



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105849211 B

(45) 授权公告日 2022.01.21

(21) 申请号 201480071399.0

(72) 发明人 A·J·舒特尔 D·德福特

(22) 申请日 2014.10.29

R·詹宁斯 S·N·理查兹

(65) 同一申请的已公布的文献号

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

申请公布号 CN 105849211 A

11247

(43) 申请公布日 2016.08.10

代理人 唐秀玲 徐国栋

(30) 优先权数据

(51) Int.CI.

61/899,455 2013.11.04 US

C09D 11/326 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.28

(56) 对比文件

US 6582510 B1,2003.06.24

(86) PCT国际申请的申请数据

US 5336314 A,1994.08.09

PCT/US2014/062875 2014.10.29

CN 101228201 A,2008.07.23

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 101627067 A,2010.01.13

W02015/066163 EN 2015.05.07

CN 102414300 A,2012.04.11

审查员 温海旭

(73) 专利权人 路博润先进材料公司

权利要求书3页 说明书26页

地址 美国俄亥俄州

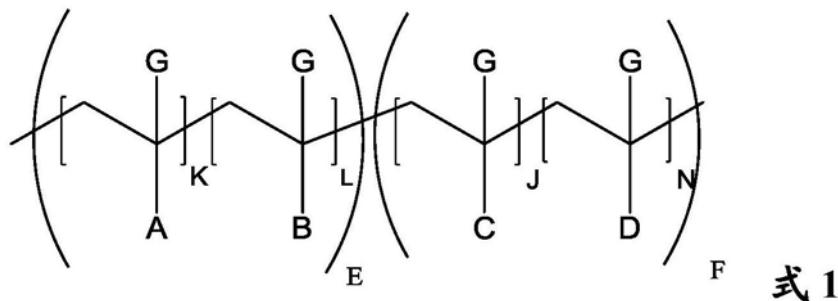
(54) 发明名称

具有稠合芳族酰亚胺结合团的丙烯酸分散剂

(57) 摘要

公开了聚合物分散剂,其包含丙烯酸骨架、至少一个悬垂连接的酰亚胺基团,其中酰亚胺的羰基与稠合芳环化学键合。芳环可被各种吸电子或释电子基团取代。理想地,分散剂还包含聚醚、聚酯、聚丙烯酸酯和或聚烯烃的溶剂增溶链。

1. 聚合物分散剂, 其包含衍生自 α - β 不饱和烯属单体聚合的烯属骨架, 其中 (i) 至少80重量%的骨架重复单元衍生自由(甲基)丙烯酸、 $\text{CH}=\text{C}(\text{G})-\text{C}(=\text{O})-\text{Z}-\text{CH}=\text{C}(\text{G})$ 或者 $\text{CH}=\text{C}(\text{G})$ 代表的具有 α - β 烯烃部分的单体聚合, 其中G为H或 CH_3 , Z为氮或氧连接原子; ii) 用于形成骨架的单体中的至少一种在聚合以前或以后用至少一个酰亚胺基团官能化, 其中酰亚胺的羰基直接与稠合芳环的碳原子化学键合; iii) 其中所述分散剂具有1000至100,000克/摩尔的数均分子量; 和 iv) 其中所述分散剂具有至少一个聚合物骨架嵌段, 其特征为: 其是所述酰亚胺基团与其化学连接的结合嵌段, 且所述聚合物骨架还具有与其连接的300-5000克/摩尔分子量的至少一个聚合物链段, 其特征为: 其是溶剂增溶聚合物链段, 其中分散剂具有根据下式1的结构:



其中各个G独立地为 CH_3 或者H基团或其混合物,

A为包含稠合芳族酰亚胺基团的结构部分,

B为衍生自烯属不饱和单体聚合的离开 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{G})-$ 的侧结构部分, 在所述烯属不饱和单体中, 丙烯酸和/或苯乙烯类单体为至少80摩尔百分数,

C为类似于B的衍生自烯属不饱和单体聚合的结构部分, 在所述烯属不饱和单体中, 丙烯酸和/或苯乙烯类单体为至少80摩尔百分数, 丙烯酸类单体定义为丙烯酸和丙烯酸酯, 其中酯的烷氧基具有1-25个碳原子且任选包含环氧化物基团和/或羟基;

D为包含聚醚、聚酯、聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚烯烃及其混合物的结构部分, 其具有300至5000克/摩尔的数均分子量并借助连接基团与聚合物骨架连接, 或者衍生自大分子单体聚合, 大分子单体包含烯属不饱和基团和具有所述300-5000克/摩尔分子量的侧聚醚、聚酯、聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚烯烃及其混合物,

K、L、J和N独立地为1-500的整数值; E为1且F为1; 与E有关的聚合物链段为结合链段, 且与F有关的聚合物链段为分散剂的溶剂增溶部分。

2. 根据权利要求1的聚合物分散剂, 其中K为1-50, L和J各自为1-499, 且N为1至50; 和/或对于B, 丙烯酸和/或苯乙烯类单体为85摩尔百分数; 和/或对于C, 丙烯酸和/或苯乙烯类单体为85摩尔百分数。

3. 根据权利要求2的聚合物分散剂, 其中对于B, 丙烯酸和/或苯乙烯类单体为90摩尔百分数; 和/或对于C, 丙烯酸和/或苯乙烯类单体为90摩尔百分数。

4. 根据权利要求3的聚合物分散剂, 其中对于B, 丙烯酸和/或苯乙烯类单体为95摩尔百分数; 和/或对于C, 丙烯酸和/或苯乙烯类单体为95摩尔百分数。

5. 根据权利要求1的聚合物分散剂, 其中K为2-50; 和/或L为1-100; 和/或J为1-200; 和/或N为1至25。

6. 根据权利要求1的聚合物分散剂,其中K为3-50;和/或J为1-100。
7. 根据权利要求1的聚合物分散剂,其中K为4-50。
8. 根据权利要求1的聚合物分散剂,其中K为1-25。
9. 根据权利要求1的聚合物分散剂,其中K为2-25。
10. 根据权利要求1的聚合物分散剂,其中K为3-25。
11. 根据权利要求1的聚合物分散剂,其中K为4-25。
12. 根据权利要求1的聚合物分散剂,其中D为包含聚酯、聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚烯烃及其混合物的结构部分,其具有300至5000克/摩尔的数均分子量并借助连接基团与聚合物骨架连接,或者衍生自大分子单体聚合,大分子单体包含烯属不饱和基团和具有所述300-5000克/摩尔分子量的侧聚酯、聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚烯烃及其混合物。
13. 根据权利要求1-12中任一项的聚合物分散剂,其中所述分散剂具有所述至少一个结合骨架部分,且与骨架部分化学键合的是特征是溶剂增溶聚合物链段的所述至少一个聚合物链段,另外,其中所述溶剂增溶聚合物链段的总重量为所述分散剂的重量的40至90重量%,且具有至少一个官能酰亚胺基团的结合骨架部分为所述分散剂的10至60重量%。
14. 根据权利要求1-12中任一项的聚合物分散剂,其中N为5至25。
15. 根据权利要求13的聚合物分散剂,其中N为5至25。
16. 根据权利要求1-12和15中任一项的聚合物分散剂,其中所述聚合物分散剂描述为嵌段共聚物,其中E为1且为结合嵌段数,且F为1且为溶剂增溶嵌段数。
17. 根据权利要求14的聚合物分散剂,其中所述聚合物分散剂描述为嵌段共聚物,其中E为1且为结合嵌段数,且F为1且为溶剂增溶嵌段数。
18. 根据权利要求1-12和15中任一项的聚合物分散剂,其中所述聚合物分散剂描述为梳型共聚物,其中E为1-50且为结合嵌段数,且F为1或50且为溶剂增溶嵌段数。
19. 根据权利要求1-4、6-11和18中任一项的聚合物分散剂,其中D包含300-5000克/摩尔数均分子量聚氧化烯且N为1-50。
20. 根据权利要求19的聚合物分散剂,其中D包含500-3000克/摩尔数均分子量聚氧化烯,N为3-50,所述聚氧化烯包含所述分散剂的50-70重量%。
21. 根据权利要求1-4、6-11和18中任一项的聚合物分散剂,其中D包含300-5000克/摩尔数均分子量聚酯溶剂增溶链且N为1-50。
22. 根据权利要求21的聚合物分散剂,其中D包含衍生自具有2-18个碳原子的羟基羧酸或来自所述羟基羧酸的内酯均聚或共聚的500-3000克/摩尔数均分子量聚酯,N为3-50,且所述分散剂的50-70重量%为所述聚酯。
23. 根据权利要求1-4、6-11和18中任一项的聚合物分散剂,其中D包含300-5000克/摩尔数均分子量聚烯烃或聚丙烯酸酯且其中N为1-50。
24. 根据权利要求23的聚合物分散剂,其中D包含500-3000克/摩尔数均分子量聚烯烃或聚丙烯酸酯且N为3-50。
25. 根据权利要求1-12、15、17、20、22和24中任一项的聚合物分散剂,其具有2000至60,000克/摩尔的数均分子量。
26. 根据权利要求1-12、15、17、20、22和24中任一项的聚合物分散剂,其中具有与稠合芳环的碳原子直接键合的羧基的酰亚胺的稠合芳环包含2-4个稠合芳环。

27. 根据权利要求26的聚合物分散剂,其中稠合芳环包含萘类稠合芳环。
28. 一种组合物,其包含颗粒固体、水、极性或非极性有机介质和具有至少一个酰亚胺侧基的聚合物分散剂,其中酰亚胺的羰基与稠合芳环的碳原子直接键合,其中聚合物分散剂由前述权利要求1-27中任一项的聚合物表示。
29. 根据权利要求28的组合物,其中组合物为研磨料。
30. 根据权利要求28的组合物,其中组合物为油漆。
31. 根据权利要求28的组合物,其中组合物为油墨。
32. 根据权利要求28-31中任一项的组合物,其中颗粒固体为颜料或填料。
33. 根据权利要求28-31中任一项的组合物,其进一步包含基料。
34. 根据权利要求32的组合物,其进一步包含基料。
35. 根据权利要求28-31和34中任一项的组合物,其中聚合物分散剂以组合物的0.5重量%至30重量%的量存在。
36. 根据权利要求32的组合物,其中聚合物分散剂以组合物的0.5重量%至30重量%的量存在。
37. 根据权利要求33的组合物,其中聚合物分散剂以组合物的0.5重量%至30重量%的量存在。
38. 根据权利要求35的组合物,其中聚合物分散剂以组合物的1重量%至25重量%的量存在。
39. 根据权利要求36或37的组合物,其中聚合物分散剂以组合物的1重量%至25重量%的量存在。

具有稠合芳族酰亚胺结合团的丙烯酸分散剂

发明领域

[0001] 本发明涉及具有至少一个酰亚胺结合团的丙烯酸聚合物分散剂,其中酰亚胺的羰基与稠合芳环如萘化学键合。

[0002] 发明背景

[0003] 所述技术涉及聚合丙烯酸分散剂。

[0004] 因此,所述技术解决用侧芳族酰亚胺结合链段改进分散剂性能的问题。

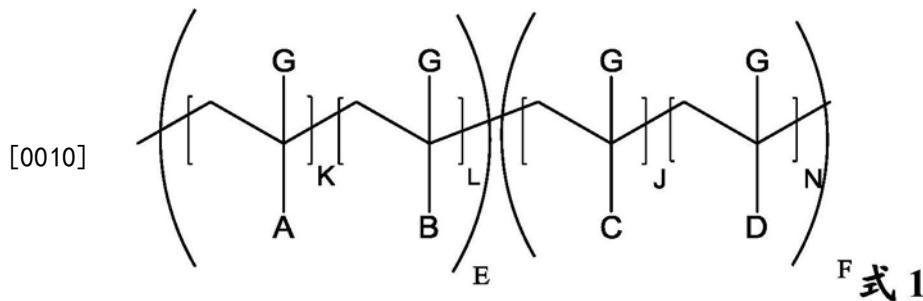
[0005] 发明概述

[0006] 所述技术提供类似于丙烯酸类聚合物的聚合物分散剂,因为聚合物的骨架衍生自丙烯酸类单体聚合,所述丙烯酸类单体包含选自如下的单体:丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯酸酰胺、苯乙烯、带有包含氧或氮的其它官能团的丙烯酸酯、带有包含氧或氮的其它官能团的苯乙烯、具有化学连接的酰亚胺基团的丙烯酸或苯乙烯基单体,其中酰亚胺的羰基与稠合芳环的碳原子直接化学键合,以及任选用聚醚、聚酯、聚烯烃和/或聚丙烯酸酯的溶剂增溶链官能化的丙烯酸或苯乙烯基大分子单体。

[0007] 聚合物分散剂特征是具有:a)有利地与颗粒物如颜料或填料相互作用的芳族酰亚胺结合团,和b)有利地与颗粒分散于其中的介质相互作用的溶剂增溶基团。分散剂使颗粒作为分散相胶态稳定在介质中。介质可以为水、极性有机介质或非极性有机介质。介质指定作为一些溶剂增溶链(例如聚醚)用于分散剂中的溶剂增溶链有利地与非常极性的介质如水相互作用,其它溶剂增溶链(聚丙烯酸酯和聚烯烃)有利地与非极性介质相互作用。介质还可以为聚合物或热塑性的。优选的最终组合物为油墨、研磨料、涂料、有色和/或填充塑料。

[0008] 分散剂可以为具有至少2个嵌段的嵌段共聚物。分散剂可具有其中溶剂增溶链为末端的嵌段结构并且可具有其中一些溶剂增溶链为2个结合聚合物骨架链段之间的基本线性链的嵌段结构。分散剂的优选方案使用衍生自具有连接的溶剂增溶链的烯属不饱和大分子单体的溶剂增溶链。当所述大分子单体与各种丙烯酸和苯乙烯类单体共聚时,溶剂增溶链在一个点处与分散剂骨架连接,但溶剂增溶链的另一端具有延伸至连续介质中的自由度。具有侧向连接的侧增溶链的分散剂通常称为梳型聚合物。

[0009] 根据本发明,提供一种组合物,所述组合物包含颗粒固体、有机或含水介质和式(1)化合物,其中G为CH₃或H基团或者其混合物,且A、B、C和D稍后定义。A为包含稠合芳族酰亚胺基团的结构部分。B和C为丙烯酸酯或苯乙烯类单体的酯部分;D为通过各种连接基团与式1的骨架连接的聚醚、聚酯、聚丙烯酸酯和/或聚烯烃链。式1的E部分称为分散剂的结合链段,且式1的F部分称为增溶部分。



[0011] 在另一实施方案中,这些分散剂通过烯属不饱和单体和任选大分子单体活性聚合而制备。活性自由基聚合提供在分散剂聚合期间以具体顺序加入具体单体和大分子单体(制备良好控制的嵌段和梳型聚合物分散剂)的机会。

[0012] 发明详述

[0013] 下面通过非限定性阐述描述各个优选特征和实施方案。

[0014] 除非另外说明,本文所述各个化学组分的量表示为排除了通常可存在于商业材料中的任何溶剂或稀释油,即基于活性化学品。然而,除非另有说明,本文提及的各个化学品或组合物应当理解为可含有异构体、副产物、衍生物和通常应当理解存在于商品级中的其它这类材料的商品级材料。单体或重复单元中(甲基)的使用表示任选的甲基。

[0015] 已知一些上述材料在最终配制剂中可能相互作用,使得最终配制剂的组分可能与起初加入的那些不同。例如金属离子(例如清净剂的)可迁移至其它分子的其它酸性或阴离子位。由此形成的产品,包括经以其意欲用途使用本发明组合物而形成的产品可能不容易描述。然而,所有这类改进和反应产物均包括在本发明的范围内;本发明包括通过将上述组分混合而制备的组合物。

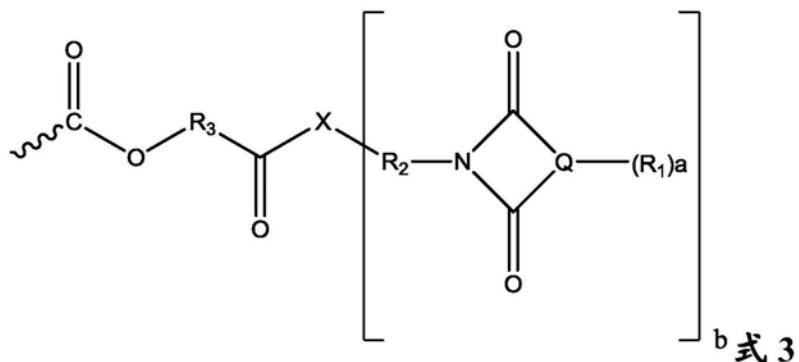
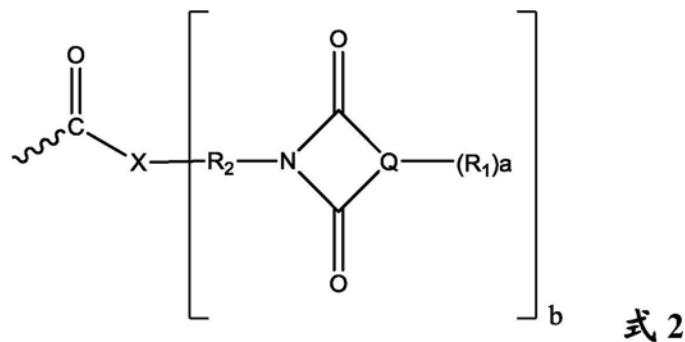
[0016] 本发明的一个目的是提供化合物,所述化合物能够改进色强度或其它着色性能,提高颗粒固体负载和/或形成改进的分散体,具有最终组合物的改进亮度,同时还产生具有降低的粘度、良好分散体稳定性、降低的粒度和降低的粒度分布(通常降至150nm或更小,例如70-135nm的平均值)、降低的浊度、改进的光泽度和提高的黑度(尤其是当组合物为黑色的时)的组合物。本发明组合物在常温储存和高温储存条件下也可以是稳定的,提供降低的最终涂层的变色或泛黄。

[0017] 本公开内容的分散剂使用具有侧(侧向连接)酰亚胺的丙烯酸和/或苯乙烯基单体,其中酰亚胺的羰基作为将颗粒材料如颜料和填料结合在连续介质如极性或非极性溶剂中的结合团与稠合芳环(例如萘环)化学键合。来自骨架的所得侧基显示于式2-9中。这些极性和非极性溶剂可以为塑料或弹性体材料。分散剂通常具有通常结合在颗粒上的结合部分,和通常有利地与介质相互作用并在充当分散剂时提供一些形式的胶体稳定以防颗粒聚集和/或凝聚的增溶部分。

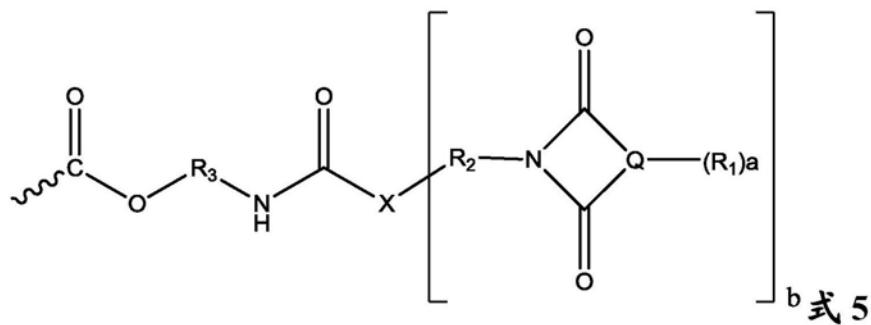
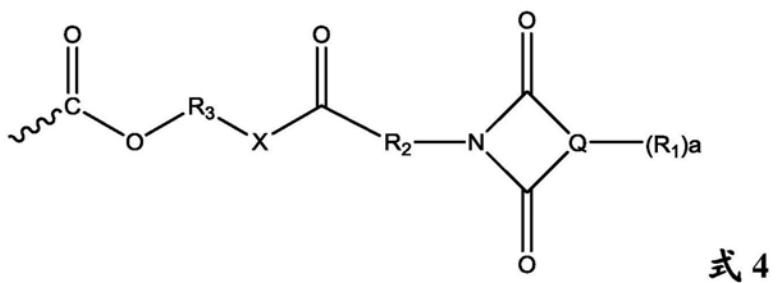
[0018] 具有与稠合芳环化学键合的羰基的本发明酰亚胺可充当颜料结合官能。式2-9提供可键合到丙烯酸聚合物中的宽范围的稠合芳族酰亚胺结构部分。优选的稠合芳环包括萘、蒽、菲,且稠环的优选数目通常为每酰亚胺基团2-6,优选2或3。理想的是每聚合物分散剂具有1-50个与稠合芳环连接的酰亚胺基团,更理想地,约2至约25。理想的是酰亚胺和稠合芳环的重量百分数为分散剂重量的约1至约35重量%,更理想地约1至约15或25重量%。对于该重量%计算,酰亚胺包括酰亚胺环、稠合芳环及其R₁取代基;但既不包括R₂,也不包括

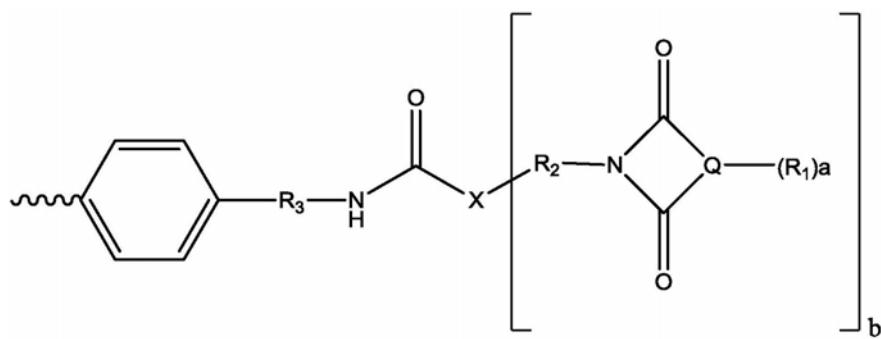
R_2 与分散剂聚合物骨架之间的任何基团。

[0019] A为包含稠合芳族酰亚胺和连接基团的结构部分,其包含1或2至30个碳原子的亚烃基且任选包含醚、酯和酰胺类键中的至多3、4或5个氧原子和至多3、4或5个氮原子,其由但不限于以下式2-10表示,其中式1的部分具有下标,其中 $\sim\sim\sim$ 表示式1碳骨架以及与式1碳骨架键合的碳-碳键。 $\sim\sim\sim$ 不认为是式2-9、11-18和20-27的一部分,而是表示其中某些式与式1骨架连接。

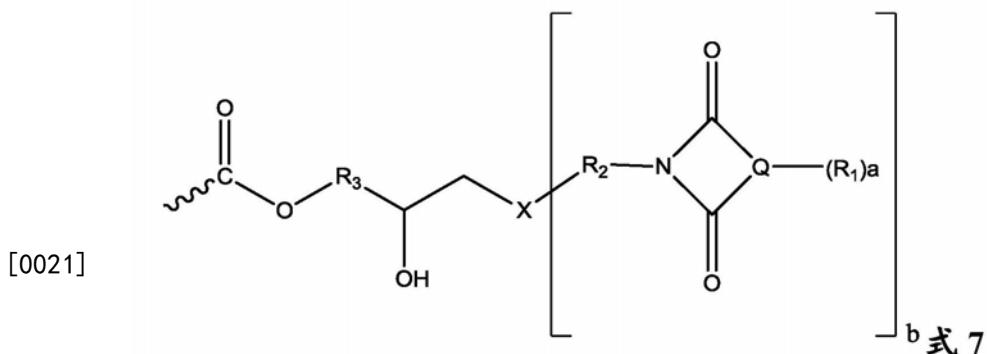


[0020]

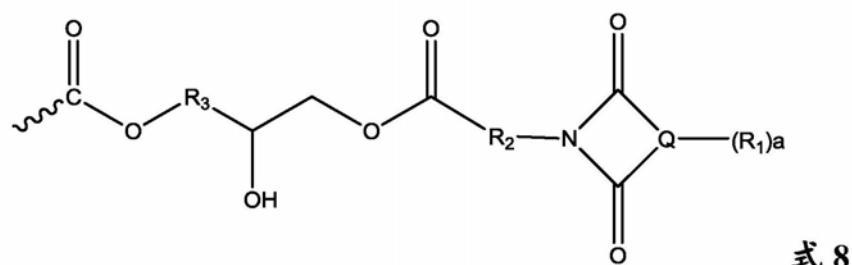




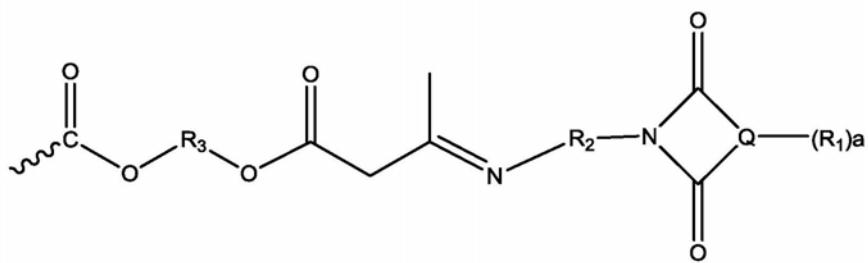
式 6



式 7



式 8



式 9

[0022] R_1 可以为 Q 环上可用于与取代基键合的任何位置上的取代基,且 R_1 可独立地由 H, 或者吸电子基团(例如 $-NO_2$ 、 $-SO_2NR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-SO_3M$ 、卤素如 $-Cl$ 或 $-Br$ 、 $-NH_2$, 或者 $-OR'$), 或者释电子基团(例如烷基如 $-CH_3$)中的一个或多个表示,(通常当 R_1 可以为不同于 H 时,由 a 限定的非-H 基团数可以为 0-2、0-1、0 或 1)。例如, R_1 可以为 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-Cl$, 或者 $-Br$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_3M$, 或者 $-CN$ (通常当 a 可以为非零时, R_1 可以为 $-C1$ 、 $-Br$ 、 $-SO_3M$ 或 $-NO_2$) ;理想地,芳族酰亚胺的芳环(Q)部分上的取代基 R_1 不形成第二杂环,特别是既不形成第二酰亚胺环,也不形成二羧酸的酐环;

[0023] M可以为H、金属阳离子、-NR'或其混合物；

[0024] R'可以为-H,通常含有1-20,或者1-10个碳原子的任选取代烷基,且取代基可以为羟基或卤素(通常Cl或Br)或其混合物；

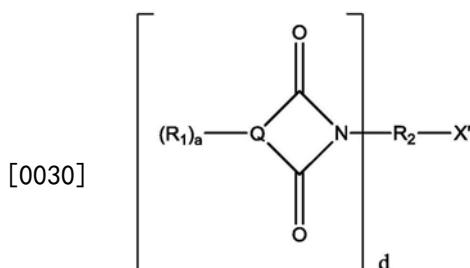
[0025] R₂可以为C₁-C₂₀,或者C₁-C₁₂,或者C₁-C₆亚烃基,或者C₁-C₂₀,或者C₁-C₁₂,或者C₁-C₆亚烃羰基(hydrocarbonylene)(当R₂包含多于2个碳原子时,亚烃基或者亚烃羰基可以为线性或支化的)或其混合物；亚烃羰基定义为包含至少一个羰基的亚烃基。R₂可包含氧和/或氮原子,其中R₂的每个氧或氮,存在至少2个碳原子,这些包括R₂中的醚、酯和酰胺类键。

[0026] R₃独立地为可以为线性或支化的且具有1-25的碳数的亚烷基,

[0027] X可以为O、S、C(=O)、NR'或N,优选O、NR'、N,

[0028] b可以为1或2,当b=1时,X可以为O、S、C(=O)或-NR',当b=2时,X可以为N。

[0029] 式(10)所示酰亚胺可通过芳族酐与氨基醇、二胺或多胺、氨基羧酸或其组合反应而制备。



式(10)

[0031] 其中R₁、Q、a、d和R₂如先前所定义,X'为NH₂、NH、COOH或OH。

[0032] 用于制备其中R₂为C₁-C₂₀亚烃基且X'为OH的式(10)酰亚胺的典型氨基醇的实例可以为乙醇胺、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、1,3-二氨基-2-丙醇或其混合物。

[0033] 用于制备其中R₂为C₁-C₂₀亚烃基且X'为NH₂或NH的式(10)酰亚胺的典型二胺或多胺的实例包括1-甲基-1,3-丙二胺、正亚甲基乙二胺、1,2-二氨基乙烷、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,12-十二烷-二胺、二亚乙基三胺或其混合物。它们可通过酐与二胺如乙二胺反应而制备,如Dalton Transactions, 2003, 4537-4545所述。

[0034] 用于制备其中R₂为C₁-C₂₀亚烃羰基且X'为OH的式(10)酰亚胺的典型氨基羧酸(或氨基酸)的实例可以为氨基-C₂₋₂₀亚烷基(亚烯基)羧酸并且可包含或不包含多于一个羧酸基团并且可包含或不包含多于一个氨基。氨基羧酸可包含或不包含含有杂原子的其它基团如羟基。亚烷基(亚烯基)可以为线性或支化的。氨基羧酸的亚烷基(亚烯基)包含不大于12个碳原子。具体实例包括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-氨基丙酸、甘氨酸和肌氨酸。可使用氨基羧酸的混合物。

[0035] Q内定义的4n+2个π-电子的技术特征作为Hückel法则是技术人员熟知的。通常,n可以为等于2(即π-电子数为10),或者3(即π-电子数为14)。

[0036] 通常,Q基于1,8-萘酐,或者1,2-萘酐或其混合物。在一个实施方案中,Q基于1,8-萘酐,或者1,2-萘酐,或者2,3-萘二甲酸酐。

[0037] Q可基于萘二甲酰亚胺,例如4-硝基-1,8-萘二甲酰亚胺或3-硝基-1,8-萘二甲酰亚胺(当一个R¹=NO₂时)、4-氯-1,8-萘二甲酰亚胺(当一个R¹=Cl时)基团、4-磺基-1,8-萘二甲酰亚胺或3-磺基-1,8-萘二甲酰亚胺(当一个R¹=SO₃H时)或者其混合物。

[0038] 在一个实施方案中,当R₁不同于H时,由“a”限定的非H基团数可以为1或2。当R₁不同于H时,由R₁定义的基团可以为吸电子的(例如-NO₂基团、-SO₃M基团,或者卤素基团,通常-C1,或者-Br),通常吸电子的。当R₁为吸电子的时,R₁可以为相对于酰亚胺基团间位取代或对位取代的,或者其混合物。在一个实施方案中,R₁可以为相对于酰亚胺基团间位取代的。

[0039] 在一个实施方案中,当R₁不同于H时,由a限定的非H基团数可以为0。

[0040] R₁通常可以为氢。

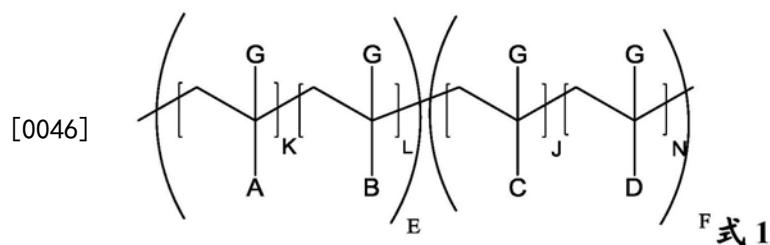
[0041] R'可以为烷基或者具有线性或支化烷基的任选取代烷基。

[0042] 由R'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、二十烷基或其混合物。在一个实施方案中,R'可衍生自链烷醇。

[0043] 在一个实施方案中,式(10)所示酰亚胺可通过如下方法得到/可得到,所述方法包括使(i)氨基酸或(ii)氨基醇,或者(iii)二胺或多胺,与芳族二酸或酐或其它成酸衍生物(例如二酯、二酰胺、二酸二氯化物(diacid dichloride))反应以分别形成酸官能化芳族酰亚胺或者羟基官能化芳族酰亚胺,或者氨基官能化芳族酰亚胺。用于形成酰亚胺的反应可在技术人员已知有利于酰亚胺形成的足够高温度,例如至少100℃,或者120℃或150℃至200℃下进行。

[0044] 丙烯酸分散剂可以为嵌段型或梳型聚合物或者与间歇式溶剂增溶链支链结合的嵌段。丙烯酸分散剂可限于一对嵌段或者它们可以为具有3个或更多个嵌段的交替共聚物。与连续介质相互作用的增溶链可与丙烯酸类骨架侧向连接或者它们可末端连接或作为嵌段连接在共聚物分散剂中。

[0045] 根据本发明,提供包含颗粒固体、有机或含水介质和式(1)化合物的组合物,



[0047] 其中G为CH₃或H基团或者其混合物,

[0048] A为包含稠合芳族酰亚胺基团的结构部分并且从来自CH₂=C(G)-聚合的重复单元上悬垂(pendant),

[0049] B为衍生自烯属不饱和单体聚合的结构部分,在所述烯属不饱和单体中,丙烯酸和/或苯乙烯类单体为至少80,更理想地85、90,或者95摩尔%,

[0050] C为类似于B的衍生自烯属不饱和单体聚合的结构部分,在所述烯属不饱和单体中,丙烯酸和/或苯乙烯类单体为至少80,更理想地85、90,或者95摩尔%,丙烯酸类单体定义为丙烯酸和丙烯酸酯,其中酯的烷氧基具有1-25个碳原子且任选包含环氧化物基团和/或羟基;

[0051] D为衍生自包含聚醚、聚酯、聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚烯烃及其混合物的大分子单体

的结构部分，

[0052] 具有下标E的式1部分为共聚物的包含酰亚胺的结合团，并且通常以10-60重量%存在，尤其优选为丙烯酸分散剂的30-50重量%，

[0053] 具有下标F的式1部分为共聚物的增溶链段，并且通常以40-90重量%存在，尤其优选50-70重量%；

[0054] A和B在具有下标E的式1链段中可以为无规或嵌段共聚的；

[0055] C和D在具有下标F的式1链段中可以为无规或嵌段共聚的；

[0056] 在嵌段或梳型共聚物中，结构部分B不同于C且L可等于J；

[0057] 在梯度共聚物中，结构部分B可以与C相同，但L不等于J；

[0058] 共聚物可以为嵌段的使得酰亚胺官能A分布于聚合物链的末端(E) (例如E-F-E嵌段共聚物)或者分布于聚合物链的中部(例如F-E-F嵌段共聚物)；

[0059] 分散剂中K+L+J+N的总和使得聚合物具有大于1000，优选大于2000，尤其是大于3000克/摩尔的数均分子量。

[0060] K、L、J、N、E和F为非负整数，且适当地将K+L+J+N的和乘以E或F使得数均分子量为小于100000，优选小于60000，尤其是小于40000。有时，K、L、J、N、E和F中的一个或多个为0，但它们从不都为零。理想地，分散剂数均分子量为约1000至约100,000，优选为约2,000至约60,000克/摩尔。

[0061] 实施方案1(嵌段共聚物)

[0062] 嵌段共聚物包含稠合芳族酰亚胺单体作为具有下标E的式1链段部分以及一种或多种丙烯酸单体：

[0063] E=1且F=1



[0065] K不等于0

[0066] L任选等于0

[0067] J不等于0

[0068] N等于0

[0069] 实施方案2(具有提供侧增溶链的大分子单体的嵌段共聚物)

[0070] 嵌段共聚物包含稠合芳族酰亚胺单体和至少一种大分子单体。大分子单体可以为至少一种具有分子量300-10,000的聚合物链的烯属不饱和单体，其包含聚醚、聚酯、聚丙烯酸酯或聚烯烃。

[0071] E=1且F=1



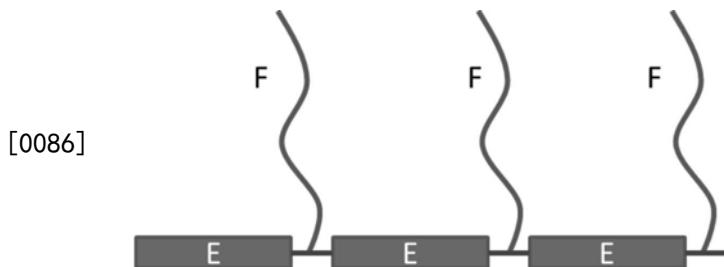
[0073] K不等于0

[0074] L任选等于0

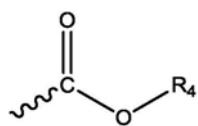
- [0075] J任选等于0
- [0076] N不等于0
- [0077] 实施方案3(无规共聚物)
- [0078] E>1且F>1,E和F在整个聚合物链中无规分布。



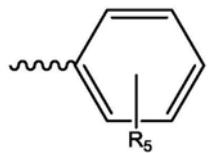
- [0080] K不等于0
- [0081] L任选等于0
- [0082] J不等于0
- [0083] N等于0
- [0084] 实施方案4(具有大分子单体的无规共聚物)
- [0085] 具有大分子单体的无规共聚物包含稠合芳族酰亚胺单体和一种或多种大分子单体。E>1且F>1,E和F在整个聚合物链中无规分布。



- [0087] K不等于0
- [0088] L任选等于0
- [0089] J任选等于0
- [0090] N不等于0
- [0091] 结构中的A结构部分带有如先前所述的稠合芳族酰亚胺结构,聚合物骨架与稠合芳族酰亚胺结构之间具有连接基团。A基团从其中悬垂的聚合物骨架中的重复单元通常为丙烯酸类型或苯乙烯类型的,但可以为取代丙烯酸或取代苯乙烯。聚合物骨架与稠合芳族酰亚胺结构的氮之间的连接基团可具有1-30个碳原子、至多3、4或5个氧原子和至多3、4或5个氮原子。一般而言,聚合物骨架与稠合芳族酰亚胺的氮之间的连接基团可包括式2-9中显示的酯、酰胺、醚和其它键。
- [0092] B和C为衍生自烯属不饱和单体聚合的结构部分,其中B和C包含如式11-13中详述的烷基或芳族基团。C优选衍生自式11,因为这形成空间位阻稳定的链段F,但任选可衍生自式12和/或13。B优选衍生自式12或13,因为这形成结合链段E,但B可任选衍生自式11。

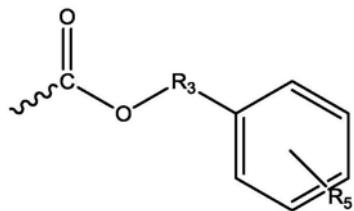


式 11



[0093]

式 12



式 13

[0094] R₄为具有1-25的碳数的线性、环状或支化烷基，

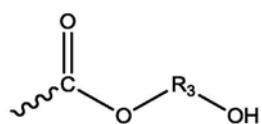
[0095] R₃如先前所定义，

[0096] R₅为H、-CH₃或者具有1-25的碳数的线性或支化烷基(通常线性)，R₅可包含醚基团。

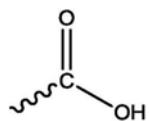
[0097] 聚合形成具有侧B和C基团的分散剂聚合物骨架的单体包括各种(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸以及各种苯乙烯和取代苯乙烯单体。可用作可共聚烯属不饱和单体的典型甲基丙烯酸烷基酯和丙烯酸烷基酯包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸异癸基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯。典型的芳族单体为(甲基)丙烯酸苄基酯、苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-叔丁氧基苯乙烯，

[0098] B或C(优选B)可衍生自各种官能丙烯酸酯或苯乙烯单体聚合，并且形成如式14-18中详述从聚合物骨架的悬垂结构。聚合物骨架以 显示，其表示式1碳骨架，以及对于如

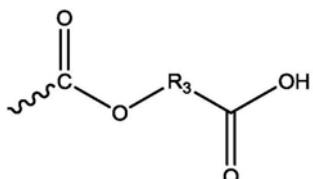
式14-18中所示各侧基B或C，与式1碳骨架键合的碳-碳键。



式 14

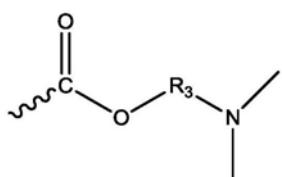


式 15

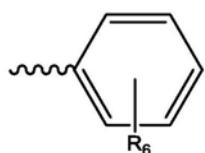


[0099]

式 16



式 17



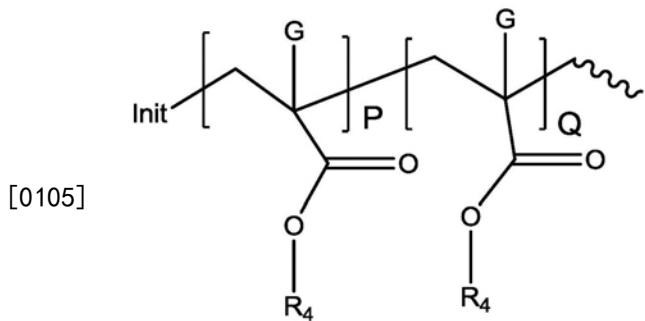
式 18

[0100] R₃如先前所定义。[0101] 上式中的R₆可以为-O-C(=O)-CH₃、COOH、Br、Cl、F、NO₂，

[0102] 形成作为B或C的官能团的烯属不饱和单体的实例包括(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸β-羧基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、3-乙烯基苯甲酸、4-乙烯基苯甲酸、4-乙酰氧基苯乙烯、4-乙烯基苄基氯、2-溴苯乙烯、3-溴苯乙烯、4-溴苯乙烯、2-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-氯苯乙烯、4-氯-α-甲基苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯、2-氟苯乙烯、3-氟苯乙烯、4-氟苯乙烯、2,6-二氟苯乙烯、3-硝基苯乙烯。

[0103] D为包含至少一个可以为聚烯烃、聚(丙烯酸酯)、聚酯或聚(醚)的溶剂增溶聚合物链的结构部分。数均分子量也可以为300-5000,或者500-3000,或者1000-2500克/摩尔。

[0104] 在一个实施方案中,D可包含由式19表示的丙烯酸聚合物,其中 表示从式1碳骨架至式19所示聚合物的碳-碳键。

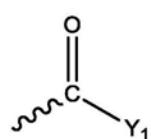


式 19

[0106] Q为1-200的整数;P为1-200的整数;G和R₄如先前所定义;Init为引发剂片段。

[0107] 优选,聚(甲基)丙烯酸酯可通过如Macromol. Chem Phys 2003,204,1406-1418中所述的钴调控催化链转移聚合(Cobalt mediated Catalytic Chain Transfer Polymerization) (CCTP) 制备。实例为如US6521715的实施例1所述通过催化链转移自由基聚合使用钴催化剂制备的大分子单体。

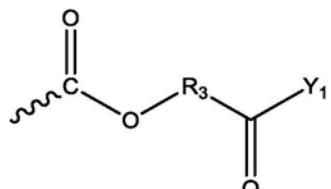
[0108] 在一个实施方案中,结构部分D包含聚合物链衍生的下式(20)-(27)中的至少一个:



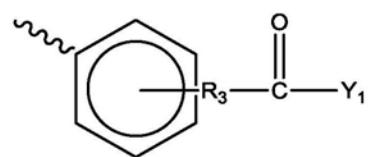
式(20)



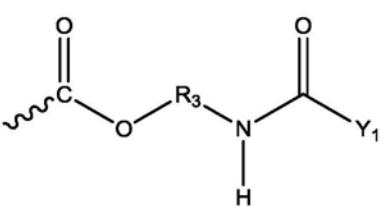
式(21)



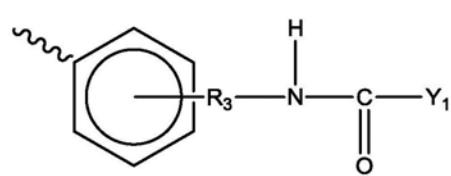
式(22)



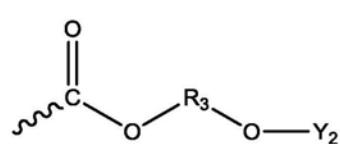
式(23)



式(24)



式(25)



式(26)



式(27)

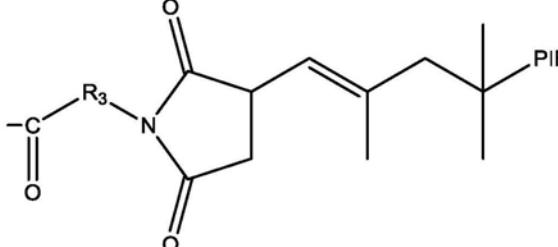
[0110] 在一个实施方案中,Y₁由表1.0中更详细地显示的溶剂增溶聚合物表示,其中溶剂

增溶意指包括对聚合物如含氧化乙烯聚合物的水增溶。

- [0111] 在一个实施方案中, Y_2 由如下表2.0中更详细地显示的溶剂增溶聚合物表示,
 - [0112] R_3 如先前所定义,
 - [0113] R_7 表示通常具有1-20个碳原子的亚烷基,且亚烷基可以为线性或支化的(通常线性的);
 - [0114] P为1-200的整数;且
 - [0115] Q为1-200的整数。
 - [0116] 表1.0 Y_1 的实例

聚合物链	Y_1 的通用结构 (对于均聚物, P 可等于 0)
衍生自可作为 Bisomer® 聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯 PEM6 LD 、 PEA6 、 MPEG350MA 、 MPEG550MA 、 S10W 、 S20W 以及 Bisomer® 聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯 PPA6 和 PPM55 得到的商业烯属不饱和单体聚合	$\left[\begin{array}{c} \text{O} - \text{R}_3 \\ \\ \text{O} - \text{R}_7 \end{array} \right] \text{O} - \text{R}_5$
聚酯由通常包含 1-26 个碳原子的内酯或羟基羧酸得到/可得到	$\left[\begin{array}{c} \text{O} - \text{R}_3 - \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \right] \text{O} - \text{R}_7 - \text{C} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O} - \text{R}_5 \end{array} \right]$
聚醚-共-聚酯 [0117]	$\left[\begin{array}{c} \text{O} - \text{R}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} \right] \text{O} - \text{R}_7 - \text{C} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O} - \text{R}_5 \end{array} \right]$
通过过渡金属调控活性聚合, 例如丙烯酸甲基酯的 ATRP 合成的聚(丙烯酸酯)如 Prog. Polym. Sci. 26 (2001) 337-377 所述使用 2-溴异丁酸 2-羟基乙酯作为引发剂。 Hal=溴或氯	$\text{O} - \text{R}_3 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{R}_3 - \left[\begin{array}{c} \text{G} \\ \\ \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{R}_4 \end{array} \right] \text{P} - \left[\begin{array}{c} \text{G} \\ \\ \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{R}_4 \end{array} \right] \text{Q} - \text{Hal}$
通过聚异丁烯基琥珀酸酐 (PIBSA) 与羟基胺反应而合成的聚烯烃-聚异丁烯	$\text{O} - \text{R}_3 - \text{N} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \right] - \text{C} = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{PIB}$

[0118] 表2.0Y₂的实例

[0119]	聚合物链	Y ₂ 的通用结构
		(对于均聚物, P 可等于 0)
	由氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯或者氧化苯乙烯或其组合得到或可得到的聚醚	$\left[\begin{array}{c} R_3 \\ \\ -O- \end{array} \right] P \left[\begin{array}{c} R_7 \\ \\ -O- \end{array} \right] Q R_5$
[0120]	聚酯由通常包含 1-26 个碳原子的内酯或羟基羧酸得到/可得到。	$\left[\begin{array}{c} O \\ \\ C-R_3-O \end{array} \right] P \left[\begin{array}{c} O \\ \\ C-R_7-O \end{array} \right] Q \begin{array}{c} O \\ \\ C-R_5 \end{array}$
	通过聚异丁烯基琥珀酸酐 (PIBSA) 与羧基胺反应而制备的聚烯烃-聚异丁烯	

[0121] 当Y₁或Y₂为聚醚时,链可衍生自氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯或氧化苯乙烯及其混合物在羟基官能(甲基)丙烯酸酯和催化剂的存在下的聚合。优选的单体为丙烯酸羟基乙酯或甲基丙烯酸羟基乙酯。

[0122] 当Y₁或Y₂为聚酯时,合适的内酯的实例包括β-丙内酯以及任选C₁₋₆烷基取代δ-戊内酯和ε-己内酯,例如β-甲基-δ-戊内酯、δ-戊内酯、ε-己内酯、2-甲基-ε-己内酯、3-甲基-ε-己内酯、4-甲基-ε-己内酯、5-叔丁基-ε-己内酯、7-甲基-ε-己内酯、4,4,6-ε-己内酯、三甲基-ε-己内酯、4,6,6-三甲基-ε-己内酯,或其混合物。在一个实施方案中,B为包含至少一个可衍生自δ-戊内酯和ε-己内酯的聚酯链的结构部分。羟基羧酸可以为饱和或不饱和、线性或支化的。合适的羟基羧酸的实例为羟基乙酸、乳酸、5-羟基戊酸、6-羟基己酸、蓖麻油酸、12-羟基硬脂酸、12-羟基十二烷酸、5-羟基十二烷酸、5-羟基癸酸、4-羟基癸酸或其混合物。

[0123] 当D衍生自聚丙烯酸酯时,Y₁或Y₂为聚(丙烯酸酯),优选丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸异癸基酯。

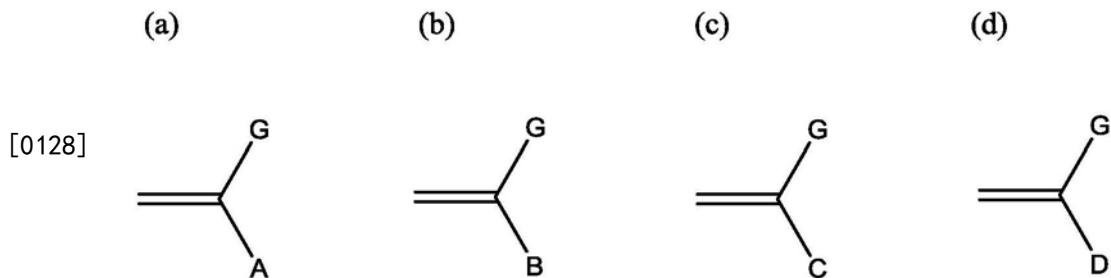
[0124] 聚合物还可通过涉及官能引发剂、终止剂或转移剂的任何已知聚合技术制备。优选的技术为(甲基)丙烯酸烷基酯在官能链转移剂的存在下自由基聚合,其后与乙烯基异氰酸酯反应。(甲基)丙烯酸烷基酯在巯基乙醇的存在下聚合是优选的,其后与异丙烯基-二甲基苄基异氰酸酯(作为TMI[®]由Cytec市购)或异氰酸酯基乙基甲基丙烯酸酯反应。作为选择,(甲基)丙烯酸烷基酯的原子转移自由基聚合(ATRP),其后与丙烯酸反应,如US6936656B2的实施例2所述。

[0125] 注意到使用链转移剂如硫代烃基硫的RAFT(可逆加成断裂转移(reversible

addition fragmentation transfer))聚合对 Y_1 或 Y_2 的制备而言是较不理想的,因为RAFT链端在共聚物合成期间保持对乙烯基单体是活性的。

[0126] 共聚物合成

[0127] 在一个实施方案中,接枝共聚物可通过式(a)、(b)、(c)和(d)所示单体一起聚合而制备:



[0129] 其中G、A、B、C和D与上文定义的相同。

[0130] 共聚物可通过使烯属不饱和单体一起聚合或者通过将具有各种指定官能团和连接基团的聚合物后聚合官能化而制备。使具有所需官能团的烯属不饱和单体和任选大分子单体一起聚合是优选的。对于接枝共聚物的合成，优选自由基聚合，对于嵌段共聚物的合成，优选活性自由基聚合。在该阶段，可使用任何可控/活性聚合，包括原子转移自由基聚合 (ATRP)、单电子转移活性自由基聚合 (SET-LRP)、氮氧调控自由基聚合 (NMRP)、自由基加成断裂转移 (RAFT) 聚合、碘转移聚合、硒中心自由基调控聚合、碲化物调控聚合 (TERP)、stilbene 调控聚合。

[0131] 在一个实施方案中，接枝共聚物通过在链转移剂的存在下自由基聚合而聚合。自由基链转移剂的实例包括催化钴链转移剂或硫醇。硫醇是特别有用的。在另一实施方案中，接枝共聚物通过在RAFT试剂(可逆加成/断裂链转移剂)的存在下自由基聚合而聚合。

[0132] 硫醇的实例包括2-巯基乙醇、3-巯基丙醇、硫代丙二醇、硫代甘油、硫代乙醇酸、巯基丙酸、硫代乳酸和硫代苹果酸、硫代乙醇酸异辛酯、3-巯基丙酸正丁酯、硫代乙醇酸正丁酯、乙二醇二硫代乙醇酸酯、三羟甲基丙烷三硫代乙醇酸酯或其混合物。如果聚合在溶剂中进行，则硫醇的优选实例包括硫代乙醇酸异辛酯、3-巯基丙酸正丁酯、硫代乙醇酸正丁酯、乙二醇二硫代乙醇酸酯、三羟甲基丙烷三硫代乙醇酸酯或其混合物。在一个实施方案中，硫醇为3-巯基丙酸丁酯。

[0133] RAFT链转移剂的实例包括1-(2-吡咯烷酮)二硫代甲酸苄基酯、(1,2-苯二羧酰亚氨基)二硫代甲酸苄基酯、1-吡咯二硫代甲酸2-氰基丙-2-基酯、1-吡咯二硫代甲酸2-氰基丁-2-基酯、1-咪唑二硫代甲酸苄基酯、二N,N-二甲基-S-(2-氰基丙-2-基)硫代氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸N,N-二乙基-S-苄基酯、1-(2-吡咯烷酮)二硫代甲酸氰基甲基酯、二硫代苯甲酸枯基酯、2-十二烷基硫烷基硫代羰基硫烷基-2-甲基-丙酸丁酯、黄原酸0-苯基-S-苄基酯、S-(2-乙氧基-羰基丙-2-基)二硫代氨基甲酸N,N-二乙基酯、二硫代苯甲酸、4-氯二硫代苯甲酸、0-乙基-S-(1-苯基乙基)黄原酸酯、0-乙基-S-(2-(乙氧基羰基)丙-2-基)黄原酸酯、0-乙基-S-(2-氰基丙-2-基)黄原酸酯、0-乙基-S-(2-氰基丙-2-基)黄原酸酯、黄原酸0-乙基-S-氰基甲基酯、黄原酸0-五氟苯基-S-苄基酯、3-苄硫基-5,5-二甲基环己-2-烯-1-硫酮或苄基3,3-二(苄硫基)丙-2-烯二硫代酯(dithioate)、S,S'-双-(α , α' -二取代- α'' -乙酸)-三硫代碳酸酯、S,S'-双-(α , α' -二取代- α'' -乙酸)-三硫代碳酸酯或S-烷基-S'-(α,α'-

二取代- α'' -乙酸)-三硫代碳酸酯、二硫代苯甲酸苄基酯、二硫代苯甲酸1-苯基乙酯、二硫代苯甲酸2-苯基丙-2-基酯、二硫代苯甲酸1-乙酰氧基乙酯、六(硫代苯甲酰硫代甲基)苯、1,4-双(硫代苯甲酰硫代甲基)苯、1,2,4,5-四(硫代苯甲酰硫代甲基)苯、1,4-双-(2-(硫代苯甲酰硫代)丙-2-基)苯、二硫代苯甲酸1-(4-甲氧基苯基)乙酯、二硫代乙酸苄基酯、二硫代乙酸乙氧基羰基甲酯、二硫代苯甲酸2-(乙氧基羰基)丙-2-基酯、二硫代苯甲酸2,4,4-三甲基戊-2-基酯、二硫代苯甲酸2-(4-氯苯基)丙-2-基酯、二硫代苯甲酸3-乙烯基苄基酯、二硫代苯甲酸4-乙烯基苄基酯、二乙氧基膦基二硫代甲酸S-苄基酯、三硫代过苯甲酸叔丁酯、4-氯二硫代苯甲酸2-苯基丙-2-基酯、1-二硫代萘二甲酸2-苯基丙-2-基酯、4-氰基戊酸二硫代苯甲酸酯、四硫代对苯二甲酸二苄基酯、三硫代碳酸二苄基酯、二硫代苯甲酸羧基甲基酯或者具有二硫代苯甲酸酯端基的聚(氧化乙烯),或者其混合物。

[0134] 在RAFT链转移剂的存在下聚合更详细地描述于John Wiley and Sons Inc.出版的Handbook of Radical Polymerization,Krzysztof Matyjaszewski和Thomas P.Davis编辑,2002,第12章,第629-690页中(在下文中称为“Matyjaszewski等人”)。关于RAFT聚合的聚合物机制的讨论显示于Matyjaszewski等人的第12.4.4的第664-665页。

[0135] 如果溶剂用于聚合方法中,合适的溶剂包括醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、丁氧基乙醇;酮,例如丙酮、丁酮、戊酮、己酮和甲乙酮;乙酸、丙酸和丁酸的烷基酯,例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸甲氧基丙酯;醚,例如四氢呋喃、二乙醚以及乙二醇和聚乙二醇单烷基和二烷基醚,例如乙二醇(cellusolve)和卡必醇;以及二醇,例如乙二醇和丙二醇;及其混合物。酯和/或酮以及酯和/或酮与醇的混合物是特别有用的。在一个实施方案中,乙酸丁酯和乙酸甲氧基丙酯以及乙酸丁酯或乙酸甲氧基丙酯与醇的混合物用作溶剂。

[0136] 聚合可在对所选择的溶剂而言任何合适的温度下进行。通常,聚合可在溶剂的存在下在50°C至150°C,或者60°C至120°C的温度下进行。

[0137] 可使用任何聚合引发剂。在一个实施方案中,聚合引发剂为任何自由基聚合引发剂;且引发剂的选择受聚合温度和聚合方法影响。该方法中所用聚合引发剂是本领域中已知的,并且选自常规自由基引发剂,例如有机过氧化物和偶氮化合物。所用特定自由基引发剂取决于聚合的单体材料和聚合条件。通常,引发剂的量基于100重量份单体可以为0.005重量份至5.00重量份。然而,基于100重量份单体0.01重量份至2.00重量份是特别有用的。

[0138] 合适的过氧化物引发剂的实例包括二酰基过氧化物、二烷基过氧二碳酸酯、叔烷基过酯、单过氧碳酸酯、二过氧缩酮、二烷基过氧化物、叔烷基过氧化物和酮过氧化物。二酰基过氧化物的实例为过氧化二苯甲酰、过氧化二(2,4-二氯苯甲酰)、过氧化二乙酰、过氧化二月桂酰、过氧化二癸酰、过氧化二异壬酰、琥珀酸过氧化物。合适的偶氮引发剂的实例包括2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基-戊腈)、2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双异丁酸二甲酯、2,2'-偶氮双(2-甲基-丁腈)、1,1'-偶氮双(1-环己甲腈)、2-(氨基甲酰偶氮)-异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基-戊烷)。

[0139] 聚合温度取决于所用引发剂的类型。在一个实施方案中,选择引发剂使得聚合可在50°C至100°C,或者60°C至90°C的温度下进行。通常,用于本发明中的引发剂包括过氧化月桂酰、过氧化苯甲酰、1,1'-偶氮双(1-环己甲腈)或2,2'-偶氮双异丁腈。

[0140] 式(1)的结构部分A可衍生自如式(a)所示的含乙烯基单体聚合或者可由式2-9表

示。

[0141] 式(a)可通过式(10)酰亚胺与乙烯基单体反应而制备。实例为氨基乙氧基乙醇与萘二甲酸酐反应以形成其中X'为OH,b为1,R₂为-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-的式(10)醇官能酰亚胺,然后可使其与丙烯酸反应以在聚合以后形成式(2)所示稠合芳族酰亚胺基团。

[0142] 式(a)可通过式(10)酰亚胺与乙烯基单体反应而制备。实例为氨基乙氧基乙醇与萘二甲酸酐反应以形成其中X'为OH,b为1,R₂为-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-的式(10)醇官能酰亚胺,然后可使其与甲基丙烯酸或甲基丙烯酰氯反应以在聚合以后形成式(3)所示稠合芳族酰亚胺基团。

[0143] 式(a)可通过式(10)酰亚胺与乙烯基单体反应而制备。实例为6-氨基己酸与萘二甲酸酐反应以形成其中X'为OH,b为1,R₂为-(CH₂)₅C(=O)-的式(10)酸官能酰亚胺,然后可使其与甲基丙烯酸羟基乙酯反应以在聚合以后形成式(4)所示稠合芳族酰亚胺基团。

[0144] 式(a)可通过式(10)酰亚胺与乙烯基单体反应而制备。实例为氨基乙氧基乙醇与萘二甲酸酐反应以形成其中X'为OH,b为1,R₂为-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-的式(10)醇官能酰亚胺,然后可使其与异氰酸酯基乙基甲基丙烯酸酯反应以在聚合以后形成式(5)所示稠合芳族酰亚胺基团。

[0145] 式(a)可通过式(10)酰亚胺与乙烯基单体反应而制备。实例为氨基乙氧基乙醇与萘二甲酸酐反应以形成其中X'为OH,b为1,R₂为-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-的式(10)醇官能酰亚胺,然后可使其与异丙烯基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯(来自Cytec的**TMI**[®])反应以在聚合以后形成式(6)所示稠合芳族酰亚胺基团。

[0146] 式(a)可通过式(10)酰亚胺与乙烯基单体反应而制备。实例为乙二胺与萘二甲酸酐反应以形成其中X'为NH₂,b为1,R₂为-(CH₂)₂-的式(10)胺官能酰亚胺,然后可使其与甲基丙烯酸缩水甘油酯反应以在聚合以后形成式(7)所示稠合芳族酰亚胺基团。

[0147] 式(a)可通过式(10)酰亚胺与乙烯基单体反应而制备。实例为6-氨基己酸与萘二甲酸酐反应以形成其中X'为OH,b为1,R₂为-(CH₂)₅C(=O)-的式(10)酸官能酰亚胺,然后可使其与甲基丙烯酸缩水甘油酯反应以在聚合以后形成式(8)所示稠合芳族酰亚胺基团。

[0148] 式(a)可通过式(10)酰亚胺与乙烯基单体反应而制备。实例为乙二胺与萘二甲酸酐反应以形成其中X'为NH₂,b为1,R₂为-(CH₂)₂-的式(10)胺官能酰亚胺,然后可使其与甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯反应以在聚合以后形成式(9)所示稠合芳族酰亚胺基团。

[0149] 式(10)酰亚胺可在熔体中或在溶剂中在100-200°C的温度下制备。合成可涉及挥发性溶剂(bpt<100°C)以改进试剂的混合,然后在温度提高至溶剂的沸点以上时通过蒸馏除去溶剂。

[0150] 式(10)酰亚胺在溶剂中制备以避免对该中间体的分离。最大反应温度取决于所用溶剂的沸点,合适溶剂的实例为甲苯(bpt=110-111°C)、二甲苯(bpt=137-140°C)、丙二醇单甲醚乙酸酯(bpt=145-146°C)、二丙二醇甲醚乙酸酯(bpt=200°C)、二甘醇二丁基醚(bpt=256°C)、四甘醇二甲醚(bpt=275-276°C)或其混合物。

[0151] 式(10)酰亚胺在反应以前形成,如果存在酰胺和酰亚胺的混合物,则可将酰胺在聚合过程期间或者在聚合过程以后通过延长的加热而转化成酰亚胺。可能需要催化剂以实现酰亚胺的高转化率,且一些酰胺仍可存在于最终产物中。

[0152] 制备本发明式(10)聚合物的方法可在由周期表的任何惰性气体,但通常氮气提供

的惰性气氛中进行。

[0153] 工业应用

[0154] 存在于组合物中的颗粒固体可以在涉及的温度下基本不溶于有机介质中且想要以细碎形式稳定于其中的任何无机或有机固体材料。颗粒固体可以为颗粒材料、纤维、薄片或者粉末,通常棕色粉末的形式。在一个实施方案中,颗粒固体为颜料。

[0155] 颗粒固体(通常颜料或填料)可具有通过光散射测量直径为10nm至10μm,或者10nm至1、2、3或5μm,或者20nm至1、2、3或5μm的平均粒度。

[0156] 合适固体的实例为用于溶剂型油墨的颜料;用于油漆和塑料的颜料、增量剂、填料、起泡剂和阻燃剂;染料,尤其是分散染料;用于溶剂型染浴的荧光增白剂和纺织助剂;用于油墨、调色剂和其它溶剂应用体系的颜料;用于油基和反相乳液钻探泥浆的固体;干清洗流体中的污垢和固体颗粒;用于陶瓷、压电陶瓷印刷、耐火材料、研磨剂、铸造厂、电容器、燃料电池、铁磁流体、导电油墨、磁性记录介质、水处理和烃污垢补救的颗粒陶瓷材料和磁性材料;有机和无机纳米分散固体;用于电池中的电极的金属、金属氧化物和碳,用于复合材料的纤维如木、纸、玻璃、钢、碳和硼;和作为在有机介质中的分散体应用的杀生物剂、农用化学品和药物。

[0157] 在一个实施方案中,固体为the Colour Index第三版(1971)及其随后的版本和附录,在标题为“Pigments”的章节下描述的任何确定颜料类别的有机颜料。有机颜料的实例为来自偶氮、双偶氮、三偶氮、缩合偶氮、偶氮色淀、萘酚颜料、二苯并[cd, jk]茈-5,10-二酮、蒽素嘧啶、蒽醌、苯并咪唑酮、咔唑、二酮基吡咯并吡咯、黄烷士酮、靛类颜料、阴丹酮、异二苯并蒽酮、异阴丹酮、异吲哚啉酮、异吲哚啉、异宣和蓝酮、金属络合物颜料、噁嗪、茈、茈酮(perinone)、皮蒽酮、吡唑喹唑酮、喹吖啶酮、喹啉并酞酮、硫靛、三芳基碳鎔颜料、三苯二噁嗪、咕吨和酞菁系列,尤其是酞菁酮是及其核卤化衍生物,以及酸色淀(lake of acid)、碱性染料和媒染料的那些。炭黑,尽管严格地讲为无机的,但在其分散性能方面更像有机颜料行为。在一个实施方案中,有机颜料为酞菁,尤其是酞菁酮,单偶氮、二偶氮、阴丹酮、二苯并[cd, jk]茈-5,10-二酮、喹吖啶酮、二酮基吡咯并吡咯、茈和炭黑。

[0158] 无机颜料的实例包括金属氧化物,例如二氧化钛、金红石二氧化钛和表面涂覆二氧化钛,不同颜色如黄色和黑色的钛氧化物,不同颜色如黄色、红色、棕色和黑色的铁氧化物,氧化锌,锆氧化物,氧化铝,氧基金属化合物(oxymetallic compound),例如钒酸铋、铝酸钴、锡酸钴、锌酸钴、铬酸锌,和锰、镍、钛、铬、锑、镁、钴、铁或铝中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,钙和锌的钼酸盐和铬酸盐,金属效果颜料,例如片状铝粉,铜和铜/锌合金,珠光色淀(pearlescent flake),例如碳酸铅和氯氧化铋。

[0159] 无机固体包括增量剂和填料,例如重质碳酸钙和沉淀碳酸钙、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、沉淀氢氧化镁、碳酸镁、白云石、三水合氧化铝(aluminium trihydroxide)、氢过氧化铝(aluminium hydroperoxide)或勃姆石、钙和镁硅酸盐,硅铝酸盐,包括纳米粘土、高岭土,蒙脱石,包括膨润土、水辉石和滑石粉,球土,包括天然云母、合成云母和可膨胀云母(expandable mica),滑石,包括白云母、金云母、鳞云母和绿泥石,白垩,合成和沉淀二氧化硅,热解法二氧化硅,金属纤维和粉末,锌,铝,玻璃纤维,耐熔纤维,炭黑,包括单壁和多壁

碳纳米管、增强和非增强炭黑,石墨,Buckminster富勒烯,沥青,石墨烯,金刚石,氧化铝,石英,珍珠岩,伟晶岩,硅胶,木粉,木片,包括软和硬木,锯末,粉状纸/纤维,纤维素纤维,例如南非槿麻、大麻、剂麻、亚麻、棉、棉绒、黄麻、苎麻、稻皮或壳、酒椰(raffia)、香蒲芦苇、椰子纤维、椰皮纤维、油棕榈纤维、爪哇木棉、香蕉叶、caro、卡罗阿叶纤维(curaua)、赫纳昆剑麻(henequen)叶、新西兰亚麻(harakeke)叶、蕉麻、甘蔗渣、稻草、竹条、小麦粉、MDF等,蛭石,沸石,水滑石,来自发电站的飘尘,焚化污水污泥灰,火山灰,高炉矿渣,石棉,温石棉,直闪石(anthophyllite),青石棉,硅灰石,绿坡缕石等,颗粒陶瓷材料,例如氧化铝、氧化锆、二氧化钛、二氧化铈、氮化硅、氮化铝、氮化硼、碳化硅、碳化硼、混合硅-硼氮化物和金属钛酸盐;颗粒磁性材料,例如过渡金属(通常铁和铬)的磁性氧化物,例如 γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄和钴掺杂铁氧化物,铁氧体,例如钡铁氧体;和金属颗粒,例如金属铝、铁、镍、钴、铜、银、金、钯和铂及其合金。

[0160] 其它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、聚磷酸铵、三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺、氧化锑和硼酸盐;杀生物剂或工业微生物剂,例如Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology,第13卷,1981,第3版中标题为“Industrial Microbial Agents”的章节的表2、3、4、5、6、7、8和9中提到的那些,以及农用化学品,例如杀真菌剂粉唑醇(flutriafen)、多菌灵(carbendazim)、百菌清和代森锰锌。

[0161] 在一个实施方案中,存在于本发明组合物中的有机介质为塑料,在另一实施方案中,为有机液体。有机液体可以为非极性或极性有机液体。关于有机液体的术语“极性”意指有机液体能够形成中等至强键,如Crowley等人的标题为“A Three Dimensional Approach to Solubility”的文章Journal of Paint Technology,第38卷,1966,第269页中所述。这类有机液体通常具有5或更大的氢键数,如上述文章中所定义的。

[0162] 合适的极性有机液体的实例为胺、醚,尤其是较低级烷基醚,有机酸、酯、酮、二醇、二醇醚、二醇酯、醇和酰胺。这类中等强氢键结合液体的大量具体实例在Ibert Mellan的标题为“Compatibility and Solubility”的文章(由Noyes Development Corporation于1968年公开),表2.14,第39-40页中给出,且这些液体都落入如本文所用术语极性有机液体的范围内。

[0163] 在一个实施方案中,极性有机液体为二烷基酮、链烷羧酸和链烷醇的烷基酯,尤其是包含至多(包括)总计6个碳原子的液体。极性有机液体的实例包括二烷基和环烷基酮,例如丙酮、甲乙酮、二乙酮、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、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,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)、萜品醇,以及二烷基和环状醚,例如二乙醚和四氢呋喃。在一个实施方案中,溶剂为链烷醇、链烷羧酸和链烷羧酸的酯。在一个实施方案中,本发明适于基本不溶于含水介质中的有机液体。此外,本领域技术人员应当理解少量含水介质(例如二醇、二醇醚、二醇酯和醇)可存在于有机液体中,条件是总有机液体基本不溶于含水介质中。

[0164] 可用作极性有机液体的有机液体的实例为成膜树脂,例如适于制备油墨、油漆或

用于各种应用如油漆和油墨中的碎片。这类树脂的实例包括聚酰胺,例如VersamidTM和WolfamidTM,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,包括其混合物。油漆树脂的实例包括短油醇酸树脂/三聚氰胺-甲醛、聚酯/三聚氰胺-甲醛、热固性丙烯酸系/三聚氰胺-甲醛、长油醇酸树脂、中油醇酸树脂、短油醇酸树脂、聚醚多元醇和多介质树脂如丙烯酸系和脲/醛。

[0165] 有机液体可以为多元醇,即具有2个或更多羟基的有机液体。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。

[0166] 在一个实施方案中,非极性有机液体为包含脂族基团、芳族基团或其混合物的化合物。非极性有机液体包括非卤化芳族烃(例如甲苯和二甲苯)、卤化芳族烃(例如氯苯、二氯苯、氯甲苯)、非卤化脂族烃(例如包含6个或更多碳原子且完全和部分饱和的线性和支化脂族烃)、卤化脂族烃(例如二氯甲烷、四氯化碳、氯仿、三氯乙烷)和天然非极性有机物(例如植物油、向日葵油、菜子油、亚麻子油、萜烯和甘油酯)。

[0167] 在一个实施方案中,有机液体包含基于总有机液体为至少0.1重量%,或者1重量%或更多的极性有机液体。有机液体任选进一步包含水。在一个实施方案中,有机液体不含水。

[0168] 塑料可以为热固性树脂或热塑性树脂。用于本发明中的热固性树脂包括当加热、催化或者经受紫外线、激光、红外线、阳离子、电子束或微波辐射时经受化学反应并且变得相对不熔化的树脂。热固性树脂中的典型反应包括不饱和双键的氧化,涉及环氧基/胺、环氧基/羧基、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/羟基结构部分的反应,自由基反应或聚丙烯酸酯,环氧树脂和乙烯基醚的阳离子聚合,和硅烷醇的缩合。不饱和树脂的实例包括通过一种或多种二酸或酐与一种或多种二醇反应而制备的聚酯树脂。这类树脂通常作为与反应性单体如苯乙烯或乙烯基甲苯的混合物供应,并且通常称为邻苯二甲酸系树脂和间苯二甲酸系树脂。其它实例包括聚酯链中使用二环戊二烯(DCPD)作为共反应物的树脂。其它实例还包括双酚A二缩水甘油醚与不饱和羧酸如甲基丙烯酸的反应产物,随后作为在苯乙烯中的溶液供应,通常称为乙烯基酯树脂。

[0169] 在一个实施方案中,热固性复合物或热固性塑料可以为聚酯、聚乙酸乙烯酯、在苯乙烯中的聚酯树脂、聚苯乙烯或其混合物。

[0170] 具有羟基官能的聚合物(通常多元醇)广泛用于热固性体系中以与氨基树脂或多异氰酸酯交联。多元醇包括丙烯酸系多元醇、醇酸树脂多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇和聚氨酯多元醇。典型的氨基树脂包括三聚氰胺甲醛树脂、苯代胍胺甲醛树脂、脲甲醛树脂和甘脲甲醛树脂。多异氰酸酯为具有2个或更多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及其聚合物。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。

[0171] 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、聚(甲基)丙烯酸酯、纤维素和纤维素衍生物。所述组合物可以以多种方法制备,但熔体混合和干固体混合为典型的方法。合适的热塑性塑料的实例包括(低密度或者线性低密度或高密度)聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(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、乙烯乙酸乙烯酯 (EVA)、Victrex PEEKTM聚合物(例如氧基-1,4-亚苯氧基-1,4-亚苯基-羧基-1,4-亚苯基聚合物)和丙烯腈丁二烯苯乙烯聚合物 (ABS)；和各种其它聚合物混合物或合金。

[0172] 如果需要的话,本发明组合物可包含其它成分,例如树脂(如果这些未构成有机介质)、粘合剂、助溶剂、交联剂、流化剂、润滑剂、防沉降剂、增塑剂、表面活性剂、不同于本发明化合物的分散剂、湿润剂、消泡剂、防堵孔剂、流变改进剂、热稳定剂、光稳定剂、UV吸收剂、抗氧化剂、匀染剂、光泽改进剂、杀生物剂和防腐剂。

[0173] 如果需要的话,包含塑料的组合物可包含其它成分,例如不同于本发明化合物的分散剂、防雾剂、成核剂、起泡剂、阻燃剂、加工助剂、表面活性剂、增塑剂、热稳定剂、UV吸收剂、抗氧化剂、芳香剂、脱模助剂、抗静电剂、抗菌剂、杀生物剂、偶联剂、润滑剂(外部和内部)、抗冲改性剂、滑爽剂、空气释放剂和减粘剂。

[0174] 组合物通常包含1-95重量%颗粒固体,确切量取决于固体的性质,且量取决于固体的性质以及固体和极性有机液体的相对密度。例如,在一个实施方案中,其中固体为有机材料如有机颜料的组合物包含15-60重量%固体,而在一个实施方案中,其中固体为无机材料如无机颜料、填料或增量剂的组合物包含基于组合物的总重量为40-90重量%的固体。

[0175] 包含有机液体的组合物可通过已知用于制备分散体的任何常规方法制备。因此,可将固体、有机介质和分散剂以任何顺序混合,然后使混合物经受机械处理以使固体的颗粒降至合适的粒度,例如通过高速混合、球磨、篮式研磨、珠磨、卵石磨、砂磨、立式球磨、双辊或三辊研磨、塑料研磨,直至形成分散体。作为选择,可独立地或者以与有机介质或分散剂的混合物将固体处理以降低其粒度,然后加入其它成分并将混合物搅拌以提供组合物。组合物也可通过在颜料冲洗过程中将干固体与分散剂磨碎或研磨,然后加入液体介质或者将固体与分散剂在液体介质中混合而制备。

[0176] 包含塑料的组合物可通过已知用于制备热塑性化合物的任何常规方法制备。因此,可将固体、热塑性聚合物和分散剂以任何顺序混合,然后使混合物经受机械处理以使固体的颗粒降至合适的粒度,例如通过Banbury混合、带混合、双螺杆挤出、双辊研磨、在Buss共捏合机 (co-kneader) 或类似设备中混合。

[0177] 本发明组合物特别适于液体分散体。在一个实施方案中,这类分散体组合物包含:

[0178] 0.5-80份颗粒固体;

[0179] (b) 0.1-79.6份式 (1) 聚合物;和

[0180] (c) 19.9-99.4份有机液体和/或水;

[0181] 其中所有相对份为重量计,且量 (a) + (b) + (c) = 100。

[0182] 在一个实施方案中,组分a)包含0.5-30份颜料,且这类分散体用作(液体)油墨、油漆和研磨料。

[0183] 如果要求包含干形式的颗粒固体和式 (1) 分散剂的组合物,则有机液体通常为挥发性的使得它容易通过简单的分离方法如蒸发而从固体颗粒中除去。在一个实施方案中,组合物包含有机液体。

[0184] 如果干组合物基本由式 (1) 分散剂和颗粒固体组成,则它通常包含基于颗粒固体的重量为至少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,干组合物包含基于颗粒固体的重量为不大于100%、不大于50%、不大于20%或不大于10重量%的式

(1) 分散剂。

[0185] 如上文所述,本发明组合物适于制备研磨料,其中将颗粒固体在有机液体中在式(1)化合物的存在下研磨。

[0186] 因此,根据本发明又一方面,提供包含颗粒固体、有机液体和式(1)聚合物的研磨料。

[0187] 通常,研磨料包含基于研磨料的总重量为20-70重量%的颗粒固体。在一个实施方案中,颗粒固体为研磨料的不少于10或不少于20重量%。这类研磨料可任选包含在研磨以前或以后加入的基料。

[0188] 在一个实施方案中,基料为能够在有机液体挥发时粘合组合物的聚合物材料。

[0189] 基料为聚合物材料,包括天然和合成材料。在一个实施方案中,基料包括聚(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚氨酯、醇酸树脂、多糖如纤维素、硝基纤维素,和天然蛋白质如干酪素。基料可以为硝基纤维素。在一个实施方案中,基料以基于颗粒固体的量多于100%、多于200%、多于300%或多于400%存在于组合物中。

[0190] 研磨料中任选基料的量可在宽限度内变化,但通常为研磨料的连续/液相的不少于10%,通常不少于20重量%。在一个实施方案中,基料的量为研磨料的连续/液相的不大于50%或不大于40重量%。

[0191] 研磨料中分散剂的量取决于颗粒固体的量,但通常为研磨料的0.5-5重量%。

[0192] 由本发明组合物制备的分散体和研磨料特别适用于非水和无溶剂制剂中,其中使用可能量固化体系(紫外线、激光、红外线、阳离子、电子束、微波),单体、低聚物等或组合存在于制剂中。它们特别适用于涂料如油漆、清漆、油墨、其它涂料和塑料中。合适的实例包括它们用于低、中和高固体油漆,一般工业油漆,包括烘烤、双组分和金属涂料油漆如线圈和罐涂料、粉末涂料、UV固化涂料、木漆;油墨,例如柔版、凹版、胶版、平版、凸版或凹版、丝网印刷和用于包装印刷的印刷油墨,非击打式墨水,例如喷墨油墨,包括连续喷墨和按需滴落喷墨油墨,包括热、压电和静电、相变油墨和热熔蜡油墨、用于喷墨印刷机的油墨和印刷清漆如罩印清漆;多元醇和增塑溶胶分散体;非水陶瓷方法,尤其是流延(tape-casting)、凝胶注模(gel-casting)、刮涂、挤出和注射模塑型方法,另一实例是在制备用于等压压制的干陶瓷粉末;复合物,例如片料吹模(sheet moulding)和整体模塑(bulk moulding)化合物、树脂压铸、拉挤成型、手工积层(hand-lay-up)和喷雾积层(spray-lay-up)方法、配套硬模模塑(matched die moulding);建筑材料如浇铸树脂、化妆品、个人护理如指甲涂料、防晒霜、粘合剂、调色剂如液体调色剂、塑料,和电子材料,例如用于显示器,包括有机发光二极管(OLED)器件、液晶显示器和电泳显示器中的滤色器系统的涂料制剂,玻璃涂料,包括光学纤维涂料、反射涂料或抗反射涂料、导电和磁性油墨和涂料中。它们用于颜料和填料的表面改性以改进以上应用中所用干粉末的可分散性。涂料的其它实例在Bodo Muller, Ulrich Poth, Lackformulierung und Lackrezeptur, Lehrbuch für Ausbildung und Praxis, Vincentz Verlag, Hanover (2003) 和 P.G. Garrat, Strahlenhartung, Vincentz Verlag, Hanover (1996) 中给出。印刷油墨制剂的实例在E.W. Flick, Printing Ink and Overprint Varnish Formulations-Recent Developments, Noyes Publications, Park Ridge NJ, (1990) 和随后的版本中找到。

[0193] 在一个实施方案中,本发明组合物进一步包含一种或多种其它已知的分散剂。

[0194] 本发明用于制备进入油墨、涂料和着色或填充聚合物体系中的各种颗粒分散体。

实施例

[0195] 在以下实施例中,接枝共聚物通过聚酯大分子单体(中间体A)与甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸酯官能稠合芳族(环烷酸)酰亚胺共聚而合成。

[0196] 中间体A(聚酯大分子单体)

[0197] 将 ϵ -己内酯(558.49重量份)、1-十二醇(65.12份)和氯化锡(II)(0.005份)在氮气下在120℃下搅拌18小时。将混合物冷却至70℃,加入3-异丙烯基- α , α -二甲基苯异氰酸酯(70.33份)和二月桂酸二丁锡(1.0份)并在氮气下搅拌7小时直至没有异氰酸酯保留(如通过IR测定)。所得产物(具有末端十二烷基非官能端基的可聚合聚(己内酯))为蜡质固体,如通过GPC(聚苯乙烯标准)测定其具有Mn 2900和Mw=3800。

[0198] 实施例1

[0199] 将2(2-氨基乙氧基乙醇)(3.68重量份)溶于丙二醇单甲基醚乙酸酯(70份)中并将混合物在氮气下在120℃下搅拌。经15分钟装入1,8-萘二甲酸酐(6.37份)并将混合物在120℃下搅拌另外2小时直至没有酐保留(如通过IR分析证明)。这形成酰亚胺反应物。将混合物冷却至90℃,然后加入异氰酸酯基乙基甲基丙烯酸酯(5.44份),其后二月桂酸二丁锡(0.04份)。这形成可共聚形式的酰亚胺反应物。将混合物在90℃下搅拌另外30分钟直至没有异氰酸酯保留(如通过IR分析证明)。向该混合物中装入聚酯大分子单体(70份,中间体A)、甲基丙烯酸甲酯(15份)、丙二醇单甲基醚乙酸酯(70份)、3-巯基丙酸丁酯(1份)和1,1'偶氮双(环己甲腈)(1.0份)。将混合物在氮气下在90℃下搅拌10小时直至没有单体保留(如通过重量测定法测定)。所得产物为清澈黄色溶液,如通过GPC测定其具有分散剂Mn=5000和Mw=11300。

[0200] 分散体试验1

[0201] 将实施例1(0.8重量份)溶于丙二醇单甲基醚乙酸酯(7.2份)中。加入玻璃珠(17份,3mm)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。所得研磨料为流体分散体。具有相同组分但不具有分散剂的对照实验产生高粘性凝胶。

[0202] 对比例1(CE1)

[0203] 将丙烯酸丁酯(100.14份)、丙二醇单甲基乙基乙酸酯(100.97份)和2-甲基-2-[(十二烷基硫烷基硫代羰基)硫烷基]丙酸丁酯(8.49份,来自Lubrizol的CTA-1)在氮气下在75℃下搅拌。加入偶氮双异丁腈(0.41份)和丙二醇单甲基乙基乙酸酯(10.14份)并将混合物在75℃下加热40分钟,然后加入偶氮双异丁腈(0.41份)和丙二醇单甲基乙基乙酸酯(10.14份)并将反应混合物在75℃下加热120分钟。经2小时将丙烯酸丁酯(75.19份)、丙二醇单甲基乙基乙酸酯(65.86份)和偶氮双异丁腈(0.41份)加入反应混合物中。然后经2小时将甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯(75份)、丙二醇单甲基乙基乙酸酯(75份)和偶氮双异丁腈(0.82份)加入反应混合物中。将反应混合物在75℃下加热另外18小时。所得黄色液体为49.53%固体且如通过GPC(四氢呋喃洗脱剂,聚苯乙烯标准)测定具有Mn=15300和Mw=22600。

[0204] 中间体B

[0205] 在室温下经10分钟将1,8-萘二甲酸酐(10.21份)在水(73.23份)中的淤浆装入乙二胺(24.99份)在水(40.36份)中的溶液中。将混合物在70℃下加热10分钟,然后在热时过滤。将所得黄色结晶固体抛弃并使溶液冷却至室温。通过过滤回收所得黄色沉淀物并真空干燥,这是中间体B。NMR分析证明产物形成。

[0206] 中间体C

[0207] 将甲基丙烯酸丁酯(237份)、丙二醇单甲基乙基乙酸酯(240份)和2-巯基乙醇(6.08份)在氮气下在90℃下搅拌。加入1,1'偶氮双(环己甲腈)(2.34份)和丙二醇单甲基乙基乙酸酯(12份)并将反应混合物在90℃下加热8小时。取出用于分析的试样(12.14份),且所得清澈液体具有50.28重量%的固体。向其余产物中加入3-异丙烯基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯(15.3份来自Cytec的**TMI**[®])和二月桂酸二丁基锡(0.49份)。将反应混合物在氮气下在90℃下搅拌8小时直至没有异氰酸酯保留。所得清澈液体具有48.61%的固体,如通过GPC(四氢呋喃洗脱剂,聚苯乙烯标准)测定,其具有Mn=2100,Mw=5500。

[0208] 中间体D

[0209] 将1-十二醇(57.24份)、 ϵ -己内酯(336.70份)和 δ -戊内酯(104.57份)在氮气下在100℃下一起搅拌。加入丁醇锆(1.68份)并将反应物在氮气下在175℃下搅拌18小时。在冷却至20℃以后,产物作为蜡质固体得到,如通过GPC(四氢呋喃洗脱剂,聚己内酯标准)测定,其具有Mn=1600和Mw=2100。将产物在氮气下在70℃下搅拌。加入3-异丙烯基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯(63.7份,来自Cytec的**TMI**[®])和二月桂酸二丁基锡(2.0份)。然后将产物加热至90℃19小时直至如通过IR测定没有异氰酸酯保留。产物作为粘性液体得到。

[0210] 中间体E

[0211] 加入1-十二醇(31.32份)和 ϵ -己内酯(268.67份)在氮气下一起搅拌。加入氯化锡(II)(0.002份)并将反应物加热至120℃18小时。在冷却至20℃以后,产物作为蜡质固体得到,如通过GPC(四氢呋喃洗脱剂,聚己内酯标准)测定,其具有Mn=2800和Mw=3800。将产物在氮气下在70℃下搅拌,然后加入3-异丙烯基- α , α -二甲基苄基异氰酸酯(33.84份)和二月桂酸二丁基锡(0.45份)。然后将反应在70℃下加热7小时直至如通过IR测定没有异氰酸酯保留。所得产物作为蜡质固体得到。

[0212] 中间体F

[0213] 将甲基丙烯酸2-乙基己酯(50份)、丙二醇单甲基乙基乙酸酯(43.75份)和钴催化剂(0.0025份,Co(II)(双4,4'-二甲基苯偶氮二肟二硼二氟化物,US5962609,式V)在氮气下在90℃下搅拌。加入在丙二醇单甲基乙基乙酸酯(5份)中的1,1'偶氮双(环己甲腈)(0.25份)并将反应混合物在90℃下加热18小时。所得清澈液体具有54.3重量%的固体,如通过GPC聚苯乙烯标准测定,其具有Mn=1800和Mw=3400。

[0214] 共聚物A

[0215] 将丙烯酸丁酯(74.53份)、丙二醇单甲基乙基乙酸酯(70.08份)和丁基2-甲基-2-[(十二烷基硫烷基硫代羰基)硫烷基]丙酸酯(5.83份,来自Lubrizol的CTA-1)在氮气下在75℃下搅拌。加入偶氮双异丁腈(0.25份)和丙二醇单甲基乙基乙酸酯(10.3份)并将混合物在75℃下加热40分钟,然后加入偶氮双异丁腈(0.25份)和丙二醇单甲基乙基乙酸酯(3.0份)。将反应混合物在75℃下加热120分钟。经2小时将丙烯酸丁酯(101.30份)、丙二醇单甲基乙基乙酸酯(102.44份)和偶氮双异丁腈(0.35份)加入反应混合物。然后经2小时将甲基

丙烯酸缩水甘油酯(12.66份)、甲基丙烯酸甲酯(63.42份)、丙二醇单甲基乙基乙酸酯(74.2份)和偶氮双异丁腈(0.57份)装入反应混合物中。将内容物在氮气下搅拌18小时。所得产物为具有49.9重量%的固体含量的黄色液体。

[0216] 共聚物B

[0217] 将中间体C(21份)、甲基丙烯酸丁酯(3份)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(1.16份)、丙二醇单甲基乙基乙酸酯(7.16份)和3-巯基丙酸丁酯(0.298份)在氮气下在90℃下搅拌。加入1,1'-偶氮双(环己甲腈)(0.298份)并将反应混合物在90℃下搅拌18小时。所得产物为具有48.61重量%的固体含量的黄色液体。

[0218] 共聚物C

[0219] 将聚丙二醇丙烯酸酯(29.18份,Mn 475)、丙二醇单甲基醚乙酸酯(27.68份)和丁基2-甲基-2-[(十二烷基硫烷基硫代羰基)硫烷基]丙酸酯(2.29份,来自Lubrizol的CTA-1)在氮气下在75℃下搅拌。加入偶氮双异丁腈(0.1份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(3.89份)并将反应在75℃下搅拌60分钟。加入偶氮双异丁腈(0.1份)并将反应混合物在75℃下搅拌30分钟。经90分钟将聚丙二醇丙烯酸酯(38.91份,Mn 475)、丙二醇单甲基醚乙酸酯(38.91份)和偶氮双异丁腈(0.13份)装入反应混合物中。经60分钟加入甲基丙烯酸甲酯(24.32份)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(4.86份)、丙二醇单甲基醚乙酸酯(29.40份)和偶氮双异丁腈(0.22份)。然后将反应在氮气下搅拌18小时。所得产物为具有48.9重量%的固体含量的黄色液体。

[0220] 共聚物D

[0221] 将中间体D(14份)、甲基丙烯酸丁酯(4份)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(2份)、丙二醇单甲基醚乙酸酯(20.6份)和3-巯基丙酸丁酯(0.3份)在氮气下在90℃下搅拌。加入1,1'-偶氮双(环己甲腈)(0.3份)并将反应混合物在90℃下搅拌24小时。产物作为具有52.4重量%的固体含量的琥珀色液体得到。

[0222] 共聚物E

[0223] 将中间体E(14份)、甲基丙烯酸丁酯(4份)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(2份)、丙二醇单甲基醚乙酸酯(20.6份)和3-巯基丙酸丁酯(0.3份)在氮气下在90℃下搅拌。加入1,1'-偶氮双(环己甲腈)(0.3份)并将反应混合物在90℃下搅拌20小时。产物作为具有52.0%的固体含量的琥珀色液体得到。

[0224] 共聚物F

[0225] 将中间体F(25.78份)、甲基丙烯酸丁酯(4份)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(2份)和丙烯酸丁酯(8.22份)在氮气下在90℃下搅拌。加入偶氮双(环己甲腈)(0.3份)并将反应混合物在90℃下加热20小时。产物为具有56%的固体含量的琥珀色液体。

[0226] 共聚物G

[0227] 共聚物G的组成基于美国专利5852123的实施例13。

[0228] 将中间体F(45份)、苯乙烯(11.7份)、甲基丙烯酸甲酯(7.02份)、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯(2.34份)和丙烯酸丁酯(22.59份)在氮气下在90℃下搅拌。加入1,1'-偶氮双(环己甲腈)(0.68份)和丙烯酸丁酯(5份)并将反应混合物在90℃下加热18小时。所得产物为具有54.8重量%的固体含量的清澈液体。

[0229] 实施例2

[0230] 将共聚物A(30.04份)在氮气下在70℃下搅拌。加入中间体B(2.7份)并将混合物在70℃下加热18小时,在80℃下加热4小时并在100℃下加热18小时。所得产物为具有58.4重量%的固体含量的黄色溶液,如通过GPC(四氢呋喃洗脱剂,聚苯乙烯标准)测定,其具有Mn=20500和Mw=112500。

[0231] 实施例3

[0232] 将中间体B(0.92份)加入共聚物B(32.9份)中。将混合物在室温下搅拌1小时,然后在50℃下搅拌1小时,然后在70℃下搅拌18小时。所得产物为具有49.33重量%的固体含量的黄色溶液,如通过GPC(四氢呋喃洗脱剂,聚苯乙烯标准)测定,其具有Mn=4100和Mw=15200。

[0233] 实施例4

[0234] 将共聚物C(40份)在氮气下在50℃下搅拌。加入中间体B(1.64份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(1.64g),将反应混合物搅拌并加热至70℃24小时。然后将产物加热至80℃6小时。所得产物为46.62%固体的琥珀色液体,如通过GPC(四氢呋喃洗脱剂,聚苯乙烯标准)测定,其具有Mn=3900和Mw=105500。

[0235] 实施例5

[0236] 将共聚物D(41.2份)在氮气下在50℃下搅拌。加入中间体B(3.38份)并将反应混合物加热至70℃24小时。产物作为52.24重量%固体的琥珀色液体得到,如通过GPC(四氢呋喃洗脱剂,聚苯乙烯标准)测定,其具有Mn=4300和Mw=16700。

[0237] 实施例6

[0238] 将共聚物E(41.2份)在氮气下在50℃下搅拌。加入中间体B(3.41份)并将反应混合物加热至70℃24小时。产物作为62.4重量%固体的琥珀色液体得到,如通过GPC(四氢呋喃洗脱剂,聚苯乙烯标准)测定,其具有Mn=4900和Mw=19600。

[0239] 实施例7

[0240] 将共聚物F(40.35份)在氮气下在85℃下搅拌。加入中间体B(3.34份)并将反应混合物在85℃下加热2小时,然后在100℃下加热18小时。产物作为60重量%固体的琥珀色液体得到,如通过GPC(四氢呋喃洗脱剂,聚苯乙烯标准)测定,其具有Mn=2400和Mw=5400。

[0241] 对比例2(CE2)

[0242] 这基于美国专利5852123的实施例13,不同的是四乙基氢氧化铵代替苄基三甲基氢氧化铵。

[0243] 将共聚物G(50份)在氮气下在50℃下搅拌。加入邻苯二甲酰亚胺(1.52份)和丙烯酸丁酯(1.52份),其后四乙基氢氧化铵在异丙醇中的0.1M溶液(0.31份)。将内容物在100℃下保持16小时直至酸值为小于2mg KOH/g。所得产物作为62.7重量%固体的浑浊黄色液体得到,其具有Mn=4400和Mw=13500。

[0244] 分散体试验2

[0245] 将实施例2-7(1.0份,基于50%固体)溶于丙烯酸丁酯(7.0份)中。加入玻璃珠(17份,3mm)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。所得研磨料为流体分散体,除胶凝的对比例1外。通过将分散体(0.1份)用丙二醇单甲基醚乙酸酯(20份)稀释而评估研磨料的粒度(PS),然后使用Nanotrac粒度分析仪评估。

[0246] 表3

[0247]

分散体中所用的实施例	研磨料的粘度	PS (D50) nm	PS (D90) nm
CE1	胶凝	427	701
Ex2	流体	211	339
Ex3	流体	232	327
Ex4	流体	356	548
Ex5	流体	140	221
Ex6	流体	149	207
Ex7	流体	325	763

[0248] 分散体试验3

[0249] 将实施例5、6、7、CE1和CE2 (1.0份, 基于50%固体) 溶于丙烯酸丁酯 (7.0份) 中。加入玻璃珠 (17份, 3mm) 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。将所得研磨料 (1.0份) 置于丙烯酸基料 (2.0份来自Cytec的 **Macrynal®** 树脂SMC565) 中。然后用3号K棒将分散体涂覆在黑白卡片上。使用Byk-Gardner 浊度-光泽度计评估所得涂层的光泽度和浊度。实施例5、6和7显示出比对比例2更高的光泽度和更低的浊度。对比例1为太稠而不能刮涂 (letdown) 的。

[0250] 表4

[0251]

实施例	涂层的 20° 光泽度	涂层的 60° 光泽度	涂层的浊度
CE1	太稠		
CE2	60	86	222

[0252]

EX5	92	100	50
EX6	87	99	98
EX7	76	98	129

[0253] 通过引用将以上提及的文件各自, 包括要求其优先权的任何先前申请并入本文中, 无论上文是否明确列出。任何文件的提及不是承认该文件取得现有技术的资格或以任何权限构成技术人员的常识。除实施例中外, 或如另外明确指出, 该说明书中所有描述材料的量、反应条件、分子量、碳原子数等的数量应当理解为通过措辞“约”修饰。应当理解本文所述量、范围和比的上限和下限可独立地组合。类似地, 本发明各个元素的范围和量可与任何其它元素的范围或量一起使用。

[0254] 如本文所用, 与“包括”、“含有”或“特征是…”同义的过渡术语“包含”为包括性或开放性的, 且不排除其它未描述的元素或方法步骤。然而, 在本文中“包含”的各叙述中, 意欲作为可选实施方案, 该术语还包括短语“基本由…组成”和“由…组成”, 其中“由…组成”不包括未描述的任何元素或步骤, 且“基本由…组成”容许包括不实质性影响所考虑的组合物或者方法的基本和新特征的其它未描述元素或步骤。

[0255] 尽管显示了某些代表性实施方案和细节以阐述本发明, 本领域技术人员了解可不偏离本发明的范围可作出其中的各种变化和改进。就这点而言, 本发明的范围仅受以下权利要求书限制。