

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480009361.7

[51] Int. Cl.

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08F 8/14 (2006.01)

C08F 220/10 (2006.01)

C08F 220/34 (2006.01)

C08F 220/36 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 7 月 12 日

[11] 公开号 CN 1802409A

[51] Int. Cl. (续)

C08F 293/00 (2006.01)

C08L 33/14 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

[22] 申请日 2004.3.29

[21] 申请号 200480009361.7

[30] 优先权

[32] 2003.4.8 [33] EP [31] 03405235.7

[86] 国际申请 PCT/EP2004/050386 2004.3.29

[87] 国际公布 WO2004/090030 英 2004.10.21

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.8

[71] 申请人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 T·福格尔 S·索德尔

P·辛门丁格

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲

权利要求书 5 页 说明书 90 页

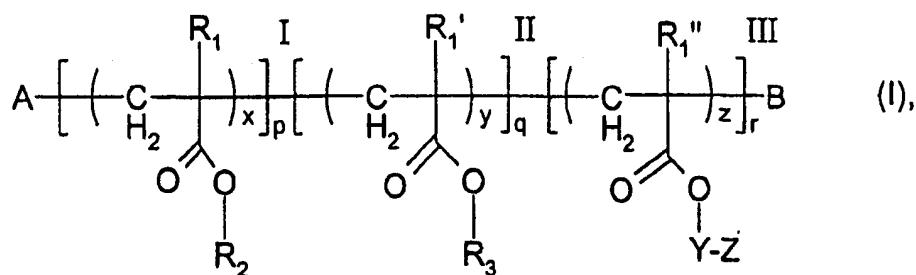
[54] 发明名称

颜料分散体中的光稳定聚合物分散剂

[57] 摘要

本发明涉及新的聚合产物,所述聚合产物通过应用原子转移自由基聚合法制备该产物。这种新的聚合产物可用于稳定对光、热或氧化引起的降解敏感的物质成分。这种新的聚合产物还可用作含可分散无机颜料或有机颜料颗粒的颜料分散体中的分散剂。本发明的再一个实施方案涉及通过应用可控或“活化”聚合制备所述新的聚合产物的方法,并涉及颜料分散体在制备油墨、滤色器、涂料、影像材料、喷漆及其它材料中的用途。

1. 一种下式的聚合产物:



5 其中

A 和 B 代表聚合物链端基;

 R_1 、 R_1' 和 R_1'' 彼此独立地代表氢或 C_1 - C_4 烷基; R_2 代表氢或高极性酯基; R_3 代表低极性酯基;

10 Y 代表直接键或二价基团;

Z 代表具有光保护性质的试剂的功能有效基团;

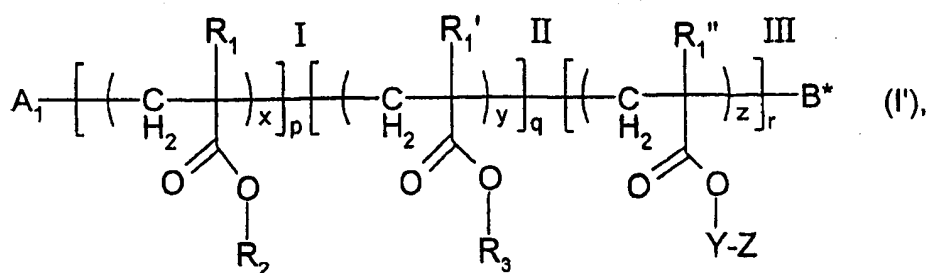
数字 I、II、III 代表具有任何顺序的各聚合物嵌段;

下标 p、q 和 r 代表聚合产物中聚合物嵌段 I、II 和 III 的数目, 其中下标 p 和 q 彼此独立, 其中的一个代表 0、1 或大于 1 的数字, 而另一个

15 代表 1 或大于 1 的数字; 及 r 代表 1 或大于 1 的数字; 和其中

下标 x、y 和 z 限定在各聚合物嵌段 I、II 及 III 中存在的单体单元的数目。

2. 具有下式的权利要求 1 的聚合产物:



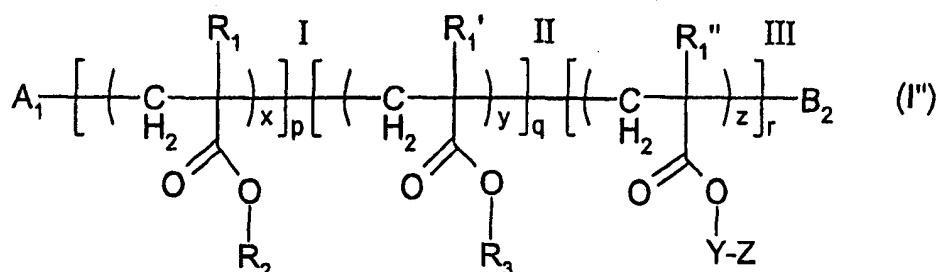
20 其中

 A_1 代表聚合引发剂的片断;

B*代表可聚合的烯键式不饱和端基；和

R₁、R₁'、R₁"、R₂、R₃、Y、Z、数字 I、II 和 III 和下标 p、q、r、x、y 和 z 如在权利要求 1 中所定义。

3. 具有下式的权利要求 1 的梳形聚合物：



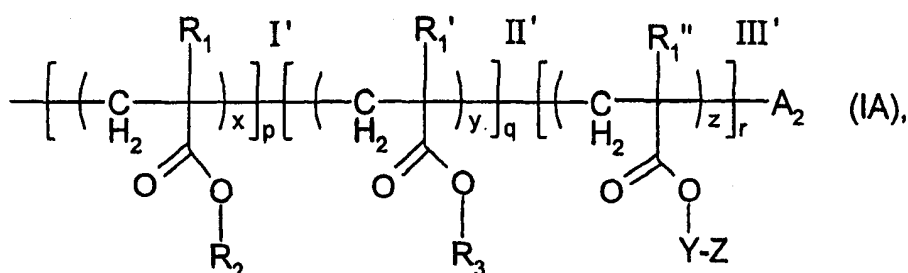
5

其中

A₁ 代表聚合引发剂的片断；

R₁、R₁'、R₁"、R₂、R₃、Y、Z、数字 I、II 和 III 和下标 p、q、r、x、y 和 z 如在权利要求 1 中所定义；和

10 B₂ 代表以下部分结构式的聚合物基团：



其中

A₂ 代表聚合物链端基；

R₁、R₁'、R₁"、R₂、R₃、Y、Z 如在权利要求 1 中所定义；

15 数字 I、II 和 III 代表任何顺序的各聚合物嵌段；

下标 p、q 和 r 代表聚合产物中聚合物嵌段 I、II 和 III 的数目；其中

p、q 和 r 彼此独立，其中的一个代表 1 或大于 1 的数字；

而其它两个下标代表 0、1 或大于 1 的数字；和

下标 x、y 和 z 限定在各聚合物嵌段 I、II 和 III 中存在的单体单元数目。

20 4. 权利要求 1 的聚合产物(I)，其中

A 和 B 代表聚合物链端基；

R_1 、 R_1' 和 R_1'' 彼此独立地代表氢或甲基;

- R_2 代表选自以下的酯基: 一或二羟基- C_2 - C_4 -烷基、氨基- C_2 - C_{18} 烷基、铵基- C_2 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_4 烷基氨基- C_2 - C_{18} 烷基、二- C_1 - C_4 烷基氨基- C_2 - C_{18} 烷基、三- C_1 - C_4 烷基铵基- C_2 - C_{18} 烷基、羟基- C_2 - C_4 烷基氨基- C_2 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_4 烷基-(羟基- C_2 - C_4 烷基)氨基- C_2 - C_{18} 烷基、二- C_1 - C_4 烷基-(羟基- C_2 - C_4 烷基)铵基- C_2 - C_{18} 烷基, 以及由羧基、磺基或膦酰基取代的 C_1 - C_4 烷基;

R_3 代表 C_1 - C_8 烷基例如甲基、乙基、异丙基、正丁基或 2-乙基己基;

Y 代表直接键或二价基团;

- 10 Z 代表具有光保护性质的试剂的功能有效基团;

下标 p 和 x 代表 0;

以及数字 II 和 III 和下标 q 、 r 、 y 和 z 如在权利要求 1 中所定义。

5. 权利要求 1 的聚合产物(I), 其中

A 和 B 代表聚合物链端基;

- 15 R_1 、 R_1' 和 R_1'' 彼此独立地代表氢或甲基;

R_2 代表选自以下的酯基: 由氨基、铵基、 C_1 - C_4 烷基氨基、二- C_1 - C_4 烷基氨基、三- C_1 - C_4 烷基铵基或二- C_1 - C_4 烷基-2-羟乙基铵基取代的 C_2 - C_4 烷基;

R_3 代表 C_1 - C_8 烷基;

- 20 Y 代表直接键或二价基团;

Z 代表具有光保护性质的试剂的功能有效基团;

下标 p 和 x 代表 0;

下标 q 和 r 代表 1;

下标 y 和 z 代表大于 1 的数字;

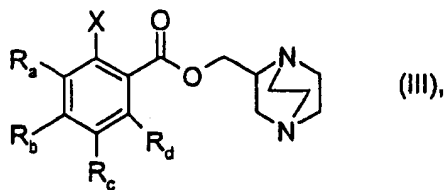
- 25 以及数字 II 和 III 如在权利要求 1 中所定义。

6. 权利要求 1 的聚合产物(I), 其中具有光保护性质的试剂的功能有效基团 Z 是从选自以下的光保护剂衍生的结构部分: UV-光吸收剂、自由基清除剂、单态氧猝灭剂、三态猝灭剂、光稳定剂和过氧化物-

阴离子-猝灭剂。

7. 权利要求 1 的聚合产物(I), 其中所述 UV-光吸收剂部分 Z 是从选自以下的 UV-吸收剂衍生的取代基: 2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪(HPT)、2-(2'-羟苯基)苯并三唑(HBZ)、2-羟基二苯酮(HBP)和 N,N'-草酰二苯胺(OA)。

8. 一种下式的化合物:

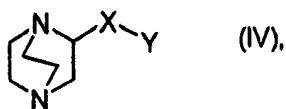


其中

X 代表羧基、磺基或膦酰基; 和

- 10 R_a、R_b、R_c 和 R_d 彼此独立地代表氢、卤素、C₁-C₄ 烷基或 C₁-C₄ 烷氧基。

9. 一种下式的化合物:



其中

- 15 X 代表选自以下的二价功能基团: -C(=O)-NH-、-CH₂-O-、-O-、-NH-和-N(C₁-C₄ 烷基)-; 和

Y 代表 C₁-C₄ 烷基、羟基-C₂-C₄ 烷基、氨基-C₂-C₄ 烷基、丙烯酰基或异丁烯酰基。

10. 一种组合物, 它包含

- 20 a) 一种对光、热或氧化引起的降解敏感的物质成分; 和
b) 聚合产物(I), 其中 A、B、R₁、R₁'、R₁'', R₂、R₃、Y、Z、数字 I、II 和 III 以及下标 p、q、r、x、y 和 z 如在权利要求 1 中所定义。

11. 一种颜料组合物, 它包含

- a) 0.1-99.9%重量的可分散有机或无机颜料颗粒; 和

b') 0.1-99.9%重量的聚合产物(I), 其中 A、B、R₁、R₁'、R₁"、R₂、R₃、Y、Z、数字 I、II 和 III 以及下标 p、q、r、x、y 和 z 如在权利要求 1 中所定义。

12. 一种权利要求 11 的组合物, 它还含有选自以下的添加剂: 表面活性剂、光稳定剂、UV-吸收剂、消泡剂、分散体稳定剂、染料、增塑剂、触变剂、干燥催化剂、防结皮剂和匀染剂。

13. 一种颜料分散体, 它包含

a") 分散的有机或无机颜料颗粒; 和

b") 由至少一种聚合产物(I)组成的分散剂, 其中 A、B、R₁、R₁'、R₁"、R₂、R₃、Y、Z、数字 I、II 和 III 以及下标 p、q、r、x、y 和 z 如在权利要求 1 中所定义;

和含水、有机溶剂及其混合物的载体液体。

14. 权利要求 13 的颜料分散体在制备油墨组合物或彩色滤光片中的用途。

15. 权利要求 13 的颜料分散体在制备以下材料中的用途: 涂料组合物、印刷材料、影像材料、油墨、漆、着色塑料、粘合剂、铸模树脂、填充复合材料、玻璃纤维增强复合材料、层压材料、水泥建筑材料如石膏和砖瓦粘合剂。

颜料分散体中的光稳定聚合物分散剂

5 本发明涉及新的聚合产物，所述聚合产物可用作稳定对光、热或氧化诱导的降解敏感的材料组合物，或可用作颜料分散体中的分散剂；涉及含该新聚合产物的组合物、制备该组合物、含可分散无机或有机颜料颗粒和所述新聚合产物的颜料分散体的方法；涉及通过应用可控或“活(living)”聚合制备所述新聚合产物的方法；以及
10 该颜料分散体在制备涂料、影像材料(images)、漆及其它材料中的用途。

 含颜料和聚合物 添加剂的分散体用于几乎无数不同技术应用领域，例如作为涂料用于打印油墨、着色塑料材料包括纤维、玻璃(glasses)，或陶瓷产品；用于化妆品的制剂；或用于制备油漆系统，
15 特别是汽车、工业和装饰性油漆。

 颜料分散体中的聚合物的功能是多方面的。它们在特定的载体液体例如水或有机溶剂中可起增溶剂的作用。也需要适宜的聚合物作为稳定剂以防止沉淀或絮凝。聚合物还可改善的颜料分散体的广泽或加强其流变学。根据分散剂的种类和极性，例如选择水、有机
20 溶剂或其混合物，或不同结构的聚合物。鉴于生态保护的需要，特别优选使用水性颜料分散体以及固体含量高的有机溶剂分散体。在水性系统中可使用疏水和亲水聚合物的混合物或含亲水和疏水聚合物嵌段的嵌段共聚物，即所谓的 A-B 嵌段共聚物。疏水“A”嵌段((甲基)丙烯酸酯单体的均聚物或共聚物)与颜料或乳液聚合物表面或二者
25 缔合。有了亲水“B”嵌段(含中性酸或胺的聚合物)，这些共聚物可用于制备水基颜料分散体，cf. H. J. Spinelli, *Progress in Organic Coatings* 27 (1996), 255-260。

 有许多不同的制备用于颜料分散体的聚合物的公认方法可用。

大多数方法的缺点是在产生不同比率的自由基引发剂与稳定自由基的作用下，在当自由基引发剂形成后，它们可立刻发生无法控制的复合反应。结果在某些情况下，无法有效控制聚合过程。

5 基团转移聚合(GTP)是由甲基丙烯酸酯单体制备限定结构的 A-B 嵌段共聚物的公认方法。尽管其具有广泛的适用性和有效性，但 GTP 法仍存在几个缺点。用于该方法的聚合引发剂例如在美国专利 4,656,226 中公开的甲硅烷基乙烯酮缩二乙醇(silyl ketene acetals)，例如 1-三甲基-甲硅烷氧基-1-异丁氧基-2-甲基丙烯活性很高，但在多步聚合合成中难以制备。因此必须使用小心干燥和纯化的反应物，这样
10 就限制了该方法在大规模工业化生产上的应用。

鉴于在几乎无限范围的不同技术领域中的应用，对用特定剪切速率研磨基料粘度和改善表面涂料光泽表示的颜料亲和力和流变学改善的颜料分散体仍有不断的需求。

WO 96/30421 公开了通过使用原子转移自由基聚合(ATRP)法，
15 控制或烯键式不饱和聚合物例如苯乙烯或(甲基)丙烯酸酯“活”聚合的方法。该方法生成了定义的低聚均聚物和共聚物，包括嵌段共聚物。在不同氧化状态的过渡金属氧化还原体系，例如 Cu(I)和 Cu(II)的存在下，使用产生自由基原子例如 $\bullet\text{Cl}$ 的引发剂，提供“活”的或可控自由基聚合。

20 WO 00/40630 公开了通过 ATRP 法制备含用作分散剂的嵌段共聚物的颜料分散体。该嵌段共聚物由定义的疏水性和亲水性聚合物嵌段组成。通过使其中存在具有亲水性官能团的不同量的单体单元，例如氨基或烷基化氨基的聚合物嵌段 A 和 B 共聚合，获得极性差异。因此改变了嵌段共聚物分散剂的亲水性/疏水特性。在一个实施方案
25 中，基于不带电的甲基丙烯酸酯均聚物或共聚物或丙烯酸酯单体的单独疏水“A”嵌段在基于涂料制剂的溶剂中形成空间位阻稳定剂嵌段。对于某些有机或无机颜料，存在更多亲水性“B”嵌段(例如氨基官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯)是颜料亲和力的基础。还公开了各种添

加剂例如对甲苯磺酸。

WO 01/51534 公开了通过由 ATRP 制成的大分子单体制备的梳形聚合物分散体。

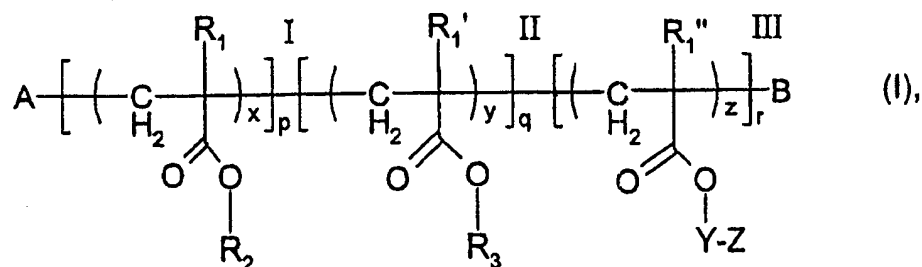
5 颜料、染料和其它色料被光和大气氧的作用分解是不争的事实。因此，需要保护颜料组合物特别是涂料中存在的聚合物分散体和颜料，通过减少对暴露在可见光下的颜料组合物的紫外辐射强度防止光的作用。

光保护剂例如 UV-吸收剂是在 UV-幅射波长下吸收幅射能量的物质。适宜的 UV-吸收剂是 2-(2'-羟苯基)-苯并三唑、2-羟基二苯酮或
10 2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪。当在颜料分散体中用作添加剂时，它们滤除电磁放射的 UV-成分，减少导致分散体变色和降解的光敏性。但是它们作为颜料分散体的光保护剂的效率，尤其在低浓度中仍不理想。将浓度升高至更有效的水平是不现实和不利的。然后一个严重的问题是颜料颗粒和高添加剂浓度的絮凝导致分散体的稳定性低。

15 据信，通过在颜料结晶表面的光氧化或光还原过程，光和大气氧的作用引起颜料分解。因此迫切需要特殊保护颜料结晶表面的稳定剂。

出乎意料之外地发现，如果 UV-吸收剂分子直接与通过控制或“活”聚合得到的聚合物分散体结构连接，那么颜料分散体中 UV-
20 吸收剂和其它光保护剂的效率增加。通过化学键例如醚或酯键以及 UV-吸收剂分子和其它光保护剂的活性结构部分建立这种直接连键。

本发明涉及下式的聚合产物：



其中

25 A 和 B 代表聚合物链端基；

R_1 、 R_1' 和 R_1'' 彼此独立地代表氢或 C_1 - C_4 烷基；

R_2 代表氢或高极性酯基；

R_3 代表低极性酯基；

Y 代表直接键或二价基团；

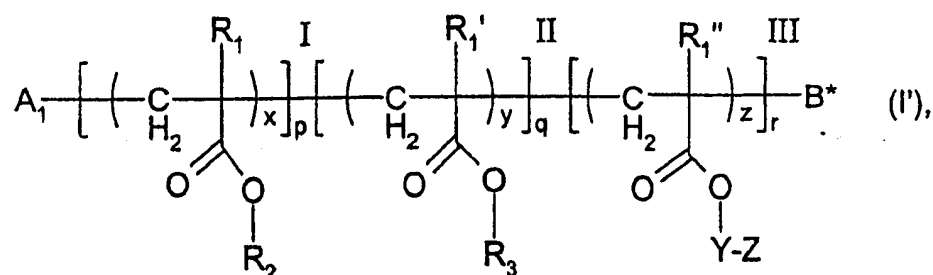
5 Z 代表具有光保护性质的试剂的功能有效基团；

数字 I、II、III 代表具有任何顺序的各聚合物嵌段；

下标 p 、 q 和 r 代表聚合产物中聚合物嵌段 I、II 和 III 的数目，其中下标 p 和 q 彼此独立， p 和 q 中的一个代表 0、1 或大于 1 的数字，而另一个代表 1 或大于 1 的数字；及 r 代表 1 或大于 1 的数字；和

10 其中下标 x 、 y 和 z 限定在各聚合物嵌段 I、II 及 III 中存在的单体单元数目。

本发明的一个具体实施方案涉及下式的大分子单体：



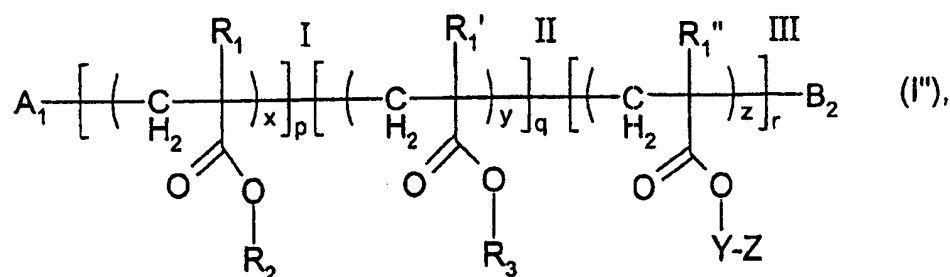
其中

15 A_1 代表聚合引发剂片断；

B^* 代表可聚合烯键式不饱和端基；和

R_1 、 R_1' 、 R_1'' 、 R_2 、 R_3 、 Y 、 Z 、数字 I、II 和 III 和下标 p 、 q 、 r 、 x 、 y 及 z 如上所定义。

另一个具体实施方案涉及下式的梳形聚合物：



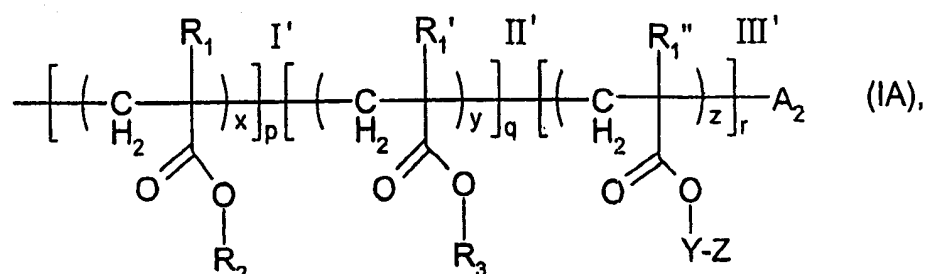
20

其中

A_1 代表聚合引发剂片断;

R_1 、 R_1' 、 R_1'' 、 R_2 、 R_3 、 Y 、 Z 、数字 I、II 和 III 和下标 p 、 q 、 r 、 x 、 y 及 z 如上所定义; 和

B_2 代表以下部分结构式的聚合物基团:



5

其中 A_2 代表聚合物链端基;

R_1 、 R_1' 、 R_1'' 、 R_2 、 R_3 、 Y 和 Z 如上所定义;

数字 I'、II' 和 III' 代表具有任何顺序的各聚合物嵌段;

下标 p 、 q 和 r 代表聚合产物中聚合物嵌段 I、II 和 III 的数目, 其中

10 下标 p 、 q 和 r 相互独立, p 、 q 和 r 中的一个代表 1 或大于 1 的数字;

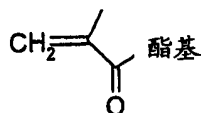
其它下标代表 0、1 或大于 1 的数字; 和

下标 x 、 y 和 z 限定在各聚合物嵌段 I、II 及 III 中存在的单体单元的数目。

优选在本发明说明书中使用的术语和定义具有以下含义:

15 术语聚合产物包括由具有任何顺序的各嵌段共聚物 I、II 和 III 组成的任何聚合物结构。每个嵌段共聚物基本上由无规嵌段、多嵌段、星状或梯度共聚物组成。聚合物嵌段 I、II 及 III 由至少两个烯键式不饱和重复单元、可聚合的单体单元组成:

H 或 $-(C_1-C_4\text{烷基})$



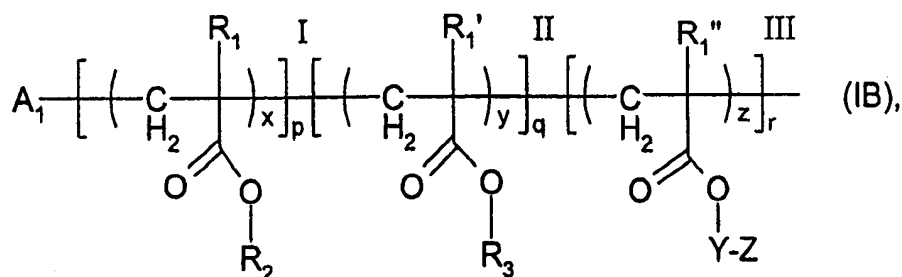
20

在已知方法例如常规或可控或“活”聚合中它是可聚合的。可控或“活”聚合的定义为其中聚合是由引发片断引发的过程, 引发片断通过在抑制不需要的副反应例如基团转移到溶剂、双分子终止或所

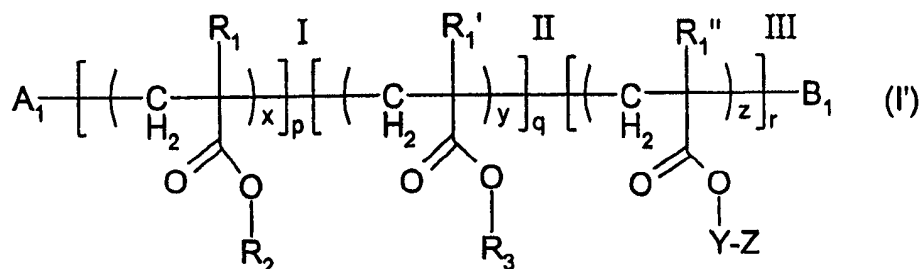
谓的歧化反应的条件下的游离基加成聚合反应增加单体, 使这些副反应抑制到这种程度, 以便通过随后不同单体的加成或端基的官能作用形成大分子单体能够形成嵌段共聚物。美国专利申请号 4,581,429 中描述了活聚合法。

- 5 在以上定义的组合物中存在至少三个不同类型的聚合产物(I), 其中

1) 以下部分结构式的一个基团:



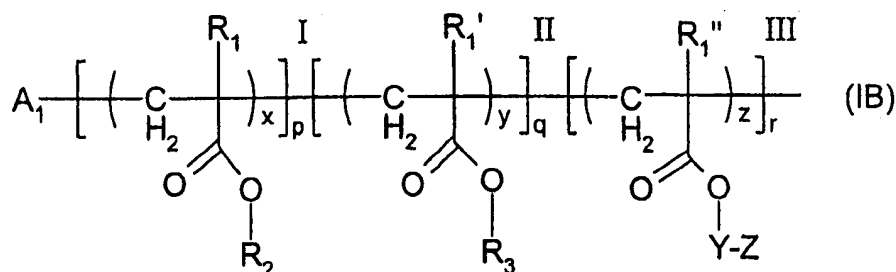
其中 A_1 代表聚合引发剂的片断, 与一个聚合物链端基 B_1 连接:



10

在该情况下, 有一个可转移的自由基 B_1 (radically transferable group) 例如氯或溴、全引发剂片断 A_1 (per initiator fragment)。其中可转移基团 B_1 被可聚合链端基 B^* 置换的嵌段共聚物称为大分子单体;

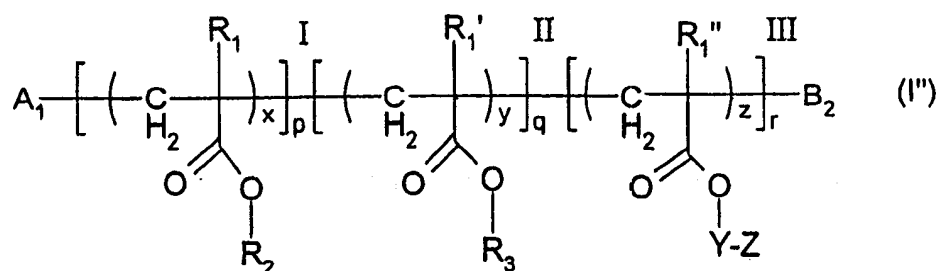
2) 一个以上的所述基团



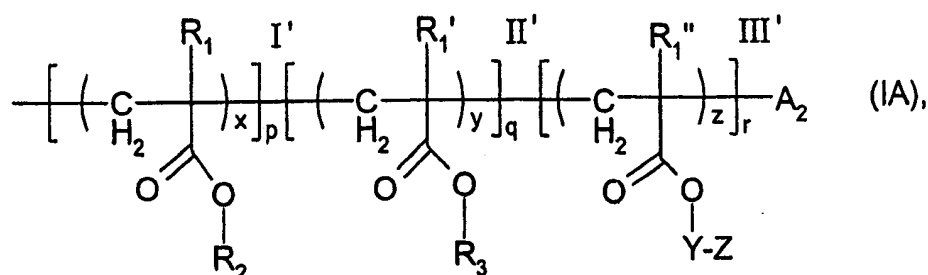
15

与一个聚合物链端基 B 连接。这种类型的共聚物称为梳形聚合物或接枝共聚物。通过任何已知的聚合方法进一步聚合或共聚合所述可

聚合链端基 B_1 ，生成以下结构的大分子单体：

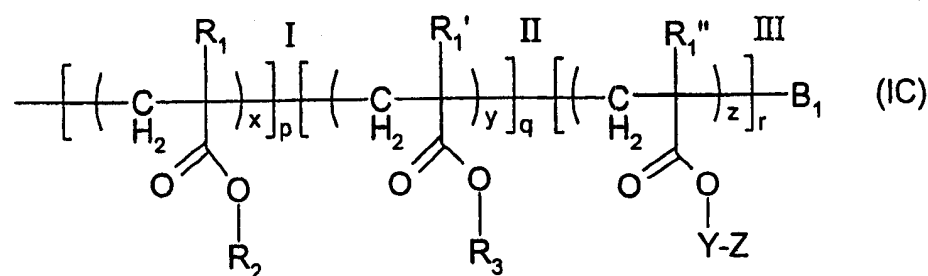


其中 B_2 代表以下的部分结构式的聚合物基团：



5 其中 A_2 代表聚合引发剂片断；

3) 一个以上的所述基团



10 与一个引发剂片断 A 连接。在这种情况下，最高可达 6 个，优选最高达 4 个的可转移基团与引发剂片断 A_1 连接。这种类型的共聚物包含所谓的星型或支化共聚物。

在聚合产物(I)中，数字 I、II 和 III 代表具有任何顺序的各聚合物嵌段。

15 下标 p、q 和 r 代表聚合产物(I)中的聚合物嵌段 I、II 和 III 的数目。p 和 q 彼此独立，p 和 q 中的一个代表 0、1 或大于 1 的数字(p 或 q: ≥ 0)，而另一个代表 1 或大于 1 的数字(p 或 q: ≥ 1)。下标 r 代表大于 1 的数字(r: ≥ 1)

按照优选的实施方案，聚合物嵌段 II 和 III 存在于聚合产物(I)中。

在这种情况下, p 代表 0, q 代表 1 或大于 1 的数字($p: 0, q: \geq 1$)。

下标数字 x 、 y 和 z 相互独立, 它们限定存在于聚合物嵌段 I、II 和 III 中的单体单元的数目。如果 p 和 q 中的一个代表 0, 则 x 或 y 也为 0。如果 p 和 q 中的一个代表 1, 则 x 或 y 的最小值至少是 1。

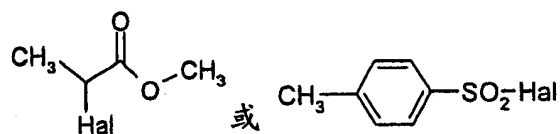
- 5 优选 x 、 y 和 z 之和为 2 至 1000。优选聚合物嵌段 I、II 和 III 的分子量范围为约 1000 至 100000, 优选约 1000 至 50000。特别优选的分子量范围为约 1000 至 15000。

在共聚物(I)中, 基团 A 或 B 代表下式聚合引发剂的聚合引发剂片断:



其中 A 和 B 中的一个代表在能够活化通过 ATRP 控制的游离基聚合的催化剂存在下, 通过原子转移自由基聚合(ATRP)能够引发烯键式不饱和单体聚合的聚合引发剂片断, 而另一个代表可转移自由基原子(radically transferable atom)或基团。适宜的聚合抑制剂能够引发片断 A 或 B 的原子转移自由基聚合。随后通过在术语 ATRP 或相关方法下的已知反应机理进行聚合。在 WO 96/30421 和 WO 98/01480 中描述了含可转移自由基原子或基团 $\bullet B$ (或 $\bullet A$)的适宜的聚合引发剂。优选的可转移自由基原子或基团 $\bullet B$ 是 $\bullet Cl$ 或 $\bullet Br$, 它从引发剂分子解离为游离基, 聚合后, 它可作为离去基团随后被聚合链端基置换。

- 20 代表性引发剂分子为下式化合物:

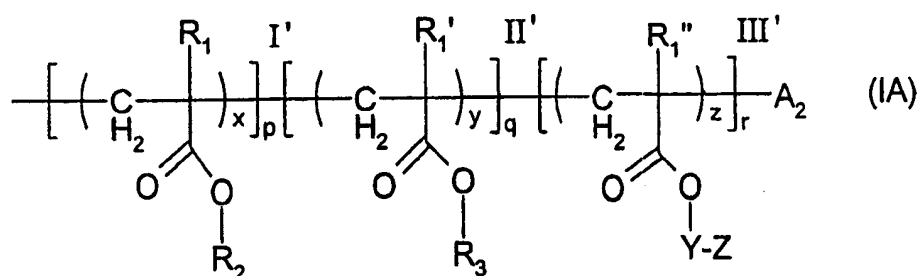


其中 Hal 代表氯或溴。

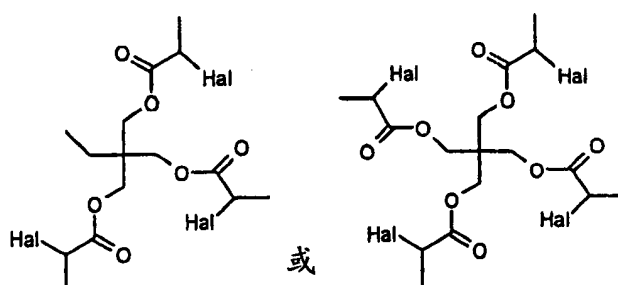
- 25 在聚合产物(I')中, 基团 A_1 代表聚合引发剂片断, 而 B_1 代表可聚合烯键式不饱和端基。通过应用 ATRP 法, 在式 A-B 引发剂分子的存在下, 用可聚合烯键式不饱和基团取代链端基, 可得到聚合产物(I')。

在聚合产物(I'')中, A_1 代表聚合引发剂片断, 而 B_2 代表以下部

分结构式的聚合物基团:

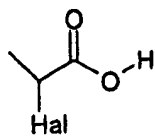


通过应用 ATRP 法, 在下式“星型”或“鸟型”引发剂分子的存在下可得到聚合产物(I''):



5

在上式中, Hal 代表氯或溴。通过下式的 α -卤代羧酸的活性功能衍生物:



10

例如该化合物的酰氯或酰溴与式 HO-R_2 的醇反应, 其中 R_2 与 HO- 基团一起代表支链三羟基醇例如 1,1,1-(三羟甲基)-丙烷或代表支链四羟基醇例如季戊四醇, 制备这些引发剂分子。

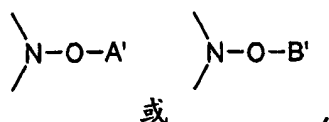
产生线型聚合物、嵌段共聚物或大分子单体的优选的聚合引发剂选自 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基卤、 $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ 烷基卤、 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 卤代烷基酯、芳烃磺酰氯、 α -卤代烷基腈、 α -卤代丙烯酸酯和卤代内酯。

15

具体的引发剂选自 α, α' -二氯-或 α, α' -二溴二甲苯、对甲苯磺酰氯 (PTS)、六(α -氯-或 α -溴甲基)苯、1-苯基氯或 1-苯基溴、2-氯-或 2-溴丙酸甲基酯或乙基酯、2-溴-或 2-氯异丁酸甲基酯或乙基酯和相应的 2-氯-或 2-溴丙酸、2-氯-或 2-溴异丁酸、氯-或溴乙腈、2-氯-或 2-溴丙腈、 α -溴苯乙腈(bromobenzacetonitrile)、 α -溴- γ -丁内酯(= 2-溴-二

氢-2(3H)-呋喃酮)以及从 1,1,1-(三羟甲基)-丙烷和上式季戊四醇衍生的引发剂。

根据一个备选实施方案, 聚合产物(I)中的 A 和 B 代表含有下式基团的聚合引发剂片断的链端基:



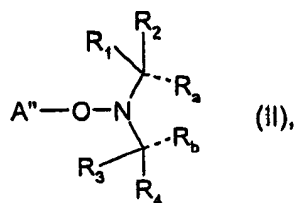
5

其中 A'或 B'可从该引发剂解离为游离基 A•或 B•, 并且能引发烯键式不饱和单体的聚合。应用的聚合方法是所谓的可控聚合>N-O-R 化合物。根据另一个备选实施方案, A 和 B 中的一个代表游离基引发剂的片断, 而另一个代表游离硝酰基的链端基



10

应用的聚合方法是所谓的与>N-O•化合物的可控聚合。含链端基(A)的适宜的聚合引发剂由下式代表:



15

其中 A''从化合物(II)解离为游离基 A•, 并能引发烯键式不饱和单体的聚合;

R₁ 和 R₂ 中的一个代表 C₁-C₇ 烷基或羟基-C₁-C₇ 烷基, 而另一个代表 C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷氧基羰基或 C₁-C₄ 烷氧基或羟基-C₁-C₄ 烷基取代的 C₁-C₄ 烷基; 或

R₁ 和 R₂ 与相邻的 C-原子一起代表 C₃-C₇ 环烷基;

20

R₃ 和 R₄ 彼此独立, 定义同 R₁ 和 R₂ 或代表氢;

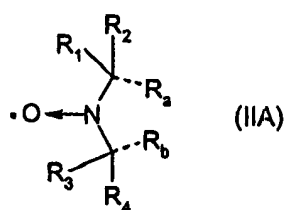
R_a 代表氢或选自以下的取代基: C₁-C₄ 烷基、羟基-C₁-C₄ 烷基、C₅-C₁₀ 芳基、C₅-C₁₀ 芳基-C₁-C₄ 烷基、C₁-C₄ 烷基-C₅-C₁₀ 芳基、氰基、C₁-C₄ 烷氧基羰基、C₁-C₄ 烷酰基氧基、C₁-C₄ 烷酰基氧基-C₁-C₄ 烷基、

氨基甲酰基、一或二- C_1 - C_4 烷基氨基甲酰基、一或二-2-羟基乙基氨基甲酰基、脒基、2-咪唑基、1-羟基-2-羟基甲基-2-丙基氨基甲酰基、1,1-二羟基甲基-2-羟基氨基甲酰基和 $-P=O(O-C_1-C_4 \text{ 烷基})_2$; 和

R_b 定义同 R_a ; 或

- 5 R_a 和 R_b 一起代表代表二价基团, 并形成 5 元、6 元、7 元或 8 元脂族或芳族杂环基团, 该基团可含有选自氮、氧和硫的另外的 1-3 个杂原子。

从化合物(II)中解离的游离基物质由下式说明:



- 10 从化合物(II)解离为游离基 $A\bullet$ 的基团 A'' 具有至少一个 C-原子, 能引发烯键式不饱和单体的聚合($>N-O-R$ 聚合)。在另一个实施方案中, 基团 A'' 代表游离基引发剂片断($>N-O\bullet$ 聚合)。

- 定义为可从化合物(II)解离为游离基 $A\bullet$ ($>N-O-R$ 聚合)的基团 A'' 优选选自以下脂族和脂环族取代基: 芳基- CH_2 -、 $(CH_3)CH(-芳基)-$ 、
 15 芳基- CH_2-CH_2- 、 $(CH_3)_2C(-芳基)-$ 、 $(C_5-C_6 \text{ 环烷基})_2C(-CN)-$ 、 $(C_1-C_{12} \text{ 烷基})_2C(-CN)-$ 、 $CH=CH_2CH_2-$ 、 $C_1-C_{12} \text{ 烷基}-C(-R)[-C(=O)-C_1-C_{12} \text{ 烷基}]-$ 、
 $C_1-C_{12} \text{ 烷基}-C(-R)[-C(=O)-C_6-C_{10} \text{ 芳基}]-$ 、 $C_1-C_{12} \text{ 烷基}-C(-R)[-C(=O)-C_1-C_{12} \text{ 烷氧基}]-$ 、
 $C_1-C_{12} \text{ 烷基}-C(-R)[-C(=O)-苯氧基]-$ 、 $C_1-C_{12} \text{ 烷基}-C(-R)[-C(=O)-N-二-C_1-C_{12} \text{ 烷基}]-$ 、
 20 $C_1-C_{12} \text{ 烷基}-C(-R)[-C(=O)-NH-C_1-C_{12} \text{ 烷基}]-$ 、 $CH_3CH=CH-CH_2-$ 、
 $CH_2=C(CH_3)CH_2-$ 、苯基- $CH=CH-CH_2-$ 、2-丙炔基、2-四氢吡喃基或 2-四氢-呋喃基, 其中 R 代表氢或 C_1-C_{12} 烷基。

- 在 A'' 中定义的那些基团中的芳基还可被选自以下的取代基取代: C_1-C_{12} 烷基、卤素、 C_1-C_{12} 烷氧基、 C_1-C_{12} 烷基-羰基、缩水甘油基氧基、OH、 $-COOH$ 和 $-COOC_1-C_{12}$ 烷基。
- 25

优选 A"选自以下脂族和脂环族取代基：苯基-CH₂-、CH₃CH(-苯基)-、(CH₃)₂C(-苯基)-、(C₅-C₆ 环烷基)₂C(-CN)-、(CH₃)₂C(-CN)-、-CH₂=CH-CH₂-、CH₃CH(-CH=CH₂)-、C₁-C₈ 烷基-C(-R)[-C(=O)-苯基]-、C₁-C₈ 烷基-C(-R)[-C(=O)-C₁-C₈ 烷氧基]-、C₁-C₈ 烷基-C(-R)[-C(=O)-C₁-C₈ 烷基]-、C₁-C₈ 烷基-C(-R)[-C(=O)-N-二-C₁-C₈ 烷基]-、C₁-C₈ 烷基-C(-R)[-C(=O)-NH-C₁-C₈ 烷基]-和 C₁-C₈ 烷基-C(-R)[-C(=O)-NH₂]-，其中 R 是氢或 C₁-C₈ 烷基。

特别优选的一组取代基 A"选自以下脂族和脂环族取代基：苯基-CH₂-、CH₃CH(-苯基)-、(CH₃)₂C(-苯基)-、(C₅-C₆ 环烷基)₂C(-CN)-、(CH₃)₂C(-CN)-、-CH₂=CH-CH₂-、CH₃CH(-CH=CH₂)-、C₁-C₄ 烷基-C(-R)[-C(=O)-苯基]-、C₁-C₄ 烷基-C(-R)[-C(=O)-C₁-C₄ 烷氧基]-、C₁-C₄ 烷基-C(-R)[-C(=O)-C₁-C₄ 烷基]-、C₁-C₄ 烷基-C(-R)[-C(=O)-N-二-C₁-C₄ 烷基]-、C₁-C₄ 烷基-C(-R)[-C(=O)-NH-C₁-C₄ 烷基]-以及 C₁-C₄ 烷基-C(-R)[-C(=O)-NH₂]-，其中 R 是氢或 C₁-C₄ 烷基。

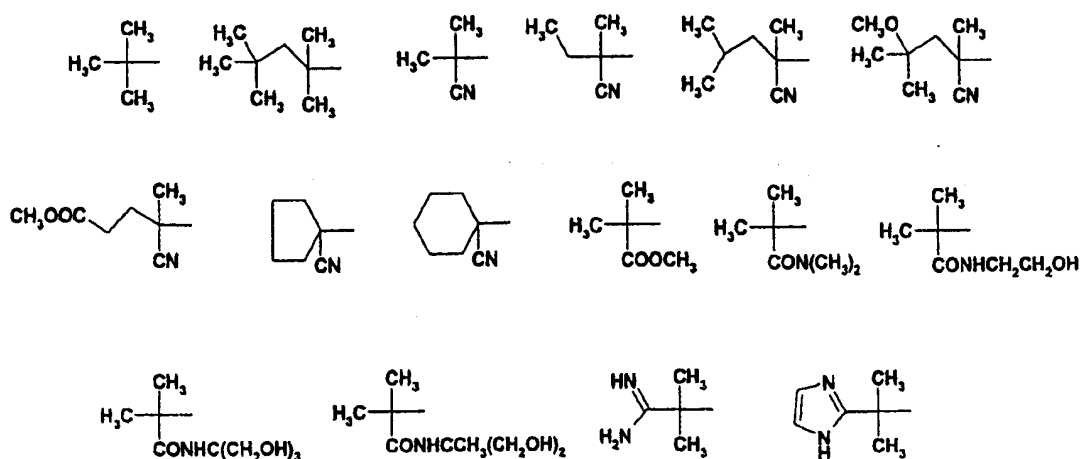
其中存在游离硝酰基的化合物由式 IIA 代表。该硝酰基从化合物(II)产生，其中 A"是游离基引发剂的片断。

定义为游离基引发剂片断(>N-O•聚合)的 A"是来自在所谓的活聚合反应中用作游离基源的已知游离基引发剂的片断，例如适宜的双偶氮化合物、过氧化物或氢过氧化物。适宜的双偶氮化合物例如 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮二(1-环己腈)、2,2'-偶氮二(异丁酰胺)二水合物、2-苯偶氮基-2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯、2-(氨基甲酰基偶氮基)异丁腈、2,2'-偶氮二(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮二(2-甲基丙烷)、2,2'-偶氮二(N,N'-二亚甲基异丁腈)游离碱或盐酸盐、2,2'-偶氮二(2-咪基丙烷)游离碱或盐酸盐、2,2'-偶氮二(2-甲基-N-[1,1-二(羟基甲基)乙基]丙酰胺)或 2,2'-偶氮二{2-甲基-N-[1,1-二(羟基甲基)-2-羟乙基]丙酰胺}可市售获得。

适宜的过氧化物和氢过氧化物例如乙酰基环己烷-磺酰基过氧化

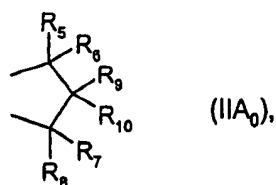
物、过氧化二碳酸二异丙基酯、过新癸酸叔戊基酯、过新癸酸叔丁基酯、过新戊酸叔丁基酯、过新戊酸叔戊基酯、二(2,4-二氯苯甲酰基)过氧化物、二异壬酰基过氧化物、二癸酰基过氧化物、二辛酰基过氧化物、双十二烷酰基过氧化物、二(2-甲基苯甲酰基)过氧化物、二丁二酰基过氧化物、二乙酰基过氧化物、二苯甲酰基过氧化物、过-2-乙基己酸叔丁基酯、二(4-氯苯甲酰基)过氧化物、过异丁酸叔丁基酯、过马来酸叔丁基酯、1,1-二(叔丁基过氧基(peroxy))-3,5,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷、过氧化异丙基碳酸叔丁基酯、过异壬酸叔丁基酯、2,5-二甲基己烷 2,5-二苯甲酸酯、过乙酸叔丁基酯、过苯甲酸叔戊基酯、过苯甲酸叔丁基酯、2,2-二(叔丁基过氧基)丁烷、2,2-二(叔丁基过氧基)丙烷、二枯基过氧化物、2,5-二甲基己烷 2,5-二叔丁基过氧化物、3-叔丁基过氧基-3-苯基四氯苯酞(phthalide)、二叔戊基过氧化物、 α,α' -二(叔丁基过氧基异丙基)苯、3,5-二(叔丁基过氧基)-3,5-二甲基-1,2-二氧戊环、二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基己炔 2,5-二叔丁基过氧化物、3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧杂环壬烷、对-薄荷烷氢过氧化物、蒎烷氢过氧化物、一- α -氢过氧化二异丙基苯、氢过氧化枯烯或叔丁基氢过氧化物。

在化合物(II)中, 优选取代基 R_1 、 R_2 和 R_a 以及 R_3 、 R_4 和 R_b 与氮原子上的相邻 C-原子一起代表以下部分结构式的基团:



在一个优选的实施方案中, R_1 和 R_2 中的一个代表甲基, 而另一个代表甲基或乙基; R_3 和 R_4 中的一个代表甲基, 而另一个代表甲基或乙

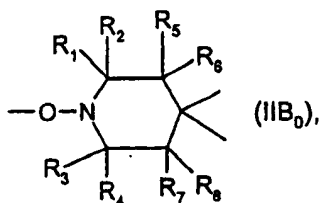
基； R_a 和 R_b 一起代表以下部分结构式的基团：



其中 R_5 、 R_6 、 R_7 和 R_8 彼此独立地代表氢、甲基或乙基； R_9 和 R_{10} 彼此独立，其中的一个独立代表氢或取代基，或 R_9 和 R_{10} 均代表取代基。

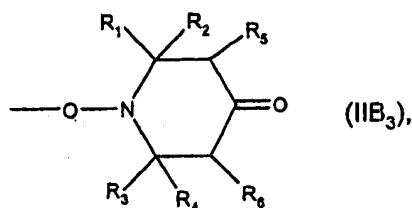
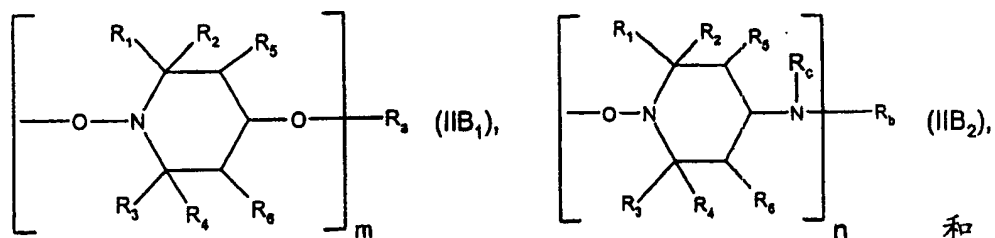
5

在本发明的一个优选的实施方案中，来自含端基(A)或(B)例如游离硝酰基的聚合引发剂片断的链端基代表以下部分结构式的基团：



其中 R_1 - R_8 如上所定义，4-位被一个或两个取代基取代。在 4-位含有取代基的优选的基团 B_0 由以下部分结构式代表：

10



其中

R_1 - R_6 如上所定义；

m 代表 1 至 4 的数字；

15

n 代表 1、2 或 3；

如果 m 代表 1,

5 R_a 代表氢、不间隔的或被一个或多个氧原子间隔的 C_1 - C_{18} 烷基、2-氰基乙基、苯甲酰基、缩水甘油基；或代表以下羧酸的一价基团：具有 2 至 18 个 C-原子的脂族羧酸、具有 7 至 15 个 C-原子的脂环族羧酸、具有 3 至 5 个 C-原子的 a,b-不饱和羧酸或具有 7 至 15 个 C-原子的芳族羧酸，其中脂族、脂环族或芳族部分中的每个羧酸可被 1 至 3 个 -COOZ 基团取代，其中 Z 代表 H、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{12} 链烯基、 C_5 - C_7 环烷基、苯基或苄基；或

R_a 代表氨基甲酸或含磷酸的一价基团或一价甲硅烷基：或

如果 m 代表 2，

10 则 R_a 代表 C_2 - C_{12} 亚烷基、 C_4 - C_{12} 亚烯基(alkenylene)、亚二甲苯基；或代表以下羧酸的二价基团：具有 2 至 36 个 C-原子的脂族二羧酸、具有 8 至 14 个 C-原子的脂环族或芳族二羧酸或具有 8 至 14 个 C-原子的脂族、脂环族或芳族二羧酸，其中脂族、脂环族或芳族部分中的每个二羧酸可被 1 至 2 个 -COOZ 基团取代；或 R_a 是含磷酸的二价基团或二价甲硅烷基；或

如果 m 代表 3，

则 R_a 代表脂族、脂环族或芳族三羧酸的三价基团，在脂族、脂环族或芳族部分中，它可被 -COOZ 取代；代表芳族三氨基甲酸或含磷酸的三价基团；或是三价甲硅烷基；

20 或如果 m 代表 4，

R_a 代表脂族、脂环族或芳族四羧酸的四价基团；

如果 n 代表 1，

则 R_b 代表 C_1 - C_{12} 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、 C_7 - C_8 芳烷基、 C_2 - C_{18} 烷酰基、 C_3 - C_5 烯酰基(alkenoyl)或苯甲酰基；

25 R_c 代表 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、未取代的或被氰基、羰基或脲基、缩水甘油基取代的 C_2 - C_8 链烯基；或代表式 - $CH_2CH(OH)$ -Z、-CO-Z-或 -CONH-Z 的基团，其中 Z 代表氢、甲基或苯基；或

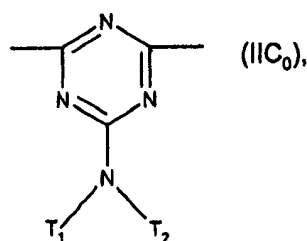
R_b 和 R_c 一起代表脂族或芳族 1,2-或 1,3-二羧酸的环状酰基；

如果 n 代表 2,

R_b 如上所定义; 和

R_c 代表 C_2-C_{12} 亚烷基、 C_6-C_{12} 亚芳基、亚二甲苯基、
 $CH_2CH(OH)CH_2-O-B-O-CH_2CH(OH)CH_2$ -基团, 其中 B 代表 C_2-C_{10} 亚
 5 烷基、 C_6-C_{15} -亚芳基或 C_6-C_{12} 亚环烷基; 或前提条件是 R_b 不是烷酰
 基、烯酰基或苯甲酰基, R_c 代表脂族、脂环族或芳族二羧酸或二(氨
 基甲酸)的二价酰基; 或代表基团 $-CO-$; 或

R_c 代表以下部分结构式的基团:



10 其中 T_1 和 T_2 彼此独立地代表氢、 C_1-C_{18} 烷基; 或 T_1 和 T_2 一起代表 C_4-C_6
 亚烷基或 3-氧杂 1,5-亚戊基; 或

如果 n 代表 3,

R_c 代表 2,4,6-三嗪基。

4-位上含取代基的非常优选的基团 B_0 选自部分式 B_1 和 B_2 , 其中
 15 m 代表 1;

R_a 代表氢、不间隔的或被一个或多个氧原子间隔的 C_1-C_{18} 烷基、
 2-氰基乙基、苯甲酰基、缩水甘油基; 或代表以下羧酸的一价基团:
 具有 2 至 12 个 C-原子的脂族羧酸、具有 7 至 15 个 C-原子的脂环族
 羧酸、具有 3 至 5 个 C-原子的 α,β -不饱和羧酸或具有 7 至 15 个 C-原
 20 子的芳族羧酸;

m 代表 2;

R_a 代表具有 2 至 36 个 C-原子的脂族二羧酸的二价基团;

n 代表 1;

R_b 代表 C_1-C_{12} 烷基、 C_5-C_7 环烷基、 C_7-C_8 芳烷基、 C_2-C_{18} 烷酰基、
 25 C_3-C_5 烯酰基或苯甲酰基; 和

R_c 代表 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、未取代的或被氰基、羰基或脲基取代的 C_2 - C_8 链烯基，缩水甘油基；或代表部分式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ 、 $-\text{CO}-\text{Z}$ 或 $-\text{CONH}-\text{Z}$ 的基团，其中 Z 代表氢、甲基或苯基。

5 4-位上含取代基的另一个非常优选的基团 B_0 选自部分式 B_1 和 B_2 ，其中

m 代表 1；

R_a 代表氢、 C_1 - C_{18} 烷基、2-氰基乙基、苯甲酰基、缩水甘油基，或具有 2 至 12 个 C-原子的脂族羧酸的一价基团；

m 代表 2；

10 R_a 代表具有 2 至 36 个 C-原子的脂族二羧酸的二价基团；

n 代表 1；

R_b 代表 C_1 - C_{12} 烷基、 C_7 - C_8 芳烷基、 C_2 - C_{18} 烷酰基、 C_3 - C_5 烯酰基或苯甲酰基；和

15 R_c 代表 C_1 - C_{18} 烷基、缩水甘油基、式 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ 或 $-\text{CO}-\text{Z}$ 的基团，其中 Z 代表氢、甲基或苯基。

另一个特别优选的实施方案涉及基团 B_0 ，其中 R_9 和 R_{10} 中的一个代表氢，而另一个代表 C_1 - C_4 烷酰基氨基。

在聚合产物(I)中， R_1 、 R_1' 和 R_1'' 彼此独立地代表氢或 C_1 - C_4 烷基。按照优选的实施方案， R_1 、 R_1' 和 R_1'' 彼此独立地代表氢或甲基。按照特别优选的实施方案， R_1 、 R_1' 和 R_1'' 具有相同含义，并代表氢或甲基。如果 R_1 、 R_1' 和 R_1'' 各自代表氢，则聚合产物(I)由丙烯酸酯聚合物嵌段 I、II 或 III 组成。如果 R_1 、 R_1' 和 R_1'' 各自代表甲基，则聚合产物(I)由甲基丙烯酸酯聚合物嵌段 I、II 或 III 组成。

25 在聚合物基团 I 中，高极性的酯基 R_2 是例如不饱和或饱和的，或是被以下亲水性取代基例如 1-6 个羟基，或 1-2 个碱性基团例如 1-2 个氨基，或 1-2 个酸性基团例如羧基、磺基或膦酰基，或 1 个氨基和 1 个羧基基团取代的芳烃基团。

在一个优选的实施方案中，其中 R_2 代表高极性酯基的聚合物嵌

段 I 由丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯重复单元组成。代表性单体选自丙烯酸和 C_1 - C_4 烷基丙烯酸, 尤其是丙烯酸和甲基丙烯酸。

在聚合物嵌段 I 中, R_2 代表高极性酯基, 例如选自以下的酯基:
 一或二羟基- C_2 - C_4 -烷基例如 2-羟乙基、2,3-二羟丙基或 4-羟基-正丁基、三羟基- C_3 - C_5 烷基、氨基- C_2 - C_{18} 烷基例如 2-氨基乙基或 3-氨基-正丙基、铵基(ammonio)- C_2 - C_{18} 烷基例如 2-铵基乙基或 3-铵基-正丙基、 C_1 - C_4 烷基氨基- C_2 - C_{18} 烷基例如 2-N-甲氨基乙基或 3-N-甲氨基正丙基、二- C_1 - C_4 烷基氨基- C_2 - C_{18} 烷基例如 2-N,N-二甲氨基乙基或 3-N,N-二甲氨基正丙基、三- C_1 - C_4 烷基铵基- C_2 - C_{18} 烷基例如 2-三甲基铵基乙基或 3-三甲基铵基-正丙基、羟基- C_2 - C_4 烷基氨基- C_2 - C_{18} 烷基例如 2-N-2-羟乙基-氨基乙基、 C_1 - C_4 烷基-(羟基- C_2 - C_4 烷基)氨基- C_2 - C_{18} 烷基例如 2-[N-(2-羟乙基)-N-甲氨基]-乙基、二- C_1 - C_4 烷基-(羟基- C_2 - C_4 烷基)铵基- C_2 - C_{18} 烷基例如 2-[N,N-二甲基-N-(2-羟乙基)-铵基]-乙基, 以及羧基、磺基或膦酰基取代的 C_1 - C_4 烷基, 例如 2-羧乙基或 2-磺乙基。

在一个特别优选的实施方案中, 其中 R_2 代表高极性酯基的聚合物嵌段 I 由丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯重复单元组成。该酯基是被以下基团取代的 C_2 - C_4 烷基: 氨基、铵基、 C_1 - C_4 烷基氨基例如甲或乙氨基、二- C_1 - C_4 烷基氨基例如二甲或二乙氨基、三- C_1 - C_4 烷基铵基例如三甲基和三乙基铵基; 或二- C_1 - C_4 烷基-2-羟乙基铵基例如二甲基-2-羟乙基铵基。

代表性单体是经以下氨基烷基基团酯化的甲基丙烯酸酯: 2-二甲氨基乙基丙烯酸酯(DMAEA)、2-二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯(DMAEMA)、2-二乙氨基乙基丙烯酸酯(DEAEA)、2-二乙氨基乙基甲基丙烯酸酯(DEAEMA)、2-叔丁基氨基乙基丙烯酸酯(t-BAEA)以及 2-叔丁基氨基乙基甲基丙烯酸酯(t-BAEMA)。

适宜的不饱和或饱和的或亲水取代基取代的芳烃基团选自一或二羟基- C_2 - C_4 烷基例如 2-羟乙基或 2,3-二羟丙基、三羟基- C_3 - C_5 烷基、

氨基- C_2-C_{18} 烷基例如 2-氨基乙基或 3-氨基正丙基、铵基- C_2-C_{18} 烷基例如 2-铵基乙基或 3-铵基-正丙基、 C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_{18} 烷基例如 2-N-甲氨基乙基或 3-N-甲氨基正丙基、二- C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_{18} 烷基例如 2-N,N-二甲氨基乙基或 3-N,N-二甲氨基正丙基、三- C_1-C_4 烷基铵基- C_2-C_{18} 烷基例如 2-三甲基铵基乙基或 3-三甲基铵基-正丙基、羟基- C_2-C_4 烷基氨基- C_2-C_{18} 烷基例如 2-N-2-羟乙基氨基乙基、 C_1-C_4 烷基-(羟基- C_2-C_4 烷基)氨基- C_2-C_{18} 烷基例如 2-[N-(2-羟乙基)-N-甲基氨基]-乙基、二- C_1-C_4 烷基-(羟基- C_2-C_4 烷基)铵基- C_2-C_{18} 烷基例如 2-[N,N-二甲基-N-(2-羟乙基)-铵基]-乙基以及羧基、磺基或膦酰基取代的 C_1-C_4 烷基例如 2-羧基乙基或 2-磺乙基。

在聚合物嵌段 II 中，低极性酯基 R_3 是选自以下的饱和的或芳烃基团： C_1-C_{24} 烷基例如甲基、乙基、异丙基、正丁基或 2-乙基己基、 C_6-C_{11} 芳基- C_1-C_4 烷基例如苄基或 1-或 2-苯乙基、 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_{1-3}C_6-C_{11}$ 芳基例如枯烯基、 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_{1-3}C_6-C_{11}$ 芳基- C_1-C_4 烷基例如 2-或 4-甲基-苄基、 C_6-C_{11} 芳氧基- C_1-C_4 烷基例如苯氧基甲基或 2-苯氧基乙基、 C_6-C_{11} 芳基- C_{1-4} 烷氧基- C_1-C_4 烷基例如苄氧基甲基或 2-苄氧基乙基、 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_{1-3}$ 甲硅烷基- C_1-C_4 烷基例如 2-三甲基甲硅烷基乙基；以及 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_{1-3}$ 甲硅氧基- C_2-C_4 烷基例如 2-三甲基甲硅氧基乙基。

其中 R_3 代表氢或低极性酯基的聚合物嵌段 II 由丙烯酸酯或 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯重复单元组成。代表性单体选自丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_1-C_{24} 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳基- C_1-C_4 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳氧基- C_1-C_4 烷基酯、丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_3$ 甲硅烷氧基- C_2-C_4 烷基酯以及丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_3$ 甲硅烷基- C_1-C_4 烷基酯。

在一个优选的实施方案中，其中 R_3 代表氢或低极性酯基的聚合物嵌段 II 由丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯重复单元组成。代表性单体选自丙烯酸和甲基丙烯酸- C_1-C_{24} 烷基酯、丙烯酸和甲基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳基- C_1-C_4 烷基酯、丙烯酸和甲基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳氧基- C_1-C_4 烷基酯、

丙烯酸和甲基丙烯酸-三甲基甲硅烷氧基- C_2-C_4 烷基酯；以及丙烯酸和甲基丙烯酸-三甲基甲硅烷基- C_1-C_4 烷基酯。

5 适宜的丙烯酸或甲基丙烯酸- C_1-C_{24} 烷基酯是用以下基团酯化的丙烯酸或甲基丙烯酸酯：甲基、乙基、正丁基、异丁基、叔丁基、新戊基、2-乙基己基、异冰片基、异癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基。

10 代表性丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳基- C_1-C_4 烷基酯是用以下基团酯化的丙烯酸或甲基丙烯酸酯：苄基、2-苄乙基、1-或 2-萘基甲基或 2-(1-或 2-萘基)-乙基。苄基或萘基可被另外 1 至 3 个选自以下的取代基进一步取代：羟基、 C_1-C_4 烷氧基例如甲氧基或乙氧基、卤素例如氯；以及 C_1-C_4 烷基例如甲基或甲基。

代表性丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳氧基- C_1-C_4 烷基酯是用 2-苄氧基乙基或 2-苄氧基乙基酯化的丙烯酸或甲基丙烯酸酯。

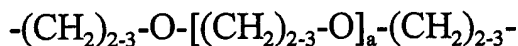
15 代表性丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-羟基- C_2-C_4 烷基酯是丙烯酸或甲基丙烯酸-2-羟乙基酯(HEA, HEMA)、丙烯酸或甲基丙烯酸-2-羟丙基酯、丙烯酸或甲基丙烯酸-3-羟丙基酯(HPA, HPMA)或丙烯酸或甲基丙烯酸-4-羟基-正丁基酯。

20 代表性丙烯酸-和 C_1-C_4 烷基丙烯酸-甲硅烷氧基- C_2-C_4 烷基酯是丙烯酸或甲基丙烯酸-2-三甲基甲硅烷氧基乙基酯(TMS-HEA, TMS-HEMA)。

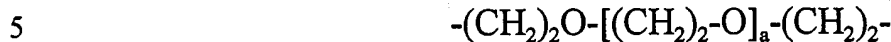
代表性丙烯酸-或 C_1-C_4 烷基丙烯酸- $(C_1-C_4$ 烷基)₃ 甲硅烷基- C_2-C_4 烷基酯是丙烯酸-或甲基丙烯酸-2-三甲基甲硅烷基乙基酯，或丙烯酸-或甲基丙烯酸-3-三甲基甲硅烷基-正丙基酯。

25 在聚合产物(I)中，Y 代表直接键或二价基团例如 C_{1-8} 亚烷基、羟基取代的 C_3-C_8 亚烷基例如 2-羟基-1,3-丙烯、2(3)-羟基-1,4-丁烯或 2-羟基-1,3-丙烯、二羟基取代的 C_4-C_8 亚烷基例如 2,3-二羟基-1,4-丁烯或亚苯基例如 1,4-或 1,2-亚苯基、聚- C_2-C_3 烷氧基- C_2-C_3 烷基例如从以下部分结构式代表的聚乙二醇或聚丙二醇(=聚环氧乙烷或聚环氧

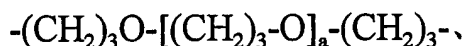
丙烷)或其混合聚合产物衍生的二价取代基:



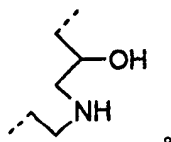
其中 a 是从 1 至约 10 的数字, 例如从以下部分结构式代表的聚乙二醇衍生的聚-C₂-C₃ 烷氧基-C₂-C₃ 烷基:



或从以下部分结构式代表的聚丙二醇衍生的聚-C₂-C₃ 烷氧基-C₂-C₃ 烷基:

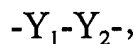


10 被-O-、-NH-或-N(C₁-C₄ 烷基)-间隔的 C₃-C₈ 亚烷基, 例如-C₂H₄-O-C₂H₄-或-C₂H₄-NH-C₂H₄-; 或被-O-、-NH-或-N(C₁-C₄ 烷基)-间隔的羟基取代的 C₃-C₈ 亚烷基, 例如-(CH₂)₁₋₂-CH(OH)-(CH₂)₁₋₂-NH-C₂H₄-. 这种基团由以下部分结构式说明:



15 按照另一个实施方案, Y 代表含功能基的取代基, 它通过酸碱反应、酸加成或季胺化反应与基团 Z 上的盐形成基团形成盐。形成这种盐“桥”的适宜取代基 Y 是被铵基取代的 C₂-C₈ 烷基、C₁-C₄ 烷基铵基例如甲基-或乙基铵基、二-C₁-C₄ 烷基铵基例如二甲基-或二乙基铵基、三-C₁-C₄ 烷基铵基例如三甲基-或三乙基铵基或二-C₁-C₄ 烷基-2-羟乙基铵基例如二甲基-2-羟乙基铵基。在这种情形中, 酸性基团
20 例如羧基、磺基或膦酰基以其羧酸盐、磺酸盐或膦酸盐阴离子的解离形存在于基团 Z 中。

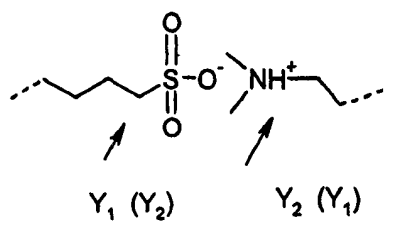
按照另一个实施方案, Y 代表二价基团:



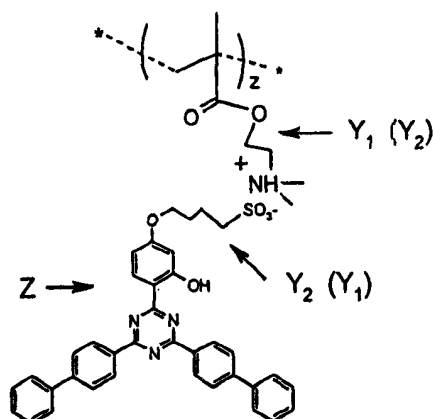
25 其中 Y₁ 和 Y₂ 代表二价基团 Y 的片断, 或 Y₁ 和 Y₂ 中的一个代表含功能基的取代基, 它通过酸碱反应、酸加成或季胺化反应与另一个基团上存在的盐形成基团形成盐。形成这种盐“桥”的适宜取代基 Y₁ 或 Y₂ 是铵基取代的 C₂-C₈ 烷基、C₁-C₄ 烷基铵基例如甲基-或乙基铵基、

二- C_1 - C_4 烷基铵基例如二甲基-或二乙基铵基、三- C_1 - C_4 烷基铵基例如三甲基-或三乙基铵基或二- C_1 - C_4 烷基-2-羟乙基铵基例如二甲基-2-羟乙基铵基。在这种情形中, 酸性基团例如羧基、磺基或膦酰基以其羧酸盐、磺酸盐或膦酸盐阴离子的解离形式存在于另一个基团 Y_2 或 Y_1 中, 而 Y_2 或 Y_1 中的一个代表由羧酸酯、磺酸酯或膦酸酯基团取代的 C_1 - C_8 烷基。

这可由以下部分结构式说明:



其说明部分式- Y_1 - Y_2 -; 或通过说明聚合物嵌段 III 的以下部分结构式:



10

按照另一个实施方案, Y 代表由酸性基团例如羧基、磺基或膦酰基取代的 C_1 - C_8 烷基, 如羧甲基或 1-或 2-羧乙基。在这种情形中, 在基团 Z 中存在碱性基团例如氨基、 C_1 - C_4 烷基氨基例如甲-或乙氨基、二- C_1 - C_4 烷基氨基例如二甲-或二乙氨基以其阳离子形式如铵基或烷基化铵基基团例如 C_1 - C_4 烷基铵基例如甲基-或乙基铵基; 二- C_1 - C_4 烷基铵基例如二甲基-或二乙基铵基或三- C_1 - C_4 烷基铵基例如三甲基-或三乙基铵基存在。

15

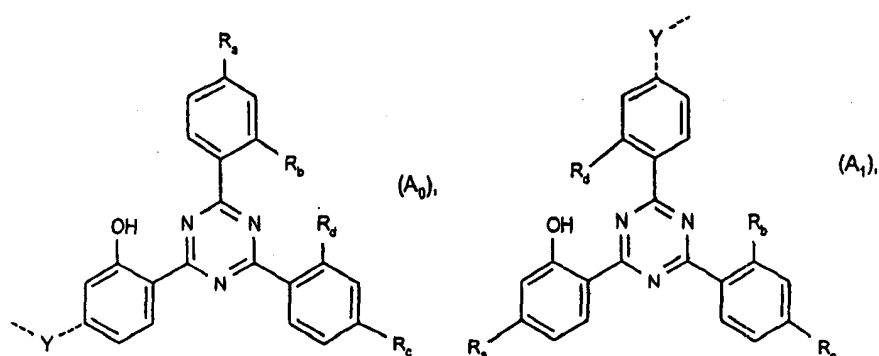
按照本发明特别优选的实施方案, Y 代表直接键或二价基团例如 C_1 - C_8 亚烷基、由羟基取代的 C_3 - C_6 亚烷基例如 2-羟基-1,3-丙烯、

由铵基取代的 C_2-C_8 烷基或二- C_1-C_4 烷基铵基例如二甲基-或二乙基铵基, 前提条件是酸性基团例如羧基、磺基或膦酰基以其羧酸盐、磺酸盐或膦酸盐阴离子的解离形存在于基团 Z 中, 或 Y 代表部分式- Y_1-Y_2- , 其中 Y_1 和 Y_2 中的一个代表由铵基取代的 C_2-C_8 烷基或二- C_1-C_4 烷基铵基例如二甲基-或二乙基铵基, 而另一个代表羧基、磺基或膦酰基取代的 C_1-C_8 烷基。

在聚合产物(I)中, 定义为具有光保护性质的物质的有效功能基团 Z 是从选自以下的所谓光保护剂衍生的结构部分: UV-光吸收剂、自由基清除剂、单态氧猝灭剂、三态氧猝灭剂、光稳定剂和过氧化物阴离子猝灭剂。

按照一个具体的实施方案, 具有光保护性质的物质的有效功能基团 Z 是从 UV-光吸收剂分子衍生的结构部分。术语 UV-光吸收剂包含有效的作为光稳定 UV-过滤器的任何结构部分, 它从防止聚合物或涂料避免受 UV-幅射, 特别是 290-450 nm, 尤其是 300-400 nm UV-幅射的 UV-光吸收剂化合物衍生而来。适宜的 UV-光吸收剂部分的实例是从选自以下的 UV-光吸收剂部分衍生的取代基: 2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪(HPT)、2-(2'-羟苯基)苯并三唑(HBZ)、2-羟基二苯酮(HBP)以及 N,N'-草酰二苯胺(OA)。

从 UV-光吸收剂部分 2-羟苯基-4,6-二芳基三嗪基衍生的取代基由下式代表:



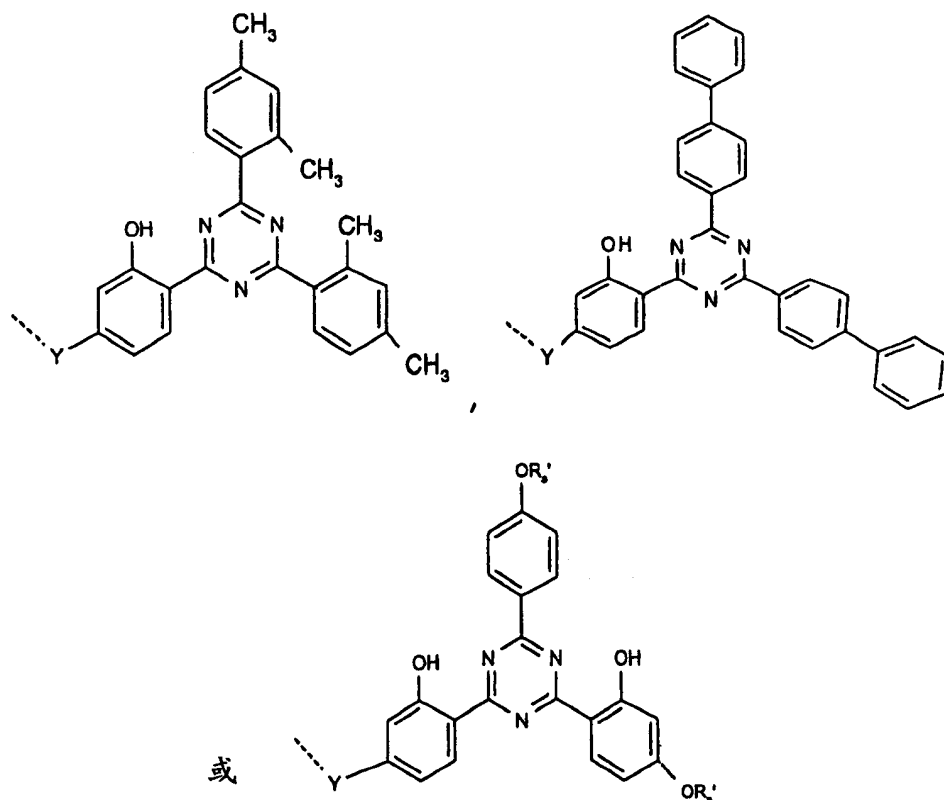
其中

R_a 和 R_b 彼此独立地代表氢或选自以下的取代基: 羟基、氯、氰基、

苯基、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、由-O-间隔并被羟基取代的 C_4 - C_{22} 烷氧基、羟基取代的 C_4 - C_{22} 烷氧基以及 C_7 - C_{14} 苯基烷氧基；和

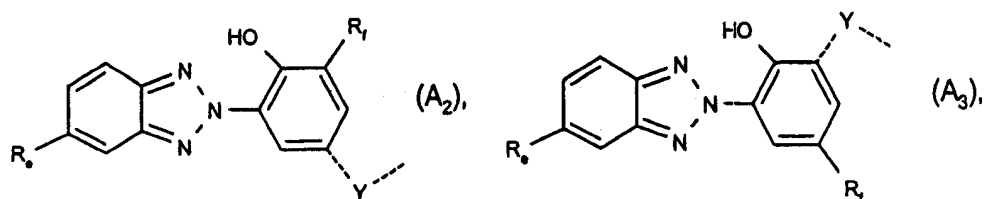
R_b 和 R_d 彼此独立地代表氢或选自以下的取代基：羟基、氯、 C_1 - C_6 烷基和 C_1 - C_{18} 烷氧基。

5 下式说明代表性基团：



其中 R_a 代表例如 C_1 - C_{18} 烷基。

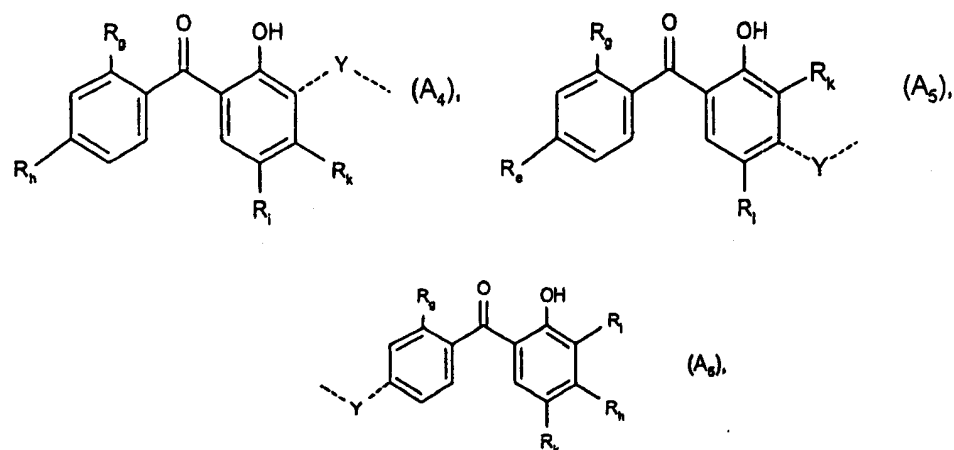
下式代表从 UV-光吸收剂 2-羟基苯基苯并三唑衍生的取代基：



10 其中

R_e 代表氢或选自以下的取代基：氯、 C_1 - C_4 烷基和 C_1 - C_4 烷氧基；和 R_f 代表 C_1 - C_{12} 烷基。

下式代表从 UV-光吸收剂部分 2-羟基苯基二苯酮衍生的取代基：



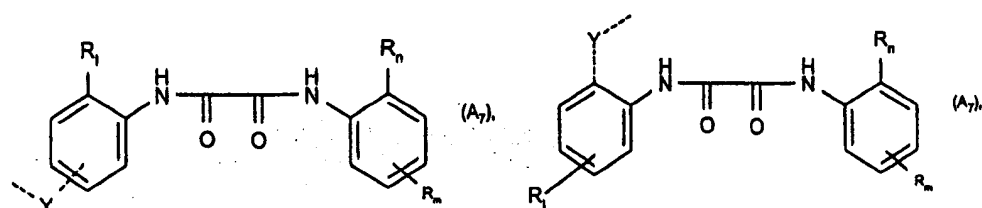
其中 R_g 代表氢或羟基;

R_h 代表氢或选自以下的取代基: 氯、羟基和 C_1 - C_4 烷氧基;

R_i 代表氢或或选自以下的取代基: 氯、羟基和 C_1 - C_4 烷氧基; 和

5 R_k 代表氢或选自以下的取代基: 氯、羟基和 C_1 - C_4 烷基;

下式代表从 UV-光吸收剂部分 N,N' -草酰二苯胺衍生的取代基:



其中 R_1 、 R_m 和 R_n 彼此独立地代表氢或选自 C_1 - C_4 烷基和 C_1 - C_4 烷氧基的取代基。

10 二价基团-Y-与基团 Z 的各个具体连接点见上式。按照备选的实施方案, 对于所示芳族基团的任何适宜位置, 二价基团-Y-与基团 Z 的连接点可以不同。

15 具体的 2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪是例如 2,4-二(联苯-4-基)-6-(2,6-二羟基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-二苯基 1,3,5-三嗪、2,4,6-三(2-羟基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-二(2-羟基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-辛氧基苯基)-4,6-二(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基

基-4-三癸氧基苯基)-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-丁氧基丙氧基)-苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-辛氧基-丙氧基)-苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷氧基/三癸氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-十二烷氧基-丙氧基)苯基]-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-己氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-甲氧基-苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪、2,4,6-三[2-羟基-4-(3-丁氧基-2-羟基-丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪、2-{2-羟基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羟基丙氧基]苯基}-4,6-二(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪。

具体的 2-(2'-羟基苯基)苯并三唑是 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)-苯并三唑、2-(2',4'-二羟基苯基)-苯并三唑、2-[3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(1-羟基羰基-2-乙基)-苯基]-苯并三唑、2-[3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(1-羟基羰基-2-乙基)-苯基]-5-氯代苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二叔丁基-2'-羟基苯基)-5-氯代苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲苯基)-5-氯代苯并三唑、2-(3'-仲丁基-5'-叔丁基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二叔戊基-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二(α,α -二甲基苄基)-2'-羟基苯基)-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯代苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)-5-氯-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯代苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羟基苯基)苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-(2-异辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基-二[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-

苯并三唑-2-基苯酚]; 2-[3'-叔丁基-5'-(2-甲氧基-羰基乙基)-2'-羟苯基]苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物;



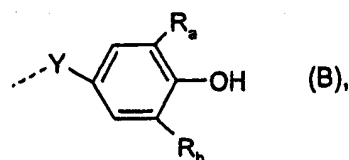
其中 R 代表 3'-叔丁基-4'-羟基-5'-2H-苯并三唑-2-基-苯基; 2-[2'-羟基-3'-(α,α -二甲基苄基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]苯并三唑以及 2-[2'-羟基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-(α,α -二甲基苄基)苯基]苯并三唑。

具体的 2-羟基二苯酮是例如 4-羟基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苄氧基、2,4-二羟基、4,2',4'-三羟基以及 2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

具体的 N,N'-草酰二苯胺是例如 2-乙基-2'-羟基草酰二苯胺、4,4'-二辛氧基草酰二苯胺、2,2'-二乙氧基草酰二苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基草酰二苯胺、2,2'-双十二烷氧基-5,5'-二叔丁基草酰二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基草酰二苯胺、N,N'-二(3-二甲氨基丙基)草酰二苯胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基草酰二苯胺及其与 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基草酰二苯胺的混合物, 及邻-和对-甲氧基-二取代的草酰二苯胺的混合物, 及邻-和对-乙氧基-二取代的草酰二苯胺的混合物。

在另一个实施方案中, 聚合产物(I)中定义为具有光保护性质的试剂的有效功能基团 Z 是从具有自由基清除剂性质的分子衍生的结构部分。

作为自由基清除剂的结构部分从以下烷基化一元酚部分结构式代表的抗氧化分子基团衍生而来:

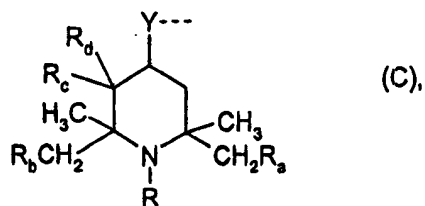


其中 R_a 和 R_b 中的一个代表氢或选自以下的取代基: 苯基、羟苯基、 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_{1,2}$ 苯基, 例如 3-甲基-5-叔丁基苯基或 3,5-二叔丁基苯基; $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_{1,2}$ 羟苯基例如 3,5-二叔丁基-羟苯基和 C_1-C_9 烷基例如甲基、叔丁基、新戊基或 2-乙基己基; 而另一个代表 C_3-C_9 烷基例如叔

丁基。

在一个优选的实施方案中， R_a 和 R_b 中的一个代表 C_3 - C_4 烷基例如叔丁基，而另一个代表氢或 C_1 - C_4 烷基例如甲基或叔丁基。

5 按照另一个实施方案，作为自由基清除剂的结构部分从以下部分结构式代表的所谓的位阻氨基光稳定剂分子(HALS)的基团衍生而来：



其中

R_a 和 R_b 彼此独立地代表氢或甲基；

10 R_c 和 R_d 彼此独立地代表氢、 C_{1-4} 烷基或 C_6 - C_{10} 芳基；或

R_c 和 R_d 一起代表氧；和

R 代表氢、 C_{1-18} 烷基、 C_{1-18} 烷氧基、羟基取代的 C_2 - C_7 烷基或羟基取代的 C_2 - C_7 烷氧基、 C_{2-18} 链烯基、 C_{2-18} 链烯氧基、 C_{3-18} 炔基、 C_{3-18} 炔氧基、 C_{5-12} 环烷基、 C_{5-12} 环烷氧基、 C_{6-10} 二环烷基、 C_{6-10} 二环烷氧基、
15 C_{5-8} 环烯基、 C_{5-8} 环烯氧基苯基、苯氧基、萘基、萘氧基，或被以下适宜取代基单取代或二取代的苯基、苯氧基、萘基和萘氧基：例如 C_1 - C_4 烷基例如甲基、乙基或叔丁基、 C_1 - C_4 烷氧基例如甲氧基或乙氧基，或卤素例如氯；或代表酰基或酰氧基。

酰基 R 是例如从含 C 游离基和以下酸功能基的一元有机酸衍生
20 而来：例如部分式 $-C(=O)-H$ 、 $-C(=O)-C_1-C_{19}$ 烷基、 $-C(=O)-C_2-C_{19}$ 链烯基、 $-C(=O)-C_2-C_4$ 链烯基- C_6-C_{10} 芳基、 $-C(=O)-C_6-C_{10}$ 芳基、 $-C(=O)-O-C_1-C_6$ 烷基、 $-C(=O)-O-C_6-C_{10}$ 芳基、 $-C(=O)-NH-C_1-C_6$ 烷基、 $-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ 芳基和 $-C(=O)-N(C_1-C_6 \text{ 烷基})_2$ 的一个酰基。优选的酰基是甲酰基、乙酰基、三氟乙酰基、新戊酰基、丙烯酰基、异丁烯酰基、油酰基、肉桂酰基、苯甲酰基、2,6-二甲苯酰基、叔丁氧基
25 羰基、乙基氨基甲酰基或苯基氨基甲酰基。优选 C_2 - C_{18} 烷酰基或 C_3 -

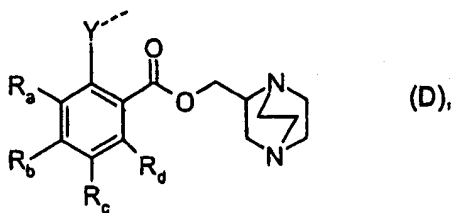
C₆ 链烯酰基(alkenoyl)。

- 在酰氧基 R 中, 酰基如上所定义, 尤其是以上部分式的酰基例如 -O-C(=O)-C₁-C₁₉ 烷基、-O-C(=O)-C₂-C₁₂ 链烯基、-O-C(=O)-C₆-C₁₀ 芳基。优选的酰氧基是乙酰氧基、三氟乙酰氧基、新戊酰氧基、丙烯酰氧基、异丁烯酰氧基或苯甲酰氧基。

在另一个实施方案中, 聚合产物(I)中的定义为具有光保护性质的试剂的功能有效基团 Z 是从具有单态氧猝灭剂性质的分子衍生的结构部分。

- 单态氧猝灭剂分子通过能量转移钝化单态氧。适宜的单态氧猝灭剂选自 DABCO (2,2,2-双环辛基二胺)及其衍生物、NO-HALS 化合物、呋喃甲醇以及 1,4-DBPF 衍生物。

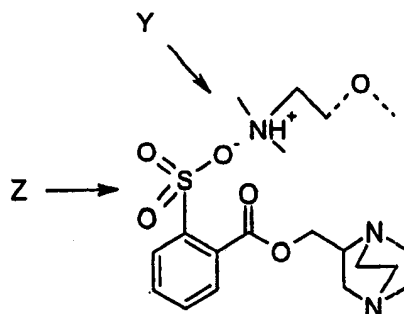
以下部分结构式代表从 DABCO 及其衍生物衍生的功能有效基团 Z:



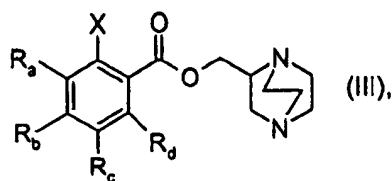
- 其中 R_a、R_b、R_c 和 R_d 彼此独立地代表氢、卤素例如氯或溴、C₁-C₄ 烷基例如甲基; 或 C₁-C₄ 烷氧基例如甲氧基。

- 桥基团 Y 直接与以上部分结构式的苯基部分连接, 或者(作为选择)通过酸-碱反应、酸加成或季胺化反应与基团 Z 中存在的盐形成基团形成盐。形成这种盐“桥”的适宜取代基 Y 是铵基取代的 C₂-C₈ 烷基, 或二-C₁-C₄ 烷基铵基例如二甲基-或二乙基铵基。酸性基团例如羧基、磺基或膦酰基以其羧基盐、磺酸盐或膦酸盐阴离子的解离形存在于基团 Z 中。

这可通过以下部分结构式来举例说明:



下式的原料是新的，也是本发明的主题物质：

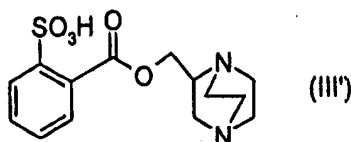


其中

5 X 代表羧基、磺基或膦酰基；和

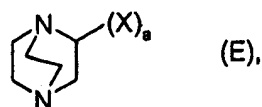
R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d 彼此独立地代表氢、卤素例如氯或溴、 C_1 - C_4 烷基例如甲基，或 C_1 - C_4 烷氧基例如甲氧基。

按照优选的实施方案，本发明还涉及下式的原料：



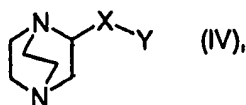
10 (R_a 、 R_b 、 R_c 和 R_d = H)。

按照另一个实施方案，以下部分结构式代表从 DABCO 及其衍生物衍生的功能有效基团 Z：



15 其中下标 a 代表 1 或 0 (=直接键)，而 X 代表与 Y 连接的二价功能基团例如 $-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-CH_2-O-$ 、 $-O-$ 、 $-NH-$ 或 $-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 。

下式的原料是新的，也是本发明的主题物质：

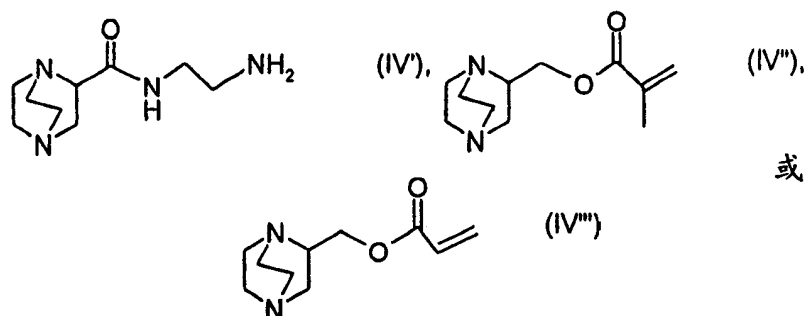


其中

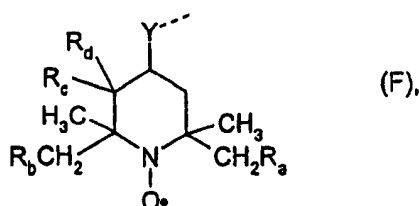
X 代表选自以下的二价功能基团: $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 和 $-\text{N}(\text{C}_1-\text{C}_4 \text{ 烷基})-$; 和

5 Y 代表 C_1-C_4 烷基、羟基- C_2-C_4 烷基、氨基- C_2-C_4 烷基、丙烯酰或异丁烯酰。

按照优选的实施方案, 本发明还涉及下式的原料:



按照另一个备选的实施方案, 以下部分结构式代表从 NOHALS 化合物衍生的功能有效基团 Z:



10

其中

R_a 和 R_b 彼此独立地代表氢或甲基;

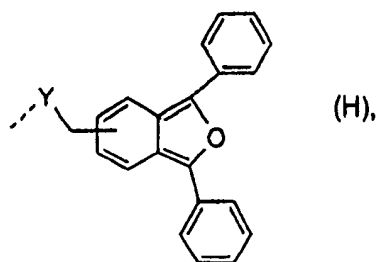
R_c 和 R_d 彼此独立地代表氢、 C_1-4 烷基例如甲基或 C_6-C_{10} 芳基例如苯基; 或

15 R_c 和 R_d 一起代表氧。

以下部分结构式代表从呋喃甲醇衍生的功能有效基团 Z:



以下部分结构式代表从 1,4-DBPF-衍生物衍生的功能有效基团 Z:

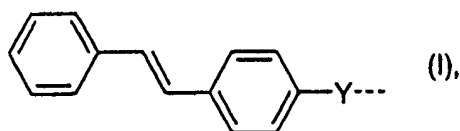


其中芳族部分可另外被卤素例如氯或溴、 C_1 - C_4 烷基例如甲基,或 C_1 - C_4 烷氧基例如甲氧基取代。

5 在另一个实施方案中, 聚合产物(I)中的定义为具有光保护性质的试剂的功能有效基团 Z 是从具有三态猝灭剂(triplett quencher)性质的分子例如均二苯代乙烯及其衍生物衍生的结构部分。

10 三态猝灭剂分子具有比激发生色团(Ch^*)能量级更低的静态 T_1 基准(energetically lower lying T_1 niveau)。由于从猝灭分子的能量级更高的静态 T_1 基准的无幅射放热能量传递非常接近激发分子或甚至通过短连接单元例如亚甲基在分子水平上连接其。通常三态猝灭剂分子为均二苯代乙烯衍生物、环辛四烯或重金属离子(例如镍络合物)。定义自: *Light Stabilisers*, D. Leppard 等, *Chimia* 56 (2002), 216-224, v. 3.3. 2。

15 以下部分结构式代表从均二苯代乙烯衍生的功能有效基团 Z:

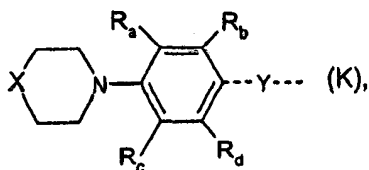


其中芳族部分可另外被卤素例如氯或溴、 C_1 - C_4 烷基例如甲基或 C_1 - C_4 烷氧基例如甲氧基取代。

20 在一个优选的实施方案中, R_a 代表甲基, 而 R_b 代表 C_3 - C_8 烷基例如正丁基。

在另一个优选的实施方案中, 聚合产物(I)中的定义为具有光保护性质的试剂的功能有效基团 Z 是从具有光稳定剂性质的分子衍生的结构部分。

以下部分结构式代表从光稳定剂分子衍生的功能有效基团 Z:



其中

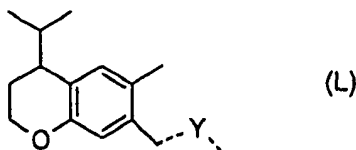
-X-代表杂原子-O-或-S-或基团-S(=O)-、-S(=O)₂-或>N-R_a,

其中

- 5 R_a 代表氢、C₁-C₁₈ 烷基、-CH₂CH(OH)CH₂O(C₁-C₁₄ 烷基)或 C₁-C₁₈ 烷基-C(=O)-;

R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 彼此独立地代表氢、C₁-C₁₂ 烷基例如甲基或乙基、C₁-C₈ 烷氧基例如甲氧基或乙氧基、C₅-C₇ 环烷基例如环戊基或环己基、苯基、苄基-C₁-C₄ 烷基例如苄基, 或卤素例如氯或溴。

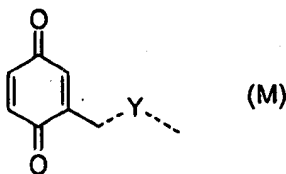
- 10 按照另一个实施方案, 以下部分结构式代表从光稳定剂分子衍生的功能有效基团 Z:



在另一个实施方案中, 聚合产物(I)中的定义为具有光保护性质的试剂的功能有效基团 Z 是从具有过氧化物-阴离子-猝灭剂性质的分子衍生的结构部分。

15

以下部分结构式代表从过氧化物-阴离子-猝灭剂衍生的功能有效基团 Z:



20

在另一个实施方案中, 聚合产物(I)中的定义为具有光保护性质的试剂的功能有效基团 Z 是从具有镍猝灭剂性质的分子衍生的结构部分。

本发明特别优选的实施方案涉及聚合产物(I), 其中

A 和 B 代表聚合物链端基;

R_1 、 R_1' 和 R_1'' 彼此独立地代表氢或甲基;

5 R_2 代表选自以下的酯基: 一或二羟基- C_2 - C_4 -烷基例如 2-羟乙基、2,3-二羟丙基或 4-羟基-正丁基、三羟基- C_3 - C_5 烷基、氨基- C_2 - C_{18} 烷基例如 2-氨基乙基或 3-氨基-正丙基、铵基- C_2 - C_{18} 烷基例如 2-铵基乙基或 3-铵基-正丙基、 C_1 - C_4 烷基氨基- C_2 - C_{18} 烷基例如 2-N-甲基氨基乙基或 3-N-甲基氨基-正丙基、二- C_1 - C_4 烷基氨基- C_2 - C_{18} 烷基例如 2-N,N-二甲氨基乙基或 3-N,N-二甲氨基-正丙基、三- C_1 - C_4 烷基铵基- C_2 - C_{18} 烷基例如 2-三甲基铵基乙基或 3-三甲基铵基-正丙基、羟基- C_2 - C_4 烷基
10 氨基- C_2 - C_{18} 烷基例如 2-N-2-羟乙基氨基乙基、 C_1 - C_4 烷基-(羟基- C_2 - C_4 烷基)氨基- C_2 - C_{18} 烷基例如 2-[N-(2-羟乙基)-N-甲基-氨基]-乙基、二- C_1 - C_4 烷基-(羟基- C_2 - C_4 烷基)铵基- C_2 - C_{18} 烷基例如 2-[N,N-二甲基-N-(2-羟乙基)-铵基]-乙基, 以及由羧基、磺基或膦酰基取代的 C_1 - C_4 烷基例如 2-羧基乙基或 2-磺乙基。

15 R_3 代表 C_1 - C_8 烷基例如甲基、乙基、异丙基、正丁基或 2-乙基己基;

Y 代表直接键或二价基团;

Z 代表具有光保护性质的试剂的功能有效基团;

下标 p 和 x 代表 0;

数字 II 和 III 及下标 q、r、y 和 z 如上所定义。

20 本发明非常优选的一个实施方案涉及聚合产物(I), 其中

A 和 B 代表聚合物链端基;

R_1 、 R_1' 和 R_1'' 彼此独立地代表氢或甲基;

R_2 代表选自以下的酯基: 由氨基、铵基取代的 C_2 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基氨基例如甲-或乙氨基、二- C_1 - C_4 烷基氨基例如二甲-或二乙氨基、
25 三- C_1 - C_4 烷基铵基例如三甲-或三乙铵基, 或二- C_1 - C_4 烷基-2-羟乙基铵基例如二甲基-2-羟乙基铵基;

R_3 代表 C_1 - C_8 烷基;

Y 代表直接键或二价基团;

Z 代表代表具有光保护性质的试剂的功能有效基团;

下标 p 和 x 代表 0;

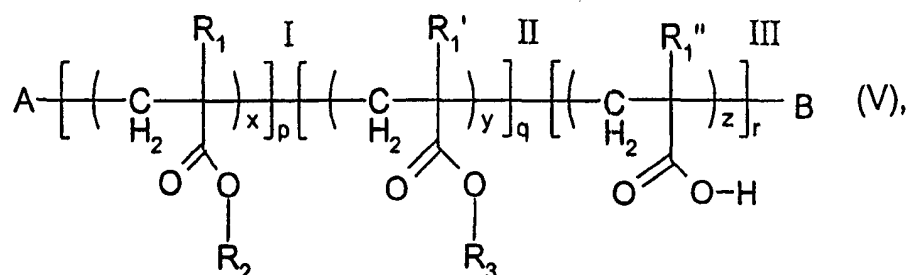
下标 q 和 r 代表 1;

下标 y 和 z 代表大于 1 的数字; 和

5 数字 II 和 III 如上所定义。

本发明的再一个实施方案涉及制备聚合产物(I)的方法, 它包括

a) 使下式的聚合产物或其活性功能衍生物:



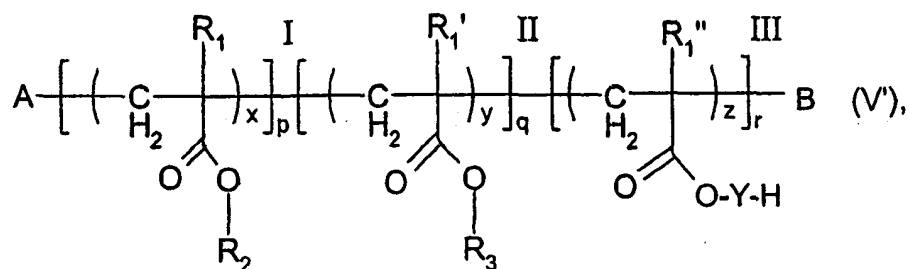
其中

10 A、B、R₁、R₁'、R₁"、数字 I、II 和 III 以及下标 p、q、r、x、y 和 z 如上所定义, 用 H-Y-Z (VI) 酯化;

b) 通过可控聚合法使单一聚合物嵌段 I、II 和 III 或其任何多个嵌段聚合; 和

任选用不同的链端基置换聚合物链端基 B。

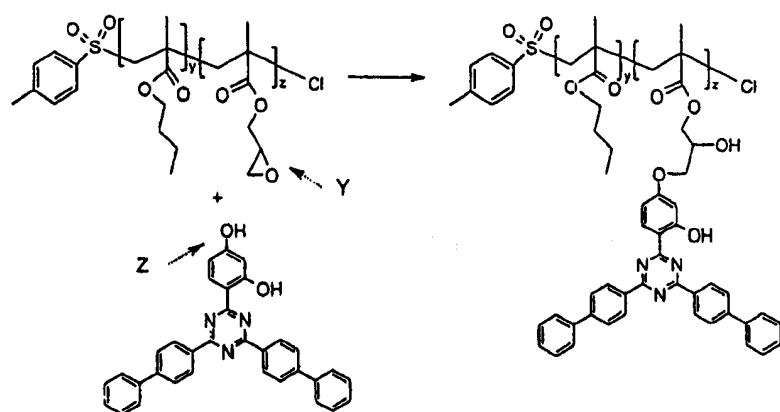
15 按照方法 a) 的具体实施方案, 制备聚合产物(I), 其中 Y 代表二价基团, 通过使下式的聚合产物:



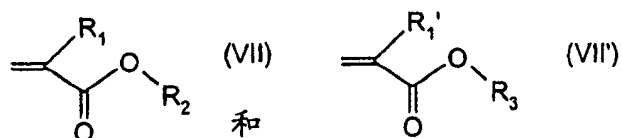
其中

20 A、B、R₁、R₁'、R₁"、数字 I、II 和 III 以及下标 p、q、r、x、y 和 z 如上所定义, 而 Y 代表二价基团, 与 H-Z (VI') 反应。

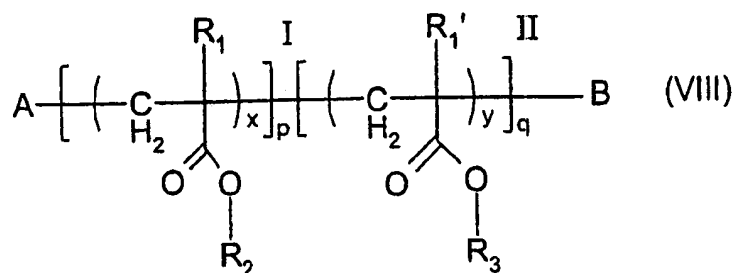
该方法通过以下反应顺序举例说明:



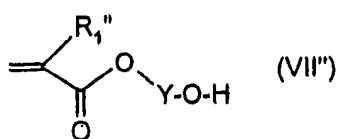
在适宜的上述聚合引发剂的存在下，通过可控或“活”聚合单体单元的方法，使聚合物嵌段 I 和 II 聚合，得到聚合产物(IV'):



5 然后通过同样的可控或“活”聚合的方法使聚合产物

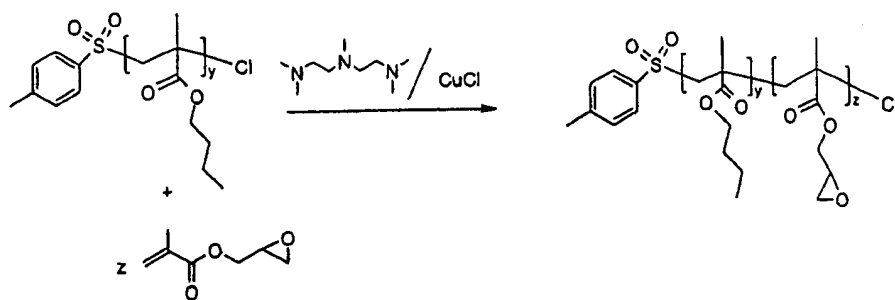


与单体单元



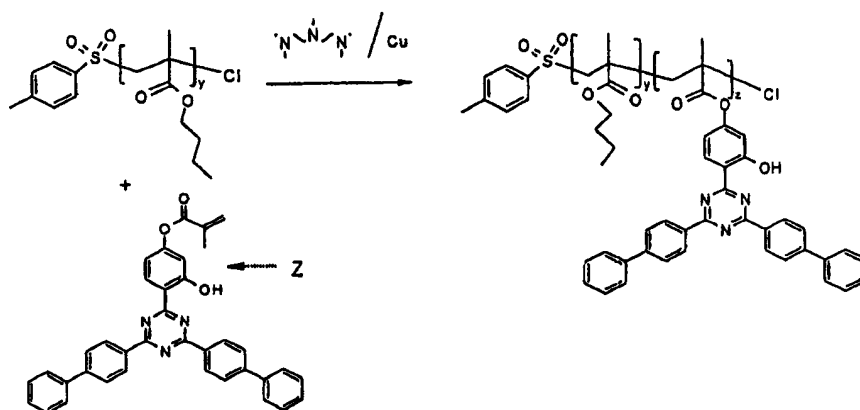
或其聚合物嵌段聚合。这可通过制备代表性的其中 $p = 0$ 的化合物举例说明:

10



按照备选方法变化 b), 通过应用可控或“活”聚合的方法, 并在适宜的上述聚合引发剂的存在下, 使单体单元(VII)和(VII')聚合, 制备嵌段 I 和 II。

然后通过相同的可控或“活”聚合的方法, 使聚合产物(VIII)与单体单元(VII'')或其聚合物嵌段聚合。这可通过制备代表性的其中 $p = 0$ 和 Y 是直接键的化合物(I)举例说明:



按照可控法, 尤其是“活”聚合法例如原子转移自由基聚合(ATRP)法, 该聚合方法可在水或有机溶剂或其混合物中进行。可将其它助溶剂或表面活性剂例如二醇类或脂肪酸的铵盐加入反应混合物中。溶剂的量应保持尽可能少。根据聚合产物中存在的单体, 反应混合物可含有上述单体单元或聚合物嵌段的量为 1.0 至 99.9%重量, 优选 5.0 至 99.9%重量, 特别优选 50.0 至 99.9%重量。

如果使用有机溶剂, 适宜的溶剂或溶剂混合物通常是纯烷(己烷、庚烷、辛烷、异辛烷)、烃(苯、甲苯、二甲苯)、链烷醇(甲醇、乙醇、乙二醇、乙二醇一甲醚)、酯(乙酸乙酯、乙酸正丙基酯、乙酸正丁基酯或乙酸正己基酯)和醚(乙醚或二丁醚、乙二醇二甲醚、四氢呋喃)或其混合物。

如果用水作溶剂, 可向该反应混合物中补充水混溶性或亲水性助溶剂。然后该反应混合物在整个单体转化中将保持均匀单相。可使用任何水溶性或可与水混溶的助溶剂, 只要含水溶剂介质有效提供溶剂系统, 该系统防止反应剂或聚合物产物沉淀或相分离直至彻

底完成聚合。用于该方法的示范性助溶剂可选自脂族醇、二醇、醚、乙二醇醚、吡咯烷、N-烷基吡咯烷二酮(pyrrolidinones)、N-烷基吡咯烷酮、聚乙二醇、聚丙二醇、酰胺、羧酸及其盐、酯、有机硫化物、亚砷、砷、醇衍生物、羟基醚衍生物例如二甘醇一丁醚或溶纤剂、氨基醇、酮等及其衍生物和混合物。具体的实例包括甲醇、乙醇、丙醇、二氧六环、乙烯、环丁烷、丙烯或一缩二丙二醇、甘油、四氢呋喃和其它水溶性或可与水混溶的物质及其混合物。当为该方法选择水和水溶性或水混溶性有机溶剂的混合物时，水和助溶剂的重量比通常是约 99:1 至约 10: 90。

10 当使用单体混合物或单体/聚合物混合物时，根据该混合物的平均分子量计算 mol %。

聚合温度可为约 50°C 至约 180°C，优选约 80°C 至约 150°C。在约 180°C 以上，可控单体向聚合物的转化可能减少，而形成不需要的副产物如热引发聚合物或可能发生成分分解。

15 在能够活化 ATRP 的适宜催化剂存在下，通过可控方法，尤其是“活”聚合的方法进行该聚合过程。这种催化剂是作为处于氧化还原系统的低氧化态的可氧化络合物离子存在的过渡金属络合物催化剂盐。优选的此类氧化还原系统的实施例选自 V(B)、VI(B)、VII(B)、VIII、IB 和 IIB 族元素例如 Cu^0/Cu^+ 、 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 Ni^0/Ni^+ 、 $\text{Ni}^+/\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^0/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 或 $\text{Zn}^+/\text{Zn}^{2+}$ 。

25 通过通常在过渡金属络合物化学中已知的阴离子配体例如氢负离子(hydride ions)(H^-)或从无机或有机酸衍生的阴离子平衡离子电荷，实例是卤酸根(halide)例如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- ；卤素与过渡金属的络合物例如 Cu^+Br_2^- ； BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 或 AsF_6^- 型卤素络合离子、含氧酸、醇盐或炔化物(acetylides)的阴离子或环戊二烯阴离子。

含氧酸的阴离子是例如硫酸根、磷酸根、高氯酸根、高溴酸根、高碘酸根、锑酸根、砷酸根、硝酸根、碳酸根、 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 羧酸的阴离子

例如甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐、苯甲酸盐、苯基乙酸盐、一、二或三氯-或-三氟乙酸盐、磺酸盐例如甲-、乙-、正丙烷-或正丁烷磺酸盐、三氟甲磺酸盐(triflate)、未取代的或 C_1 - C_4 烷-、 C_1 - C_4 烷氧基-或卤代-, 尤其是氟代-、氯代-或溴代-取代的苯磺酸盐或苯甲磺酸盐例如甲苯磺酸盐、甲磺酸盐、对溴苯磺酸盐、对-甲氧基-或对-乙氧基苯磺酸盐或 2,4,6-三异丙基磺酸盐、膦酸盐例如甲基、乙基、正丙基、正丁基、苯基、对-甲苯基或苄基膦酸盐, 以及 C_1 - C_{12} 醇盐例如直链或支链 C_1 - C_{12} 醇盐例如甲醇盐或乙醇盐的阴离子。

阴离子和中性配体形成剂还以最高达优选的络合阳离子配位数, 尤其是 4、5 或 6 的配位数存在。其它负电荷通过阳离子尤其是一价阳离子例如 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 或 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_4N^+$ 平衡。

适宜的中性配体形成剂产生通常在过渡金属络合物化学中已知的无机或有机中性配体。它们通过 σ -、 π -、 μ -、 η -型成键或其最高达优选络合阳离子配位数的任何结合配位。适宜的无机配体选自水 (H_2O)、氨基、氮、一氧化碳和亚硝酰基。适宜的有机配体从选自以下的配体形成剂中衍生: 膦例如 $(C_6H_5)_3P$ 、 $(i-C_3H_7)_3P$ 、 $(C_5H_9)_3P$ 或 $(C_6H_{11})_3P$ 、二胺、三胺、四胺和羟胺例如乙二胺、乙二胺四乙酸盐 (EDTA)、N,N'-二甲基-N',N'-二(2-二甲基氨基乙基)-乙二胺 (Me_6TREN)、儿茶酚、N,N'-二甲基-1,2-苯二胺、2-(甲氨基)苯酚、3-(甲氨基)-2-丁醇或 N,N'-二(1,1-二甲基-乙基)-1,2-乙二胺、N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)、 C_1 - C_8 -二醇或甘油酯例如乙二醇或丙二醇或其衍生物例如二、三或四甘醇二甲醚, 和一或二配位基杂环 e^- 供体配体。

杂环 e^- 供体配体从例如选自以下未取代或取代的杂芳烃中衍生: 呋喃、噻吩、吡咯、吡啶、双吡啶(bis-pyridine)、甲基吡啶基亚胺、 γ -吡喃、 γ -噻喃、菲咯啉、嘧啶、双嘧啶(bis-pyrimidine)、吡嗪、吲哚、苯并呋喃、硫茛、吡唑、氧茛、硫茛、吡唑、咪唑、苯并咪唑、噻唑、噻唑、双噻唑(bis-thiazole)、异噻唑、异噻唑、喹啉、双

喹啉(bis-quinoline)、异喹啉、双异喹啉(bis-isoquinoline)、吡啶、苯并吡喃、酚嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、三嗪、噻蒎、嘌呤、双咪唑(bis-imidazole)及双噁唑(bis-oxazole)。

5 在分开的初步反应步骤中,可由其配体形成,或从其过渡金属盐例如 Cu(I)Cl 优选原位形成,可形成氧化过渡金属络合物催化剂,然后通过加入与存在于络合物催化剂中的配体相对应的化合物,例如加入乙二胺、EDTA、Me₆TREN 或 PMDETA,使其转化为络合物化合物。

10 使可氧化过渡金属络合物催化剂盐中的过渡金属在上述氧化还原系统中从其低氧化态转化为其高氧化态。在该方法的优选的实施方案中,将 Cu(I)络合物催化剂盐转化为相应的 Cu(II)氧化态。

因为本发明 ATRP 聚合是“活”聚合,所以几乎在实践上可根据意愿开始和终止。通过该方法得到的共聚物(I)具有低的多分散性。优选该多分散性为 1.01 至 2.20,更优选 1.01 至 1.90,而最优选 1.01 至 1.50。

15 这种方法允许多种聚合反应的各种优点由 K. Matyjaszewski 在 ACS Symp. Ser. 第 685 卷 (1998),第 2-30 页中描述。

按照另一个聚合方法,通过应用所谓的可控聚合法,在上述适宜的引发剂分子存在下用 >N-O-R 化合物进行聚合。

20 按照另一个备选的聚合方法,通过应用所谓的可控聚合法,在上述适宜的引发剂分子存在下用 >N-O•化合物进行聚合。

该方法条件从文献中可以得知,与上述有关 ATRP 的条件类似。

25 在聚合产物(I)中,A 和 B 中的一个代表聚合物链端基。适宜的链端基是可转移自由基、氢、可聚合的链端基或饱和聚合物链端基,它可通过聚合或共聚可聚合链端基形成。

可转移自由基是由 ATRP 与上述适宜的引发剂例如氯或溴产生的基团。

另一个实施方案涉及包含聚合产物(I),尤其是共聚物例如其中

A 和 B 中的一个可聚合链端基的大分子单体的组合物。这种基团含有至少一个可聚合烯键式不饱和单体单元。

5 优选的可聚合链端基是对应于单体的选自以下的烯键式不饱和基团：苯乙烯、丙烯酸、 C_1 - C_4 烷基丙烯酸、酰胺、酞、丙烯酸或 C_1 - C_4 烷基丙烯酸的盐、丙烯酸- C_1 - C_{24} 烷基酯和 C_1 - C_4 烷基丙烯酸- C_1 - C_{24} 烷基酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基取代的杂环、苯乙烯磺酸及盐、乙烯基苯甲酸及盐、乙烯基甲酰胺及氨基磺酸衍生物。

10 通过已知方法例如 WO 01/51534 中所述的方法，例如通过使聚合产物(I)，尤其使可通过 ATRP 得到的共聚产物，其中 A 和 B 中的一个可转移自由基原子(radically transferable atom)或基团例如卤素，与以上定义的烯键式不饱和单体反应制备大分子单体。

15 用将聚合产物溶于溶剂，在高温下，在非亲核性强碱例如二氮杂二环十一碳烯(DBU)或类似碱的存在下，加入对应于 A 或 B 的单体化合物这种方法，用可聚合链端基可有效地消除可转移自由基例如卤素。反应在室温至反应混合物的沸点温度范围内进行，优选室温至 100°C。

20 通过任何已知聚合方法，例如用腈类引发剂，例如 AIBN 或过氧化物例如苯甲酰过氧化物或二叔丁基过氧化物自由基聚合，进一步使以上大分子单体与烯键式不饱和单体聚合，得到聚合产物(I)，尤其是其中 A 或 B 的一个是饱和聚合物链端基例如梳状聚合物的共聚物。在另一个实施方案中，也可通过 ATRP 或任何其它可控自由基聚合方法，例如硝酰基介导的可控游离基聚合使大分子单体与共聚单体共聚合。

25 本发明的聚合产物(I)可具有不同性质，这取决于所用单体的结构和数量。因其与任何聚合底物的优良相容性和其能够避免因热效应造成的任何添加剂损失的适宜分子量，聚合产物(I)表现出较长的持久性。

本发明的另一个实施方案涉及包含以下的组合物：

a) 对光、热或氧化引起降解敏感的成分; 和

b) 聚合产物(I), 其中 A、B、 R_1 、 R_1' 、 R_1'' 、 R_2 、 R_3 、Y、Z、数目 I、II 和 III 和下标 p、q、r、x、y 和 z 定义同上。

本发明的一个特别优选的实施方案涉及包含以下的组合物:

5 a) 选自以下的对光、热或氧化引起降解敏感的物质成分; LDPE (= 低密度聚乙烯)、LLDPE (= 线型低密度聚乙烯)、EVA (= 乙烯乙酸乙酯)、PP (= 聚丙烯) 和 PET (= 聚对苯二酸亚乙酯 (polyethyleneterephthalate)); 和

10 b) 聚合产物(I), 其中 A、B、 R_1 、 R_1' 、 R_1'' 、 R_2 、 R_3 、Y、Z、数目 I、II 和 III 和下标 p、q、r、x、y 和 z 定义同上。

在该组合物中存在作为任选组分的选自以下的以上列举的添加剂或辅助剂: 抗氧剂、UV-吸收剂、光稳定剂、金属减活化剂、亚磷酸盐、磷、亚磷酸盐、羟胺、硝酸试剂、硫增效剂(thiosynergists)、过氧化物清除剂、聚酰胺稳定剂、碱性辅助稳定剂、成核剂、填料、
15 增强剂、苯并呋喃酮、吡啶满酮及其它添加剂。

可按本发明聚合物得到的聚合物和组合物尤其适用于制备其中需要防止 UV-幅射的结构聚合物, 例如温室防护箔膜; 包装箔膜; 汽车、船、休闲物品、托板、导管、薄片(sheets)等的成形材料。

20 因此本发明还涉及使物质组合物对光、热或氧化引起降解稳定的方法, 它包括在组合物内掺入聚合产物(I), 其中 A、B、 R_1 、 R_1' 、 R_1'' 、 R_2 、 R_3 、Y、Z、数目 I、II 和 III 和下标 p、q、r、x、y 和 z 定义同上。

本发明的一个特别优选的实施方案涉及颜料组合物, 它包含

25 a') 0.1-99.9%重量可分散有机或无机颜料颗粒; 和
b') 0.1-99.9%重量聚合产物(I), 其中 A、B、 R_1 、 R_1' 、 R_1'' 、 R_2 、 R_3 、Y、Z、数目 I、II 和 III 和标记 p、q、r、x、y 和 z 定义同上。

适宜的可分散有机颜料选自以下颜料或珠光片(pearlescent flakes): 偶氮、双偶氮、萘酚、苯并咪唑酮、偶氮缩合物、金属络合

物、异吲哚满酮及异吲哚啉颜料；chinophthalon 颜料、二噁嗪颜料以及以下多环颜料：靛蓝、硫靛蓝、喹吖啶酮、邻苯二甲酰喹啉蓝、花、perionones、蒽醌例如氨基蒽醌或羟基蒽醌、蒽素嘧啶、阴丹酮、黄烷士酮、皮蒽酮、三苯并[cd, jk]芘-5,10-二酮(anthrantrones)、异紫
5 蒽酮、二酮基吡咯并吡咯及卟啉例如卟啉紫等。有机颜料的其它实例可在专著：W. Herbst, K. Hunger "Industrielle Organische Pigmente" 第2版，1995, VCH Verlagsgesellschaft, ISBN: 3-527-28744-2 中查到。

适宜的可分散无机颜料选自：金属片例如铝、氧化铝；碳酸钙、氧化硅和硅酸盐、氧化铁(III)、氧化铬(III)、氧化钛(IV)、氧化锆(IV)、
10 氧化锌、硫化锌、磷酸锌、磷酸盐混合金属氧化物、硫化钼、硫化镉、碳黑或石墨、钒酸盐例如钒酸铋、铬酸盐例如铬酸铅(IV)，及钼酸盐例如钼酸铅(IV)及其混合物、结晶形或变形例如金红石(rutil)、锐钛矿(anatas)、云母、滑石或高岭土。

该组合物除含成分 a')-颜料-和组分 b')-聚合产物(I)-外，还可含另
15 外的分散剂；制备涂料组合物例如油漆的常用粘合剂、填料及其它常用添加剂，尤其是选自以下的常用添加剂：表面活性剂、光稳定剂、UV-吸收剂、防泡剂、分散体稳定剂、染料、增塑剂、触变剂、干燥促进剂、防结皮剂及均化剂。该组合物还可含常用添加剂例如
20 抗氧剂、流量调节剂、流变调节剂例如火成二氧化硅、微凝胶、屏蔽剂、猝灭剂或吸收剂。这些添加剂可单独加入，或与或不与所谓的空间位阻胺(HALS)的混合物加入。

该组合物可含有上述颜料组分 a')，含量为 0.1 至 99.9%重量，优选 0.1 至 50.0%重量，特别优选 1.0 至 30.0%重量。

本发明还涉及颜料分散体，该分散体包含

25 a") 分散的有机或无机颜料颗粒；和
b") 一种含至少一种聚合产物(I) (其中 A、B、R₁、R₁'、R₁"、R₂、R₃、Y、Z、数目 I、II 和 III 和标记 p、q、r、x、y 和 z 定义同上)的分散剂；

和含水、有机溶剂及其混合物的载体液体。

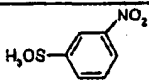
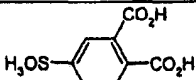
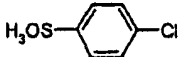
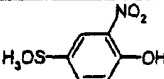
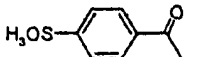
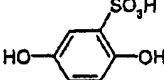
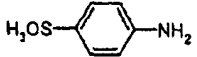
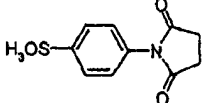
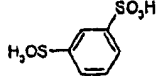
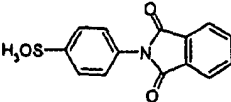
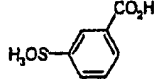
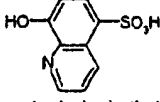
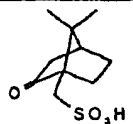
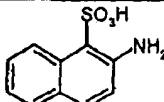
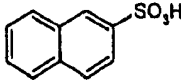
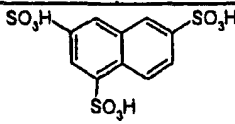
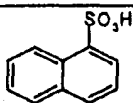
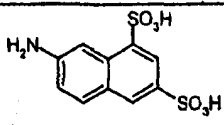
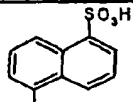
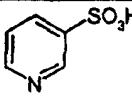
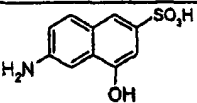
5 相对于其它类形分散体例如液体/液体(例如乳状液)或固体/气体(例如烟雾)分散体,术语分散剂的定义限制在所谓的固体/液体分散体内。本文中应用的固体/液体分散体由两相系统组成,所述两相系统在液体中含有不溶性固体粒子或微溶固体粒子。在以上定义的聚合产物(I)出现的情况下,分散剂使固体粒子,此时亦即颜料颗粒均匀地分配在液相例如水或有机溶剂,或二者的混合物或聚合物熔体中。均匀分配表示在液相中的任何液相体积分数的固体粒子浓度相同或近似相同(固体粒子平均分配)。

10 按照本发明的再一个实施方案,以上另外定义的颜料分散体的组分 b")含有通过酸碱反应、酸加成或季胺化反应与聚合产物(I)成盐的分散剂。

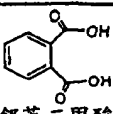
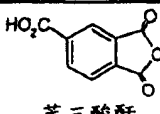
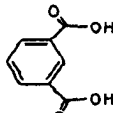
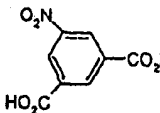
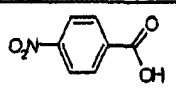
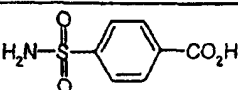
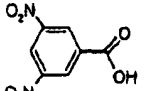
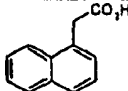
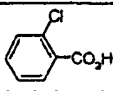
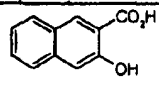
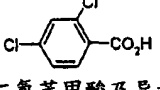
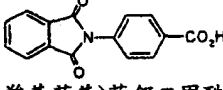
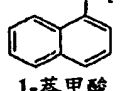
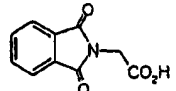
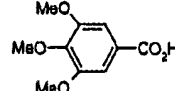
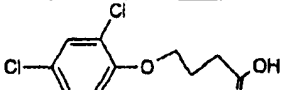
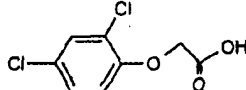
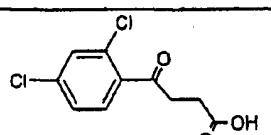
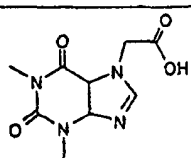
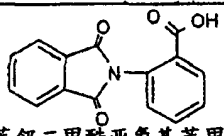
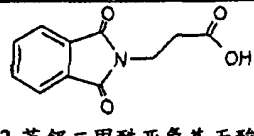
具体地说,另外的分散剂含酸性基团例如磺基、羧基或膦酰基,其通过与存在于聚合物嵌段 I、II 或 III 中的一个碱性基团,或聚合物成分(I)的链端基 A 或 B 中的碱性基团例如游离氨基或伯、仲或叔氨基反应成盐。在另一个实施方案中,酸性基团例如磺基、羧基或膦酰基存在于聚合物嵌段 I、II 或 III 中的一个或聚合物组分(I)的链端基 A 或 B 中。因而另外的分散剂含游离氨基或伯、仲或叔氨基。

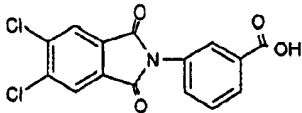
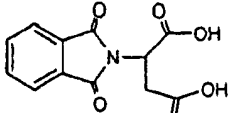
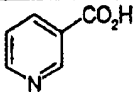
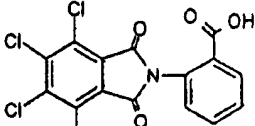
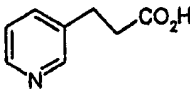
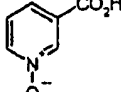
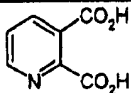
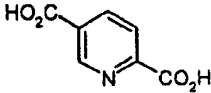
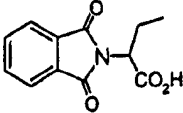
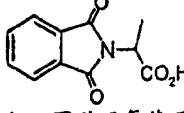
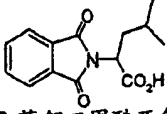
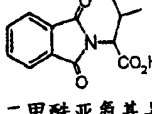
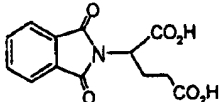
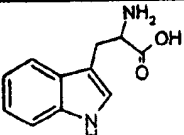
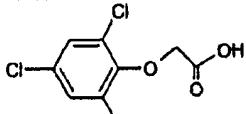
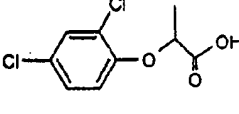
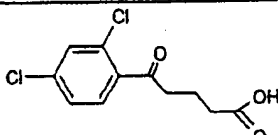
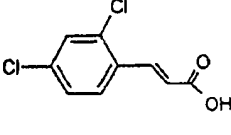
20 以下列出适宜的另外的含酸性基团例如磺基、羧基或膦酰基的分散剂以及选自以下的有机酸:多环磺酸、单或多环羧酸或膦酸、脂族磺酸、单或多环状基团取代的羧酸或膦酸、单或多环状基团取代的 C₁-C₈ 烷基卤;以及单或多环磺酸 C₁-C₄ 烷基酯例如对-甲苯磺酸或任何其它选自以下的磺酸或羧酸:

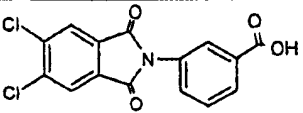
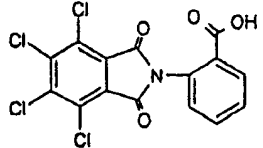
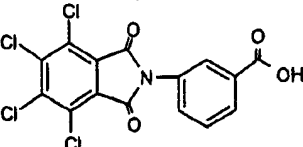
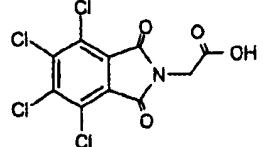
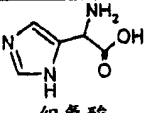
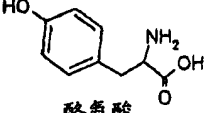
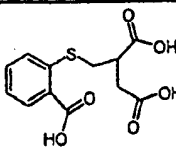
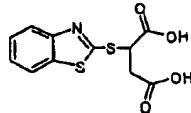
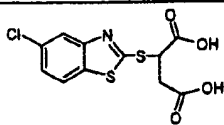
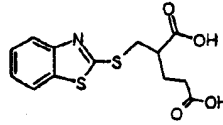
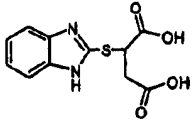
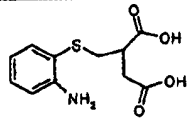
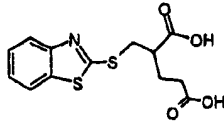
某些磺酸的非限制性实例列举如下:

 3-硝基苯磺酸	 4-磺基邻苯二甲酸
 4-氯苯磺酸	 4-羟基-3-硝基苯磺酸
 4-乙酰基磺酸	 2,5-二羟基苯磺酸
 对-氨基苯磺酸	 4-琥珀酰亚氨基苯磺酸
 苯-1,3-二磺酸	 4-苯邻二甲酰亚氨基苯磺酸
 3-磺基苯甲酸	 8-羟基喹啉磺酸
 (+)-樟脑-10-磺酸	 2-萘胺-1-磺酸及异构体
 萘-2-磺酸	 萘-三磺酸, 异构体混合物例如萘 1,3,6-三磺酸
 萘-1-磺酸	 2-萘胺-6,8-二磺酸及异构体
 萘-1,5-二磺酸及异构体	 吡啶-3-磺酸
 7-氨基-1-萘酚-3-磺酸	

某些羧酸的非限制性实例列举如下:

 邻苯二甲酸	 苯三酸酐
 间苯二甲酸	 5-硝基-间苯二甲酸
 4-硝基苯甲酸及异构体	 苯甲酸-4-磺酰胺
 3,5-二硝基苯甲酸及异构体	 1-苯乙酸
 2-氯苯甲酸及异构体	 3-羟基苯甲酸
 2,4-二氯苯甲酸及异构体	 N-(4-羧基苯基)苯邻二甲酰亚胺
 4-苯基苯甲酸	 1-苯甲酸
 邻苯二甲酰甘氨酸	 3,4,5-三甲氧基苯甲酸
 3-(2,4-二氯苯氧基)丁酸	 2,4-二氯苯氧基乙酸
 3-氧代-3-(2,4-二氯苯基)丁酸	 茶碱-7-乙酸
 2-苯邻二甲酰亚氨基苯甲酸	 2-苯邻二甲酰亚氨基丙酸

 3-(4,5-二氯苯邻二甲酰亚氨基)苯甲酸	 2-苯邻二甲酰亚氨基琥珀酸
 烟酸	 2-(3,4,5,6-四氯苯邻二甲酰亚氨基)苯甲酸
 3-吡啶丙酸	 烟酸 N-氧化物
 噻啉酸	 吡啶-2,5-二羧酸
 2-苯邻二甲酰亚氨基丁酸	 2-苯邻二甲酰亚氨基丙酸
 4-甲基-2-苯邻二甲酰亚氨基戊酸	 2-苯邻二甲酰亚氨基异戊酸
 2-苯邻二甲酰亚氨基戊二酸	 色氨酸
 2,4,6-三氯苯氧基乙酸	 2-(2,4-二氯苯氧基)-丙酸
 3-(2,4-二氯苯甲酰基)-丁酸	 2,4-二氯苯基丙烯酸

 3-(4,5-二氯苯邻二甲酰亚氨基)-苯甲酸	 2-四氯苯邻二甲酰亚氨基苯甲酸
 3-四氯苯邻二甲酰亚氨基苯甲酸	 四氯邻苯二甲酰甘氨酸
 组氨酸	 酪氨酸
 2-(2-羧基苯硫基甲基)琥珀酸	 2-(2-苯并硫代噁唑基)
 2-[2-(5-氯苯并硫代噁唑基)]琥珀酸	 2-(2-苯并硫代噁唑基)琥珀酸
 2-(2-苯并硫代咪唑基)	 2-(2-氨基苯硫基甲基)琥珀酸
 2-(2-苯并硫代咪唑基)戊二酸(valeric acid)	

该颜料分散体可用于多种技术应用领域,例如制备油墨或印刷工艺中的印刷油墨例如,苯胺印刷、筛网印花、包装印刷、安全油墨印刷、凹版印刷或胶版印刷、预印刷阶段(pre-press stages)和纺织品印刷、办公或家用或绘图应用,例如纸件、钢笔、触尖笔、纤维笔、卡片、木制品、(木制品)着色、金属、印色盒或压印工艺用油墨(带

冲击压力的油墨色带); 或用于制备色料; 用于涂料例如油漆; 用于纺织品装饰和工业印记; 用于滚筒涂料或粉末涂料或高固体分汽车末道漆; 用于含水低溶剂涂料或金属涂料或用于含水配方、含水油漆, 或用于制备着色塑料、纤维、底板(platters)或模压载体(mold carriers); 或用于幅射固化着色涂料, 或用于着色凝胶涂层、层压板、5 复合材料、粘合剂和铸模树脂, 或用于非压印材料; 用于数码打印、热蜡传送印刷(thermal wax transfer printing)工艺、喷墨印刷工艺或热传送印刷工艺, 或用于制备彩色滤光片, 尤其用于在 400 至 700 nm 范围内的可见光的彩色滤光片; 可用其制备液晶显示器(LCD)或电荷结合仪(charge combined devices) (CCD); 10 用于制备化妆品、调色剂或用于制备调色剂的聚合油墨粒子例如干燥或液体复印调色剂或静电复印调色剂。此类调色剂用母料制备, 反过来可用于制备着色塑料的母料。

按照本发明的另一个实施方案, 该颜料分散体可用于滤色系统, 15 该系统可用于电-光学系统例如TV屏幕、液晶显示、电荷偶合仪(charge coupled devices)、等离子显示或电萤光显示等。

有几种途径生产这些彩色滤光片, 其遵循两条主线:

- 使用颜料期间直接形成图案;
- 使用颜料后形成图案;

20 直接形成图案可通过几种印刷技术例如压印(胶印、苯胺印刷、冲压、凸版印刷等)以及非压印(喷墨技术)获得。

其它直接形成图案技术以层压法、电子放电法如电沉积和某些特殊的颜色上胶(colour proofing)方法如所谓的 Chromalin®法(DuPont)为基础。

25 经正确判断, 本发明的彩色滤光片应含浓度为整个着色层重量的 1.0 至 75.0%重量, 优选 5.0 至 50.0%重量, 特别优选 25.0 至 40.0%重量的本发明颜料组合物。

因此本发明还提供彩色滤光片, 该彩色滤光片包含透明底物和

包含占整层重量的 1.0 至 75.0%重量, 优选 5.0 至 50.0%重量, 特别优选 25.0 至 40.0%重量的分散在分子量有机材料中的本发明颜料组合物或所述组合物单独成分的层。优选该底物基本无色(在 400 至 700 nm 所有可见光范围中 $T \geq 95\%$)。

5 本发明用于制备彩色滤光片的印刷油墨或照片抗蚀剂(photo resists)以含浓度为占整个印刷油墨或照片抗蚀剂重量的 0.01 至 40.0%重量, 优选 1.0 至 25.0%重量, 特别优选 5.0 至 10.0%重量的本发明颜料组合物为适宜。

10 因此, 本发明还提供制备含有基于整个颜料分散体重量 0.01 至 40.0%重量, 优选 1.0 至 25.0%重量, 特别优选 5.0 至 10.0%重量的彩色滤光片的颜料分散体。

本发明的另一个实施方案涉及以上定义的颜料分散体在通过应用上述方法制备油墨组合物或彩色滤光片中的用途。

15 本发明的另一个实施方案涉及制备上述颜料分散体的方法, 该方法包括通过可控或“活”聚合法使聚合物片断 I、II 和 III 聚合, 然后任选替换或进一步聚合链端基 A 或 B 中的一个; 将聚合产物(I)加入可分散颜料颗粒和任选的粘合剂材料、填料或其它常用添加剂中制备聚合产物(I)。

20 按照优选的实施方案, 该方法包括从液体载体介质中分离基本为游离的固体产物形式的颜料和聚合产物(I)以及任选另外的常用添加剂的另外的步骤。

按照上述方法, 任选将纯聚合产物(I)和适宜的添加剂例如上述酸的混合溶液或分散体加入可分散颜料颗粒和任选的粘合剂材料、填料或其它常用添加剂中。

25 在该方法的另一个实施方案中, 可进一步处理聚合产物(I), 而在大多数情形中无须进一步纯化步骤而使用。当工业化大规模生产时, 此为很重要的优势。在聚合产物(I)分散体的存在下, 通过使用常规技术例如高速混合、球磨、沙磨、超微磨碎机研磨或两个或三

个滚筒研磨分散颜料。得到的颜料分散体可具有约 0.1:100 至 1500:100 的颜料与分散剂粘合剂重量比。

在以上 cf.方法中介绍了分散体中存在的有机溶剂，它们是涂料技术中常用的优选溶剂。对于以水为基础的涂料应用，除水之外，
5 优选使用极性水可混溶的溶剂，例如 C_1 - C_4 醇例如甲醇、乙醇或异丙醇、二醇醚如丁基乙二醇或甲氧基丙二醇；多元醇例如甘油或乙二醇、二甘醇、三甘醇，或丙二醇。对于以溶剂为基础的涂料系统，优选使用低极性溶剂如脂族烃、酯如乙酸丁基，或二醇醚如甲氧基丙二醇或二醇醚酯如甲氧基丙二醇乙酸酯。

10 在该方法的另一个优选的实施方案中，通过使颜料与聚合产物(I)的溶液或聚合产物(I)的含水乳液混合，蒸去溶剂和/或水(优选蒸干)浓缩得到的混合物，然后任选进一步使得到的浓缩物经历热和/或机械处理制备含颜料和聚合产物(I)的混合物，随后可使其分散在水性和/或有机溶剂中制备细分的颜料分散体。按照该方法，颜料和聚合产物(I)的固体组合物容易分散，因而不需要花费任何时间和密集研磨
15 能量加入到例如油漆配方中。

当需要制备该分散体时，制备该组合物的上述方法，例如高速混合、球磨、沙磨、超微磨碎机研磨或两个或三个滚筒研磨可轮流使用。

20 本发明还涉及上述颜料分散体在制备涂料组合物、印刷材料、成像材料、油墨、漆、着色塑料、粘合剂、铸模树脂、充填材料、玻璃纤维强化材料、层压板、水泥建筑材料如石膏和砖瓦粘合剂中的用途。

上述制备分散体(其中制备涂层组合物例如油漆)的方法的具体实施方案同样具有特殊价值。因此本发明还涉及组合物，其中将用于
25 涂料的成膜粘合剂加入到含上述组分 a)和 b)的组合物中。

基于每 100 重量份固体粘合剂计，优选该新涂料组合物在该组合物中包含占 0.01-100.0 重量份，尤其为 0.05-50.0 重量份，特别为

0.1-20.0 重量份的混合成分 a)和 b)。

适宜的粘合剂是常用的例如在 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 第5版, 第A18卷, 第368-426页, VCH, Weinheim 1991, Germany 中论述的那些粘合剂。通常, 成膜粘合剂以热塑性或热固性树脂为基础, 主要以热固性树脂为基础。其实例是醇酸、丙烯酸、聚酯; 酚醛、蜜胺、环氧和聚氨酯树脂及其混合物。也可以使用幅射可固化树脂或风干树脂。

可使用的粘合剂是任何冷硫化或热硫化(cold-or hot-curable)粘合剂。加入硫化催化剂可能有利。在例如 *Ullmann's*, 第A18卷, *loc cit.*, 第469页中论述了加速粘合剂硫化的适宜催化剂。

优选含功能丙烯酸酯树脂和交联剂的涂料组合物。含具体粘合剂的涂料组合物的实例是:

- 以可冷或热交联的醇酸、丙烯酸酯、聚酯、环氧或蜜胺树脂或此类树脂的混合物为基础的油漆, 如果需要, 加入硫化催化剂;
- 以含羟基的丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂及脂族或芳族异氰酸酯、异氰尿酸酯或聚异氰酸酯为基础的双组分聚氨酯油漆;
- 以在烘烤期间解封(de-blocked)的封端异氰酸酯、异氰尿酸酯或聚异氰酸酯为基础的单组分聚氨酯油漆; 如果需要, 加入蜜胺树脂;
- 以三烷氧基羰基三嗪交联剂和含羟基的树脂例如丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂为基础的单组分聚氨酯油漆;
- 以在氨基甲酸乙酯结构中具有游离氨基的脂族或芳族氨基甲酸乙酯丙烯酸酯或聚氨酯丙烯酸酯, 以及蜜胺树脂或聚醚树脂为基础的单组分聚氨酯油漆; 如果需要, 加入硫化催化剂;
- 以(聚)酮亚胺和脂族或芳族异氰酸酯、异氰尿酸酯或聚异氰酸酯为基础的双组分油漆;
- 以(聚)酮亚胺和不饱和丙烯酸酯树脂或聚乙酰乙酸酯树脂或

甲基丙烯酰氨基甘醇酸酯甲酯为基础的双组分油漆;

- 以含羧基或氨基的聚丙烯酸酯和聚环氧化物为基础的双组分油漆;
- 5 • 以含酞基团的丙烯酸酯树脂和多羟基或多氨基组分为基础的双组分油漆;
- 以含酞的丙烯酸酯树脂和聚环氧化物为基础的双组分油漆;
- 以(聚)噁唑啉和含酞基团的丙烯酸酯树脂, 或不饱和丙烯酸酯树脂, 或脂族或芳族异氰酸酯、异氰尿酸酯或聚异氰酸酯为基础的双组分油漆;
- 10 • 以不饱和聚丙烯酸酯和聚丙二酸酯为基础的双组分油漆;
- 以热塑丙烯酸酯树脂或外交联丙烯酸酯树脂结合醚化蜜胺树脂为基础的热塑聚丙烯酸酯油漆; 和
- 以硅氧烷改性或氟改性丙烯酸酯树脂为基础的油漆系统。

除上述组分外, 本发明的涂料组合物包含另外的空间位阻胺类
15 光稳定剂: 2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪和/或 2-羟苯基-2H-苯并三唑类。
加入 2-(2-羟苯基)-1,3,5-三嗪类光稳定剂有利的另外的实例可在公开的专利文献例如 US-A-4,619,956、EP-A-434608、US-A-5,198,498、US-A-5,322,868、US-A-5,369,140、US-A-5,298,067、WO-94/18278、EP-A-704437、GB-A-2297091、WO-96/28431 中查到。

20 处理上述组分外, 涂料组合物还可包含其它组分, 实例为溶剂、颜料、染料、增塑剂、稳定剂、触变剂、干燥促进剂和/或均化剂。可能的组分的实例是 Ullmann's, 第 A18 卷, 第 429-471 页中论述的那些。

25 可能的干燥促进剂或硫化催化剂是例如有机金属化合物、胺、含氨基树脂和/或磷。有机金属化合物的实例为金属羧酸盐、尤其是金属 Pb、Mn、Co、Zn、Zr 或 Cu 中的那些, 或金属螯合物, 尤其是金属 Al、Ti 或 Zr 中的那些, 或有机金属化合物例如有机锡化合物。

金属羧酸盐的实例为 Pb、Mn 或 Zn 的硬脂酸盐; Co、Zn 或 Cu

的辛酸盐；Mn 和 Co 的环烷酸盐或相应的亚油酸盐、树脂酸盐或脂肪酸盐。

5 金属螯合物的实例是乙酰基丙酮、乙酰基乙酸乙酯、水杨醛、水杨醛肟、o-羟基苯乙酮或三氟乙酰基乙酸乙酯的铝、钛或锆螯合物，以及这些金属的醇盐。

有机锡化合物的实例是氧化二丁基锡、双十二烷酸二丁基锡或二辛酸二丁基锡。

10 胺的实例尤其是叔胺，例如三正丁胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-二甲基乙醇胺、N-乙基吗啉、N-甲基吗啉或二氮杂二环辛烷(三乙二胺)及其盐。另一个实例是季铵盐例如氯化三甲基苄铵。

含氨基树脂同时也发挥粘合剂和硫化催化剂的作用。其实例是含氨基的丙烯酸酯共聚物。

使用的硫化催化剂也可以是磷例如三苯磷。

15 该新涂料组合物包括幅射固化涂料组合物。在这种情形中，粘合剂基本上包含含烯式(ethylenically)不饱和键的单体或低聚化合物，随后将其用光化幅射固化，即转化为交联高分子量形式。当系统是UV-固化时，它通常也含光引发剂。在上述出版物 *Ullmann's*, 第A18卷, 第451-453页中论述了相关系统。在幅射固化涂料组合物中，在不加入空间位阻胺时也可使用该新稳定剂。

20 本发明的涂料组合物可用于任何需要的底物，例如金属、木材、塑料或陶瓷材料。优选它们用作汽车末道漆的底漆。如果面漆包括两层，那么使其低层着色，而上层不着色，该新组合物可优选用于低层。

25 可通过常用方法例如擦光、喷淋、浇注、浸渍或电泳，使该新涂料组合物用于底物；仍参阅 *Ullmann's*, 第A18卷, 第491-500页。

该涂料可在室温下或通过加热固化，这取决于粘合剂系统。优选该涂料在 50-150°C 下固化，而在粉末涂料或卷材涂料的情形中，固化温度甚至更高。

该涂料组合物可包含有机溶剂或溶剂混合物，其中粘合剂是可溶的。该涂料组合物另外可以水溶液或分散体。载体也可以是有有机溶剂和水的混合物。该涂料组合物可以是高固体分油漆或可不含溶剂(例如粉末涂料物质)。粉末涂料是例如在 *Ullmann's, A18*, 第 438-444 页中论述的那些。该粉末涂料也可作为粉末-淤浆的形式(优选在水中的粉末分散体)。

上述涂料组合物或分散体系可另外含其它添加剂例如碳酸钙、粘土、膨润土、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃珠、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物、碳黑、石墨、木材粉末、其它天然产物的粉末和纤维、合成纤维、增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变添加剂、催化剂、流动辅助剂、光增亮剂、阻燃剂或抗静电剂或发泡剂。

以下实施例说明本发明：

¹H-NMR 谱：在 CDCl₃ 中 400 MHz; DOWANOL: Dowanol®

缩写

¹H-NMR 谱：在 CDCl₃ 中 400 MHz;

DOWANOL: Dowanol®-PM = 1-甲氧基-2-丙醇

Amberlist: Amberlist®15 阳离子交换树脂(CAS: 9037-24-5)

缩写

GPC: 凝胶渗透色谱; 柱: Polymer Laboratories: PL-Gel 5 μ (300 × 75mm), THF (溶剂), 聚苯乙烯-标准, 折光指数检测器

Mn= 数均分子量: $M_n = (\sum n_i \cdot m_i) / n_i$; 定义仍见 *J. M. G. Cowie "Chemie und Physik der Polymeren"* 第 7-9 页 (Verlag Chemie Weinheim-New York 1976 ; ISBN 3- 527-25666-0)

D= P_D: 多分散性指数= Mw/Mn; $M_w = (\sum n_i \cdot m_i^2) / (\sum n_i \cdot m_i)$ 定义还见 *J. M. G. Cowie "Chemie und Physik der Polymeren"* loc. cit.

D_p = 聚合度: $D_p = P_n = M_n/M_{\text{单体}}$ = 加入聚合物链中的单体单元数目。

定义还见 *J. M. G. Cowie "Chemie und Physik der Polymeren" loc. cit.*

PMDETA: 五甲基二亚乙基三胺

RT: 室温

5 BMA: 甲基丙烯酸正丁酯

BA: 丙烯酸正丁酯

DMAEA: 2-二甲氨基乙基丙烯酸酯

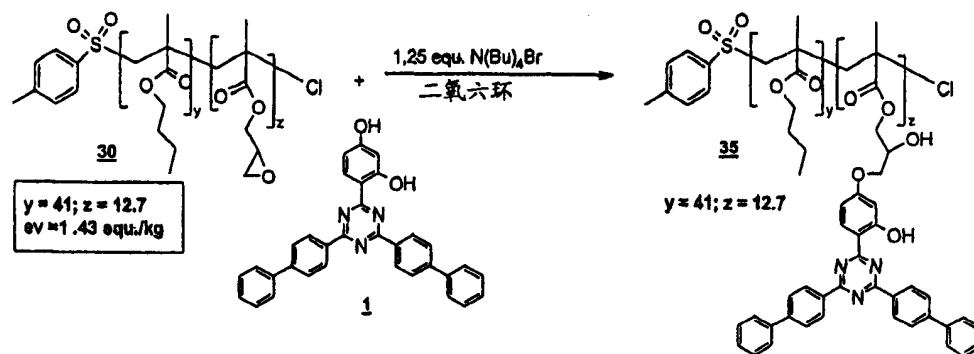
mp: 熔点

U. S.: 美国专利说明书

10

实施例 1

1.1



15

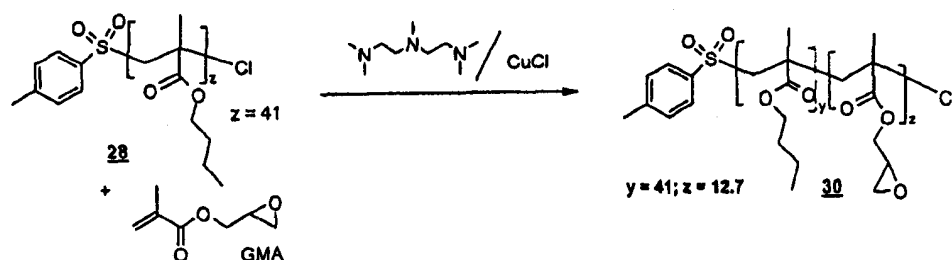
将 10.08 g (14.3 mmol) **30** 和 7.06 g (14.3 mmol) **1** 溶于 50 ml 二氧六环中。将 0.5 g $\text{N}(\text{Bu})_4\text{Br}$ 加入该溶液，然后将反应混合物加热至最长达 100°C 的反应温度，直至反应混合物的环氧值(epoxy)接近零。加入甲苯，有机相用水(EDTA 含量 1%)洗涤。有机相经 MgSO_4 干燥，然后蒸去溶剂。得到功能性颜料分散体 **35**，为微黄色树脂。

GPC: M_n : 10 800 g/mol, D: 1.36; $^1\text{H-NMR}$: $D_p(\text{BA})$: 41, $D_p(\text{BBT})$: 12.7;

$\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)$: 317 nm, ϵ : 56 000 $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

1.2 制备原料

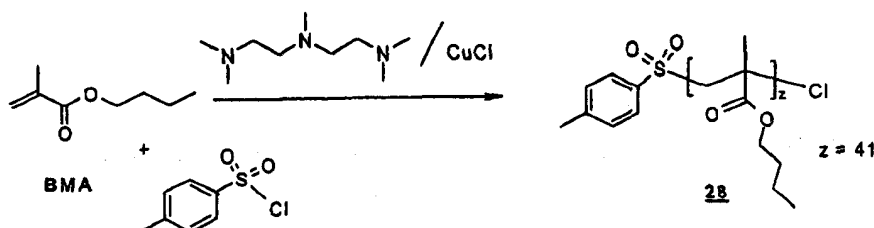
1.2.1



将 5.93 g (0.06 mol) CuCl 悬浮于溶于 400 ml 二氧六环的 600.0 g (0.1 mol) **28** 中。缓慢加入 170.6 g (1.2 mol) 缩水甘油基甲基丙烯酸酯 (GMA) 溶液。通过冰浴冷却保持温度在 20-25°C。加入 10.4 g (0.06 mol) PMDETA 后，绿色悬浮液立即在略微放热反应中变为深绿色溶液。为避免放热反应，缓慢加热反应混合物最高至 80-90°C。反应 40 min 后，将高粘性混合物冷却至室温，另加入 1.0 kg 二氧六环。将 200.0 g Al_2O_3 加入该绿色溶液中，然后在室温下搅拌产物混合物 1 h。滤除蓝色 Al_2O_3 ，产物溶液变为无色。重复该步骤除去留在反应混合物中的所有 Cu-II-残余物。蒸去二氧六环和未反应的 GMA 后，得到 AB-二嵌段-共聚物 **30**。

GPC: Mn: 9000 g/mol, D: 1.23; $^1\text{H-NMR}$: Dp(BA): 41, Dp (GMA): 12.7.

1.2.2



将 8.9 g (0.09 mol) CuCl 悬浮于 700.0 g (4.9 mol) BMA 中。加入 15.6 g (0.09 mol) PMDETA 后，该绿色悬浮液立即变为深绿色溶液。缓慢加入溶于 100.0 g BMA 的 28.6 g (0.15 mol) 甲苯磺酰氯溶液，同时通过冰浴冷却保持温度在 20-25°C。为避免放热反应，缓慢加热至反应混合物最高至反应温度 70-80°C。50 min 反应时间后，将高粘性

混合物冷却至室温，另加入 1 kg 二氧六环。将 200.0 g Al_2O_3 加入该绿色溶液，然后在室温下搅拌该产物混合物 1 h。滤除蓝色 Al_2O_3 ，产物溶液变为无色。重复该步骤除去留在反应混合物中的所有 Cu-II-残余物。蒸去二氧六环和未反应的 BMA 后，得到 A-嵌段聚丁基甲基丙烯酸酯 **28**。

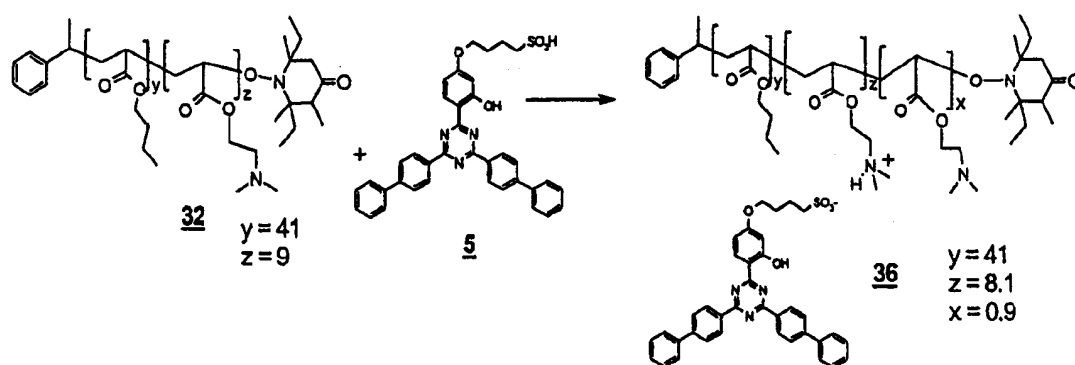
GPC: Mn: 5700 g/mol, D: 1.23; $^1\text{H-NMR}$: Dp: 41.

1.2.3 原料 **1** 按 U.S. 6,255,483 中所述方法制备。

10

实施例 2

2.1

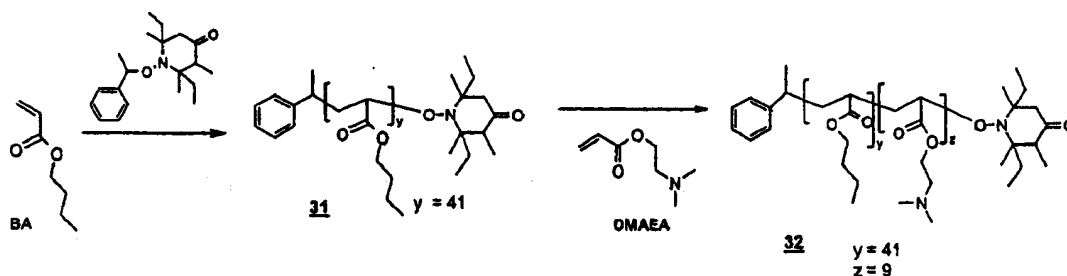


15

将 7.08 g (11.25 mmol) **5** 溶于 26 ml DOWANOL 中，然后加热至回流温度直至得到该磺酸的澄清溶液。将溶于 14 ml DOWANOL 的 10.0 g (1.39 mmol) **32** 缓慢加入该磺酸溶液中。使反应混合物保持在 100°C 直至所有的 **5** 都和聚合物 **32** 反应。反应 3 h 后，过滤澄清溶液，然后通过冷却使含产物 **36** 溶液转变为稳定的浅黄色分散体。

GPC: Mn: 5900 g/mol, D: 1.38; $^1\text{H-NMR}$: Dp(BA): 41, Dp (DMAEA-LS): 8.1; $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)$: 316 nm, ϵ : 48 300 $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

2.2 制备原料



2.2.2

5 在 145°C 的反应温度下, 搅拌 150.0 g (1.17 mol) BA、70.6 g 2,6-二乙基-2,6-二甲基-4-氧代-1-(1-苯乙氧基)哌啶和 150 g DOWANOL 60 min。在 25 h 内, 将 1.35 kg (10.53 mol) BA 缓慢加入反应混合物。然后维持反应混合物的温度 5 小时。蒸去过量 BA, 得到 687.0 g 聚正丁基丙烯酸酯 **31**, 为浅黄色粘性液体。

10 GPC: Mn: 5600 g/mol, D: 1.19; ¹H-NMR: Dp n(BA): 41.

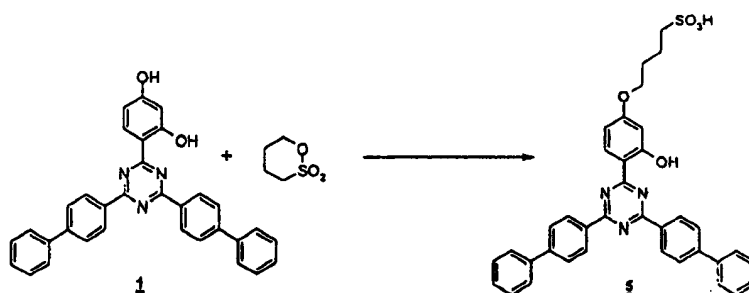
2.2.3

15 在 145°C 的反应温度下, 将 678.0 g (0.12 mol) 聚正丁基丙烯酸酯和 678.0 g (4.76 mol) DMAEA 一起加热 2 h。将反应混合物冷却至室温, 然后通过 60-95°C 的反应温度下蒸馏除去过量的未反应的二甲氨基乙基丙烯酸酯。冷却后, 得到 838.0 g 颜料分散体 **32**, 为粘性微橙色油。

GPC: Mn: 5800 g/mol, D: 1.38; ¹H-NMR: Dp n(BA): 41, Dp m(DMAEA): 9.

20

2.2.4

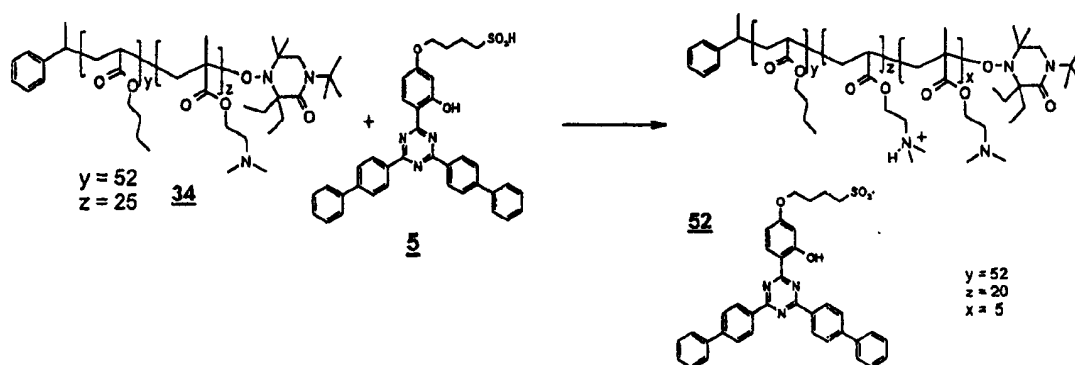


将 40.0 g (0.081 mol) **1** 和 12.3 g (0.09 mol) K_2CO_3 的混合物悬浮于 300 ml DMF, 然后加热最高至 100°C 的反应温度。在 1 h 内向该红色溶液缓慢加入溶于 50 ml DMF 的 12.14 g (0.09 mol) 丁磺内酯。搅拌 2 h 后, 将该橙色悬浮液冷却至 50°C 的温度, 然后过滤母液中沉淀的钾盐。在乙醇/水(10:1)中结晶固体产物。通过 Amberlist®15 离子交换树脂过滤溶于 500 ml THF/H₂O (1:1) 的钾盐, 将该钾盐转化为游离酸 **5**; mp: 165-170°C。

实施例 3

10

3.1



15

将 11.66 g (18.52 mmol) **5** 溶于 34 ml DOWANOL, 然后加热最高至回流温度直至得到该磺酸澄清溶液。将溶于 17 ml DOWANOL 的 10.0 g (0.92 mmol) **34** 缓慢加入该磺酸溶液。将反应混合物保持在 117°C 的反应温度直至所有 **5** 都与聚合物 **34** 反应。3 h 反应时间后, 过滤澄清的溶液, 通过冷却使含产物 **52** 的溶液转化为稳定的浅黄色分散体。

GPC: Mn: 7730 g/mol, D: 1.3; ¹H-NMR: Dp(BA): 52, Dp (DMAEA-LS): 20; $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)$: 317 nm, ϵ : 66 750 l mol⁻¹cm⁻¹.

20

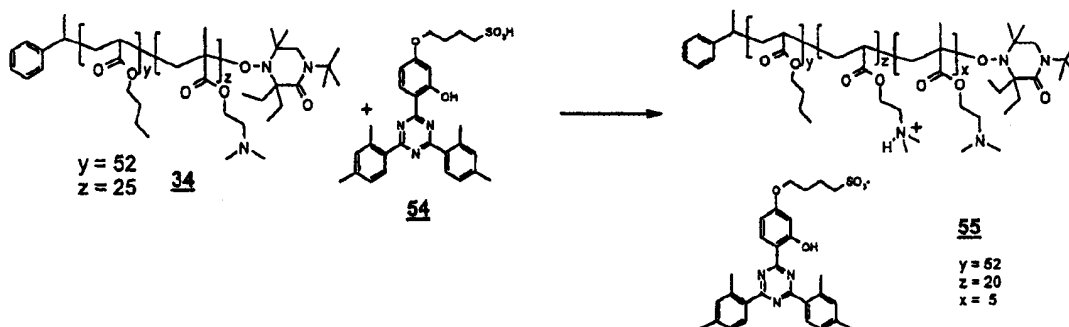
3.2 制备原料

3.2.1

下述实施例 14 中描述聚合物分散体 **34** 的合成。

实施例 4

4.1

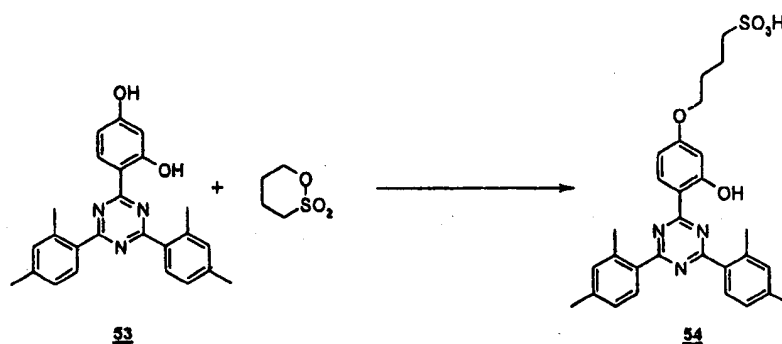


将 9.88 g (18.52 mmol) **54** 溶于 30 ml DOWANOL，然后加热至回流温度直至得到该磺酸的澄清溶液。将溶于 15 ml DOWANOL 的 10.0 g (0.92 mmol) **34** 缓慢加入该磺酸溶液中。使反应混合物保持在 100°C 的反应温度直至所有的 **54** 都和聚合物 **34** 反应。3 h 反应时间后，过滤澄清溶液，然后通过冷却使含产物 **55** 的溶液转变为稳定的浅黄色分散体。

GPC: Mn: 5820 g/mol, D: 1.58; $^1\text{H-NMR}$: Dp(BA): 52, Dp (DMAEA-LS): 20; $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)$: 291 nm, ϵ : 21 000 $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

4.2 制备原料

4.2.1



将 40.0 g (0.1 mol) **53** 和 15.3 g (0.11 mol) K_2CO_3 的混合物悬浮于 300 ml DMF 中，然后加热最高至 100°C 的反应温度。将溶于 50 ml DMF 的 15.07 g (0.11 mol) 丁磺内酯在 1 h 内缓慢加入该红色溶液中。搅拌 2 h 后，将该橙色悬浮液冷却至 50°C 的温度，然后过滤母液中

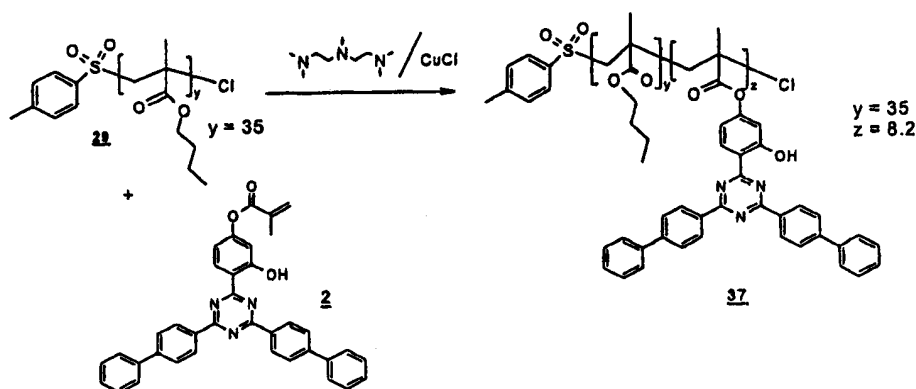
沉淀的钾盐。在二氧六环/水(10:1)中使固体产物重结晶。通过 Amberlist®15 离子交换树脂过滤溶于 500 ml THF/H₂O (1:1)中的钾盐,将钾盐转化为游离酸 **54**; mp: 157-161°C。

5 4.2.2

原料 **53** 按 EP 779280 中所述方法制备。

实施例 5

5.1



10

将 6.3 g (1.23 mmol) **29** 和 6.89 g (12.3 mmol) **2** 溶于 15 ml 二氧六环。将 121.0 mg (1.23 mmol) CuCl 加入该澄清溶液,然后在室温下搅拌反应混合物。将 233.0 mg PMDETA 加入该绿色悬浮液中,其变为深绿色溶液,将其缓慢加热最高至 90°C 的反应温度。反应 4 h 后,冷却粘性混合物至室温,然后用 100 ml 二氧六环稀释。将 15.0 g Al_2O_3 加入该绿色溶液,然后在室温下搅拌产物混合物 1 h。滤除蓝色 Al_2O_3 ,产物溶液变为无色。重复该步骤除去留在反应混合物中的所有 Cu-II-残余物。蒸去二氧六环后,得到功能性 AB-二嵌段共聚物 **37**,为浅黄色固体树脂。

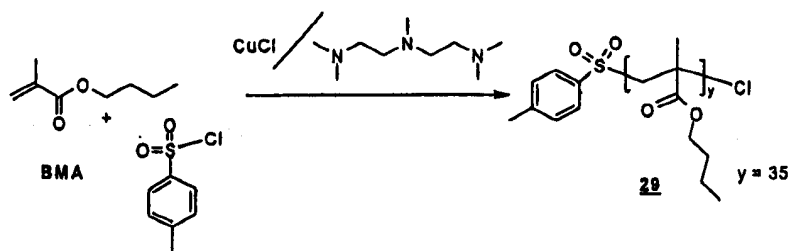
15

GPC: Mn: 11000 g/mol, D: 1.35; ¹H-NMR: Dp (BA): 35, Dp (BBT): 8.2; λ_{max} : 318 nm, ϵ : 58300 l mol⁻¹cm⁻¹.

20

5.2 制备原料

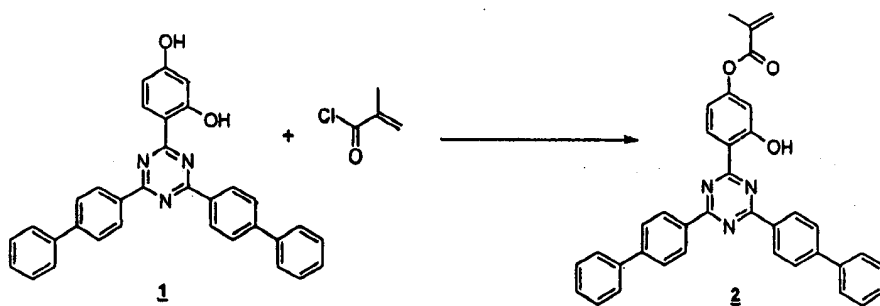
5.2.1



将 11.14 g (0.11 mol) CuCl 悬浮于 1.0 kg (7.03 mol) BMA 中。加入 19.5 g (0.11 mol) PMDETA 后，该绿色悬浮液立即变为深绿色溶液。缓慢加入溶于 100.0 g 二氧六环的 35.75 g (0.19 mol) 甲苯磺酰氯溶液，同时通过冰浴冷却保持温度在 20-25°C。为避免放热反应，缓慢加热反应混合物最高至 70-80°C。反应 45 min 后，将高粘性混合物冷却至室温，另加入 500.0 二氧六环。将 150.0 g Al₂O₃ 加入该绿色溶液，然后在室温下搅拌其 1 h。滤除蓝色 Al₂O₃ 悬浮液，产物溶液变为无色。重复该步骤除去留在反应混合物中的所有 Cu-II-残余物。蒸去二氧六环和未反应的 BMA 单体后，得到 A-嵌段聚丁基丙烯酸酯 **29**。

GPC: Mn: 6870 g/mol, D: 1.21; ¹H-NMR: Dp: 35.

5.2.2



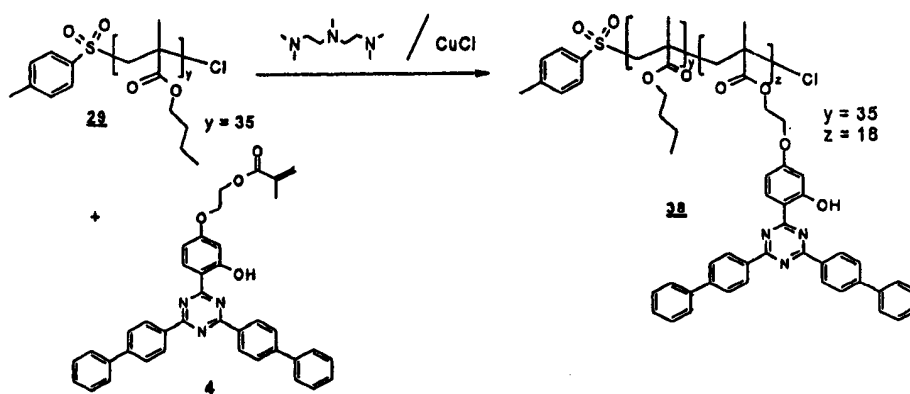
将 30.0 g (0.061 mol) **1** 溶于 450 ml THF 中，然后加入 6.74 g (0.067 mol) 三乙胺。将反应混合物冷却至 15°C 的反应温度。在 70 min 内滴加 7.0 g (0.069 mol) 甲基丙烯酸酐。在 10-15°C 下保持该反应混合物另外 1.5 h，滤除不溶性铵盐。除去剩余的澄清溶液中的溶剂，使残

余物在甲苯中重结晶, 得到甲基丙烯酸酯 **2**。

mp: 205°C; $\lambda_{\max}$ (DMF): 325 nm, ϵ : 64 000 l mol⁻¹cm⁻¹.

实施例 6

5 6.1

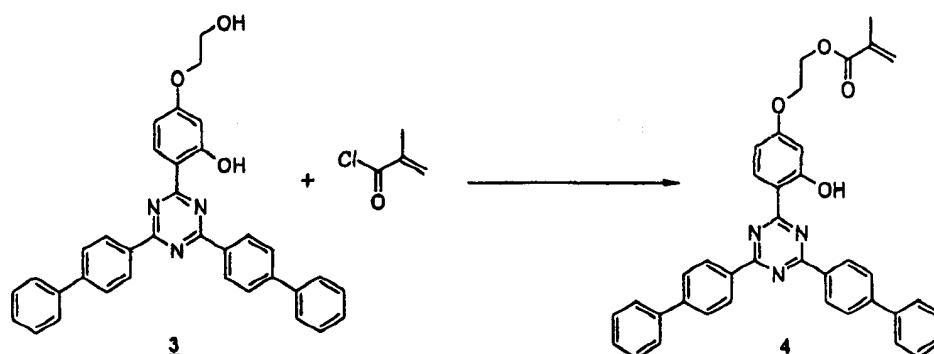


将 1.99 g (0.38 mmol) **29** 和 4.7 g (7.76 mmol) **4** 溶于 15 ml 二氧六环中。将 38.0 mg (0.38 mmol) CuCl 加入该澄清溶液, 然后在室温下搅拌反应混合物。将 67.0 mg PMDETA 加入该澄清溶液, 其变为深绿色溶液, 将其缓慢加热最高至 90°C 的反应温度。3 h 反应时间后, 冷却粘性混合物至室温, 然后用 100 ml 二氧六环稀释。向该绿色溶液中加入 10.0 g Al_2O_3 , 然后在室温下搅拌产物混合物 1 h。滤除蓝色 Al_2O_3 , 产物溶液变为无色。重复该步骤除去留在反应混合物中的所有 Cu-II-残余物。蒸去二氧六环后, 得到功能性 AB-二嵌段共聚物 **38**, 为微黄色固体树脂。

GPC: M_n : 12 200 g/mol, D: 1.68; $^1\text{H-NMR}$: Dp(BA): 35, Dp (**4**): 18; $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)$: 315 nm, ϵ : 60 000 l mol⁻¹cm⁻¹.

6.2 制备原料

6.2.1



将 6.5 g (0.012 mol) **3** 溶于 100 ml THF, 然后加入 3.0 g (0.038 mol) 吡啶。冷却反应混合物至 0°C 的反应温度, 在 2 h 内加入 3.9 g (0.037 mol) 甲基丙烯酰氯。将反应混合物在此温度下再保持 17 h, 然后滤除不溶性铵盐。除去剩余澄清溶液中的溶剂, 通过硅胶柱过滤该油性残余物, 用甲苯洗脱。滤液在乙酸乙酯中重结晶, 得到甲基丙烯酸酯 **4**。

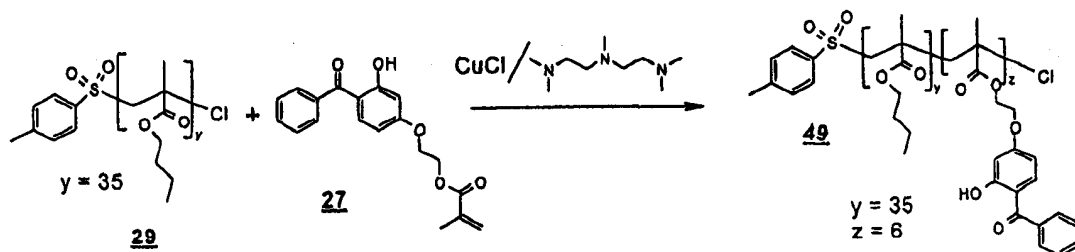
mp: 186°C; $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)$: 340 nm, ϵ : 66 000 l mol⁻¹cm⁻¹.

6.2.2

原料 **3** 按 U.S. 5,869,588 中所述方法制备。

实施例 7

7.1



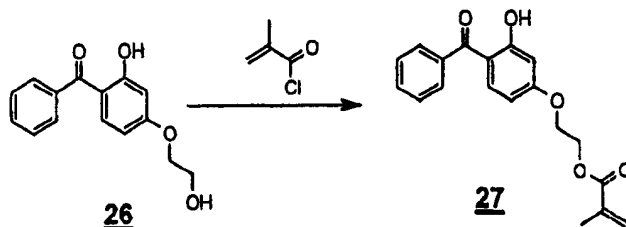
将 10.0 g (1.95 mmol) **29** 和 5.1 g (15.6 mmol) **27** 溶于 10 ml 二氧六环中。将 198.0 mg (2 mmol) CuCl 加入该混合物中, 然后在室温下搅拌悬浮液。将 0.422 g (2.5 mmol) PMDETA 加入该浅绿色悬浮液中。

该悬浮液变为深绿色溶液，将其缓慢加热至 85°C 的反应温度，在该温度下保持过夜(15 h)。冷却该深绿色粘性溶液至室温，然后用 100 ml 二氧六环稀释。向绿色溶液中加入 10.0 g Al_2O_3 ，然后在室温下搅拌产物混合物 1 h。滤除蓝色 Al_2O_3 ，产物溶液变为浅黄色。重复该步骤除去留在反应混合物中的所有 Cu-II-残余物。蒸去二氧六环后，得到功能性 AB-二嵌段共聚物 **42**，为黄色树脂。

GPC: Mn: 8000 g/mol, D: 1.35; $^1\text{H-NMR}$: Dp (BA): 35, Dp (**27**): 6; $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)$: 327 nm, ϵ : 8120 $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

7.2 制备原料

7.2.1



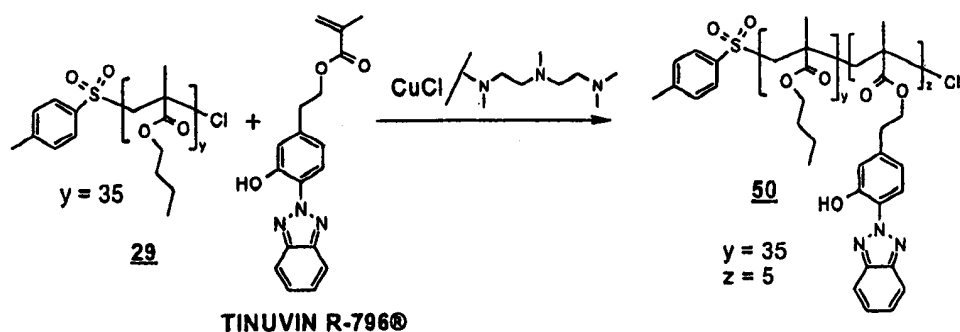
在室温下，将 10.0 g (0.04 mol) **26** 溶于 70 ml THF 中，在 50 min 内，加入 5.2 g (0.05 mol) 甲基丙烯酸酐。在反温度 40°C 下保持该反应混合物 24 h，另加入 4.0 g (0.038 mol) 甲基丙烯酸酐。另外 24 h 后，终止反应。将反应混合物倾入 200 ml CH_2Cl_2 ，然后用 50 ml 水洗涤。将粗产物溶于乙醇中，经 Al_2O_3 柱(碱性)过滤以便除去形成的微量甲基丙烯酸，得到产物 **27**，为微橙色粘性油。

7.2.2

原料 **26** 按 U.S. 3,086,988 中所述方法制备。

实施例 8

8.1

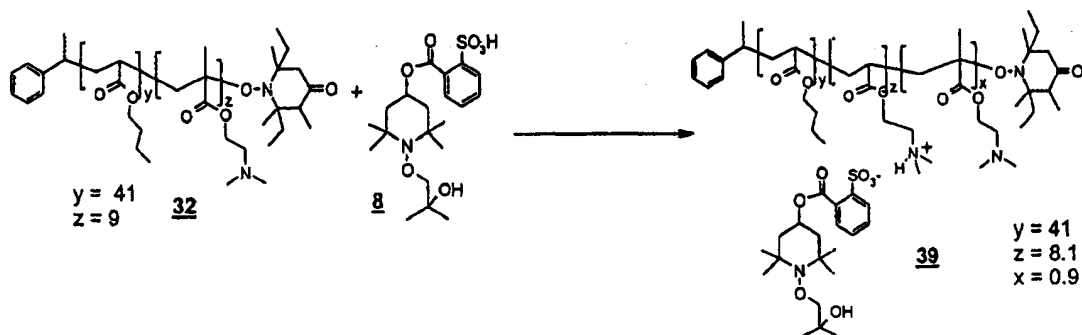


将 10.0 g (1.95 mmol) **29** 和 3.15 g (9.75 mmol) TINUVIN R-796® 溶于 10 ml 二氧六环。将 198.0 mg (2 mmol) CuCl 加入该混合物中，然后在室温下搅拌该悬浮液。将 0.422 g (2.5 mmol) PMDETA 加入微绿色悬浮液中。悬浮液变为深绿色溶液，将其缓慢加热至 85°C 的反应温度，保持该温度 2.5 h。然后冷却该深绿色粘性溶液至室温，然后用 100 ml 二氧六环稀释。向绿色溶液中加入 10.0 g Al₂O₃，然后在室温下搅拌产物混合物 1 h。滤除蓝色 Al₂O₃，产物溶液变为浅橙色。重复该步骤除去留在反应混合物中的所有 Cu-II-残余物。蒸去二氧六环后，得到功能性 AB-二嵌段共聚物 **50**，为橙色树脂。

GPC: Mn: 8740 g/mol, D: 1.57; ¹H-NMR: Dp(BA): 35, Dp (R-796®): 5; λ_{max}(CHCl₃): 339 nm, ε: 14 700 l mol⁻¹cm⁻¹.

实施例 9

9.1



将 4.3 g (10 mmol) **8** 和 9.0 g (1.25 mmol) **32** 加入 31 ml

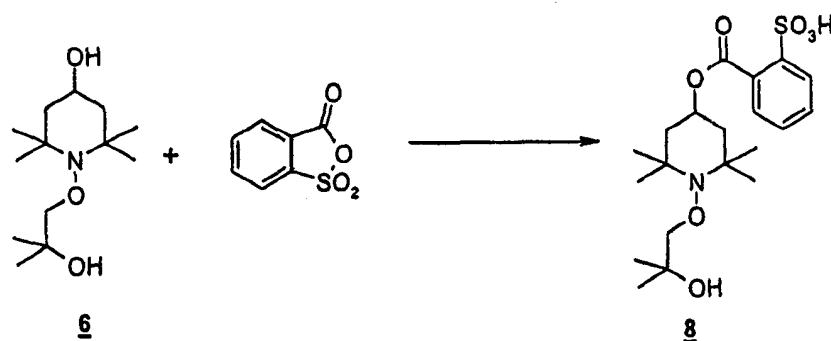
DOWANOL, 然后加热至 80°C 的反应温度直至得到澄清溶液。将反应混合物保持在 80°C 的反应温度直至所有的 **8** 都与聚合物 **32** 反应。反应 3 小时时间后, 过滤澄清溶液, 得到功能性分散体 **39**。

GPC: Mn: 5100 g/mol, D: 1.49; ¹H-NMR: Dp (BA): 41, Dp (DMAEA-LS): 8.1.

5

9.2 制备原料

9.2.1



将 20.0 g (0.081 mol) **6** 和 13.65 g (0.074 mol) 2-磺基苯甲酸酐溶于 100 ml 二氧六环中, 然后加热最高至 70°C 的反应温度。在反应温度 70°C 反应 3 h 后, 将得到的悬浮液加热至 100°C 的反应温度, 然后加入另外 7.0 g (0.038 mol) 2-磺基苯甲酸酐。总反应时间 7 h 后, 将棕色悬浮液冷却至室温, 过滤母液中的固体产物。使该固体在 200 ml 乙酸乙酯和 400 ml 水之间分配, 搅拌得到的悬浮液, 然后加热最高至 80°C 的反应温度。30 min 后, 滤除两相混合物中的残余固体杂质, 水相用乙酸乙酯萃取两次。浓缩含产物的水相(pH: 1-2), 通过冷却使产物结晶。得到产物 **8**, 为无色结晶(分解: 284°C)。

15

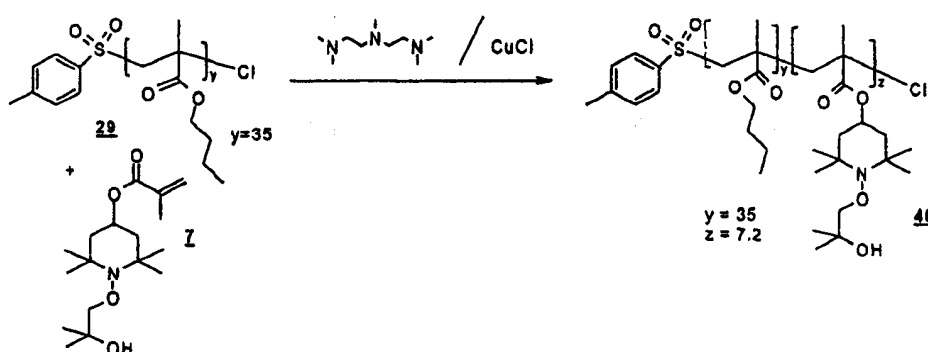
9.2.2

20

原料 **6** 按 U.S. 6,392,041 中所述方法制备。

实施例 10

10.1

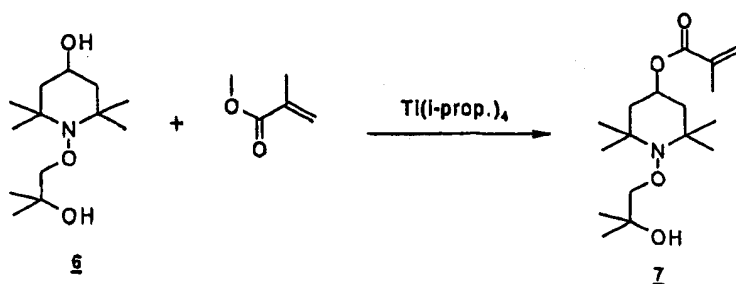


将 8.0 g (1.56 mmol) **29** 和 4.96 g (15.8 mmol) **7** 溶于 5 ml 二氧六环中。将 150.0 mg (1.55 mmol) CuCl 加入该澄清溶液中，然后在室温下搅拌反应混合物。将 270.0 mg PMDETA 加入该绿色悬浮液，其变为深绿色溶液，缓慢加热其最高至 80°C 的反应温度。2.5 h 反应时间后。冷却该深绿色粘性混合物至室温，然后用 100 ml 二氧六环稀释。向绿色溶液中加入 12.0 g Al₂O₃，然后在室温下搅拌产物混合物 1 h。滤除蓝色 Al₂O₃，产物溶液变为无色。重复该步骤除去留在反应混合物中的所有 Cu-II-残余物。蒸去二氧六环，残存的未反应的一丙烯酸酯 **7** 后，得到功能性 AB-二嵌段共聚物 **40**，为无色固体树脂。

GPC: Mn: 11500 g/mol, D: 1.4, ¹H-NMR: Dp (BA): 35, Dp (Z): 7.2.

10.2 制备原料

10.2.1



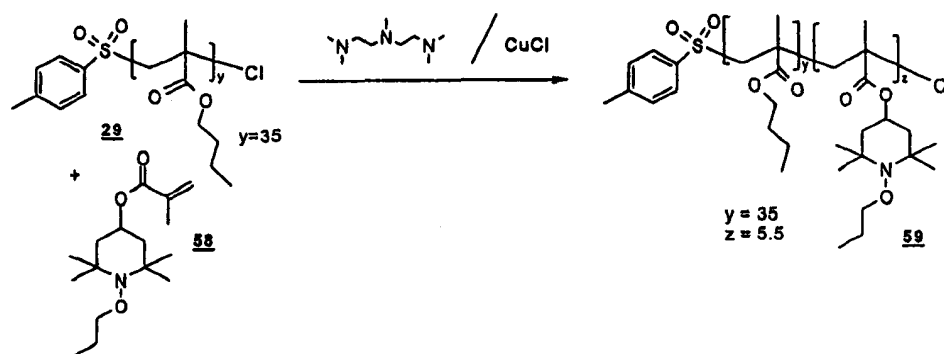
将 20.0 g (0.081 mol) **6** 和 43.3 g (0.43 mol) 甲基丙烯酸甲酯悬浮于 100 ml 庚烷中。向该悬浮液中加入 0.98 g 酯化催化剂原钛酸四异丙基酯。将该无色悬浮液加热最高至回流温度，蒸去甲醇。5 h 反应

时间后，完全蒸除甲醇，将反应混合物冷却至室温。加入 150 ml 乙酸乙酯，用两批 15 ml 20% HCl，最后用 20 ml 盐水溶液处理黄色溶液。经硫酸镁干燥后，蒸去溶剂，得到的微黄色油经硅胶柱，用溶剂混合物己烷/乙酸乙酯(比率 4:1)洗脱。得到产物 7，为微黄色油。

5

实施例 11

11.1



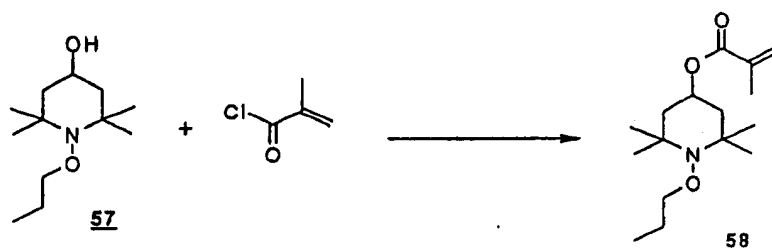
将 10.0 g (1.95 mmol) **29** 和 2.76 g (9.75 mmol) **58** 溶于 10 ml DMF 中。将 198.0 mg (2.0 mmol) CuCl 加入该澄清溶液中，然后在室温下搅拌反应混合物。将 422.0 mg PMDETA 加入该绿色悬浮液中，其变为深绿色溶液，缓慢加热其最高至 85°C 的反应温度。2.5 h 反应时间后。冷却该深绿色粘性混合物至室温，然后用 100 ml 二氧六环稀释。向绿色溶液中加入 15.0 g Al₂O₃，然后在室温下搅拌产物混合物 1 h。滤除蓝色 Al₂O₃，产物溶液变为无色。重复该步骤除去留在反应混合物中的所有 Cu-II-残余物。蒸去二氧六环和残存的未反应的一丙烯酸酯 **58** 后，得到功能性 AB-二嵌段共聚物 **59**，为微黄色固体树脂。

15

GPC: Mn: 8250 g/mol, D: 1.3, ¹H-NMR: Dp (BA): 35, Dp (**58**): 5.5.

11.2 制备原料

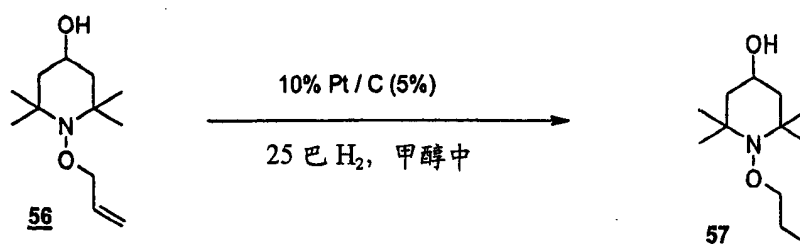
11.2.1



将 8.90 g (41.3 mmol) **57** 溶于 70 ml THF 中，然后冷却至 0°C 的温度。将 5.02 g (49.6 mmol) 三乙胺加入该溶液中。在 6 小时内向反应混合物中滴加 8.18 g (78 mmol) 甲基丙烯酰氯。保持该反应混合物在 0°C 的温度过夜，升温至室温，然后过滤不溶性铵盐。除去剩余的澄清溶液中的 THF 溶剂。将油状残余物溶于 100 ml CH₂Cl₂ 中，然后用水和盐水溶液洗涤。得到产物 **58**，为微黄色油。

10

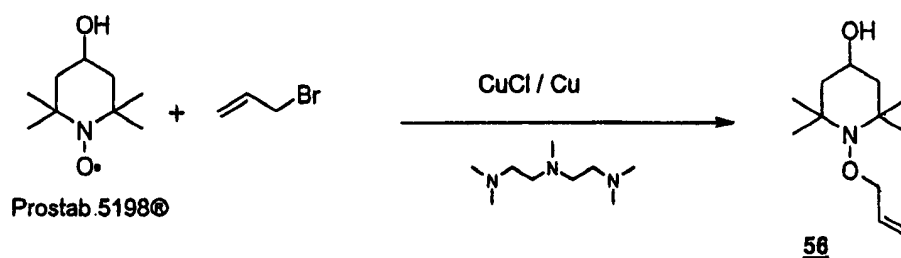
11.2.2



将 30g (0.14 mol) **56** 溶于 60 ml 甲醇。将 3 g 氢化催化剂(5%碳披 Pt)加入该溶液中。将该黑色悬浮液移入高压釜反应器，使处于 25 bar 氢气压下。反应在室温下 12 小时后结束，释放压力，过滤产物和氢化催化剂。得到有定量收率的产物 **57**，为橙色固体树脂形式。

15

11.2.3

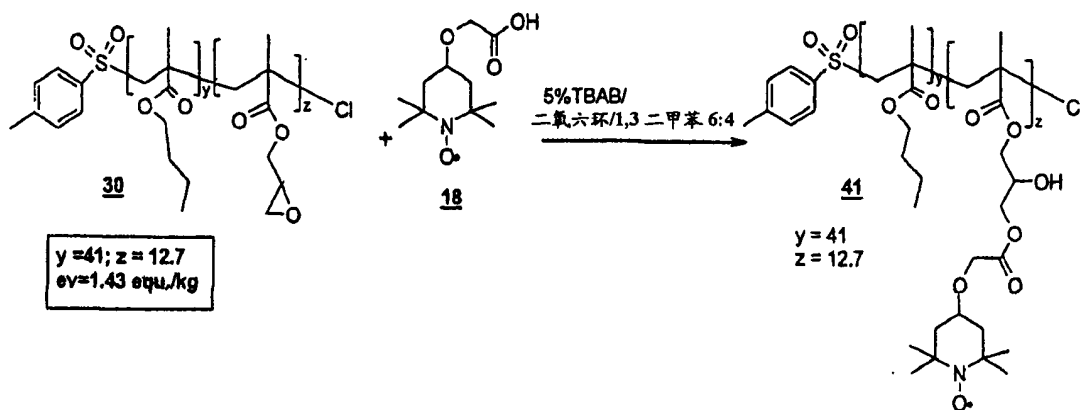


在干燥和惰性反应条件下, 将 34.45 g (0.2 mol) Prostab 5198®、
20 g (0.2 mol) CuCl 和 2.52 g (0.04mol)铜粉分散在 200 ml 甲苯中。将
41.6 g (0.24 mol) PMDETA 滴加到该悬浮液中。在 2 小时内, 将 36.3g
(0.3 mol)烯丙基溴滴加到悬浮液中。反应在室温下 12 小时后结束,
5 反应混合物用 100ml 水洗涤。通过加入 1% EDTA®水溶液除去铜残余
余物。产物经 MgSO₄ 干燥, 得到 **56**, 为无色固体, 收率 95% (mp:
63°C)。

实施例 12

10

12.1



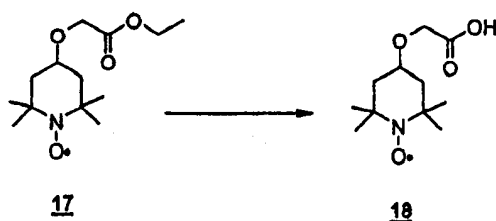
15

将 10.08 g (14.3 mmol) **30** 溶于 50 ml 二氧六环和 0.25 g 溴化四
丁铵中。加入 3.54 g (14.3 mmol) **18**。将该反应混合物加热最高至 100°C
的反应温度。监测反应混合物的环氧化值(epoxy value)直至其接近
零。完成反应后, 将该聚合产物加入甲苯中。有机相用水洗涤后,
经 MgSO₄ 干燥, 蒸去溶剂。得到功能性颜料分散体 **41**, 为红色无定
性树脂。

GPC: Mn: 10900 g/mol; ¹H-NMR: Dp (BA): 41, Dp (**18**): 12.7.

12.2 制备原料

12.2.1



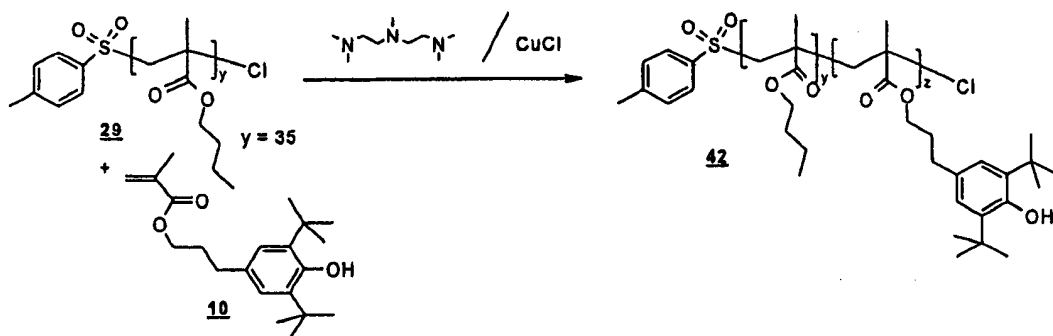
在室温下，将 50.0 g (0.19 mol) **17** 溶于 700 ml 甲醇/水(1:1)混合物中。将该反应混合物加热最高至 60°C 的反应温度。16 h 后，蒸去反应混合物中的甲醇，剩余的水相用乙酸乙酯洗涤以除去杂质。水相用 HCl 溶液(1%)酸化至 pH 4。水相再用乙酸乙酯萃取，将产物转移到有机相中。有机相用水洗涤后，溶剂经硫酸镁干燥，然后蒸除。得到产物 **18**，为深红色油。

12.2.2

原料 **17** 按 U.S. 6,057,321 中所述方法制备。

实施例 13

13.1



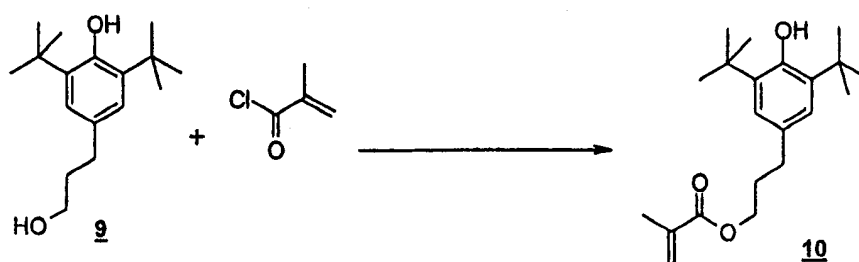
将 10.0 g (1.95 mmol) **29** 和 4.86 g (14.6 mmol) **10** 溶于 8 ml 二氧六环中。先将 0.43 g (2.5 mmol) PMDETA, 然后将 198.0 mg (2 mmol) CuCl 加入该澄清溶液中。在室温下搅拌绿色悬浮液, 变为深绿色溶液, 缓慢加热其最高至 75°C 的反应温度。2 h 反应时间后, 冷却深绿色粘性混合物至室温, 然后用 100 ml 二氧六环稀释。向绿色溶液

中加入 10.0 g Al_2O_3 ，然后在室温下搅拌产物混合物 1 h。滤除蓝色 Al_2O_3 ，产物溶液变为无色。重复该步骤除去留在反应混合物中的所有 Cu-II-残余物。蒸去二氧六环后，得到功能性 AB-二嵌段共聚物 **42**，为微黄色树脂。

5 GPC: Mn: 9300 g/mol, D: 1.26; $^1\text{H-NMR}$: Dp (BA): 35, Dp (**10**): 5.5.

13.2 制备原料

13.2.1



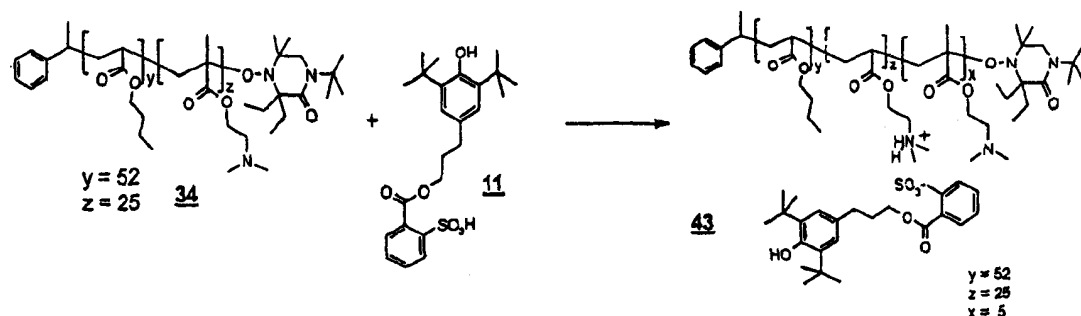
10 将 13.22 g (0.05 mol) 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙醇 **9** 溶于 100 ml THF 中，然后冷却至 0°C 的反应温度。将 6.07 g (0.06 mol) 三乙胺加入该溶液。在 30 min 内，将 6.27 g (0.06 mol) 甲基丙烯酰氯滴加至反应混合物中。将反应混合物保持在 0°C 的温度下过夜，升温至室温，过滤不溶性铵盐。除去剩余除去溶液中的 THF。将油状残余物溶于 100 ml CH_2Cl_2 ，然后用水和盐水溶液洗涤。得到产物 **10**，为微橙色树脂，mp: 56°C。

13.2.2

原料 **9** 按公开的英国专利申请 1,355,109 中所述方法制备。

实施例 14

14.1



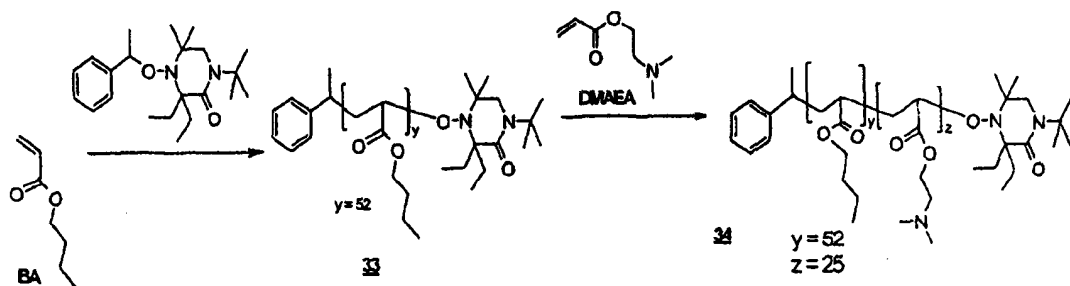
5 将 8.31 g (18.5 mmol) **11** 溶于 31 ml DOWANOL 中, 然后将该澄清棕色溶液加热至 90°C。将 10.0 g (0.92 mmol) 聚合分散体 **34** 溶于 15.5 ml DOWANOL 中, 然后在 75 min 内加入到反应混合物中, 保持 90°C 直至所有的 **11** 都与聚合物 **34** 反应。3 h 反应时间后, 得到功能性颜料分散体 **43**, 为红色澄清溶液。

GPC: Mn: 7300 g/mol, D: 1.41; ¹H-NMR: Dp (BA): 52, Dp (DMAEA-LS): 20.

10

14.2 制备原料

14.2.1



15 将 75.71 g (0.21 mol) 4-叔丁基-2,6-二乙基-2,6-二甲基-3-氧代-1-(1-苯乙氧基)-吡嗪、1.4 mol BA 和 5.1 g (0.02 mmol) 4-叔丁基-2,6-二乙基-2,6-二甲基-3-氧代-1-吡嗪在室温下混合。将该混合物脱气三次, 然后缓慢加热最高至 142°C 的反应温度。在该温度下 5.5 h 后终止反应。蒸去过量 BA, 得到 **33**, 为微黄色液体。

GPC: (PS-标准): Mn: 6900 g/mol, Pd: 1.25.

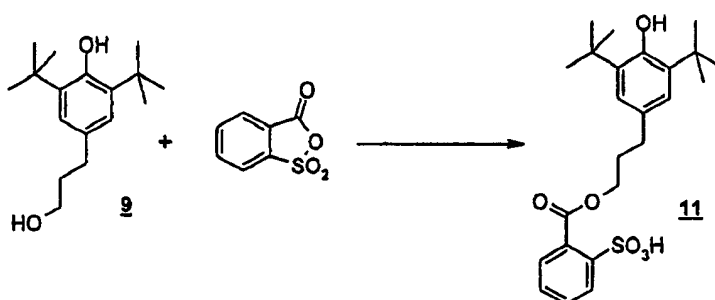
20

14.2.2

在 145°C 的反应温度下, 将 560.0 g (0.08 mol) **33** 和 560.0 g (3.91 mol) DMAEA 一起加热 2 小时 15 分钟。将该反应混合物冷却至室温, 在 60-95°C 的反应温度下, 蒸馏除去过量的未反应的 DMAEA。冷却后得到 **34**, 为粘性微棕色油。

GPC: Mn: 9740 g/mol, D: 1.75; ¹H-NMR: Dp n(BA): 52, Dp m(DMAEA): 25.

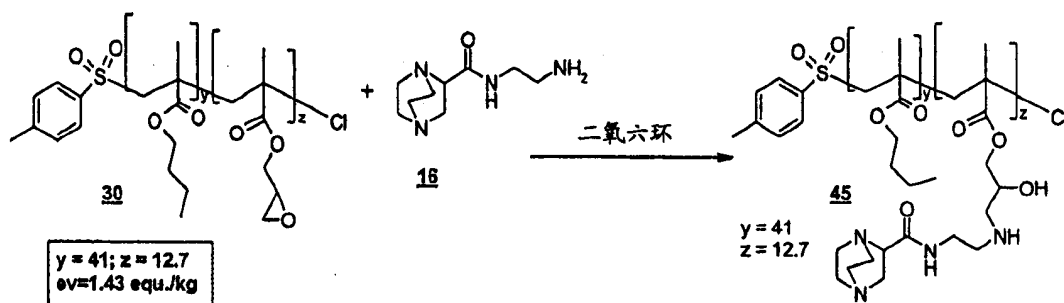
14.2.3



将 10.57 g (0.04 mol) 3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)-丙醇 **9** 和 7.07 g (0.04 mol) 2-磺基苯甲酸酐溶于 70 ml 二氧六环中, 然后加热最高至回流温度。总反应时间 9.5 h 后, 冷却反应混合物至室温, 除去溶剂。在室温下使得到的棕色油结晶。使粗棕色产物在 200 ml 己烷中回流, 过滤母液中得到的米色固体。得到产物 **11**, 其熔点为 90-93°C。

实施例 15

15.1



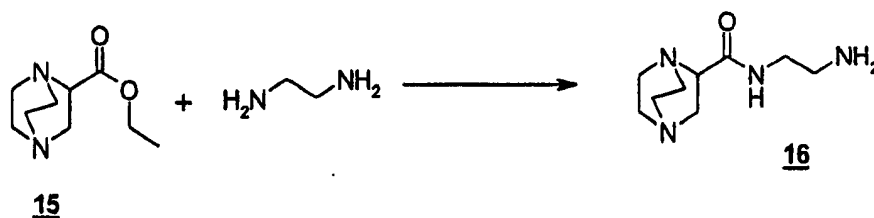
将 2.825 g (14.3 mmol) **16** 溶于 50 ml 二氧六环中, 然后加热最高至 90°C 的反应温度。在 1 h 内缓慢加入溶于 10 ml 二氧六环中的

10.08 g (14.3 mmol) **30**。监测反应混合物的环氧化值直至其接近零。该绿色溶液再用 50 ml 二氧六环稀释。加入 12.0 g Al_2O_3 ，然后在室温下搅拌产物混合物 1 h。滤除蓝色 Al_2O_3 ，产物溶液变为无色。重复该步骤除去留在反应混合物中的所有 Cu-II-残余物。蒸去二氧六环后，得到功能性 AB-二嵌段共聚物 **45**，为微橙色固体树脂。

GPC: Mn: 5600 g/mol, D: 1.3; $^1\text{H-NMR}$: Dp(BA): 41, Dp (**16**): 12.7.

15.2 制备原料

15.2.1



10

在室温下、2 h 内，将 22.0 g (0.12 mol) **15** (溶于 5 ml 甲苯)缓慢加入到 200 ml 乙二胺溶液中。将得到的澄清溶液加热最高至 50°C 的反应温度，并搅拌 24 h。在 40-50°C 的反应温度下，减压蒸去大量过量的乙二胺。得到产物 **16**，为无色油。

15 $^1\text{H-NMR}$ (Bruker 400MHz, CDCl_3 , δ (ppm)): 7.38-7.32 (s, 宽峰), 1H (NHCO); 3.35 (t), 1H (CH-DABCO-H); 3.3-3.0 (2m), 3.46-2.63 (2m), 14H (DABCO 环部分 -H (10H)+, α -亚甲基-H, 酰胺基胺(amidoamine) 4H); 1.49 (s,宽峰), 2H (NH_2); GC-MS; MH^+ : 199.

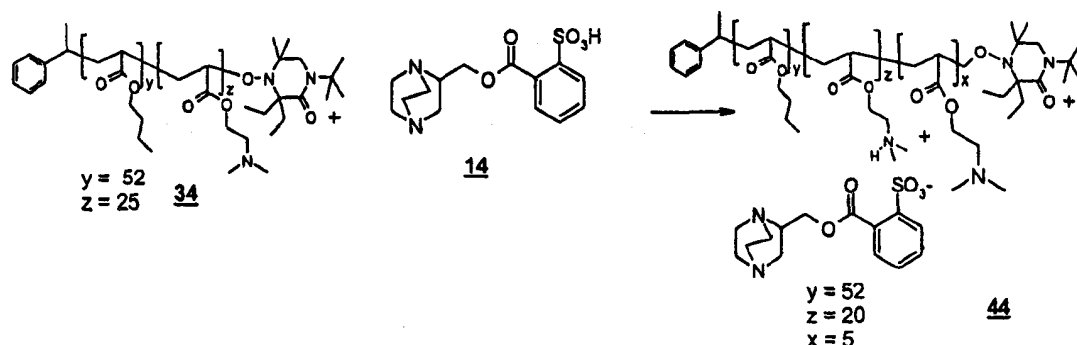
20

15.2.2

原料 **15** 按 U.S. 6,057,321 中所述方法制备。

实施例 16

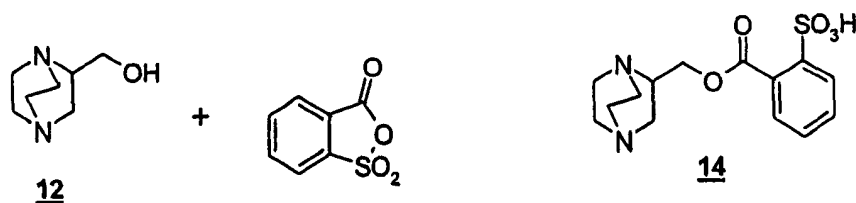
16.1



将 3.02 g (9.26 mmol) **14** 加入 15 ml DOWANOL 和 15 ml 水的混合物中。将该溶液加热至 90°C 的反应温度直至 **14** 全部溶解。将 5.0 g (0.46 mmol) 聚合散体 **34** 溶于 6.5 ml DOWANOL 中，然后在 40 min 内加入到反应混合物中，将其保持在 90°C 的反应温度直至所有 **14** 都与聚合物 **34** 反应。反应 3 h 后，得到功能性颜料分散体 **44**，为无色溶液。蒸去溶剂后，得到为无色固体树脂的 **44**。

GPC: Mn: 6600 g/mol, D: 1.44; ¹H-NMR: Dp (BA): 52, Dp (DMAEA-LS): 20.

16.2 制备原料



将 4.6 g (0.032 mol) **12** 和 5.41 g (0.03 mol) 2-磺基苯甲酸酐悬浮于 30 ml 二氧六环中，然后加热至最高 95°C 的回流温度。总反应时间 2.5 h 后，冷却反应混合物至室温。通过过滤分离产物，使其溶于 H₂O/EtOH 中，在离子交换树脂(AMBERLIST 15)上洗脱。在柱上，用三乙胺/乙醇(1:3)混合物洗涤该磺酸，使米色固体在 H₂O/THF (1:1) 中重结晶。分离产物 **14**，为无色结晶，mp: 310°C (分解)。

¹H-NMR (Bruker 400MHz, DMSO, δ (ppm)): 10.28 (s, 宽峰), 1H (SO₃H); 8.06, 8.04 (d), 1 H (芳-H); 7.8-7.69 (m+d), 4H (芳族区域-H); 4.73, 4.71

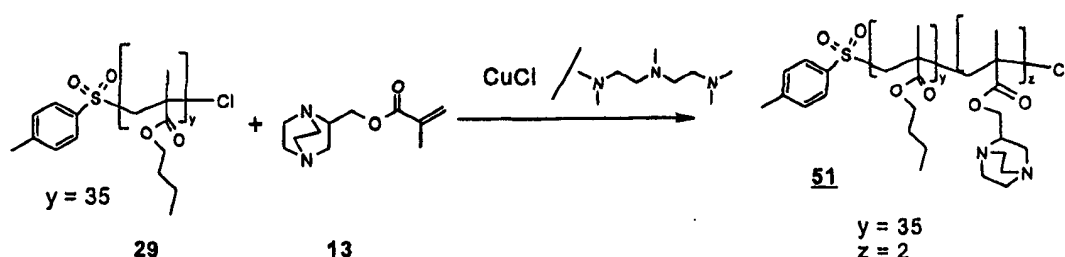
(d), 2H (α -亚甲基-酯-H); 3.99 (m), 1H (CH-DABCO); 3.62-3.14 (m), 10H (DABCO-环部分-H)。

LC-MS (0.17%的 H₂O 溶液, UV-检测器, 254nm): t (保留时间): 4.36 min: M+: 326。

5

实施例 17

17.1



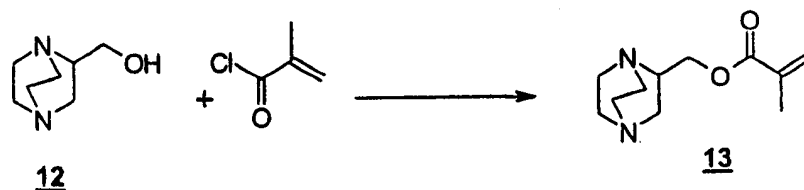
10 将 10.0 g (1.95 mmol) **29** 和 3.07 g (14.6 mmol) **13** 溶于 10 ml DMF 中。将 198.0 mg (2 mmol) CuCl 加入到该混合物中，然后在室温下搅拌悬浮液。将 0.43 g (2.5 mmol) PMDETA 加入微绿色悬浮液中。微绿色悬浮液变为深绿色溶液，将其缓慢加热至 90°C 的反应温度，在该温度下保持过夜(15 h)。冷却该深绿色粘性溶液至室温，然后用 100 ml 二氧六环稀释。将 10 g Al₂O₃ 加入绿色溶液中，然后在室温下搅拌产物混合物 1 h。滤除蓝色 Al₂O₃，产物溶液变为微黄色。重复该步骤除去留在反应混合物中的所有 Cu-II-残余物。蒸去过量的 **13** 和 DMF 后，得到功能性 AB-二嵌段共聚物 **51**，为棕色固体树脂。

15

GPC: Mn: 7000 g/mol, D: 1.35; ¹H-NMR: Dp(BA): 35, Dp (**13**): 2.

17.2 制备原料

17.2.1



将 6.9 g (0.048 mol) **12** 溶于 50 ml THF 中，然后加热至 50°C 的

反应温度。在 30 min 内，向该澄清溶液中加入 24 g 三乙胺和 6.1 g (0.058 mol) 甲基丙烯酰氯。将反应混合物在 50°C 的反应温度下保持 4.5 h，然后冷却至室温。将反应混合物中的不溶性铵盐滤除。除去剩余澄清溶液中的溶剂。经短 Vigreux 柱，在 120°C 的温度下减压蒸发油状残余物。在柱温 99-100°C 下蒸发产物 **13**，得到无色油。

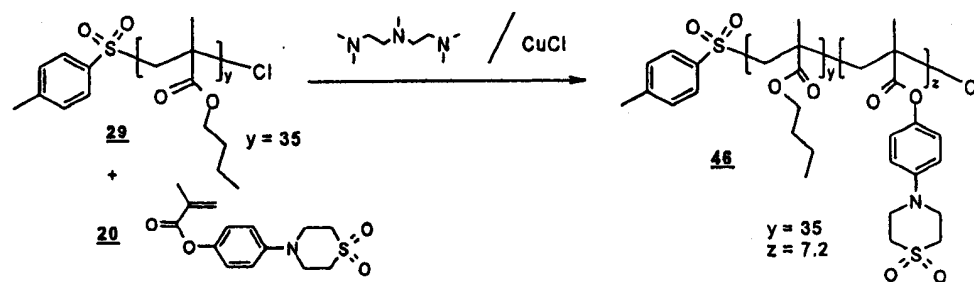
¹H-NMR (Bruker 400MHz, CDCl₃, δ (ppm)): 6.17 (s), 5.63 (s), 2H (烯烃-丙烯酸酯-H); 4.35 (dd), 4.15 (dd), 2H (α-亚甲基-丙烯酸酯-H); 3.15-2.3 (m), 10H: DABCO-环部分-H); 1.95 (s); 3H: CH₃-甲基-丙烯酸酯-H)。

10 17.2.2

原料 **12** 按 U.S. 6,057,321 中所述方法制备。

实施例 18

18.1



15

将 10.0 g (1.95 mmol) **29** 溶于 5 ml DMF 中。加入溶于 8 ml 二氧六环中的 2.88 g (9.75 mmol) **20**。将 198 mg (2 mmol) CuCl 加入该澄清黄色溶液中，在室温下搅拌反应混合物。加入 0.422 g (2.44 mmol) PMDETA 后，该微绿色悬浮液变为深绿色溶液，缓慢加热其最高至 90°C 的反应温度。6.5 h 反应时间后，冷却该深绿色粘性混合物至室温，然后用 100 ml 氯仿稀释。向该绿色溶液中加入 10.0 g Al₂O₃，然后在室温下搅拌产物混合物 1 h。滤除蓝色 Al₂O₃，产物溶液变为无色。为消除所有 Cu-II-残余物，有机相用 EDTA (1% H₂O 溶液) 洗涤两次。有机相经 MgSO₄ 干燥后，蒸去溶剂。得到功能性分散体 **46**，为微黄色树脂。

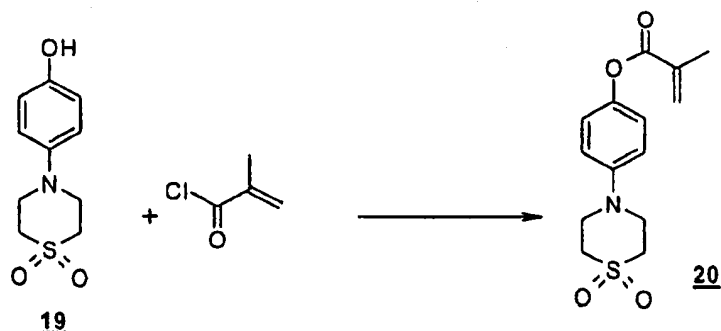
20

25

GPC: Mn: 7600 g/mol, D: 1.29; ¹H-NMR: Dp (BA): 35, Dp (**20**): 7.2.

18.2 制备原料

18.2.1



5

在室温下, 将 10.0 g (0.044 mol) **19** 溶于 70 ml THF 中, 然后加入 5.34 g 三乙胺。在 30 min 内, 向该呈褐色澄清溶液中加入 6.1 g (0.058 mol) 甲基丙烯酰氯。在环境温度下, 将该反应混合物保持 6 h, 导致形成米色悬浮液。滤除反应混合物中的不溶性铵盐, 除去剩余澄清溶液中的溶剂。在硅胶柱上(洗脱液: 己烷/乙酸乙酯 1: 1)洗脱油状残余物。得到产物 **20**, 为米色固体, mp: 102.5-105°C。

10

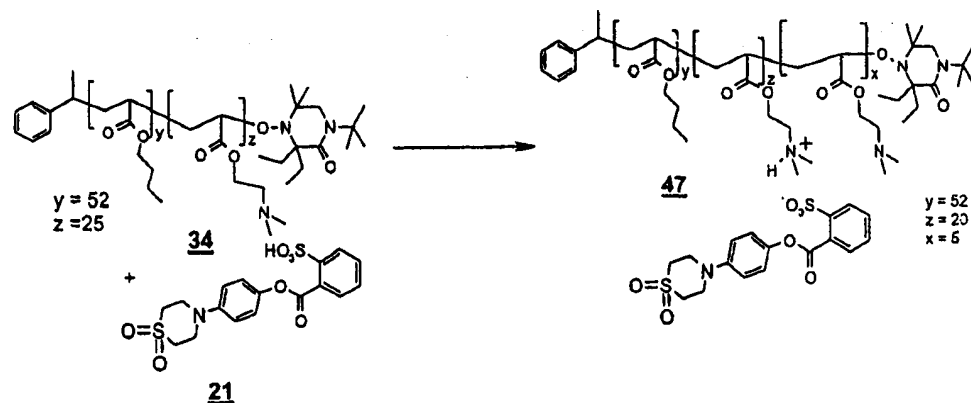
18.2.2

原料 **19** 按 U.S. 5,780,625 中所述方法制备。

15

实施例 19

19.1

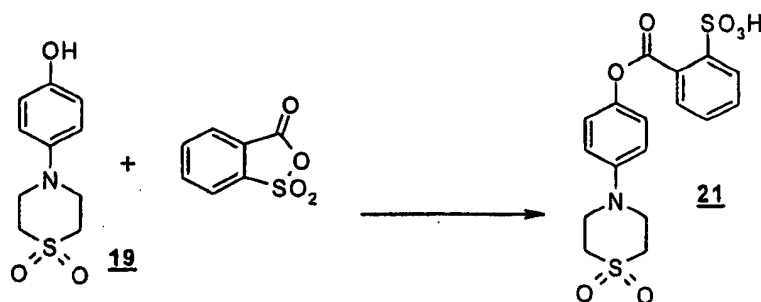


将 3.81 g (9.26 mmol) **21** 和 5.0 g (0.46 mmol) 聚合分散体 **34** 溶于 30 ml 二甲基乙酰胺中。将该反应混合物加热至 120°C 的反应温度直至 **21** 全部溶解。反应 3 h 后, 得到功能性颜料分散体 **47**, 为微橙色溶液。除去溶剂后, 得到 **47**, 为橙色固体树脂。

GPC: Mn: 8000 g/mol, D: 1.22; ¹H-NMR: Dp (BA): 52, Dp (DMAEA-LS): 20.

5

19.2 制备原料

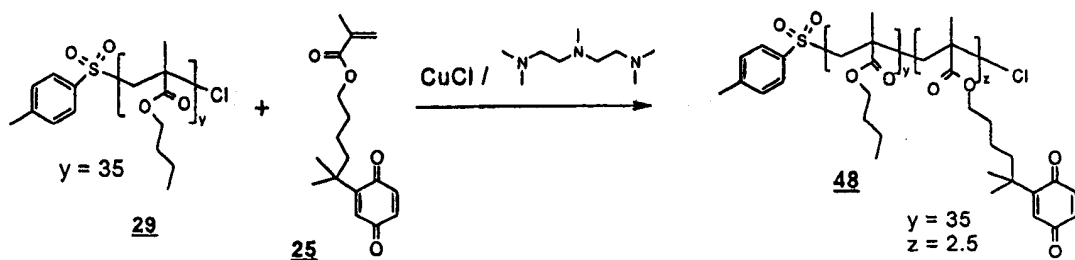


将 10.0 g (0.044 mol) **19** 和 10.4 g (0.056 mol) 2-磺基苯甲酸酐溶于 50 ml 二甲基乙酰胺中, 然后加热至 100°C。在 100°C 的温度下反应 15 h 后, 将得到的悬浮液冷却至室温, 滤除棕色溶液中的产物。将固体溶于 DMF, 然后在硅胶柱上(洗脱液乙醇/乙酸乙酯 1:1)洗脱。得到产物 **21**, 为米色固体, mp: 275-280°C (分解)。

15

实施例 20

20.1



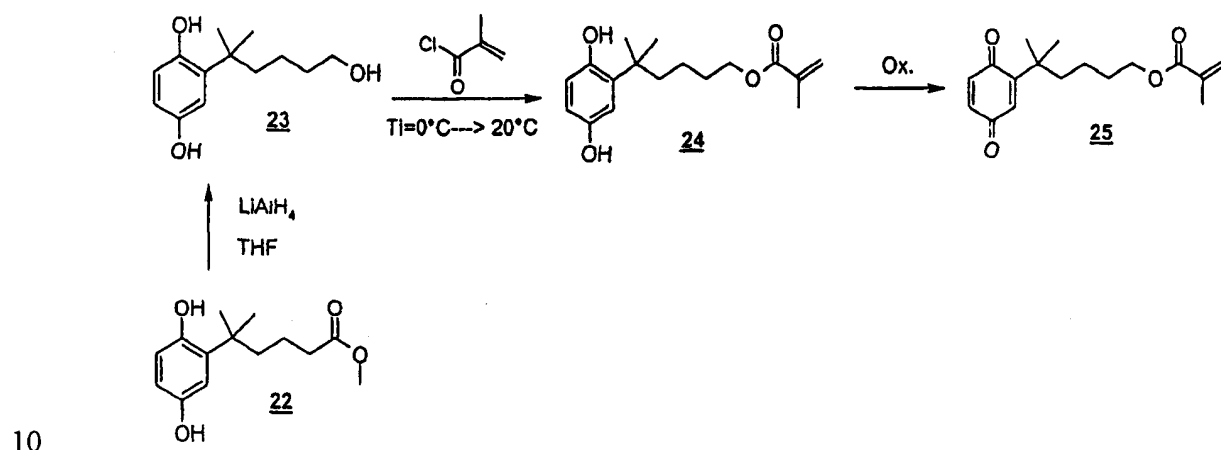
20

将 10.0 g (1.95 mmol) **29** 溶于 10 ml 二氧六环。加入 198.0 mg (2 mmol) CuCl 后, 在室温下搅拌该悬浮液。将 0.43 g (2.5 mmol) PMDETA 加入微绿色悬浮液中。该悬浮液变为深绿色溶液, 缓慢加热其至 80°C 的反应温度。在 4 h 内, 将 4.47 g (14.6 mmol) **25** 缓慢加入反应混合

物中。再过 15 h 反应时间后，将褐色反应混合冷却至室温，用 100 ml 二氧六环稀释。将 10.0 g Al_2O_3 加入该绿色溶液中，然后在室温下搅拌产物混合物 1 h。滤除蓝色 Al_2O_3 ，产物溶液变为深红色。重复该步骤除去留在反应混合物中的所有 Cu-II-残余物。蒸去二氧六环后，
5 得到功能性 AB-二嵌段共聚物，为深红色树脂，平均 2.5 苯醌单元/每聚合物链，对应于 30% 结合的单体单元 **25** 转换率(turnover)。

GPC: Mn: 7300 g/mol, D: 1.35; $^1\text{H-NMR}$: Dp (BA): 35, Dp (**25**): 2.5.

20.2 制备原料



20.2.1

将 7.55 g LiAlH_4 悬浮于 300 ml THF 中，然后冷却至 0°C 的反应温度。向该悬浮液中缓慢加入溶于 150 ml THF 中的 25.0 g (0.1 mol) **22**。反应 22 h 后，反应混合物用 10 ml 20% NaOH 水溶液水解，随后用稀 HCl (15%) 酸化直至 pH 达到 1。该灰色悬浮液用 CH_2Cl_2 萃取，
15 得到中间体产物 **23**，为红色油。

20.2.2

20 将 15.0 g (0.067 mol) **23** 溶于 100 ml 无水 THF 中。将该反应混合物保持在室温下，滴加 8.81 g (0.083 mol) 甲基丙烯酰氯。搅拌反应混合物 24 h，然后再加入 1.45 g (0.014 mol) 甲基丙烯酰氯。将该反应

混合物在室温下再保持 24 h。蒸去溶剂，将反应混合物加入到 CH₂Cl₂ 中，用 8% NaHCO₃ 水溶液和水洗涤，经 MgSO₄ 干燥后，蒸去溶剂，在硅胶柱上(甲苯/EtOH 4:1)洗脱残余物。得到 **24**，为粘性红色油。

5 20.2.3

将 43.0 g (0.13mol) K₃Fe(CN)₆ 溶于 100 ml 水，然后加入 7.33 g (0.13 mol) KOH。向该棕色溶液中加入溶于 200 ml CH₂Cl₂ 中的 15.28 g (0.052mol) **24**。在室温下搅拌两相系统 70 min，然后倾入 1 L 乙醚中。分离有机相中的产物。有机相用 250 ml 水洗涤两次，经 MgSO₄ 干燥蒸去溶剂后，得到 **25**，为深红色油。

10

20.2.4

原料 **19** 按欧洲 EP-A-098241 中所述方法制备。

15

实施例 21

0.1% Irgalith®黄色 BAW (C.I. 颜料黄 13); 0.02%功能性分散体 (20%颜料 PY 13); HDPE (块状); 1000 g HDPE (不稳定的); 在 220°C 下在双螺旋挤塑机中压出。

UVA/HALS (1:2 mol)	固体含量	重量比(UVA/HALS)	外观
分散剂: 37/40	100%	0.271:0.729	固体树脂
分散剂: 36/39	30%在 DOWANOL 中	0.316:0.684	蜡

结果(HDPE, 0.1% Pi (全色色调 PY 13))

全色色调 220°C)	L*	C*	H	DL*	DC*	DH*	DE*
无添加剂	79.1	82.3	87.3	标准			
物理混合物 <u>37/ 40</u>	79.1	83.5	87.8	0.0	1.2	0.7 G	1.4
60 min. Scandex <u>37/ 40</u>	78.9	83.1	88.0	-0.2	0.9	0.9 G	1.3
物理混合物 <u>36 / 39</u>	78.9	83.6	89.2	-0.2	1.3	2.7 G	3.1
60 min. Scandex <u>36/ 39</u>	77.9	82.3	88.3	-1.2	0.0	1.4 G	1.8

物理混合物：颜料分散体和 在 220°C 下挤进 HDPE 的颜料(PY 13)的物理混合物。

- 5 Scandex: DIN 532 38-13: (解胶(dispergation)步骤：通过 MEK 中的颜料分散体 36/39 和 37/40 的方法分散颜料 PY 13；之后在高真空条件下(室温下，p=0.1 mbar)除去溶剂。

UVCON-灰度色标测定的光稳定性

0.1% BP	100 h	500 h	1000 h
无添加剂	5	5	3-4
物理混合物 <u>37/ 40</u>	5	5	4
60 min. Scandex <u>37 / 40</u>	5	5	4
物理混合物 <u>36 / 39</u>	5	5	4-5
60 min. Scandex <u>36/ 39</u>	5	5	4-5

10

UVCON-灰度色标: DiN EN 20105-A02

实施例 22

0.1% CIBA IRGALITH®黄 BAW (C.I.颜料黄色 13);

0.1% CIBA 颜料 ORANGE®16A (C.I. 颜料橙色 73);

0.1% CIBA CROMOPHTAL®RED BRN (C.I.颜料红色 144);

5 0.1% CIBA CROMOPHTAL® DPP RED BP (C.I.颜料红色 254);

0.1% CIBA CROMOPHTAL® DPP FIAME RED FP (C.I.颜料红色 272);

各自和 0.02%功能性分散体(20%颜料)一起分散; HDPE (块状); 1000 g HDPE (不稳定性); 在 220°C 下在双螺旋挤塑机中压出。结果(HDPE,

10 0.1% Pi (全色色调))

全色色调 (220°C)	L*	C*	H	DL*	DC*	DH*	DE*
无添加剂	83.2	89.5	87.3	标准 C.I. PY 13			
<u>39</u>	83.4	88.0	90.2	0.2	-1.5	4.6 G	4.8
<u>55</u>	83.7	88.3	90.0	0.5	-1.2	4.1 G	4.4
<u>59</u>	83.5	88.8	89.9	0.3	-0.7	4.1 G	4.1
无添加剂	65.5	69.0	44.6	标准 C.I. PO 73			
<u>52</u>	64.0	73.6	45.9	-1.4	4.6	1.7 Y	5.1
<u>55</u>	63.9	73.6	45.8	-1.6	4.6	1.5 Y	5.1
<u>59</u>	64.0	73.8	45.8	-1.5	4.8	1.5 Y	5.3
无添加剂	49.5	59.6	29.0	标准 C.I. PR 144			
<u>52</u>	48.8	59.2	29.3	-0.7	-0.4	0.3 Y	0.8
无添加剂	50.3	68.3	31.5	标准 C.I. PR 254			
<u>50</u>	50.3	68.2	31.2	0.0	-0.1	0.4 B	0.4
<u>40</u>	50.3	68.0	31.2	0.1	-0.3	0.4 B	0.5
<u>45</u>	50.3	68.2	31.4	0.0	-0.1	0.2 B	0.3
无添加剂	51.8	70.2	33.7	标准 C.I. PR 272			
<u>40</u>	51.8	69.4	33.5	0.1	-0.8	0.3 B	0.8
<u>38</u>	51.9	69.5	33.7	0.2	-0.7	0.0	0.7

物理混合物：颜料分散体和 在 220°C 下挤进 HDPE 的颜料的物理混合物。

通过 CAM 119-1000 小时 WOM, 灰度色标测定的光稳定性:

	无添加剂	<u>38</u>	<u>39</u>	<u>40</u>	<u>45</u>	<u>50</u>	<u>52</u>	<u>55</u>	<u>59</u>
0.1% PY 13	1	-	2	-	-	-	-	2.5	3
0.1% PO 73	1.5	-	-	-	-	-	3.5	3	3
0.1% PR 144	2	-	-	2.5	-	-	-	-	-
0.1% PR 254	3	-	-	3.5	3.5	4	-	-	-
0.1% PR 272	2	2.5	-	2.5	-	-	-	-	-

CAM-119-循环: "CIBA 内部 WOM-标准": Xe 6500W, Boro-S-/Boro-S-
滤器结合,

- 5
- 辐照度: 0.35W/m²/340nm, 循环是 40 min 黑暗, 20 min 光照和水渍,
160 min 光照, 20min 光照和水渍;
灰度色标: DIN EN 20105-A02

实施例 23

- 10
- 颜料 IRGALITH 黄色 BAW (C.I.颜料黄色 13)
粘合剂 2 包装聚氨基甲酸酯: Macrynal® SM 510 N / Desmodu®
 N 75
解胶 用玻璃珠(100 g) 60 min. Scandex (DIN 53238-18)
应用 在卷材涂料面板(coil-coating-panel)上的 100 mm 湿膜
 drawer
15 干燥时间 5 min/室温, 强制干燥 30 min/80°C
 WOM CAM-循环 7: DIN EN ISO 1134/A

全色调 1%颜料着色(coloured)

	1.4	1.5	1.7
丁基乙二醇乙酸酯 (butylglycol acetate)	11.50	11.50	11.50
Solvesso 100	4.70	4.70	4.70
MIBK ^{*)}	5.68	5.68	5.68
分散体 36	0.2	---	---
分散体 37 (30%固体)	---	0.67	---
无分散体	---	---	---
总量	22.08	22.55	21.88
IRGALITH 黄色 BAW	1	1	1
总量	23.08	23.55	22.88
Macrynal® SM 510 N (60%)	54.80	54.80	54.80
Byk 300	0.15	0.15	0.15
总量	78.03	78.05	77.83
Desmodur N 75	21.92	21.92	21.92
总量	99.95	99.97	99.75

*)甲基·异丁基酮

WOM-系列 1758

CAM 7 -WOM	100 h		500 h		750 h		1000 h	
	DE*	GM	DE*	GM	DE*	GM	DE*	GM
分散体 <u>36</u>	0.8	5	3.6	4-5	5.4	4	8.7	4
分散体 <u>37</u>	1.5	5	4.6	4	7.0	3-4	13.6	3-4
无添加剂	1.1	5	3.9	4-5	6.4	4-5	14.4	3-4

CAM-循环 7/WOM): DIN EN ISO 1134/A