

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

B01F 17/00

C08G 63/08 C09D 11/00



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97199120.0

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1106876C

[22] 申请日 1997.10.1 [21] 申请号 97199120.0

[30] 优先权

[32] 1996.11.1 [33] GB [31] 9622783.0

[86] 国际申请 PCT/GB97/02698 1997.10.1

[87] 国际公布 WO98/19784 英 1998.5.14

[85] 进入国家阶段日期 1999.4.26

[71] 专利权人 艾夫西亚有限公司

地址 英国曼彻斯特

[72] 发明人 D·特特福德 J·D·肖菲尔德

P·J·松德兰德

[56] 参考文献

EP-0192160A2 1986.08.27 C09B67/20

EP-0713894A2 1996.05.29 C08G63/91

WO-9421368 1994.09.29 B01F17/00

审查员 刘天佐

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

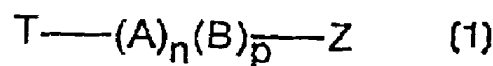
代理人 谭明胜

权利要求书 5 页 说明书 44 页

[54] 发明名称 分散剂

[57] 摘要

通式(1)的分散剂,其中 T 为氢或聚合终止基团; Z 为酸性基团或碱性基团或者含有酸性基团或碱性基团的部分; A 和 B 每一个相互独立地为衍生自 δ-戊内酯、ε-己内酯或烷基取代的 ε-己内酯的氧化烯羰基基团,条件是它们不同时为 ε-己内酯或 δ-戊内酯; n 和 p 为整数;且 n+p 为 2-100;包括其各种盐。各种分散剂的具体例子为月桂酸、ε-己内酯、7-甲基-ε-己内酯与 PEI 的反应产物,月桂酸、ε-己内酯、δ-戊内酯与 PEI 的反应产物,以及十二烷醇、ε-己内酯和 δ-戊内酯的反应产物的磷酸盐。



ISSN 1008-4274

1. 下述通式 1 的分散剂：



其中：

T 为氢或聚合端基；

Z 为酸性或碱性基团、聚烯丙胺或聚(C<sub>2-4</sub>-亚烷基亚胺)、或含有酸性或碱性基团的部分，其中由 Z 所代表的聚烯丙胺或聚(C<sub>2-4</sub>-亚烷基亚胺)通过酰胺和/或盐键连接到 T-(A)<sub>n</sub>(B)<sub>p</sub>-上；

A 和 B 每一个相互独立地为衍生自 δ-戊内酯、ε-己内酯或烷基取代的 ε-己内酯的氧化烯羰基基团，条件是它们不同时为 ε-己内酯或 δ-戊内酯；

n 和 p 为整数；和

n+p 为 2-100；

包括其各种盐。

2. 权利要求 1 的分散剂，其中 n+p 不大于 20。

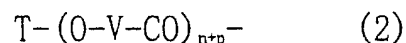
3. 权利要求 1 或 2 的分散剂，其中 A 衍生自 ε-己内酯，而 B 衍生自烷基取代的 ε-己内酯。

4. 权利要求 1 或 2 的分散剂，其中 A 衍生自 ε-己内酯，而 B 衍生自 δ-戊内酯或烷基取代的 ε-己内酯，n:p 比率为 8:1-1:2。

5. 权利要求 1-4 中任一项的分散剂，其中 ε-己内酯的烷基取代基为 C<sub>1-4</sub>烷基。

6. 权利要求 5 的分散剂，其中所述烷基取代基为甲基。

7. 权利要求 1-6 中任一项的分散剂，它包含带有至少两个下式 2 的聚氧化烯羰基 (POAC) 链的聚(C<sub>2-4</sub>-亚烷基亚胺) (PAI)：



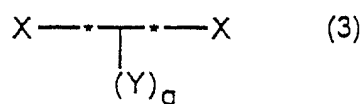
其中：

V 为聚氧化烯羰基 (POAC) 链部分-(A)<sub>n</sub>(B)<sub>p</sub>-；和

T、n 和 p 如权利要求 1 中所定义。

8. 权利要求 7 的分散剂，其中 V 为基团  $-(A)_n(B)_p-$ ，其中 A 为衍生自  $\epsilon$ -己内酯的氧化烯羰基基团，而 B 为衍生自烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯或  $\delta$ -戊内酯的氧化烯羰基基团，n:p 比率为 8:1-1:1。

9. 权利要求 7 的以下通式 3 的分散剂：



其中：

X-\*-\*X 代表聚 (C<sub>2-4</sub>-亚烷基亚胺) (PAI) ；

Y 为通过酰胺或盐键结合到聚 (C<sub>2-4</sub>-亚烷基亚胺) (PAI) 上的聚氧化烯羰基 (POAC) 链；和

q 为 2-2000。

10. 权利要求 9 的分散剂，其中 (Y)<sub>q</sub> 与聚 (C<sub>2-4</sub>-亚烷基亚胺) (PAI) 的重量比为 30:1-1:1。

11. 权利要求 9 的分散剂，其中 (Y)<sub>q</sub> 与聚 (C<sub>2-4</sub>-亚烷基亚胺) (PAI) 的重量比为 15:1-8:1。

12. 权利要求 7-11 中任一项的分散剂，其中聚 (C<sub>2-4</sub>-亚烷基亚胺) (PAI) 的 MW 为 1,000-100,000。

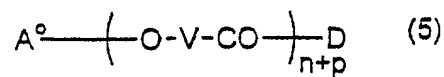
13. 权利要求 7-12 中任一项的分散剂，其中聚 (C<sub>2-4</sub>-亚烷基亚胺) (PAI) 为聚乙烯亚胺。

14. 权利要求 1-13 中任一项的分散剂，其中 T 衍生自任选被羟基、C<sub>1-4</sub> 烷氧基或卤素所取代的 C<sub>1-25</sub>-脂族羧酸。

15. 权利要求 14 的分散剂，其中所述羧酸选自乙醇酸、乳酸、己酸、月桂酸、硬脂酸、甲氧基乙酸、蓖麻油酸、12-羟基硬脂酸、12-羟基十二酸、5-羟基十二酸、5-羟基癸酸和 4-羟基癸酸。

16. 权利要求 15 的分散剂，其中所述羧酸为月桂酸。

17. 权利要求 1 的具有下式 5 的分散剂：



其中：

A' 和 D 为基团，其一个为酸性基团或带有酸性基团，另一个为使封端的聚氧化烯羧基（TPOAC）链变成亲水的聚合端基；

V 为聚氧化烯羧基（POAC）链部分  $-(A)_n(B)_p-$ ；

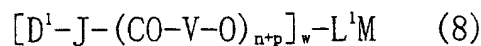
n 和 p 为整数；和

n+p 为 2-100；

包括其各种盐。

18. 权利要求 17 的分散剂，其中当 A' 带有酸性基团时，D 为醇、硫醇或伯胺或仲胺  $D^1-K-H$  的残基，其中  $D^1$  为脂族或脂环族基团，K 为 O、S 或 NR，其中 R 为 H、烷基、链烯基、环烷基或苯基。

19. 权利要求 17 或 18 的分散剂，它具有下式 8：



其中：

$D^1$  为任选取代的  $C_{1-50}$ -烃基；

J 为 O、NR 或直接键；

V 为聚氧化烯羧基（POAC）链部分  $-(A)_n(B)_p-$ ；

R 为 H、烷基、链烯基、环烷基或苯基；

$L^1$  为硫酸盐或磷酸盐；

M 为阳离子；

w 为 1 或 2 和

n 和 p 为整数；和

n+p 为 2-100。

20. 权利要求 19 的分散剂，其中 J 为 O。

21. 权利要求 19 或 20 的分散剂，其中  $D^1$  为烷基。

22. 权利要求 19-21 中任一项的分散剂，其中  $D^1$  为十二烷基。

23. 权利要求 19-22 中任一项的分散剂，其中 V 为聚氧化烯羧基（POAC）链部分  $-(A)_n(B)_p-$ ，其中 A 为衍生自  $\epsilon$ -己内酯的氧化烯羧基

基团，而B为衍生自烷基取代的 $\epsilon$ -己内酯或 $\delta$ -戊内酯的氧化烯羰基链，n:p比率为8:1-1:1。

24. 权利要求19-23中任一项的分散剂，其中M为胺、链烷醇胺或季铵盐。

25. 权利要求24的分散剂，其中所述胺为正丁胺、二乙醇胺或二氨基丙胺。

26. 权利要求19-25中任一项的分散剂，其中L<sup>1</sup>为磷酸盐。

27. 权利要求26的分散剂，其中封端的聚氧化烯羰基(TPOAC)醇与磷原子的比率为3:1-1:1。

28. 制备权利要求7-16中任一项的分散剂的方法，它包括使封端的聚氧化烯羰基(TPOAC)酸与聚(C<sub>2-4</sub>-亚烷基亚胺)(PAI)在80-150℃的温度下进行反应。

29. 权利要求28的方法，其中在惰性气氛和150-180℃下及在酯化催化剂的存在下，通过使内酯与脂族羧酸进行反应来制备封端的聚氧化烯羰基(TPOAC)酸。

30. 制备权利要求19-27中任一项的分散剂的方法，它包括在一元醇或伯单胺或仲单胺的存在下，对内酯进行聚合以生成封端的聚氧化烯羰基(TPOAC)醇，然后使TPOAC醇与磷酸化剂反应。

31. 包含颗粒状固体和权利要求1-27中任一项的分散剂的组合物。

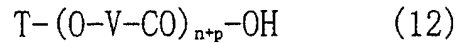
32. 包含权利要求1-27中任一项的分散剂、颗粒状固体以及有机介质的分散体。

33. 权利要求32的分散体，其中所述有机介质为极性有机液体。

34. 包含权利要求1-27中任一项的分散剂、颗粒状固体以及成膜树脂的研磨基料。

35. 包含权利要求1-27中任一项的分散剂、权利要求31的组合物或权利要求34的研磨基料的涂料或油墨。

36. 下式12的封端的聚氧化烯羰基(TPOAC)酸：



其中：

T 为聚合端基；

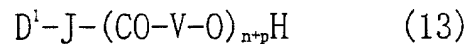
V 为聚氧化烯羰基 (POAC) 链部分  $-(A)_n(B)_p-$ ；

A 和 B 每一个相互独立地为衍生自  $\delta$ -戊内酯、 $\epsilon$ -己内酯或烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯的氧化烯羰基基团，条件是它们不同时为  $\epsilon$ -己内酯或  $\delta$ -戊内酯；

n 和 p 为整数；和

$n+p$  为 2-100。

37. 下式 13 的封端的聚氧化烯羰基 (TPOAC) 醇：



其中：

$D^i$  为脂族或脂环族基团；

J 为 O、NR 或直接键；

R 为 H、烷基、链烯基、环烷基或苯基；

V 为聚氧化烯羰基 (POAC) 链部分  $-(A)_n(B)_p-$ ；

A 和 B 每一个相互独立地为衍生自  $\delta$ -戊内酯、 $\epsilon$ -己内酯或烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯的氧化烯羰基基团，条件是它们不同时为  $\epsilon$ -己内酯或  $\delta$ -戊内酯；

n 和 p 为整数；和

$n+p$  为 2-100。

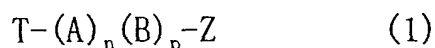
## 分散剂

本发明涉及一类新的分散剂，涉及含有该分散剂以及颗粒状固体和有机介质的分散体，涉及各种研磨基料以及这些分散体和研磨基料在涂料和印刷油墨中的用途。

含有聚（氧化亚戊基羰基）链的分散剂是众所周知的，并通常通过包括  $\epsilon$ -己内酯的聚合来制备。据称它们特别适用于分散有机液体介质中的颗粒状固体，并且含有酸性或碱性的终端基团。含有碱性端基的分散剂见述于 EP 208041 和 WO 94/21368 中，并包括聚（乙烯亚胺）与  $\epsilon$ -己内酯在  $\epsilon$ -己内酯聚合期间作为链终止剂的脂族或羟基脂族羧酸的存在下的反应产物。含有酸性端基的分散剂见述于 EP 164817 中，并包括在作为链终止剂的脂肪族醇的存在下聚合的  $\epsilon$ -己内酯的磷酸酯。

我们已经发现，通过用全部或部分烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯代替用于制备这类分散剂的  $\epsilon$ -己内酯和通过采用  $\delta$ -戊内酯与任选烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯的混合物可制得各种优良的分散剂。我们发现衍生自  $\epsilon$ -己内酯和烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯的嵌段或无规共聚合的分散剂或衍生自  $\epsilon$ -己内酯和  $\delta$ -戊内酯的分散剂是特别的有利。

根据本发明提供一种以下通式 1 的分散剂：



其中：

T 为氢或聚合端基；

Z 为酸性或碱性基团或含有酸性或碱性基团的部分；

A 和 B 每一个相互独立地为衍生自  $\delta$ -戊内酯、 $\epsilon$ -己内酯或烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯的氧化烯羰基基团，条件是它们不同时为  $\epsilon$ -己内酯或  $\delta$ -戊内酯；

n 和 p 为整数；和

n+p 为 2-100；

包括其各种盐。

优选  $n+p$  不大于 70、更优选不大于 50、特别优选不大于 20。

当  $(A)_n$  衍生自  $\epsilon$ -己内酯而  $(B)_p$  衍生自  $\delta$ -戊内酯或烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯时，比率  $n:p$  优选为 12:1-1:6、更优选为 8:1-1:2、还更优选为 8:1-1:1、特别优选为 4:1-1:1。当  $n:p$  的比率约为 2:1 时已获得特别有用的结果。

当  $Z$  为多官能时，可以有一个以上连接于每一个  $Z$  上的  $T-(A)_n(B)_p$ -基团。

优选  $A$  衍生自  $\epsilon$ -己内酯，而  $B$  衍生自烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯或  $\delta$ -戊内酯。

$\epsilon$ -己内酯中的烷基可以是直链，也可以是支链，优选为  $C_{1-8}$  烷基、更优选为  $C_{1-6}$  烷基、特别优选  $C_{1-4}$  烷基。这些基团的例子为甲基和叔丁基。

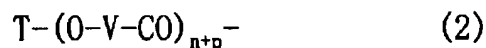
烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯可通过将烷基取代的环己酮进行氧化获得，因而它们中许多是烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯的混合物。所以 2-甲基环己酮的氧化通常得到 7-甲基  $\epsilon$ -己内酯 (95%) 和 3-甲基  $\epsilon$ -己内酯 (5%) 的混合物。然而，4-烷基环己酮的氧化仅得到 5-烷基  $\epsilon$ -己内酯。烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯的其它例子为 6-甲基、4-甲基、5-甲基、5-叔丁基、4,6,6-三甲基和 4,4,6-三甲基衍生物。优选 7-甲基  $\epsilon$ -己内酯。

式 1 中氧化烯羰基基团  $A$  和  $B$  的内酯前体的聚合 (共聚合) 将得到具有终端羟基和终端羧酸基团的聚 (氧化烯羰基) 链 (此后称为 "POAC" 链)。因此基团  $T$  和  $Z$  通过氧或基团  $-COO-$  可以连接于聚合物 (共聚物) 上。当  $Z$  为碱性基团或含有碱性基团如聚胺或聚亚胺的部分时，基团  $T$  优选为氢或通过 POAC 的氧原子连接的聚合端基。当  $Z$  为酸性基团或含有酸性基团如羧酸盐、硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐或磷酸盐的部分时，基团  $T$  优选为通过 POAC 的  $-COO-$  基团连接的聚合端基。

优选的分散剂为衍生自被聚合端基所封端的 POAC 酸 (即具有终

端羧酸基团的 POAC 链) (此后称为 TPOAC 酸), 或衍生自被聚合端基所封端的 POAC 醇 (即具有终端羟基基团的 POAC 链) (此后称为 TPOAC 醇)。

根据本发明的第一方面, 分散剂包含带有至少两个下式 2 的 POAC 链的聚烯丙胺或尤其是聚 (C<sub>2-4</sub>-亚烷基亚胺) (此后称为 "PAI") :



其中:

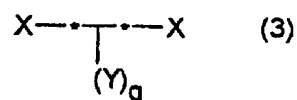
V 为 POAC 链部分  $-(A)_n(B)_p-$ ; 和

T、n 和 p 如前所定义。

为清楚起见, 已包括式 2 的 POAC 链的氧和羰基来表明基团 T 的连接方式, 并且不代表超过和上述存在于氧化烯羰基基团  $-(A)_n(B)_p-$  中的那些另外的氧或羰基基团。

每一个 POAC 链优选通过 POAC 链的终端羰基基团与聚烯丙胺或 PAI 中伯氨基或仲氨基的氮原子之间所形成的共价酰胺键  $-CO-N<$ , 或通过 POAC 链的终端羧酸盐基团与聚烯丙胺或 PAI 中取代铵基团的正电荷氮原子之间形成的离子盐键  $-COO^-HN^+$  连接到聚烯丙胺或 PAI 上。由于分散剂包含至少两个 POAC 链, 因此根据其制备中所采用的各种反应条件的苛刻度, 它可含有酰胺与各种盐键的混合物。

本发明第一方面的分散剂可方便地通过以下通式 3 来表示:



其中:

X-\*\*-X 代表聚烯丙胺或 PAI;

Y 代表通过酰胺或盐键结合到聚烯丙胺或 PAI 上的 POAC 链;

Q 为 2-2000; 和

PAI 和 POAC 如前所定义。

优选 q 不小于 4、特别优选不小于 10。也优选 q 不大于 1000、优选不大于 500。

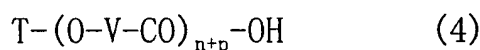
同时优选由 Y 所代表的 POAC 链与由 X-\*\*-X 所代表的聚烯丙胺

或 PAI 的重量比为 30:1-1:1、更优选为 20:1-4:1、特别优选为 15:1-8:1。

PAI 优选为可为直链或支链的聚(乙烯亚胺)(此后称为 PEI)。

优选 PAI 的重均分子量为 500-600,000、更优选为 1,000-200,000、还更优选为 1,000-100,000 和特别优选为 10,000-100,000。

本发明第一方面的分散剂可通过在聚合终止化合物的存在下,使聚烯丙胺或 PAI 与式 4 的 TPOAC 酸反应或使聚烯丙胺或 PAI 与内酯反应来获得。



其中:

T、V、n 和 p 如前所定义。

POAC 的链长可通过制备方法中的止链剂或终止化合物如羧酸来控制。当分散剂含有在聚烯丙胺或 PAI 的存在下由内酯聚合所生成的 POAC 链时较少需要链终止剂,因 POAC 链对聚烯丙胺或 PAI 影响越来越大,且不能一起反应。在这种情况下,POAC 侧链被羟基所终止,即 T 为式 4 的 TPOAC 酸的 H。

分散剂可衍生自具有至少两个伯氨基、仲氨基或叔氨基的聚烯丙胺或 PAI 以及 TPOAC 酸或其内酯前体,在这种情况下,聚烯丙胺或 PAI 中的氨基与 POAC 酸的终端羧基的反应产物生成酰胺或盐键。如果 PAI 含有叔氨基,则只能生成盐键,否则将根据各种反应条件来生成盐键和/或酰胺键。一般而言,温和的反应条件如低温和/或短的反应时间可促进盐键的生成,而剧烈的反应条件如高温和/或长的反应时间则促进酰胺键以本领域技术人员所熟悉的方式生成。

本发明第一方面的优选分散剂含有衍生自羧酸的终端基团 T(优选不含氨基)。优选的羧酸为饱和或不饱和的、可被羟基、 $C_{1-4}$ -烷氧基或卤素取代的  $C_{1-25}$ -脂族羧酸。优选脂族酸含有 10 个或 10 个以上的碳原子。当脂族羧酸被取代时,取代基优选为羟基。羧酸的例子为乙醇酸、乳酸、己酸、月桂酸、硬脂酸、甲氧基乙酸、蓖麻油

酸、12-羟基硬脂酸、12-羟基十二酸、5-羟基十二酸、5-羟基癸酸和4-羟基癸酸。

当本发明第一方面的分散剂含有游离氨基时，它们可通过与酸或季铵化剂反应转化成取代的铵基，从而使分散剂以取代铵盐的形式存在。用于此目的的适宜试剂为无机酸和强的有机酸或酸盐，如乙酸、硫酸、盐酸、烷基磺酸、烷基硫酸氢盐和芳基磺酸，包括染料和颜料的酸性形式以及各种季铵化剂如硫酸二烷基酯，例如硫酸二甲酯（DMS）和烷基卤如甲基氯和乙基氯。

可通过使聚烯丙胺或 PAI 与 POAC 酸或其内酯前体在 50-250℃ 的温度，优选在惰性气氛中以及任选在酯化催化剂的存在下进行反应来获得本发明第一方面的分散剂。优选温度不低于 80℃、特别优选不低于 100℃。为了减少分散剂的炭化，温度优选不超过 150℃。

惰性气氛可以是任何不与最终产物或原料反应的气体，包括元素周期表的各种惰性气体、特别是氮气。

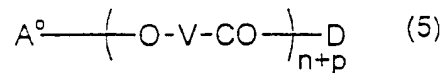
当在一步中通过使聚烯丙胺或 PAI、聚合终止剂和内酯进行反应来制备分散剂时，优选还包括酯化催化剂，如钛酸四烷基酯（如钛酸四丁基酯）、有机酸的锌盐（如乙酸锌）、脂族醇的锆盐（如异丙醇锆）、甲苯磺酸或强有机酸如卤代乙酸（如三氟乙酸）。优选异丙醇锆。当本发明第一方面的分散剂是通过一步法制备时，需要较高的温度，通常为 150-180℃。

优选在使 TPOAC 酸与聚烯丙胺或 PAI 进行反应前将其单独制备。在这种情况下，使内酯和聚合终止剂在 150-180℃ 的惰性气氛中，在酯化催化剂的存在下一起反应。随后的 TPOAC 酸与聚烯丙胺或 PAI 的反应可在 100-150℃ 的温度下进行。

当 PAI 为 PEI 时，TPOAC 酸与 PEI 的重量比可在较大的范围内变化，取决于最终使用的分散剂是将颗粒状固体分散到极性有机介质中还是分散到非极性有机介质中。采用 TPOAC 酸与 PEI 的重量比为 30:1-1:1、优选 20:1-5:1、特别优选 15:1-10:1 的分散剂可获得有用的结果。

根据本发明的第二方面，提供式 1 的分散剂，其中 Z 为酸性基团或含有选自羧酸盐、硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐和膦酸盐的酸性基团的部分。

本发明第二方面的优选分散剂为下式 5 的化合物：



其中：

$A^{\circ}$  和 D 为基团，其一个为酸性基团或带有酸性基团，另一个为不使 TPOAC 链变成亲水的聚合终止基团；和

V、n 和 p 如前所定义。

在式 5 的分散剂中，当 D 带有酸性基团时， $A^{\circ}$  优选为式  $A^1-COOH$  的可酯化羧酸的  $A^1-CO-$  基团（其中  $A^1$  为氢或任选取代的  $C_{1-50}$ -烷基。优选  $A^1$  为任选的取代烷基、链烯基、环烷基或聚环烷基。优选  $A^1$  含有高达 35 个、特别优选高达 25 个碳原子。在这种情况下，D 优选为多价（更优选为二价或三价）的将所述酸性基团结合到 POAC 链上的桥连基团，优选为式  $-K-G-J-$ ，其中 K 为 O、S、NR 或直接键，J 为 O、NR 或直接键（其中 R 为 H、烷基、链烯基、环烷基或苯基）或 K 和 J 都是 NR，两个 R 基团可形成连接两个附于其上氮原子的单一亚烷基或亚链烯基基团，G 为亚烷基、亚链烯基、亚环烷基或亚芳基。 $-K-G-J-$  中的烷基或链烯基基团优选含有高达 20 个碳原子，而环烷基基团优选含有 4-8 个碳原子。

在式 5 的化合物中，当  $A^{\circ}$  带有酸性基团时，D 优选为醇、硫醇或伯胺或仲胺、 $D^1-K-H$ （其中  $D^1$  为特性类似于此前所定义的  $A^1$  的脂族或脂环基）的残基。在这种情况下， $A^{\circ}$  本身优选为酸性基团，而 POAC 链带有终端羟基基团。当分散剂可能含有一个或多个硫酸酯基或磷酸酯基（包括混合物）时，通过使该羟基与适宜的硫酸化剂或磷酸化剂反应可将其酯化得到硫酸酯基或磷酸酯基。

优选磷酸酯基，而优选的磷酸化剂为  $P_2O_5$ 、 $POCl_3$  或多磷酸。

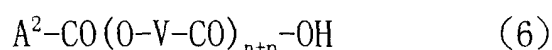
在  $D^1$  和  $A^1$  中任选的取代基包括卤素、羟基、氨基、烷氧基和其

它非离子基团，条件是它们不使 POAC 链具有亲水性。

优选由 A° 或 D 所代表的基团（远离酸性基团）含有至少 6 个、更优选至少 10 个碳原子。

本发明第二方面中的酸性基团可为游离酸的形式，也可以作为碱如氨、胺、氨基醇或无机金属如碱金属或碱土金属的盐的形式存在。

本发明第二方面的一种优选分散剂为通式 6 的分散剂：



其中：

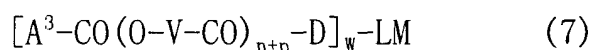
A<sup>2</sup> 为氢或一价烃或取代的烃基；和

V、n 和 p 如此前所定义。

A<sup>2</sup> 优选为直链或支链、饱和或不饱和的烷基。也优选 A<sup>2</sup> 含有至少 6 个、优选至少 10 个碳原子。优选 A<sup>2</sup> 含有不超过 35 个、特别优选不超过 25 个碳原子。

当 A<sup>2</sup> 被取代时，各种取代基如同对于 D<sup>1</sup> 和 A<sup>1</sup> 的定义。

本发明第二方面的第二种优选分散剂为通式 7 的分散剂：



其中：

A<sup>3</sup>-CO 为可酯化酸 A<sup>3</sup>-COOH 的残基；

L 为膦酸盐、磺酸盐或亚甲基羧酸盐 (methylene carboxylate)；

M 为阳离子；

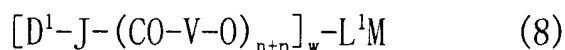
w 为 1 或 2；和

V、D、n 和 p 如此前所定义。

A<sup>3</sup> 为任选取代的脂族基或脂环基。脂族基可为直链或支链、饱和或不饱和。优选 A<sup>3</sup> 含有不超过 35 个、更优选不超过 25 个碳原子。A<sup>3</sup> 中的任选取代基为卤素、叔氨基和 C<sub>1-6</sub>-烷氧基。

优选 A<sup>3</sup> 是不饱和的。

本发明第二方面的特别优选的分散剂为通式 8 的分散剂：



其中：

$L^1$  为硫酸盐或磷酸盐；和

$D^1$ 、J、V、M、n、p 和 w 如此前所定义。

$D^1$  可以为直链或支链、饱和或不饱和，并优选含有不超过 35 个、特别优选不超过 25 个碳原子。

优选 J 为氧。

$D^1$  中的任选取代基为卤素、叔氨基和  $C_{1-6}$ -烷氧基。

优选  $D^1$  是未取代的。

由 D 所代表的桥连基的例子为  $-NHC_2H_4-$ 、 $-OC_2H_4-$ 、 $-OC_2H_4O-$ 、 $-OC_2H_4NH-$ 、 $-NH(CH_2)_zNH$  (其中 z 为 2-5)、哌嗪-1,4-亚基和二氨基苯-1,4-亚基。

由  $A^1$ 、 $A^2$  和  $A^3$  所代表的基团的例子为甲基、乙基、 $CH_3(CH_2)_4-$ 、 $CH_3(CH_2)_{10}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{14}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{16}-$ 、 $HO(CH_2)_5-$ 、 $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7-$ 、 $CH_3(CH_2)_{28}-$ 、 $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2CH=CH(CH_2)_7-$  和  $CH_3OCH_2-$ ，以及枞酸的残基，即没有 COOH 基团的枞酸。

由  $D^1$  所代表的基团的例子为甲基、乙基、 $CH_3(CH_2)_9-$ 、 $CH_3(CH_2)_{11}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{15}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}-$ 、 $CH_3(CH_2)_{29}-$ 、 $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7-$ 、 $CH_3OCH_2-$ 、 $CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7-$ ，以及枞醇的残基，即没有 OH 基团的枞醇。

可通过使具有终端羟基和羧酸基团的 POAC 酸或具有聚合终止基团和羟基或羧酸基团的 POAC 酸 (TPOAC 化合物) 与具有可与其反应的基团以及带有终端酸性基团的化合物进行反应来获得本发明第二方面的分散剂。或者，可使 POAC 酸或 TPOAC 化合物直接与酸性基团的前体或与二官能化合物 (随后与酸性基团的前体反应) 进行反应。在上述方法中，可就地从内酯或内酯与聚合终止化合物中制备 POAC 酸或 TPOAC 化合物，然后直接转化成本发明第二方面的分散剂。含有酸性基团的适宜化合物为  $\alpha$ -氨基-或  $\alpha$ -羟基烷烃羧酸，如甘氨酸和乙醇酸，以及氨基-羟基-有机磺酸或膦酸，如氨基乙烷磺酸。酸性基团本身的适宜前体为  $P_2O_5$  和多磷酸。在 POAC 酸或 TPOAC 化合物

与酸性基团之间可形成连接基的适宜二官能化合物为聚胺、多元醇和羟胺。

通过将内酯聚合成 POAC 链，随后与不含羟基的羧酸  $A^2-COOH$  反应或通过作为聚合终止化合物的  $A^2-COOH$  存在下聚合内酯可获得式 6 的分散剂。酸  $A^2-COOH$  的例子为乙酸、丙酸、己酸、月桂酸和硬脂酸，并包括衍生自天然油的酸如妥尔油脂肪酸。

可将 POAC 酸或其内酯前体在可与酯化反应中生成的水形成共沸物的适宜烃溶剂如甲苯或二甲苯中与  $A^2-COOH$  进行反应。该反应优选在惰性气氛如氮气中，在 80-250℃ 的温度、优选在 150-180℃ 的温度下进行。优选该反应在如此前所定义的酯化催化剂的存在下进行。

本发明第二方面的分散剂也可通过使式 6 的化合物与也含有至少一个酸性基团并且可与式 6 化合物的羧酸基团反应的适宜共反应剂进行反应来获得。能与羧酸基团反应的基团的例子为胺和羟基基团。共反应剂的例子为氨基-酸如甘氨酸和各种短链羧酸如乙醇酸或乳酸。

本发明第二方面的分散剂也可通过间接的二步法来获得，其中使式 6 的化合物与含有至少一个与羧酸基团如羟基或氨基反应的反应基团和至少一个其它的反应基团的连接化合物进行反应，然后将如此得到的中间产物与含有酸性基团和可与所述连接化合物其它反应基团反应的基团的化合物进行反应。适宜的连接化合物包括多元醇、二胺和羟胺如乙二醇、丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇、乙二胺、亚丙基二胺、六亚甲基二胺、二亚乙基三胺、乙醇胺、二乙醇胺、二丙醇胺和三(羟甲基)氨基甲烷。优选羟胺连接化合物，因为羟基和氨基基团不同的反应活性减少了低聚中间产物的形成。含有酸性基团和所述其它式 6 化合物与其反应的反应基团的适宜连接化合物包括强无机酸，如磷酸、硫酸、氯磺酸和氨基磺酸，以及各种有机盐，如烷基-和芳基-磷酸、烷基-和芳基-磺酸和一氯乙酸。

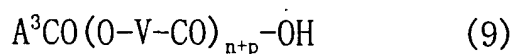
在从式 6 化合物中制备本发明第二方面的分散剂时，式 6 的化合物与含有酸性基团（以直接的路线）的化合物或与连接化合物（以间接的路线）的反应在对于涉及的各种反应剂都适宜的条件下进行。因此，在式 6 的化合物直接与官能酸如甘氨酸或乙醇酸反应的情况下，各种反应剂可一起在 180-250℃ 的温度下加热，如需要，可在溶剂如二甲苯的存在下以及任选地在如此前所定义的酯化催化剂的存在下进行，直到反应混合物的酸值降低至适宜的水平为止。优选反应剂的用量大约为式 6 化合物的羧基基团，以及带有酸性基团的化合物中的羟基或氨基基团的化学计量的量。在间接路线的情况下，类似的条件应用于式 6 的化合物与连接化合物之间的反应中，不同之处在于仅使用连接化合物中的一个反应基团以确保所得的中间产物仍含有所述其它可用于随后与带有酸性基团化合物反应的反应基团。当连接化合物为羟胺时，反应温度优选为 150-200℃。在这里，如需要也可存在惰性溶剂或稀释剂和/或催化剂。

在间接路线的第二步中，使中间产物在足以完成达到反应混合物基本上恒定酸值的反应的温度和时间下与带有酸性基团的化合物进行反应。当含有酸性基团的化合物为多元酸如磷酸或硫酸时，优选其中的一个或两个（更优选一个）可电离的氢原子进行反应，且不除去在反应中所形成的水。通常反应在在 40-70℃ 下约 3 小时内完成；优选避免选用更加严格的反应条件，因存在产物发生脱水作用的危险，当使用硫酸时更是如此。这些复杂情况不出现在一氯乙酸的情况下，但反应进行地更为缓慢，并且需要更加强制的条件。一般而言，含有酸性基团的化合物的用量约为前体中可用的反应基团的化学计量的量，但如需要，使用量可少些，也可多些。

式 7 的分散剂（其中 J 为直接键）可通过使具有终端羧酸基团的 POAC 酸与氨基-或羟基-有机磺酸盐、优选氨基-或羟基烷基磷酸盐进行反应来获得。式 7 的分散剂（其中 J 为 NR 或氧）可通过使 POAC 酸与二醇或羟氨基化合物如氨基醇反应，然后使生成的中间产物的终端羟基基团与磷酸化剂如  $P_2O_5$  或多磷酸或与磺化剂如氯磺酸反应

来获得。

式 7 的分散剂 (其中 K 为直接键) 可通过使下式 9 的 TPOAC 酸:



与下式 10 的化合物:



进行反应来获得, 其中:

$A^3$ 、V、K、G、L、M、n、p 和 w 均如此前所定义。

式 7 的分散剂 (其中 K 为 O 或 NR) 可通过使式 9 的 TPOAC 酸与下式 11 的化合物:



进行反应, 然后再与硫酸化剂或磷酸化剂进行反应来获得。

特别优选的式 8 的分散剂可通过在一元醇或伯单胺或仲单胺的存在下, 对内酯进行聚合生成具有终端羟基基团即具有终端羟基的 POAC 链和聚合端基的 TPOAC 醇来获得。优选一元醇, 特别优选具有高达 35 个、更优选高达 25 个碳原子的那些一元醇。特别优选月桂醇。随后使 TPOAC 醇与磷酸化剂或硫酸化剂反应。优选磷酸化剂、特别是  $P_2O_5$  和多磷酸。

TPOAC 醇可通过使内酯在类似于用来制备 TPOAC 酸的各种条件下与一元醇反应来获得。

式 8 磷酸酯的分散剂可通过使 TPOAC 醇与磷酸化剂反应来获得, 其中醇与磷酸化剂中每一个磷原子的比率为 3:1-1:1、尤其为 2:1-1:1。特别优选每一个 TPOAC 醇与磷酸化剂中每一个磷原子的比率小于 2, 例如约为 1.5:1 (当分散剂为一磷酸酯与二磷酸酯的混合物时)。

TPOAC 醇与磷酸化剂之间的反应优选在惰性气氛如氮气中, 于无水条件下进行。该反应也可在惰性溶剂中进行, 但更方便的是使 TPOAC 醇与磷酸化剂在没有溶剂的情况下进行反应。反应温度优选高于 60 °C、特别优选高于 80 °C。为了避免分散剂发生炭化, 反应温度优选低于 120 °C、尤其低于 100 °C。

作为一个不太优选的变体，式 8 的分散剂也可通过使一元醇与预制的 POAC 酸反应，随后使 TPOAC 醇再与磷酸化剂或硫酸化剂进行反应来制备。

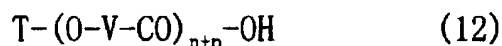
本发明第二方面的分散剂可含有通过使带有酸性基团的分散剂与醇或链烷醇胺反应所形成的另外的酯、酰胺或胺盐基团。

本发明第二方面的分散剂可为游离酸的形式，也可与碱金属、氨、胺、链烷醇胺或季铵盐一起生成盐。本发明第二方面的分散剂优选为与胺生成盐的形式。适宜胺的例子为正丁基胺、二乙醇胺和二甲基氨基丙基胺。

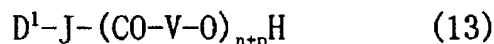
本发明第一方面的分散剂也可以为与有色酸 (coloured acid) 生成盐的形式。术语“有色酸”意指含有至少一个、优选 1-6 个酸性基团、特别优选磺酸、磷酸或羧酸基团的有机颜料或染料。一种优选的有色酸为酞菁铜或其它深度染色的颜料，特别是平均每分子含有 0.5-3 个磺酸基团的磺化酞菁铜。

许多用于制备根据本发明的分散剂的中间产物是新的，特别是用于制备本发明第一方面分散剂的 TPOAC 酸以及用于制备本发明第二方面优选的分散剂的 TPOAC 醇。

因此，根据本发明提供下式 12 的 TPOAC 酸：



以及下式 13 的 TPOAC 醇：



其中：

T、V、D<sup>1</sup>、J、n 和 p 如此前所定义。

如此前所提及，这些分散剂特别适用于将颗粒状固体分散于有机介质中。

根据本发明另一方面，提供一种包含颗粒状固体和式 1 分散剂的组合物。

根据本发明又一方面，提供一种包含式 1 分散剂、颗粒状固体和有机介质的分散剂。

所述存在于分散剂中的固体可以是在所述的温度下基本上不溶于有机介质中且希望以精细形式稳定于其中的任何无机或有机固体材料。

适宜固体的例子为用于溶剂油墨的颜料；用于涂料和塑料材料的颜料、增量剂和填料；染料、尤其是分散染料；用于溶剂染色浴、油墨和其它溶剂应用体系中的荧光增白剂和纺织助剂；用于油基和逆乳液钻井泥浆的固体；在干洗流体中的污垢和固体颗粒；颗粒状陶瓷材料；磁性材料和磁记录介质，以及作为在有机介质中分散体施用的杀虫剂、农用化学药品和药物。

一种优选的固体是颜料，它来自在例如 Colour Index 第三版 (1971) 以及其后的修订版及其在标题为“颜料”章节下的补充中所述的公认类型的颜料。无机颜料的例子为二氧化钛、氧化锌、普鲁士蓝、硫化镉、氧化铁、朱红、群青和铬颜料，包括铬酸盐、钼酸盐和混合的铬酸盐以及铅、锌、钡、钙的硫酸盐及其混合物及其包括市售的从黄绿色到红色的颜料（名称分别为淡铬黄、柠檬铬黄、中铬黄、铬橙、铬猩红和铅铬红）的各种改良产物。有机颜料的例子为偶氮、双偶氮、缩合偶氮、硫靛、阴丹酮、异阴丹酮、二苯并[cd, jk]芘-5, 10-二酮、葱醌、异二苯并葱酮、三苯基二噁嗪、喹吡啶酮和酞菁系列，特别是酞菁铜及其核被卤化的衍生物，以及酸性、碱性和媒染染料的色淀。碳黑虽然严格来说应归类为无机物，但在其分散性能上更像有机颜料。优选的有机颜料为酞菁（特别是酞菁铜）、单偶氮、双偶氮、阴丹酮、二苯并[cd, jk]芘-5, 10-二酮、喹吡啶酮和碳黑。

其它优选的固体为：各种增量剂和填料，如滑石、高岭土、二氧化硅、重晶石和白垩；颗粒状陶瓷材料如氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化钛、四氮化三硅、一氮化硼、碳化硅、碳化硼、混合的一氮化硅一氮化铝和金属钛酸盐；颗粒状磁性材料如磁性过渡金属元素（特别是铁和铬）氧化物，如  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和掺杂钴的氧化铁、氧化钙、铁酸盐（特别是铁酸钡）和各种金属颗粒，特别是金

属铁、镍、钴及其合金；以及各种农用化学药品如杀真菌剂、flutriafen、多菌灵、百菌清和代森锰锌。

本发明分散剂中存在的有机介质优选为极性有机介质，或基本上非极性的芳族烃或卤化烃。与有机介质有关的术语“极性”意指能形成如Crowley等人在Journal of Paint Technology, 第38卷, 1966年, 第269页题目为“A Three Dimensional Approach to Solubility”的文章中所述的从中等至强的键的有机液体或树脂。如在上述文章中所定义, 这种有机介质通常具有5个或5个以上的氢键数。

适宜的极性有机液体的例子为胺、醚（特别是低级烷基醚）、有机酸、酯、酮、二元醇、醇和酰胺。在书名为“Compatibility and Solubility”（Ibert Mellan 著, 1968年由Noyes Development Corporation出版）第39-40页表2.14中给出了大量这种中等强度氢键液体的具体例子, 而这些液体属于此处所用的术语极性有机液体的范畴之内。

优选的极性有机液体为二烷基酮、链烷酸烷基酯和醇类, 特别是这种液体含有高达（包括）总共6个碳原子。可提及的优选和特别优选的液体的例子为二烷基和环烷基酮, 如丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、二-异丙基酮、甲基异丁酮、二-异丁酮、甲基异戊基酮、甲基正-戊基酮和环己酮；烷基酯如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、甲酸乙酯、丙酸甲酯、乙酸甲氧基丙酯和丁酸乙酯；二元醇和二元醇酯及醚, 如乙二醇、2-乙氧基乙醇、3-甲氧基丙基丙醇、3-乙氧基丙基丙醇、乙酸2-丁氧基乙酯、乙酸3-甲氧基丙酯、乙酸3-乙氧基丙酯和乙酸2-乙氧基乙酯；链烷醇如甲醇、乙醇、正-丙醇、异丙醇、正-丁醇和异丁醇, 以及二烷基醚和环醚, 如乙醚和四氢呋喃。

可单独或与上述极性溶剂混合使用的基本上非极性的有机液体为芳族烃, 如甲苯和二甲苯, 以及卤化脂族烃和卤化芳族烃, 如三氯-乙烯、全氯代乙烯和氯苯。

作为用于本发明分散体形式的介质的适宜极性树脂的例子为各种成膜树脂，如适用于制备油墨、涂料中的那些，以及适用于各种应用如涂料和油墨的树脂片(chips)。这些树脂的例子包括聚酰胺，如 Versamid™ 和 Wolfamid™，以及纤维素醚，如乙基纤维素及乙基羟乙基纤维素。涂料树脂的例子包括短油醇酸/蜜胺-甲醛、聚酯/蜜胺-甲醛、热固性的丙烯酸/蜜胺-甲醛、长油醇酸和多介质树脂，如丙烯酸和脲/醛。

如需要，所述分散体可含有其它成分，如树脂（其中这些树脂尚未构成有机介质）粘和剂、流化剂（如述于 GB-A-1508576 和 GB-A-2108143 中的那些）抗沉降剂、增塑剂、均化剂和防腐剂。

分散体通常含有 5-95%（重量）的所述固体，精确的用量将取决于固体的性质，而所述用量取决于固体的性质及固体与有机介质之间的相对密度。例如，基于分散体的总重量计，其中固体为有机材料如有机颜料的分散体优选含有 15-60%（重量）的固体，而其中固体为无机材料如无机颜料、填料或增量剂的分散体优选含有 40-90%（重量）的固体。

通过任何用于制备分散体的公知方法可得到分散体。因此，可以任何顺序混合固体、有机介质和分散剂，然后将混合物进行机械处理如通过球磨机、珠磨机、卵石磨机或塑料磨机使固体的颗粒减少到适宜的大小直至形成分散体为止。或者，可单独或与有机介质或分散剂一起对固体进行处理以减少其粒度，然后加入其它成分，对混合物进行搅拌以得到分散体。

如果需要该组合物是干品的形式，则液体介质优选具有挥发性，这样可容易地通过简单的分离方法如蒸发将其从颗粒状固体中除去。然而优选分散体包含液体介质。

如果干的组合物基本上由分散剂与颗粒状固体所组成，则基于颗粒状固体的重量计，优选其含有至少 0.2%、更优选至少 0.5%、特别优选至少 1.0% 的分散剂。基于颗粒状固体重量计，优选干的组合物含有不超过 100%（重量）、优选不超过 50%（重量）、更优选不

超过 20% (重量)、特别优选不超过 10% (重量)。

如上所述,本发明的分散剂特别适用于制备研磨基料,其中在颗粒状固体和成膜树脂粘和剂的存在下将颗粒状固体磨碎到液体介质中。

因此,根据本发明的另一方面,提供包含颗粒状固体、分散剂和成膜树脂的研磨基料。

通常,基于研磨基料的总重量计,研磨基料含有 20-70% (重量)的颗粒状固体。优选颗粒状固体不少于研磨基料重量的 30% (重量)、特别优选不少于 50% (重量)。

研磨基料中树脂的量可变化很大,但优选不超过研磨基料连续/液相重量的 10% (重量)、特别优选不超过 20% (重量)。优选树脂的量不超过研磨基料连续/液相重量的 50% (重量)、特别优选不超过 40% (重量)。

研磨基料中分散剂的量取决于颗粒状固体的量,但优选为研磨基料重量的 0.5-5% (重量)。

含有本发明分散剂的分散体和研磨基料特别适用于涂料(特别是固体含量高的涂料)、油墨(特别是苯胺油墨、轮转凹印油墨和网印油墨)以及各种非水陶瓷过程中、特别是带涂布、刮涂、挤塑和注塑类型的过程中。

本发明的各种分散剂表现出优于各种已知的衍生自  $\epsilon$ -己内酯的分散剂特点。特别是它们在有机介质如各种溶剂中表现出优异的溶解性,并且在 4°C 下长期贮存时不会离析或结晶。当在低温下贮存时,离析可在 -24°C 下发生,但分散剂在加热至 4-10°C 时很容易重新溶解。当将本发明的分散剂掺入涂料和上色油墨时,它们提高了所得的涂料和油墨的光泽度读数并降低了其雾度值。

本发明通过以下各实施例进行进一步说明,其中除非另有说明,否则所有的量皆指重量份数。

#### 实施例

#### 烷基 $\epsilon$ -己内酯中间产物的制备

### 内酯 1: 4-甲基和 6-甲基 $\epsilon$ -己内酯

将 3-甲基环己酮 (10 份, 0.089M, 来自 Aldrich) 溶解于二氯甲烷 (400 毫升) 中, 并在 18-20°C 和氮气气氛中剧烈搅拌下, 分批加入碳酸氢钠 (37 份)。然后在 10 分钟内在外部冷却下 (将温度保持在低于 20°C 下), 加入二氯甲烷 (100 毫升) 中的 3-氯过苯甲酸 (24.17 份, 0.098M, 来自 Fluka) 的悬浮液, 反应在 18-20°C 搅拌下继续进行 4 小时。然后, 将反应混合物用亚硫酸钠的 10% 水溶液 (2×250 毫升)、接着用水 (2×250 毫升) 振摇, 然后经无水硫酸镁干燥。溶剂蒸发后得到稀的黄色油状的 4-甲基和 6-甲基  $\epsilon$ -己内酯的混合物 (8 份)。

### 内酯 2: 3-甲基和 7-甲基 $\epsilon$ -己内酯

以相同于内酯 1 所述的方式制备, 不同之处在于以相同重量的 2-甲基环己酮 (来自 Aldrich) 代替 3-甲基环己酮。该产物以澄清油状物的形式获得 (8 份), 主要是 7-甲基  $\epsilon$ -己内酯 (95%)。

### 内酯 3: 5-甲基 $\epsilon$ -己内酯

以类似于内酯 1 的方式制备, 不同之处在于采用 4-甲基环己酮 (50 份, 0.445m, 来自 Aldrich) 代替 3-甲基环己酮, 在二氯甲烷 (1500 毫升)、碳酸氢钠 (8.1 份, 1.0M) 和 3-氯过苯甲酸 (123 份, 0.5M) 方面有适当的增加。反应温度在整个过程保持在低于 10°C。以澄清黄色油状获得 5-甲基  $\epsilon$ -己内酯 (49 份)。

### 内酯 4: 5-叔丁基 $\epsilon$ -己内酯

以相同于内酯 1 的方式制备, 不同之处在于采用 4-叔丁基环己酮 (10 份, 0.065m, 来自 Aldrich)、3-氯过苯甲酸 (17.5 份, 0.0713M)、碳酸氢钠 (11.5 份, 0.143M) 和二氯甲烷 (750 毫升) 代替 3-甲基环己酮以及制备内酯 1 时的量。以油状物形式获得产物 (10.2 份)。

### 内酯 5: 4, 6, 6-三甲基和 4, 4, 6-三甲基 $\epsilon$ -己内酯

将 3, 3, 5-三甲基环己酮 (10 份, 0.071M, 来自 Fluka) 溶解于二氯甲烷 (200 毫升) 中。搅拌及将反应混合物外部冷却至低于 5°C 下, 分批加入 3-氯过苯甲酸 (30.6 份, 0.142M)。在 0-5°C 和搅拌

下，在 30 分钟内滴加三氟乙酸（8 份，0.071M，来自 Fluka），将反应物再搅拌 20 小时使温度上升至 18-20℃。

然后将反应物料倒入亚硫酸钠的 10% (w/w) 水溶液（50 毫升）中并使其静置。溶剂层得以分离，并用 10% 的亚硫酸钠水溶液（2×50 毫升）、10% (w/w) 的碳酸钾水溶液（3×50 毫升）和水（2×50 毫升）振摇。最后，将溶剂相经无水硫酸钠干燥并将溶剂蒸发。产物以澄清无色油状形式获得（11 份）。

#### 中间产物的制备

在标题中的中间产物指的是 POAC 链和聚合端基的组分。各组分名称后的数字指该组分的重量比率。因此中间产物 1 含有月桂酸（1）、 $\epsilon$ -己内酯（8）和 7-甲基  $\epsilon$ -己内酯（4）。

#### 实施例 1: LA 1, $\epsilon$ -cap 8, 7-Me $\epsilon$ -cap 4

将月桂酸（LA, 10 份, 0.049M, 来自 Aldrich）、 $\epsilon$ -己内酯（ $\epsilon$ -cap, 44.7 份, 0.392M, 来自 Aldrich）和 7-甲基- $\epsilon$ -己内酯（7-Me  $\epsilon$ -cap, 25 份, 0.196M, 内酯 2）在氮气气氛中搅拌并加热至 100℃。加入异丙醇锆（0.45 份, 来自 Aldrich）并将反应物加热至 175-180℃。在该温度、氮气及搅拌下，反应继续进行 6 小时。冷却后以棕色油状物的形式获得产物（76 份）。这就是中间产物 1。

#### 实施例 2: LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 7-Me $\epsilon$ -cap 6

以相同于中间产物 1 的方式制备，不同之处在于采用 68 份  $\epsilon$ -己内酯（0.58M）和 37.6 份 7-甲基  $\epsilon$ -己内酯（0.294M）代替实施例 1 中的量。以淡棕色油状物的形式获得产物即中间产物 2（112 份）。

#### 实施例 3: LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 7-Me $\epsilon$ -cap 4

以相同于中间产物 2 的方式制备，不同之处在于采用 25 份 7-甲基  $\epsilon$ -己内酯（0.196M）代替实施例 2 中所给出的量。以棕色树胶状的形式获得产物即中间产物 3（101 份）。

#### 实施例 4: LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 7-Me $\epsilon$ -cap 3

以相同于中间产物 2 的方式制备，不同之处在于采用 18.8 份 7-甲基  $\epsilon$ -己内酯（0.147M）代替实施例 2 中所给出的量。以棕色树胶

状的形式获得产物即中间产物 4 (92 份)。

**实施例 5-17:**

通过采用与制备中间产物 1 相同的方法制备下表 1 中所列举的各种中间产物。在表中各栏中的数字指各组分月桂酸、 $\epsilon$ -己内酯和烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯的摩尔比。

表 1

实施例/中间产物	内酯	LA	$\epsilon$ -cap	烷基 $\epsilon$ -cap	外观
5	1	1	12	6 4-Me	澄清棕色油
6	1	1	8	4 4-Me	棕色固体
7	1	1	12	3 4-Me	棕色固体
8	1	1	12	4 4-Me	棕色固体
9	3	1	12	6 5-Me	澄清棕色油
10	3	1	12	3 5-Me	棕色树脂
11	3	1	12	4 5-Me	棕色液体
12	4	1	8	4 5-tert Bu	棕色液体
13	4	1	12	3 5-tert Bu	稠棕色油
14	4	1	12	4 5-tert Bu	棕色树脂
15	5	1	12	6 tri Me	棕色树脂
16	5	1	12	4 tri Me	棕色树脂
17	5	1	12	3 tri Me	棕色树脂

表 1 脚注: LA 为月桂酸;

$\epsilon$ -cap 为  $\epsilon$ -己内酯;

烷基  $\epsilon$ -cap 为烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯, 其中第一个数字指相对 LA 和  $\epsilon$ -cap 的摩尔量, 而第二个数字指烷基取代

基的位置；

tri Me 为 4,4,6-三甲基-和 4,6,6-三甲基- $\epsilon$ -己内酯的混合物（内酯 5）。

实施例 18: LA 1,  $\epsilon$ -cap 12,  $\delta$ -val 6

月桂酸（10 份，0.049M，来自 Aldrich）、 $\epsilon$ -己内酯（67 份，0.58M，来自 Aldrich）和  $\delta$ -戊内酯（29.4 份，0.294M，来自 Aldrich）在氮气气氛中搅拌并加热至 100-5 $^{\circ}$ C。加入异丙醇锆（0.45 份，来自 Aldrich）并将温度升至 170-5 $^{\circ}$ C。在该温度及氮气下反应物继续搅拌 6 小时。冷却后，以黄色油状物的形式获得产物（中间产物 18，105 份）。

实施例 19-22:

通过如制备中间产物 18 中所述的相同方法制备下表 2 中所列举的各种中间产物，不同之处在于如表 2 中所示改变各反应物的相对摩尔比例。

表 2

实施例/中间产物	LA	$\epsilon$ -cap	$\delta$ -val	外观
19	1	12	3	棕色固体
20	1	12	4	软白色固体
21	1	8	8	棕色树脂
22	1	12	2	灰白色固体

表 2 脚注：LA 和  $\epsilon$ -cap 如表 1 脚注中所述；

$\delta$ -val 为  $\delta$ -戊内酯。

实施例 23: LA 1, 7-Me  $\epsilon$ -cap 11

将月桂酸（10 份，0.49M，来自 Aldrich）和 7-甲基  $\epsilon$ -己内酯（69 份，内酯 2）在氮气气氛中和 100-5 $^{\circ}$ C 下搅拌。加入异丙醇锆（0.45 份，来自 Aldrich）并将温度提高至 175-180 $^{\circ}$ C，在该温度下反应再继续进行 6 小时。冷却后以粘性黄色油状物的形式获得产

物（中间产物 23，75 份）。月桂酸与 7-甲基  $\epsilon$ -己内酯的摩尔比为 1:11。

#### 实施例 24-29:

采用类似于上述实施例 23 中所述的方法制备下表 3 中所列举的各中间产物，使用所示的各种内酯以及表中所列举的月桂酸与烷基  $\epsilon$ -己内酯的摩尔比。

表 3

实施例/中间产物	内酯	LA	烷基 $\epsilon$ -cap		外观
24	1	1	11	4-Me	深棕色油
25	3	1	11	5-Me	棕色油
26	4	1	10	5-t Bu	棕色油
27	2	1	14	7-Me	稠黄色油
28	3	1	14	5-Me	棕色油
29	1	1	14	4-Me	棕色液体

表 3 脚注：LA 和烷基  $\epsilon$ -cap 如表 1 脚注中所述。

#### 分散剂的制备

##### 实施例 30: (LA 1, $\epsilon$ -cap 8, 7-Me $\epsilon$ -cap 4)PEI 1

在 120-125℃和氮气下，将中间产物 1（52 份）和 PEI（4 份，来自 Nippon Shokubai，MW 约为 10,000）搅拌加热 6 小时。PEI 与封端的聚（氧化烯羰基）酸（TPOAC 酸）的重量比为 1:13。冷却后，以棕色液体的形式获得产物（分散剂 1，54.1 份）。

##### 实施例 31-46:

以实施例 30 中分散剂 1 的相同方式制备下表 4 中所列举的各种分散剂，不同之处在于用表中相同数量的中间产物代替中间产物 1。在这些分散剂中 PEI 与 TPOAC 酸的重量比保持在 1:13，而 PEI 的 MW 约为 10,000。

表 4

实施例	分散剂	中间产物	结构	外观
32	2	5	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 4-Me 6)PEI 1	稠棕色液体
33	3	9	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 5-Me 6)PEI 1	稠棕色液体
34	4	12	(LA 1, $\epsilon$ -cap 8, 5-t Bu 4)PEI 1	稠棕色液体
35	5	2	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 7-Me 6)PEI 1	棕色树脂
36	6	4	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 7-Me 3)PEI 1	稠棕色油
37	7	10	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 5-Me 3)PEI 1	澄清棕色稠 液体
38	8	6	(LA 1, $\epsilon$ -cap 8, 4-Me 4)PEI 1	棕色树脂
39	9	3	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 7-Me 4)PEI 1	棕色树脂
40	10	13	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 5-t Bu 3)PEI 1	稠棕色树脂
41	11	7	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 4-Me 3)PEI 1	棕色固体
42	12	8	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 4-Me 4)PEI 1	棕色固体
43	13	11	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 5-Me 4)PEI 1	棕色树脂
44	14	15	(LA1, $\epsilon$ -cap 12, tri- Me 6)PEI 1	棕色树脂

45	15	16	(LA1, $\epsilon$ -cap 12, tri-Me 4)PEI 1	棕色树脂
46	16	17	(LA1, $\epsilon$ -cap 12, tri-Me 3)PEI 1	黄色固体

表 4 的脚注：LA、 $\epsilon$ -cap 烷基  $\epsilon$ -cap 和 tri-Me 如表 1 脚注中所述。

实施例 47：(LA 1,  $\epsilon$ -cap 12, 5-t Bu  $\epsilon$ -cap 4)PEI 1

以实施例 30 分散剂 1 相同的方式制备，不同之处在于采用中间产物 14 (39 份) 和 PEI (3 份) 代替中间产物 1 及实施例 23 中所用的量。PEI 与 TPOAC 酸的重量比仍为 1:13。以棕色树脂的形式获得产物即分散剂 17 (40 份)。

实施例 48：(LA 1,  $\epsilon$ -cap 12,  $\delta$ -val 6)PEI 1

将中间产物 18 (78 份) 和聚乙烯亚胺 (6 份，来自 Nippon Shokubai, MW 约为 10,000) 在氮气下搅拌并加热至 120℃。反应在 120℃ 下再继续进行 6 小时。冷却后，以淡棕色油的形式获得产物 (76 份)。这就是分散剂 18。TPOAC 酸与 PEI 的重量比为 13:1。

实施例 49-52：

采用下表 5 中所列举的各种中间产物重复实施例 40 以得到所示的各种分散剂，其中 TPOAC 与 PEI 的重量比保持在 13:1，PEI 的 MW 约为 10,000。

表 5

实施例	分散剂	中间产物	结构	外观
49	19	19	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, $\delta$ -val 3)PEI 1	软棕色固体
50	20	20	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, $\delta$ -val 4)PEI 1	棕色树脂
51	21	21	(LA 1, $\epsilon$ -cap 8, $\delta$ -val 8)PEI 1	棕色树脂

52	22	22	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, $\delta$ -val 2)PEI 1	棕色树脂
----	----	----	--	------

实施例 53: (LA 1, 7-Me  $\epsilon$ -cap 11)PEI 1

将中间产物 23 (52 份) 和 PEI (4 份, 来自 Nippon Shokubai, MW 约为 10,000) 在氮气及 120-5°C 下加热 6 小时。冷却后, 以澄清棕色油的形式获得产物 (53.4 份)。这就是分散剂 23。PEI 与 TPOAC 酸的重量比为 1:13。

实施例 54-59:

通过上述实施例 53 中的方式制备下表 6 中所列举的各种分散剂, 不同之处在于采用所示的各种中间产物。PEI 与 TPOAC 酸的重量比为 1:13。

表 6

实施例	分散剂	中间产物	结构	外观
54	24	24	(LA 1, 4-Me $\epsilon$ -cap 11)PEI 1	稠棕色油
55	25	25	(LA 1, 5-Me $\epsilon$ -cap 11)PEI 1	棕色液体
56	26	26	(LA 1, 5-t Bu $\epsilon$ -cap 10)PEI 1	棕色凝胶
57	27	27	(LA 1, 7-Me $\epsilon$ -cap 14)PEI 1	澄清棕色油
58	28	28	(LA 1, 5-Me $\epsilon$ -cap 14)PEI 1	棕色油
59	29	29	(LA 1, 4-Me $\epsilon$ -cap 14)PEI 1	棕色树脂

表 6 脚注: LA 和  $\epsilon$ -cap 后的数字表示 LA 与烷基  $\epsilon$ -cap 的摩尔比。

实施例 60-68:

将下表 7 中所示的每一种分散剂 (2 份) 加到 8 英钱管形瓶中,

并加入 4:1 的乙酸甲氧基丙酯/丁-1-醇 (10 毫升) 的混合物。将管形瓶密封, 并通过加热 (如果需要的话) 下振摇使分散剂溶解。然后使分散剂溶液在 4°C 下贮存 72 小时, 在 -25°C 下贮存 7 天, 并测定离析/结晶性能。

表 7

实施例	分散剂	结构	4°C/72 小时	-25°C/7 天
60	23	(LA 1, 7-Me 11)	没有	没有
61	27	(LA 1, 7-Me 14)	没有	没有
62	25	(LA 1, 5-Me 11)	没有	没有
63	28	(LA 1, 5-Me 14)	没有	没有
64	24	(LA 1, 4-Me 11)	没有	没有
65	2	(LA 1, $\epsilon$ -cap 8, 7-Me 4)	没有	没有
66	1	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 4-Me 6)	没有	sl
67	3	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 5-Me 6)	没有	sl
68	4	(LA 1, $\epsilon$ -cap 8, 5-t Bu 4)	没有	没有
对照			有	有

表 7 脚注: 对照为在月桂酸存在下聚合并与 PEI (MW 为 10,000) 反

应的  $\epsilon$ -己内酯;

$\epsilon$ -cap 为  $\epsilon$ -己内酯;

LA 为月桂酸;

sl 为稍微沉淀;

取代的烷基  $\epsilon$ -己内酯仅用取代基表示, 如 7-Me 为 7-Me

$\epsilon$ -己内酯;

LA  $\epsilon$ -cap 和烷基  $\epsilon$ -cap 后的数字指 TPOAC 组分的摩尔比。所有的 TPOAC 酸以重量比 13:1 与 PEI (MW 为 10,000) 反应。

实施例 69-80:

重复实施例 60-68, 不同之处在于测定在 4°C 下贮存 24 小时和 48 小时以及 1 周后的分散剂溶液。结果在下表 8 中给出。

表 8

实 施 例	分 散 剂	结 构	在 4°C 下贮存			在 -25 °C 下 贮存 24 小 时
			24 小时	48 小时	7 天	
69	5	(LA 1, $\epsilon$ - cap 12, 7- Me 6)	没有	没有	没 有	没有
70	6	(LA 1, $\epsilon$ - cap 12, 7- Me 3)	没有	没有	没 有	没有
71	7	(LA 1, $\epsilon$ - cap 12, 5- Me 3)	没有	没有	没 有	没有
72	8	(LA 1, $\epsilon$ - cap 8, 4-Me 4)	没有	没有	没 有	没有
73	9	(LA 1, $\epsilon$ - cap 12, 7- Me 4)	没有	没有	没 有	没有
74	10	(LA 1, $\epsilon$ - cap 12, 5- t Bu 3)	没有	没有	没 有	没有

75	11	(LA 1, $\epsilon$ - cap 12, 4- Me 3)	没有	没有	没有	没有
76	12	(LA 1, $\epsilon$ - cap 12, 4- Me 4)	没有	没有	没有	没有
77	17	(LA 1, $\epsilon$ - cap 12, 5- t Bu 4)	没有	没有	没有	混浊
78	13	(LA 1, $\epsilon$ - cap 12, 5- Me 4)	没有	没有	没有	没有
79	26	(LA 1, 5-t Bu 10)	没有	没有	没有	没有
80	29	(LA 1, 4-Me 14)	没有	没有	没有	没有
对照			有	有	有	有

表8脚注：对照和分散剂结构的解释见表7脚注所述。

实施例 81-87：

采用下表9中所列举的各种分散剂重复实施例60-68，测定在4℃下贮存24小时和在-25℃下贮存48小时后溶液的稳定性。

表 9

实施例	分散剂	结构	4°C/24 小时	-25 °C /48 小时
81	14	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, tri-Me 6)	没有	没有
82	15	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, tri-Me 4)	没有	没有
83	16	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, tri-Me 3)	没有	有
84	18	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, $\delta$ -val 6)	没有	有
85	21	(LA 1, $\epsilon$ -cap 8, $\delta$ -val 8)	没有	没有
86	19	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, $\delta$ -val 3)	没有	没有
87	22	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, $\delta$ -val 2)	没有	没有
对照			有	有

表 9 脚注：LA、对照  $\epsilon$ -cap 和烷基取代的  $\epsilon$ -cap 见表 7 脚注中所述；  
 $\delta$ -val 为  $\delta$ -戊内酯。

#### 实施例 88-116：

将下表 10 中所列举的各种分散剂 (0.45 份) 溶解于 8 英钱玻璃管形瓶中的 4:1 乙酸甲氧基丙酯/丁-1-醇的混合物 (7.55 份) 中。加入玻璃珠 (3mm, 17 份) 和 Monolite Rubine 3B (2 份)，将管形瓶密封并在水平摇动器上振摇 16 小时。然后对所得的分散体采用 A-E (良好-差) 的任意标度评价其流动性。

表 10

实施例	分散剂	结构	流动性
88	23	(LA 1, 7-Me 11)	B
89	27	(LA 1, 7-Me 14)	B/C
90	25	(LA 1, 5-Me 11)	C/D
91	28	(LA 1, 5-Me 14)	B
92	24	(LA 1, 4-Me 11)	D
93	1	(LA 1, $\epsilon$ -cap 8, 7-Me 4)	B
94	2	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 4-Me 6)	A/B
95	3	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 5-t Me6)	A
96	4	(LA 1, $\epsilon$ -cap 8, 5-t Bu 4)	B/C
97	5	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 7-Me 6)	A
98	6	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 7-Me 3)	A
99	7	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 5-Me 3)	B
100	8	(LA 1, $\epsilon$ -cap 8, 4-Me 4)	A/B
101	9	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 7-Me 4)	A/B
102	10	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 5-t Bu 3)	A/B
103	11	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 4-Me 3)	A/B
104	12	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 4-Me 4)	A
105	17	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 5-t Bu 4)	B
106	13	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, 5-Me 4)	A
107	26	(LA 1, 5-t Bu 10)	D/E
108	29	(LA 1, 4-Me 14)	C/D
109	14	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, tri-Me 6)	D
110	15	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, tri-Me 4)	C/D
111	16	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, tri-Me 3)	C
112	18	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, $\delta$ -val 6)	A/B
113	19	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, $\delta$ -val 3)	A

114	20	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, $\delta$ -val 4)	A
115	21	(LA 1, $\epsilon$ -cap 8, $\delta$ -val 8)	C/D
116	22	(LA 1, $\epsilon$ -cap 12, $\delta$ -val 2)	A/B
对照			B

表 10 脚注：分散剂结构的解释见表 7 和 9 的脚注中所述。

#### 实施例 117-139：

下表 11 描述了 PEI (MW 为 10,000) 与  $\epsilon$ -己内酯和烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯的烷基封端共聚物或  $\epsilon$ -己内酯与  $\delta$ -戊内酯的共聚物的反应产物的分散剂 30-52。该表中，在  $\epsilon$ -cap、alkyl- $\epsilon$ -cap 和  $\delta$ -val 为标题的栏下的数值分别是用来使所述共聚物、 $\epsilon$ -己内酯和烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯/ $\delta$ -戊内酯封端的酸的摩尔比率。在所有情况下，用来使所述共聚物封端的酸的相对摩尔量是一致的。在表 11 的最后一栏中，中间产物共聚物与 PEI 的比率为重量份数。

通过类似于实施例 1 中所述的方法，采用所示的各种内酯并用表 11 中所示的摩尔量的酸代替月桂酸来制备衍生自烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯的中间产物 30-41。通过类似于实施例 18 中所述的方法制备衍生自  $\delta$ -戊内酯的中间产物 30-41。

通过类似于实施例 30 中所述的方法，采用表 11 中所示的中间产物并与 PEI (MW 为 10,000, Epomin SP 200 来自 Nippon Shokubai) 进行反应制备分散剂 30-52。中间产物与 PEI 的重量比示于表 11 中。所有分散剂都以棕色树胶的形式获得。

实 施 例	分 散 剂	中 间 产 物 序 号	TPOAC 中间产物结构					中 间 产 物 与 PEI(10 ,000) 之 比
			封端酸	$\epsilon$ -cap	烷基 $\epsilon$ -cap		$\delta$ - val	
117	30	7	LA	12	3	4-Me	-	5:1
118	31	30	STA	12	3	5-Me	-	22:1
119	32	31	MAA	12	3	tri-Me	-	22:1
120	33	19	LA	12	-	-	3	9:1
121	34	32	LA	12	4	5-Me	-	17:1
122	35	33	STA	12	4	5-Me	-	17:1
123	36	21	LA	8	-	-	8	9:1
124	37	8	LA	12	4	4-Me	-	17:1
125	38	10	LA	12	3	5-Me	-	5:1
126	39	34	STA	12	3	5-Me	-	9:1
127	40	35	STA	12	4	5-Me	-	9:1
128	41	36	STA	12	4	5-Me	-	22:1
129	42	37	MAA	12	3	tri-Me	-	17:1
130	43	2	LA	12	6	7-Me	-	2:1
131	44	22	LA	12	-	-	2	9:1
132	45	19	LA	12	-	-	3	5:1
133	46	15	LA	12	6	tri-Me	-	5:1
134	47	38	MAA	12	4	4-Me	-	9:1
135	48	6	LA	8	4	4-Me	-	12:1
136	49	39	MAA	12	4	4-Me	-	5:1
137	50	40	STA	12	4	5-Me	-	13:1
138	51	41	STA	12	4	tri-Me	-	5:1
139	52	17	LA	12	3	tri-Me	-	17:1

表 11 脚注：LA 为月桂酸；

STA 为硬脂酸；

MAA 为甲氧基乙酸；

$\epsilon$ -cap 为  $\epsilon$ -己内酯；

$\delta$ -val 为  $\delta$ -戊内酯；

alkyl  $\epsilon$ -cap 为表明取代基类型和位置的烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯。

实施例 140-161：

下表 12A 和 12B 中所示的各种分散剂用来以相同于实施例 88-116 中所述的方法制备 Monolite Rubine 3B 的分散体并评价分散体的流动性。同时通过将 2 份分散剂溶解于 4:1 的乙酸甲氧基丙酯和正丁醇（10 份）的混合物中（如需要可加热）来评价其溶解度。将样品密封并在 4℃ 的冰箱内放置 48 小时，然后评价其溶解度。同时将样品在 -25℃ 的冷藏箱中放置 48 小时，然后评价其在返回到 20℃ 前后的溶解度。在表 12A 和 12B 中澄清溶液用一个勾号表示，而存在晶体时用一个叉号表示。

表 12A

实施例	分散剂	流动性	溶解度		
			4℃	-25℃	融化
140	30	A/B	✓	×	✓
141	31	B	✓	×	✓
142	32	B	✓	×	×
143	33	A	✓	×	✓
144	34	A/B	✓	×	✓
145	35	B	✓	×	✓
146	36	A	✓	✓	✓
147	37	B	✓	×	×

148	38	A/B	✓	×	✓
149	39	A/B	✓	×	✓
150	40	A/B	✓	×	✓
151	41	B	✓	×	✓
对照		B			

表 12B

实施例	分散剂	流动性	溶解度		
			4℃	-25℃	融化
152	43	B/C	✓	✓	✓
153	44	A	✓	×	✓
154	45	A/B	✓	×	✓
155	46	A/B	✓	×	✓
156	47	A/B	✓	×	✓
157	48	B	✓	×	✓
158	49	A/B	✓	×	✓
159	50	B	✓	×	✓
160	51	B/C	✓	✓	✓
161	52	A/B	✓	×	×
对照		A/B			

表 12A 和 12B 脚注：对照见表 7 脚注中所述。

#### 实施例 162-166：

以下实施例涉及羟基烷基封端的分散剂。下表 13 中所列举的分散剂从所列举的中间产物中制备，并采用所示的摩尔比率以类似于实施例 18 中所述的方式进行。采用类似于实施例 30 中所述的方法，使这些中间产物以表 14 中所示的重量比与 PEI (EPOMIN SP 200; MW 为 10,000) 进行反应以生成分散剂。所有的分散剂以深色粘性液体

的形式获得，分散剂 54 除外，它是以深色固体的形式获得的。中间产物 42-44 以深色油状物的形式获得。

表 13

实施例	分散剂	中间产物序号	TPOAC 中间产物 结构			中间产物与 PEI(10,000) 比例
			封端酸	$\epsilon$ -cap	$\delta$ -val	
162	53	42	RA 3	3	3	5:1
163	54	43	RA 3	1	2	13:1
164	55	44	RA 6	3	3	9:1
165	56	44	RA 6	3	3	5:1
166	57	42	RA 3	3	3	9:1

表 13 脚注：RA 为蓖麻油酸；

$\epsilon$ -cap 为  $\epsilon$ -己内酯；

$\delta$ -val 为  $\delta$ -戊内酯；

中间产物结构中的数字为所述组分的摩尔比；

最后 PEI 栏的数字为重量比。

#### 实施例 167-171：

采用分散剂 53-57，以实施例 88-116 中所述的相同方式以及采用相同的任意评价标度对 Monolite Rubine 3B 分散体的流动性进行评价。结果示于下表 14 中。

通过将分散剂（2 份）溶解于 4:1 的乙酸甲氧基丙酯/正丁醇（8 份）的混合物中（如需要可加热）来测定溶液稳定性。在冷却至 20℃后，也在 4℃下贮存 1 周后评价其溶解度。结果示于表 14 中，其中结晶用一个叉号表示。

表 14

实施例	分散剂	流动性	溶解度	
			20℃	4℃/1周
167	53	C/D	✓	✓
168	54	C	✓	✓
169	55	B	✓	✓
170	56	B	✓	✓
171	57	B	✓	✓
对照 1		A	✓	×
对照 2		-	✓	✓

表 14 脚注：对照 1 见表 7 的脚注所述；

对照 2 为 PEI (10,000) 与衍生自用蓖麻油酸封端的  $\epsilon$ -己内酯的聚合物的反应产物。

#### 实施例 172-179：

这些实施例为具有与不同分子量的 PEI 反应的不同的烷基封端的共聚物的分散剂。用来制备这些分散剂的中间产物的结构示于表 15 中，其中封端酸的摩尔量是一致的，而  $\epsilon$ -己内酯和烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯或  $\delta$ -戊内酯的摩尔量如表中所示。在最后一栏以 PEI 比率的数字为中间产物封端共聚物与 PEI 的重量比。

以类似于实施例 1 中所述的方式制备中间产物 45、46、48 和 49。以类似于实施例 18 中所述的方式制备中间产物 47。以类似于实施例 30 中所述的方法制备分散剂 58、61 和 63-65 并以类似于实施例 48 中所述的方法制备分散剂 59、60 和 62。

表 15

实施 例	分散 剂	中间 产物 序号	TPOAC 中间产物结构					PEI	PEI 比率
			封端 酸	$\epsilon$ - cap	烷基 cap	$\epsilon$ - val	$\delta$		
172	58	45	LA	8	4	5-t Bu	-	SP012	5:1
173	59	19	LA	12	-	-	3	SP018	9:1
174	60	19	LA	12	-	-	3	SP300	13:1
175	61	46	HA	12	3	7-Me	-	Polymin P	15:1
176	62	47	HA	12	-	-	3	P1050	17:1
177	63	46	HA	12	3	7-Me	-	SP018	9:1
178	64	48	LA	18	6	4-Me	-	SP018	10:1
179	65	49	LA	5	2	4-Me	-	SP018	12:1

表 15 脚注： $\epsilon$ -cap 为  $\epsilon$ -己内酯；

烷基  $\epsilon$ -cap 为表示取代基性质和位置的烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯；

$\delta$ -val 为  $\delta$ -戊内酯；

SP012 为 EPOMIN SP012 (MW 为 1,200)；

SP018 为 EPOMIN SP018 (MW 为 1,800)；

SP300 为 EPOMIN SP300 (MW 为 30,000)；

P1050 为 EPOMIN P1050 (50%水溶液, MW 为 70,000)；

Polymin P 为 PEI (MW 为 20,000, 来自 BASF)；

EPOMIN PEI 可来自 Nippon Shokubai；

LA 为月桂酸；

HA 为己酸。

实施例 180-187：

采用实施例 88-116 中所述的方法和相同的任意标度，使用分散剂 58-65 评价 Monolite Rubine 3B 的分散体的流动性。结果示于表 16 中。

表 16

实施例	分散剂	流动性
180	58	B
181	59	B/C
182	60	B/C
183	61	A/B
184	62	A
185	63	B
186	64	B
187	65	B/C
对照	-	B

表 16 脚注：对照见表 7 脚注所述。

### 阴离子分散剂的制备

#### 中间产物

#### 实施例 188 DO 1 $\epsilon$ -cap12, 7-Me $\epsilon$ -cap 6

十二烷醇 (10 份, 0.0536M, 来自 Koch-Light)、 $\epsilon$ -己内酯 (73.4 份, 0.644M, 来自 Aldrich) 和 7-甲基- $\epsilon$ -己内酯 (内酯 2, 41 份, 0.312M) 在氮气下搅拌并加热至 100°C。加入异丙醇锆催化剂 (0.2 份, 来自 Aldrich)，将温度提高至 175°C，将反应物在该温度下搅拌 6 小时。冷却后，以灰白色固体的形式获得产物 (122 份)。这就是中间产物 50。

#### 实施例 189-196:

采用表 17 中所示的十二烷醇、 $\epsilon$ -己内酯和烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯或  $\delta$ -戊内酯的摩尔比，以类似于中间产物 50 (实施例 188) 的方式制备表 17 中的中间产物 51-58。

表 17

实施 例	中间 产物	内酯	TPOAC 醇结构				外观	
			DO	$\epsilon$ -cap	烷基 $\epsilon$ -cap	$\delta$ -val		
189	51	-	1	12	-	-	2	白色 固体
190	52	2	1	8	4	7-Me	-	白色 液体
191	53	5	1	12	3	tri-Me	-	白色 固体
192	54	-	1	12	-	-	4	白色 固体
193	55	3	1	6	6	5-Me	-	黄色 粘性 液体
194	56	1	1	12	2	4-Me	-	蜡状 白色 固体
195	57	-	1	12	-	-	6	白色 树脂
196	58	2	1	6	6	7-Me	-	无色 固体

表 17 脚注：DO 为十二烷醇；

$\epsilon$ -cap 为  $\epsilon$ -己内酯；

烷基  $\epsilon$ -cap 为表示取代基性质和位置的烷基取代的  $\epsilon$ -己内酯；

$\delta$ -val 为  $\delta$ -戊内酯；

TPOAC 醇为终端封端的聚氧化烯链醇。

阴离子分散剂

实施例 197 (DO 1,  $\epsilon$ -cap12, 7-Me  $\epsilon$ -cap 6) 3:1 磷

将中间产物 50 (30 份, 来自实施例 188) 在氮气下搅拌并加热至 60℃。剧烈搅拌下加入多磷酸 (1.47 份, 83%强度, 来自 Fluka), 将反应物加热至 95℃并在该温度下搅拌 6 小时。取出一个等份试样, 测得酸值为 66.7mgKOH/gm。将反应物冷却至 60℃, 加入二乙醇胺 (3.77 份, 0.036M, 来自 Fisons), 然后将反应物在 60℃及氮气下再搅拌 45 分钟。冷却后, 以灰白色树胶的形式获得产物 (30 份)。这就是分散剂 66。TPOAC 醇 (DO 1  $\epsilon$ -cap12, 7-Me  $\epsilon$ -cap 6) 与多磷酸中五氧化二磷分子的比率为 3:1。

实施例 198-217:

采用中间产物 50-58 并如下表 18 中所示改变 TPOAC 醇与多磷酸的磷原子的比率, 以类似于分散剂 66 (实施例 197) 的方式制备分散剂 67-86。如表中所述将这些分散剂以胺盐的形式分离出来, 它们皆以白色或灰白色树胶的形式获得。

表 18

实施例	分散剂	中间产物	TPOAC 醇结构					酸值 mgKOH/gm	胺	磷比率
			DO	$\epsilon$ -cap	烷基- $\epsilon$ -cap	$\delta$ -val				
198	67	54	1	12	-	-	4	106.7	DEA	3:1
199	68	53	1	12	3	tri-Me	-	86.2	DEA	3:1
200	69	56	1	12	2	4-Me	-	82.1	DEA	3:1
201	70	57	1	12	-	-	6	67.1	DEA	3:1
202	71	52	1	8	4	7-Me	-	85.5	DEA	3:1
203	72	58	1	6	6	7-Me	-	34.6	DEA	3:1
204	73	51	1	12	-	-	2	58.8	DEA	3:1
205	74	57	1	12	-	-	6	61.7	DEA	3:1
206	75	53	1	12	3	tri-Me	-	93.6	DEA	2:1
207	76	51	1	12	-	-	2	93.3	DEA	2:1
208	77	50	1	12	6	7-Me	-	86.2	DMAPA	2:1
209	78	51	1	12	-	-	2	61.9	DMAPA	2:1
210	79	54	1	12	-	-	4	31.6	DMAPA	2:1

211	80	56	1	12	2	4-Me	-	51.0	DMAPA	2:1
212	81	55	1	6	6	5-Me	-	84.4	DMAPA	3:1
213	82	50	1	12	6	7-Me	-	56.0	BA	3:2
214	83	50	1	12	6	7-Me	-	70.8	DEA	3:2
215	84	56	1	12	2	4-Me	-	87.6	DEA	3:2
216	85	57	1	12	-	-	6	24.2	DEA	3:2
217	86	58	1	6	6	7-Me	-	33.3	DEA	3:2

表 18 脚注：DO、 $\epsilon$ -cap、烷基- $\epsilon$ -cap、 $\delta$ -val 和 TPOAC 见表 17 中

脚注所述；

DEA 为二乙醇胺；

BA 为正丁胺；

5

DMAPA 为二甲基氨基丙胺。

实施例 218-235：

将分散剂 66-86 (2 份) 分别溶解于 20℃ 的乙酸甲氧基丙酯、乙酸正丁酯和甲苯 (10 毫升) 中，然后在 4℃ 的冰箱中放置 3 天。对溶液评价其透明度及晶种或晶体的存在。结果示于表 19 中。

表 19

溶解度

实施例	分散剂	MPA	MPA	BAc	BAc	TOL	TOL
		20℃	4℃	20℃	4℃	20℃	4℃
218	66	H	H	H	H	C	C
219	67	H	S	H	S	C	C
220	68	C	sl H	C	C	C	C
221	71	C	C	C	C	C	C
222	72	H	H	H	H	C	C
223	73	C	sl S	C	sl S	C	C
224	74	C	sl H	C	C	C	C
225	75	C	sl S	C	sl S	C	C
226	76	C	C	C	C	C	C
227	77	H	H	H	H	H	H
228	78	C	sl S	C	sl S	C	C
229	79	C	sl H	C	sl H	C	C
230	80	C	sl S	C	sl HS	C	C

231	81	H	H	H	H	C	C
232	82	H	H	H	H	H	H
233	83	H	H	H	H	C	C
234	85	C	sl H	C	sl H	C	C
235	86	C	sl H	C	sl H	C	C
	对照	H	H	sl H	S	C	sl S

表 19 脚注：H 为混浊，C 为澄清，S 为存在晶种，sl 为少许；

MPA 为乙酸甲氧基丙酯；

BAC 为乙酸正丁酯；

TOL 为甲苯；

对照为月桂醇与  $\epsilon$ -己内酯反应产物的磷酸盐。

#### 实施例 236 (LA 1, $\epsilon$ -cap 12, $\delta$ -val 3)PAL 1

将聚烯丙胺盐酸盐 (5 份, 来自 Aldrich) 溶解于水 (30 份) 中并搅拌 20 分钟。加入 Amberlite IRA 68 (15 份, 来自 Aldrich), 再搅拌 2 小时直至 pH 为 7.8 为止。然后通过过滤除去 Amberlite, 将聚烯丙胺游离碱加到中间产物 19 中, 将反应物在氮气下加热至 130 °C, 然后在氮气和 130 °C 下再搅拌 6 小时。以膏状粘性液体的形式获得反应产物, 然后冷却成膏蜡 (40 份)。TPOAC 酸 (中间产物 19) 与聚烯丙胺 (PAL) 的重量比为 13:1。这就是分散剂 87。

将分散剂 87 (2 份) 溶解于 4:1 的乙酸甲氧基丙酯/正丁醇的混合物中, 得到在 20 °C 和在 4 °C 贮存 2 天后都是混浊的溶液。相比之下, 对照物 (在月桂酸的存在下聚合并与 PEI (MW 为 10,000) 反应的  $\epsilon$ -己内酯) 在 4 °C 贮存 2 天后出现晶体。

#### 实施例 237 (HA 1, $\epsilon$ -cap 12, 7-Me 3)PAL 1

以与分散剂 87 (实施例 236) 相同的方式制备分散剂 88, 不同之处在于用相等重量的中间产物 46 (实施例 177) 代替中间产物 19。以膏蜡的形式获得分散剂 (40 份), TPOAC 酸 (中间产物 46) 与聚

烯丙胺 (PAL) 的重量比仍为 13:1。