

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C09D 7/00

C09D 5/02

C09D105/16 C08K 5/15

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91103651.2

[45]授权公告日 2000年2月16日

[11]授权公告号 CN 1049446C

[22]申请日 1991.6.1 [24]颁证日 1999.11.27

[21]申请号 91103651.2

[30]优先权

[32]1990.6.5 [33]US [31]533,148

[73]专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 埃里克·卡尔·艾森哈特

埃里克·阿尔文·约翰逊

理查德·福斯特·梅里特

审查员 祁建伟

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 侯天军

权利要求书 2 页 说明书 34 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 改良水体系用增稠剂的方法

[57]摘要

改良水体系增稠剂的方法,改良的目标是排除通常加在某些疏水性增稠剂水溶液中的有机助溶剂。本方法涉及增稠剂分子的疏水部分和环糊精化合物的可逆络合作用,以降低含增稠剂的水溶液的粘度,以便使该水溶液便于加工。然后,通过在增稠剂中的环糊精的解络合作用使增稠剂恢复执行其预定的功能。

ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

---

1. 疏水性增稠剂增稠水体系不需要有机助溶剂的方法，包括：

用 0.5 - 10 % 重量的选自 $\alpha$ ， $\beta$  和 $\gamma$  - 环糊精和乙氧基化和丙氧基化环糊精的具有疏水基的含环糊精化合物来同选自疏水改性的聚乙氧基化聚氨酯的疏水增稠剂进行络合；

将已络合的增稠剂加到该水体系中；

通过加入 1 - 5 摩尔当量的阴离子、非离子或阳离子表面活性剂从该增稠剂中解络合出含该环糊精化合物。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于加到该水体系中去该表面活性剂的浓度是每摩尔的含环糊精化合物需用 1 摩尔的表面活性剂。

3. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于该疏水性增稠剂选自疏水改性聚乙氧基化聚氨酯，疏水改性碱溶性乳胶，疏水改性羧乙基纤维素，和疏水改性聚丙烯酰胺。

4. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于用于同该增稠剂络合的该含环糊精化合物将增稠剂的粘度降低到可加工的粘度，但不超过该含环糊精化合物的水溶解度。

5. 一种降低含疏水性增稠剂水溶液粘度的可逆方法，包括通过用 0.5 - 10 % 重量的含环糊精化合物加到该水溶液中以降低该水溶液的粘度，和通过向该水溶液中加入每摩尔该含环糊精化合物 1 - 5 摩尔当量的阴离子、非离子或阳离子表面活性剂来增加

该含环糊精化合物水溶液的粘度。

6. 一种利用含糊精化合物来降低含疏水性增稠剂水溶液粘度的方法, 包括加进 0.5 - 10 % 重量的该含环糊精化合物于该含疏水性增稠剂水溶液中。

7. 一种改善向水溶液配方加入一疏水改性缔合增稠剂的方法, 包括向该配方加入 0.5 - 10 % 重量的含环糊精化合物。

8. 一种减小含着色剂的水体系的粘度丧失的方法, 包含将 0.5 - 10 % 重量的含环糊精化合物加到含该着色剂的水体系中。

9. 一种改善在水体系中的缔合增稠剂效率的方法, 包含在该体系中加入 0.5 - 10 % 重量的含环糊精化合物。

10. 一种减小在水涂料配方中因缔合有表面活性剂而引起的水涂料显色问题的方法, 包含向该水涂料配方中加入 0.5 - 10 % 重量的含环糊精化合物。

11. 一种减小水乳胶涂料产生泡沫的方法, 包含向该乳胶涂料中加入 0.5 - 10 % 重量的含环糊精化合物。

# 说 明 书

---

## 改良水体系用增稠剂的方法

本发明涉及用在水体系中的增稠剂，例如用在含水乳胶漆配方中的增稠剂，尤其是那些需要有机助溶剂的某些疏水增稠剂水溶液。更具体地说，本发明的目标是使用同增稠剂分子的疏水部份进行可逆性络合的环糊精化合物，以达到降低含该增稠剂水溶液的粘度。

水体系，例如含乳化聚合物粘合剂涂料，一般都使用增稠剂以便满足正确的配方和水体系的用途需要的粘度要求。用在水体系中的增稠剂的一大类，在技术上是归入“缔合”增稠剂一类。这所以称之为缔合增稠剂，因其增稠机理据信是涉及增稠剂分子本身中的疏水部分间和/或其它疏水性表面之间的疏水性缔合作用。现在已经知道有许多不同类型的缔合增稠剂，其中包括，但不只限于，例如聚氨酯，疏水性改性碱溶性乳浊液，疏水改性羟乙基纤维素，或者其它天然产物，以及疏水改性聚丙烯酰胺等。

某些缔合增稠剂，例如聚氨酯增稠剂，是以含有机助溶剂的水溶液出售的。有机助溶剂，例如丙二醇的功能，是降低含缔合增稠剂水溶液的粘度，使它在用作增稠剂前便于加工。然而这类有机助溶剂在执行其预定的功能时，对环境，安全和健康却具有潜在的损害。抑制粘度也可以采用表面活性剂来完成。这时虽然没有特定的健康/环境危害，但的确降低配方的性能。

因此，如果能开发一种环境上更能接受的，用来代替这类有机助溶剂或表面活性剂的安全物质则将是有利的。

有许多参考文献披露了可作为缔合增稠剂的各种不同类型的疏水性化合物。用以增稠含水乳胶漆系的缔合增稠剂，配方中带有有机助溶剂或表面活性剂。

美国专利4, 155, 892和4, 079, 028就是针对配方中含有有机溶剂的聚氨酯增稠剂的，其特征是由亲水聚酯基交联着的至少三个疏水基。

美国专利4, 426, 485是针对水溶性热塑性有机聚合物，平均分子量至少约为10, 000，含疏水的链段，每个链段至少含一个一价疏水基其价地键合在聚合物上，其中的聚合物有适量的疏水簇，每个疏水链段上至少有两个一价疏水基，足以使含聚合物的水溶液有更好的增稠作用。

美国专利4, 496, 708是针对水溶性聚氨酯疏状聚合物增稠剂的。

美国专利4, 499, 233披露在一种调水性溶剂中溶解的聚氨酯增稠剂。

美国专利4, 180, 491还披露采用非水惰性有机稀释剂的聚氨酯缔合增稠剂。

日本专利60-49022描述了采用乙醇或者含水表面活性剂，用以溶解聚氨酯缔合增稠剂。

不过，这些参考文献中没有一个文献披露或建议合适的方法来制备不含有有机助溶剂，而其水溶液粘度又便于加工的增稠剂。

因此，本发明的目标是提供一种排除使用有机助溶剂的改良的缔合增稠剂的方法。

通过添加一种或多种环糊精化合物于含缔合增稠剂水溶液的改良的缔合增稠剂的制造方法已经成熟。环糊精化合物可排除使用有机助溶剂，来可降低含缔合增稠剂水溶液的粘度。此外，环糊精化合物的粘度抑制功能，在一旦有需要时，可通过添加一种对环糊精有亲合力的化合物，例如表面活性剂，使之立即可逆过来，因而它是一种用于水体系的有效缔合增稠剂。在本发明的其它具体方案中，环糊精还曾被发现：它在水中具有一定程度的溶解度，可使疏水改性缔合增稠剂容易加进水体系中；当着色剂或表面活性剂加进配方中时，减小配方中缔合增稠剂的粘度降；改善缔合增稠剂本身效率，因而减少达到给定的漆料粘度值所需的增稠剂量；可减少乳胶漆的泡沫生成，以及减少在某些配方中，由于表面活性剂所造成的显色难题。

环糊精化合物是闭环低聚糖类，每一大环中有6，7或8个 $\alpha$ -D-葡萄糖环。有6个葡萄糖环环糊精化合物称为 $\alpha$ -环糊精，7个葡萄糖环环糊精化合物称为 $\beta$ -环糊精，8个葡萄糖环者则称为 $\gamma$ -环糊精。环糊精是从任何精选的植物如谷类，马铃薯，柔软玉米等淀粉得来的，淀粉可以是改性淀粉，或者来自谷类或块茎源及其直链淀粉或支链淀粉部份的未改性淀粉。精选淀粉以含固体35%以下的重量浓度的水浆料，通过凝胶作用或者用一种液化酶，例如 $\alpha$ -淀粉酶细菌加以处理，然后再使它经过一种转葡萄糖基酶的处理而形成环糊精。各个 $\alpha$ ， $\beta$ 和 $\gamma$ 环糊精量的变化，取决于

精选淀粉，精选转葡萄糖基酶以及加工条件。文献上所叙述的，单种环糊精的沉淀和分离，可采用溶剂法，包括采用三氯乙烯等化合物，和非溶剂法，利用专门的离子交换树脂。每一种环糊精以及它们的混合物都是可购得的物料。 $\beta$ -环糊精是应用最广的一种，常用于生产药物和食品。

已知环糊精能同有机化合物形成包含络合物因而提高有机化合物的水溶解度。在《应用化学》杂志国际版(Angew. Chem. Int. Ed.)第27卷(1988年)第3期第393-394页上，作者W. Saenger和A. Muller-Fahrnow在一篇名为“环糊精提高表面张力和洗涤剂溶液的临界胶束浓度”中讨论了环糊精化合物的中央疏水空穴接纳直径约5 Å洗涤剂分子的疏水脂族部的能力。对这种洗涤剂的研究表明，环糊精有能力提高洗涤剂分子的表面张力，并且能将洗涤剂的临界胶束浓度转变到高值，因而提高洗涤剂的水溶性。对于需要破坏胶束或提高表面张力例如要防止起泡的场合，这证明是有益的。

1987年10月21日公开的题为“改性环糊精的生产”的英国专利申请2,189,245A，转让给美国玉米产品公司，披露了一种提高环糊精水溶解度的方法。这一方法涉及利用碳酸亚烃酯，或最好是碳酸亚乙酯，使在环结构上形成羟乙基醚的改性方法。

专利申请者们已发现，因为环糊精化合物能吸收在疏水部分上，或者同疏水部分形成络合物，因此它们能吸收在缔合增稠剂的疏水部分上。环糊精化合物吸收在缔合增稠剂的疏水部分上造成缔

合增稠剂水溶液的粘度下降。曾经发现，通过添加一种同环糊精有亲合力的其它物质，环糊精化合物就可立即从缔合增稠剂中解吸或解络合出来。

专利申请者已经发现，不但 $\alpha$ ， $\beta$ 和 $\gamma$ 环糊精可有效地用作疏水性缔合增稠剂的暂时性粘度抑制剂，而且，改性环糊精，例如用英国专利申请2, 189, 245 A所述方法生产的环糊精，要比未改性环糊精更能溶解于水，也可照这样应用。事实上，专利申请者已经发现高浓度缔合增稠剂的水溶液，最好采用比未改性环糊精具有更高水溶解度的羟乙基或羟丙基环糊精。

水溶解度最小的未改性环糊精是 $\beta$ —环糊精。 $\beta$ —环糊精的水溶液极限是每100克水约为2克。这就限制 $\beta$ —环糊精用以降低缔合增稠剂水溶液粘度所用的浓度。因为含缔合增稠剂水溶液的粘度是随缔合增稠剂的固体浓度的上升而提高的，因而环糊精的溶解度极限就决定了环糊精加到溶液中而不致出现讨厌固体的最大用量。需要将缔合增稠剂水溶液的粘度下降到可加工粘度，例如约为2000厘泊的粘度抑制添加剂的最高浓度如果超过了该添加剂在水中的溶解度极限，则此添加剂就不能视为有效的粘度抑制添加剂了。换句话说，环糊精作为粘度抑制添加剂的有效性是同环糊精的溶解度极限和缔合增稠剂水溶液的固体含量成函数关系的。缔合增稠的固体含量越高，增稠剂水溶液的粘度也就越高，而要将粘度下降到可加工的粘度，所需要加入的环糊精的浓度也就越高。环糊精的溶解度极限和含缔合增稠剂水溶液的粘度之间的关系对于选用有效的环糊精作为粘度抑制添加剂是关键性的。这一关系支持选用 $\beta$



一环糊精以外的未改性环糊精，而在水溶液中含有高浓度缔合增稠剂固体的场合，改性环糊精添加剂则有增强的水溶解度，以下将有更详细的叙述。

专利申请者已发现， $\beta$ -环糊精及其乙氧基化物和丙氧基化物用在乳胶漆配方中是有利的，可达到种种效果，例如：不用粘度抑制溶剂就可制备和提高固体含量、低粘度的增稠剂溶液；在水中具有适度的溶解度，可将疏水改性缔合增稠剂容易地加到水体系中去；在将着色剂或表面活性剂加到配方中时，减小配方中的缔合增稠剂的粘度降；可改善缔合增稠剂本身效率，因而减少达到给定的漆料粘度所需的增稠剂量；减少在有或没有缔合增稠剂存在时漆料的发泡现象，这是采用辊涂法涂漆时特别希望的；以及减少在某些<sup>方</sup>配中，由于表面活性剂的造成所显色难题。

在低浓度缔合增稠剂固体的水溶液中，例如含固体约3%重量比，我们发现未改性的环糊精，包括 $\beta$ -环糊精，是有效的粘度抑制剂，而在高浓度缔合增稠剂固体的水溶液中，例如含固体大于约10%重量比，我们发现，每100克水中有约50克高水溶解度的改性环糊精就比较优越。

正如以下的举例说明，我们发现，采用每100克水2克水溶解度的约0.5%至2%的 $\beta$ -环糊精，就可使含低固体浓度在约3%至12%重量比的聚氨酯缔合增稠剂达到可加工的粘度。改性环糊精，例如羟乙基或羟丙基环糊精也可有效地应用在低固体含量的缔合增稠剂中。对于含固体在约20%重量比的高固体含量的聚氨酯缔合增稠剂，我们发现，只有改性环糊精才是有效的粘度抑制

添加剂，因为此时，需要加入的浓度已超过未改性环糊精的水溶解度极限。在这种高固体含量的聚氨酯缔合增稠剂的场合下，我们发现，需要采用约10%的改性环糊精，才能达到可加工的粘度。

环糊精添加剂从疏水的缔合增稠剂中的解络合的能力，同环糊精的开始同缔合增稠剂的络合或吸收的能力同等的重要。在加有缔合增稠剂溶液的水体系中，增稠剂执行其预定的增加粘度功能，是环糊精从缔合增稠剂分子上的疏水部解吸或解络合作用的关键。我们发现，只要简单地加进一种同环糊精有亲合力的物质，环糊精就能够立即从疏水的缔合增稠剂中解吸或解络合。在这一方面，我们发现，一般水涂料系的常规表面活性剂如十二烷基硫酸钠和非离子型表面活性剂，以及非离子型表面活性剂，如L g e p a l C O - 6 6 0（一种10摩尔的壬基酚乙氧基化物）和阴离子表面活性剂，都可用来解络合或解吸环糊精。其它水溶性有机溶剂，如乙醇和T e x a n o l也可用于此目的，但不是优先选用的。我们发现，为了达到完全的解络或解吸，每一摩尔加在缔合增稠剂溶液中的环糊精最好采用约1摩尔的解络合剂。无论是络合或解络合机理，通过搅拌加入反应剂都可容易地达到。不需要有特别的提纯和分离步骤。我们对某些水乳胶漆配方的实验中，我们意外发现，并不需要另外添加附加的表面活性剂来促成发生这种解络合作用，已经存在在漆中的配方表面活性剂已经足够了。以配方中的增稠剂组分为依据，在漆液配方中以同等的水平加进环糊精—改良的增稠剂，则用环糊精改性的增稠剂比未改性增稠剂具有稍为优良的效率（有较高的K r e b s — S t o r m e r平衡粘度）。漆料中

的配方表面活性剂有抑制缔合增稠发展的倾向。当增稠剂活化时形成的环糊精—表面活性剂配合物会降低配方中表面活性剂的有效浓度，因而平衡粘度就增加了。进一步添加大量表面活性剂使之超过亲水—疏水平衡（HLBs），表面活性剂对环糊精的摩尔当量达到1至5时，就会发生粘度的下降。由环糊精改性的增稠剂，尤其是丙氧基化物改性环糊精，受添加的表面活性剂的影响比较小。

环糊精的粘度稳定效果，也可通过环糊精随后加到已缔合增稠的配方中而进一步得到利用。正如以下具体说明的实施例9所指出的那样，当将预分散的着色剂加到配方中时发生的粘度下降，可以通过增加环糊精的水平来加以消除。实施例9所提供的数据清楚地表明，这类缔合增稠剂固有的粘度不稳定性，可通过后加环糊精来加以消除，这样就能降低增稠剂在配方中的敏感性。

缔合增稠剂化学的一个限制是疏水基的大小对于亲水的分子主链的宽容度。当疏水基较大时，就变得更易缔合固而更有效。不过当增稠剂不再能结合进涂料的水相时，它就到达了实际的限度。在当今的缔合增稠剂技术中，许多配方中，增稠剂的结合实在是太慢了。我们已指出，我们可以改善增稠剂的结合。在以下的实例中，我们已举例说明环糊精改性增稠剂所需的结合时间同未改性增稠剂所需结合时间的比较。为了做到这一点，将增稠剂加到配方中，然后测定每一增稠剂在相同的搅拌条件下溶解在配方中所需的时间。结果表明，环糊精改性增稠剂的结合时间只是未改性增稠剂所需时间的四分之一。

环糊精的表面活性剂络合效果，在除流变学的改良效果以外的

其它性能，对配方者来说也是有益的。

一般当配制涂漆时，配方中的组分，尤其是表面活性剂，必须加以改性，以便保持着色剂分散的稳定性，同时对其它组分的分散又不能有不利的影晌。在某些配方中，涂料的组分例如乳胶载色体，会带进一种不相容的表面活性剂到配方中来。为了纠正这一情况，就需要向配方中加入附加的表面活性剂来使体系相容。但在使体系得以相容的同时，这类表面活性剂会给体系带来不利的水敏感性和产生泡沫的特征。在以下的实例中，我们已指出，环糊精在不另外加入表面活性剂的情况下，就有助于改善着色剂的相容性。

环糊精的表面活性剂络合效果在其它性能上也是对配方者有利的。在制备许多乳胶涂料载体时因为需要加入大量的表面活性剂，配方涂料的发泡现象必须加以克服。当前降低泡沫生成的技术在效力上是受到配方以及它们所造成的使用问题的限制。采用乙氧基化环糊精，可能还有环糊精本身或其它衍生物，是能够降低两个配方的起泡沫倾向，而没有出现如表面缺陷的任何有害现象。

以下的实施例，具体说明本发明使用普通缔合增稠剂的效果。这些实施例只是着意于阐明本发明，而不是用意和更不能把它解释为限定本发明的范围，因为所阐明的改良方法，对一个具有正常技术技能的人来说，应该认为是明确的。

#### 实施例 1：低固体含量

这一实施例具体说明  $\beta$ -环糊精在将聚氨酯缔合增稠剂（Rohm 和 Haas 公司的产品，QR-708）的水溶液在低固体含量

为3%重量比（3克QR-708固体在97克水中）的情况下，降低粘度的有效性。缔合增稠剂水溶液按以下的方法制备：不同数量的 $\beta$ -环糊精（美国玉米公司产品）分别加到缔合增稠剂溶液（3克QR-708固体在97克水中）地试样中，在一搅拌机的罐子中混合4小时，并让它停留过夜。溶液的粘度用30转/分下的Brookfield粘度计（#4芯轴）来测量。表1示出将 $\beta$ -环糊精加到缔合增稠剂溶液中的结果。

结果表明，随着环糊精的用量增加，缔合增稠剂溶液的粘度稳定地下降。

表 1

试样	$\beta$ - 环糊精 (克)	粘度 (厘泊)
1	0	210
2	0.0009	210
3	0.0117	192
4	0.0512	196
5	0.1010	204
6	0.1996	177
7	0.3030	108
8	0.4016	35
9	0.5056	14
10	1.0077	7

例 2：粘度的恢复：阴离子和非离子型表面活性剂

我们来确定通过加入十二烷基硫酸钠（“SLS”，28%）是否有可能将含 390 QR-708（3克QR-708固体在 97克水中）和 1克 $\beta$ -环糊精的水溶液的粘度恢复到原先的 3% QR-708 溶液的粘度水平。

在每次加入 SLS 的用量后，就按实施例 1 的方法测量溶液的粘度。表 2 是其结果：

表 2

试样	SLS (克)	粘度 (厘泊)
1 1	0.01	10
1 2	0.09	10
1 3	0.47	48
1 4	0.89	191

在加入 0.25 克 SLS 固体（0.89 克 28% 的 SLS）时原来的溶液粘度就得到恢复，这相当于每 1 摩尔加入的 $\beta$ -环糊精需要加入 1 摩尔 SLS。

采用非离子型表面活性剂 Lgepal CO-660 重复此一实验。结果如表 3 所示。

表 3

试样	Lgepal CO-660 (克)	粘度(厘泊)
15	0.24	50
16	0.58	725

结果表明，在加入0.58克非离子型表面活性剂时，原先的粘度就得到恢复，这相当于每摩尔 $\beta$ -环糊精需用1摩尔非离子型表面活性剂Lgepal CO-660。

实施例3：粘度的恢复：阳离子表面活性剂和有机溶剂

在一种有3克10090QR-708的固体（3克QR-708固体在97克水中）和1克 $\beta$ -环糊精（来自美国玉米公司）在97克去离子水的溶液中加入下列数量的一种阳离子表面活性剂18/25（Ethoquad是Akzo化学公司的注册商标其化学成分是甲基聚氧乙烯十分烷基氯化铵）。表4示出其结果。



表 4

试样	阳离子表面活性剂 18/25	粘 度 厘 泊	芯轴号码
17 比较用	0 克	5	1
18	0.23 克	11	1
19	0.45 克	123	1
20	0.68 克	484	3
21	0.91 克	1,060	4

粘度利用在30转/分和表中所示的芯轴号码的Brookfield粘度计测量。结果表明在加入0.91克阳离子型表面活性剂，原先的粘度就得到恢复。

再者，采用Texanol(2,2,4-三甲基-3-羟戊基乙酸酯)和丙二醇来检查有机溶剂恢复原来粘度的能力。结果示于表5。

表 5

试样	Texanol, 克	丙二醇, 克	粘度, 厘泊
2 2	0 . 1 0	—	1 8
2 3	0 . 1 9	—	2 9 9
2 4	—	0 . 0 3	7
2 5	—	0 . 0 7	6
2 6	—	0 . 1 4	6
2 7	—	0 . 2 1	8

结果表明, 在恢复原来的粘度方面, 有机溶剂的效果不如任何一类表面活性剂有效, 然而Texanol有效, 丙二醇无效。

#### 实施例 4 : 高固体含量

这一实施例具体说明在高固体含量聚氨酯增稠剂溶液中,  $\beta$ -环糊精作为粘度抑制剂的有效性。一系列含 0 克, 1 . 5 克和 2 克  $\alpha$ -环糊精和各种不同浓度的聚氨酯缔合增稠剂 (溶液总重量 1 0 0 克) 试样按照实施例 1 的方法制备。表 6 示出每一种溶液的粘度。

结果表明, 采用 2 克  $\beta$ -环糊精就可使含约 1 0 - 1 2 % 的 QR - 7 0 8 的溶液粘度达到约 2 0 0 0 厘泊, 而采用 1 . 5 克  $\beta$ -环糊精就可使含 8 % 固体的 QR - 7 0 8 溶液也达到这一粘度。

表 6

试 样	$\beta$ - 环糊精 (克)	QR-708 % 固体	粘度 (厘泊)
28 比较用	0	3	1,180
29 "	0	5	3,500
30 "	0	7.5	44,700
31 "	0	10	154,800
32 "	0	12.5	353,600
33 "	0	15	454,000
34 "	0	17.5	665,000
35 "	0	20	870,000
36	1.5	3	60
37	1.5	5	70
38	1.5	7.5	4,750
39	1.5	10	4,750
40	1.5	12.5	20,150
41	1.5	15	40,000
42	1.5	17.5	214,000
43	1.5	20	478,000
44	2.0	3	7
45	2.0	5	12
46	2.0	7.5	35
47	2.0	10	1,050
48	2.0	12.5	15,650
49	2.0	15	27,800
50	2.0	17.5	86,900
51	2.0	20	240,800

### 实施例 5 : $\alpha$ 和 $\gamma$ 环糊精

这一例子具体说明  $\alpha$  和  $\gamma$  环糊精做为聚氨酯缔合增稠剂粘度抑制剂的<sup>有</sup>效性。

向一含 3 克 QR-708 (100% 固体) 的水溶液中分别加入表 7 和表 8 所示的物质。试样封盖和搅拌 3 小时, 然后放在 25 °C 水浴 16 小时。试样的粘度用 30 转/分和表中所示的芯轴号码的 Brookfield 粘度计加以测量:

表 7  $\alpha$ -环糊精

试样	$\alpha$ -环糊精 克	去离子水 克	粘 度 厘 泊	芯轴号码
5 2 比较用	0	97.00	1,540	4
5 3	0.10	96.90	900	4
5 4	0.25	96.75	172	3
5 5	0.50	96.50	14	2
5 6	1.00	96.00	4	1

表 8

γ-环糊精

试样	γ-环糊精 克	去离子水 克	粘 度 厘 泊	芯轴号码
57 比较	0	97.00	1,540	4
58	0.10	96.90	1,340	4
59	0.25	96.75	1,096	3
60	1.00	96.00	114	2

实施例 6：环糊精衍生物

这一实施例具体说明使用改性环糊精在低和高固体含量聚氨酯缔合增稠剂中作为粘度抑制剂的结果。所使用的环糊精是乙氧基化的β-环糊精 (EO-CD) 和丙氧基化的β-环糊精 (PO-CD)，这两者都是来自美国玉米公司。溶液的制备和粘度的测量都采用实施例 1 的方法 (总溶液重量为 100 克)，结果示于表 9。

实施例 7：其它缔合增稠剂

这一实施例具体说明用环糊精添加剂作为其它类型缔合增稠剂水溶液的粘度抑制剂。

在这一实验中使用的增稠剂是 Acrysol

表 9  
改性环糊精

试样	环糊精类别 (克)	QR-708 % 固体	粘度 (厘泊)
61 比较	0 EO-CD	3	1,364
62	0.1	3	1,436
63	0.2	3	1,184
64	0.5	3	584
65	1.0	3	6
66 比较	0 EO-CD	20	313,600
67	2	20	298,400
68	4	20	181,600
69	5	20	135,200
70	6	20	36,400
71	7	20	20,400
72	8	20	2,984
73	10	20	684
74	2 PO-CD	20	528,000
75	4	20	133,200
76	6	20	9,600
77	8	20	760
78	10	20	460

TT-935 (Rohm和Haas公司产品), 是一种疏水改性碱溶性乳胶—增稠剂, 和疏水改性羟乙基纤维素增稠剂 (Aqualon厂出品的Natrosol Plus)。一种未改性 (非疏水性的) 羟乙基纤维素也加以评定。每种增稠剂都分别配制成不同浓度的水溶液, 而加入的 $\beta$ -环糊精按实施例1所述进行。溶液粘度也按实施例1所述测量, 结果示于表10。

表 10  
其他综合增稠剂

试样	$\beta$ -环糊精 (克)	综合增稠剂类别 (克)	粘度(厘泊)
79 比较	0	2.0 固体 TT-935*	411
80	0.25	" "	146
81	0.5	" "	99
82	0.75	" "	33
83	1.0	" "	21
84 比较	0	3 Nat. Plus**	4,240
85	0.25	" "	1,380
86	0.50	" "	400
87	0.75	" "	221
88	1.0	" "	165
89 比较	0	3 HEC ***	3,520
90	0.25	" "	4,680
91	0.50	" "	5,120
92	0.75	" "	4,720
93	1.0	" "	4,880

\* (1%溶液)在8g 50wt% NaOH和197.2g H<sub>2</sub>O中

\*\* (1.5%溶液)在197g H<sub>2</sub>O中

\*\*\* (1.5%溶液)在197g H<sub>2</sub>O中



结果表明， $\beta$ -环糊精可降低这两种疏水改性增稠剂TT-935和Natrosol Plus的粘度，但对用非疏水性的增稠剂羟乙基纤维素（HEC）的粘度无效。

#### 实施例8：乳胶涂料

这一实施例具体说明环糊精添加剂用在缔合增稠剂水乳胶涂料配方的结果。用在这一实施例中的乳胶涂料的配方组分如表11所示。

表 11  
 乳胶涂料配方#1

物料	磅
丙二醇	70.00
分散剂Tamol SG-1 (35%)	12.00
防沫剂Foamaster VL	1.00
水	45.00
钛白 Pure-R-900	210.00
瓷土	88.00
水	116.70
Texanol	11.40
丙烯酸粘合剂 AC-64	378.00
防沫剂Foamaster VL	3.00
水	42.00
增稠剂加水	92.80
PVC = 29.81, 固体容积 = 34.86	

表 12

乳胶涂料中加入表面活性剂对增稠效率的影响

	增稠剂类型			
	HEUR (对照)	BCD	E-BCD	P-BCD
所需增稠剂量(干基, 磅/100 加仑)(按增稠剂组分计算)	2.27	2.27	2.27	2.27
粘度-克雷布斯单位(平衡值)	102	110	111	105
- I C I	0.8	0.8	0.8	0.8
加入的表面活性剂				
		粘度改变(KU-克雷布斯单位)		
<b>Triton X-45</b>				
1 摩尔当量	-5	-4	-5	-3
2 "	-11	-2	-1	-2
5 "	-17	-6	-7	-3
<b>Triton X-100</b>		粘度改变(KU)		
1 摩尔当量	-9	-6	-4	-6
2 "	-27	-6	-6	-5
5 "	-35	-14	-13	-10
<b>Triton X-405</b>		粘度改变(KU)		
1 摩尔当量	-19	-11	-8	-5
2 "	-34	-15	-12	-2
5 "	-39	-32	-26	-8

按照配方中增稠剂的组分计算，以相等水平将环糊精改性增稠剂加到涂料的配方中。环糊精改性增稠剂（BCD是 $\beta$ -环糊精，E-BCD是乙氧基化 $\beta$ -环糊精，P-BCD是丙氧基化 $\beta$ -环糊精）具体说明出有比未改性增稠剂（对照例，HEUR，QR-708是一种疏水改性乙氧基化聚氨酯流变学改性剂）有较佳的效果（较高的平衡Krebs-Stormer粘度值）。

进一步加入大量表面活性剂（乙氧基化辛酚-Triton X-45（5EO单元），X-100（9.5EO单元）X-405（40EO单元））使之超过亲水-疏水平衡（HLBs）和配方中含表面活性剂对环糊精的摩尔当量达到1-5时，导致粘度就下降。

#### 实施例9：乳胶涂料：后加环糊精

这一实施例具体说明，环糊精的粘度稳定效果，通过向缔合增稠涂料配方中后加环糊精可以进一步得到利用。

用在这一例中的乳胶涂料有如表13所示的组成：

表 13  
乳胶涂料配方#2

物料	数量, 磅
水	106.7
分散剂 Tamol 731 (25%)	11.5
丙二醇	25.0
消泡剂 Patcote 801	2.0
二氧化钛 Pure R-900	250.0
瓷土 Optinhite	100.0
Attigel 50 (一种美国活性白土)	5.0
聚合粘合剂 AC-64	350.00
Texanol	10.60
消泡剂 Patcote 801	4.00
增稠剂加水	234.70
PVC = 36.8, 固体容积 = 35.86	

#2 乳胶涂料配方用一种疏水改性乙氧基化聚氨酯流变学改性剂, 把它增稠到 110 克雷布斯单位 (KU) 粘度。在已经增稠的涂料试样中, 每 100 加仑涂料后加 0 至 10 磅当量环糊精, 此后, 每种涂料用每加仑涂料含 2 流体盎司当量的预分散灯黑色料加以调配。经过搅拌以后, 重新测量每种涂料试样的 Krebs - Stormer 粘度。调配后的粘度与原先粘度两者的差值就做为稳定度的度量标准。表 14 示出这一评定结果。

表 14

加入着色剂后粘度的稳定性

加入环糊精量 (磅/100加仑)	粘度变化 (KU)
0 BCD	-34
1 "	-27
3 "	-12
5 "	-3
7 "	+4
10 "	+4
0 E-BCD	-34
1 "	-25
3 "	-14
5 "	-3
7 "	+4
10 "	+8
0 P-BCD	-34
1 "	-25
3 "	-8
5 "	+1
7 "	+4
10 "	+5

### 实施例 10 : 缔合增稠剂的结合时间

这一实施例具体说明环糊精有能力缩短缔合增稠剂结合进乳胶漆涂料配方中所需的时间。将缔合增稠剂加进 # 1 乳胶漆涂料配方中并加以搅拌。然后测定增稠剂溶解在涂料中所需时间。结果示于表 15。

表 15  
增稠剂结合速度

增稠剂	结合时间 (分钟)
HEUR (对照用)	120
BCD	29
E-BCD	27
P-BCD	29

### 实施例 11 : 着色剂的相容性

各制备一种含和不含辅加的着色剂稳定表面活性剂的色调基本涂料配方 (涂料配方 # 3 : 表 16)。在没有含表面活性剂的配方涂料中, 加入每 100 加仑涂料中 0 至 10 磅当量的乙氧基化环糊精。待平衡后, 用一 3 密耳的 Bird 涂刷器, 将漆料涂刷在一 Leneta WB 密封的白色图纸上。让漆膜在 77° F 和 50 % 相对湿度下干燥 4 天。彻底干燥之后, 用刷子将约 10 克同样的

漆料涂刷在每一图纸上的3英寸带宽上，并且继续涂刷一直到干，使涂上的漆层有明显的切变。在77°F和50%相对湿度下干燥过夜以后，漆料的接纳颜色能力，可用一球状积分反射计，通过测定用Bird涂刷器涂刷的漆膜和用刷子刷涂的漆膜两者的亮度讯号反射能力差来加以评定。如果漆料中的着色剂和其它组分都适当地分散了。则漆膜上就没有与切变有关的亮度反射改变。然而完美的颜色接纳能力是达不到的。从数据上可以清楚地看出，采用每100加仑漆料加入5磅当量的乙氧基化环糊精，所产生的改善效果同配方中所列的两种表面活性剂，或单独使用或联合使用都相等。颜色的接纳程度问题，在此实施例中当这样测量时可能使人的感觉才明显起来，不过其改善趋势在直到5磅水平却是明确的。



表 16  
涂料配方#3

物料	数量, 磅
将以下各物料装入罐中	
分散剂 Tamol 850 (30%)	9.0
水	2.0
丙二醇	60.0
防沫剂	0.5
在慢速搅拌下加入以下:	
高光泽度金红石二氧化钛	225.0
重晶石 (硫酸钡)	40.0

以上物料在一高速粉碎机 (Cowles, 3800-4500 转/分) 细磨 10-15 分钟, 然后排出, 在低速下同下列物料混合:

丙二醇	95.5
聚合粘合剂 (Rhoplex AC-490)	
(46.5%)	526.0
丙烯酸增稠剂Acrysol G-110	10.3
溶剂油	1.0
水	68.7
乙二醇二丁醚	24.5
壬酚乙氧基化物Triton N-57	或0.0 或4.0
烷芳基聚醚醇Triton X-207	或0.0 或4.0
调色：预分散红色氧化铁	4盎司/100加仑
PVC = 23.3%，固体容积 - 33.0%，光泽(60度) = 40-50	

表 17

用乙氧基化 $\beta$ -环糊精改善颜色接纳能力

用以增强颜色 接纳能力而添加 的表面活性剂	乙氧基化 环糊精 (磅/100加仑)	亮度讯号反射能力差 (发生切变时)
-----------------------------	--------------------------	----------------------

4磅Triton	0	0.51
N-57和	1	0.43
4磅Triton	3	0.52
X-207	5	0.56
	10	0.49
4磅Trionton	0	0.33
N-57	1	0.32
	3	0.40
	5	0.35
	10	0.50
4磅Triton	0	0.36
X-207	1	0.36
	5	0.51
	10	0.63

不加表面活性剂	0	0 . 4 9
	1	0 . 4 2
	3	0 . 3 6
	5	0 . 3 2
	1 0	0 . 5 8

实施例 1 2 : 减少在乳胶涂料中的起泡沫现象

这一实施例具体说明应用环糊精来减少在乳胶涂料中的起泡沫现象，应用在这一实施例中的乳胶涂料的配方列在表 1 8 中作为涂料配方 # 4。

表 1 8  
涂料配方 # 4

物料	数量, 磅
甲基卡必醇	3 9 . 0
丙烯酸乳胶, Rhoplex	
HG-7 4 ( 4 2 . 5 % )	5 9 8 . 5
Texanol	3 7 . 0
Dowicil 7 5	1 . 0
水	5 . 0
氢氧化铵 ( 2 8 % )	2 . 0
水	4 0 . 0
消泡剂 Foamaster AP	4 . 2
炭黑 Harshaw W-7 0 1 2	2 5 . 0

丙烯酸增稠剂 Acrysol-		
RM-5 (30%)	} 预混合	22.8
水		32.2
氢氧化铵 (28%)		2.2
水		46.9

为了试验这一配方，每100加仑涂料加进0至10磅当量的乙氧基化 $\beta$ -环糊精。经过过夜平衡以后，用一3英寸，3/8英寸的细绒合成纤维辊子将涂料辊涂在一密封的Leneta 12-H-BW图纸上。让涂层在室温下干燥。涂层的表面缺陷通过确定在一2平方厘米面积上出现的缺陷频率来加以标定。表19所示的结果表明，在每100加仑涂料中加有5磅及以上的乙氧基化环糊精，就能使发泡缺陷消除。

表 19

加入乙氧基化 $\beta$ -环糊精 (E-BCD)

表面缺陷-辊涂泡沫试验

加入E-BCD的量 (磅/100加仑涂料)	发泡 (表面缺陷/2CM <sup>2</sup> 面积)
0	5
1	2
3	1
5	0
10	0