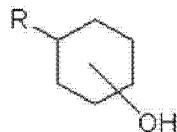
[0045] 其中这些质量百分比之和等于 100%。

[0046] 根据本发明的另一个方面,聚氨酯由两种单官能醇、聚亚烷基二醇和聚异氰酸酯缩合得到。在这种情况下,两种单官能醇中的一种具有式(I)或(II),其中 R 指具有 10 至 15 个碳原子,优选 12 或 15 个碳原子的烷基,并且另一种单官能醇为直链或支化的脂肪醇类型,其具有 6 至 20 个碳原子优选 10 至 15 个碳原子。

[0047] 根据本发明的又一方面,聚氨酯由以下成分缩合得到:

[0048] a) 以重量计为 1% 至 29% 的式(I)的单体:

[0049]



(I)

[0050] 其中 R 指具有 10 至 15 个碳原子,优选 12 至 15 个碳原子的烷基,

[0051] b) 以重量计 70% 至 98% 的聚亚烷基二醇,

[0052] c) 以重量计 1% 至 29% 的聚异氰酸酯,和

[0053] d) 以重量计 1% 至 29% 的具有 6 至 20 个碳原子,优选 10 至 15 个碳原子的脂肪醇,

[0054] 其中这些质量百分比之和等于 100%。

[0055] 根据本发明的一个方面,聚氨酯尤其由聚乙二醇的聚亚烷基二醇缩合得到。例如,这可以涉及分子量在 2000 克 / 摩尔和 20000 克 / 摩尔之间,例如在 8000 克 / 摩尔和 15000 克 / 摩尔之间的聚乙二醇。例如,可以提及分子量为 10000 克 / 摩尔和 12000 克 / 摩尔的聚乙二醇。

[0056] 根据本发明的另一方面,聚氨酯尤其由聚异氰酸酯缩合得到,所述聚异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯二聚体和甲苯二异氰酸酯三聚体、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'-二异氰酸酯二环己基甲烷、1-甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯、1-甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯和 1-甲基-2,6-环己烷二异氰酸酯的混合物、六亚甲基二异氰酸酯缩二脲、六亚甲基二异氰酸酯缩二脲的二聚体、六亚甲基二异氰酸酯缩二脲的三聚体和这些化合物中至少两种的混合物。

[0057] 本发明的第二目的涉及制备根据本发明的聚氨酯的方法,其中所述方法包括聚氨

酯的各种成分的缩合。

[0058] 本发明的第三目的包括一种水性组合物，其包含根据本发明的聚氨酯。

[0059] 根据本发明的一个方面，所述水性组合物还包含水和至少一种非离子表面活性剂。因此，根据本发明的该方面，聚氨酯在至少一种非离子表面活性剂存在下在水中配制。

[0060] “非离子表面活性剂”或“非离子表面活性试剂”理解为表示包括至少一个亲水部分和至少一个疏水部分的非离子分子。

[0061] 根据本发明的一个实施方案，所述组合物包含几种表面活性剂，例如两种、三种或四种。

[0062] 根据本发明的另一方面，所述水性组合物还包含至少一种添加剂，所述添加剂选自杀生物剂、溶剂、消泡剂、pH 调节剂、聚结剂及其混合物。

[0063] “杀生物剂”理解为表示一种化学物质，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，防止它们的作用，或者以任何其他方式对抗它们。

[0064] “消泡剂”理解为表示一种物质或一种制剂，所述物质或制剂旨在破坏均相或多相液体介质内(或在其表面上)的气泡，或防止它们形成。

[0065] “pH 调节剂”或“pH 调节试剂”理解为表示一种化合物，所述化合物使得能够将 pH 值调节到期望值。例如，pH 值调节剂可以提高 pH 值；这是对碱、如氢氧化钠来说的情况。或者，pH 值调节剂可以降低 pH 值；这是对酸来说的情况。

[0066] “聚结剂”理解为表示一种涂料中所使用的试剂，所述试剂使得能够将涂料的最低成膜温度(MFFT)降低到适合于应用所需条件的温度(例如对于外部应用 5°C 的 TMFF)。作为根据本发明的聚结剂的例子，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。

[0067] 根据本发明的又一方面，本发明的水性组合物由以下组分组成：

[0068] 1) 以重量计 5% 至 45% 的至少一种根据本发明的聚氨酯，并且优选在 10 至 30% 之间，

[0069] 2) 以重量计 5% 至 30% 的至少一种表面活性剂，并且优选在 7 至 20% 之间，

[0070] 3) 以重量计 25% 至 75% 的水，和

[0071] 4) 以重量计 0 至 5% 的至少一种其他添加剂，所述其他添加剂选自杀生物剂、溶剂、消泡剂、pH 调节剂、聚结剂及其混合物，

[0072] 其中这些质量百分比之和等于 100%。

[0073] 根据又一方面，本发明的水性组合物由如上所述的聚氨酯、表面活性剂、水、杀生物剂和消泡剂组成。

[0074] 根据本发明的另一方面，水性组合物由以重量计 5 至 45% 的至少一种如上所述的聚氨酯、以重量计 5 至 30% 的至少一种表面活性剂、以重量计 25 至 75% 的水、以重量计 0.01 至 5% 的至少一种杀生物剂和以重量计 0.01 至 5% 至少一种消泡剂的混合物组成。

[0075] 本发明的第四目的涉及一种制备根据本发明的水性组合物的方法，其中所述方法包括将混合所述水性组合物的不同成分。

[0076] 本发明的第五目的包括根据本发明的聚氨酯或根据本发明的水性组合物用于增稠水性制剂的用途，其中所述制剂选自涂料、大漆、清漆、纸张涂料、化妆品制剂和洗涤剂制剂。

[0077] 本发明的第六目的涉及一种包含根据本发明的聚氨酯或根据本发明的水性组合物的水性制剂，其中所述制剂选自涂料、大漆、清漆、纸张涂料、化妆品制剂和洗涤剂制剂。

[0078] 根据本发明该目的的一个方面，水性制剂为涂料并且包含至少一种分散剂、至少一种矿物填料、至少一种粘结剂、至少一种杀生物剂、至少一种消泡剂和可能的聚结剂。

[0079] 本发明的最后一个目的涉及一种根据本发明的水性制剂的制备方法，其中所述方法包括混合水性制剂的不同成分。

[0080] 以下实施例会使本发明更好地被理解，但不限制其范围。

## 实施例

[0081] 实施例 1

[0082] 本实施例描述了根据本发明的聚氨酯，其使用式(II)的化合物，其中 R 指具有 12 个碳原子的直链烷基。因此，这里使用具有 18 个碳原子的烷基环己醇型的疏水单体。

[0083] 同时，该实施例还举例说明根据现有技术的 4 种聚氨酯，所述聚氨酯使用具有 12、14、16 和 18 个碳原子的直链脂肪醇。

[0084] 该实施例描述了除本发明以外的聚氨酯，所述聚氨酯使用式(II)的化合物，其中 R 指具有 9 个碳原子的直链烷基。因此，这里使用具有 15 个碳原子的烷基环己醇型的疏水单体。

[0085] 所有这些聚氨酯都是由以下组分缩合得到的产物，每一种成分以重量百分比表示：以重量计 90% 的分子量等于 10000 克 / 摩尔的聚乙二醇、5% 的由疏水基团封端的单体和 5% 的异佛尔酮二异氰酸酯，所述由疏水基团封端的单体的性质稍后会详细说明。

[0086] 最后，所有这些聚氨酯都在非离子表面活性剂(在此情况下，市售支化的烷氧基化的 C8 和 C10 化合物的混合物)存在下在水中配制(重量比 :30% 聚氨酯、20% 表面活性剂、50% 水)。以这种方式获得水性组合物。

[0087] 1 号试验

[0088] 该试验举例说明本发明以外的范围并且对应于一种水中的制剂，所述制剂含有以干重计 30% 的分子量约等于 11000 克 / 摩尔的聚氨酯，其中疏水单体具有式(II)，其中 R 指具有 9 个碳原子的直链烷基。

[0089] 2 号试验

[0090] 该试验举例说明本发明并且对应于一种水中的制剂，所述制剂含有以干重计 30% 的分子量约等于 11000 克 / 摩尔的聚氨酯，其中疏水单体具有式(II)，其中 R 指具有 12 个碳原子的直链烷基。

[0091] 3 号试验

[0092] 该试验举例说明现有技术并且对应于一种水中的制剂，所述制剂含有以干重计 30% 的分子量约等于 11000 克 / 摩尔的聚氨酯，其中疏水单体为由 SASOL<sup>TM</sup> 公司以商品名 Nacol<sup>TM</sup>12-96 销售的具有 12 个碳原子的直链醇。

[0093] 4 号试验

[0094] 该试验举例说明现有技术并且对应于一种水中的制剂，所述制剂含有以干重计 30% 的分子量约等于 11000 克 / 摩尔的聚氨酯，其中疏水单体为由 SASOL<sup>TM</sup> 公司以商品名 Nacol<sup>TM</sup>14-98 销售的具有 14 个碳原子的直链醇。

[0095] 5号试验

[0096] 该试验举例说明现有技术并且对应于一种水中的制剂，所述制剂含有以干重计 30% 的分子量约等于 11000 克 / 摩尔的聚氨酯，其中疏水单体为由 SASOL<sup>TM</sup> 公司以商品名 Nacol<sup>TM</sup>16-95 销售的具有 16 个碳原子的直链醇。

[0097] 6号试验

[0098] 该试验举例说明现有技术并且对应于一种水中的制剂，所述制剂含有以干重计 30% 的分子量约等于 11000 克 / 摩尔的聚氨酯，其中疏水单体为由 SASOL<sup>TM</sup> 公司以商品名 Nacol<sup>TM</sup>18-98 销售的具有 18 个碳原子的直链醇。

[0099] 7号试验

[0100] 该试验示范现有技术并且使用由 DOW<sup>TM</sup> 公司销售的 Acrysol<sup>TM</sup>SCT-275，其为以干重计 17.5% 的含有烷基酚的缩合型聚氨酯的水溶液。

## [0101] 实施例 2

[0102] 该实施例示范根据本发明和现有技术的聚氨酯作为平面涂料增稠剂的用途。

[0103] 所述涂料的组成示于表 1 中，每种成分的质量以克表示。

[0104] 根据本领域技术人员众所周知的方法配制涂料。

[0105] 在每个试验中，使用相对于涂料制剂的总重以干重计 0.2% 的根据本发明的聚合物，即大约 1kg 的如下限定的制剂，6.67g 的如上所述的水性组合物。

## [0106] 表 1

## [0107]

成分	质量 (g)
水	190
Ecodis <sup>TM</sup> P50 (Coatex <sup>TM</sup> )	4
Acticide MBS (Thor <sup>TM</sup> )	2
Tego <sup>TM</sup> 810 (Tego <sup>TM</sup> )	1
NaOH(20%)	1
Tiona <sup>TM</sup> 568 (Millenium <sup>TM</sup> )	80
Durcal <sup>TM</sup> 2 (Omya <sup>TM</sup> )	300
Omyacoat <sup>TM</sup> 8500G (Omya <sup>TM</sup> )	220
Acronal <sup>TM</sup> 290D (BASF <sup>TM</sup> )	130
单丙二醇	10
Texanol <sup>TM</sup> (Eastman <sup>TM</sup> )	10

水	适量 1000
---	---------

[0108] 然后在 25 °C 下 T=24 小时时确定所得的粘度, 在低切变速率下, 在 10RPM 下的 Brookfield™ 粘度标示为  $\mu_{Bk10}$  (mPa · s), 并且在中等切变速率下, Stormer 粘度标示为  $\mu_s$  (KU)。

[0109] 表 2

[0110]

试验编号	1	2	3	4	5	6	7
PA/IN	OI	IN	PA	PA	PA	PA	PA
缔合型单体	C15	C18	C12	C14	C16	C18	SCT-275
$\mu_s$ (KU)	102	128	96	106	125	116	119
$\mu_{Bk10}$ (mPa.s)	3800	18000	3200	12000	20300	23900	13850

[0111] 结果示于表 2 中。

[0112] 首先明显的是根据本发明的聚氨酯(2 号试验)得到最高的 Stormer™ 粘度。

[0113] 在现有技术水平, 3 和 4 号试验得到低得多的 Stormer™ 粘度。从中等切变速率的角度出发, 5 和 6 号试验排名最好; 然而, 对于更低的 Brookfield™ 粘度, 2 号试验导致更高的 Stormer™ 粘度。

[0114] 至于在低和中等梯度粘度之间提供非常好的平衡的 Acrysol™ SCT-275(7 号试验), 其在单纯的增稠效率方面保持为没有本发明有效。

[0115] 最后, 1 号试验示范限制根据本发明的疏水单体中碳的个数的重要性。在单纯的增稠方面, 1 号试验中的仅具有 15 个碳原子的聚合物是无效果的。

[0116] 实施例 3

[0117] 该实施例示范根据本实验和现有技术的聚氨酯作为平面涂料增稠剂的用途。

[0118] 所述涂料的组成示于表 3 中, 每种成分的质量以克表示。

[0119] 根据本领域技术人员众所周知的方法配制涂料。

[0120] 在每个试验中, 使用相对于涂料制剂的总重以干重计 0.36% 的根据本发明的聚合物。

[0121] 表 3

[0122]

成分	质量 (g)
水	277
Ecodis™ P50 (Coatex™)	4
Acticide MBS (Thor™)	2

Tego <sup>TM</sup> Airex901W(Tego <sup>TM</sup> )	1
NaOH(20%)	0. 9
Tiona <sup>TM</sup> 568(Millenium <sup>TM</sup> )	81
Durcal <sup>TM</sup> 2(Omya <sup>TM</sup> )	300. 1
Omyacoat <sup>TM</sup> 8500G(Omya <sup>TM</sup> )	133
Mowilith LDM1871 <sup>TM</sup> (Celanese <sup>TM</sup> )	150
Tego <sup>TM</sup> 825(Tego <sup>TM</sup> )	10
水	适量 1000

[0123] 然后在 25 °C 下 T=24 小时时确定所得的粘度, 在低切变速率下, 在 10RPM 下的 Brookfield<sup>TM</sup> 粘度标示为  $\mu_{Bk10}$  (mPa · s), 并且在中等切变速率下, Stormer 粘度标示为  $\mu_S$  (KU)。

[0124] 表 4

[0125]

试验编号	1	2	3	4	5	6	7
PA/IN	OI	IN	PA	PA	PA	PA	PA
缔合型单体	C15	C18	C12	C14	C16	C18	SCT-275
$\mu_S$ (KU)	104	137	100	110	135	121	117
$\mu_{Bk10}$ (mPa.s)	10200	25000	8800	20000	36000	45000	17100

[0126] 结果示于表 4 中。

[0127] 如同先前的情况, 根据本发明的聚氨酯(2 号试验)得到最高的 Stormer<sup>TM</sup> 粘度。

[0128] 在现有技术水平, 3 和 4 号试验导致更低的 Stormer<sup>TM</sup> 粘度。从中等切变速率的角度出发, 然后 5 和 6 号试验排名最好, 但是 Brookfield<sup>TM</sup> 粘度比根据本发明的高得多。

[0129] 至于在低和中等梯度粘度之间提供非常好的平衡的 Acrysol<sup>TM</sup>SCT-275(7 号试验), 其在单纯的增稠效果方面保持为没有本发明有效。

[0130] 最后, 导致低增稠能力的 1 号试验示范限制根据本发明的疏水单体中碳的个数的益处。