



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104411739 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201380035441.9

(22)申请日 2013.04.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104411739 A

(43)申请公布日 2015.03.11

(30)优先权数据
61/641,342 2012.05.02 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.31

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/038114 2013.04.25

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/165792 EN 2013.11.07

(73)专利权人 路博润高级材料公司
地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 D·塞特福德 A·J·舒特
S·N·理查兹

(74)专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司 11012
代理人 侯海燕

(51)Int.Cl.
C08G 65/02(2006.01)
C08G 65/333(2006.01)

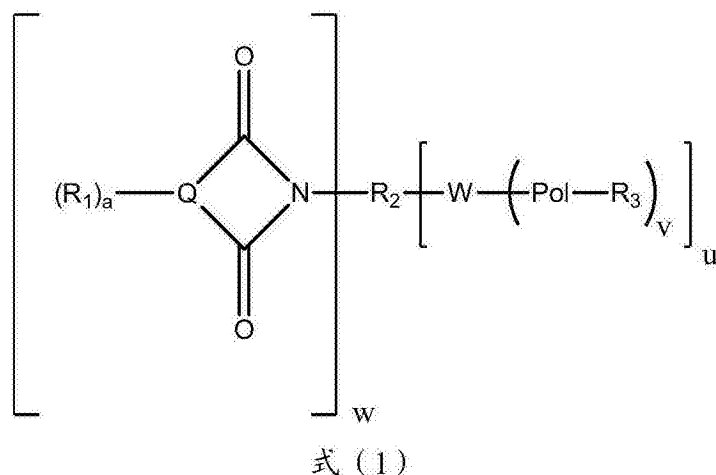
(56)对比文件
US 5688312 A, 1997.11.18, 实施例.
US 2007/0221913 A1, 2007.09.27, 实施例.
CN 101855258 A, 2010.10.06, 实施例.
审查员 余晓兰

权利要求书13页 说明书38页

(54)发明名称
芳族分散剂组合物

(57)摘要
本发明涉及一种组合物,其包含颗粒状固体、极性或非极性有机介质和具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链。本发明进一步提供了用于涂料、油墨、调色剂、塑料材料(例如热塑性材料)、增塑剂、增塑溶胶、粗研磨和冲洗的组合物。

1. 一种聚合物,其包含具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链,其中,用式(1)表示所述聚合物:



其中,每个变量独立地为

R_1 是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基,并且 R_1 由-H或吸电子基团或给电子基团的一种或多种表示,其中,所述吸电子基团为卤素、腈、硝基、氨基磺酰基、磺酸基、羟基或氨基;当 R_1 不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-2;

R_2 是 C_1 至 C_{20} 亚烷基、或 C_1 至 C_{20} 亚烃羰基或它们的混合物;

R_3 是H或 C_{1-50} -任选取代的烃基,或 C_{1-50} -烃羰基;所述 C_{1-50} -任选取代的烃基键合到聚合物链的一个末端氧原子上形成末端醚基团或末端酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,所述 C_{1-50} -烃羰基键合到聚合物链的氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团;

Pol是均聚物链或共聚物链,其中所述聚合物链选自基本上由聚醚、聚酯、聚酯酰胺、聚酰胺、聚亚烷,和它们的混合物组成的组;当Pol是聚醚时,其包含60wt%-100wt%的氧亚丙基,和0wt%至40wt%的氧亚乙基;

u是1-3;

v是1-2;

w是1-3;

当W=氮时,v=2;

当W=氧、硫或>N时,v=1;

G是氢或含1-200个碳原子的烃基;并且

Q是含有 $4n+2$ 个 π 电子的稠合芳族环,其中 $n=2$,并且Q以形成一个5或6元酰亚胺环的方式键合到所述酰亚胺基团上。

2. 根据权利要求1所述的聚合物,其中当 R_1 不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-1;

R_2 是 C_1 至 C_{12} 亚烷基、或 C_1 至 C_{12} 亚烃羰基或它们的混合物;

R_3 是 C_{1-20} -任选取代的烃基,或 C_{1-20} -烃羰基;所述 C_{1-20} -任选取代的烃基键合到聚合物链的一个末端氧原子上形成末端醚基团或末端酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,所述 C_{1-20} -烃羰基键合到聚合物链的氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团;

G是含1-100个碳原子的烃基。

3. 根据权利要求1所述的聚合物,其中R₂是C₁至C₆亚烃基、或C₁至C₆亚烃羰基或它们的混合物;

G是含1-30个碳原子的烃基。

4. 根据权利要求1所述的聚合物,其中所述能够聚合的基团是乙烯基。

5. 根据权利要求1所述的聚合物,其中当Po1为聚醚时,所述聚醚包含0-30wt%氧亚乙基。

6. 根据权利要求5所述的聚合物,其中当Po1为聚醚时,所述聚醚包含0-20wt%氧亚乙基。

7. 根据权利要求5所述的聚合物,其中当Po1为聚醚时,所述聚醚包含0-15wt%氧亚乙基。

8. 根据权利要求1所述的聚合物,其通过一种方法获得/能够获得,所述方法包括:

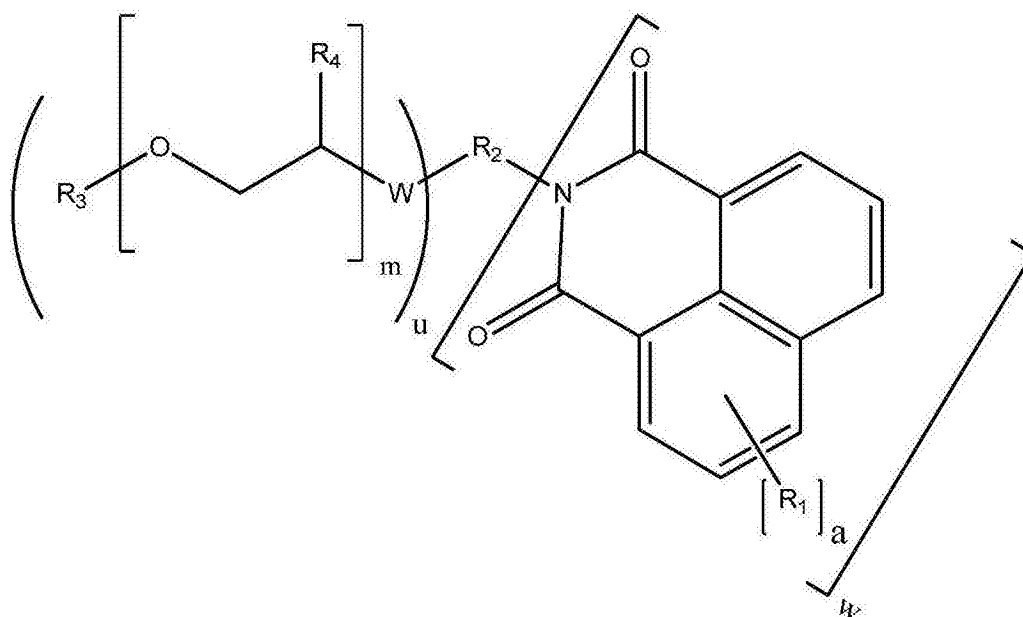
步骤(1):将(i)氨基酸或(ii)氨基醇,或(iii)氨基硫醇,或(iv)二胺或多胺,与稠合芳族二酸或酸酐或其他的酸形成的衍生物反应以分别形成酸官能化的稠合芳族亚胺或羟基官能化的稠合芳族酰亚胺,或巯基官能化的稠合芳族酰亚胺,或氨基官能化的稠合芳族酰亚胺;

步骤(2):将所述酸官能化的稠合芳族亚胺或所述羟基官能化的稠合芳族酰亚胺,或所述巯基官能化的稠合芳族酰亚胺,或所述氨基官能化的稠合芳族酰亚胺与聚合物链或聚合形成所述聚合物链的单体反应。

9. 根据权利要求8所述的聚合物,其中所述衍生物为二酯、二酰胺或酰基氯。

10. 根据前述权利要求1至9任一项所述的聚合物,其中,所述稠合芳族环或稠合芳族二酸或酸酐或其他的酸形成的衍生物基于1,8-萘酰亚胺、或1,2-萘酰亚胺,或它们的混合物。

11. 根据前述权利要求1至9任一项所述的聚合物,其中,所述聚合物链为式(2)表示的聚醚:



式(2)

其中,每个变量独立地为

R₁是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基,并且R₁由-H或吸电子基团或给电子基团的一种或多种表示;其中,所述吸电子基团为卤素、腈、硝基、氨基磺酰基、磺酸基、羟基或氨基;当R₁不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-2;

W是氧;

R₂是C₁至C₂₀亚烷基、或C₁至C₂₀亚烃羰基或它们的混合物;

R₃是H或C₁₋₅₀-任选取代的烃基,或C₁₋₅₀-烃羰基;所述C₁₋₅₀-任选取代的烃基键合到聚合物链的一个末端氧原子上形成末端醚基团或末端酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,所述C₁₋₅₀-烃羰基键合到聚合物链的氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,并且所述取代基是卤素、醚、酯或它们的混合物;

当Po1是一种均聚物时,R₄是甲基、乙基或苯基,当Po1是一种共聚物时,R₄是H和甲基、乙基、苯基中的至少一种的组合,或甲基、乙基、苯基的组合,其中H的含量足够提供氧亚乙基的量在0wt%至40wt%;

u是1-3;

w是1-3;

条件是:当R₂为亚烷基时,u为1且w为1;以及

m是1至110。

12. 根据权利要求11所述的聚合物,其中当R₁不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-1;

R₂是C₁至C₁₂亚烷基、或C₁至C₁₂亚烃羰基或它们的混合物;

R₃是C₁₋₂₀-任选取代的烃基,或C₁₋₂₀-烃羰基;所述C₁₋₂₀-任选取代的烃基键合到聚合物链的一个末端氧原子上形成末端醚基团或末端酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,所述C₁₋₂₀-烃羰基键合到聚合物链的氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,并且所述取代基是卤素、醚、酯或它们的混合物;

u是1-2;

w是1-2;

m是1至90。

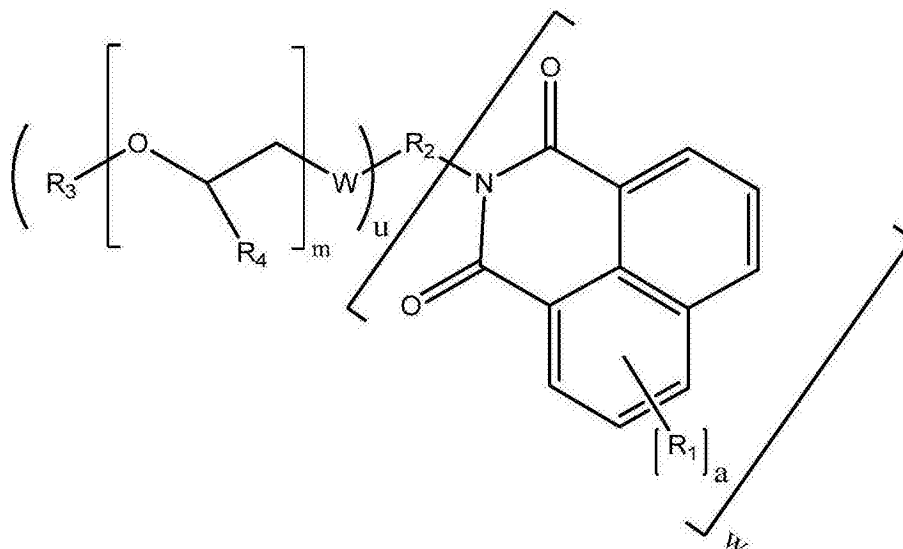
13. 根据权利要求11所述的聚合物,其中R₂是C₁至C₆亚烷基、或C₁至C₆亚烃羰基或它们的混合物;

u是1;

w是1。

14. 根据权利要求11所述的聚合物,其中所述能够聚合的基团为乙烯基。

15. 根据前述权利要求1至9任一项所述的聚合物,其中,所述聚合物链为式(3a)表示的聚醚聚合物链:



式 (3a)

其中,每个变量独立地为

R_1 是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基,并且 R_1 由-H、或吸电子基团、或给电子基团的一种或多种表示;其中,所述吸电子基团为卤素、腈、硝基、氨基磺酰基、磺酸基、羟基或氨基;当 R_1 不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-2;

W是硫、氧或>NG;

R_2 是 C_1 至 C_{20} 亚烷基、或 C_1 至 C_{20} 亚烃羰基或它们的混合物;

G是含有1至200个碳原子的烃基;

R_3 是H或 C_1 -50-任选取代的烃基,或 C_1 -50-烃羰基;所述 C_1 -50-任选取代的烃基键合到聚合物链的一个末端氧原子上形成末端醚基团或末端酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,所述 C_1 -50-烃羰基键合到聚合物链的氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,并且所述取代基是卤素、醚、酯或它们的混合物;

当Pol是一种均聚物时, R_4 是甲基、乙基或苯基,当Pol是一种共聚物时, R_4 是H和甲基、乙基、苯基中的至少一种的组合,或甲基、乙基、苯基的组合,其中H的含量足够提供氧亚乙基的量在0wt%至40wt%;

u是1-3;

w是1-3;以及

m是1至110。

16. 根据权利要求15所述的聚合物,其中当 R_1 不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-1;

R_2 是 C_1 至 C_{12} 亚烷基、或 C_1 至 C_{12} 亚烃羰基或它们的混合物;

G是含有1至100个碳原子的烃基;

R_3 是 C_1 -20-任选取代的烃基,或 C_1 -20-烃羰基;所述 C_1 -20-任选取代的烃基键合到聚合物链的一个末端氧原子上形成末端醚基团或末端酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,所述 C_1 -20-烃羰基键合到聚合物链的氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,并且所述取代基是卤素、醚、酯或它

们的混合物；

u是1-2；

w是1-2；以及

m是1至90。

17. 根据权利要求15所述的聚合物，其中R₂是C₁至C₆亚烃基、或C₁至C₆亚烃羰基或它们的混合物；

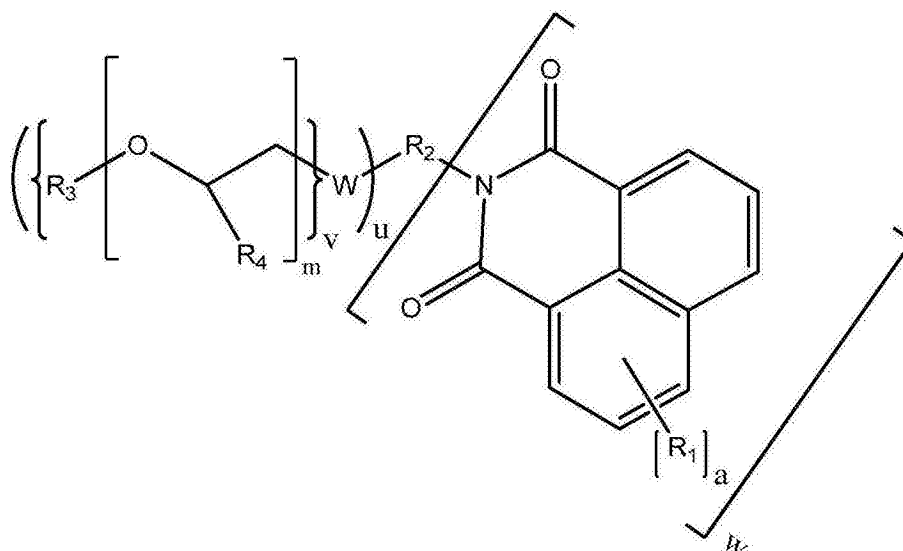
G是含有1至30个碳原子的烃基；

u是1；

w是1。

18. 根据权利要求15所述的聚合物，其中所述能够聚合的基团为乙烯基。

19. 根据前述权利要求1至9任一项所述的聚合物，其中，所述聚合物链为式(3b)表示的聚醚聚合物链：



式 (3b)

其中，每个变量独立地为

R₁是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基，并且R₁独立地由一个或多个吸电子基团表示；其中，所述吸电子基团为卤素、腈、硝基、氨基磺酰基、磺酸基、羟基或氨基；当R₁不是-H时，定义为a的非-H基团的数目是0-2；

W是氮；

R₂是C₁至C₂₀亚烃基、或C₁至C₂₀亚烃羰基或它们的混合物；

R₃是H或C₁₋₅₀-烃羰基，其键合到聚合物链的一个氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团，并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团，并且所述取代基是卤素、醚、酯或它们的混合物；

当Pol是一种均聚物时，R₄是甲基、乙基或苯基，当Pol是一种共聚物时，R₄是H和甲基、乙基和苯基或它们的组合的至少一种，其中H的含量足够提供环氧乙烷基团的量在0wt%至40wt%；

u是1-3；

w是1-3；

v是2;以及

m是1至110。

20. 根据权利要求19所述的聚合物,其中当R₁不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-1;

R₂是C₁至C₁₂亚烷基、或C₁至C₁₂亚烷基或它们的混合物;

R₃是C₁₋₂₀-烃羰基,其键合到聚合物链的一个氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,并且所述取代基是卤素、醚、酯或它们的混合物;

u是1-2;

w是1-2;

m是1至90。

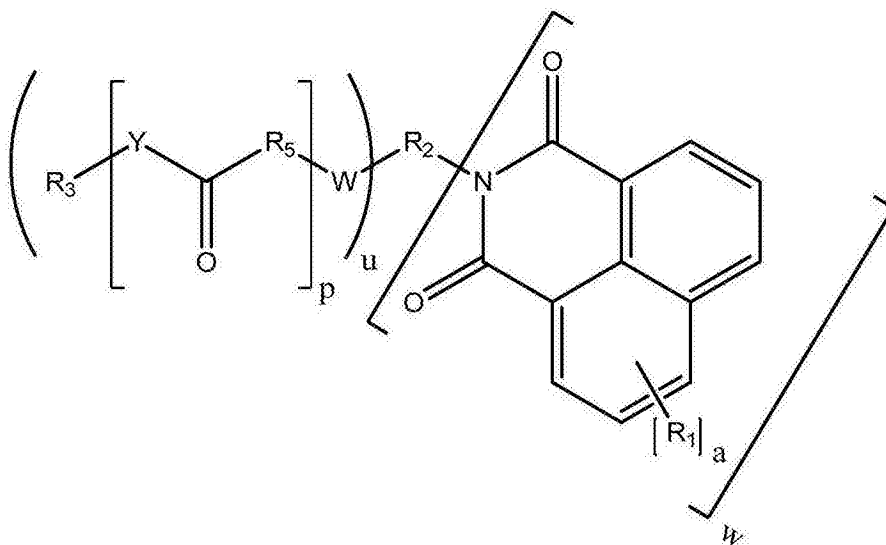
21. 根据权利要求19所述的聚合物,其中R₂是C₁至C₆亚烷基、或C₁至C₆亚烷基或它们的混合物;

u是1;

w是1。

22. 根据权利要求19所述的聚合物,其中所述能够聚合的基团为乙烯基。

23. 根据前述权利要求1至9任一项所述的聚合物,其中,用式(4a)表示所述聚合物链:



式(4a)

其中,每个变量独立地为

R₁是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基,并且R₁由-H、或吸电子基团、或给电子基团的一种或多种表示;其中,所述吸电子基团为卤素、腈、硝基、氨基磺酰基、磺酸基、羟基或氨基;当R₁不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-2;

W是氧;

R₂是C₁至C₂₀亚烷基或它们的混合物;

R₃是H或C₁₋₅₀-任选取代的烃基,其键合到聚合物链的一个末端氧原子上形成末端醚基团或末端酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,并且所述取代基是卤素、醚、酯或它们的混合物;

R₅是C₁₋₁₉-亚烷基;并且

p是2-120;以及

u是1-3;

w是1-3;

Y是氧或>NG。

24. 根据权利要求23所述的聚合物,其中当R₁不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-1;

R₂是C₁至C₁₂亚烃羰基或它们的混合物;

R₃是C₁₋₂₀-任选取代的烃基,其键合到聚合物链的一个末端氧原子上形成末端醚基团或末端酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,并且所述取代基是卤素、醚、酯或它们的混合物;

u是1-2;

w是1-2。

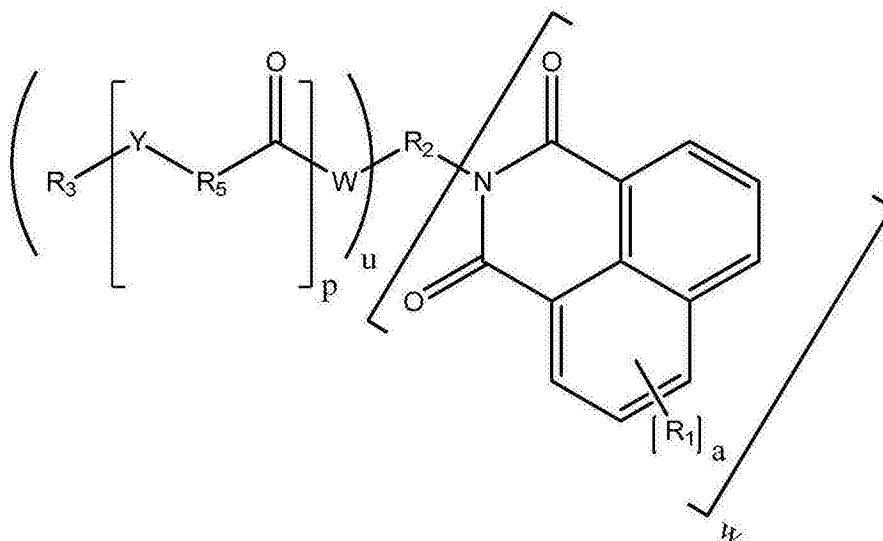
25. 根据权利要求23所述的聚合物,其中R₂是C₁至C₆亚烃羰基或它们的混合物;

u是1;

w是1。

26. 根据权利要求23所述的聚合物,其中所述能够聚合的基团为乙烯基。

27. 根据前述权利要求1至9任一项所述的聚合物,其中,用式(4b)表示所述聚合物链:



式 (4b)

其中,每个变量独立地为

R₁是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基,并且R₁由-H、或吸电子基团、或给电子基团的一种或多种表示;其中,所述吸电子基团为卤素、腈、硝基、氨基磺酰基、磺酸基、羟基或氨基;当R₁不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-2;

W是氧、硫或>NG;

G是H或含有1至200个碳原子的烃基;

R₂是C₁至C₂₀亚烃基或它们的混合物;

R₃是H或C₁₋₅₀-烃羰基,其键合到聚合物链的一个氧原子上形成末端酯基团或末端氨基

甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,并且所述取代基是卤素、醚、酯或它们的混合物;

R₅是C₁₋₁₉-亚烷基;

u是1-3;

w是1-3;以及

p是2-120;

Y是氧或>NG。

28. 根据权利要求27所述的聚合物, 其中当R₁不是-H时, 定义为a的非-H基团的数目是0-1;

G是含有1至100个碳原子的烃基:

R₂是C₁至C₁₂亚烃基或它们的混合物;

R₃是C₁₋₂₀-烃羰基,其键合到聚合物链的一个氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,并且所述取代基是卤素、醚、酯或它们的混合物;

u是1-2;

w是1-2。

29. 根据权利要求27所述的聚合物, 其中G是含有1至30个碳原子的烷基;

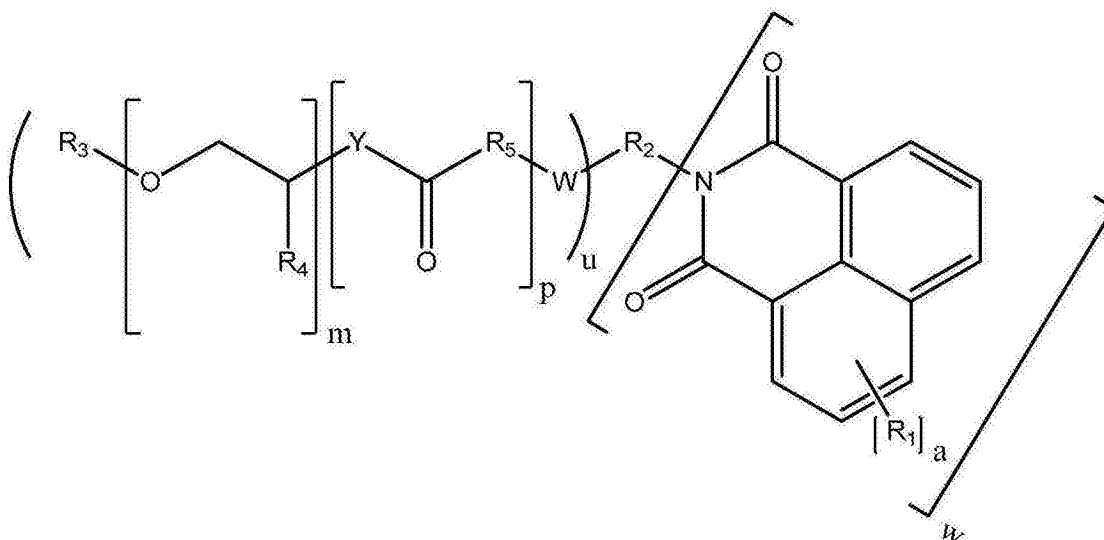
R₂是C₁至C₆亚烷基或它们的混合物;

u是1;

w 是1。

30. 根据权利要求27所述的聚合物,其中所述能够聚合的基团为乙烯基。

31. 根据前述权利要求1至9任一项所述的聚合物, 其中, 用式(5)表示所述聚合物链:



式(5)

其中,每个变量独立地为

R₁是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基,并且R₁由-H、或吸电子基团、或给电子基团的一种或多种表示;其中,所述吸电子基团为卤素、腈、硝基、氨基磺酰基、磺酸基、羟基或氨基;当R₁不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-2;

W是氧或>NG;

G是含有1至200个碳原子的烃基;

R₂是C₁至C₂₀亚烃羰基或它们的混合物;

R₃是C₁₋₅₀-任选取代的烃基,其键合到聚合物链的一个氧原子上形成末端醚基团或末端酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团;或C₁₋₅₀-烃羰基,其键合到聚合物链的氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,并且所述取代基是卤素、醚、酯或它们的混合物;

R₄是H、甲基、乙基或苯基或其混合物;

R₅是C₁₋₁₉-亚烃基;

Y是氧或>NG;

u是1-3;

w是1-3;

q是1-90;并且

m是1-90。

32. 根据权利要求31所述的聚合物,其中当R₁不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-1;

G是含有1至100个碳原子的烃基;

R₂是C₁至C₁₂亚烃羰基或它们的混合物;

R₃是C₁₋₂₀-任选取代的烃基,其键合到聚合物链的一个氧原子上形成末端醚基团或末端酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团;或C₁₋₂₀-烃羰基,其键合到聚合物链的氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,并且所述取代基是卤素、醚、酯或它们的混合物;

u是1-2;

w是1-2。

33. 根据权利要求31所述的聚合物,其中G是含有1至30个碳原子的烃基;

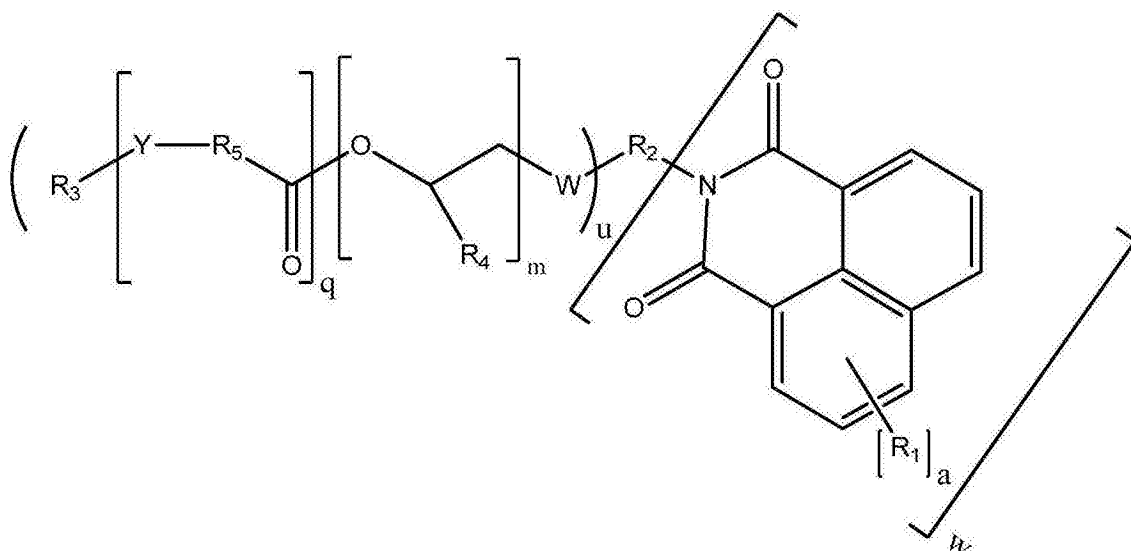
R₂是C₁至C₆亚烃羰基或它们的混合物;

u是1;

w是1。

34. 根据权利要求31所述的聚合物,其中所述能够聚合的基团为乙烯基。

35. 根据前述权利要求1至9任一项所述的聚合物,其中,用式(6a)表示所述聚合物链:



式 (6a)

其中,每个变量独立地为

R₁是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基,并且R₁由-H、或吸电子基团、或给电子基团的一种或多种表示;其中,所述吸电子基团为卤素、腈、硝基、氨基磺酰基、磺酸基、羟基或氨基;当R₁不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-2;

W是氧、硫或>NG;

R₂是C₁至C₂₀亚烷基、或C₁至C₂₀亚烃羰基或它们的混合物;

R₃是H或C₁₋₅₀-烃羰基,其键合到聚合物链的氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,并且所述取代基是卤素、醚、酯或它们的混合物;

R₄是H、甲基、乙基或苯基或其混合物;

R₅是C₁₋₁₉-亚烷基;

Y是氧或>NG;

u是1-3;

w是1-3;

q是1-90;并且

m是1-90。

36. 根据权利要求35所述的聚合物,其中当R₁不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-1;

R₂是C₁至C₁₂亚烷基、或C₁至C₁₂亚烃羰基或它们的混合物;

R₃是C₁₋₂₀-烃羰基,其键合到聚合物链的氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,并且所述取代基是卤素、醚、酯或它们的混合物;

u是1-2;

w是1-2。

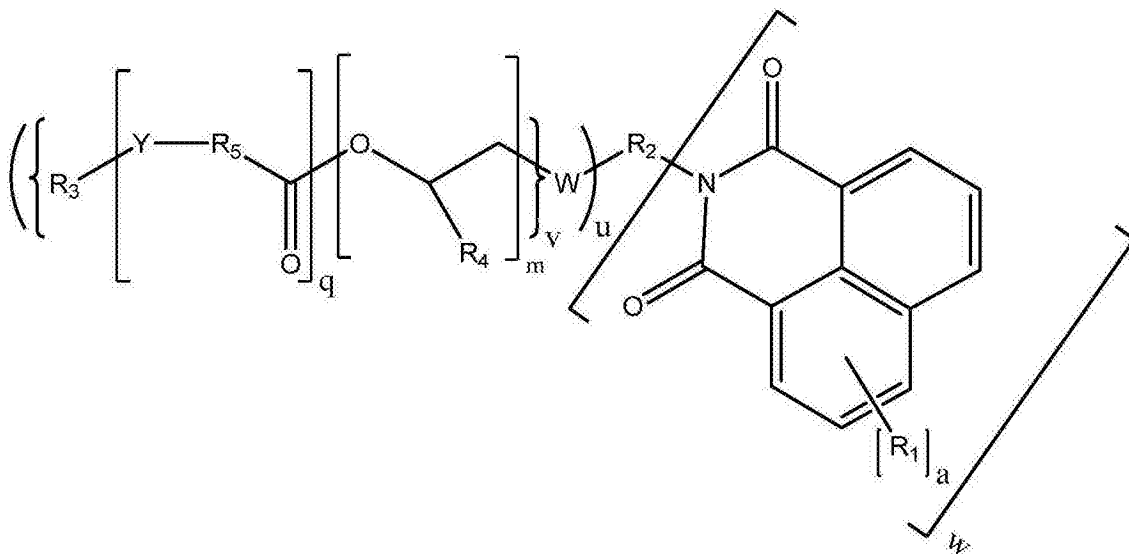
37. 根据权利要求35所述的聚合物,其中R₂是C₁至C₆亚烷基、或C₁至C₆亚烃羰基或它们的混合物;

u是1;

w是1。

38.根据权利要求35所述的聚合物,其中所述能够聚合的基团为乙烯基。

39.根据前述权利要求1至9任一项所述的聚合物,其中,所述聚合物链为式(6b)表示的聚醚共聚-聚酯聚合物链:



式 (6b)

其中,每个变量独立地为

R₁是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基,并且R₁独立地由吸电子基团或给电子基团的一种或多种表示;其中,所述吸电子基团为卤素、腈、硝基、氨基磺酰基、磺酸基、羟基或氨基;当R₁不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-2;

W是氮;

v是2;

R₂是C₁至C₂₀亚烷基或它们的混合物;

R₃是H或C₁₋₅₀-烃羰基,其键合到聚合物链的氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,并且所述取代基是卤素、醚、酯或它们的混合物;

R₄是H、甲基、乙基或苯基或其混合物;

R₅是C₁₋₁₉-亚烷基;

Y是氧或>NG;

G是H或含有1至200个碳原子的烃基;

u是1-3;

w是1-3;

q是1-90;并且

m是1-90。

40.根据权利要求39所述的聚合物,其中当R₁不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-1;

R₂是C₁至C₁₂亚烷基或它们的混合物;

R₃是C₁₋₂₀-烃羰基,其键合到聚合物链的氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,并且所述取代基是卤素、醚、酯或它们的混合物;

G是含有1至100个碳原子的烃基;

u是1-2;

w是1-2。

41.根据权利要求39所述的聚合物,其中R₂是C₁至C₆亚烃基或它们的混合物;

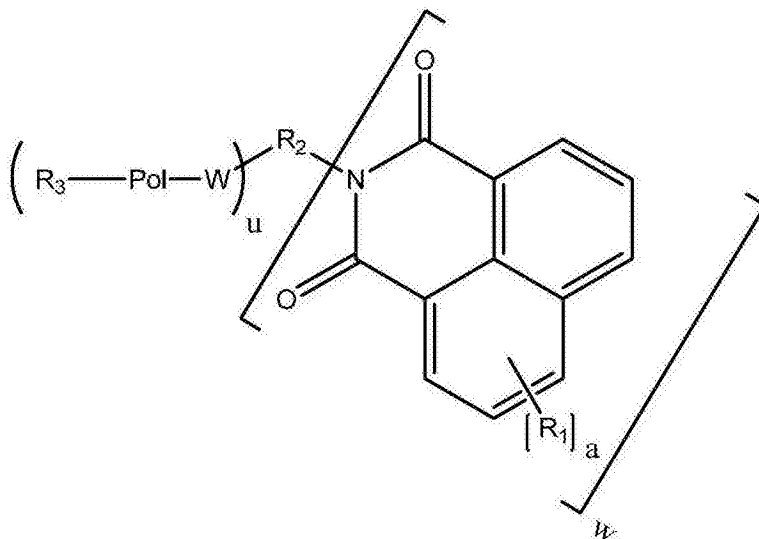
G是含有1至30个碳原子的烃基;

u是1;

w是1。

42.根据权利要求39所述的聚合物,所述能够聚合的基团为乙烯基。

43.根据前述权利要求1至9任一项所述的聚合物,其中,所述聚合物链为式(7)表示的聚亚烷基聚合物链:



式(7)

其中,每个变量独立地为

R₁是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基,并且R₁由-H、或吸电子基团、或给电子基团的一种或多种表示;其中,所述吸电子基团为卤素、腈、硝基、氨基磺酰基、磺酸基、羟基或氨基;当R₁不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-2;

W是硫、氮、>NG或氧;

R₂是C₁至C₂₀亚烃基、或C₁至C₂₀亚烃羰基或它们的混合物;

G是H或含有1至200个碳原子的烃基;

R₃是H;

u是1;

w是1-3;并且

当W是>NG时,Pol是聚异亚丁基链;或者Pol是聚异亚丁基琥珀酸酐,当W是N时,Pol连接到W上形成酰亚胺基,并且,当W是>NG或氧时,分别形成酰胺基或酯基。

44.根据权利要求43所述的聚合物,当R₁不是-H时,定义为a的非-H基团的数目是0-1;

R₂是C₁至C₁₂亚烷基、或C₁至C₁₂亚烃羰基或它们的混合物；

G是含有1至100个碳原子的烃基。

45. 根据权利要求43所述的聚合物，其中R₂是C₁至C₆亚烷基、或C₁至C₆亚烃羰基或它们的混合物；

G是含有1至30个碳原子的烃基。

46. 一种包含颗粒状固体、非极性有机介质和具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链的组合物，其中，所述聚合物由根据前述权利要求1至45任一项所述的聚合物表示。

47. 一种包含颗粒状固体、极性有机介质和具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链的组合物，其中，所述聚合物由根据前述权利要求1至45任一项所述的聚合物表示。

48. 根据前述权利要求46或47所述的组合物，其中，所述组合物为研磨料、涂料或油墨。

49. 根据前述权利要求46或47所述的组合物，其中，所述颗粒状固体为颜料或填料。

50. 一种组合物，其包含具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链、颗粒状固体、以及(i)极性有机介质或(ii)非极性有机介质，其中，所述聚合物由根据前述权利要求1至45任一项所述的聚合物表示，所述有机介质是塑料材料。

51. 根据权利要求50所述的组合物，其中所述颗粒状固体为颜料或填料。

52. 根据权利要求46、47、50或51所述的组合物，其中，所述聚合物的存在量范围为所述组合物的0.5wt%至30wt%。

53. 根据权利要求52所述的组合物，其中，所述聚合物的存在量范围为所述组合物的1wt%至25wt%。

54. 所述具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链的用途，其中，根据前述权利要求1至45任一项所述的聚合物是根据任意前述权利要求46至53任一项所述的组合物中的分散剂。

芳族分散剂组合物

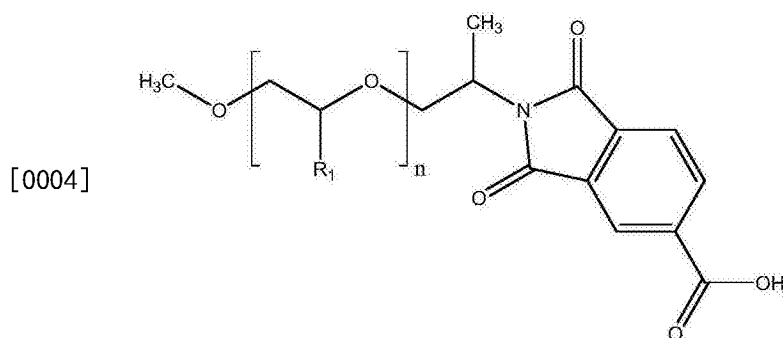
技术领域

[0001] 本发明涉及一种组合物,其包含颗粒状固体、极性或非极性有机介质和具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链。本发明进一步提供了用于涂料、油墨、调色剂、塑料材料(例如热塑性材料)、增塑剂、增塑溶胶、粗研磨和冲洗的组合物。

背景技术

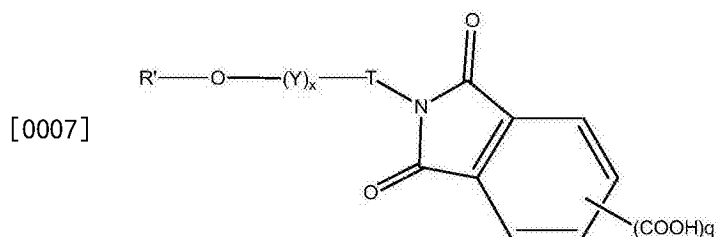
[0002] 为将颗粒状固体均匀地分布在极性有机介质或非极性有机介质中,许多诸如油墨、涂料、研磨料和塑料材料的制剂需要使用有效的分散剂。对于油墨,油墨制造商希望的是产生高分辨率和高质量的印刷产品。为满足范围不断扩大的基底、树脂和颜料,对于印刷工艺的适应性来说是一个挑战。颜料分散剂应与所使用的不同制剂相容以确保最终涂料的良好结合性和抗性。差的颜料分散或稳定化可能会导致在极性有机液体介质或非极性有机液体介质(例如油墨或涂料)中结块或沉降,降低光泽度和美观。

[0003] 美国专利7265197公开了用具有下式的分散剂将颜料分散在油墨组合物中:



[0005] 其中 R_1 独立地选自H和 CH_3 ,且 n 为4-400的整数。

[0006] 国际公布W0 2008/028954公开了在极性有机介质和非极性有机介质二者中的含有酸性基团端基的酰亚胺分散剂化合物,其中所述分散剂化合物由下述结构式表示



[0008] 其中, T 为 $-(CH_2)_3-$ 或 $-CH_2CH(CH_3)-$; R' 为H或 C_{1-50} -任选取代的烃基,或 C_{1-50} -任选取代的烃羰基(hydrocarbonyl); Y 为 C_{2-4} -亚烷氧基; x 为2-90; 并且 q 为1或2,其条件是在式(1a)中,当 q 为1时, T 为 $-(CH_2)_3-$,而当 q 为2时, T 为 $-(CH_2)_3-$ 或 $-CH_2CH(CH_3)-$ 。

[0009] 美国专利5688312公开了一种包含着色剂和酰亚胺或双酰亚胺的油墨组合物,所述油墨组合物的粘度在约125℃至约180℃的温度下为约1厘泊至约10厘泊。可以通过将邻苯二甲酸酐和一元胺或二元胺反应来制备所述酰亚胺或双酰亚胺。所述一元胺可以是例如十二烷基胺或硬脂酰胺。所述二元胺可以是1,12-十二烷二胺。

[0010] 国际专利申请W0 2007/139980公开了一种至少一种二酐与至少两种彼此不同的

反应物的反应产物,所述两种彼此不同的反应物的每一个都含有伯氨基或仲氨基、羟基或巯基官能团,并且所述两种彼此不同的反应物中的至少一种是聚合的。所述反应产物在诸如油墨和涂料的组合物中是有用的。

[0011] 美国专利6440207公开了一种通过以下方式制备用于水性体系的可分散的干有机颜料的方法:(a)研磨一种混合物,所述混合物包含(1)一种或多种有机颜料的混合物,(2)相对于所述有机颜料以重量计至少约1%的一种或多种芳族聚亚烷基氧化物分散剂,(3)相对于所述有机颜料以重量计0至约10份的研磨液,其中所述有机颜料在所述研磨液中基本上不可溶,(4)相对于所述有机颜料以重量计0至约50%的一种或多种除所述分散剂(2)之外的研磨添加剂,以及(5)相对于所述有机颜料以重量计0至约20%的一种或多种表面处理添加剂;(b)任选地,向研磨过的颜料(6)加入:使得总固体含量不降至低于约10%的量的一种或多种液体,在所述一种或多种液体中所述有机颜料基本上不可溶,以及(7)一种或多种多价金属盐和/或一种或多种季铵盐;以及(c)分离所述研磨有机颜料。可以通过在含有250g去离子水的高压釜中将19.8(0.100mol)的1,8-萘二甲酸酐和105(0.105mol)的Jeffamine™ XTJ-506(83wt%环氧乙烷,17wt%环氧丙烷)反应来制备所述芳族聚亚烷基氧化物分散剂。密封所述高压釜,在搅拌下加热至150℃,并在150℃下保持5小时。反应冷却后,将得到的褐色液体排出到烧杯中,然后向烧杯中加入15g脱色炭。搅拌过夜后,将悬浮液过滤,将滤饼用水洗涤,得到约500g具有23.63%固体含量的琥珀色滤液。可以在水基涂料体系中使用干燥的颜料。

发明内容

[0012] 本发明的一个目的是提供一种能够实现下列中的至少一种的化合物:改善色彩强度、改善其他着色特性、增加颗粒状固体负载、形成改善的分散、具有改善的亮度、制备具有降低粘度、保持稳定的分散、减小粒子尺寸和减小粒度分布(典型地减小至平均为150nm或更小的平均值,例如在70-135nm范围内)、降低雾度、改善光泽度和增加黑度(特别是组合物是黑色时)的组合物。在环境存储和高温存储条件下,本发明的组合物也可以是稳定的。

[0013] 吸电子基团是有机合成领域技术人员所熟知的。吸电子基团的实例包括但不限于卤素(例如-Cl、-Br或-F)、腈、羰基、硝基、氨磺酰基、磺酸基、羟基或氨基。

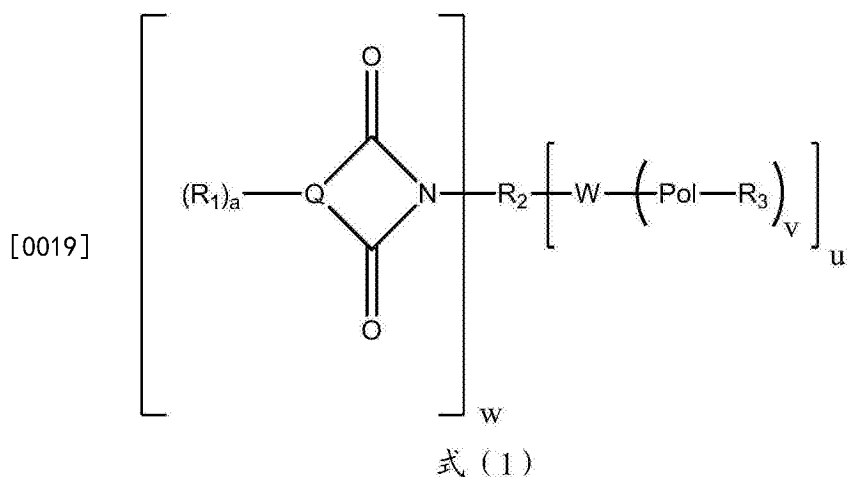
[0014] 所述吸电子基团可以是一个活化基团或一个钝化基团。

[0015] 所述活化基团可以包括羟基、氨基或卤素。典型地,所述活化基团可以包括卤素,例如-Cl。

[0016] 所述钝化基团可以包括腈、羰基、羧基、硝基、氨磺酰基或磺酸基。典型地,所述钝化基团可以包括硝基、羧基或磺酸基。

[0017] 典型地,所述吸电子基团可以为钝化基团。

[0018] 在一个实施方案中,本发明提供了一种包含具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链的聚合物,其中,所述聚合物可以通过式(1)表示:



[0020] 其中,每个变量可以独立地为

[0021] R_1 可以是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基,并且 R_1 可以独立地表示为-H或吸电子基团(例如- NO_2 、- $\text{SO}_2\text{NR}'_2$ 、- $\text{C}(\text{O})\text{R}'$ 、- SO_3M 、- $\text{C}(\text{O})\text{OM}$ 、卤素(例如-Cl或-Br)、- NH_2 或- OR')或给电子基团(例如烷基,例如- CH_3),(典型地当 R_1 可以不是-H时,定义为a的非-H基团的数目可以是0-2、0-1、0或1)的一种或多种。例如, R_1 可以是-H、- CH_3 、-Cl、- NO_2 、- SO_3M 、或- $\text{C}(\text{O})\text{OM}$ 、-CN(典型地当a可以是非零时, R_1 可以是-Cl、- SO_3M 或- NO_2);

[0022] M可以是H、一种金属阳离子、- NR'_4^+ 或它们的混合物;

[0023] R' 可以是-H、一种典型地含有1-20或1-10个碳原子的任选取代的烷基,并且这些取代基可以是羟基或卤素(典型地为Cl)或者它们的混合物;

[0024] R_2 可以是 C_1 至 C_{20} 、或 C_1 至 C_{12} 、或 C_1 至 C_6 亚烷基、或 C_1 至 C_{20} 、或 C_1 至 C_{12} 、或 C_1 至 C_6 亚烃羰基(当 R_2 包含多于2个碳原子时,所述亚烷基或亚烃羰基可以是直链的或支链的)或它们的混合物;

[0025] R_3 是H或 C_{1-50} (或 C_{1-20})-任选取代的烃基,或 C_{1-50} (或 C_{1-20})-烃羰基(即含有羰基的烃基);所述 C_{1-50} (或 C_{1-20})-任选取代的烃基键合到聚合物链的一个末端氧原子上形成末端醚基团或末端酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,如乙烯基,所述 C_{1-50} (或 C_{1-20})-烃羰基键合到聚合物链的氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团,如乙烯基,并且所述取代基可以是卤素、醚、酯或它们的混合物;

[0026] Pol可以是均聚物链或共聚物链,其中所述聚合物链可以选自基本上由聚(醚)、聚(酯)、聚(酯酰胺)、聚(亚烷)、聚(酰胺)或它们的混合物组成的组;

[0027] u可以是1-3或1-2,或1;

[0028] v可以是1-2;

[0029] w可以是1-3或1-2,或1;

[0030] 当W=氧、硫或>NG时,v=1;

[0031] G可以是氢或含1-200、或1-100、或1-30个碳原子的烃基;

[0032] 当W=氮时,v=2;并且

[0033] Q可以是含有 $4n+2$ 个 π 电子的稠合芳族环,其中 $n=2$ 或更多(典型地,2-5、或2-4、或2-3、或2),并且Q可以以形成一个5或6元酰亚胺环(典型地为6元的)的方式键合到所述酰亚胺基团上。

[0034] 在一个实施方案中,Pol可以选自聚(醚)、聚(酯)和它们的混合物。

[0035] 在一个实施方案中,可以通过一种方法得到/能够得到本发明的聚合物(典型地由式(1)表示),所述方法包括将胺基端基的聚合物与稠合芳族二酸或酸酐或其他的酸形成的衍生物(例如二酯、二酰胺、二酰二氯)反应以形成具有聚合物链的稠合芳族酰亚胺。形成酰亚胺的反应可以在本领域技术人员已知的足够高的温度下进行以有利于形成酰亚胺,例如,至少100℃、或150℃至200℃。

[0036] 在一个实施方案中,可以通过一种方法得到/能够得到本发明的聚合物(典型地由式(1)表示),所述方法包括:

[0037] 步骤(1):将(i)氨基酸或(ii)氨基醇,或(iii)氨基硫醇,或(iv)二胺或多胺,

[0038] 与稠合芳族二酸或酸酐或其他的酸形成的衍生物(例如二酯、二酰胺、二酰二氯)反应以分别形成酸官能化的稠合芳族亚胺或羟基官能化的稠合芳族酰亚胺,或巯基官能化的稠合芳族酰亚胺,或氨基官能化的稠合芳族酰亚胺。可以在本领域技术人员已知的足够高的温度下进行所述反应的第一步(形成所述酰亚胺)以有利于形成酰亚胺,例如,至少100℃、或150℃至200℃;

[0039] 步骤(2):将酸官能化的稠合芳族亚胺或羟基官能化的稠合芳族酰亚胺,或巯基官能化的稠合芳族酰亚胺,或氨基官能化的稠合芳族酰亚胺与聚合物链或聚合形成所述聚合物链的单体反应。

[0040] 如果在步骤(2)中的反应之前已预先形成所述聚合物链,则步骤(1)的产物可用作聚合终止剂。

[0041] 如果所述聚合物链可以由步骤(2)中的一种或多种单体生长,则步骤(1)的产物可用作聚合引发剂。

[0042] 当步骤(1)的产物可以进一步在烷氧化反应中反应时,在碱催化剂(例如氢氧化钾或氢氧化钠)的存在下,反应温度可以为100℃至200℃。

[0043] 当步骤(1)或步骤(2)的产物可以在酯化反应中进一步反应时,任选在酯化催化剂的存在下,反应温度可以为50℃至250℃或150℃至200℃。

[0044] 所述酯化催化剂可以是任何本领域已知的,包括辛酸锡(II)、钛酸四烷基酯(例如钛酸四丁酯)、有机酸的锌盐(例如乙酸锌)、脂族醇的铅盐(例如异丙醇铅)、甲苯磺酸或强有机酸(例如三氟乙酸)、或磷酸。

[0045] 可以用R₃基团作为式(1)聚合物的端基。所述R₃基团可以衍生自羧酸、酸衍生物、醇、硫醇、胺、或异氰酸酯。下文描述了所述酸、酸衍生物、醇、硫醇和胺。用于将所述聚合物链用酸,酸衍生物,醇,胺或异氰酸酯封端以得到本发明的聚合物的反应条件是本领域中已知的反应。

[0046] 可以在由元素周期表的任何惰性气体提供的惰性气氛下施行所述方法,但典型地为氮气。

[0047] 在一个实施方案中,本发明提供了一种组合物,其包含颗粒状固体、非极性有机介质、以及具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链,其中,所述聚合物可以由上文所定义的式(1)来表示。所述组合物可以是研磨料、涂料或油墨。

[0048] 在一个实施方案中,本发明提供了一种组合物,其包含颗粒状固体、极性有机介质、以及具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链,其中,所述聚合物可以由上文所定

义的式(1)来表示。所述组合物可以是研磨料、涂料或油墨。

[0049] 在一个实施方案中,本发明提供了一种组合物,其包含颗粒状固体、非极性有机介质、以及具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链,其中,所述聚合物可以由上文所定义的式(1)来表示,所述组合物还包含粘合剂。在一个实施方案中,所述粘合剂可以是硝化纤维、聚环氧化物、聚氨酯、醇酸树脂、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、或聚酰胺。

[0050] 在一个实施方案中,本发明提供了一种组合物,其包含颗粒状固体、极性有机介质、以及具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链,其中,所述聚合物可以由上文所定义的式(1)来表示,所述组合物还包含粘合剂。在一个实施方案中,所述粘合剂可以是硝化纤维、聚氨酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯、或聚酰胺。

[0051] 本发明还提供了一种组合物,其包含颗粒状固体(典型地为颜料或填料)、非极性有机介质、以及具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链,其中,所述聚合物可以由上文所定义的式(1)来表示。所述组合物可以是研磨料、涂料或油墨。

[0052] 本发明还提供了一种组合物,其包含颗粒状固体(典型地为颜料或填料)、极性有机介质、以及具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链,其中,所述聚合物可以由上文所定义的式(1)来表示。所述组合物可以是研磨料、涂料或油墨。

[0053] 本发明的组合物中的本文所公开的颗粒状固体可以是颜料或填料。所述颜料在一个实施方案中可以是有机颜料。

[0054] 所述的非极性有机介质可以例如包括矿物油、脂肪族烃、芳香族烃、塑料材料(典型地为热塑性树脂或热固性树脂)、或增塑剂。

[0055] 所述极性有机介质可以例如包括酮、酯、乙二醇醚和酯、或醇。

[0056] 一个实施方案中,本发明还提供了一种聚合物,其包含具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链,其中,可以通过将一个稠合芳族二酸或酸酐与一种或多种聚亚烷基胺(由烯烃聚合物和胺获得或可以由烯烃聚合物和胺获得)反应直接制备所述链。该聚合物可以用于替代本文所公开的组合物中由式(1)所表示的聚合物。

[0057] 在一个实施方案中,本发明提供了一种涂料或油墨,所述涂料或油墨,包含颗粒状固体、非极性有机介质、成膜树脂、以及本文所公开的本发明的聚合物。

[0058] 在一个实施方案中,本发明提供了一种涂料或油墨,所述涂料或油墨包含颗粒状固体、极性有机介质、成膜树脂、以及本文所公开的本发明的聚合物。

[0059] 所述油墨也可以是喷墨油墨、苯胺油墨、凹版油墨、或胶印油墨。所述墨可以是可辐射固化的油墨。

[0060] 在一个实施方案中,本文所公开的组合物还包括粘合剂。

[0061] 在一个实施方案中,本发明提供了一种组合物,其包含具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链、有机颜料、以及粘合剂,其中,所述聚合物可以由上文所定义的式(1)来表示。所述粘合剂可以选自由硝化纤维、聚氨酯和聚酰胺组成的组。所述组合物可以用于印刷过程(例如柔性版印刷过程)中的油墨或喷墨油墨(例如可辐射固化的、无压印刷和按需喷墨)之中。

[0062] 在一个实施方案中,本发明提供了一种组合物,其包含具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链、炭黑、以及粘合剂,其中,所述聚合物可以由上文所定义的式(1)来表示。所述粘合剂可以选自由硝化纤维、聚氨酯和聚酰胺组成的组。所述组合物可以用于印刷

过程(例如柔性版印刷过程)中的油墨之中。

[0063] 在一个实施方案中,本发明提供了一种组合物,其包含具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链、颗粒状固体(典型地为颜料或填料)、以及(i)极性有机介质或(ii)非极性有机介质,其中,所述聚合物可以由上文所定义的式(1)来表示,所述有机介质可以是塑料材料。所述塑料材料可以是热塑性树脂或热固性树脂。

[0064] 本发明的聚合物可以以本文公开的组合物的0.1wt%至79.6wt%、0.5wt%至30wt%、或1wt%至25wt%的量存在于所述组合物之中。

[0065] 在一个实施方案中,本发明提供了具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链在本文所公开的组合物中作为分散剂的用途,其中,所述聚合物可以由上文所定义的式(1)来表示。

[0066] 在一个实施方案中,本发明提供了具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链在油墨组合物中作为分散剂的用途,其中,所述聚合物可以由上文所定义的式(1)来表示。所述油墨组合物可以具有减小的粒径减小的粒径分布(典型地减少至150nm或更小的平均值)、降低的雾度、改善的光泽度、以及增加的黑度(特别是当所述组合物可以是黑色的时候)中的至少一项,并且在环境存储和高温贮存条件下是稳定的。

[0067] 如果不被理论所束缚,可以认为:所述稠合芳族酰亚胺侧基可以作为本发明的聚合物和颗粒状固体(例如颜料)之间的锚定基团。

[0068] 本发明的详细说明

[0069] 本发明提供了由上文所公开的一种组合物及用途。

[0070] 所述聚合物链(Po1)可以具有100至10,000、或100至5000、或300至3000、或400至2500的数均分子量。

[0071] 可以通过GPC分析预制备的聚合物链来确定所述数均分子量。

[0072] 可以通过确定聚合度(DP)来计算原位制备(即聚合物链在酰亚胺基团生长)的聚合物的数均分子量,所述聚合度与单体[M]和引发剂[I](引发剂为稠合芳族酸酐)的比成比例,并通过式 $DP = [M]/[I]$ 计算。核磁共振(NMR)可用于确定聚合度,从而计算出分子的聚合基团或聚合物链段的数均分子量。

[0073] 由 R^2 定义亚烃基的实例可以包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚辛基、亚癸基、亚十二碳基或它们的支链异构体。在一个实施方案中,由 R^2 定义亚烃基可以是 $(-CH_2-)_3$ 或 $-CH_2CH(CH_3)-$ 或 $-CH_2CH_2-$ 。

[0074] R^2 可以衍生自氨基醇、氨基硫醇、氨基羧酸、或具有1至3、或1至2、或1个 $-NH_2$ 基团的胺。所述氨基可以含有或不可以含有额外的烷基。

[0075] 二胺的实例包括1,2-二氨基乙烷、丙烷-1,3-二胺、丁烷-1,4-二胺、戊烷-1,5-二胺、己烷-1,6-二胺、十二烷-1,12-二胺或它们的混合物。

[0076] 多胺的实例包括N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺、3,3'-亚氨基二丙胺、亚精胺、双(六亚甲基)三胺、三亚乙基三胺、N,N'-双(3-氨基丙基)-1,3-亚乙基二胺、N,N'-双(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺、精胺、三(2-氨基乙基)胺、四亚乙基五胺、三亚乙基四胺、或二亚乙基三胺、或它们的混合物。

[0077] 所述氨基醇可以是 C_{2-20} -氨基醇,并且可以包含或不包含多于一个羟基,并且可以包含或不包含多于一个氨基。所述氨基醇可以是乙醇胺、3-氨基-1-丙醇、4-氨基丁醇、2-氨

基丁醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、5-氨基-1-戊醇、5-氨基-2-戊醇、2-氨基-3-甲基-1-丁醇、6-氨基-1-己醇、2-氨基-1-己醇、丝氨酸、4-氨基环己醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、3-氨基-1,2-丙二醇、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇、三(羟甲基)氨基甲烷、三(羟基丙基)氨基甲烷、1,3-二氨基-2-羟基丙烷、或它们的混合物。

[0078] 所述氨基硫醇可以是C₂₋₂₀-氨基硫醇,并且可以包含或不包含多于一个硫醇基团,并且可以包含或不包含多于一个氨基。所述氨基硫醇可以包括2-氨基乙硫醇、3-氨基丙烷-1-硫醇、4-氨基丁烷-1-硫醇、5-氨基戊烷-1-硫醇、6-氨基己烷-1-硫醇或它们的混合物。

[0079] 如本文所用的那样,术语“亚烃羰基”是含羰基的亚烃基。典型地,由R²定义的亚烃羰基可以包括(CH₂)₅-C(O)-、-(CH₂)₄-C(O)-、-(CH₂)₃-C(O)-、或-(CH₂)₂-C(O)-。

[0080] 氨基羧酸(或氨基酸)可以是一种氨基-C₂₋₂₀-亚烷基/亚链烯基羧酸,并且可以包含或不包含多于一个羧酸基团,并且可以包含或不包含多于一个氨基。所述氨基羧酸可以包含或不包含其他含有杂原子的基团,例如羟基或巯基。所述亚烷基/亚链烯基可以是直链或支链的。所述氨基羧酸的亚烷基/亚链烯基含有不多于12个碳原子。具体的实例包括11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸、6-氨基己酸、4-氨基丁酸、天门冬氨酸、谷氨酸、赖氨酸、天冬酰胺、谷氨酰胺、苏氨酸、丝氨酸、半胱氨酸、β-丙氨酸、甘氨酸、以及肌氨酸。可以使用氨基羧酸的混合物。

[0081] 如本文所用的那样,提到的亚烃基或亚烃羰基可以是直链或支链的、饱和的或不饱和的。

[0082] 4n+2个π电子的Q中所定义的技术特征是本领域技术人员所公知的休克尔规则(Hückel's rule)。典型地,n可以等于2(即π电子的数目为10)、或3(即π电子的数目为14)。在一个实施方案中,n可以等于2。

[0083] Q可以基于萘、蒽、菲、或它们的混合物。在一个实施方案中,Q可以基于萘。

[0084] 当Q基于萘时,式(1)的聚合物链可以具有萘酰亚胺基团,例如1,2-萘酰亚胺、2,3-萘酰亚胺、或1,8-萘酰亚胺基团、或它们的混合物。

[0085] 当Q基于蒽时,式(1)的聚合物链可以具有1,2-蒽酰亚胺、2,3-蒽酰亚胺、或1,9-蒽酰亚胺基团、或它们的混合物。

[0086] 当Q基于菲时,式(1)的聚合物链可以具有2,3-菲酰亚胺、或8,9-菲酰亚胺基、或它们的混合物。

[0087] 典型地,Q基于1,8-萘酐、或1,2-萘酐、或它们的混合物。

[0088] Q可以基于萘酐(例如1,8-萘酐)(当R₁=H时)、4-硝基-1,8-萘酰亚胺或3-硝基-1,8-萘酰亚胺(当R₁=NO₂时)、4-氯-1,8-萘酰亚胺(当R₁=Cl时)基团、4-磺基-1,8-萘酰亚胺或3-磺基-1,8-萘酰亚胺(当R₁=SO₃H时)、或它们的混合物。

[0089] 在一个实施方案中,当R₁不是H时,由a所定义的非氢基团的数目可以是1或2。当R₁不是H时,由R₁所定义的基团可以为吸电子的(例如-NO₂基团、-SO₃M基团或卤素基团,典型地为-Cl),典型地为吸电子的。当R₁是吸电子的时,R₁相对于酰亚胺基团可以是间位取代的,或对位取代的、或它们的混合物。在一个实施方案中,R₁相对于酰亚胺基团可以是间位取代的。

[0090] 在一个实施方案中,当R₁不是H时,由a所定义的非氢基团的数目可以是0。

[0091] R₁典型地可以是氢。

[0092] R'可以是烷基或任选取代的具有为直链或支链的烷基的烷基。

[0093] 由R'所定义的烷基包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、或它们的混合物。在一个实施方案中，R'可以衍生自链烷醇。

[0094] R₃可以是H或C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-任选取代的烃基，所述烃基键合到聚合物链的末端氧原子上形成末端醚或末端酯基，可以包含或不包含能够聚合的基团(例如乙烯基)，或R₃可以是C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-烃羰基基团(即含有羰基的烃基)，所述烃羰基基团键合到聚合物链的氧原子上形成末端酯基或末端氨基甲酸乙酯基，可以包含或不包含能够聚合的基团(例如乙烯基)，并且，所述取代基可以是卤素、醚、酯、或它们的混合物。

[0095] R₃可以衍生自醇、硫醇、胺、羧酸或酸衍生物，例如酰卤或异氰酸酯或它们的混合物。

[0096] 如本文所用的那样，术语“亚烷基/亚链烯基”意在包括亚烷基和亚链烯基。

[0097] 所述醇可以是C₁₋₂₀-亚烷基/亚链烯基醇，所述亚烷基/亚链烯基可以是直链或支链的。醇的具体实例包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、1-甲基-丙醇、2-甲基丙醇、叔丁醇、正戊醇、1-甲基丁醇、2-甲基丁醇、3-甲基丁醇、2,2-二甲基丙醇、正己醇、1-甲基戊醇、2-甲基戊醇、3-甲基戊醇、4-甲基戊醇、1,1-二甲基丁醇、2,2-二甲基丁醇、3,3-二甲基-丁醇、1,2-二甲基丁醇、正庚醇、1-甲基己醇、2-甲基己醇、3-甲基己醇、4-甲基己醇、1,2-二甲基戊醇、1,3-二甲基戊醇、1,1-二甲基戊醇、1,1,2,2-四甲基丙醇、苄醇、正辛醇、2-乙基己醇、正壬醇、1-甲基辛醇、2-甲基辛醇、正癸醇、正十一烷基醇、1-甲基癸醇、2-甲基癸醇、正十二烷基醇、2,4-二乙基辛醇以及所谓的Guerbet醇(例如那些商业可购买的商品名为 Isofol®(来自Sasol)醇)、或它们的混合物。Guerbet醇的具体实例包括 Isofol®12、14T、16、18T、18E、20、24、28、32、32T和36。

[0098] 所述胺可以是C₁₋₂₀亚烷基/亚链烯基胺，所述亚烷基/亚链烯基可以是直链或支链的。胺的具体实例包括甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十二胺、十四胺、十五胺、十六胺、十八胺、二十胺、二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、二戊胺、二己胺、二庚胺、二辛胺、二壬胺、二癸胺、双十二胺、双十四胺、双十五胺、双十六胺、双十八胺、双二十胺、或它们的混合物。

[0099] 所述硫醇可以是C₁₋₂₀亚烷基/亚链烯基胺，所述亚烷基/亚链烯基可以是直链或支链的。硫醇的具体实例包括乙硫醇、1-丙硫醇、2-丙硫醇、1-丁硫醇、2-甲基-1-丙硫醇、1-甲基-1-丙硫醇、1-己硫醇、1-辛硫醇、1-十二硫醇、十六硫醇、十八烷基硫醇、环己硫醇、或它们的混合物。

[0100] 所述羧酸可以是C₁₋₂₀亚烷基/亚链烯基羧酸，所述亚烷基/亚链烯基可以是直链或支链的。羧酸的具体实例包括乙酸、甲氧基乙酸、丙酸、异丁酸、2-甲基丁酸、异戊酸、戊酸异己酸、己酸、庚酸、辛酸、2-乙基己酸、癸酸、十二烷基酸、十四烷基酸、十六烷基酸、十八烷基酸、二十烷基酸或它们的混合物。

[0101] 所述异氰酸酯可以是芳族或C₂₋₂₀亚烷基/亚链烯基异氰酸酯，所述亚烷基/亚链烯基可以是直链或支链的。具体实例包括1-异氰酸乙酯、1-异氰酸丙酯、1-异氰酸丁酯、2-异氰酸丁酯、1-异氰酸戊酯、1-异氰酸己酯、1-异氰酸庚酯、3-(异氰酸甲基)庚烷、2-异氰酸庚酯、2-异氰酸基-2,4,4-三甲基庚烷、1-异氰酸辛酯、2-异氰酸辛酯、1-异氰酸壬酯、2-异氰

酸壬酯、1-异氰酸十二酯、1-异氰酸十四酯、1-异氰酸十一酯、1-异氰酸十八酯、1-异氰酸十五酯、1-异氰酸十六酯、异氰酸环庚酯、异氰酸环辛酯、(异氰酸甲基)环己酯、异氰酸环十二酯、异氰酸环戊酯、异氰酸环己酯、1-乙基-4-(2-异氰酸乙基)苯酯、1-异氰酸基-4-甲基苯酯、1-叔丁基-4-异氰酸苯酯、4-异氰酸基-1,2-二甲基苯酯、1-异氰酸基-2,4-二甲基苯酯、2-异氰酸基-1,3,5-三甲基苯酯、1-乙基-4-异氰酸苯酯、1-异氰酸基-4-异丙基苯酯或它们的混合物。

[0102] 所述异氰酸酯可以是聚合的,例如,与二异氰酸酯反应的烷氧基聚亚烷基二醇。所述二异氰酸酯可以包括甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、或它们的混合物。

[0103] 所述酰卤可以是C₁₋₂₀亚烷基/亚链烯基酰氯,所述亚烷基/亚链烯基可以是直链或支链的。酰氯的具体实例包括甲酰氯、丁酰氯、3,3-二甲基丁酰氯、3-甲基丁酰氯、2-甲基丁酰氯、戊酰氯、庚酰氯、己酰氯、2-乙基丁酰氯、癸酰氯、2-乙基己酰氯、辛酰氯、2-甲基戊酰氯、3,5,5-三甲基己酰氯、壬酰氯或它们的混合物。

[0104] 在一个实施方案中,R₃可以包含能够聚合的基团,例如乙烯基。R₃可以包含基团,例如(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯基、乙烯基醚或烯丙基醚和它们的混合物。R₃的实例可以衍生自(甲基)丙烯酸和它们的酯、羟烷基(甲基)丙烯酸酯和它们的聚醚衍生物(例如丙烯酸羟乙酯或聚乙二醇单丙烯酸酯)、异氰酸(甲基)丙烯酸酯(例如异氰酸甲基丙烯酸酯)或异氰酸苯乙烯基衍生物(例如4-异丙基- α,α -二甲基苄基异氰酸酯)或它们的混合物。

[0105] W可以是氧、硫、氮、>NH或>NG,其中G代表氢或含1-200、或1-100、或1-30个碳原子的烃基。典型地,W可以是氧、硫或氮。当W是硫时,由芳族环-R₂-W表示的结构基团可以通过稠合芳族环的酸酐与氨基硫醇反应而形成。当W是氧时,由芳族环-R₂-W表示的结构基团可以通过稠合芳族环的酸酐与氨基醇或氨基羧酸反应而形成。当W是氮(或>NG)时,由芳族环-R₂-W表示的结构基团可以通过稠合芳族环的酸酐与二胺或多胺反应而形成。

[0106] 可以使用所有这些的混合物,即由芳族环-R₂-W表示的结构基团可以通过所述芳族环的酸酐与氨基醇、氨基羧酸、氨基硫醇、二胺、或多胺的二个、或三个、或四个、或所有五个的混合物反应而形成。所述芳族环-R₂-W可以在所有的反应物的存在下一锅反应而形成。可选地,所述芳族环-R₂-W基团的共混物可以通过混合单独预制备的酰亚胺而形成。

[0107] 所述阳离子M可以是一价、或二价、或三价的金属。所述金属可以例如是碱金属、或碱土金属、或过渡金属。所述金属可以包括锂、钠、钾、钙、镁、钡、锌、或它们的混合物。

[0108] 所述聚合物链Po1可以是均聚物。所述聚合物链Po1可以是共聚物。当Po1是共聚物时,所述聚合物链可以具有无规或嵌段结构。Po1可以是均聚物链或共聚物链,其中所述聚合物链可以选自自由聚(醚)、聚(酯)、聚(酯酰胺)、聚(酰胺)、聚(烯烃)、以及它们的混合物组成的组。

[0109] 在一个实施方案中,所述聚合物链(Po1)基于聚(醚)。所述聚(醚)可以基于聚亚烷基二醇(典型地为聚(C₂-C₄-亚烷基乙二醇或聚亚烷基芳基乙二醇(典型为聚C₈-乙二醇))。所述聚醚可以基于聚亚烷基氧化物,例如氧亚乙基、氧亚丙基、氧亚丁基和氧化苯亚乙基、或它们的混合物。当聚合物链是聚醚均聚物时,所述聚醚不基于氧亚乙基。

[0110] 在一个实施方案中,所述聚合物链(Po1)基于聚(酯)。所述聚(酯)可以基于羟基-C₂₋₂₀-亚烷基/亚链烯基羧酸单体或内酯单体。

[0111] 羟基-C₂₋₂₀-亚烷基/亚链烯基羧酸的实例包括蓖麻油酸、12-羟基硬脂酸、6-羟基己酸、5-羟基戊酸、12-羟基十二烷酸、5-羟基十二烷酸、5-羟基癸酸、4-羟基癸酸、10-羟基十一烷酸、乳酸羟基乙酸,或它们的混合物。

[0112] 内酯的实例包括β-丙内酯、γ-丁内酯、任选烷基取代的ε-己内酯和任选烷基取代的δ-戊内酯。ε-己内酯和δ-戊内酯中的烷基取代基可以是C1-6-烷基、或C1-4-烷基,并且可以是直链或支链的。合适的内酯的实例包括ε-己内酯和7-甲基-、2-甲基-、3-甲基-、5-甲基-、6-甲基-、4-甲基-、5-叔丁基-、4,4,6-三甲基-和4,6,6-三甲基-类似物、或它们的混合物。

[0113] 在一个实施方案中,所述聚合物链(Pol)基于聚(醚)。所述聚(醚)可以基于由式(i)表示的二醇与由式(ii)表示的二元酸的反应

[0114] HO-X¹-OH 式(i)

[0115] HO-CO-X²-COOH 式(ii)

[0116] 其中,

[0117] X¹是含有2-20个碳原子的直链或支链亚烷基或除去两个羟基的聚亚烷基二醇残基;并且

[0118] X²是具有2-20个碳原子的直链或支链亚烷基/亚链烯基或Ph。

[0119] 合适的二醇的具体实例包括亚烷基二醇,例如乙二醇、丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、具有醚键的二元醇,例如二乙二醇、二丙二醇、三丙二醇和三乙二醇。合适的聚亚烷基二醇的实例包括聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、聚乙二醇和聚丙二醇的小于1000的分子量混合嵌段和无规共聚物(来自BASF的Pluronic™和反向的Pluronic™)。二元酸和酸酐具体实例包括马来酸酐、琥珀酸酐、富马酸、丙二酸、己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸酐、草酸、和环己烷二羧酸酐。

[0120] 在一个实施方案中,所述聚合物链(Pol)基于聚(酰胺)。所述聚(酰胺)可以基于由式(iii)表示的二胺与由式(ii)表示的二元酸的反应

[0121] H₂N-X¹-NH₂ 式(iii)

[0122] 其中,

[0123] X¹是含有2-20个碳原子的直链或支链亚烷基或除去两个胺基的聚亚烷基二醇残基;

[0124] 或者,从内酰胺、氨基羧酸或它们的混合物的反应得到/能够得到的聚酰胺。

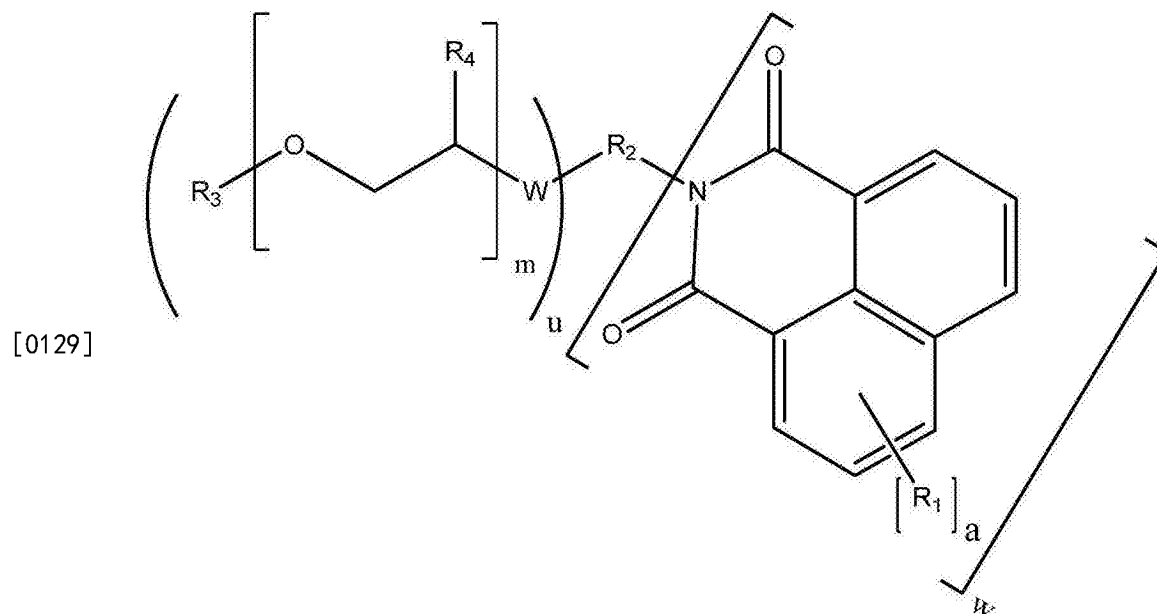
[0125] 二胺的具体实例包括亚烷基二胺(例如乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、异构的亚丁基二胺、戊二胺、己二胺、庚二胺、1,12-二氨基十二烷、以及具有醚键的二胺(例如1,2-双(2-氨基乙氧基)乙烷)。合适的聚醚二胺的实例包括商业可购买的自Huntsman的Jeffamine™二胺,例如D230、D400、ED600。内酰胺的具体实例包括月桂内酰胺和ε-己内酰胺,并且所述氨基羧酸可以是甘氨酸、肌氨酸、β-丙氨酸、4-氨基丁酸、6-氨基己酸、11-氨基十一烷酸或12-氨基十二烷酸。

[0126] 在一个实施方案中,所述聚合物链(Pol)基于聚(酯酰胺)。所述聚(酯酰胺)可以基于选自二元醇(式(i))、二元酸/酸酐(式(ii))、内酯和羟基-C₂₋₂₀-亚烷基/亚链烯基羧酸的组的一种或多种化合物的反应来制备所述聚酯部分,且选自二胺(式(iii)),氨基羧酸、内酰胺和二元酸/酸酐(式(ii))的组的一种或多种化合物的反应来制备所述聚酰胺部分。在

US 5760257的5-7栏中公开了使用二元醇、聚酯酰胺和聚酰胺形成聚酯的反应条件和工艺步骤。

[0127] 在一个实施方案中,所述聚合物链(Po1)基于聚(亚烷基)。可以通过一种方法得到/能够得到式(1)的酰亚胺,在式(1)的酰亚胺中聚合物链(Po1)是由聚(亚烷基)表示的,所述方法包括将聚亚烷基取代的胺与稠合的芳族二酸或酸酐反应。可以自烯烃聚合物和胺(例如氨、二胺、多胺或它们的混合物)得到/能够得到所述聚亚烷基取代的胺。可以通过各种方法(例如在下文中所描述的那些)来制备它们。

[0128] 在一个实施方案中,所述聚合物链(Po1)基于聚(醚)。在一个实施方案中,所述聚(醚)聚合物链可以被结合到式(2)所表示的酰亚胺结构之中:



式(2)

[0130] 其中,每个变量可以独立地为

[0131] R_1 可以是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基,并且 R_1 独立地由-H或吸电子基团(例如-CN、-NO₂、-SO₂NR'₂、-C(O)R'、-SO₃M、-C(O)OM、卤素(例如-Cl或-Br)、-NH₂或-OR')或给电子基团(例如-CH₃)的一种或多种表示,(典型地,当 R_1 不是-H时,由a定义的非-H基团的数目可以是0-2、0-1、0、或1);

[0132] W可以是氧;

[0133] M可以是H、一种金属阳离子、-NR'₄⁺;

[0134] R'可以是-H、一种典型地含有1-20或1-10个碳原子的任选取代的烷基,并且所述取代基可以是羟基或卤素(典型地为Cl)或者它们的混合物;

[0135] R_2 可以是C₁至C₂₀、或C₁至C₁₂、或C₁至C₆亚烷基、或C₁至C₂₀、或C₁至C₁₂、或C₁至C₆亚烃羰基(当 R_2 包含多于2个碳原子时,所述亚烷基或亚烃羰基可以是直链的或支链的)或它们的混合物;

[0136] R_3 可以是H或C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-任选取代的烃基,其键合到聚合物链的一个末端氧原子上形成末端醚基团或末端酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团(例如乙烯基);或 R_3 可以是C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-烃羰基(即含有羰基的烃基),其键合到聚合物链的氧原子

上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团(例如乙烯基),并且所述取代基可以是卤素、醚、酯或它们的混合物;

[0137] 当Po1是一种均聚物时,R₄可以是甲基、乙基或苯基,当Po1是一种共聚物时,R₄是H、甲基、乙基或苯基的混合物,假设当R₄是H时,其在所述共聚物链中以足够提供氧亚乙基不超过60wt%的量存在;

[0138] u可以是1-3或1-2,或1;

[0139] w可以是1-3或1-2,或1;

[0140] 条件是:当R₂为亚烷基时,u为1且w为1;以及

[0141] m可以是1至110、或1至90或2至90。

[0142] 在式(2)中,整数m使得聚合物链可以具有100至10,000、100到5000、或300至3000、或400至2500的数均分子量。

[0143] 可以通过两种不同的方法制备式(2)的酰亚胺。式(2)的聚合物链可被称为聚醚,并且所述聚合物链可以具有无规或嵌段结构。

[0144] 所述聚醚可以含有0-60wt%、0-50wt%、0-30wt%、或0-20wt%、或0-15wt%的氧亚乙基。所有聚醚可以含有40-100wt%、50-100wt%、70-100wt%、或80-100wt%、或85-100wt%的具有3个或更多个碳原子(典型地为3个或4个、或3个碳原子)的氧亚乙基、具有8个或更多个碳原子(典型地为1-8个碳原子)的亚烷基芳基氧化物、或它们的混合物。

[0145] 所述聚醚可以例如为含有丙二醇或丁二醇或乙苯乙二醇的均聚物或典型地为含有乙二醇、丁二醇、以及乙苯乙二醇中的至少一种与丙二醇共聚的无规或嵌段共聚物。

[0146] 所述聚醚可以例如是氧亚乙基和氧亚丙基的共聚物。所述聚醚可以衍生自:

[0147] 0-60wt%氧亚乙基,以及40-100wt%氧亚丙基,或

[0148] 0-50wt%氧亚乙基,以及50-100wt%氧亚丙基,或

[0149] 0-30wt%氧亚乙基,以及70-100wt%氧亚丙基,或

[0150] 0-20wt%氧亚乙基,以及80-100wt%氧亚丙基,或

[0151] 0-15wt%氧亚乙基,以及85-100wt%氧亚丙基。

[0152] 例如,所述聚醚可以含有8wt%的氧亚乙基和92wt%的氧亚丙基,或14wt%的氧亚乙基和86wt%的氧亚丙基。

[0153] 在一个实施方案中,所述聚合物链可以是(i)一种聚氧亚丙基的均聚物的聚(醚)或(ii)氧亚乙基和氧亚丙基共聚物的聚(醚)。

[0154] 第一种方法包括将聚醚胺(典型地为聚氧化亚烷基单烷基醚单胺)与稠合的芳族二酸或酸酐反应形成式(2)的产物。形成式(2)的酰亚胺产物的反应可以在本领域技术人员已知的足够高的温度下进行以有利于形成酰亚胺,例如,至少100℃、或150℃至200℃。

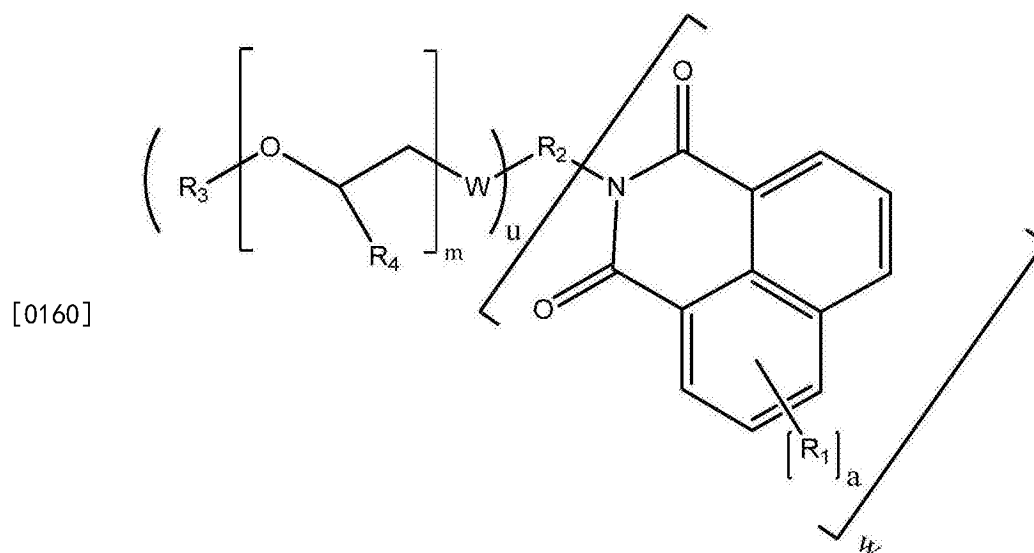
[0155] 可以通过如下方式制备所述聚醚胺:将一元醇引发剂仅与环氧丙烷、或与环氧丙烷和环氧乙烷的混合物反应以形成醇末端的聚合物链,接着将醇末端的聚合物链转化为胺。所述聚醚胺可以是商业可购买的来自Huntsman公司的Surfonamine[®]胺。Surfonamine[®]胺的具体实例是B60(氧亚乙基与氧亚丙基的比例为1至9)、B100(氧亚丙基)、B200(氧亚乙基与氧亚丙基的比例为6至29)。括号中的数字分别是氧亚丙基和氧亚乙基的近似重复单元。如在美国专利5879445中(特别是在第2栏第50行到第7栏第50行的公开内容)所述的那样,可以通过氨基醇的烷氧基化获得所述聚醚胺。

[0156] 第二种方法包括将氨基酸与稠合的芳族二酸或酸酐反应而形成的酸官能化的酰亚胺,并且可以在本领域技术人员已知的足够高的温度下进行以有利于形成酰亚胺,例如,至少100℃、或150℃至200℃;并且,任选地在酯化催化剂的存在下,用聚亚烷基二醇单取代的C₁₋₂₀-亚烷基/亚链烯基醚来酯化所述酸官能化的酰亚胺,所述反应温度可以为50℃至250℃或150℃至200℃。

[0157] 所述聚亚烷基二醇单取代的C₁₋₂₀-亚烷基/亚链烯基醚可以是含丙烯乙二醇或丁二醇或苯基乙二醇的均聚物、或是典型地含有乙二醇、丁二醇和苯基乙二醇中的至少一种与丙二醇共聚的无规共聚物或嵌段共聚物。

[0158] 所述聚亚烷基二醇单取代的C₁₋₂₀-亚烷基/亚链烯基醚可以是甲氧基聚丙二醇、乙氧基聚丙二醇、丙氧基聚丙二醇、丁氧基聚丙二醇、烷氧基(聚乙二醇共-丙二醇)、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯或它们的混合物。

[0159] 在一个实施方案中,所述聚合物链(Po1)基于聚(醚)。所述聚(醚)可以基于聚亚烷基二醇(典型地为聚(C₂-C₄-亚烷基乙二醇)。在一个实施方案中,所述聚(醚)聚合物链可以被结合到由式(3a)表示的酰亚胺结构之中:



式(3a)

[0161] 其中,每个变量可以独立地为

[0162] R₁可以是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基,并且R₁独立地由-H或吸电子基团(例如-CN、-NO₂、-SO₂NR'₂、-C(O)R'、-SO₃M、-C(O)OM、卤素(例如-Cl或-Br)、-NH₂或-OR')或给电子基团(例如-CH₃)的一种或多种表示,(典型地,当R₁不是-H时,由a定义的非-H基团的数目可以是0-2、0-1、0、或1)。例如,R₁可以是-H、-CH₃、-Cl、-NO₂、-SO₃M、或-C(O)OM(典型地,当a非零时,R₁可以是-Cl、-SO₃M或-NO₂);

[0163] W可以是硫、>NG或氧或它们的混合物(典型地是氧);

[0164] G可以是含有1至200、或1至100、或1至30个碳原子的烷基;

[0165] M可以是H、一种金属阳离子、-NR'₄⁺;

[0166] R'可以是-H、一种典型地含有1-20或1-10个碳原子的任选取代的烷基,并且所述取代基可以是羟基或卤素(典型地为Cl)或者它们的混合物;

[0167] R₂可以是C₁至C₂₀、或C₁至C₁₂、或C₁至C₆亚烷基、或C₁至C₂₀、或C₁至C₁₂、或C₁至C₆亚炔羧

基或它们的混合物；

[0168] R_3 可以是H或 C_{1-50} (或 C_{1-20})-烃羰基(即含有羰基的烃基),其键合到聚合物链的氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团(例如乙烯基),并且所述取代基可以是卤素、醚、酯或它们的混合物;

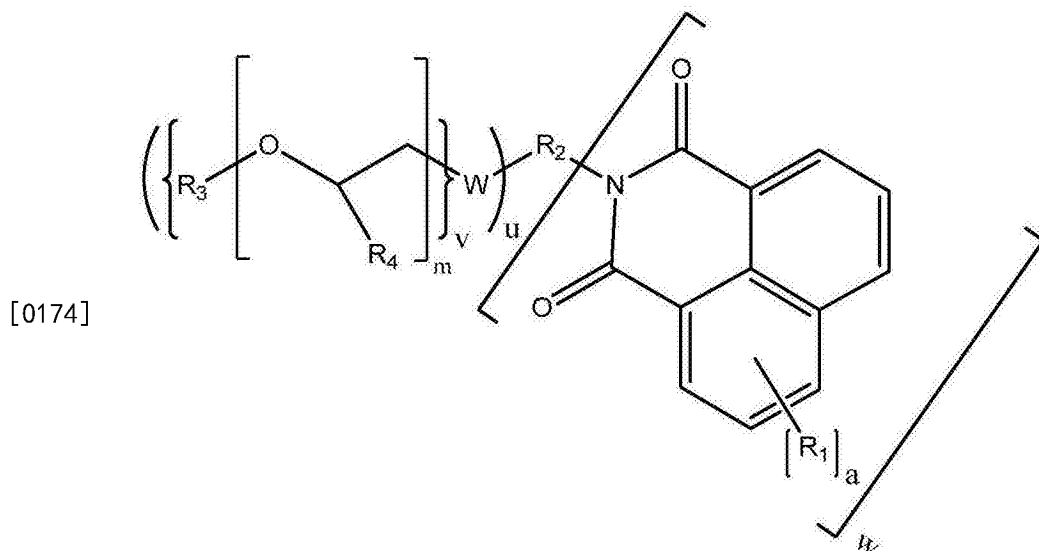
[0169] 当Po1是一种均聚物时, R_4 可以是甲基、乙基或苯基,当Po1是一种共聚物时, R_4 是H、甲基、乙基或苯基的混合物,假设当 R_4 是H时,其在所述共聚物链中以足够提供氧亚乙基不超过60wt%的量存在;

[0170] u 可以是1-3或1-2,或1;

[0171] w 可以是1-3或1-2,或1;

[0172] m 可以是1至110、或1至90。

[0173] 本发明的聚合物可以具有连接到基团W的多个聚合物链类型。在一个实施方案中,所述聚合物链(Po1)基于聚(醚)。所述聚(醚)可以基于聚亚烷基二醇(典型地为聚(C_2 - C_4 -亚烷基乙二醇)。在一个实施方案中,所述聚(醚)聚合物链可以被结合到由式(3b)表示的酰亚胺结构之中:



式(3b)

[0175] 其中,

[0176] W为N(当式(1)的 R^2 衍生自二胺或多胺时形成);

[0177] R_2 是 C_1 至 C_{20} 、或 C_1 至 C_{12} 、或 C_1 至 C_6 亚烃基;

[0178] v 是2;

[0179] 并且其中所有其他变量皆如上所定义。

[0180] 在式(3a)和(3b)中,整数 m 使得聚合物链可以具有100至10,000、100到5000、或300至3000、或400至2500的数均分子量。

[0181] 可以通过不同的方法制备式(3a)和(3b)的酰亚胺。式(3a)和(3b)的聚合物链可被称为聚醚。

[0182] 可以通过一种方法制备式(3a),所述方法包括将氨基醇与耦合的芳族二酸或酸酐反应以形成羟基-官能化的耦合芳族酰亚胺,然后将所述羟基-官能化的耦合芳族酰亚胺与环氧化物(例如环氧丙烷、环氧丁烷、或氧化苯乙烯、或环氧丙烷与环氧乙烷、环氧丁烷、氧

化苯乙烯的混合物或它们的混合物)或碳酸盐(例如碳酸亚乙酯、或碳酸亚丙酯)反应以形成式(3a)的本发明聚合物,其中R₃是-H。所述反应的第一步(形成酰亚胺)可以在本领域技术人员已知的足够高的温度下进行以有利于形成酰亚胺,例如,至少100℃、或150℃至200℃、或至少100℃、或150℃至250℃。所述反应的第二步将所述酰亚胺与环氧化物反应,在碱催化剂的存在下,可以在本领域技术人员已知的足够高的温度下进行以有利于形成酰亚胺,例如,至少100℃、或150℃至200℃。典型地,当使用碳酸盐时,可以使用150℃至250℃范围内的温度。

[0183] 还可以通过一种方法制备式(3a),所述方法包括使用上文所述的工艺条件将氨基酸与稠合的芳族二酸或酸酐反应以形成酸-官能化的稠合芳族酰亚胺,然后将所述酸-官能化的稠合芳族酰亚胺与环氧化物(例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、或氧化苯乙烯,或它们的混合物)反应以形成式(3a)的本发明聚合物,式(3a)中,R₃是-H。

[0184] 还可以通过一种方法制备式(3a),所述方法包括使用上文所述的工艺条件将氨基硫醇反应以形成硫醇-官能化的稠合芳族酰亚胺,然后将所述硫醇-官能化的稠合芳族酰亚胺与环氧化物(例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、或氧化苯乙烯,或它们的混合物)或碳酸盐(例如碳酸亚乙酯、或碳酸亚丙酯)反应以形成式(3a)的本发明聚合物,式(3a)中,R₃是-H。

[0185] 可以通过一种方法制备式(3a)和(3b),所述方法包括使用上文所述的工艺条件将二胺与稠合的芳族二酸或酸酐反应以形成氨基-官能化的稠合芳族酰亚胺,然后将所述氨基-官能化的稠合芳族酰亚胺与环氧化物(例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、或氧化苯乙烯,或它们的混合物)或碳酸盐(例如碳酸亚乙酯、或碳酸亚丙酯)反应以形成式(3a)和(3b)的本发明聚合物,式(3a)和(3b)中,R₃是-H。

[0186] 在上述方法中,所述羟基-官能化的稠合芳族酰亚胺或硫醇-官能化的稠合芳族酰亚胺或酸-官能化的稠合芳族酰亚胺或氨-官能化的稠合芳族酰亚胺与环氧化物的反应可以在碱(例如氢氧化钾或氢氧化钠)的存在下,在100℃至200℃的温度下进行。

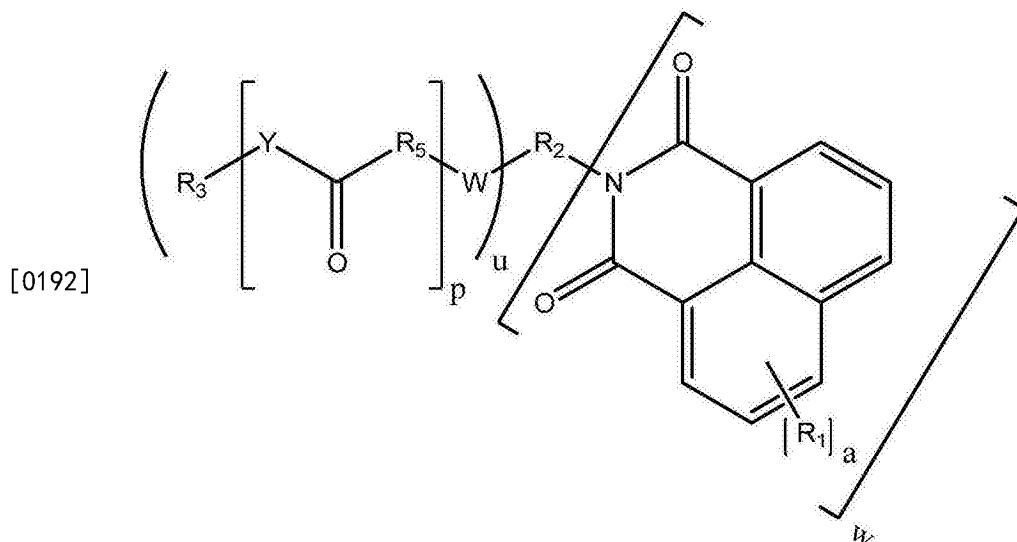
[0187] 在一个实施方案中,由式(3a)和(3b)表示的酰亚胺结构的所述聚(醚)聚合物链(其中R₃是-H)可以通过C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-烃羰基基团(即含有羰基的烃基)封端。可以从羧酸、酸衍生物(例如酰卤)、异氰酸酯或它们的混合物得到/能够得到R₃。封端所述聚合物链以形成式(3a)和(3b)的聚合物的反应条件是本领域中已知的反应,式(3a)和(3b)中,R₃可以是C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-烃羰基(即含有羰基的烃基)。

[0188] 在式(2)和(3)中,当所述聚醚包含至少50wt%-100wt%的氧亚丙基时,可以形成一种极性有机介质分散剂。

[0189] 在式(2)和(3)中,当所述聚醚包含至少0wt%-40wt%的氧亚乙基时,可以形成一种极性有机介质分散剂。但是,本领域技术人员也可以修改制备非极性有机介质或极性有机介质分散剂的氧亚乙基的量以产生具有高达49.99wt%氧亚乙基的分散剂。

[0190] 典型地,式(2)和(3)的聚合物链(Pol)含有60wt%-100wt%的氧亚丙基、或80wt%-100wt%、或100wt%的氧亚丙基;以及0wt%-40wt%、或0wt%-20wt%、或0wt%的氧亚乙基。

[0191] 在一个实施方案中,本发明的聚合物可以由式(4a)所示,即聚合物可以是聚(酯)、聚(酯酰胺)、或聚(酰胺):



[0193] 式 (4a)

[0194] 其中,每个变量可以独立地为

[0195] R_1 可以是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基,并且 R_1 独立地由-H或吸电子基团(例如-CN、-NO₂、-SO₂NR'₂、-C(O)R'、-SO₃M、-C(O)OM、卤素(例如-Cl或-Br)、-NH₂或-OR')或给电子基团(例如-CH₃)的一种或多种表示,(典型地,当 R_1 不是-H时,由a定义的非-H基团的数目可以是0-2、0-1、0、或1);

[0196] W可以是氧或>NG;

[0197] G可以是H或含有1至200、或1至100、或1至30个碳原子的烃基;

[0198] M可以是H、一种金属阳离子、-NR'₄⁺;

[0199] R'可以是-H、一种典型地含有1-20或1-10个碳原子的任选取代的烷基,并且所述取代基可以是羟基或卤素(典型地为Cl)或者它们的混合物;

[0200] R_2 可以是C₁至C₂₀、或C₁至C₁₂、或C₁至C₆亚烃羰基;

[0201] R_3 可以是H或C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-任选取代的烃基,其键合到聚合物链的一个末端氧原子上形成末端酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团(例如乙烯基),并且所述取代基可以是卤素、醚、酯或它们的混合物;

[0202] R_5 可以是C₁₋₁₉-亚烃基;

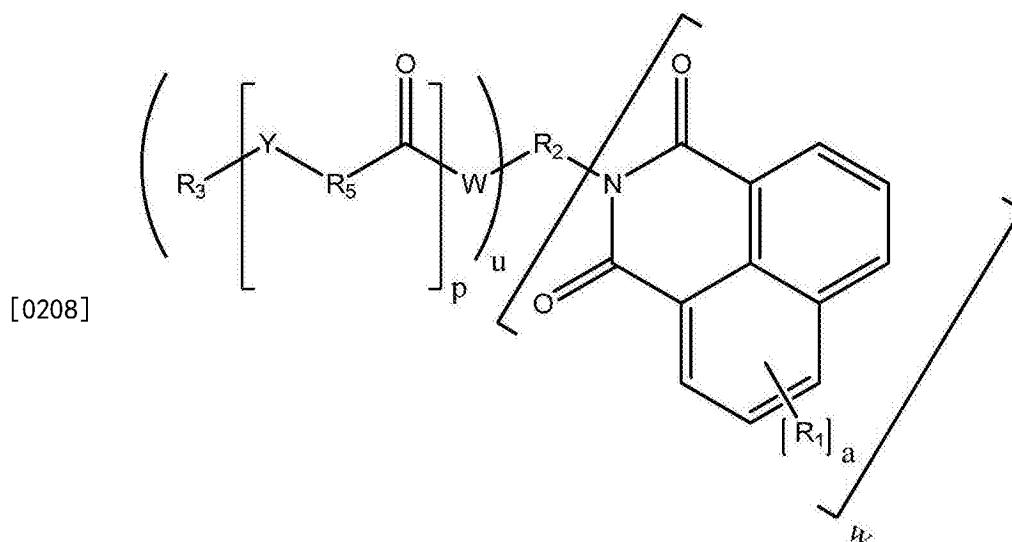
[0203] Y可以是氧或>NG;

[0204] p可以是2-120;

[0205] u可以是1-3、或1-2,或1;

[0206] w可以是1-3、或1-2,或1。

[0207] 在一个实施方案中,本发明的聚合物可以由式(4b)表示,即所述聚合物可以是聚(酯)、聚(酯酰胺)、或聚(酰胺):



式 (4b)

[0209] 其中,每个变量可以独立地为

[0210] R_1 可以是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基,并且 R_1 独立地由-H或吸电子基团(例如-CN、-NO₂、-SO₂NR'₂、-C(O)R'、-SO₃M、-C(O)OM、卤素(例如-Cl或-Br)、-NH₂或-OR')或给电子基团(例如-CH₃)的一种或多种表示,(典型地,当 R_1 不是-H时,由 a 定义的非-H基团的数目可以是0-2、0-1、0、或1);

[0211] W可以是硫、>NG或氧(典型地是氧);

[0212] G可以是H或含有1至200、或1至100、或1至30个碳原子的烃基;

[0213] M可以是H、一种金属阳离子、-NR'₄⁺、或它们的混合物;

[0214] R'可以是-H、一种典型地含有1-20或1-10个碳原子的任选取代的烷基,并且所述取代基可以是羟基或卤素(典型地为Cl)或者它们的混合物;

[0215] R_2 可以是C₁至C₂₀、或C₁至C₁₂、或C₁至C₆亚烷基,

[0216] R_3 可以是H或C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-烃羰基(即含有羰基的烃基),其键合到聚合物链的氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团(例如乙烯基),并且所述取代基可以是卤素、醚、酯或它们的混合物;

[0217] R_5 可以是C₁₋₁₉-亚烷基;

[0218] Y可以是氧或>NG;

[0219] p 可以是2-120;

[0220] u 可以是1-3、或1-2,或1;

[0221] w 可以是1-3、或1-2,或1。

[0222] 式(4a)或(4b)的聚合物链可以具有200至10,000、或300至5000、或500至3000、或600至2500的数均分子量。典型地,式(4a)或(4b)的聚合物链可以具有600至2500的数均分子量。

[0223] 可以通过一种方法制备式(4a)的酰亚胺(其中 R_3 是-H),所述方法包括将氨基酸与稠合的芳族二酸或酸酐反应以形成酸-官能化的稠合芳族酰亚胺,然后将所述酸-官能化的稠合芳族酰亚胺与羟基-C₂₋₂₀-亚烷基(亚链烯基)羧酸、内酯、氨基酸或它们的混合物的一种或多种反应。任选地在催化剂的存在下,在50℃至250℃或150℃至200℃的温度下进行

所述酸-官能化的稠合芳族酰亚胺与所述羟基-C₂₋₂₀-亚烷基(亚链烯基)羧酸、内酯、氨基酸或它们的混合物的反应。

[0224] 在一个实施方案中,可以通过将式(4a)的酰亚胺(其中R₃是-H)与醇、胺、硫醇或它们的混合物反应来制备由式(4a)表示的酰亚胺(其中R₃是C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-烃基基团)。用醇、胺或硫醇将所述聚合物链封端得到本发明的聚合物的反应条件是本领域已知的。

[0225] 可选地,可以通过一种方法制备式(4a)的酰亚胺(其中R₃可以是C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-烃基基团),所述方法包括将氨基酸与稠合的芳族二酸或酸酐反应以形成酸-官能化的稠合芳族酰亚胺,然后将所述酸-官能化的稠合芳族酰亚胺与羟基-官能化的聚酯、羟基-官能化的聚酯酰胺、氨基-官能化的聚酯酰胺或氨基-官能化的聚酰胺的一种或多种反应,任选地在催化剂的存在下,在50℃至250℃或150℃至200℃的温度下进行所述反应。从羟基-C₂₋₂₀-亚烷基羧酸、内酯或它们的混合物的一种或多种与C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-任选取代的烃基基团的聚合得到/能够得到所述羟基-官能化的聚酯,并且如在US 4861380中所公开的那样,任选地在酯化催化剂的存在下,在50℃至250℃或150℃至200℃的温度下方便地进行所述聚合。

[0226] 从羟基-C₂₋₂₀-亚烷基羧酸、内酯或它们的混合物的一种或多种与氨基酸和C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-任选取代的烃基基团的聚合得到/能够得到所述氨基-官能化的聚酯酰胺或羟基-官能化的聚酯酰胺,并且如在US 5760257中所公开的那样,任选地在酯化催化剂的存在下,在50℃至250℃或150℃至200℃的温度下方便地进行所述聚合。

[0227] 从一种或多种氨基酸与C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-任选取代的烃基基团的聚合得到/能够得到所述氨基-官能化的聚(酰胺),并且如在US 5760257中所公开的那样,任选地在催化剂的存在下,在50℃至250℃或150℃至200℃的温度下方便地进行所述聚合。

[0228] 可以通过一种方法制备式(4b)的酰亚胺(其中R₃是-H),所述方法包括将氨基醇与稠合的芳族二酸或酸酐反应以形成羟基-官能化的稠合芳族酰亚胺,然后将所述羟基-官能化的稠合芳族酰亚胺与羟基-C₂₋₂₀-亚烷基/亚链烯基羧酸、内酯、氨基酸或它们的混合物的一种或多种反应。任选地在催化剂的存在下,在50℃至250℃或150℃至200℃的温度下进行所述羟基-官能化的稠合芳族酰亚胺与羟基-C₂₋₂₀-亚烷基/亚链烯基羧酸、内酯、氨基酸或它们的混合物的反应。

[0229] 可以通过一种方法制备式(4b)的酰亚胺(其中R₃是-H),所述方法包括将氨基硫醇与稠合的芳族二酸或酸酐反应以形成硫醇-官能化的稠合芳族酰亚胺,然后将所述硫醇-官能化的稠合芳族酰亚胺与羟基-C₂₋₂₀-亚烷基/亚链烯基羧酸、内酯、氨基酸或它们的混合物的一种或多种反应。任选地在催化剂的存在下,在50℃至250℃或150℃至200℃的温度下进行所述硫醇-官能化的稠合芳族酰亚胺与羟基-C₂₋₂₀-亚烷基/亚链烯基羧酸、内酯、氨基酸或它们的混合物的反应。

[0230] 可以通过一种方法制备式(4b)的酰亚胺(其中R₃是-H),所述方法包括将二胺或多胺与稠合的芳族二酸或酸酐反应以形成氨基-官能化的稠合芳族酰亚胺,然后将所述氨基-官能化的稠合芳族酰亚胺与羟基-C₂₋₂₀-亚烷基/亚链烯基羧酸、内酯、氨基酸或它们的混合物的一种或多种反应。任选地在催化剂的存在下,在50℃至250℃或150℃至200℃的温度下进行所述氨基-官能化的稠合芳族酰亚胺与羟基-C₂₋₂₀-亚烷基/亚链烯基羧酸、内酯、氨基酸或它们的混合物的反应。

[0231] 在一个实施方案中,可以通过将式(4b)的酰亚胺(其中R₃是-H)与羧酸、酸衍生物

(例如酰卤)、异氰酸酯或它们的混合物反应来制备由式(4b)表示的酰亚胺(其中R₃是C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-烃基基团)。用酸、酸衍生物、或异氰酸酯将所述聚合物链封端得到本发明的聚合物的反应条件是本领域已知的。

[0232] 可选地,可以通过一种方法制备式(4b)的酰亚胺(其中R₃可以是C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-烃羰基(即含有羰基的烃基)),所述方法包括将氨基醇或氨基硫醇或二胺或多胺与稠合的芳族二酸或酸酐反应以分别形成羟基-官能化的稠合芳族酰亚胺或硫醇-官能化的稠合芳族酰亚胺或氨基-官能化的稠合芳族酰亚胺,然后将这样的稠合芳族酰亚胺与酸-官能化的聚酯、酸-官能化的聚酯酰胺、酸-官能化的聚酰胺或它们的混合物反应,任选地在催化剂的存在下,在50℃至250℃或150℃至200℃的温度下进行所述反应。酸-官能化的聚酯、酸-官能化的聚酯酰胺、酸-官能化的聚酰胺衍生自羟基-C₂₋₂₀-亚烷基羧酸、内酯、氨基羧酸或它们的混合物的一种或多种与C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-任选取代的烃羰基基团的聚合,并且如在US 5760270中所公开的那样,任选地在催化剂的存在下,在50℃至250℃或150℃至200℃的温度下方便地进行所述聚合。

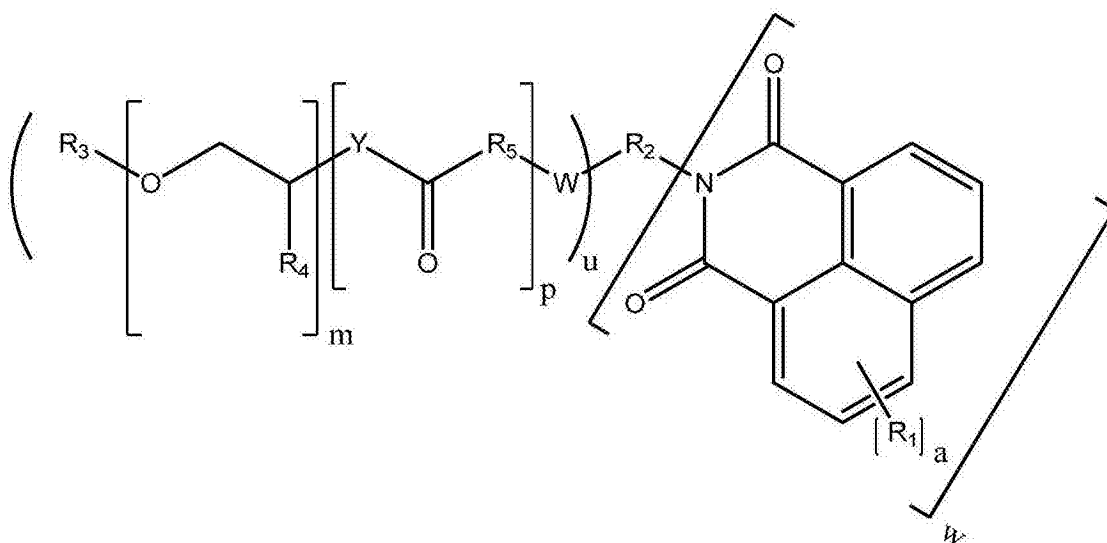
[0233] 羟基-C₂₋₂₀-亚烷基/亚链烯基羧酸的实例包括蓖麻油酸、12-羟基硬脂酸、6-羟基己酸、5-羟基戊酸、12-羟基十二烷酸、5-羟基十二烷酸、5-羟基癸酸、4-羟基癸酸、10-羟基十一烷酸、乳酸羟基乙酸、或它们的混合物。

[0234] 内酯的实例包括β-丙内酯、γ-丁内酯、任选烷基取代的ε-己内酯和任选烷基取代的δ-戊内酯。在ε-己内酯和δ-戊内酯中的烷基取代基可以是C₁₋₆-烷基、或C₁₋₄-烷基,并且所述烷基取代基可以是直链或支链的。合适的内酯的实例是ε-己内酯和7-甲基-、2-甲基-、3-甲基-、5-甲基-、6-甲基-、4-甲基-、5-叔丁基-、4,4,6-三甲基-和4,6,6-三甲基-类似物或它们的混合物。

[0235] 氨基羧酸的实例包括11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸、6-氨基己酸、4-氨基丁酸、β-丙氨酸、甘氨酸和肌氨酸或它们的混合物。

[0236] 在一个实施方案中,本发明的聚合物可以由式(5)表示,(即所述聚合物可以是聚(酯)共聚聚醚、聚(酯酰胺)共聚-聚(醚)、或聚(酰胺)共聚-聚(醚)):

[0237]



式(5)

[0238] 其中,每个变量可以独立地为

[0239] R_1 可以是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基,并且 R_1 独立地由-H或吸电子基团(例如-CN、-NO₂、-SO₂NR'₂、-C(O)R'、-SO₃M、-C(O)OM、卤素(例如-Cl或-Br)、-NH₂或-OR')或给电子基团(例如-CH₃)的一种或多种表示,(典型地,当 R_1 不是-H时,由a定义的非-H基团的数目可以是0-2、0-1、0、或1);

[0240] W可以是氧或>NG;

[0241] G可以H或是含有1至200、或1至100、或1至30个碳原子的烷基;

[0242] M可以是H、一种金属阳离子、-NR'₄⁺;

[0243] R'可以是-H、一种典型地含有1-20或1-10个碳原子的任选取代的烷基,并且所述取代基可以是羟基或卤素(典型地为Cl)或者它们的混合物;

[0244] R_2 可以是C₁至C₂₀、或C₁至C₁₂、或C₁至C₆亚烃羰基,

[0245] R_3 可以是C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-任选取代的烷基,其键合到聚合物链的一个氧原子上形成末端醚基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团(例如乙烯基);或C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-亚烃羰基(即含有羰基的烷基),其键合到聚合物链的氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团(例如乙烯基),并且所述取代基可以是卤素、醚、酯或它们的混合物;

[0246] R_4 是H、甲基、乙基或苯基或它们的混合物;

[0247] R_5 可以是C₁₋₁₉-亚烷基;

[0248] Y可以是氧或>NG;

[0249] u可以是1-3、或1-2,或1;

[0250] w可以是1-3、或1-2,或1;

[0251] q可以是1-90;并且

[0252] m可以是1-90。

[0253] 式(5)的聚合物链可以具有200至10,000、或300至5000、或500至3000、或1000至2500的数均分子量。典型地,式(5)的聚合物链可以具有1000至2500的数均分子量。

[0254] 可以通过一种方法制备式(5)的酰亚胺,所述方法包括下列步骤:

[0255] (i)将氨基酸与稠合的芳族二酸或酸酐反应以形成酸-官能化的稠合芳族酰亚胺,然后将所述酸-官能化的稠合芳族酰亚胺与羟基-C₂₋₂₀-亚烷基/亚链烯基羧酸、内酯、氨基酸或它们的混合物的一种或多种反应。任选地在催化剂的存在下,在50℃至250℃或150℃至200℃的温度下进行所述酸-官能化的稠合芳族酰亚胺与所述羟基-C₂₋₂₀-亚烷基/亚链烯基羧酸、内酯、氨基酸或它们的混合物的反应;以及

[0256] (ii)任选在酯化催化剂的存在下,将步骤(i)的产物与聚亚烷基二醇单取代的C₂₋₂₀-亚烷基/亚链烯基醚反应。

[0257] 可选地,通过下列反应得到/能够得到式(5)的聚合物:

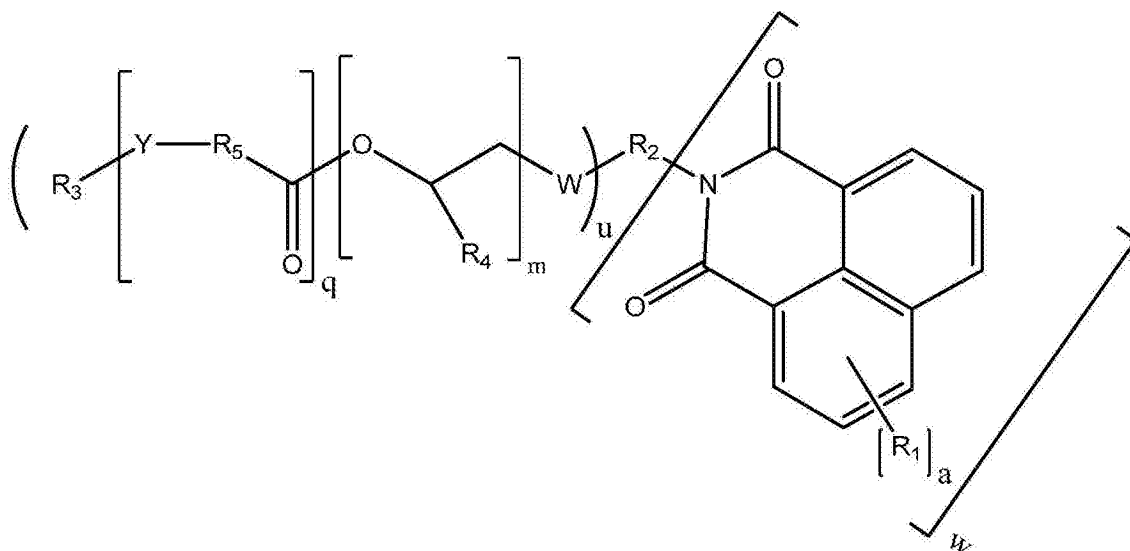
[0258] (i)在50℃至250℃或150℃至200℃的温度下,将聚亚烷基二醇单取代的C₂₋₂₀-亚烷基/亚链烯基醚与羟基-C₂₋₂₀-亚烷基/亚链烯基羧酸、内酯、氨基酸或它们的混合物的一种或多种反应以形成羟基-和/或氨基-末端的聚合物;以及

[0259] (ii)任选在催化剂的存在下,在50℃至250℃或150℃至200℃的温度下,将步骤(i)的产物与酸-官能化的稠合芳族酰亚胺反应。

[0260] 在一个实施方案中,所述聚合物链(Po1)基于聚(醚)共聚-聚(酯)。所述聚(醚)共聚-聚(酯)可以基于聚亚烷基二醇(典型地为聚(C₂-C₄亚烷基二醇)和内酯,或羟基-C₂₋₂₀-亚烷基/亚链烯基羧酸或它们的混合物。

[0261] 在一个实施方案中,本发明的聚合物可以由式(6a)表示,(即所述聚合物可以是聚(醚)共聚-聚(酯)、聚(醚)共聚-聚(酯酰胺)、或聚(醚)共聚-聚(酰胺)):

[0262]



式 (6a)

[0263] 其中,每个变量可以独立地为

[0264] R₁可以是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基,并且R₁独立地由-H或吸电子基团(例如-CN、-NO₂、-SO₂NR'₂、-C(O)R'、-SO₃M、-C(O)OM、卤素(例如-Cl或-Br)、-NH₂或-OR')或给电子基团(例如-CH₃)的一种或多种表示,(典型地,当R₁不是-H时,由a定义的非-H基团的数目可以是0-2、0-1、0、或1);

[0265] W可以是硫、>NG或氧(典型地是氧或>NG);

[0266] M可以是H、一种金属阳离子、-NR'₄⁺;

[0267] R'可以是-H、一种典型地含有1-20或1-10个碳原子的任选取代的烷基,并且所述取代基可以是羟基或卤素(典型地为Cl)或者它们的混合物;

[0268] R₂可以是C₁至C₂₀、或C₁至C₁₂、或C₁至C₆亚烷基、或C₁至C₂₀、或C₁至C₁₂、或C₁至C₆亚烃羰基、或它们的混合物;

[0269] G可以是氢或含有1至200、或1至100、或1至30个碳原子的烃基;

[0270] R₃可以是H或或C₁₋₅₀(或C₁₋₂₀)-烃羰基(即含有羰基的烃基),其键合到聚合物链的一个氧原子上形成末端酯基团或末端氨基甲酸乙酯基团,并且可以包含或不包含一个能够聚合的基团(例如乙烯基),并且所述取代基可以是卤素、醚、酯或它们的混合物;

[0271] R₄是H、甲基、乙基或苯基或它们的混合物;

[0272] R₅可以是C₁₋₁₉-亚烷基;

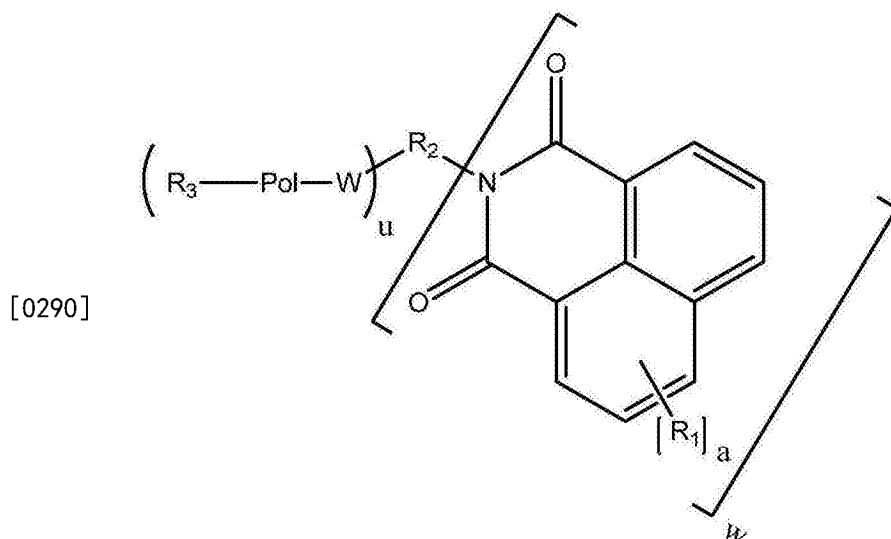
[0273] Y可以是氧或>NG;

[0274] u可以是1-3、或1-2、或1;

[0275] w可以是1-3、或1-2、或1;

示的酰亚胺(其中 R_3 是 C_{1-50} (或 C_{1-20})-烃羰基(即含有羰基的烃基)),任选地在催化剂的存在下,在 50°C 至 250°C 或 150°C 至 200°C 的温度下进行所述反应。所述酸-官能化的聚酯、酸-官能化的聚酯酰胺、酸-官能化的聚酰胺衍生自羟基- C_{2-20} -亚烷基羧酸、内酯、氨基羧酸或它们的混合物的一种或多种与 C_{1-50} (或 C_{1-20})-任选取代的烃羰基基团的聚合,并且如在US 5760270中所公开的那样,任选地在催化剂的存在下,在 50°C 至 250°C 或 150°C 至 200°C 的温度下方便地进行所述聚合。

[0289] 在一个实施方案中,聚合物链(Po1)基于聚(亚烷基)。在一个实施方案中,所述聚(亚烷基)聚合物链可以并入由式(7)表示的酰亚胺结构之中:



式(7)

[0291] 其中,每个变量可以独立地为

[0292] R_1 可以是在Q环上可用于键合到一个取代基的任何位置的取代基,并且 R_1 独立地由-H或吸电子基团(例如-CN、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}'_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}'$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OM}$ 、卤素(例如-Cl或-Br)、 $-\text{NH}_2$ 或 $-\text{OR}'$)或给电子基团(例如 $-\text{CH}_3$)的一种或多种表示,(典型地,当 R_1 不是-H时,由a定义的非-H基团的数目可以是0-2、0-1、0、或1);

[0293] W可以是硫、氮、 $>\text{NH}$ 或 $>\text{NG}$ 、或氧(典型地是氧、氮或 $>\text{NG}$);

[0294] M可以是H、一种金属阳离子、 $-\text{NR}'_4^+$ 、或它们的混合物;

[0295] R' 可以是-H、一种典型地含有1-20或1-10个碳原子的任选取代的烷基,并且所述取代基可以是羟基或卤素(典型地为Cl)或者它们的混合物;

[0296] R_2 可以是 C_1 至 C_{20} 、或 C_1 至 C_{12} 、或 C_1 至 C_6 亚烃基、或 C_1 至 C_{20} 、或 C_1 至 C_{12} 、或 C_1 至 C_6 亚烃羰基、或它们的混合物;

[0297] G可以是氢或含有1至200、或1至100、或1至30个碳原子的烃基;

[0298] R_3 是H;

[0299] u是1;

[0300] w是1-3;并且

[0301] 当W是 $>\text{NG}$ 时,Po1是聚亚异丁基链,或者Po1是聚异亚丁基琥珀酸酐,当W是N时,Po1连接到W上形成酰亚胺基,并且,当W是 $>\text{NG}$ 或氧时,分别形成酰胺基或酯基。

[0302] 式(7)的聚合物链(Po1)可以具有200至10,000、或300至5000、或500至3000、或600

至2500的数均分子量。典型地,式(7)的聚合物链可以具有1000至2500的数均分子量。

[0303] 在一个实施方案中,可以通过一种方法制备式(7)的酰亚胺,所述方法包括下列步骤:

[0304] (i)将氨基酸与稠合的芳族二酸或酸酐反应以形成酸-官能化的稠合芳族酰亚胺,并且

[0305] (ii)然后将酸-官能化的稠合芳族酰亚胺与(从烯烃聚合物和胺得到的/能够得到的)聚异亚丁基酰胺或其混合物反应。

[0306] 所述反应的第一步(形成酰亚胺)可以在本领域技术人员已知的足够高的温度下进行以有利于形成酰亚胺,例如,至少100℃、或150℃至200℃、或至少100℃、或150℃至250℃。任选地在碱催化剂的存在下,在150℃至200℃或150℃至250℃的温度下进行酸-官能化的稠合芳族酰亚胺与聚异亚丁基酰胺或其混合物反应。

[0307] 在一个实施方案中,可以通过一种方法制备由式(7)表示的酰亚胺(其中W是氧),所述方法包括将氨基醇与稠合的芳族二酸或酸酐反应以形成羟基-官能化的稠合芳族酰亚胺,然后将所述羟基-官能化的稠合芳族酰亚胺与聚异丁烯琥珀酸酐(PIBSA)反应。所述反应的第一步(形成酰亚胺)可以在本领域技术人员已知的足够高的温度下进行以有利于形成酰亚胺,例如,至少100℃、或150℃至200℃、或至少100℃、或150℃至250℃。所述反应的第二步将所述酰亚胺与PIBSA反应,在催化剂的存在下,可以在本领域技术人员已知的足够高的温度下进行以有利于形成酰亚胺,例如,至少100℃、或150℃至200℃。

[0308] 还可以通过一种方法制备式(7),所述方法包括使用上文所述的工艺条件将氨基醇反应以形成硫醇-官能化的稠合芳族酰亚胺,然后将所述硫醇-官能化的稠合芳族酰亚胺与PIBSA反应。

[0309] 还可以通过一种方法制备式(7),所述方法包括使用上文所述的工艺条件将二胺与稠合的芳族二酸或酸酐反应以形成氨基-官能化的稠合芳族酰亚胺,然后将所述氨基-官能化的稠合芳族酰亚胺与PIBSA反应以形成式(7)的本发明的聚合物,其中W是氮或>NG。

[0310] 本发明还提供了一种包含具有至少一个稠合的芳族酰亚胺侧基的聚合物链的聚合物,其中,可以通过将稠合的芳族二酸或酸酐与一种或多种(从烯烃聚合物和胺得到的/能够得到的)聚亚烷基胺反应来直接制备所述链。可以在本领域技术人员已知的足够高的温度(例如,至少100℃、或150℃至200℃、或至少100℃、或150℃至250℃)下进行所述稠合的芳族二酸或酸酐与一种或多种聚亚烷基胺反应以有利于形成酰亚胺。聚亚烷基胺的实例包括商业可购买的聚异丁酰胺,BASF出售的FD-100™和Kerocom™ Piba03。

[0311] 如美国专利3,275,554;3,438,757;3,454,555;3,565,804;3,755,433;以及3,822,289所公开的那样,一种制备聚亚烷基取代的胺的方法涉及将卤化烯烃聚合物与胺反应。

[0312] 如美国专利5,567,845和5,496,383中所公开的那样,另一种制备聚烯烃取代的胺的方法涉及加氢甲酰化的烯烃与多胺的反应,以及氢化所述反应产物。

[0313] 如美国专利5,350,429中所公开的那样,另一种制备聚亚烷基取代的胺的方法涉及将聚烯烃用常规环氧化试剂的方式(使用或不使用催化剂)转化为相应的环氧化物,并将所述环氧化物与氨或胺在还原胺化的条件下转化为聚亚烷基取代的胺。

[0314] 如美国专利5,492,641中所公开的那样,另一种制备聚亚烷基取代的胺的方法涉

及β-氨基腈的氢化,其通过将胺与腈反应来实现。

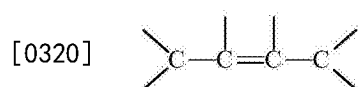
[0315] 如美国专利4,832,702中所公开的那样,另一种制备聚亚烷基取代的胺的方法涉及用催化剂(例如,铑或钴)在CO和H₂的存在下,在升高的压力和温度下,加氢甲酰化聚丁烯或聚异丁烯。

[0316] 上述制备聚烯烃取代的胺的方法仅用于说明目的,并不意味着它是详尽的清单。本发明的聚亚烷基取代的胺并不限于上文所公开的它们的制备方法的范围。

[0317] 在一个实施方案中,用于制备本发明的聚亚烷基取代的胺的烯烃聚合物衍生自烯烃聚合物。所述烯烃聚合物包括2至16个碳原子、在一个实施方案中是2至6个碳原子、在一个实施方案中是2至4个碳原子的可聚合烯烃单体的均聚物和互聚物。所述互聚物是在其中两种或更多种烯烃单体根据熟知的常规方法互聚形成聚烯烃的那些,所述聚烯烃在它们的结构之中具有衍生自所述两种或多种烯烃单体的每一种的单元。因此,如本文所用的那样,“(多种)互聚物”包括共聚物、三元共聚物和四元共聚物。对于本领域技术人员显而易见的是:衍生出聚亚烷基取代的胺(a)的聚烯烃(polyalkenes)通常被称为“(多种)聚烯烃(polyolefin)”。

[0318] 衍生出所述烯烃聚合物的烯烃单体包括可聚合的烯烃单体,其特征存在于一个或多个烯属不饱和基团(即>C=C<);也就是说,它们是单烯烃单体(例如乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯(2-甲基-1-丁烯)、1-辛烯)或聚烯烃单体(典型地是二烯烃单体)(例如,1,3-丁二烯和异戊二烯)。

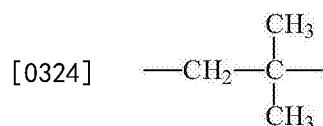
[0319] 所述烯烃单体通常是可聚合端的烯烃;也就是说,特征为在它们的结构中存在基团>C=CH₂的烯烃。然而,也可以使用特征为在它们的结构中存在基团



[0321] 的可聚合内烯烃单体来形成聚烯烃。

[0322] 可用于根据常规的、熟知的聚合技术来制备聚烯烃的终端和内烯烃单体的具体实例包括乙烯;丙烯;丁烯(包括1-丁烯,2-丁烯和异丁烯);1-戊烯;1-己烯;1-庚烯;1-辛烯;1-壬烯;1-癸烯;2-戊烯;丙烯四聚体;二异丁烯;异丁烯三聚体;1,2-丁二烯;1,3-丁二烯;1,2-戊二烯;1,3-戊二烯;1,4-戊二烯;异戊二烯;1,5-己二烯;2-甲基-5-丙基-1-己烯;3戊烯;4-辛烯;以及3,3-二甲基-1-戊烯。

[0323] 在一个实施方案中,通过在路易斯酸催化剂(例如三氯化铝或三氟化硼)的存在下将具有35wt%至75wt%的丁烯含量和30wt%至60wt%的异丁烯含量的C₄精炼物流聚合而获得所述烯烃聚合物。这些聚丁烯典型地主要(大于总重复单元的80%)含有如下构型的异亚丁基的重复单元。



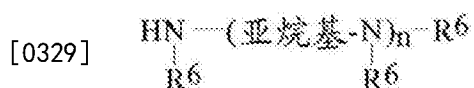
[0325] 可以使用的胺包括氨、二胺、多胺或它们的混合物,所述混合物包括不同的二胺的混合物、不同的聚胺的混合物、以及二胺和多胺的混合物。所述胺包括脂族、芳族、杂环和碳环胺。

[0326] 所述二胺和多胺的特征在于在它们的结构中存在至少两个伯胺(例如,H₂N-)基

团。所述胺可以是脂族的、环脂的、芳族的或杂环的。

[0327] 所述胺还可以是多胺。所述多胺可以是脂族的、环脂的、芳族的或杂环的。所述多胺的实例包括亚烷基多胺、含羟基多胺、亚芳基多胺和杂环多胺。

[0328] 所述亚烷基多胺包括由下式表示的那些：



[0330] 其中，n的范围为1至10、在一个实施方案中为2至7、在一个实施方案中为2至5，并且，“亚烷基”基团具有1至10个碳原子、在一个实施方案中具有2至6个、在一个实施方案中具有2至4个碳原子。R⁶独立地为氢、最多30个碳原子的脂族的、羟基取代的或胺取代的脂族基团。典型地，R⁶是H或低级烷基（1至5个碳原子的烷基），最典型地，H。这样的亚烷基多胺包括亚乙基多胺、亚丁基多胺、亚丙基多胺、亚戊基多胺、亚己基多胺和亚庚基多胺。也包括这样的胺和相关的氨基烷基取代的哌嗪的高级同系物。

[0331] 用于制备本发明的聚亚烷基取代的胺的具体的亚烷基二胺和多胺包括乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、丙二胺、三亚甲基二胺、六亚甲基二胺、癸二胺、亚辛基二胺、二（七亚甲基）三胺、三亚丙基四胺、五亚乙基六胺、二（三亚甲基三胺）、N-（2-氨基乙基）哌嗪、以及1,4-双（2-氨基乙基）哌嗪。

[0332] 亚乙基多胺（例如上面提到的那些）都是对于成本和效率尤其有用的原因。这样的多胺详细地描述于化学技术百科全书（Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Kirk and Othmer, Volume 7, 第27-39页, Interscience Publishers, Division of John Wiley and Sons, 1965）中标题“二胺和高级胺”下。通过亚烷基氯与氨反应或亚乙基亚胺与开环试剂（例如氨）反应来最方便地制备这样的化合物。这些反应生成亚烷基多胺的某些复杂的混合物，包括环状缩合产物例如哌嗪。

[0333] 其他有用类型的多胺混合物是汽提上述多胺混合物所留下作为残余物的那些，把所述残余物典型地称作“多胺残渣”。在一般情况下，亚烷基多胺残渣的特征可以在于具有小于2、典型地小于1%（按重量计）的材料沸点低于200℃。这样的亚乙基多胺残渣（得自德克萨斯州Freeport的Dow Chemical Company，命名为“E 100”）的典型样品在15.6℃下的比重为1.0168，具有按重量计33.15%的氮，并且在40℃下的粘度为121厘沱。气相色谱分析这样的样品含有0.93%“轻馏分”（最有可能是DETA）、0.72%TETA、21.74%四亚乙基五胺和76.61%及更高（以重量计）的五亚乙基六胺。这些亚烷基多胺残渣包括环状缩合产物例如哌嗪以及二亚乙基三胺、三亚乙基四胺等的高级同系物。

[0334] 含有羟基的多胺包括具有在氮原子上一个或多个羟烷基取代基的羟烷基亚烷基多胺。这样的多胺可以通过将上述亚烷基多胺与一种或多种亚烷基氧化物（例如，氧亚乙基、氧亚丙基、以及氧亚丁基）反应来制备。也可以使用类似的亚烷基氧化物-链烷醇胺反应产物，例如，由伯烷醇胺、仲烷醇胺或叔烷醇胺与环氧乙烯、环氧丙烯或更高级的环氧化物以1:1至1:2的摩尔比反应制得的产品。进行这样的反应的反应物比例和温度对于本领域技术人员是已知的。

[0335] 在一个实施方案中，羟烷基取代的亚烷基多胺可以是其中羟烷基为低级羟烷基（即具有少于8个碳原子）的那些。这样的羟烷基取代的多胺的实例包括单羟丙基取代的二亚乙基三胺、二羟丙基取代的四亚乙基五胺，以及N-（3-羟丁基）四亚甲基二胺。

[0336] 亚芳基多胺的实例包括双-(对-氨基苯基)甲烷。

[0337] 所述聚烯烃取代胺的数均分子量的范围可以是500至5000、或500至3000、在一个实施方案中1000至2500。

[0338] 在一个实施方案中,所述聚合物链(Po1)基于聚(亚烷基)。所述聚(亚烷基)聚合物链可以基于烃基取代的酰化剂,并且在几个实施方案中所述聚(亚烷基)聚合物链的数均分子量典型地为300至5000、450至4000、500至3000、或550至2500。在几个实施方案中,所述烃基的数均分子量为约550、或约750、或950-1000、或约1600或约2300。

[0339] 在一个实施方案中,所述烃基包括聚合物。合适的聚合物的实例包括聚烯烃。

[0340] 在一个实施方案中,从至少一种烯烃或多种烯烃的组合可以得到/能够得到所述聚合物。

[0341] 在几个实施方案中,从2-8个碳原子或3-6个碳原子的烯烃得到/能够得到所述聚合物。合适的烯烃的实例包括丙烯、异丁烯、戊烯或己烯。典型地,所述聚合物衍生自异丁烯以形成聚异丁烯。

[0342] 在一个实施方案中,所述聚合物具有末端C=C双键的基团,即亚乙烯基。典型地,所述亚乙烯基的存在量并不重要,因为可以通过BF₃或AlCl₃制备聚合物(特别是聚异丁烯)。

[0343] 亚乙烯基的存在量典型地为所述聚合物分子的至少2wt%、或至少40%、或至少50%、或至少60%、或至少70%。亚乙烯基的存在量通常为分子的约75%、约80%或约85%。

[0344] 可以以 Glissopal®1000或 Glissopal®2300(可商业购买自BASF)、TPC®555、TPC®575或TPC®595(可商业购买自Texas Petroleum Chemicals)的商品名商业购买所述聚合物。

[0345] 所述烃基酰化剂的酰化剂可以是具有一种或多种酸官能团的化合物,例如羧酸或其酸酐。酰化剂的实例包括 α 、 β -不饱和单或多元羧酸、酸酐酯或它们的衍生物。酰化剂的实例包括丙二酸、琥珀酸和邻苯二甲酸、戊二酸酐、琥珀酸酐和邻苯二甲酸酐、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、马来酸或酸酐、富马酸、衣康酸或酐、或它们的混合物。

[0346] 工业应用

[0347] 存在于所述组合物中的颗粒状固体可以是任意无机或有机固体材料,其在有关的温度下有机介质中是基本上不溶的,并且,其以精细分散的形式分散在其所期望稳定的材料之中。所述颗粒状固体可以是粒状材料、纤维、小板状的形式、或粉末(经常是喷吹粉末)的形式。在一个实施方案中,所述颗粒状固体为颜料。

[0348] 所述颗粒状固体(典型地为颜料或填料)的平均颗粒尺寸(由光散射测量)为直径10纳米至10微米、或10纳米至1、2、3、或5微米、或20纳米至1、2、3、或5微米。

[0349] 合适的固体的实例是用于溶剂墨水的颜料;用于油漆和塑料材料的颜料、增量剂、填料、发泡剂和阻燃剂;染料,特别是分散染料;用于溶剂染浴的荧光增白剂和纺织助剂;用于墨水,墨粉和其他溶剂应用体系的颜料;用于油基和逆乳液钻井泥浆的固体;干洗流体中的污垢和固体颗粒;金属;用于陶瓷、压电陶瓷印刷、重构(refractories)、磨料、铸造、电容器、燃料电池、铁磁流体、导电油墨、磁记录介质、水处理和烃土壤修复的颗粒状陶瓷材料和磁性材料;有机和无机纳米分散固体;用于电池的电极的金属、金属氧化物和碳,用于复合材料的纤维,例如木材、纸张、玻璃、钢、碳和硼;以及用作有机介质中的分散剂的生物杀灭剂、农用化学品和药物。

[0350] 在一个实施方案中，

[0351] 所述固体是来自任意已识别类颜料(例如描述于第三版的Colour Index(1971)以及随后的修订版及其补充中标题“Pigments”下的章节之中)的有机颜料。有机颜料的实例是那些来自偶氮、二偶氮、三偶氮、缩合偶氮、偶氮色淀、萘酚颜料、蒽嵌蒽醌、蒽、蒽醌、苯并咪唑酮、咪唑、二酮吡咯并吡咯、黄烷、靛颜料、阴丹酮、异二苯并蒽酮、异阴丹酮、异吲哚啉酮、异二氢吲哚、异蒽酮紫、金属络合物颜料、恶嗪、茈、紫环酮、皮蒽酮、吡唑并喹啉酮、喹吖啶酮、喹酞酮、硫靛、三芳基颜料、三苯二恶嗪、咕吨和酞菁系列(特别是铜酞菁及其核卤化衍生物)以及酸、碱性和媒染料的色淀。在一个实施方案中，所述有机颜料是酞菁(特别是铜酞菁)、单偶氮、双偶氮、阴丹酮，蒽蒽酮(anthranthrones)、喹吖啶酮、二酮吡咯并吡咯、茈和炭黑。

[0352] 无机颜料的实例包括金属氧化物，例如二氧化钛，金红石型二氧化钛和表面涂覆了不同的颜色(例如黄色和黑色)的二氧化钛、钛的氧化物、不同颜色(例如黄色，红色，棕色和黑色)的铁的氧化物、氧化锌、氧化锆、氧化铝、含氧金属(oxy-metallic)化合物，例如钒酸铋、铝酸钴、锡酸钴、钴锌酸盐、铬酸锌以及锰、镍、钛、铬、铈、镁、钴、铁或铝的两种或更多种的混合金属氧化物、普鲁士蓝、朱红、群青、磷酸锌、硫化锌、钼酸盐和钙、锌的铬酸盐、金属效应颜料(例如铝片、铜、和铜/锌合金)、珠光片(例如碳酸铅和氯化铋)。

[0353] 无机固体包括增量剂和填料，例如研磨的和沉淀的碳酸钙、硫酸钙、氧化钙、草酸钙、磷酸钙、磷酸钙、硫酸钡、碳酸钡、氧化镁、氢氧化镁、天然氢氧化镁或水镁石、沉淀的氢氧化镁、碳酸镁、白云石、氢氧化铝、铝的氢过氧化物或勃姆石、钙和镁的硅酸盐、硅铝酸盐(包括纳米粘土)、高岭土、蒙脱土(包括膨润土)、锂蒙脱石和滑石粉、球粘土(包括天然的、合成的和可扩展的)、云母、滑石(包括白云母、金云母、锂云母(lepidolites)和亚氯酸盐)、白垩、合成的和沉淀的二氧化硅、煅制二氧化硅、金属纤维和粉末、锌、铝、玻璃纤维、耐火纤维、炭黑(包括单和多壁碳纳米管、增强和非增强碳黑、石墨、富勒烯(Buckminsterfullerenes))、沥青质、石墨烯、金刚石、氧化铝、石英、珍珠岩、伟晶岩、硅胶、木粉、木薄片包括软、硬木材、锯屑、粉纸/纤维、纤维素纤维如洋麻、大麻、剑麻、亚麻、棉花、棉短绒、黄麻、苧麻、稻壳或稻壳、拉菲草、香蒲芦苇、椰子纤维、椰、油棕纤维、木棉、香蕉叶、卡洛、柑桂酒(curaua)、龙舌兰叶、新西兰亚麻叶、蕉麻、甘蔗渣、稻草、竹条、小麦粉、中密度纤维板等、蛭石、沸石、水滑石、来自电厂的飞灰、烧成灰烬的污泥灰、火山灰、高炉矿渣、石棉、温石棉、直闪石、青石棉、硅灰石、硅镁土等、颗粒状陶瓷材料如氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化铈、氮化硅、氮化铝、氮化硼、碳化硅、碳化硼、混合的硅-铝氮化物和金属钛酸盐；颗粒状磁性物质，例如过渡金属的磁性氧化物(往往为铁和铬，例如 γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄)、以及钴掺杂的铁氧化物、铁酸盐(例如铁酸钡)；以及金属颗粒，例如金属铝、铁、镍、钴、铜、银、金、钯和铂以及它们的合金。

[0354] 其他有用的固体材料包括阻燃剂、例如五溴二苯醚、八溴二苯醚、十溴二苯醚、六溴环十二烷、多磷酸铵、三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺、氧化铈和硼酸盐；生物杀灭剂或工业微生物剂，例如在Kirk-Othmer的Encyclopedia of Chemical Technology,第13卷,1981年,第三版,“Industrial Microbial Agents”标题的章节的表2、3、4、5、6、7、8中提到的那些和农药，例如杀菌剂粉唑醇(flutriafen)、多菌灵、百菌清和代森锰锌。

[0355] 在一个实施方案中存在本发明的组合物中的有机介质是一种塑料材料，而在另

一个实施方案中是有机液体。所述有机液体可以是非极性或极性有机液体。

[0356] 与有机液体相关的术语“极性”表示能够如在Crowley等人在Journal of Paint Technology,第38卷,1966年,第269页上题为“A Three Dimensional Approach to Solubility”的文章中所描述的那样形成中度到强键的有机液体。这样的有机液体一般性地具有如在上文中所定义的5个或更多的氢键合数目。

[0357] 合适的极性有机液体的实例是胺、醚(特别是低级烷基醚)、有机酸、酯、酮、乙二醇、乙二醇醚、乙二醇酯、醇和酰胺。这样的适度强的氢键合液体的众多的具体实例列于IBERT Mellan的题为“Compatibility and Solubility”的书(由Noyes Development Corporation在1968年出版)中第39-40页上的表2.14中,这些液体都属于本文所使用的术语极性有机液体。

[0358] 在一个实施方案中,极性有机液体是链烷羧酸和链烷醇的二烷基酮、烷基酯,尤其是含有多至并包括总共6个碳原子的这样的液体。作为极性有机液体的实例包括二烷基酮和环烷基酮,例如丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、二异丙基酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮、甲基异戊基酮、甲基正戊基酮和环己酮;烷基酯,例如乙酸甲酯、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;二醇和二醇酯和醚,例如乙二醇、2-乙氧基乙醇、3-甲氧基丙基丙醇、3-乙氧基丙基丙醇、2-丁氧基乙基乙酸酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、3-乙氧基丙基乙酸酯和2-乙氧基乙基乙酸酯;链烷醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇和异丁醇(也称为2-甲基丙醇)、萘品醇和二烷基醚以及环醚,例如乙醚和四氢呋喃。在一个实施方案中,溶剂是链烷醇、链烷羧酸和链烷羧酸的酯。在一个实施方案中,本发明适用于基本上不溶于水性介质的有机液体。此外,本领域技术人员的技术人员将认识到:少量的含水介质(例如乙二醇、乙二醇醚、乙二醇酯和醇)可以存在于有机液体中,假如总的有机液体基本上不溶于水性介质。

[0359] 可被用作极性有机液体的有机液体的实例是成膜树脂,例如适于制备用于各种应用(例如油漆和油墨)中的油墨、涂料和芯片。这样的树脂的实例包括聚酰胺(例如VERSAMID™和Wolfamid™)和纤维素醚(例如乙基纤维素和乙基羟乙基纤维素)、硝基纤维素和乙酸丁酸纤维素树脂(包括它们的混合物)。涂料树脂的实例包括短油醇酸/蜜胺-甲醛、聚酯/蜜胺-甲醛、热固性丙烯酸类/蜜胺-甲醛、长油醇酸树脂、中油醇酸树脂、短油醇酸树脂、聚醚多元醇及多介质树脂(例如丙烯酸类和脲/醛)。

[0360] 所述有机液体可以是多元醇,即具有两个或更多个羟基基团的有机液体。在一个实施方案中,多元醇包括 α - ω 二醇或 α - ω 二醇乙氧基化物。

[0361] 在一个实施方案中,非极性有机液体是含有脂族基团、芳族基团或它们的混合物的化合物。所述非极性有机液体包括非卤化的芳族烃(例如甲苯和二甲苯)、卤代芳烃(例如氯苯、二氯苯、氯甲苯)、非卤化的脂族烃(例如直链和支链的、含有6个或更多碳原子的、完全和部分饱和的脂族烃)、卤代脂族烃(例如二氯甲烷、四氯化碳、氯仿、三氯乙烷)和天然的非极性有机物(例如菜油、向日葵油、菜子油、亚麻子油、萜烯和酸甘油酯)。

[0362] 在一个实施方案中,基于总的有机液体,所述有机液体包含按重量计至少0.1%、或按重量计1%或更多的极性有机液体。所述有机液体任选地进一步包括水。在一个实施方案中,所述有机液体不含水。

[0363] 所述塑料材料可以是热固性树脂或热塑性树脂。用于本发明的热固性树脂包括当

被加热、催化、或受紫外线、激光光线、红外线、阳离子、电子束或微波辐射时经历化学反应得相对不可溶的树脂。热固性树脂的典型反应包括不饱和双键的氧化,涉及环氧树脂/胺、环氧树脂/羰基、环氧基/羟基的反应,环氧基与路易斯酸或路易斯碱、多异氰酸酯/羟基、氨基树脂/羟基部分反应的反应,聚丙烯酸酯的自由基反应,环氧树脂和乙烯基醚或的阳离子聚合以及硅烷醇缩合。不饱和树脂的实例包括通过一种或多种二酸或酸酐与一种或多种二元醇反应制得的聚酯树脂。这样的树脂通常地作为具有反应性单体(例如苯乙烯或乙烯基甲苯)的混合物提供,并经常被称为邻树脂和间苯树脂。进一步的实例包括使用二聚环戊二烯(DCPD)作为聚酯链中的共反应剂的树脂。进一步的实例还包括双酚A二缩水甘油醚与不饱和羧酸(例如甲基丙烯酸)的反应产物,随后作为苯乙烯(通常被称为乙烯基酯树脂)中的溶液提供。

[0364] 在一个实施方案中,所述热固性复合材料或热固性塑料可以是聚酯、聚乙酸乙烯酯、苯乙烯中的聚酯树脂、聚苯乙烯、或它们的混合物。

[0365] 具有羟基官能(经常是多元醇)的聚合物被广泛用于热固性体系中以与氨基树脂或聚异氰酸酯交联。所述多元醇包括丙烯酸类多元醇、醇酸树脂多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇及聚氨酯多元醇。典型的氨基树脂包括蜜胺甲醛树脂、苯并胍胺甲醛树脂、脲甲醛树脂和甘脲-甲醛树脂。聚异氰酸酯是具有两个或更多个异氰酸酯基团的树脂,包括单体脂族二异氰酸酯、单体芳族二异氰酸酯和它们的聚合物。典型的脂族二异氰酸酯包括六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和氢化的二苯基甲烷二异氰酸酯。典型的芳族异氰酸酯包括甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0366] 在一个实施方案中,热塑性树脂包括聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚氨酯、聚苯乙烯(polystyrenics)、聚(甲基)丙烯酸酯、纤维素和纤维素衍生物。可以以多种方式来制备所述组合物,但是熔融混合和干燥固体共混是典型的方法。合适的热塑性的实例包括(低密度、或线型低密度或高密度)聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙酯(PET)、聚对苯二甲酸丁酯(PBT)、尼龙6、尼龙6/6、尼龙4/6、尼龙6/12、尼龙11和尼龙12、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醚砜、聚砜、聚碳酸酯、聚氯乙烯(PVC)、热塑性聚氨酯、乙烯醋酸乙烯酯(EVA)、VICTREX PEEKTM聚合物(例如氧-1,4-亚苯基氧-1-亚苯基羰基-1,4-亚苯基聚合物)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯聚合物(ABS);以及各种其他的聚合物共混物或合金。

[0367] 如果需要,本发明的组合物可以含有其他成分,例如树脂(其中,这些还没有构成所述有机介质)、粘合剂、助溶剂、交联剂、流化剂、润湿剂、抗沉淀剂、增塑剂、表面活性剂、除本发明的化合物以外的分散剂、保湿剂、抗发泡剂、抗缩孔剂、流变改性剂、热稳定剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、流平剂、光泽改进剂、生物杀灭剂和防腐剂。

[0368] 如果需要,含有塑料材料的所述组合物可以包含其他成分,例如除本发明的化合物以外的分散剂、防雾剂、成核剂、发泡剂、阻燃剂、加工助剂、表面活性剂、增塑剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、香料、脱模助剂、抗静电剂、抗微生物剂、杀生物剂、偶联剂、润滑剂(内部和外部)、抗冲改性剂、增滑剂、脱气剂和粘度降低剂。

[0369] 所述组合物典型地含有以重量计1至95%的颗粒状的固体,精确的量取决于固体的性质,并且所述量取决于固体的性质和固体与极性有机液体的相对密度。例如,一种组合物,其中所述固体为有机材料(例如有机颜料),在一个实施方案中,基于组合物的总重量,所述组合物含有以重量计15%至60%的固体,而一种组合物,其中所述固体为无机材料(例

如无机的颜料,填料或增量剂),在一个实施方案中,基于组合物的总重量,所述组合物含有以重量计40-90%的固体。

[0370] 可以通过任何已知的用于制备分散体的常规方法来制备含有有机液体的组合物。因此,可以以任何顺序进行混合所述固体、有机介质和分散剂,然后所述混合物经机械处理以将固体的颗粒减小至合适的尺寸,例如通过高速搅拌、球磨、筐铣削、珠磨、砾石磨、沙磨、磨碎机磨、二辊、三辊磨、塑料铣直至形成分散体。可选地,可以将所述固体处理以独立地或与有机介质或分散剂混合地减少其颗粒尺寸,然后添加另一种成分或其他多种成分,搅拌所述混合物以得到所述组合物。也可以通过用分散剂研磨或碾磨干燥固体然后在颜料冲洗过程中在液体介质中加入液体介质或将固体与所述分散剂混合来制成所述组合物。

[0371] 可以通过任何已知的用于制备热塑性化合物的常规方法制备含有塑料材料的组合物。因此,可以以任何顺序混合所述固体、热塑性聚合物和分散剂,然后经机械处理以将固体的颗粒减小至合适的尺寸,例如通过班伯里混合、带式掺和该混合物、双螺杆挤出、双辊碾磨、配合在布斯共捏合机、或类似设备。

[0372] 本发明的组合物特别适合于液体分散剂。在一个实施方案中,这样的分散体组合物包括:

[0373] (a)颗粒状固体0.5至80份;

[0374] (b)式(1)聚合物0.1至79.6份;以及

[0375] (c)有机液体和/或水19.9至99.4份;其中,所有相对的份都以重量计,并且量(a)+(b)+(c)=100。

[0376] 在一个实施方案中,组分a)包含颜料的0.5至30份,并且这种分散体用作(液体)油墨、油漆和研磨料。

[0377] 如果组合物需要包含颗粒状固体和干燥形式的式(1)分散剂,则所述有机液体典型地是挥发性的,以便它可以通过简单的分离方式(例如蒸发)被容易地从颗粒状固体中去除。在一个实施方案中,所述组合物包含所述有机液体。

[0378] 如果所述干燥组合物基本上由式(1)的分散剂和颗粒状固体组成,则基于所述颗粒状固体的重量,它典型地含有至少0.2%、至少0.5%或至少1.0%的式(1)分散剂。在一个实施方案中,基于所述颗粒状固体的重量,所述干燥组合物按重量计包含不大于100%、不大于50%、不大于20%或不大于10%的式(1)分散剂。

[0379] 如上文所公开,本发明的组合物适于制备研磨料,其中在式(1)化合物的存在下在有机液体将所述颗粒状固体研磨。

[0380] 因此,根据本发明的又一个方面,提供了一种研磨料,其包含颗粒状固体、有机液体和式(1)聚合物。

[0381] 典型地,基于所述研磨料的总重量,所述研磨料含有按重量计20%至70%的颗粒状固体。在一个实施方案中,所述颗粒状固体按重量计不低于所述研磨料的10%、或不低于所述研磨料的20%。这样的研磨料可以任选地含有一种粘合剂,在研磨之前或研磨之后加入所述粘合剂。

[0382] 在一个实施方案中,所述粘合剂是能够通过有机液体挥发而结合所述组合物的聚合物材料。

[0383] 粘合剂是聚合物材料,所述聚合物材料包括天然的和合成的材料。在一个实施方

案中,粘合剂包括聚(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚氨酯、醇酸树脂、多糖(例如纤维素、硝化纤维素)、以及天然蛋白质(例如酪蛋白)。所述粘合剂可以是硝化纤维。在一个实施方案中,基于颗粒状固体的量,所述粘合剂以多于100%、多于200%、多于300%或多于400%存在于所述组合物中。

[0384] 研磨料中可选的粘合剂的量可以宽范围变化,但典型地按重量计不小于10%,并且经常按重量计不低于20%的研磨料的连续相/液相。在一个实施方案中,粘合剂的量按重量计不大于50%,或者按重量计不大于40%的研磨料的连续相/液相。

[0385] 研磨料中分散剂的量取决于颗粒状固体的量,但典型地按重量计为研磨料的0.5%至5%。

[0386] 自本发明的组合物制成的分散体和研磨料尤其适于在非水和无溶剂制剂中使用,其中,采用具有存在于所述制剂中的单体,低聚物等或组合的能量可固化的体系(紫外线、激光光线、红外线、阳离子、电子束、微波)。它们特别适合用于涂料(例如油漆、清漆)、油墨、其他涂料材料和塑料之中。合适的实例包括它们在下述中的用途:低、中和高固体涂料、通用工业涂料(包括烘焙)、双组分和金属涂层涂料(例如线圈和罐头涂料)、粉末涂料、UV可固化涂料、木材清漆;油墨(例如柔性版、凹版、胶版、平版、凸版或浮雕,丝网印刷)和用于包装印刷的印刷油墨、无压印刷油墨(例如喷墨油墨,包括连续喷墨)和按需喷墨(包括热、压电型和静电型、相变油墨和热熔蜡油墨)、用于喷墨打印机的油墨和打印清漆(例如套印清漆);多元醇与塑分散;非水陶瓷工艺,特别是流延、凝胶浇铸、刮片、挤出和注塑类型的工艺,进一步的实例是制备用于等静压的干燥陶瓷粉末;复合材料,例如片状模和散装模塑料、树脂传递成型、拉挤、手糊和喷涂糊工艺、匹配模具成型;建筑材料,例如铸造树脂、化妆品、个人护理像钉子涂料、防晒剂、粘合剂、调色剂如液体调色剂、塑料材料,以及电子材料,例如用于显示器(包括有机发光二极管(OLED)装置、液晶显示器和电泳显示器)中颜色过滤系统的涂料配方、玻璃涂料(包括光纤涂层)、反射涂层或抗反射涂层、导电性和磁性油墨和涂料。它们用于颜料和填料的表面改性以改善用于上述应用中的干燥粉末的分散性。涂料材料的其他实例列于Bodo Muller,Ulrich Poth,Lackformulierung und Lackrezeptur,Lehrbuch fr Ausbildung und Praxis,Vincentz Verlag,Hanover(2003)和P.G.Garrat,Strahlenhartung,Vincentz Verlag,Hanover(1996)之中。印刷油墨配方的实例列于E.W.Flick,Printing Ink and Overprint Varnish Formulations- Recent Developments,Noyes Publications,Park Ridge NJ,(1990)及随后的版本之中。

[0387] 在一个实施方案中,本发明的组合物还包括一种或多种其他已知的分散剂。

[0388] 下列实施例提供了本发明的说明。这些实施例是非穷举的,并且未意图限制本发明的范围。

具体实施方式

[0389] 实施例

[0390] 对比实施例1(CE1):将1,2,4-苯三酸酐(17.03份)加入到搅拌的聚醚胺(先由C12-15醇与环氧丙烷(MW 1800)反应,随后碱催化加成所得到的聚醚醇至丙烯腈并随后氢化,得到胺(85%活性物)(200份))。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为26.97mg KOH/g。所述产物与根据国际公布W02008/028954中的PREP2制备的分散剂相似。

[0391] 对比实施例2(CE2):将1,8-萘二甲酸酐(14.46份)加入到搅拌的聚醚胺(150份 Surfonamine L207自Huntsman)。在氮气下,在100℃下搅拌反应8小时,然后在150℃下搅拌12小时。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为5.45mg KOH/g。所述产物与根据美国专利6,440,207的公开内容制备的分散剂相似。

[0392] 实施例1:将3-硝基-1,8-萘二甲酸酐(2.91份)加入到搅拌的聚醚胺(27.09份, Surfonamine B200自Huntsman)。在氮气下,在170℃下搅拌反应5小时。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为1.19mg KOH/g。

[0393] 实施例2:将4-硝基-1,8-萘二甲酸酐(4.82份)加入到搅拌的聚醚胺(44.80份, Surfonamine B200自Huntsman)。在氮气下,在170℃下搅拌反应5小时。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为0.75mg KOH/g。

[0394] 实施例3:将4-氯-1,8-萘二甲酸酐(4.17份)加入到搅拌的聚醚胺(35.83份, Surfonamine B200自Huntsman)。在氮气下,在170℃下搅拌反应25小时。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为1.24mg KOH/g。

[0395] 实施例4:将1,8-萘二甲酸酐(17.75份)加入到搅拌的聚醚胺(先由C12-15醇与环氧丙烷(MW 1800)反应,随后碱催化加成所得到的聚醚醇至丙烯腈并随后氢化,得到胺(85%活性物)(200份))。在氮气下,在170℃下搅拌反应5小时。IR与酰亚胺组成一致,最终产物的酸值为4.12mg KOH/g。

[0396] 实施例5:将1,2-萘二甲酸酐(1.98份)加入到搅拌的聚醚胺(先由C12-15醇与环氧丙烷(MW 1800)反应,随后碱催化加成所得到的聚醚醇至丙烯腈并随后氢化,得到胺(85%活性物)(23.0份))。在氮气下,在100℃下搅拌反应1小时,然后在175℃下搅拌2小时。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为2.10mg KOH/g。

[0397] 分散体测试1

[0398] 通过将实施例1-5和CE1和CE2(0.5份)溶解于乙醇/乙酸乙酯(6.0份,5:1w/w)之中制备分散体。然后加入硝酸纤维素树脂(1.0份,NC-DLX3/5(来自Nobel NC),在乙醇/乙酸乙酯5:1中20%固体),接着加入3mm玻璃珠(25份)和黑色颜料(Printex®35来自Degussa,2.5份)。将内容物在水平摇动器上研磨16小时。将分散物涂覆在黑色和白色卡片上,等溶剂蒸发后,使用Novogloss仪(来自Rhpoint仪器)测量光泽。典型地,具有较高的60℃光泽评级的实施例得到较好的结果。每个分散体获得的结果是:

[0399]

实施例	60℃光泽
CE1	16

[0400]

CE2	8
1	106
2	70
3	53
4	99
5	87

[0401] 中间体A:将2-(2-氨基乙氧基)乙醇(15.92份)加入1,8-萘二甲酸酐(30.00份)并

在氮气下在160℃搅拌9小时。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为4.83mg KOH/g。

[0402] 中间体B:将2-(2-氨基乙氧基)乙醇(30.27份)加入3-硝基-1,8-萘二甲酸酐(70.00份)并在氮气下在180℃搅拌6小时。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为2.07mg KOH/g。

[0403] 中间体C:将氧化乙烯(122.72份)加入中间体A(99.35份)和氢氧化钾(1.0份)并在氮气下在155℃搅拌4小时。所得到的产物是棕色液体,通过GPC(THF洗脱液,PEG-标准物)测定分子量为 $M_n=414$ 且 $M_w=519$ 。

[0404] 中间体D:将乙烯二胺(20份)溶解在水(80份)中,并用20分钟加入1,8-萘二甲酸酐(10份)的水悬浮液(60份)。用45分钟将混合物加热至70℃,然后过滤以除去杂质。将所得溶液冷却至5℃,产物沉淀为黄色固体,IR与形成酰亚胺一致。

[0405] 中间体E:在0℃下,将1,8-萘二甲酸酐(10份)加入到硫酸(30份30%作为游离 SO_3 和30份20%作为游离 SO_3),用时25分钟。将混合物加热至95℃1小时,然后倾入冰水(70份)。将所得的沉淀物过滤并用冰醋酸(40份)、己烷(40份)和盐酸(40份)洗涤,然后干燥。所得产物含有10.3%的硫,NMR与磺化一致。

[0406] 中间体F:使用美国专利6403797的制备2中所述的同样工序和用量,除了用3-硝基萘二甲酸酐(30.6份)替代萘二甲酸酐。得到米色固体(35.4份),NMR与所需的产物一致,最终产物的酸值为18.9mg KOH/g。

[0407] 实施例6:将3-硝基-1,8-萘二甲酸酐(21.56份)加入到搅拌的聚醚胺(先由C12-15醇与氧化乙烯(MW 1800)反应,随后碱催化加成所得到的聚醚醇至丙烯腈并随后氢化,得到胺(85%活性物)(200份))。在氮气下,在160℃下搅拌反应4小时。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为4.93mg KOH/g。

[0408] 实施例7:将1,8-萘二甲酸酐(18.22份)加入到搅拌的聚醚胺(46.02份, Surfonamine B200自Huntsman)。在氮气下,在175℃下搅拌4小时。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为4.47mg KOH/g。

[0409] 实施例8:将1,2-萘二甲酸酐(3.98份)加入到搅拌的聚醚胺(46.02份, Surfonamine B200自Huntsman)。在氮气下,在100℃下搅拌反应1小时,然后在175℃下搅拌5小时。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为4.31mg KOH/g。

[0410] 实施例9:将2,3-萘二甲酸酐(7.96份)加入到搅拌的聚醚胺(92.05份, Surfonamine B200自Huntsman)。在氮气下,在100℃下搅拌反应1小时,然后在175℃下搅拌5小时。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为1.39mg KOH/g。

[0411] 实施例10:将环氧丙烷(214.54份)加入中间体C(98.15份)和氢氧化钾(0.7份)并在氮气下在155℃搅拌24小时。所得到的产物是棕色液体,通过凝胶渗透色谱(GPC)(四氢呋喃(THF)洗脱液,聚乙烯二醇(PEG)标准物)测定分子量为 $M_n=1390$ 且 $M_w=1956$ 。

[0412] 实施例11:将3-硝基-1,8-萘二甲酸酐(38.69份)加入到搅拌的聚醚胺(161.32份, Surfonamine B100自Huntsman)。在氮气下,在100℃下搅拌反应1小时,然后在175℃下搅拌2小时。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为1.0mg KOH/g。

[0413] 实施例12:将3-硝基-1,8-萘二甲酸酐(26.74份)加入到搅拌的聚醚胺(73.26份, Surfonamine B60自Huntsman)。在氮气下,在100℃下搅拌反应1小时,然后在175℃下搅拌4小时。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为2.46mg KOH/g。

[0414] 实施例13:将三乙胺(1.09份)加入到搅拌的中间体E(2.93份)溶解于丙酮(50份)的溶液中。在氮气下,在室温下搅拌反应30分钟,然后加入聚醚胺(先由C12-15醇与环氧丙烷(MW 1800)反应,随后碱催化加成所得到的聚醚醇至丙烯腈并随后氢化,得到胺(85%活性物)(25.97份))。在70℃下搅拌反应1小时,通过蒸馏除去丙酮。然后将混合物加热至100℃1小时,175℃5小时。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为23.9mg KOH/g。

[0415] 实施例14:将中间体A(10.00份)、 ϵ -己内酯(31.30g)和 δ -戊内酯(35.70g)在氮气氛下在90℃下搅拌,加入锆(IV)酸四丁酯(0.23g),并将所述混合物加热至180℃6小时。所得产物是一种深棕色液体,通过GPC(THF洗脱液,聚苯乙烯标准物)测定分子量为 $M_n=1300$ 且 $M_w=1800$ 。

[0416] 实施例15:将中间体B(3.28份)、 ϵ -己内酯(9.61份)和 δ -戊内酯(10.96份)在氮气氛下在90℃下搅拌,加入锆(IV)酸四丁酯(0.07份),并将所述混合物加热至180℃6小时。所得产物是一种深棕色液体,通过GPC(THF洗脱液,聚苯乙烯标准物)测定分子量为 $M_n=1320$ 且 $M_w=1800$ 。

[0417] 实施例16:将中间体A(5.6份)、 ϵ -己内酯(84.11份)在氮气氛下在90℃下搅拌,加入锆(IV)酸四丁酯(0.24份),并将所述混合物加热至180℃6小时。所得产物是一种深棕色液体,通过GPC(THF洗脱液,聚苯乙烯标准物)测定分子量为 $M_n=1800$ 且 $M_w=2200$ 。

[0418] 实施例17:将中间体B(2.0份)、 ϵ -己内酯(11.72份)在氮气氛下在90℃下搅拌,加入锆(IV)酸四丁酯(0.04份),并将所述混合物加热至180℃6小时。所得产物是一种深棕色液体,通过GPC(THF洗脱液,聚苯乙烯标准物)测定分子量为 $M_n=1300$ 且 $M_w=1700$ 。

[0419] 实施例18:将中间体C(10.86份)和 ϵ -己内酯(20份)在氮气氛下在90℃下搅拌。加入正磷酸(0.1g),并将所述混合物加热至120℃6小时。所得产物是蜡状固体,通过GPC(THF洗脱液,聚己内酯标准物)测定分子量为 $M_n=1183$ 且 $M_w=1586$ 。

[0420] 实施例19:将中间体A(5.02份)、蓖麻油酸(10.49份)、 ϵ -己内酯(9.25份)和 δ -戊内酯(5.98份)在氮气氛下在120℃下搅拌,加入锆(IV)酸四丁酯(0.08份),并将所述混合物加热至180℃48小时。所得产物是一种蜡状固体,通过GPC(THF洗脱液,聚苯乙烯标准物)测定分子量为 $M_n=1268$ 且 $M_w=1826$ 。

[0421] 实施例20:将中间体A(4.74份)、12-羟基苯甲酸(25.03份)在氮气氛下在120℃下搅拌,加入锆(IV)酸四丁酯(0.09份),并将所述混合物加热至180℃48小时。所得产物是一种蜡状固体,通过GPC(THF洗脱液,聚苯乙烯标准物)测定分子量为 $M_n=1791$ 且 $M_w=2149$ 。

[0422] 实施例21:将中间体A(5.16份)、12-羟基苯甲酸(16.32份)和 ϵ -己内酯(6.19份)在氮气氛下在120℃下搅拌,加入锆(IV)酸四丁酯(0.08份),并将所述混合物加热至180℃26小时。所得产物是一种蜡状固体,通过GPC(THF洗脱液,聚苯乙烯标准物)测定分子量为 $M_n=1429$ 且 $M_w=1766$ 。

[0423] 实施例22:将1,8-萘二甲酸酐(18.57份)加入到搅拌的聚(异丁烯)胺(152.99份, $M_n=1100$,65%,在矿物油中)。在氮气下,在100℃下搅拌反应2小时,然后加热至170℃6小时。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为0.5mg KOH/g。

[0424] 实施例23:将3-硝基-1,8-萘二甲酸酐(25.99份)加入到搅拌的聚(异丁烯)胺(174.45份, $M_n=1100$,65%,在矿物油中)。在氮气下,在100℃下搅拌反应2小时,然后加热至170℃13小时。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为0.9mg KOH/g。

[0425] 实施例24:将中间体D(5.0份)加入到搅拌的聚(异丁烯)琥珀酸酐(16.61份, Mn750)。在氮气下,在120℃下搅拌反应1小时,然后加热至180℃33小时。IR与形成酰亚胺一致,最终产物的酸值为6.0mg KOH/g。

[0426] 实施例25:将中间体F(4.0份)加入到搅拌的己内酯(19.77份)。在氮气下,在120℃下搅拌反应,然后加入铅酸四丁酯(80%,在1-丁醇中)(0.2份)。加热至180℃8小时。最终产物的酸值为32.4mg KOH/g。

[0427] 实施例26:在氮气下,在190℃下用1小时将3-硝基萘二甲酸酐(10.0份)分批加入到搅拌的12-氨基十二烷酸(35.4份)。IR与形成酰亚胺一致。将己内酯(32.86份)经由加料漏斗缓慢加入到所述混合物中,最后加入甲磺酸(0.2份),然后将混合物加热至180℃16小时。最终产物的酸值为31.9mg KOH/g。

[0428] 分散体测试2

[0429] 将实施例4,6和7及CE1(0.5份)和聚酰胺树脂(0.5份,Unirez™138来自Arizona Chemicals)溶解于异丙醇/乙酸丁酯(7.0份,7:3w/w)。加入3mm玻璃珠(25份)和黑色颜料(Printex®35来自Degussa,2.0份),并将内容物在水平摇动器上研磨16小时。随后将所得研磨料(0.5份)加至酰胺树脂(0.5份,Unirez 138™138来自Arizona Chemicals),用2-K bar向下拉伸至黑色和白色卡片上。等溶剂蒸发后,使用Novogloss仪(来自Rhpoint仪器)测量光泽。获得的结果是:

[0430]

实施例	光泽60℃
CE1	19
4	78
6	83
7	74

[0431] 分散体测试3

[0432] 将实施例7-12和CE1(0.6份)及聚氨酯树脂(1.0份,Neorez™ U-471,来自DSM Neoresins,51%活性在乙醇:乙酸乙酯2/1w/w中)溶解于异丙醇/乙酸丁酯(7.4份,7:3w/w)。加入3mm玻璃珠(17份)和黑色颜料(Printex 35来自Degussa,1.0份),并将内容物在水平摇动器上研磨16小时。随后将所得研磨料(0.5份)加至聚氨酯树脂(1.0份,Neorez™ U-471,来自DSM Neoresins,34%活性在乙醇:乙酸乙酯2/1w/w中),用数字3-K bar向下拉伸至黑色和白色卡片上。等溶剂蒸发后,使用Novogloss仪(来自Rhpoint仪器)测量光泽。获得的结果如下:

[0433]

实施例	光泽60℃
CE1	32
7	57
8	56
9	56
10	78
11	68

12	72
13	77

[0434] 分散体测试4

[0435] 通过将实施例13-16(0.6份)溶解于乙酸甲氧基丙酯(1.6份)和乙酸丁酯(4.8份)的混合物中。随后加入丙烯酸树脂(2.0份, **Doresco®TA96-6**来自Lubrizol),接着加入3mm玻璃珠(17份)和黑色颜料(1.0份FW200,来自Degussa),并将内容物在水平摇动器上研磨16小时。所有所得分散体都是液体。将所述分散体(0.5份)放下到丙烯酸树脂(1.5份, **Doresco TA96-9**来自Lubrizol),用数字3-K bar向下拉伸至黑色和白色卡片上。视觉评估涂层以确定刺激起晶的程度。

[0436]

用以下实施例涂覆	光泽60°	刺激起晶
14	90	否
15	91	否
16	90	否
17	89	否

[0437] 分散体测试5

[0438] 通过将实施例19、20、21、22和CE1(基于1.0份,100%活性物)溶解于溶剂(7.0份)中制备分散体,随后加入3mm玻璃珠(17份)和红色颜料(2.0份 **Cromophthal®red A2B**,来自Ciba),并将内容物在水平摇动器上研磨16小时。通过测定玻璃珠在整个研磨料中移动的自由度评估粘度。在除CE1之外的所有情况下,颜料润湿并形成均匀的分散体。分散体测试5的结果是:

[0439]

实施例	溶剂	粘度
CE1	甲苯	胶
CE1	乙酸丁酯	胶
CE1	2乙醇:1乙酸乙酯	胶

[0440]

18	2乙醇:1乙酸乙酯	流体
19	乙酸丁酯	流体
20	甲苯	流体
21	甲苯	流体
22	甲苯	流体
23	甲苯	流体
24	甲苯	流体
25	甲苯	流体
26	甲苯	流体

[0441] 总之,上面给出的结果表明:本发明的聚合物提供了下组中的至少一个:改善色彩强度、增加颗粒状固体负载、形成改善的分散、具有改善的亮度、制备在有机介质中具有降低粘度的组合物。

[0442] 术语“烃基”或“亚烃基”是指具有直接连接到分子的其余部分的碳原子并具有本发明的上下文中的烃或占主导地位的烃特性的基团。这样的基团包括如下：(1)纯烃基；即，脂族基团（例如烷基或链烯基）、脂环族基团（例如环烷基或环烯基）、芳族取代的、脂族取代的和脂环族取代的芳族、芳族取代的脂族和脂环族基团等等，以及环状基团，其中所述环通过分子的另一部分得以完整（即，任意两个指出的取代基都可以一起形成脂环基团）。这样的基团对于本领域技术人员是已知的。实例包括甲基、乙基、辛基、癸基、十八烷基、环己基、苯基等。(2)取代的烃基；即，含有非烃取代基的基团，所述非烃取代基不改变所述基团的占主导地位的烃特性。本领域的技术人员知道合适的取代基。实例包括羟基、硝基、氰基、烷氧基、酰基等。(3)杂基团；即，在链或环中包含非碳的原子（否则由碳原子组成），但烃在其特征中占主导地位的基团。合适的杂原子对于本领域技术人员是显而易见的，包括例如氮、氧和硫。

[0443] 如下文中描述的那样，使用已知方法测定本发明的聚合物的数均分子量，例如对除那些含有氧亚乙基的所有聚合物链使用聚苯乙烯标准物的GPC分析。含有氧亚乙基的聚合物链的数均分子量是通过GPC（THF洗脱液，PEG-标准物）来确定。

[0444] 在本文中上面提到的每份文献作为参考并入。除了在实施例部分中，或另有明确说明的地方，在本说明书中具体指明材料的量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数值量都可以理解为被“约”这个词修改。除非另外指出，本文所提及每种化学物质或组合物都应该被解释为商业级材料，其可能含有通常地已知会存在于商业级材料中的异构体、副产物、衍生物和其他这样的材料。然而，除非另有说明，每种化学组分的量表述为不包括可以通常地存在于所述商业材料中的任何溶剂或稀释油。应该理解的是：可以独立地组合本文阐述的量的上限和下限、范围和比例限制。类似地，本发明的每种要素的范围和量可以连同任意其他元素的范围或量一起使用。

[0445] 如本文所用的那样，术语“亚烃基”使用了这个词的普通意义，其意指包括通过从烃去除两个氢原子而形成的任意二价基团。

[0446] 如本文所用的那样，术语“亚烷基/亚链烯基”使用了这个词的普通意义，其意指包括亚烷基和/或亚链烯基。

[0447] 尽管本发明已经就其优选实施方案进行了说明，但应当理解的是：其各种修改对阅读了本说明书的本领域技术人员是显而易见的。因此，应当理解：本文公开的发明意图涵盖这样落入所附权利要求的范围之内的修改。