



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102802778 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 28

(21) 申请号 201080027893. 9

(22) 申请日 2010. 06. 22

(30) 优先权数据

0910747. 5 2009. 06. 22 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 12. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2010/001224 2010. 06. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02010/149962 EN 2010. 12. 29

(71) 申请人 联合利华有限公司

地址 英国伦敦

(72) 发明人 保罗·休·芬德利

布罗迪克·詹姆斯·拉施兰·罗伊斯

罗斯利娜·马里·安德里·博德里

尼尔·约翰·辛普森 沙伦·托德

斯蒂文·保罗·兰纳德

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 贺卫国

(51) Int. Cl.

B01F 17/42 (2006. 01)

C08F 2/38 (2006. 01)

C08F 212/08 (2006. 01)

C09D 17/00 (2006. 01)

C08F 220/06 (2006. 01)

C08F 220/34 (2006. 01)

C08F 226/06 (2006. 01)

B01F 17/00 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 20 页

(54) 发明名称

支化聚合物分散剂

(57) 摘要

本发明涉及在一定范围的应用中的气体、液体或固体制剂中支化加成共聚物作为分散剂的用途,以及适合于所述用途的支化加成共聚物,其中所述共聚物可通过加成聚合方法获得,其中所述共聚物包含:至少两条链,所述至少两条链通过除在它们的末端之外的桥共价连接;并且其中所述至少两条链包括至少一种烯键式单不饱和单体,并且其中所述桥包含至少一种烯键式多不饱和单体;并且其中所述聚合物包含链转移剂的残基;并且其中一种或多种多不饱和单体与一种或多种单不饱和单体的摩尔比在 1 : 100 至 1 : 4 的范围内;并且其中所述支化共聚物分散剂含有锚定、增溶化或稳定化部分,并且其中所得到的共聚物包含至少 10% 的苯乙烯类单体、支化剂或链转移剂。

1. 在气体、液体或固体制剂中支化加成共聚物作为分散剂的用途,其中所述共聚物可通过加成聚合方法获得,其中所述共聚物包含:

至少两条链,所述至少两条链通过除在它们的末端之外的桥共价连接;并且其中所述至少两条链包括至少一种烯键式单不饱和单体,并且其中所述桥包含至少一种烯键式多不饱和单体;并且其中

所述聚合物包含链转移剂的残基;并且其中

一种或多种多不饱和单体与一种或多种单不饱和单体的摩尔比在 1 : 100 至 1 : 4 的范围内;并且其中

所述支化共聚物分散剂含有锚定、增溶化或稳定化部分,并且其中所得到的共聚物包含至少 10% 的苯乙烯类单体、支化剂或链转移剂。

2. 根据权利要求 1 所述的支化共聚物作为分散剂的用途,其中所述聚合物包含链转移剂的残基和引发剂的残基。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的支化共聚物作为分散剂的用途,其中所述支化共聚物分散剂用于稳定化液相中的固体粒子以形成稳定的分散物。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的支化共聚物作为分散剂的用途,其中所述支化共聚物分散剂用于稳定化固相中的固体粒子以形成稳定的分散物。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的支化共聚物作为分散剂的用途,其中所述支化共聚物分散剂用于稳定化气相中的固体粒子以形成稳定的分散物。

6. 根据权利要求 2 至 5 中的任一项所述的支化共聚物的用途,其中所要稳定化的所述固体粒子是在疏水性或亲水性液体中的粒子。

7. 根据权利要求 1 至 6 中的任一项所述的支化共聚物的用途,其中所述共聚物具有 5,000Da 至 1,000,000Da 的重均分子量。

8. 根据权利要求 1 至 6 中的任一项所述的支化共聚物的用途,其中所述共聚物具有 2,000Da 至 1,000,000Da 的重均分子量。

9. 根据权利要求 1 至 8 中的任一项所述的支化共聚物的用途,其作为用于颜料的分散剂。

10. 根据权利要求 1 至 8 中的任一项所述的支化共聚物的用途,其作为用于金属盐和金属粒子的分散剂。

11. 根据权利要求 1 至 8 中的任一项所述的支化共聚物的用途,其作为用于水泥和 / 或粉末涂料的分散剂。

12. 根据权利要求 1 至 8 中的任一项所述的支化共聚物的用途,其作为用于润滑介质的分散剂。

13. 根据权利要求 1 至 8 中的任一项所述的支化共聚物的用途,其在制药、农用化学品、生物杀灭剂、食品着色剂、调味剂和香料工业中作为用于有机分子的分散剂。

14. 根据权利要求 1 至 13 中的任一项所述的支化共聚物的用途,其中当将所述聚合物的组合物应用至分散物时,分散相与聚合物的比例在 0.1 : 1 至 1000 : 1 的范围内。

15. 根据权利要求 1 至 13 中的任一项所述的支化共聚物的用途,其中当将所述聚合物的组合物应用至分散物时,分散相与聚合物的比例在 0.1 : 1 至 500 : 1 的范围内。

16. 根据权利要求 1 至 13 中的任一项所述的支化共聚物的用途,其中当将所述聚合物

的组合物应用至分散物时,分散相与聚合物的比例在 0.2 : 1 至 200 : 1 的范围内。

17. 根据权利要求 1 至 16 中的任一项所述支化共聚物的用途,其中用作分散剂的所述支化共聚物是支化的、未交联的加成聚合物。

18. 根据权利要求 1 至 17 中的任一项所述支化共聚物的用途,其中基于单官能单体的摩尔数,所述链转移剂的残基占所述共聚物的 0.05 至 80 摩尔%。

19. 根据权利要求 1 至 17 中的任一项所述支化共聚物的用途,其中基于单官能单体的摩尔数,所述链转移剂的残基占所述共聚物的 0.05 至 30 摩尔%。

20. 根据权利要求 1 至 19 中的任一项所述支化共聚物的用途,其中基于单体的总重量,所述引发剂的残基占所述共聚物的 0 至 10% w/w。

21. 根据权利要求 1 至 19 中的任一项所述支化共聚物的用途,其中基于单体的总重量,所述引发剂的残基构成所述共聚物的 0.001 至 5% w/w。

22. 根据权利要求 1 至 21 中的任一项所述支化共聚物的用途,其中所述单官能单体选自包含以下各项的组:乙烯基酸类、乙烯基酸酯类、乙烯基芳基化合物类、乙烯基酸酐类、乙烯基酰胺类、乙烯基醚类、乙烯基胺类、乙烯基芳基胺类、乙烯基腈类、乙烯基酮类,以及上述化合物的衍生物和它们对应的烯丙基变体。

23. 根据权利要求 1 至 22 中的任一项所述支化共聚物的用途,其中所述单官能单体选自由以下各项组成的组:

衍生自或基于苯乙烯的单体或含有芳族官能度的那些单体,包括:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基苄基氯、乙烯基萘、乙烯基苯甲酸、N-乙烯基吡啶、2-、3-或 4-乙烯基吡啶、乙烯基苯胺、乙酰氧基苯乙烯、苯乙烯磺酸、甲基丙烯酸苄酯、乙烯基咪唑或它们的衍生物。

24. 根据权利要求 1 至 23 中的任一项所述支化共聚物的用途,其中所述多官能单体或支化剂选自包含以下各项的组:

二乙烯基芳基单体,如二乙烯基苯;(甲基)丙烯酸二酯,如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯和 1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯;聚环氧烷二(甲基)丙烯酸酯类,如四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯和聚(丙二醇)二(甲基)丙烯酸酯;二乙烯基(甲基)丙烯酰胺类,如亚甲基双丙烯酰胺;含硅氧烷的二乙烯基酯类或酰胺类,如(甲基)丙烯酰氧基丙基封端的聚(二甲基硅氧烷);二乙烯基醚类,如聚(乙二醇)二乙烯基醚;和四-或三-(甲基)丙烯酸酯类,如季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯或葡萄糖二至五(甲基)丙烯酸酯;通过开环聚合形成的预形成的低聚物或聚合物的乙烯基或烯丙基酯、酰胺或醚,如低聚(己内酰胺)、低聚(己内酯)、聚(己内酰胺)或聚(己内酯),或者通过活性聚合技术所形成的低聚物或聚合物如低聚(1,4-丁二烯)或聚(1,4-丁二烯)。

25. 根据权利要求 1 至 23 中的任一项所述支化共聚物的用途,其中所述多官能单体或支化剂选自由以下各项组成的组:

苯乙烯类支化剂,或包含芳族官能度的多官能单体,包括:二乙烯基苯、二乙烯基萘、二羟基二甲基苯的 1,4 或 1,3 或 1,2 衍生物的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯衍生物,以及它们的衍生物。

26. 根据权利要求 1 至 25 中的任一项所述支化共聚物的用途,其中

所述一种或多种单不饱和单体和一种或多种多不饱和单体以及一种或多种链转移剂

中的至少一种是亲水性残基 ; 并且

所述一种或多种单不饱和单体和一种或多种多不饱和单体以及一种或多种链转移剂之一中的至少一种是疏水性残基。

27. 支化加成共聚物, 所述支化加成共聚物适合于权利要求 1 至 26 中的任一项所述的在气体、液体或固体制剂中作为分散剂的用途, 其中所述共聚物可通过加成聚合方法获得, 并且其中所述共聚物包含 :

至少两条链, 所述至少两条链通过除在它们的末端之外的桥共价连接 ; 并且其中所述至少两条链包括至少一种烯键式单不饱和单体, 并且其中所述桥包含至少一种烯键式多不饱和单体 ; 并且其中

所述聚合物包含链转移剂的残基 ; 并且其中

一种或多种多不饱和单体与一种或多种单不饱和单体的摩尔比在 1 : 100 至 1 : 4 的范围内 ; 并且其中

所述支化共聚物分散剂含有锚定、增溶化或稳定化部分, 并且其中所得到的共聚物包含至少 10% 的苯乙烯类单体、支化剂或链转移剂。

支化聚合物分散剂

技术领域

[0001] 本发明涉及苯乙烯类支化加成共聚物。更具体地,本发明涉及包含至少 10 重量% 的苯乙烯类单体、支化剂或链转移剂的苯乙烯类支化加成共聚物的组合物和它们作为分散剂的用途,用于制备这种共聚物的方法,包含所述苯乙烯类支化加成共聚物的制剂以及所述制剂作为分散剂的用途。当使用该共聚物作为分散剂时,它们在制剂中在低剂量下是有效的。此外,在溶液中,这些制剂展现出低溶液粘度,可以将制剂以高分散相含量形成;可以将所述制剂用于处理未改性的颜料,并且也可以减少得到更小粒度的研磨次数。

[0002] 发明背景

[0003] 聚合物分散剂

[0004] 分散剂通常用于稳定化本体介质中的不溶混或不溶解的粒子。本体介质在性质上可以是固体、液体或气体。分散剂用于防止本体相中粒子的聚集。此外,分散剂通常减少分散物或胶体的粘度上的任何增加。这通过阻碍粒子的聚集实现。日益增加的分散剂在性质上为聚合物,并且典型地拥有将它们锚定在不溶解或不溶混粒子上的单元,同时其他部分通过与本体介质的相互作用或通过粒子-粒子排斥,如通过静电机制,充当增溶化或稳定化单元;有时,相同的单元可以提供所有的这些性质。

[0005] 嵌段或接枝共聚物在这方面是特别有用的,因为聚合物内的不同结构可以起锚定、增溶化或稳定化单元的作用,分别与粒子和本体相强烈地相互作用。

[0006] 两亲共聚物可用作水介质中颗粒的分散剂,其中聚合物的疏水性部分吸附在粒子表面上,同时亲水性基团,代表性地为带电荷的单元,如羧酸类,经由粒子-粒子排斥和强溶剂相互作用帮助稳定化。

[0007] WO 2006/042033 A2(富林特油墨(Flink ink))公开了用于制备油墨粘结剂的方法,所述油墨粘结剂含有在包含非挥发性多元醇基脂肪油的介质中的支化乙烯基聚合物。其中公开的支化聚合物由以下各项制备:以 1.5 至 3.25% w/w(占所聚合的单体的总重量)加入的每分子具有至少两个烯键式不饱和可聚合基团的至少一种单体,优选二乙烯基苯(DVB);以 20 至 25% w/w(占所聚合的单体的总重量)加入的至少一种脂族烯键式不饱和单体;以及以 60 至 70% w/w(占所聚合的单体的总重量)加入的至少一种芳族单体,优选苯乙烯;并且之后使用半批次方法使所述混合物在自由基聚合反应中反应以形成共聚物,其中所述支化聚合物的分子量优选在 1000 至 10000Da 的范围内,并且优选具有 70°C 的 Tg。

[0008] WO 2000/037542 (3M) 描述了一种用于制备用于分散疏水性粒子的树枝状聚合物分散剂的方法,所述分散剂包含具有至少一个外围可离子化部分和至少一个外围非聚合烃疏水性部分的衍生的树枝状聚合物。这样制备该树枝状分散剂:使用可商购的第 3 或第 5 代多元醇(分别地, Boltorn H30 或 H50),经由与优选含有 8 至 22 个碳的脂肪酸反应(如经由与硬脂酸酯化)结合有疏水性片段,或通过亲水性片段的结合,如通过与琥珀酸酐的反应。衍生的树枝状聚合物具有 15000 至 35000Da 的优选分子量。

[0009] WO2008/03037612(汽巴精化(CIBA))涉及一种基于极性多胺,或改性的多元羧酸的液体分散剂,其特征在于有“树枝状”结构。这里将聚合物的末端通过含二醇的羧酸修饰,

所述含二醇的羧酸自身进一步用脂肪酸单元修饰。该树枝状聚合物分散剂经由汇集或发散合成路线合成。

[0010] WO2007/135032(巴斯夫(BASF))公开了高度支化的聚碳酸酯基聚合颜料分散剂的使用。该聚合物的羟基端用含有1至20个碳原子的脂族或芳族疏水性基团官能化。

[0011] US2004/0097685(Keil and Weinkauff)公开了使用含有2至100残基异氰酸酯单元并且具有500至50000Da的分子量的超支化的聚氨酯分散剂,并且使随后的聚异氰酸酯与烷基官能化的聚环氧烷反应,其中所述烷基含有3至40个碳原子。

[0012] WO2007/110333(汽巴精化(CIBA))公开了官能化的基于聚(乙烯亚胺)(PEI)的聚合物分散剂经由疏水化的环氧烷单元在支化聚合物骨架上的接枝的合成。这些单元拥有1至22个碳原子的亚烷基羧基单元。

[0013] W098/18839(杜邦(Du Pont))公开了支化聚合物分散剂在水性制剂中的用途。该支化聚合物分散剂在性质上是两亲的,具有5,000至100,000Da的范围内的分子量,含有亲水性和疏水性段两者,含有至少10重量%的羧基单元。该支化聚合物在两步工艺中制备,所述制备经由在第一步中使用催化链转移剂以制备带有末端乙烯基的官能化大分子单体,所述末端乙烯基在制备的第二阶段中被利用。

[0014] US 2006/0106133 A1公开了包含两亲性聚合物的喷墨油墨,其中所述聚合物包含亲水和疏水部分,分子量范围介于300至100,000道尔顿,并且可以是直链聚合物的形式、星型聚合物或者具有聚合物核心的乳液形式。在该聚合物的制备中并不使用链转移剂。将该聚合物在底物上的均匀墨滴的形成中用作润湿助剂。

[0015] 支化聚合物

[0016] 支化聚合物是支化的、具有有限尺寸的聚合物分子。支化聚合物不同于交联聚合物网络,交联聚合物网络趋于具有互相连接的分子的无限尺寸并且通常不可溶。在某些情况下,当与类似的线型聚合物相比时,支化聚合物具有有益的性质。例如,支化聚合物的溶液通常比类似的线型聚合物的溶液粘度更低。此外,较高分子量的支化共聚物可以比对应的线型聚合物更容易地溶解。此外,因为支化聚合物趋于具有比线型聚合物更多的端基,支化聚合物通常表现出强的表面改性性质。因而,支化聚合物是很多组合物的有用组分并且因此被用于多种分散剂应用中。

[0017] 支化聚合物一般经由分步生长机理通过合适单体的缩聚而制备,并且其通常由所得到的聚合物的化学官能度和分子量限定。除了聚合以外,也可以使用一步法,其中将多官能单体用于提供可以生长聚合物支链的聚合物链中的官能度。然而,常规一步法在使用上的局限在于:为了避免聚合物的大范围交联和不溶凝胶的形成,通常必须仔细地多官能单体的量控制至基本上小于0.5% w/w。采用这种方法难以避免交联,尤其是在不存在作为稀释剂的溶剂和/或在单体至聚合物的高转化率情况下。

[0018] WO 99/46301公开了一种制备支化聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:将单官能乙烯类单体与0.3至100% w/w(以单官能单体的重量计)的多官能乙烯类单体、0.0001至50% w/w(以单官能单体的重量计)的链转移剂和任选的自由基聚合引发剂混合在一起,以及,其后使所述混合物反应以形成共聚物。WO 99/46301的实施例描述了主要为疏水性的聚合物的制备以及,尤其是其中甲基丙烯酸甲酯作为单官能单体的聚合物的制备。这些聚合物可用作模塑树脂制备中减低线型聚甲基丙烯酸甲酯熔体粘度的组分。

[0019] WO 99/46310 公开了一种制备(甲基)丙烯酸酯多官能化聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:将单官能乙烯类单体与 0.3 至 100% w/w(基于单官能单体)的多官能乙烯类单体、0.0001 至 50% w/w 的链转移剂混合到一起,使所述混合物反应以形成聚合物,并且在 99% 转化前终止聚合反应。所得到的聚合物可用作表面涂层和油墨的组分、用作模塑树脂或用在可固化化合物中,例如,可固化模塑树脂或光致抗蚀剂。

[0020] WO 02/34793 公开了一种流变改性的共聚物组合物,所述共聚物组合物包含不饱和和羧酸、疏水性单体、疏水链转移剂、交联剂和任选的立体稳定剂的支化共聚物。该共聚物在含电解质的水性环境中在升高的 pH 条件下提供增加的粘度。用于制备的方法为溶液聚合工艺。使该聚合物轻度交联,小于 0.25%。

[0021] US 6,020,291 公开了在金属切削操作中用作润滑剂的水性金属加工流体。该流体含有抑雾(mist suppressing)支化共聚物,所述共聚物包含疏水单体和亲水单体,以及任选的包含两个以上烯式不饱和键的单体。任选地,金属加工流体可以是水包油乳液。该聚合物基于含有磺酸根和疏水改性的单体的聚(丙烯酰胺)。通过使用非常少量的双丙烯酰胺,不使用链转移剂,将该聚合物交联至非常小的程度。

[0022] 发明详述

[0023] 分散剂,并且尤其是聚合分散剂,被用于稳定化本体或连续介质中的粒子。这些粒子典型地在连续相中不溶解或不溶混,并且倾向于在亚微米至数毫米的大小范围内。典型地该粒子为在数纳米至数微米范围内的固体、不溶解物种。增加所分散粒子的大小导致分散相中的聚集和絮凝,这对于带有高度缔合基团的结晶物质或粒子是尤其正确的。通常需要将所分散的粒子在本体相内均匀地分散,并且为此需要分散助剂。

[0024] 本体相在性质上可以是气体、液体或固体。通常本体相是液体,产生粒子的胶态悬浮物,其中所述分散剂或者完全地或者部分地溶解在所述本体相中。该本体相也可以是气体,其产生固体的颗粒气溶胶,如在烟雾中。该本体相在性质上也可以是固体,其中通常在一些进一步的加工步骤之前将固体粒子分散在本体固体相中,如粉末涂料中。

[0025] 为了成为有效的,分散剂必须拥有三种关键官能团,即:

[0026] 锚定基团:所述锚定基团与所要分散的颗粒以如下方式相互作用:经由表面吸附,如通过范德华相互作用-这在疏水性材料在水性介质中的分散物中是常见的; $\pi-\pi$ 堆叠-疏水性颜料通常使用;静电相互作用-使用带有与粒子带有的电荷相反电荷的分散剂;通过 H 键-天然蛋白质或者基于碳水化合物的分散剂中常见;或者经由与粒子形成共价键。

[0027] 溶剂化基团:所述溶剂化基团与分散相,通常是液体相互作用。这里分散剂必须拥有可以与溶液或本体相相互作用的部分并且最终产生粒子的溶剂化。对于疏水性粒子在水溶液中的分散物,这些溶剂化单元倾向于由低聚水溶性基团组成。在固体-固体分散物或固体-气体分散物中,溶剂化基团的作用通常较小。

[0028] 稳定化基团:在锚定并溶剂化之后,分散剂必须减小粒子-粒子相互作用从而减少聚集和粒子最终沉淀的可能性。在水性体系中,这通常经由带电荷物种的结合产生静电排斥而实现。溶剂化基团可以实现该功能,因为当很好溶剂化后,它可以在粒子周围产生溶胀聚合物冠,从而减少粒子-粒子相互作用。

[0029] 通常,选择不同的化学基团以在聚合分散剂中进行这些任务,虽然当正确地选择时,相同的单元可以履行多种功能。

[0030] 通常需要的是分散剂在本体相中是至少可溶混的,如果不是完全溶解的话,虽然这在两亲分散剂的情况下可以通过调节溶液 pH 通过共溶剂的使用实现。

[0031] 由于它们较大的尺寸和多个锚定,溶剂化和稳定化单元,聚合物且特别是带有嵌段或接枝(梳型)结构的那些是特别有效的分散剂。可以将嵌段或接枝聚合物以这样的方式设计以使得具有遍及它们的结构的离散的锚定、增溶化或稳定化区,从而产生这些性质的最大化。

[0032] 可以通过分步生长程序,如在 ϵ -己内酯的开环中,或者通过乙烯类单体的活性加成聚合,通过两种或多种预形成的低聚物种的反应形成嵌段共聚物。对于嵌段共聚物通常通过分步生长或活性聚合程序,如阴离子聚合,经由单体物种的连续加成制备。

[0033] 这些聚合技术是多步工艺并且官能化单体的选择通常受到限制。因此,这些材料倾向于是昂贵的,并且在以高浓度使用接枝聚合物的高分子量嵌段的情况下粘度问题是普遍的。

[0034] 接枝或梳型共聚物经由一种或多种主链单体和预形成的大分子单体一起的连续加成,或者经由预形成的低聚物在预形成的聚合物上的接枝制备。如在嵌段共聚物的情况下,聚合在性质上可以经由分步生长或加成完成。

[0035] 虽然接枝或梳型聚合物两者都可以有效地用作分散剂,它们倾向于经由它们的分子量所限制。另外,这些材料的每一种的合成可以是多步的或者使用昂贵的单体或反应物。

[0036] 在这些聚合物中不同片段特别大的情况下,尤其是它们可以结晶或者在它们的固体形式下强烈地相互作用的情况下,还会出现溶解度的问题。

[0037] 虽然已经制备了一些支化聚合物并且将其用作分散剂,制备这些材料的最普通的形式依然是通过多步过程,最普遍地分步生长聚合。很多合成实例基于商业材料聚(乙烯亚胺),其中依赖于最终用途,使该固有地支化的聚合物进一步与长链亲水性、疏水性或两亲性基团反应。再一次该合成路线是多步的并且在很多情况下包括提纯或者在最后的分离程序。

[0038] 也可以使用 AB_x 分步生长聚合程序制备反应性骨架。这里单体具有多官能度,如它可以与多个自身反应;一个单体可以与至少两个其他单体反应,以此类推,通常经由缩合反应如酯化反应,例如所述单体拥有一个羧基和两个羟基。再一次这种类型的聚合物由它们的单体类型所限制,其倾向于是昂贵的,并且为了提供有效的锚定、增溶化或稳定化,该分散剂需要进一步的化学改性。

[0039] 支化加成共聚物分散剂具有它们可以经由使用多种商业单体和链转移剂的“一锅法”程序制备的益处。因此化学研究可以转向分散剂的特定需求同时通过它们的较大尺寸和多重锚定点最大化表面相互作用。也可以通过在聚合过程中使用乙烯类大分子单体制备接枝状结构,同时可以通过链转移剂的选择控制聚合物终端以给出基本上嵌段状的性质。

[0040] 与嵌段或接枝聚合物分散剂不同,可以在高分子量下制备这些支化加成共聚物分散剂,其中它们提供强表面和本体介质相互作用。如上面提到的,可以修整结构的“可调”性质以提供最强的分散能力。虽然已知树枝状结构是特别有效的分散剂,由于该聚合物的高价格和可以得到的分子量低它们的使用受到限制。现在已经发现工业可得的支化加成共聚物也可以用作有效的分散剂。因此本发明的目标是在多种分散剂应用中在分散剂中使用这些材料以在气体、液体或连续相中分散颗粒固体,如下面将要例示的。然而,应理解,该分散

剂应用不限于下面列出的那些。

[0041] 根据本发明可以以较低水平使用本发明的支化共聚物分散剂或分散剂制剂,它们具有高溶解度,带有强粒子相互作用并且还可以产生低溶液粘度的分散物。该分散剂也可以在低剂量水平下使用,这产生了形成高分散相制剂的可能性。当与类似的线性材料比较时,所描述的分散剂材料的支化构造具有增强的性能,并且可以以更低水平使用,并且给出粘度更低的分散溶液。

[0042] 另外,当用于稳定化液体制剂中的固体颗粒,如在溶剂中分散颜料粒子时,本文所述的支化加成聚合物分散剂可以产生减少的处理和研磨次数。

[0043] 将芳族基结合在聚合分散剂结构中允许了与疏水性粒子和颜料的强相互作用,尤其是当用于分散处理过的和未处理过的颜料时。

[0044] 此外已经发现,当与线性分散物体系比较时,作为使用支化加成聚合物形成的分散物,对于类似的或更低的粘度可具有更高的分散相浓度,当用于颜料制剂时,这可以产生更高的颜料强度和更大的涂覆速度。

[0045] 因此可以将本发明的分散剂或分散剂制剂应用至以下技术领域:

[0046] 应用

[0047] - 在颜料的分散物中:包括油墨、油漆、密封剂、染色剂、粉末涂料和注射模塑的制备中的有机、无机、金属、珠光、表面处理过的和未处理过的颜料。

[0048] - 在金属盐的分散物中,包括:例如无机结垢的抑制、冷却水的再循环、防垢、蒸馏、锅炉水、油田液、油润滑添加剂(油“去垢剂”)以及在建筑材料中如水泥和石膏。

[0049] - 在金属粒子的分散物中,包括:例如切割和研磨液、油类润滑剂、金属涂料、粉末涂料和底漆以及选矿液。

[0050] - 在有机“活性物”的分散物中,如在制药/农用化学品/生物杀灭剂工业中和在食品工业中用于食品着色剂、调味剂、香料,以及同样在化妆品和防晒产品中。

[0051] - 分散剂或分散剂制剂也可以用在有机体的分散物中,例如防止生物淤积。

[0052] 因此,根据本发明的第一方面,提供了在气体、液体或固体制剂中支化加成共聚物作为分散剂的用途,其中所述共聚物可通过加成聚合过程获得,其中所述共聚物包含:

[0053] 至少两条链,所述至少两条链通过除在它们的末端之外的桥共价连接;并且其中所述至少两条链包括至少一种烯键式单不饱和单体,并且其中所述桥包含至少一种烯键式多不饱和单体;并且其中

[0054] 所述聚合物包含链转移剂的残基;并且其中

[0055] 一种或多种多不饱和单体与一种或多种单不饱和单体的摩尔比在 1 : 100 至 1 : 4 的范围内;并且其中

[0056] 所述支化共聚物分散剂含有锚定、增溶化或稳定化部分,并且其中所得到的共聚物包含至少 10% 的苯乙烯类单体、支化剂或链转移剂。

[0057] 根据本发明的第一方面的支化共聚物可以用作分散剂以稳定化液相中的固体粒子以形成稳定的分散物,或者可以使用支化共聚物分散剂稳定化固相中的固体粒子以形成稳定的分散物。备选地,该支化共聚物分散剂可以用于稳定化气相中的固体粒子以形成稳定的分散物。

[0058] 所要稳定化的固体粒子可以是疏水性或亲水性液体中的粒子。

[0059] 根据本发明的第一方面的支化共聚物具有 5,000Da 至 1,000,000Da 的重均分子量。更优选,该支化共聚物具有 2,000Da 至 1,000,000Da 的重均分子量。

[0060] 根据本发明的第一方面的支化共聚物可以在一定范围内的应用中使用。例如,该支化共聚物可以作为分散剂用于颜料,其中所述颜料可以包括有机、无机、金属和珠光颜料。此外,该支化共聚物可以用作分散剂用于油墨、油漆、密封剂、染色剂、粉末涂料和注射模塑应用。

[0061] 根据本发明的第一方面的支化共聚物也可以作为分散剂用于金属盐和金属粒子。例如,这种应用可以包括用于抑制无机结垢的系统中、冷却水的再循环、防垢应用和蒸馏以及锅炉水。

[0062] 此外,根据本发明的第一方面的支化共聚物还可以作为分散剂用于水泥和 / 或粉末涂料例如石膏。

[0063] 而且,根据本发明的第一方面的支化共聚物还可以作为分散剂用于润滑介质,例如在油田液和油润滑添加剂如油“去垢剂”中。

[0064] 同样地,根据本发明的第一方面的支化共聚物可以作为分散剂用于有机活性物,如在制药、农用化学品、生物杀灭剂、食品着色剂、调味剂和香料的技术领域中的活性化合物,以及同样作为分散剂用于需要防止生物淤积的有机体。

[0065] 优选将根据本发明的第一方面的支化共聚物作为分散剂使用,使得分散相与聚合物的比例在 0.1 : 1 至 1000 : 1 的范围内。更优选将该聚合物应用至分散物使得分散相与聚合物的比例在 0.1 : 1 至 500 : 1 的范围内。最优选将该聚合物应用至分散物使得分散相与聚合物的比例在 0.2 : 1 至 200 : 1 的范围内。

[0066] 本发明的支化共聚物分散剂是支化的、未交联的加成聚合物,并且包括统计、嵌段、接枝、梯度和交替支化共聚物。本发明的共聚物包含通过除它们的末端之外的桥共价连接的至少两条链,换言之,所述共聚物的样品包含通过除它们的末端以外的桥共价连接的平均至少两条链。当制备共聚物的样品时,可能偶然地存在一些未支化的聚合物分子,它是制备方法所固有的(加成聚合过程)。因为相同的原因,少量的聚合物将不具有链端上的链转移剂(CTA)。可以以较低水平使用这些分散剂,它们具有高溶解度,带有强粒子相互作用并且产生低溶液粘度的分散物。

[0067] 当根据本发明制备支化加成共聚物时,使用链转移剂。链转移剂(CTA)是已知在自由基聚合反应的过程中通过链转移机理降低分子量的分子。可以通过链转移剂的选择控制分散能力。这些试剂可以是任何含硫醇的分子,并且可以是单官能或多官能的。所述试剂可以是亲水性、疏水性、两亲性、阴离子、阳离子、中性、两性离子或响应性的。所述分子还可以是含有硫醇部分的低聚物或预形成的聚合物。(该试剂还可以是受阻醇或类似的自由基稳定剂)。还可以使用催化链转移剂,如基于过渡金属配合物如双(硼二氟二甲基乙二肟)钴(CoBF)的那些。合适的硫醇包括但不限于: C_2-C_{18} 支链或直链烷基硫醇如十二烷硫醇,官能硫醇化合物如巯基乙酸、硫代丙酸、硫代甘油、半胱氨酸和半胱胺。还可以使用含巯基的低聚物或聚合物如聚半胱氨酸,或被后官能化以提供一个或多个巯基的低聚物或聚合物,如聚(乙二醇)(二)巯基乙酸酯,或预形成的用巯基官能化的聚合物。例如,端基或侧基官能化的醇如聚(丙二醇)与硫代丁内酯的反应,以制备相应的巯基官能化的增链聚合物。还可以经由可逆加成断裂转移(Reversible Addition Fragmentation Transfer)(RAFT)

或采用黄原酸酯交换的大分子设计 (MADIX) 活性自由基法,通过黄原酸酯、二硫代酸酯或三硫代碳酸酯末端官能化的聚合物的还原制备多官能硫醇。还可以使用黄原酸酯类、二硫代酸酯类和二硫代碳酸酯类,如苯基二硫代乙酸苄基酯。备选的链转移剂可以是已知在自由基加成聚合反应中限制分子量的任意物种,包括烷基卤和过渡金属盐或配合物。可以组合使用多于一种的链转移剂。

[0068] 疏水性 CTA 包括但不限于:直链和支链烷基和芳基(二)硫醇,如十二烷硫醇、十八烷硫醇、2-甲基-1-丁硫醇和 1,9-壬二硫醇。疏水性大分子 CTA(其中 CTA 的分子量为至少 1000 道尔顿)可以由通过 RAFT(或 MADIX)之后还原链末端而合成的疏水性聚合物制备,或者备选地,可以用化合物如硫代丁内酯将预形成的疏水性聚合物的端羟基后官能化。

[0069] 亲水性 CTA 典型地含有氢键和/或永久或瞬时电荷。亲水性 CTA 包括但不限于:硫代酸,如巯基乙酸和半胱氨酸;硫胺如半胱胺;以及硫醇如 2-巯基乙醇、硫代甘油和乙二醇单(和二)巯基乙酸酯。亲水性大分子 CTA(其中 CTA 的分子量为至少 1000 道尔顿)可以由通过 RAFT(或 MADIX)之后还原链末端而合成的亲水性聚合物制备,或备选地,可以用化合物如硫代丁内酯将预形成的亲水性聚合物的端羟基后官能化。

[0070] 也可以将两亲 CTA 结合在聚合混合物中,这些物质典型地是拥有亲水性官能如但不限于羧酸基团的疏水性含烷基的硫醇。该类型的分子包括巯基十一碳烯酸。

[0071] 响应性大分子 CTA(其中 CTA 的分子量为至少 1000 道尔顿)可以由通过 RAFT(或 MADIX)之后还原链末端而合成的响应性聚合物制备,或备选地,可以用化合物如硫代丁内酯将预形成的响应性聚合物如聚(丙二醇)的端羟基后官能化。

[0072] 苯乙烯类链转移剂包括但是不限于:含有芳族官能性的分子如苯硫酚,含有芳族 E-或 Z-基团的 RAFT 或 MADIX 试剂的溴代甲苯。也可以使用非硫醇芳族链转移剂如 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯。

[0073] 链转移剂的残基可以构成共聚物的 0.05 至 80 摩尔%(基于单官能单体的摩尔数)。更优选链转移剂的残基构成共聚物的 0.05 至 50 摩尔%,再更优选 0.05 至 40 摩尔%(基于单官能单体的摩尔数)。然而,最特别地链转移剂构成共聚物的 0.05 至 30 摩尔%(基于单官能单体的摩尔数)。可以通过 CTA 的选择控制聚合物的分散能力,因为这些残基在存在的情况下,可以作为锚定、增溶化或稳定化基团。

[0074] 还优选的是,基于单体的摩尔数,源自未反应的单官能单体、多官能单体、链转移剂和引发剂的残留物质或杂质构成共聚物的 0.05 至 20 摩尔%。更优选,基于单体的摩尔数,源自未反应的单官能单体、多官能单体、链转移剂和引发剂的残留物质或杂质构成共聚物的 0.05 至 10 摩尔%。最优选,基于单体的摩尔数,源自未反应的单官能单体、多官能单体、链转移剂和引发剂的残留物质或杂质构成共聚物的 0.05 至 5 摩尔%。

[0075] 引发剂是自由基引发剂并且可以是已知引发自由基聚合反应的任何分子,例如含偶氮的分子、过硫酸盐类、氧化还原引发剂、过氧化物类或苄基酮类。可以通过热、光解或化学方式将其激活。其实例包括但不限于:2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮双(4-氰戊酸)、过氧化苯甲酰、过氧化二异丙基、过氧化枯基、1-羟基环己基苯基酮、过氧化氢/抗坏血酸。也可以使用引发-转移-终止剂如 N,N'-二乙基二硫代氨基甲酸苄酯。在某些情况下,可以使用多于一种的引发剂。引发剂可以是分子量为至少 1000 道尔顿的大分子引发

剂。在这种情况下,大分子引发剂在性质上可以是亲水性、疏水性或响应性的。可以通过引发剂的选择控制聚合物的分散能力,尤其是在使用大分子表面活性自由基引发剂的情况下,因为这些残基在存在的情况下,也可以作为锚定、增溶化或稳定化基团。

[0076] 优选地,基于单体的总重量,自由基聚合反应中引发剂的残基占共聚物的 0 至 10% w/w。更优选基于单体的总重量,自由基聚合反应中引发剂的残基占共聚物的 0.001 至 8% w/w。再更优选基于单体的总重量,自由基聚合反应中引发剂的残基占共聚物的 0.001 至 5% w/w。

[0077] 链转移剂和引发剂的使用是优选的。然而,一些分子可以同时完成两种功能。

[0078] 亲水性大分子引发剂(其中预形成的聚合物的分子量为至少 1000 道尔顿)可以由通过 RAFT(或 MADIX)合成的亲水性聚合物制备,或者可以用在原子转移自由基聚合(ATRP)中使用的官能化卤化物,如 2-溴代异丁酰溴与合适的低价过渡金属催化剂如 CuBr 联吡啶将预形成的亲水性聚合物的官能团如端羟基后官能化。

[0079] 疏水性大分子引发剂(其中预形成的聚合物的分子量为至少 1000 道尔顿)可以由通过 RAFT(或 MADIX)合成的疏水性聚合物制备,或者可以用在原子转移自由基聚合(ATRP)中使用的官能化卤化物,如 2-溴代异丁酰溴与合适的低价过渡金属催化剂如 CuBr 联吡啶将预形成的亲水性聚合物的官能团如端羟基后官能化。

[0080] 响应性大分子引发剂(其中预形成的聚合物的分子量为至少 1000 道尔顿)可以由通过 RAFT(或 MADIX)合成的响应性聚合物制备,或者可以用在原子转移自由基聚合(ATRP)中使用的官能化卤化物,如 2-溴代异丁酰溴与合适的低价过渡金属催化剂如 CuBr 联吡啶将预形成的亲水性聚合物的官能团如端羟基后官能化。

[0081] 单官能单体可以包括能够通过加成聚合机理聚合的任何碳-碳不饱和化合物,例如乙烯基和烯丙基化合物。可以通过单官能单体的选择控制支化聚合物分散剂的分散能力,锚定、增溶化或稳定化单元的比例和类型。单官能单体在性质上可以是亲水性、疏水性、两亲性、阴离子、阳离子、中性或两性离子的。单官能单体可以选自但不限于以下单体,如:乙烯基酸类、乙烯基酸酯类、乙烯基芳基化合物类、乙烯基酸酐类、乙烯基酰胺类、乙烯基醚类、乙烯基胺类、乙烯基芳基胺类、乙烯基腈类、乙烯基酮类,以及上述化合物的衍生物和它们对应的烯丙基变体。

[0082] 其它合适的单官能单体包括:含羟基的单体,以及能够后反应以形成羟基的单体、含酸的或酸官能化的单体、两性离子单体和季铵化的氨基单体。也可以使用低聚的、聚合的和二或多官能化的单体,尤其是低聚或聚合的(甲基)丙烯酸酯类,如聚亚烷基二醇或聚二甲基硅氧烷的单(烷/芳基)(甲基)丙烯酸酯类,或低分子量低聚物的任何其它单乙烯基或烯丙基加合物。也可以使用多于一种单体的混合物以给出统计、接枝、梯度和交替共聚物。

[0083] 乙烯基酸类及其衍生物包括:(甲基)丙烯酸、富马酸、马来酸、衣康酸和它们的酰卤如(甲基)丙烯酰氯。乙烯基酸酯类和它们的衍生物包括:(甲基)丙烯酸 C₁ 至 C₂₀ 烷基酯(直链和支链的),如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯和(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯;(甲基)丙烯酸芳基酯如(甲基)丙烯酸苄酯;(甲基)丙烯酸三(烷氧基)甲硅烷基烷基酯如(甲基)丙烯酸(三甲氧基甲硅烷基丙基)酯;以及(甲基)丙烯酸的活性酯如 N-羟基琥珀酰胺基(甲基)丙烯酸酯。乙烯基芳基化合物类及其衍生物包

括：苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯、苯乙烯磺酸、2- 和 4- 乙烯基吡啶、乙烯基苄氯和乙烯基苯甲酸。乙烯基酸酐类及其衍生物包括：马来酸酐。乙烯基酰胺类及其衍生物包括：(甲基) 丙烯酰胺、N-(2- 羟丙基) 甲基丙烯酰胺、N- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基甲酰胺、(甲基) 丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵、[3-((甲基) 丙烯酰氨基) 丙基] 二甲基氯化铵、3-[N-(3-(甲基) 丙烯酰氨基丙基)-N,N- 二甲基] 氨基丙磺酸盐、(甲基) 丙烯酰氨基乙醇酸甲酯甲基醚和 N- 异丙基 (甲基) 丙烯酰胺。乙烯基醚类及其衍生物包括：甲基乙烯基醚。乙烯基胺类及其衍生物包括：(甲基) 丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基) 丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基) 丙烯酸二异丙基氨基乙酯、(甲基) 丙烯酸单叔丁基氨基乙酯、(甲基) 丙烯酸吗啉代乙酯, 以及可以后反应以形成氨基的单体, 如 N- 乙烯基甲酰胺。乙烯基芳基胺类及其衍生物包括：乙烯基苯胺、2 和 4- 乙烯基吡啶、N- 乙烯基吡啶和乙烯基咪唑。乙烯基腈类及其衍生物包括：(甲基) 丙烯腈。乙烯基酮类及其衍生物包括丙烯醛 (acrolein)。

[0084] 含羟基的单体包括：乙烯基羟基单体如 (甲基) 丙烯酸羟乙酯、(甲基) 丙烯酸 1- 羟基丙酯、(甲基) 丙烯酸 2- 羟基丙酯、甘油单 (甲基) 丙烯酸酯、以及糖单 (甲基) 丙烯酸酯如葡萄糖单 (甲基) 丙烯酸酯。可以后反应以形成羟基的单体包括：乙酸乙烯酯、乙酰氧基苯乙烯和 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯。含酸的或酸官能化的单体包括：(甲基) 丙烯酸、苯乙烯磺酸、乙烯基膦酸、乙烯基苯甲酸、马来酸、富马酸、衣康酸、2-(甲基) 丙烯酰氨基 2- 乙基丙磺酸、琥珀酸单 -2-((甲基) 丙烯酰氧基) 乙酯和 (甲基) 丙烯酸乙氧基硫酸铵 (ammonium sulfatoethyl(meth)acrylate)。两性离子单体包括：(甲基) 丙烯酰氧基乙基磷酰胆碱和甜菜碱类, 如 [2-((甲基) 丙烯酰氧基) 乙基] 二甲基 -(3- 磺基丙基) 氢氧化铵。季铵化的氨基单体包括：(甲基) 丙烯酰氧基乙基三 (烷 / 芳基) 卤化铵, 如 (甲基) 丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵。

[0085] 低聚和聚合的单体包括：低聚和聚合的 (甲基) 丙烯酸酯类, 如单 (烷 / 芳基) 氧基聚亚烷基二醇 (甲基) 丙烯酸酯和单 (烷 / 芳基) 氧基聚二甲基硅氧烷 (甲基) 丙烯酸酯。这些酯包括：例如, 单甲氧基低聚 (乙二醇) 单 (甲基) 丙烯酸酯、单甲氧基低聚 (丙二醇) 单 (甲基) 丙烯酸酯、单羟基低聚 (乙二醇) 单 (甲基) 丙烯酸酯、单羟基低聚 (丙二醇) 单 (甲基) 丙烯酸酯、单甲氧基聚 (乙二醇) 单 (甲基) 丙烯酸酯、单甲氧基聚 (丙二醇) 单 (甲基) 丙烯酸酯、单羟基聚 (乙二醇) 单 (甲基) 丙烯酸酯和单羟基聚 (丙二醇) 单 (甲基) 丙烯酸酯。另外的实例包括：经由开环聚合反应形成的预形成的低聚物或聚合物, 如低聚 (己内酰胺)、低聚 (己内酯)、聚 (己内酰胺) 或聚 (己内酯) 的乙烯基或烯丙基酯、酰胺或醚 ; 或者通过活性聚合技术形成的低聚物或聚合物, 如聚 (1,4- 丁二烯)。

[0086] 在合适的情况下还可以使用与以上所列化合物对应的烯丙基单体。

[0087] 单官能单体的优选实例包括：

[0088] 含酰胺的单体, 如 (甲基) 丙烯酰胺、N-(2- 羟丙基) 甲基丙烯酰胺、N,N' - 二甲基 (甲基) 丙烯酰胺、N 和 / 或 N' - 二 (烷基或芳基) (甲基) 丙烯酰胺、N- 乙烯基吡咯烷酮、[3-((甲基) 丙烯酰氨基) 丙基] 三甲基氯化铵、3-(二甲基氨基) 丙基 (甲基) 丙烯酰胺、3-[N-(3-(甲基) 丙烯酰氨基丙基)-N,N- 二甲基] 氨基丙磺酸酯、(甲基) 丙烯酰氨基乙醇酸甲酯甲基醚和 N- 异丙基 (甲基) 丙烯酰胺；

[0089] (甲基) 丙烯酸及其衍生物如 (甲基) 丙烯酸、(甲基) 丙烯酰氯 (或任何卤化物)、(甲基) 丙烯酸 (烷基 / 芳基) 酯, 官能化的低聚或聚合单体如单甲氧基低聚 (乙二

醇)单(甲基)丙烯酸酯、单甲氧基低聚(丙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、单羟基低聚(乙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、单羟基低聚(丙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、单甲氧基聚(乙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、单甲氧基聚(丙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、单羟基聚(乙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、单羟基聚(丙二醇)单(甲基)丙烯酸酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯和糖单(甲基)丙烯酸酯如葡萄糖单(甲基)丙烯酸酯;

[0090] 乙烯基胺类如(甲基)丙烯酸氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二异丙基氨基乙酯、单叔丁基氨基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸吗啉代乙酯,乙烯基芳基胺类如乙烯基苯胺、乙烯基吡啶、N-乙烯基吡唑、乙烯基咪唑,和可以后反应以形成胺基的单体如乙烯基甲酰胺;

[0091] 乙烯基芳基单体如苯乙烯、乙烯基苄基氯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸、乙烯基萘和乙烯基苯甲酸;

[0092] 乙烯基羟基单体如(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯,或可以后官能化为羟基的单体如乙酸乙烯酯、乙酰氧基苯乙烯和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯;

[0093] 含酸的单体如(甲基)丙烯酸、苯乙烯磺酸、乙烯基膦酸、乙烯基苯甲酸、马来酸、富马酸、衣康酸、2-(甲基)丙烯酰氨基-2-乙基丙磺酸和琥珀酸单-2-((甲基)丙烯酰氧基)乙酯或酸酐如马来酸酐;

[0094] 两性离子单体如(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酰胆碱和含甜菜碱的单体,如[2-((甲基)丙烯酰氧基)乙基]二甲基-(3-磺基丙基)氢氧化铵;

[0095] 季铵化的氨基单体如(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵。

[0096] 在可应用的情况下,也可以在每一种情况下使用对应的烯丙基单体。

[0097] 也可以使用官能化的单体,即具有可以在聚合反应后用另一个部分后改性或预先改性的反应性侧基的单体,如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸三(烷氧基)甲硅烷基烷基酯如(甲基)丙烯酸三(甲氧基)甲硅烷基丙酯、(甲基)丙烯酰氯、马来酸酐、(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、(甲基)丙烯酸、乙烯基苄基氯、(甲基)丙烯酸的活化酯如N-羟基琥珀酰氨基(甲基)丙烯酸酯和乙酰氧基苯乙烯。

[0098] 大分子单体(分子量为至少1000道尔顿的单体)通常是通过将可聚合的部分如乙烯基或烯丙基经由合适的连接单元如酯、酰胺或醚而连接到预形成的单官能聚合物上而形成的。合适的聚合物的实例包括:单官能聚(环氧烷)如单甲氧基[聚(乙二醇)]或单甲氧基[聚(丙二醇)];硅氧烷类如聚(二甲基硅氧烷)类,通过开环聚合形成的聚合物如聚(己内酯)或聚(己内酰胺),或通过活性聚合形成的单官能聚合物如聚(1,4-丁二烯)。

[0099] 优选的大分子单体包括:单甲氧基[聚(乙二醇)]单(甲基)丙烯酸酯或羟基[聚(乙二醇)]单(甲基)丙烯酸酯、单甲氧基[聚(丙二醇)]单(甲基)丙烯酸酯或羟基[聚(丙二醇)]单(甲基)丙烯酸酯、以及单(甲基)丙烯酰氧基丙基封端的聚(二甲基硅氧烷)。

[0100] 当单官能单体提供共聚物中必需的亲水性时,优选的是单官能单体是亲水性单官能单体的残基,优选具有至少1000Da,更优选至少300Da的分子量。

[0101] 亲水性单官能单体包括:(甲基)丙烯酰氯、N-羟基琥珀酰氨基(甲基)丙烯酸

酯、苯乙烯磺酸、马来酸酐、(甲基)丙烯酰胺、N-(2-羟丙基)甲基丙烯酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲酰胺;季铵化的氨基单体如(甲基)丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵、[3-((甲基)丙烯酰氨基)丙基]三甲基氯化铵和(甲基)丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、3-[N-(3-(甲基)丙烯酰氨基丙基)-N,N-二甲基]氨基丙磺酸盐、(甲基)丙烯酰氨基乙醇酸甲酯甲基醚、甘油单(甲基)丙烯酸酯、单甲氧基和单羟基低聚(环氧乙烷)(甲基)丙烯酸酯、糖单(甲基)丙烯酸酯如葡萄糖单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、乙烯基膦酸、富马酸、衣康酸、2-(甲基)丙烯酰氨基 2-乙基丙磺酸、琥珀酸单-2-((甲基)丙烯酰氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基硫酸铵、(甲基)丙烯酰氧基乙基磷酰胆碱和含甜菜碱的单体如[2-((甲基)丙烯酰氧基)乙基]二甲基-(3-磺基丙基)氢氧化铵。也可以使用亲水性大分子单体,并且所述亲水性大分子单体包括:单甲氧基和单羟基聚(环氧乙烷)(甲基)丙烯酸酯和其他具有可以用可聚合部分如(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺或苯乙烯类基团进行后官能化的末端官能团的亲水性聚合物。

[0102] 疏水性单官能单体包括:(甲基)丙烯酸(C_1 至 C_{28} 烷基)酯(直链和支链的)和(甲基)丙烯酰胺类,如(甲基)丙烯酸甲酯和(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸芳基酯如(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸三(烷氧基)甲硅烷基烷基酯如(甲基)丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯、苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯、乙烯基苄氯、甲基乙烯基醚、乙烯基甲酰胺、(甲基)丙烯腈、丙烯醛(acrolein)、(甲基)丙烯酸 1-羟基丙酯和(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、乙酸乙烯酯、5-乙烯基 2-降冰片烯、甲基丙烯酸异冰片基酯、以及(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。也可以使用疏水性大分子单体,并且所述疏水性大分子单体包括:单甲氧基和单羟基聚(环氧丁烷)(甲基)丙烯酸酯,和其他具有可以用可聚合部分如(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺或苯乙烯类基团进行后官能化的末端官能团的疏水性聚合物。

[0103] 响应性单官能单体包括:(甲基)丙烯酸、2-和 4-乙烯基吡啶、乙烯基苯甲酸、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、叔胺(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺类,如(甲基)丙烯酸 2-(二甲基)氨基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(二乙基氨基)乙酯、(甲基)丙烯酸二异丙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸单叔丁基氨基乙酯和(甲基)丙烯酸 N-吗啉代乙酯、乙烯基苯胺、2-和 4-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡啶、乙烯基咪唑、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、马来酸、富马酸、衣康酸和乙烯基苯甲酸。也可以使用响应性大分子单体,并且所述响应性大分子单体包括:单甲氧基和单羟基聚(环氧丙烷)(甲基)丙烯酸酯,和其他具有可以用可聚合部分如(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺或苯乙烯类基团进行后官能化的末端官能基团的响应性聚合物。

[0104] 然而优选的单体是衍生自或基于苯乙烯的那些,或者含有芳族官能度的那些,如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基苄氯、乙烯基萘、乙烯基苯甲酸、N-乙烯基吡啶、2-, 3- 或 4-乙烯基吡啶、乙烯基苯胺、乙酰氧基苯乙烯、苯乙烯磺酸、甲基丙烯酸苄酯、乙烯基咪唑或它们的衍生物。

[0105] 多官能单体或交联剂可以包括含有至少两个可以通过加成聚合而聚合的乙烯基的分子。该分子可以是亲水性、疏水性、两亲性、中性、阳离子、两性离子、低聚或聚合的。这种分子在文献中通常被称为交联剂,并且可以通过使任何双官能或多官能分子与合适的反应性单体反应而制备。实例包括:二乙烯基或多乙烯基酯、二乙烯基或多乙烯基酰胺、二乙烯基或多乙烯基芳基化合物、二乙烯基或多乙烯基烷/芳基醚。典型地,在低聚或聚合的二

官能或多官能支化剂的情况下,连接反应用于将可聚合部分连接到二官能或多官能低聚物或聚合物上。支化剂本身可以具有多于一个支化点,如 T 形二乙烯类低聚物或聚合物。在某些情况下,可以使用多于一种的多官能单体。当多官能单体提供共聚物中必需的亲水性时,优选多官能单体具有至少 1000Da 更优选至少 300Da 的分子量。

[0106] 在合适的情况下也可以使用与以上所列化合物的对应的烯丙基单体。

[0107] 优选的多官能单体包括但不限于:二乙烯基芳基单体,如二乙烯基苯;(甲基)丙烯酸二酯,如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯和 1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯;聚环氧烷二(甲基)丙烯酸酯类,如四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯和聚(丙二醇)二(甲基)丙烯酸酯;二乙烯基(甲基)丙烯酰胺类,如亚甲基双丙烯酰胺;含硅氧烷的二乙烯基酯类或酰胺类,如(甲基)丙烯酰氧基丙基封端的聚(二甲基硅氧烷);二乙烯基醚类,如聚(乙二醇)二乙烯基醚;和四-或三-(甲基)丙烯酸酯类,如季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯或葡萄糖二至五(甲基)丙烯酸酯。另外的实例包括通过开环聚合形成的预形成的低聚物或聚合物的乙烯基或烯丙基酯、酰胺或醚如低聚(己内酰胺)、低聚(己内酯)、聚(己内酰胺)或聚(己内酯),或者通过活性聚合技术所形成的低聚物或聚合物如低聚(1,4-丁二烯)或聚(1,4-丁二烯)。

[0108] 大分子交联剂或大分子支化剂(分子量为至少 1000 道尔顿的多官能单体)通常是通过将可聚合的部分如乙烯基或芳基经由合适的连接单元如酯、酰胺或醚连接到预形成的多官能聚合物上而形成的。合适的聚合物的实例包括:双官能聚(环氧烷)如聚(乙二醇)或聚(丙二醇)、硅氧烷类如聚(二甲基硅氧烷)类、通过开环聚合形成的聚合物如聚(己内酯)或聚(己内酰胺),或者通过活性聚合反应所形成的多官能聚合物如聚(1,4-丁二烯)。

[0109] 优选的大分子支化剂包括:聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酰氧基丙基封端的聚(二甲基硅氧烷)、聚(己内酯)二(甲基)丙烯酸酯和聚(己内酰胺)二(甲基)丙烯酰胺。

[0110] 支化剂包括:甲叉双丙烯酰胺、甘油二(甲基)丙烯酸酯、葡萄糖二(甲基)丙烯酸酯和葡萄糖三(甲基)丙烯酸酯、低聚(己内酰胺)和低聚(己内酯)。也可以将多末端官能化的亲水性聚合物使用合适的可聚合部分如(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺或苯乙烯类基团官能化。

[0111] 另外的支化剂包括:二乙烯基苯、(甲基)丙烯酸酯类如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯和 1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯;低聚(乙二醇)二(甲基)丙烯酸酯类,如四甘醇二(甲基)丙烯酸酯;四(甲基)丙烯酸酯类或三(甲基)丙烯酸酯类,如季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯和葡萄糖五(甲基)丙烯酸酯。也可以将多末端官能化的疏水性聚合物使用合适的可聚合部分如(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺或苯乙烯类基团官能化。

[0112] 也可以将多官能响应性聚合物使用合适的可聚合部分如(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺或苯乙烯类基团官能化,如聚(环氧丙烷)二(甲基)丙烯酸酯。

[0113] 苯乙烯类支化剂,或者含有芳族官能度的那些是特别优选的,包括二乙烯基苯、二乙烯基萘、二羟基二甲基苯的 1,4 或 1,3 或 1,2 衍生物的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯衍生物,

以及它们的衍生物。

实施例

[0114] 现在将通过参考以下非限制性实施例更详细地解释本发明。

[0115] 在以下实施例中,使用以下命名法描述共聚物:

[0116] (单体 G)_g(单体 J)_j(支化剂 L)₁(链转移剂)_d

[0117] 其中下标中的值是各个组分的摩尔比,其被归一化从而使得单官能单体值为 100,即 $g+j=100$ 。支化度或支化水平用 1 表示,并且 d 是指链转移剂的摩尔比。

[0118] 例如:

[0119] 苯乙烯₁₀₀乙二醇二甲基丙烯酸酯₁₅十二烷硫醇₁₅描述以 100 : 15 : 15 的摩尔比含有苯乙烯:乙二醇二甲基丙烯酸酯:十二烷硫醇的聚合物。

[0120] 缩略语

[0121] 单体:

[0122] AA- 丙烯酸,

[0123] DMA- 甲基丙烯酸 2- 二甲基氨基乙酯,

[0124] EMA- 甲基丙烯酸乙酯

[0125] LMA- 甲基丙烯酸月桂酯,

[0126] PEGMA- 聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯 1000Da,

[0127] PEG2kMA- 聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯 2000Da,

[0128] St- 苯乙烯,

[0129] VP-4- 乙烯基吡啶,

[0130] 支化剂:

[0131] DVB- 二乙烯基苯

[0132] EGDMA- 乙二醇二甲基丙烯酸酯

[0133] TEGDMA- 三甘醇甲基丙烯酸酯

[0134] 链转移剂 CTA

[0135] DDT- 十二烷硫醇

[0136] 2,4-DMP-2,4- 二苯基 -4- 甲基 -1- 戊烯

[0137] 3-MPA-3- 巯基丙酸

[0138] 引发剂

[0139] AIBN-2,2' - 偶氮二异丁腈

[0140] TBPO- 过氧化二叔丁基,

[0141] V-88-Vazo 88,1,1' - 偶氮双(环己烷腈)

[0142] 溶剂

[0143] MPA- 乙酸 1- 甲氧基 -2- 丙酯。

[0144] PGDA- 丙二醇二乙酸酯

[0145] THF- 四氢呋喃

[0146] DPGDA- 二丙二醇二丙烯酸酯

[0147] 用于的表 1 中聚合材料的一般合成步骤。

[0148] 将单体、支化剂、链转移剂、引发剂和溶剂加入至配备有顶部搅拌器的玻璃容器中。将该容器密封并通过将氮通过溶液鼓泡 30 至 60 分钟而脱气。之后在持续搅拌下将该容器加热至设定的温度 17 小时。此时发现单体转化率大于 99%。之后将所得到的聚合物溶液不经过纯化而使用,或者备选地使该聚合物沉淀至非溶剂中,通过过滤分离和干燥。

[0149] GPC 程序。

[0150] 在 Viscotek 三检测器装置上进行三检测器尺寸排阻色谱。所使用的柱为两个 ViscoGel HHR-H 柱和具有 $10^7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的聚苯乙烯排阻限的保护柱。四氢呋喃 (THF) 为流动相,将柱箱温度设定至 35°C ,并且流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{分钟}^{-1}$ 。通过将 10mg 的聚合物溶解在 1.0mL 的 HPLC 级 THF 中并且使用 Acrodisc® 0.2 μm PTFE 膜过滤,制备用于注射的样品。之后将 0.1mL 的该混合物注入,并且收集数据 30 分钟。使用 OmniseC 收集并处理从检测器传至计算机的信号并计算聚合物的分子量。

[0151] 流变学测量程序。

[0152] 使用装配有 CP2° /52mm 锥体的 Bohlin CV0 120 受控应力流变仪测量所有溶液。在 25°C 下测量研磨料溶液并且在 0.4 至 1000 s^{-1} 的增加的剪切速率下记录粘度。在 25°C 下并且用 600 s^{-1} 的固定剪切速率测量变稀 (let-down) 的溶液。

[0153] 用于测量粒子大小的程序

[0154] 将玻璃比色皿用合适的溶剂填充至其全部容积的四分之三。向该溶剂加入六滴巴斯德 (pasteur) 移液管滴的变稀溶液并且之后将内含物混合。将玻璃比色皿插入至 Malvern Zetasizer Nano 中并且在 20°C 下进行 d- 平均粒度的两次测量。

[0155] 用于测量 ΔE 值的一般程序

[0156] 罐子装有 0.8g 的水基颜料分散物 (含有 20% w/w 颜料) 和 40g 的 Dulux™ Vinyl Matt。在混合之后,使用绕有 100 微米线的涂布杆将涂料的均匀膜涂覆至白卡上 (近似大小 $10 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$)。使涂层搁置 1 分钟以干燥,并且之后将一个区域使用戴手套的手指以圆周运动擦二十次。之后使涂层过夜以干燥。通过使用柯尼卡美能达分光光度计 (Konica Minolta Spectrophotometer) CM-2300d 测量涂层的擦过和未擦过的区域的颜色变化以测定 ΔE 值。

[0157] 一般实施例 1

[0158] 支化的聚 (苯乙烯 - 共 - 乙二醇二甲基丙烯酸酯)

[0159] $\text{ST}_{100}\text{EGDMA}_{10}\text{DDT}_{15}$

[0160] 在容器中加入溶解在丙二醇二乙酸酯 (70g) 中的苯乙烯 (20.3g, 194.9 毫摩尔)、乙二醇二甲基丙烯酸酯 (3.86g, 19.5 毫摩尔)、十二烷硫醇 (5.91g, 29.2 毫摩尔) 和过氧化二叔丁基 (0.48mL, 2.6 毫摩尔)。将该容器密封并在持续搅拌下用氮将溶液脱气 1 小时。之后将该混合物加热至 150°C 持续 20 小时。获得溶液,它通过 ^1H NMR 显示大于 99% 的单体转化率。之后将该聚合物溶液直接使用不进行提纯。

[0161] GPC

[0162] M_n : 2200 ; M_w : 74500 ; 洗脱剂: THF。

[0163] $\text{VP}_{50}\text{ST}_{50}\text{EGDMA}_{10}\text{DDT}_{15}$ 的合成

[0164] 将苯乙烯 (10.1g, 97.0 毫摩尔)、4- 乙烯基吡啶 (10.2g, 97.0 毫摩尔)、乙二醇二甲基丙烯酸酯 (3.84g, 19.0 毫摩尔)、十二烷硫醇 (5.89g, 29.0 毫摩尔) 和 2,2' - 偶氮双 (异丁腈) (0.43g, 1.12 毫摩尔) 溶解在丙二醇二乙酸酯 (70g) 中。将该容器密封并在持续

搅拌下用氮将溶液脱气 1 小时。之后将该混合物加热至 130℃持续 20 小时,在这段时间之后加入 2,2' - 偶氮双(异丁腈)(0.43g, 1.12 毫摩尔)并且使反应过夜以给出黄色溶液,通过 ^1H NMR 它显示大于 99% 的单体转化率。之后可以将该聚合物直接从反应溶液中使用,或将溶解蒸发以留下干燥的聚合物。

[0165] GPC

[0166] M_n :15600 ; M_w :35800 ;洗脱剂:THF。

[0167] 本发明的支化加成共聚物优选包含小于 5 重量%的杂质,所述杂质可以是例如未反应的试剂的形式。更优选,本发明的支化加成共聚物包含小于 2 重量%的杂质。然而,最优选,本发明的支化加成共聚物包含小于 1 重量%的全部未反应的单体和链转移剂形式的杂质。

[0168] 颜料分散程序

[0169] 将不同直径的不锈钢球(6mm 直径的 300g、5mm 直径的 250g 和 4mm 直径的 230g)的混合物加入至 250mL 不锈钢容器。之后向该容器装入 20g 的颜料和如表 2 和 3 中给出的分散剂溶液。

[0170] 之后将不锈钢容器密封并在机械滚筒上在 33rpm 下滚动 24 小时。在磨碎阶段之后在 0.14 至 1000s⁻¹ 之间测量研磨料粘度,并且在 1 和 400s⁻¹ 标注和记录测量值。之后将分散剂用溶剂稀释以给出具有 3% w/w 至 7.5% w/w 之间的颜料浓度的分散物,也与粒度一起测量该稀释分散物的粘度。之后将该分散剂溶液缓和地搅拌,之后定量加入刻度管中并且放置在恒温箱中设定的时间期间。之后将这些管对于 DPGDA 或 PGDA 分别在 50℃或 54℃下恒温 7 天。再次记录溶液粘度并且与恒温前的值比较,通过观测管中澄清溶液的量(透明度)测定分散物的稳定性。

[0171] 以下实施例经由所描述的实验程序制备并且它们的分子量经由三检测器凝胶渗透色谱测定。

[0172]

表 1. 苯乙烯系支化加成聚合物的组成和表征

参考	聚合物描述	所使用的溶剂	固体(%)	反应温度(°C)	引发剂类型	引发剂(%， 相对于乙烯基)	Mw/Da
1	VP ₅₀ ST ₅₀ EGDMA ₁₀ DDT ₁₅	PGDA	30	70	AIBN	2.26	35 800
2	VP ₈₅ LMA ₁₅ EGDMA ₁₀ DDT ₁₅	PGDA	30	130	TBPO	1.15	12 800
3	VP ₂₅ ST ₇₅ EGDMA ₁₀ DDT ₁₅	甲苯	40	140	V-88	1.12	20 600
4	ST ₁₀₀ EGDMA ₁₀ DDT ₁₅	PGDA	30	140	TBPO	1.12	20 800
5	DMA ₂₅ ST ₇₅ EGDMA ₁₀ DDT ₁₁	MPA	40	140	TBPO	1.19	11 300
6	AA ₂₅ ST ₇₅ EGDMA ₁₀ DDT ₁₅	甲苯	40	140	V-88	0.91	34 000
GE1	ST ₁₀₀ EGDMA ₁₀ DDT ₁₅	PGDA	30	140	TBPO	1.21	74 500

[0173] 之后在两个不同的溶剂体系，二丙二醇二乙酸酯和二丙二醇二丙烯酸酯中用不同的颜料配制分散剂，并且与线性苯乙烯类聚合物 LP-1 和两个商业比较分散剂 CCE-1 和 CCE-2 比较。

[0174]

在二丙二醇二乙酸酯中制备的分散物

表 2. 对于在二丙二醇二乙酸酯中制备的分散物的分散结果

参考	分散剂剂量 (% w/w)	颜料	研磨料粘度 (CP)		在 600s ⁻¹ 的配置的 变稀溶液粘度 (cP)	粘度变化(%)	透明度(%)
			在 1s ⁻¹	在 400s ⁻¹			
CCE-1	20	Monarch Black 800	14700	162	3.6	11	0
3	20	Monarch Black 800	8 900	4	3.7	15	0
3	2	Monarch Black 800	2 900	36	4.9	31	0
3	20	Heuco Green	3 600	140	4.7	9	0
3	20	Textile Black	1 500	NM	3.8	0	0
4	2	Monarch Black 800	4 400	35	5.2	15	0

CCE-1 是指商业比较例 1

[0175]

在二丙二醇丙烯酸酯中制备的分散物

表 3. 显示对于在二丙二醇丙烯酸酯中制备的分散物获得的结果

参考	分散剂剂量 (% w/w)	颜料	研磨料粘度		在 600s ⁻¹ 的配置的 变稀溶液的粘度(cP)	粘度变化(%)	透明度(%)	粒度(mm)
			在 1s ⁻¹	在 400s ⁻¹				
LP-1	8	Special black 250	10400	235	22.2	5	1	1510
CCE-2	0.8	Special black 250	18800	215	21.9	7.9	24	2700
5	4.00	Special black 250	5 500	167	20.8	19	0	NM
5	1.60	Special black 250	5 000	133	18.6	23	37	1 900
5	0.80	Special black 250	5 300	93	17	NM	31	2 300
5	0.16	Special black 250	9 400	112	17.4	NM	33	2 500
5	15.40	Irgalite Blue GLO (15:3)	7 700	251	24.5	11	33	4 800
5	7.50	Irgalite Blue GLO (15:3)	5 700	197	17	NM	43	2 300
5	2.20	Irgalite Blue GLO (15:3)	4 100	141	16.0	NM	31	2 300
5	1.10	Irgalite Blue GLO (15:3)	5 300	109	16.6	NM	17	2 200

LP-1 是指比较例线性聚合物
CCE-2 是指商业比较例-2

如从表 3 中的数据可以看出的，根据本发明的支化加成共聚物实施例提供了比商业材料更低的低剪切粘度，这指示了提高的高分散能力。

[0176]

另外的实施例

另外，表 4 中所说明的以下实施例使用不含巯基的链转移剂 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯制备。

表 4：使用不含巯基的链转移剂 2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯制备的支化加成共聚物。

参考	聚合物描述	所使用的溶剂	固体(%)	反应温度(°C)	引发剂类型	引发剂(%， 相对于乙烯基)	Mw/Da
7	ST ₁₀₀ EGDMA ₁₀ 2,4-DMP ₂₀	MPA	30	135	TBPO	1.12	21 700

另外，以下聚合物使用苯乙烯类支化剂二乙烯基苯作为链转移剂制备。

表 5：使用二乙烯基苯作为链转移剂制备的支化聚合物实施例。

参考	聚合物描述	所使用的溶剂	固体(%)	反应温度(°C)	引发剂类型	引发剂(%， 相对于乙烯基)	Mw/Da
8	EMA ₁₀₀ DVB ₂₅ 3MPA ₃₀	Exxsol D40	75	130	TBPO	1.2	21 000

[0177] 室温下铜酞菁的分散物

[0178] 使用合成的支化聚合物分散剂进行之前描述的研磨程序，此外进行两个对照试验，其中不使用分散剂和仅用溶剂研磨颜料。在使用聚合分散剂的情况下，水平为 3 重量% 铜酞菁对 3 重量%（干燥）支化聚合物分散剂，将全部所述分散物装入 25mL 刻度管中并且

在室温下静置 21 天。

[0179] 一般实施例 1 以没有沉降显示了在室温下大于 21 天的颜料的完全分散。

[0180] 用于酞菁分散物的稳定性加速实验。

[0181] 为了评定酞菁分散物在 PGDA 中的稳定性,进行了一系列的稳定性加速实验,其中将稀释的研磨分散物在烘箱中在 54℃ 下恒温。周期性地测定溶液的澄清度或者上清液的存在。

[0182] 除了之前描述的研磨程序之外,也使用浓缩研磨程序,其中如之前一样将 20g 的颜料、一定量的分散剂和 PGDA 研磨。在磨碎阶段之后,将分散剂用 PGDA 稀释以给出颜料浓度为 3% w/w 的分散物,然后将分散剂溶液缓和地搅拌,之后定量加入刻度管中并且放置在恒温箱中设定的时间期间。

[0183] 一般实施例 1 以没有沉淀显示了在 54℃ 下大于 77 天的颜料的完全分散。