[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
B01F 17/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97193194.1

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1106875C

[22] 申请日 1997.1.22 [21] 申请号 97193194.1
[30] 优先权
[32] 1996. 1.24 [33] NL [31] 1002167
[86] 国际申请 PCT/NL97/00021 1997.1.22
[87] 国际公布 WO97/26984 英 1997.7.31
[85] 进入国家阶段日期 1998.9.21
[71] 专利权人 伊夫卡化学品公司
地址 荷兰希莱戈姆
[72] 发明人 P·H·奎德劳 F·O·H·皮伦
[56] 参考文献
US-4472550 1984.09.18 C08L75/04
审查员 刘天佐

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 分散剂

[57] 摘要

本发明涉及分散剂或其盐，包含以下的反应产物：A. 平均官能度为约 2—约 5 的一种或多种聚异氰酸酯与 B. Y—R—X 型化合物，其中 Y 代表在环中具有至少一个氮原子的环状结构，R 代表至少三个原子的链，X 为 O－R^1或 N(R^1)(R^2)，其中 R^1为 H 或式 R^3－Z 的基团，其中 R^3代表具有至少二个原子的链，Z 代表 OH 或 NH_2，R^2代表式 R^3－Z 的基团，该化合物可通过丙烯酸酯化合物或环氧化合物与在环中具有至少一个结构(α)基团的环状化合物反应来获得。

ISSN1008-4274

1.一种分散剂或其盐，包含以下A和B的反应产物:

A.平均官能度为约2－约5的一种或多种聚异氰酸酯，与

B. Y-R-X型化合物，其中Y代表在其中具有至少一个氮原子的环状结构，R代表至少有三个原子的链，X为O-R^1或N(R^1)(R^2)，其中R^1为H或式R^3-Z的基团，其中R^3代表具有至少二个原子的链而Z代表OH或NH_2，R^2代表式R^3-Z的基团，该化合物可通过丙烯酸酯化合物或环氧化合物与在环中具有至少一个 H 结构的基团的

—N—

环状化合物反应来获得。

2.根据权利要求1的分散剂，包含A、B以及以下C和D的反应产物:

C：至少一种一羟基和/或一羧酸化合物，和

D：至少一种二羟基、二胺、二羧酸和/或一羟基－一羧酸化合物。

3.根据权利要求1的分散剂，其中所述在其中具有至少一个氮原子的环状结构的化合物选自哌嗪、咪唑啉、苯并咪唑、咪唑、吡咯烷、吡唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、吲唑、1-H-四唑及其取代的衍生物。

4.根据权利要求2的分散剂，其中所述在其中具有至少一个氮原子的环状结构的化合物选自哌嗪、咪唑啉、苯并咪唑、咪唑、吡咯烷、吡唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、吲唑、1-H-四唑及其取代的衍生物。

5.根据权利要求3的分散剂，其中所述化合物选自吡咯烷、1,2,4-三唑、吡唑、咪唑及其衍生物。

6.根据权利要求1－5的任一项权利要求的分散剂，其中基团-R-X是基于丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸和甲基丙烯酸的羟乙基酯和羟丙基酯以及丙烯酸和所述酯的烷氧化衍生物的基团。

7.权利要求1－5的任何一项权利要求的分散剂的应用，该应用包

括将该分散剂用于分散固体物的用途。

8. 权利要求 6 的分散剂的应用，该应用包括将该分散剂用于分散的固体物质。

9. 一种适于在液体系统中应用的粉状或纤维状的固体物质，其中该固体物质包含了权利要求 1-5 的任一项权利要求的一种分散剂的涂覆层。

10. 包含根据权利要求 9 的固体物质的清漆。

分散剂

本发明涉及基于包含至少一个在其中具有至少一个氮原子的环状结构的化合物的分散剂或其盐。

本发明还涉及分散剂的使用，用这种分散剂涂覆的包括在液体系统中的粉末或纤维性固体物（填料、颜料等）以及许多适用于制备根据本发明的分散剂的新的化合物。

为将固体物引入至液体介质中需要高的机械力。这在较大程度上取决于周围媒介对于固体物的润湿性，以及这种介质的亲和力。为了降低这些分散力，通常使用促进物质渗入的分散剂。这就是最常谈及的阴离子或阳离子或非离子型结构的表面活性剂。这些试剂以相对微小的添加量或者直接施用到固体物中，或者加到分散介质中。通过这样的一种表面活性剂，大大减少了分散所需要的能量。

另外，我们知道分散作用后这些固体物易于重新附聚，使得初始诱导的分散能无效并导致各种严重的问题。可特别通过伦敦/范德华力（固体物通过该力相互吸引）来解释这种现象。为了使这些吸引力无效必须在固体物上提供吸附层。通过使用这些表面活性剂或聚合物可达到该目的。

然而在分散作用期间和分散作用后，产生周围介质与固体颗粒的相互作用，使得作为对较高浓度存在的周围介质的交换可以发生表面活性剂的解吸作用。但在大多数情况下该周围介质不能建立起如此稳定的吸附层，因此整个系统絮凝。这特别通过液体系统中的粘度增加、丧失光泽、清漆和涂料中的色移、在有色塑料和清漆中的着色力不足以及在增强塑料中机械强度的降低得到了证明。

在欧洲专利申请 154678、438836 和 520586 中描述了基于 2.5-6 价的聚异氰酸酯与包含在其中具有至少一个碱性氮原子的环状结构的

化合物的反应产物的分散剂。

这些已知的分散体一般基于通过氨基－或羟基官能侧链连接到聚异氰酸酯上的环状化合物。其典型的化合物是:1-(2-氨基乙基)哌嗪、2-氨基-6-甲氧基苯并噻唑、4-(2-氨基乙基)吡啶、4-(氨基甲基)吡啶、3-氨基-1,2,4-三唑、1-(3-氨基丙基)咪唑、4-(2-羟乙基)吡啶和1-(2-羟乙基)咪唑。

对于大量的应用而言，这些已知的产品是有用的。然而其缺点之一是基于上述亲核化合物的产品皆受限于在实践中很有用的固含量。商业产品的固含量一般为25－35％（重量）的数量级。本发明的目的之一是提供可以达到较高固含量的分散剂。

我们现已惊奇地发现，通过使用一种特定的亲核化合物可以实现这一目的。

因此，本发明涉及包含以下反应产物的分散剂或其盐:

A.平均官能度为约2－约5的一种或多种聚异氰酸酯与

B. Y-R-X型化合物(其中Y代表在其中具有至少一个氮原子的环状结构，R代表至少有三个原子的链，X为O-R^1或N(R^1)(R^2)，其中R^1为H或式R^3-Z的基团，其中R^3代表具有至少二个原子的链而Z代表OH或NH_2，R^2代表式R^3-Z的基团)，该化合物可通过丙烯酸酯化合物或环氧化合物与在环中具有至少一个  结构的基团的环状化合物反应来获得。

根据本发明的分散剂具有可以以相同效力获得相当高的固含量的优点，这从减少由溶剂造成的环境影响的角度来看是有利的。

同时使用特定组分Y-R-X的一个优点是比起大多数上述亲核化合物来更易于制备。

根据本发明所用的具有-R-结构的基团在任何情况下均具有在基团Y和X之间至少三个原子长度的链。

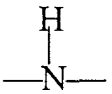
根据本发明的第一种变体，优选R在Y基团的γ-位置上具有羰

基，也即该化合物基于具有环的丙烯酸酯化合物的反应。在这种情况下，根据本发明可以使用游离酸(X=OH)，或使用酯或酰胺。非常合适的是具有适宜环状结构的丙烯酸和甲基丙烯酸（优选丙烯酸）的羟基乙基酯和羟基丙基酯的反应产物，例如得到下述在氮原子上具有以下取代基的环状结构的衍生物：丙酸2-羟基乙基酯、丙酸2-羟基丙基酯、2-甲基丙酸2-羟乙基酯、2-甲基-丙酸2-羟丙基酯及其乙氧化和/或丙氧化衍生物。注意到这些都是新的化合物。

根据本发明的另一优选的变体，通过具有环状结构的环氧化物的反应获得化合物 Y-R-X。更具体地说，然后使用缩水甘油，得到在环状结构的氮原子上的1,2-二羟丙基取代基。

根据本发明，X指 $O\text{-}R^1$ 或 $N(R^1)(R^2)$，其中 R^1 为H或式 $R^3\text{-}Z$ 的基团，其中 R^3 代表具有至少两个原子的链，Z代表OH或 NH_2，而 R^2 代表式 $R^3\text{-}Z$ 的基团。在实践中，这就意味着该化合物含有羟基或胺基团。在X指 $O\text{-}R^1$ 的情况中，该化合物将是羟基官能的。反之，如果X代表 $N(R^1)(R^2)$，则大多数情况下该化合物将是氨基官能的。

对于杂环基Y而言，起点一般是在环中具有一个或多个氮原子（至少一个氮原子具有一个质子）的各种环脂族和芳族、杂环化合物。其例子是哌嗪、咪唑啉、苯并咪唑、咪唑、吡咯烷、吡唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、吲唑、1-H-四唑及其取代的衍生物。最优选的是吡咯烷酮、1,2,4-三唑、吡唑、咪唑及其衍生物。

可通过使丙烯酸酯或环氧化合物与具有结构  的至少一个基团的杂环化合物反应来制备Y-R-X型化合物。这种反应通常通过各组分的简单反应（如需要可在适宜的惰性溶剂中及在高温下或不在高温下）来进行。如需要，在与丙烯酸酯化合物的反应中可以使用已知用来催化迈克尔加成反应的催化剂。然而一般而言，所述反应是放热反应，且不需要催化剂。

与环氧化合物的反应一般都是放热反应，使得反应开始后在绝热

或冷却下继续进行。

根据本发明，可以如此制备B型化合物并使其与聚异氰酸酯反应。但在一个可供选择的实施方案中，也可以先使丙烯酸酯或环氧化合物与聚异氰酸酯反应，然后才将杂环化合物加至所获得的反应产物中而进行。

根据本发明一优选实施方案，所述分散剂是A、B与C、D的反应产物，其中:

C: 至少一种一羟基和/或一羧酸化合物，和

D: 至少一种二羟基、二胺、二羧酸和/或一羟基－一羧酸化合物。

我们已惊奇地发现根据本发明的分散剂表现出与例如醇酸树脂和无油聚酯树脂的良好相容性、对于各种难以稳定的颜料的良好的溶解性及良好的分散作用。同时，由于可以获得高的固含量，所述的分散剂适用于“高固体”清漆以及所谓的低溶剂清漆中。

根据本发明，在分散剂中使用官能度为约2-约5，优选约4的聚异氰酸酯。适宜的聚异氰酸酯是那些述于欧洲专利申请438836和520586的内容中的那些聚异氰酸酯。

大多数商业产品的聚异氰酸酯化合物通常没有上述纯品形式的特定分子式，而是由具有类似结构形式的某些化合物的混合物所组成。对于异氰酸酯基团而言，“平均官能度”用来指所述商业产品具有约2－约5，优选约4的指示官能度。

可用作化合物C的是至少一种可选地用芳基和/或卤素基团取代的或也含有一种或多种醚和/或酯基的具有脂族和/或环脂族烃的一羟基化合物或一羧酸化合物。优选一羟基或一羧酸化合物的分子量至少为约300，更优选为750－8000。假定具有这些分子量，就得到最佳的分散作用。在化合物中还可以提供增加与醇酸树脂相容性的一种或多种取代基。

然而，重要的是上述一羟基化合物除了羟基或羧基外不含在制备根据本发明分散剂的条件下与异氰酸酯反应的取代基。

脂族、环脂族和/或芳脂族化合物可用作一羟基或一羧酸化合物。也可使用这些化合物的混合物。它们可以是直链和支链的脂族或芳脂族化合物。可以是饱和或不饱和的化合物。优选饱和化合物。氢原子可以部分用卤素、优选用氟和/或氯取代。如果使用这种取代的化合物，则它们最好涉及脂族一元醇。有各种市售的产品，其中如本领域技术人员所知的那样，邻近羟基的碳原子一般没有卤素原子。特别的氟化醇的例子是十七氟癸醇或 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$。市售的产品通常不是均匀的而是如在技术合成中获得的不同氟化物的混合物。

作为 C 化合物也可以使用那些含有至少一个-O-和/或 COO 基团的化合物。这涉及聚醚、聚酯或混合聚醚－聚酯。聚酯的例子是那些用一羟基或一羧酸初始组分，可通过内酯如丙内酯、戊内酯、己内酯或其取代的衍生物的聚合作用获得的聚酯。用作初始组分的是具有 4 － 30 个，优选 4 － 14 个碳原子的一元醇如正丁醇，更长、饱和以及不饱和醇如炔丙醇、油醇、亚油醇、羰基合成醇、环己醇、苯乙醇、新戊醇以及如上所述的氟化醇。也可以使用上述类型的醇以及取代和未取代的酚类，它们已按已知的方法用环氧乙烷和环氧丙烷通过烷氧基化作用已经转化成聚氧亚烷基、一烷基、芳基、芳烷基和环烷基的醚。也可使用上述化合物的混合物。

这些聚酯的有效分子量为约 300 － 8000，优选 500 － 5000。

也可使用可经链烷醇、环烷醇及酚类的烷氧基化作用获得的一羟基聚醚。这些聚醚的有效分子量为约 350 － 1500。

也可使用一种或多种上述一官能的羟基化合物和分子量为 32 － 200，更优选为 50 － 200 的一种或多种低分子一官能的羟基化合物的混合物。也可以有利地使用这些低分子化合物来惰化残余的、未反应的-NCO-基团。优选使用丙醇、丁醇、甲氧基丙醇或其异构体。如果这些化合物过量，则作为助溶剂。

在分散剂中，优选也存在二官能化合物 D 的基团。它可以是二羟基、二胺、二羧酸化合物或一羟基－一羧酸化合物。优选用于此目的

的是至少八个碳原子位于所述官能基之间的烃类化合物。如需要，可用酰胺、醚、酯、S、SO_2和/或聚氨酯基团插入该碳链。一般而言，为了改进分散剂与各种材料的相容性，优选该基团的分子量至少为200，更优选为750－4000。

在一个更一般的配方中，本发明涉及上述反应产物用作分散剂中的一个组分，如基于上述聚异氰酸酯或基于其它聚合结构如聚酯或丙烯酸酯。

本发明的分散剂相应地拥有一定量的官能碱性基。根据先有技术，这些碱性基的特征也在于其pKa值（如EP－A 438836中所定义）。优选具有pKa值为2－14，更优选为5-14，最优选为5－12的碱性基的化合物。其例子之一是咪唑。通过这些碱性基，加成化合物可以成盐。根据本发明，它们也可以以这种盐的形式用作分散剂。

从所得的碱性反应产物中经过使用有机或无机酸的中和作用或通过季铵化作用可获得这些盐。优选与有机一元羧酸或磺酸所成的盐。

使用已知的方法可进行异氰酸酯基团的转化。一般而言，优选反应以一种使得在第一阶段中聚异氰酸酯与化合物C和D的混合物一起转化的方式进行。该转化一般在适宜的溶剂（如烃例如二甲苯、醚例如二噁烷、酯例如乙酸丁酯以及二甲基甲酰胺）中，可任选地在催化剂如二月桂酸二丁锡、乙酰丙酮酸亚铁或三亚乙基二胺的存在下进行。也可以首先用化合物C转化聚异氰酸酯，然后进一步用化合物D转化反应产物。

该转化后（藉此一般转化约40－80％的异氰酸酯基团），进行与化合物Y－R－X的反应。这将得到约20－60％异氰酸酯基团的转化率。最后通过与低级醇或一种参照化合物反应使任何未反应的异氰酸酯惰化。丁醇特别适用于该目的。

现将本发明通过一些实施例来阐述，但不受限于此。

实施例 1

3-苯并咪唑-1-基-丙酸 2-羟乙基酯的合成

在氮气氛围下，在装有顶部搅拌器的三颈烧瓶中，在室温下，将 25.0 克苯并咪唑(0.212 摩尔)悬浮于 14.2 克丙烯酸 2-羟乙基酯(0.212 摩尔)中。将其用 39.2 克仲丁醇烯释。将烧瓶中的内容物加热至 50 ℃直到发生放热反应为止，藉此温度在几分钟内上升至约 95 ℃。将反应混合物冷却至 85 ℃，然后在此温度下搅拌 2 小时。经进一步的冷却使加合物结晶出来。在过滤及蒸发浓缩后得到浅褐色固体物的标题产物(胺值=239.5 毫克 KOH/克，熔点=95-98 ℃)。将产物干燥贮存或溶于 NMP（N-甲基-吡咯烷酮，50 %）中。

IR ν (cm^{-1}, $CHCl_3$): 3300 (OH), 2350, 1725 (CO), 1495, 1450, 1380, 1195, 1080, 750.

^1H NMR ∂ ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): 7.99 (s, 1H, NC<u>H</u>N); 7.60 和 7.39 (2 m, 1H 和 3H, 4 Ar-H); 4.51 (t, 2H, J = 6.4 Hz, NC<u>H</u>$_2$); 4.19 (m, 2H, OC<u>H</u>$_2$C); 3.76 (m, 2H, C<u>H</u>$_2$OH); 2.91 (t, 2H, J = 6.4 Hz, CC<u>H</u>$_2$CO); 2.00 (bs, 1H, OH).

^{13}C NMR ∂ ($CDCl_3$, 100 MHz, ppm): 170.7 (CO), 143.3 和 143.2 (Ar-Cq, 2 旋转异构体), 133.1 (Ar-Cq), 123.1, 123.1, 122.3 和 120.1 (4 Ar-CH), 109.3 (N=<u>C</u>-N) ; 66.6 (<u>C</u>-OH) ; 59.9 (O-<u>C</u>H$_2$); 40.2 (<u>C</u>H$_2$-N), 34.1 (<u>C</u>-CO).

EI MS (70 eV) m/z (相对强度) : 234 ($M^{\circ+}$, 25); 191 (58); 173 (7); 146 (23); 145 (23); 131 (100); 118 (40); 104 (13); 90 (21); 77 (18); 63 (7).

HRMS: 计算值 $C_{12}H_{14}O_3N_2$ 234.10044; 测量值 234.20027.

实施例 2

1,2-二羟基-3-苯并咪唑-1-基-丙烷的合成

在氮气氛围下，于 20 ℃将 15.94 克苯并咪唑(0.135 摩尔)和 25.94 克 NMP 加入到装有顶部搅拌器的三颈烧瓶中。将烧瓶内容物加热至

100 ℃。在 100 ℃，缓慢将缩水甘油逐滴加到反应混合物中。发生放热反应（最高温度为 105 ℃）。完成后在约 80 ℃下搅拌 2 小时。深红色的产物的胺值为 145.9 毫克 KOH/克，粘度为 200cP(60 转/分钟，# 4，20 ℃)。

IR ν (cm^{-1}, $CHCl_3$): 3500 (OH), 2910, 1570, 1500, 1455, 1375, 1335, 1255, 1110, 1050, 745.

^1H NMR ∂ ($CDCl_3$, 250 MHz, ppm, 旋转异构体): 7.90-7.00 (m, 4H, 4 Ar-H); 7.72 (s, 1H, N=C<u>H</u>-N); 4.40-4.00 (m, 2H, C<u>H</u>-OH 和 OH); 3.70-3.40 (m, 2H, $C\underline{H}_2$); 2.10 (s,1H, O<u>H</u>).

^{13}C NMR ∂ ($CDCl_3$, 63 MHz, ppm, 2 旋转异构体): 142.7 和 142.6 (Ar-Cq); 133.8 和 133.7 (Ar-Cq); 123.3-119.4 (4 Ar-<u>C</u>H); 110.0 和 109.9 (N=<u>C</u>-N); 70.0 和 67.5 (<u>C</u>H-OH); 65.8 和 63.7 ($\underline{C}H_2$-OH); 48.3 和 47.8 (N-$\underline{C}H_2$).

EI MS (70 eV) m/z (相对强度) : 192 ($M^{\circ+}$, 17); 174 (5); 133 (6); 132 (41); 131 (100); 118 (17); 104 (16); 77 (21); 51 (6).

实施例 3

3-吡唑-1-基-丙酸 2-羟乙基酯的合成

在氮气氛围下，在装有顶部搅拌器的三颈烧瓶中，在室温下，将 11.91 克吡唑(0.175 摩尔)悬浮于 20.32 克 HEA(0.175 摩尔)中。将烧瓶内容物加热至 130 ℃。然后将该反应混合物搅拌 2.5 小时。将清澈的黄色油（粘度为 110cP(60 转/分钟，# 4，20 ℃；胺值为 304.5 毫克 KOH/克；颜色 3(加德纳)）干燥贮存。

IR ν (cm^{-1}): 3300 (OH), 2940, 1710 (CO), 1390, 1270, 1180, 1080, 1050, 1020, 980, 930, 870, 800, 750.

^1H NMR ∂ ($CDCl_3$, 250 MHz, ppm): 7.45-7.30 (m, 2H, 2 Ar-H); 6.20-6.10 (m, 1H, N-C<u>H</u>=N); 4.39 (t, 2H, J=6.1, $C\underline{H}_2OH$); 4.20 (bs, 1H, OH), 4.15 (s, 2H, N-$C\underline{H}_2$); 3.75-3.65 (m, 2H, O-$C\underline{H}_2$-C); 2.85-2.77 (m, 2H, $C\underline{H}_2$-CO).

^{13}C NMR ∂ ($CDCl_3$, 63 MHz, ppm): 171.0 (CO); 139.7, 129.9 和 105.7 (3 Ar-CH); 66.4 ($\underline{C}H_2OH$); 60.2 (O-$\underline{C}H_2$); 47.4 (N-$\underline{C}H_2$); 35.4 ($\underline{C}H_2CO$).

EI MS (70 eV) m/z (相对强度) : 184 ($M^{\circ+}$, 25); 166 (4); 154 (17); 141 (18); 123 (48); 96 (25); 94 (13); 81 (100); 69 (21); 68 (41); 55 (34); 55 (11); 53 (9).

实施例 4

3-(2-苯基-2-咪唑啉-1-基)丙酸 2-羟乙基酯的合成

除了使用 14.62 克 2-苯基-2-咪唑啉(0.100 摩尔)和 11.61 克 HEA(0.100 摩尔)外，重复实施例 3 的方法。放热反应开始于 30 ℃，藉此温度上升至约 67 ℃。放热后，将温度在 70 ℃保持 2.5 小时。将清澈的黄色油(粘度为 72000cP(6 转/分钟，# 4， 20 ℃；胺值为 213.9 毫克 KOH/克；颜色 10(加德纳)) 干燥贮存。

IR ν (cm^{-1}): 3125 (OH), 2960, 2920, 1715 (CO), 1600, 1580, 1560, 1430, 1380, 1320, 1260, 1165, 1110, 1050, 1020, 940, 770, 695.

^{1}H NMR ∂ ($CDCl_3$, 250 MHz, ppm, 旋转异构体): 7.70-7.30 (m, 5 H, 5 Ar-H); 4.20-4.00 (m, 2H, CH_2-OH); 4.00-3.60 (m, 4H, 2 N-CH_2 和 N-CH_2 (环)); 3.50-3.25 (m, 4H, O-CH_2 和 N-CH_2 (环)); 2.56 (t, 2H, J = 6.9 Hz, CH_2-OH); 2.75 (bs, 1H, OH).

^{13}C NMR ∂ ($CDCl_3$, 63 MHz, ppm, 2 旋转异构体): 171.8 和 167.6 (CO); 131.1 和 130.7 (Ar-Cq); 130-127 (5 Ar-CH 和 1 Ar-Cq); 66.3 和 62.2 (CH_2-OH); 63.6 和 60.7 (O-CH_2); 53.3, 53.3, 53.2, 51.1, 51.0, 45.2 (3 CH_2); 34.1 和 34.0 (CO-CH_2).

EI MS (70 eV) m/z (相对强度) : 262 ($M^{\circ+}$, 10); 261 (15); 219 (22), 173 (10), 159 (68), 146 (5), 117 (100), 104 (10), 77 (17), 56 (43).

实施例 5

3-(1H,2,4-三唑-1-基)-丙酸 2-羟乙基酯(5a)和 3-(1,2,4H-三唑-4-基)-丙酸 2-羟乙基酯(5b)的合成

除了使用 13.81 克 1,2,4-三唑(0.200 摩尔)和 23.22 克 HEA(0.200 摩尔)外，重复实施例 3 的方法。将温度调节至 75 ℃ (放热反应至约 65 ℃)。放热后，将温度在 75 ℃保持 2.5 小时。冷却后，黄色油(来自 5a 和 5b 的混合物， 5a 和 5b 的摩尔比约为 85:15) 慢慢变成固体

白色粉末（胺值为303毫克KOH/克，熔点104 - 107℃）。

IR ν (cm^{-1}): 3115, 2350, 1730 (CO), 1520, 1460, 1260, 1200, 1140, 1060, 960, 870, 665, 635.

^1H NMR ∂ ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): 5a: 8.40-8.15 (m, 2H, 2 Ar-CH); 4.51 (t, 2H, J = 6.1 Hz, NCH_2); 4.25 (dd, 2H, J = 4.4, 2.6 Hz, $O-CH_2$); 3.82 (dd, 2H, J = 2.9, 4.7 Hz, CH_2-OH); 2.93 (t, 2H, J = 6.0 Hz, CH_2-CO); 4.30 (bs, 1H, OH); 5b: 8.00-7.90 (m, 2H, 2 Ar-CH); 4.45 (t, 2H, J = 6.2 Hz, NCH_2); 4.38 (t, 2H, J = 6.0 Hz, $O-CH_2$); 4.20-4.30 (m, 2H, CH_2-OH); 2.85 (t, 2H, J = 6.0 Hz, CH_2-CO); 3.77 (s, 1H, OH).

^{13}C NMR ∂ ($CDCl_3$, 100 MHz, ppm) 5a（旋转异构体）: 170.5 和 170.1 (CO); 151.1、和 151.1 (Ar-CH); 143.6 和 143.0 (Ar-CH); 66.4 和 66.2 (CH_2-OH); 59.5 和 59.4 (CH_2-O); 44.7 和 44.5 (NCH_2); 33.7 和 33.4 (CH_2-CO). 5b（对称）: 170.5 1 (CO); 146.2 (2 Ar-CH); 63.0 (CH_2-OH); 62.2 (CH_2-O); 40.5 (NCH_2); 34.8 (CH_2-CO).

EI MS (70 eV) m/z（相对强度）: 185 ($M^{\bullet+}$, 1); 155 (16); 140 (8); 124 (31); 97 (27); 96 (45); 82 (16); 70 (23); 69 (19); 55 (100).

HRMS: 计算值 $C_7H_{11}O_3N_3$ 185.07995 测量值 185.08006.

实施例6

3-(1H-苯并三唑-1-基)-丙酸2-羟乙基酯(6a)和3-(2H-苯并三唑-2-基)-丙酸2-羟乙基酯(6b)的合成

除了使用17.87克苯并三唑(0.150摩尔)和17.42克HEA(0.150摩尔)外，重复实施例3的方法。将温度调节至100℃并在100℃下保持2.5小时。将清澈的黄色油（来自6a和6b的混合物，6a与6b的比为40:60）（粘度为3600cP(60转/分钟，#4，20℃)；胺值为238.5毫克KOH/克；颜色7（加德纳））干燥贮存。

IR ν (cm^{-1}): 3380 (OH), 1950, 1730 (CO), 1395, 1190, 1085, 755.

^1H NMR ∂ ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): 6a: 7.85-7.75 (m, 2H, 2 Ar-CH), 7.35-7.25 (m, 2H, 2 Ar-CH); 5.01 (dd, 2H, J = 6.3, 5.6 HZ, NCH_2); 4.25-4.20 (m, 2H, OCH_2); 4.20 (bs, 1H, OH); 3.76 (dd, 2H, J = 4.4, 4.7 Hz, CH_2-OH); 3.11 (t, 2H, J = 6.5 Hz, CH_2-CO). 6b: 7.96 (d, 1H, J = 8.4 Hz, 1 Ar-CH); 7.54 (d, 1H, J = 8.2 Hz, 1 Ar-CH), 7.45-7.35 (m, 1H, 1 Ar-H); 7.30-7.25 (m, 1H, 1 Ar-CH); 4.85 (t, 2H, J = 6.6, NCH_2); 4.20-4.10 (m, 2H, OCH_2); 4.20 (bs, 1H, OH); 3.73 (dd, 2H, J = 4.4, 4.7 Hz, CH_2-OH); 3.05 (dd, 2H, J = 5.8, 6.6 Hz, CH_2-CO).

^{13}C NMR ∂ ($CDCl_3$,100 MHz, ppm): 6a: 170.0 (CO); 143.0 (Ar-Cq); 131.0 (Ar-Cq); 128-109 (4 Ar-CH); 64.0 (OCH_2), 62.0 (OCH_2), 51.9 (NCH_2), 35.0 ($COCH_2$); 6b: 171.0 (CO); 146.0 (Ar-Cq); 135.0 (Ar-Cq); 128-109 (4 Ar-CH); 66.6 (OCH_2), 60.4 (OCH_2), 43.4 (NCH_2), 34.2 ($COCH_2$).

实施例 7

3-咪唑-1-基-丙酸 2-羟丙基酯的合成

在氮气氛围下，在装有顶部搅拌器的三颈烧瓶中，在室温下，将 20.43 克咪唑(0.30 摩尔)悬浮于 39.06 克丙烯酸 2-羟丙基酯(0.30 摩尔)中。将烧瓶的内容物加热至 40 ℃直到发生放热反应为止，藉此在几分钟内将温度上升至约 110 ℃。将反应混合物冷却至 80 ℃，然后在该温度下搅拌 3 小时。将清澈的黄色油（胺值为 271 毫克 KOH/克；颜色 4（加德纳））定量过滤出来并干燥贮存。

实施例 8

3-(2-甲基-咪唑-1-基)-丙酸 2-羟乙基酯的合成

除了使用 12.32 克 2-甲基咪唑(0.150 摩尔)和 17.42 克 HEA(0.150 摩尔)外，重复实施例 3 的方法。放热反应开始于 35 ℃（放热至约 90 ℃）。放热后，将温度在 75 ℃下保持 2.5 小时。将清澈的黄色油（粘

度为 7450cP(60 转/分钟, # 4, 20 ℃); 胺值为 283 毫克 KOH/克) 干燥贮存。

IR ν (cm^{-1}): 3300 (OH), 2980, 2940, 1725 (CO), 1490, 1410, 1380, 1310, 1275, 1180, 1140, 1120, 1070, 980.

^{1}H NMR ∂ ($CDCl_3$, 400 MHz, ppm): 6.80-6.79 (m, 2H, 2 Ar-H); 4.70 (bs,1H, OH); 4.20 和 4.15 (s 和 dd,2H,J = 4.7, 4.9, $OC\underline{H}_2$ 2 旋转异构体); 4.09 (t, 2H,J = 6.8, $NC\underline{H}_2$); 3.74 和 3.64 (t 和 s, 2H, J = 4.7 Hz, $OC\underline{H}_2$ 2 旋转异构体); 2.69 (t, 2H, J=6.8, $OC\underline{H}_2$); 2.33 和 2.31 (2s, 3H, 2 $C\underline{H}_3$ 2 旋转异构体).

^{13}C NMR ∂ ($CDCl_3$,100 MHz, ppm, 旋转异构体): 170.4 和 170.0 (CO); 144.3 (Ar-Cq); 126.8 和 126.7 (Ar-CH); 118.9 和 118.8 (Ar-CH); 66.0 和 62.3 ($HO\underline{C}H_2$); 63.3 和 59.4 ($O\underline{C}H_2$); 41.1 和 40.9 ($N\underline{C}H_2$); 35.0 和 34.8 ($CO\underline{C}H_2$); 12.5 和 12.4 ($\underline{C}H_3$).

实施例 9

在干燥的氮气氛围中, 将 29.91 克二异氰酸甲苯酯五聚物 (在 BuOAc 中约 50 %) 溶于 27.21 克乙酸丁酯和 23.94 克乙酸甲氧丙基酯 (MPA) 的混合物中。加入 18.48 克一元醇组分 (一种由一羟基化合物制得的己内酯), 然后将其全部在 75 ℃下搅拌 2 小时。接着在 75 ℃加入 4.47 克羟基酸和 1.99 克聚乙二醇 1000, 然后再加入 3.13 克乙酸丁酯。将反应混合物搅拌 2 小时并在 0.5 小时内冷却至 60 ℃。然后, 在 2 分钟内将 13.10 克实施例 1 的产物 (在 NMP 中为 50 %) 逐滴加入, 将其全部在 60 ℃搅拌 1 小时。在反应的最后步骤用 2.60 克仲丁醇来捕获过量的游离 NCO-基团。在 60 ℃搅拌 1 小时后, 用 BuOAc 将固含量调整至 40 %, 并检测胺值。产物 9 是清澈的。

数据: VS = 40 %, AG = 13, 粘度 = 约 30000cP, 颜色 14 (加德纳)。

实施例 10

类似于实施例 9, 在 75 ℃将溶于 49.81 克乙酸丁酯和 12.00 克

MPA 中的 47.84 克二异氰酸甲苯酯五聚物(在 BuOAc 中约 50 %)与 37.80 克一元醇反应。2 小时后，在 75 ℃加入 7.32 克羟基酸。冷却至 60 ℃后，将 16.76 克实施例 2 的产物缓慢逐滴加入，并且在 60 ℃将其全部搅拌 1 小时。通过加入 3.08 克仲丁醇并搅拌 1 小时来捕获过量的 NCO-基团。用乙酸丁酯将产物的固含量调整至 45 %。

数据: VS = 45 %， AG = 14，粘度 = 约 15000cP，颜色 17（加德纳）。

实施例 11

类似于实施例 9，在 75 ℃将溶于 38.00 克乙酸丁酯和 10.00 克 MPA 中的 29.06 克二异氰酸甲苯酯五聚物（在 BuOAc 中约 50 %）与 22.47 克一元醇反应。2 小时后，在 75 ℃下加入 4.72 克羟基酸。冷却至 60 ℃后，将 5.00 克实施例 4 的产物缓慢逐滴加入，并且将其全部在 60 ℃搅拌 1 小时。通过加入 1.89 克仲丁醇并搅拌 1 小时来捕获过量的 NCO-基团。用乙酸丁酯将产物的固含量调整至 40 %。

数据: VS = 40 %， AG = 9，粘度 = 约 22000cP，颜色 6（加德纳）。

实施例 12

类似于实施例 9，在 75 ℃将溶于 35.00 克乙酸丁酯和 9.83 克 MPA 中的 26.04 克二异氰酸甲苯酯五聚物（在 BuOAc 中约 50 %）与 22.47 克一元醇反应。2 小时后，在 75 ℃加入 4.72 克羟基酸。冷却至 60 ℃后，将 3.93 克实施例 4 的产物缓慢逐滴加入，并且将其全部在 60 ℃搅拌 1 小时。通过加入 1.89 克仲丁醇并搅拌 1 小时来捕获过量的 NCO-基团。用乙酸丁酯将固含量调整至 40 %。

数据: VS = 40 %， AG = 7.5，粘度 = 约 7000cP，颜色 6（加德纳）。

实施例 13

类似于实施例 9，在 75 ℃将溶于 17.78 克乙酸丁酯和 17.70 克 MPA 中的 29.9 克二异氰酸甲苯酯五聚物（在 BuOAc 中约 50 %）与 20.43 克一元醇反应。2 小时后，在 75 ℃加入 6.10 克羟基酸。冷却至 60 ℃后，将 5.55 克实施例 8 的产物缓慢逐滴加入，并且将其全部在 60 ℃搅拌 1 小时。通过加入 6.18 克仲丁醇并搅拌 1 小时来捕获过量的 NCO-基团。用乙酸丁酯将固含量调整至 45 %。

数据: VS = 45 %， AG = 约 15，颜色 6（加德纳）。

实施例 14

在颜料 FW 200（C. I. P. BK. 7,一种很难稳定的临界颜料）的丙烯酸 2-K 羟基酯体系中试验根据实施例 9 - 13 的分散剂。根据下述配方进行这些试验。

磨浆:

Macrynal SM 510 n (60%)	11.0 克
BuOAc	6.35 克
Solvesso 100	6.35 克
FW 200	0.9 克
分散剂	X*克

* 30 %（基于颜料）固体分散剂

（45 % 产物: X = 0.60 克；40 % 产物: X = 0.67 克; 35 % 产物: X=0.77 克）

用两重量份的玻璃珠(2-3mm)将磨浆研磨 1.5 小时至细度<5μm。然后掺入 25.0 克 Macrynal SM 510 (60%), 并且将其全部搅匀 15 分钟。

如下完成二组分清漆的制作:

上述磨浆	10.0 克
Desmodur N 75	2.5 克

BuOAc	3.0 克
10%的 Efka-30（溶于二甲苯中）	0.1 克

搅匀后，将磨浆过滤并以 60° 的角度倾倒至聚酯薄膜上，并在空气中干燥 24 小时。在 75 ℃后干燥 30 分钟。

透明薄膜的颜色是黑褐色，这表明一种最佳的抗絮凝作用，并且均匀粒度约为 13nm。

产品编号	光泽 20°
10	85
11	84
13	84

实施例 15

在两种不同颜料的不同清漆体系中试验根据实施例 9 - 13 的分散剂。根据以下配方来进行这些试验。

磨浆:

Alftalat AC 451 (60%)	2.9 克
Solvesso 100	6.6 克
颜料*	3.5 克
分散剂 45 %	2.0 克

*对于该试验使用两种不同的颜料: Irgazinn 红 DPP-BO(C. I. P. R. 254)和 Novoperm 橙 HL-70(C. I. P. O. 36)。在两种情况中分散剂的量为 25.7 % 固体（基于颜料计）。

在 Scandex 中，用两重量份的玻璃珠（2 - 3mm）将磨浆研磨 1.5 小时至细度<5μm。然后用以下的产物完成该磨浆并在 Scandex 中搅匀 15 分钟。

Alftalat AC 451 (60%)	19.8 克
Maprenal MF 650	10.5 克
Solvesso 100	10.8 克
E-30（在二甲苯中为 10 %）	0.5 克

将已生成的清漆过滤出来，以 60° 角度倾倒在聚酯薄膜上并在空气中干燥 10 分钟。然后使清漆膜在 130 ℃ 固化 30 分钟。

颜料	Irgazinn 红 DPP-BO N. 橙 HL 70	
实施例	光泽 20°	光泽 20°
9	80	81
11	76	76
12	76	76
13	77	75