



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101084272 B

(45) 授权公告日 2011.07.13

(21) 申请号 200580044081.4

C09D 11/00 (2006.01)

(22) 申请日 2005.12.06

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 1531457 A, 2004.09.22, 全文.

60/638,091 2004.12.21 US

US 4645611 A, 1987.02.24, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

CN 1374881 A, 2002.10.16, 全文.

2007.06.21

CN 1154137 A, 1997.07.09, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

US 6197877 B1, 2001.03.06, 全文.

PCT/US2005/043925 2005.12.06

EP 0905207 A, 1999.03.31, 全文.

CN 1437504 A, 2003.08.20, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

审查员 叶坤

W02006/068813 EN 2006.06.29

(73) 专利权人 路博润有限公司

地址 英国德比郡

(72) 发明人 D·塞特福特

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

C08L 71/02 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

组合物

(57) 摘要

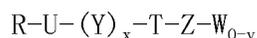
本发明提供组合物,该组合物包含:包含颗粒状固体、有机介质和/或水和通式(1)的化合物和其盐:通式(1)

$$R-U-(Y)_x-T-Z-W_{0-v}$$

通式(1)其中R是H或C₁₋₃₀-任选取代的烷基;或R可以是R'' C=O(酰基,其中R''是氢、烷基、芳基或任选取代的烷基或芳基);U是氧、-NH或-NR''';R'''是C₁₋₃₀-任选取代的烷基;Y是C2-4-亚烷氧基;T是取代的乙酸或丙酸的残基;Z是多胺和/或多亚胺的残基;W是氧化物、脲或二元酸或其酸酐,它们的混合物的残基;x为2-90;V表示不携带基团R-U-(Y)_x-T-的Z中可获得氨基和/或亚氨基的最大数目。

CN 101084272 B

1. 组合物,该组合物包含颗粒状固体、有机介质和 / 或水和通式 (1)、通式 (2) 或通式 2a 的化合物和其盐:



通式 (1)

其中

R 是 H 或 C₁₋₃₀- 烷基;或 R 是酰基 R'' C = O, 其中 R'' 是氢、烷基或芳基;

U 是氧、-NH 或 -NR''';

R''' 是 C₁₋₃₀- 烷基;

Y 是 C₂₋₄- 亚烷氧基;

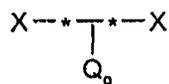
T 是乙酸或丙酸的残基;

Z 是数均分子量为 500-100,000 的聚乙烯胺、聚丙烯胺和 / 或聚 (C₂₋₆- 亚烷基亚胺) 的残基;

W 是氧化物、脲或二元酸或其酸酐的残基,或它们的混合物,所述二元酸用通式 HOOC-B' -COOH 表示,其中 B' 是直接键或含 1-20 个碳原子的二价有机结构部分,选自芳族、杂芳族、脂环族和脂族结构部分;

x 为 2-90;

v 表示不携带基团 R-U-(Y)_x-T- 的 Z 中可利用的氨基和 / 或亚氨基的最大数目;



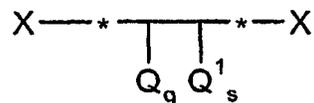
通式 (2)

通式 (2) 中

X-*-*X 表示数均分子量为 500-100,000 的多胺和 / 或多亚胺;

Q 是链 R-U-(Y)_x-T-, R、U、Y、T 和 x 如上定义;

q 为 2-2000;



通式 2a

通式 2a 中

X-*-*X 和 Q 如上定义;

Q¹ 表示通式 R¹-G-(B)_m- 的聚酯和 / 或聚酰胺链;

R¹ 为氢或 C₁₋₅₀- 烷基;

G 是羰基;

B 是一种或多种氨基酸、一种或多种羟基羧酸、羟基羧酸的一种或多种内酯或它们的混合物的残基;

q 和 s 是大于 0 的正整数;

m 是 2-2000 的正整数;

q+s 为 2-2000。

2. 根据权利要求 1 的组合物,其中 Y 是 C₃₋₄- 亚烷氧基,由 (Y)_x 表示的链在数目上包含

至多 9 个亚乙氧基重复单元。

3. 权利要求 2 的组合物, 其中亚乙氧基单元的数目是 0。

4. 根据权利要求 1 的组合物, 其中 Y 是 C₃₋₄-亚烷氧基并且由 (Y)_x 表示的链是 -CH₂CH₂CH₂CH₂O-、-CH₂CH(CH₃)O- 或 -CH₂-CH(CH₂-CH₃)-O-。

5. 根据权利要求 1 的组合物, 其中 W 是独立地衍生自马来酸、丙二酸、琥珀酸和邻苯二甲酸、马来酸酐、戊二酸酐、琥珀酸酐和邻苯二甲酸酐的残基。

6. 根据权利要求 1 的组合物, 其中由 Z 表示的基团是聚乙烯亚胺。

7. 根据权利要求 1 的组合物, 其中所述有机介质是有机液体或塑料材料。

8. 根据权利要求 7 的组合物, 其中基于总的有机液体, 所述有机液体包含至少 0.1wt% 极性有机液体。

9. 根据权利要求 1 的组合物, 其中所述颗粒状固体是颜料。

组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请是按照于 2004 年 12 月 21 日提交的临时申请 No. 60/638, 091 提交的。

[0003] 发明领域

[0004] 本发明涉及包含颗粒状固体、有机介质和分散剂的组合物以及它们在油墨、研磨料、塑料和油漆中的用途。

[0005] 发明背景

[0006] 许多制剂如油墨、油漆、研磨基料和塑料材料需要有效的分散剂用以将颗粒状固体均匀地分布在有机介质中。有机介质可以从极性有机介质改变成非极性有机介质。因此，寻求可以既在极性有机介质中又在非极性有机介质中分散颗粒状固体的分散剂。

[0007] 美国 4, 224, 212 公开了包含聚酯的分散剂，所述聚酯衍生自与聚（低级亚烷基）亚胺起反应的含至少 8 个碳原子的羟基羧酸。该分散剂在非极性介质如脂族溶剂和塑料中是有效的。

[0008] EP208041 公开了包含聚酯的分散剂，所述聚酯衍生自与聚（低级亚烷基）亚胺起反应的 ϵ -己内酯。该分散剂在更极性的介质如酮和酯中是有效的。

[0009] 美国 4, 865, 621 公开了车用燃料组合物，其包含二元酸酐、聚氧化烯一元胺和烃基多胺的反应产物，所述烃基多胺具有高达 1343 的数均分子量。

[0010] 发明概述

[0011] 已经发现某些分散剂显示优异的在有机介质，尤其是极性有机介质（包括水）的范围中分散颗粒状固体的能力。因此，根据本发明，提供包含颗粒状固体、有机介质和 / 或水和通式 (1) 的化合物和其盐的组合物：

[0012] $R-U-(Y)_x-T-Z-W_{0-v}$

[0013] 通式 1

[0014] 其中

[0015] R 是 H 或 C_{1-30} -任选取代的烷基；或 R 可以是 $R''-C=O$ （酰基，其中 R'' 是氢、烷基、芳基或任选取代的烷基或芳基）；

[0016] U 是氧、-NH 或 $-NR'''$ ；

[0017] R''' 是 C_{1-30} -任选取代的烷基；

[0018] Y 是 C_{2-4} -亚烷氧基；

[0019] T 是取代的乙酸或丙酸的残基；

[0020] Z 是多胺和 / 或多亚胺的残基；

[0021] W 是氧化物、脲或二元酸或其酸酐的残基，或它们的混合物；

[0022] x 为 2-90；

[0023] v 表示不携带基团 $R-U-(Y)_x-T-$ 的 Z 中可以利用的氨基和 / 或亚氨基的最大数目（即 v 是 Z 的未取代的化合价的数目），和

[0024] $0-v$ 是指 0 到 v。

[0025] 因为 Z 是多胺和 / 或多亚胺的残基，所以通常存在多于 2 个基团 $R-U-(Y)_x-T-$ 与

Z 连接并且它们可以相同或不同。

[0026] 发明详述

[0027] 本发明提供上述组合物。

[0028] 在一个实施方案中, R 是烃基, 包括芳基、芳烷基、烷芳基、环烷基或烷基, 它们可以是线性或支化的。

[0029] 在一个实施方案中, R 是烷基, 任选地, 含 C_{1-30} 、 C_{1-20} 、 C_{1-6} 或 C_{1-4} - 烷基的支化烷基。在一个实施方案中, R 是甲基。

[0030] 当 R 是取代的烃基时, 取代基可以是 C_{1-10} - 烷氧基、羰基、磺酰基、氨基甲酰基、氨基磺酰基、卤素、腈、脲基、羟基、脲烷或酯 (即, $-COO-$ 或 $OCO-$)。在一个实施方案中, R 是未取代的。

[0031] 在一个实施方案中, R 是芳基, 包括萘基或苯基。在一个实施方案中, R 是芳烷基, 包括 2- 苯乙基或苄基。

[0032] 在一个实施方案中, R 是烷芳基, 包括辛基苯基或壬基苯基。

[0033] 在一个实施方案中, R 是环烷基, 包括 C_{3-8} - 环烷基如环丙基或环己基。

[0034] 当 Y 是 C_{3-4} - 亚烷氧基和由 $(Y)_x$ 表示的链包含亚乙氧基 ($-CH_2CH_2O-$) 时, $(Y)_x$ 的结构可以是无规或嵌段的。亚乙氧基单元的数目为 0-9, 或 1-9, 或 1-8。在一个实施方案中, 亚乙氧基单元的数目是 0。

[0035] 由 $(Y)_x$ 表示的链可以仅包含一类 C_{3-4} - 亚烷氧基重复单元或它可以包含两种或更多种不同的 C_{3-4} - 亚烷氧基重复单元。当由 $(Y)_x$ 表示的链包含两种或更多种不同的 C_{3-4} - 亚烷氧基重复单元时, $(Y)_x$ 的结构可以是无规或嵌段的。

[0036] 在一个实施方案中, Y 是 C_{3-4} - 亚烷氧基、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ 或 $-CH_2CH(CH_3)CH_2O-$ 或 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 。在另一个实施方案中, Y 是 $-CH_2CH_2CH(CH_3)O-$ 或 $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-O-$ 。在一个实施方案中, Y 是 C_{3-4} - 亚烷氧基并且由 $(Y)_x$ 表示的链来自 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 或 $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-O-$ 。

[0037] 在一个实施方案中, 通式 (1) 的化合物限定 Y 为 $-CH_2CH(CH_3)O-$, 并且由 $(Y)_x$ 表示的链可以包含至多 9 个亚乙氧基重复单元。

[0038] 在一个实施方案中, 基团 $R-U-(Y)_x-T-$ 是聚氧化烯的残基。

[0039] 当 Z 是多胺的残基时, 它包括聚乙烯胺或聚烯丙胺。不同分子量的聚烯丙胺和聚(N-烷基)烯丙胺是可从 Nitto Boseki 商购的。不同分子量的聚乙烯胺可以从 Mitsubishi Kasei 获得。

[0040] 在一个实施方案中, Z 是多亚胺的残基, 它包括聚 (C_{2-6} - 亚烷基亚胺), 尤其是聚亚乙基亚胺 (PBI)。多亚胺可以是线性的或尤其是支化的。线性聚亚乙基亚胺可以通过将聚(N-酰基)亚烷基亚胺水解来制备, 例如由 Takeo Saegusa 等人在 *Macromolecules*, 1972, 第 5 卷, 4470 页中描述的那样。不同分子量的支化聚亚乙基亚胺是可从 BASF 和 Nippon Shokubai 商购的。聚亚丙基亚胺枝状体可从 DSM FineChemicals 商购, 聚(酰氨基)枝状体可从 Aldrich Chemical Company 以“Starburst”枝状体获得。

[0041] 其它有用类型的多胺混合物是通过将上述多胺混合物气提以留下通常称作“多胺底部流出物”的残余物获得的那些。一般而言, 亚烷基多胺底部流出物可能表现在具有少于两种, 通常少于 1% (wt) 沸点小于大约 200°C 的材料。从 Dow Chemical Company of

Freeport, Texas 获得的名称为“E-100”的此种亚乙基多胺底部流出物的典型样品具有 1.0168 的在 15.6°C 下的比重、33.15wt% 的含氮量和 121 厘泡的在 40°C 下的粘度。此种样品的气相色谱法分析包含大约 0.93% “轻馏分”(非常可能是 DETA)、0.72% TETA、21.74% 四亚乙基戊胺和 76.61% 五亚乙基六胺和更高(按重量)。这些亚烷基多胺底部流出物包括环状缩合产物如哌嗪和二亚乙基三胺或三乙烯四胺的更高级类似物。

[0042] 在一个实施方案中,多胺或多亚胺的数均分子量为 300-650,000、500-600,000、600-100,000 或 1200-70,000。在聚亚乙基亚胺的情况下,在一个实施方案中,数均分子量不少于 1500,不少于 3,000 或不少于 5,000。

[0043] 由 W 表示的二元酸的残基可以衍生自通式 $\text{HOOC-B}'-\text{COOH}$ 的任何二元酸或其酸酐,其中 B' 是直接键或含 1-20 个碳原子的二价有机结构部分。B' 可以是芳族、杂芳族、脂环族或脂族的,它们可以任选地被取代。当 B' 是含两个或更多个碳原子的脂族结构部分时,它可以是线性或支化、饱和或不饱和的。在一个实施方案中,B' 是未取代的。在另一个实施方案中,B' 包含不超过 12 个碳原子,在另一个实施方案中,不超过 8 个碳原子。

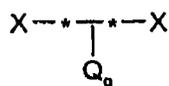
[0044] 当 B' 是芳族结构部分时,它包括亚苯基,当 B' 是脂环族结构部分时,它包括亚环己基,当 B' 是脂族结构部分时,它包括亚烷基。在一个实施方案中,二元酸是对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、甲基四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、甲基六氢邻苯二甲酸、偏苯三酸、 C_{1-20} -烯基或烷基琥珀酸。在一个实施方案中,二元酸衍生自马来酸、丙二酸、琥珀酸或邻苯二甲酸。当二元酸衍生自酸酐时,适合的实例衍生自戊二酸、琥珀酸、马来酸酐或邻苯二甲酸酐。

[0045] 可以使用二元酸或其酐的混合物。因此,W 可以是一种或多种不同的二元酸或酸酐的残基。在一个实施方案中,W 是单一的二元酸或酸酐的残基。类似地,W 可以是一种或多种不同的二元酸或酸酐的残基。在一个实施方案中,W 是单一的二元酸或酸酐的残基。

[0046] 在一个实施方案中,由 Z 表示的多胺或多亚胺携带 2 个或更多个可以相同或不同的基团 $\text{R-U-(Y)}_x\text{-T-}$ 。

[0047] 这类分散剂可以方便地由通式 (2) 表示:

[0048]



[0049] 通式 (2)

[0050] 其中

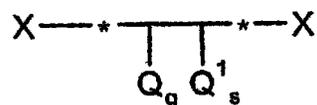
[0051] $\text{X} \text{---} * \text{---} \text{X}$ 表示多胺和 / 或多亚胺;

[0052] Q 是链 $\text{R-U-(Y)}_x\text{-T-}$; 和

[0053] q 为 2-2000。

[0054] 在一个实施方案中,由 Z 表示的多胺或多亚胺携带两个或更多个不同的聚合物链并且由通式 2a 表示。

[0055]



[0056] 通式 2a

- [0057] 其中
- [0058] X-*-*X 和 Q 如在上文所限定 ;和
- [0059] Q¹ 表示通式 R¹-G-(B)_m- 的聚酯和 / 或聚酰胺链 ;
- [0060] R¹ 为氢或 C₁₋₅₀- 任选取代的烃基 ;
- [0061] G 是二价键或羰基 ;
- [0062] B 是一种或多种氨基酸、一种或多种羟基羧酸、羟基羧酸的一种或多种内酯或它们的混合物的残基 ;
- [0063] q 和 s 是大于 0 的正整数 ;
- [0064] m 是 2-2000 的正整数 ;和
- [0065] q+s 为 2-2000。
- [0066] 在一个实施方案中,G 是羰基,R¹-G- 是 C₁₋₅₀- 任选取代的烃基羧酸,尤其是 C₁₋₅₀- 任选取代的脂族酸的残基,其中脂族基可以是饱和或不饱和、线性或支化的。
- [0067] 在一个实施方案中,R¹ 包含不大于 30 个碳原子,如在上文中对 R 所公开的那样。
- [0068] R¹-CO- 也可以是线性或支化、饱和或不饱和任选取代的羧酸如甲氧基乙酸、丙酸、丁酸、己酸、辛酸、月桂酸、十二烷酸、硬脂酸、2- 乙基丁酸、2- 乙基己酸、2- 丁基辛酸、2- 己基癸酸、2- 辛基癸酸和 2- 癸基四癸酸的残基。这类支化的烷基羧酸也可以以商品名 Isocarb(得自 Condea GmbH) 获得并且具体实例是 Isocarb 12、16、20、28、32、34T 和 36。
- [0069] 当 R¹ 是取代的时,取代基可以是一种或多种醚基团或两种或更多种醚基团。因此,R¹-CO- 可以是 Akypo™ 羟酸(得自 Kao Cheni GmbH) 的残基。具体实例是 Akypo LF1、Akypo LF2、Akypo RLM 25、Akypo RLM45 CA、Akypo RO 20 VG 和 Akypo RO 50 VG。
- [0070] B 可由其获得的氨基酸包括氨基 C₂₋₂₀- 亚烷基(亚烯基) 羧酸或氨基 C₁₋₂₀- 亚烷基羧酸。在一个实施方案中,亚烷基(亚烯基) 包含不超过 12 个碳原子。具体实例是 11- 氨基十一烷酸、6- 氨基己酸、4- 氨基丁酸、β- 丙氨酸或肌氨酸。
- [0071] B 可衍生自的羟基羧酸包括羟基 -C₂₋₂₀- 亚烯基羧酸或羟基 -C₁₋₂₀ 亚烷基羧酸。适合的羟基羧酸的具体实例是蓖麻油酸、12- 羟基硬脂酸、6- 羟基己酸、5- 羟基戊酸、12- 羟基十二烷酸、5- 羟基十二烷酸、5- 羟基癸酸、4- 羟基癸酸、10- 羟基十一烷酸、乳酸或乙醇酸。
- [0072] B 也可衍生自内酯如 β- 丙内酯,任选 C₁₋₆- 烷基取代的 ε- 己内酯和任选 C₁₋₆- 烷基取代的 δ- 戊内酯。具体实例是 ε- 己内酯和 7- 甲基 -、3- 甲基 -、5- 甲基 -、6- 甲基 -、4- 甲基 -、5- 四丁基 -、4,4,6- 三甲基 - 和 4,6,6- 三甲基 - ε- 己内酯和 δ- 戊内酯。
- [0073] 在一个实施方案中,q 与 s 的比值为 6 : 1-1 : 6。
- [0074] 如在上文中所指出,分散剂可以以盐形式存在。当所述分散剂包含羧酸基时,所述盐可以是碱金属如锂、钾或钠盐。或者,所述盐可以形成有氨、胺或季铵阳离子。胺的实例是甲胺、二乙胺、乙醇胺、二乙醇胺、己胺、2- 乙基己胺和十八烷基胺。季铵阳离子可以是季铵阳离子或苄基铵阳离子。季铵阳离子在一个实施方案中包含一个或两个含 6-20 个碳原子的烷基。季铵阳离子的实例是四乙基铵、N- 十八烷基 -N,N,N- 三甲基铵 ;N,N- 二(十二烷基) -N,N- 二甲基铵、N- 苄基 -N,N,N- 三甲基铵和 N- 苄基 -N- 十八烷基 -N,N- 二甲基铵阳离子。
- [0075] 在一个实施方案中,含羧酸基的分散剂呈游离酸形式。
- [0076] 其中 v 是 0 的通式 1 的分散剂可以呈有色酸的盐形式。所述有色酸可以是任何阴

离子染料如每分子中平均含 0.5-3 个磺酸基团的磺化或羧化铜或镍酞菁或含磺酸和 / 或羧酸基的二偶氮染料。

[0077] 当 v 是 0 时, 不携带基团 $R-U-(Y)_x-T-$ 的 Z 中的一些胺 / 亚胺基团可以通过与酸或季铵化剂反应转变成取代的铵基团。用于这一目的的适合的试剂包括无机和强的酸如盐酸、乙酸、硫酸、烷基磺酸、烷基氢硫酸酯或芳基磺酸。季铵化剂包括硫酸二甲酯, 苄基氯, 甲基卤化物如氯、溴和碘, 和丙烷 (或丁烷) 磺内酯。

[0078] 通式 (1) 的化合物可以通过本领域已知的方法制备。在与多胺和 / 或多亚胺反应之前通式 (1) 的前体可以通过 US4, 713, 487 和 EP73545 中描述的方法制备。

[0079] 当 T 是丙酸的残基时, 通式 (1) 的化合物可以采用 (甲基) 丙烯腈在 20°C - 70°C , 或 30°C - 50°C 的反应温度下制备。通常, 该反应在甲苯溶剂中进行。更多详细的描述在日本特许公开号 2004-89787 通式 (2) 之后给出。

[0080] 在一个实施方案中, 与多胺和 / 或多亚胺的反应在 100°C - 200°C 的温度下进行。在此种条件下, 反应获得酰胺和盐的形式的混合物而不是只有盐的形式。

[0081] 涉及二元酸或其酸酐的反应通常可以在对反应物呈惰性的有机稀释剂的存在下进行。在一个实施方案中, 有机稀释剂是反应物的溶剂。有机稀释剂可以是芳族或脂族的, 包括卤化衍生物。实例是甲苯、氯苯、庚烷和石油醚馏出液。通常, 在没有有机稀释剂的情况下进行反应。

[0082] 当 W 是氧化物的残基时, 在不携带基团 $R-U-(Y)_x-T-$ 的 Z 中的氨基和 / 或亚胺基团的数目可以在宽的限度内变化。此类分散剂可容易地通过使含游离氨基和 / 或亚氨基的分散剂与氧化化合物如氧气 (或空气) 或过氧化物如过氧化氢或过硫酸铵起反应来制备。类似地, 当 W 是脲的残基时, 此类分散剂也可以容易地通过使不携带基团 $R-U-(Y)_x-T-$ 的 Z 中的任何游离氨基和 / 或亚氨基与脲起反应来制备。在一个实施方案中, 反应在惰性气氛中在 80°C - 140°C 的温度下进行。

[0083] 在其中 W 是二元酸或其酸酐的残基的具体情况下, 不携带基团 $R-U-(Y)_x-T-$ 的 Z 中的氨基和 / 或亚氨基的大部分与上述二元酸和 / 或酸酐起反应。

[0084] 存在于组合物中的颗粒状固体可以是任何基本上不溶于有机介质的无机或有机固体材料。在一个实施方案中, 颗粒状固体是颜料。

[0085] 适合的固体的实例是用于溶剂油墨的颜料; 用于油漆和塑料材料的颜料、增量剂和填料; 分散染料; 用于溶剂染浴、油墨和其它溶剂应用体系的荧光增白剂和织物助剂; 用于油基和反相 - 乳液钻探泥浆的固体; 干洗液中的尘土和固体颗粒; 颗粒状陶瓷材料; 磁性材料和磁记录介质; 用于复合材料的纤维如玻璃, 钢, 碳和硼, 和在有机介质中用作分散体的杀生物剂、农用化学品和药物。

[0086] 在一个实施方案中, 所述固体是来自任何公认类别的颜料的有机颜料, 所述公认类别的颜料例如在 Colour Index (1971) 的第三版以及随后的修订版和对其的增补版中在段头 "Pigments" 下进行了描述。有机颜料的实例是选自偶氮、二偶氮、缩合偶氮、硫靛、阴丹酮、异阴丹酮、二苯并茈 -5, 10- 二酮、蒽醌、异二苯并蒽酮、三苯二噁嗪、喹吡啶酮和酞菁系列, 尤其是铜酞菁及其核卤化衍生物, 以及酸的色淀、碱性和媒介染料。炭黑虽然严格来说是无机的, 但是其分散性能方面的表现更像有机颜料。在一个实施方案中, 有机颜料是酞菁尤其是铜酞菁, 单偶氮, 二偶氮, 阴丹酮, 二苯并茈 -5, 10- 二酮, 喹吡啶酮和炭黑。

[0087] 无机固体包括：增量剂和填料如滑石、高岭土、二氧化硅、重晶石和白垩；颗粒状陶瓷材料如氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化钛、氮化硅、氮化硼、碳化硅、碳化硼、混合氮化硅-铝和金属钛酸盐；颗粒状磁性材料如过渡金属尤其是铁和铬的磁性氧化物，例如 γ - Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 ，和钴掺杂的氧化铁、氧化钙、铁酸盐尤其是铁酸钡；和金属颗粒，尤其是金属铁、镍、钴、铜和它们的合金。

[0088] 其它有用的固体材料包括农用化学品如杀真菌剂、flutriafen、多菌灵、百菌清和代森锰。

[0089] 在一个实施方案中，存在于本发明组合物中的有机介质是塑料材料，在另一个实施方案中，是有机液体。有机液体可以是非极性或极性的有机液体，但是通常使用极性有机液体。与有机液体有关的术语“极性”是指有机液体能够形成中等至强的键，如 Crowley 等人在 *Journal of Paint Technology*, 38 卷, 1966 第 269 页文章标题为“A ThreeDimensional Approach to Solubility”中所述。此类有机液体通常地具有如上述文章中所述限定的 5 个或更多的氢键数目。

[0090] 适合的极性有机液体的实例是胺、醚尤其是低级烷基醚、有机酸、酯、酮、二醇、醇和酰胺。此类中等强度氢键液体的许多具体实例在 Ibert Mellan 的书本标题为“Compatibility and Solubility”(由 Noyes Development Corporation 在 1968 年出版) 的 39-40 页上的表 2.14 中给出，这些液体都属于本文所使用的术语极性有机液体的范围内。

[0091] 在一个实施方案中，极性有机液体是二烷基酮、烷烃羧酸和烷醇的烷基酯，尤其是那些包含至多（和包括）总共 6 个碳原子的液体。作为极性有机液体的实例，包括二烷基和环烷基酮，如丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、二异丙酮、甲基异丁基酮、二异丁酮、甲基异戊基酮、甲基正戊基酮和环己酮；烷基酯如乙酸甲酯、乙酸乙酯、醋酸异丙酯、乙酸丁酯、甲酸乙酯、丙酸甲酯、甲氧基丙基乙酸酯和丁酸乙酯；二醇和二醇酯和醚，如甘醇、2-乙氧基乙醇、3-甲氧基丙基丙醇、3-乙氧基丙基丙醇、2-丁氧基乙基乙酸酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、3-乙氧基丙基乙酸酯和 2-乙氧基乙基乙酸酯；烷醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇和异丁醇和二烷基醚和环状醚如二乙醚和四氢呋喃。在一个实施方案中，溶剂是烷醇、烷烃羧酸和烷烃羧酸的酯。在一个实施方案中，本发明适合于基本上不溶于水介质的有机液体。另外，本领域技术人员应理解，少量水介质（如二醇、二醇醚、二醇酯和醇）可以存在于所述有机液体中，只要整个有机液体基本上不溶于水介质。

[0092] 可以用作极性有机液体的有机液体的实例是成膜树脂，如适合于制备油墨、油漆和用于各种应用如油漆和油墨的屑片的成膜树脂。此类树脂的实例包括聚酰胺如 Versamid™ 和 Wolfamid™，和纤维素醚如乙基纤维素和乙基羟乙基纤维素，硝化纤维素和乙酸丁酸纤维素树脂，包括它们的混合物。油漆树脂的实例包括短油醇酸树脂 / 蜜胺 - 甲醛、聚酯 / 蜜胺 - 甲醛、热固性丙烯酸系树脂 / 蜜胺 - 甲醛、长油醇酸树脂、聚醚多元醇和多介质树脂如丙烯酸系树脂和脲 / 醛。

[0093] 有机液体可以是多元醇，即，含两个或更多个羟基的有机液体。在一个实施方案中，多元醇包括 α - ω 二醇或 α - ω 二醇乙氧基化物。

[0094] 在一个实施方案中，非极性有机液体是含脂族基、芳族基或其混合物的化合物。非极性有机液体包括未卤化芳族烃（例如，甲苯和二甲苯）、卤化芳族烃（例如，氯苯、二氯苯、

氯甲苯)、未卤化脂族烃(例如,含6个或更多碳原子的线性和支化脂族烃,都是完全和部分饱和的)、卤化脂族烃(例如,二氯甲烷、四氯化碳、氯仿、三氯乙烯)和天然非极性有机物(例如,植物油、向日葵油、亚麻子油、萜烯和甘油酯)。

[0095] 在一个实施方案中,基于总的有机液体,所述有机液体包含至少0.1wt%,或者1wt%或更多极性有机液体。

[0096] 有机液体任选地还包含水。在一个实施方案中,有机液体不含水。

[0097] 当有机液体包含水时,基于有机液体的量,在一个实施方案中,所存在的水的量不大于70wt%,不大于50wt%,或不大于40wt%。

[0098] 塑料材料可以热固性树脂或热塑性树脂。在本发明中有用的热固性树脂包括当加热、催化或经历UV辐射时发生化学反应并变得相对不熔的树脂。热固性树脂中的典型反应包括不饱和双键的氧化,涉及环氧基/胺、环氧基/羰基、环氧基/羟基、多异氰酸酯/羟基、氨基树脂/羟基结构部分的反应,聚丙烯酸酯的自由基反应,环氧树脂和乙烯基醚的阳离子聚合,硅醇的缩合等。

[0099] 含羟基官能团的聚合物(通常是多元醇)广泛地用于热固性体系以与氨基树脂或多异氰酸酯交联。多元醇包括丙烯酸系树脂多元醇、醇酸树脂多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇和聚氨酯多元醇。典型的氨基树脂包括蜜胺甲醛树脂、苯并胍胺甲醛树脂、脲甲醛树脂和甘脲甲醛树脂。多异氰酸酯是含两个或更多个异氰酸酯基的树脂,既包括单体脂族二异氰酸酯、单体芳族二异氰酸酯又包括它们的聚合物。典型的脂族二异氰酸酯包括六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和氢化二苯甲烷二异氰酸酯。典型的芳族异氰酸酯包括甲苯二异氰酸酯和联苯甲烷二异氰酸酯。

[0100] 在一个实施方案中,热塑性树脂包括聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚氨酯、聚苯乙烯系树脂、聚(甲基)丙烯酸酯、纤维素和纤维素衍生物。所述组合物可以按许多方法制备但是典型的方法是熔融混合和干固体共混。

[0101] 如果需要的话,组合物可以包含其它成分,例如,树脂(当这些还没有构成有机介质时)、粘结剂、流化剂、抗沉降剂、增塑剂、表面活性剂、消泡剂、流变性改性剂、流平剂、光泽改进剂和防腐剂。

[0102] 组合物通常包含1-95wt%颗粒状固体,其中精确的量取决于固体的性质并且该量取决于固体的性质和固体的相对密度和极性有机液体。例如,基于组合物的总重量,在一个实施方案中,其中固体是有机材料如有机颜料的组合物包含15-60wt%所述固体,而在一个实施方案中,其中固体是无机材料如无机颜料、填料或增量剂的组合物包含40-90wt%所述固体。

[0103] 组合物可以通过任何已知用于制备分散体的常规方法制备。因此,可以按任何次序将固体、有机介质和分散剂混合,然后让该混合物经受机械处理以将固体的颗粒减小到合适的尺寸,例如通过球磨、珠磨、卵石磨或塑料研磨,直到形成分散体。或者,可以将固体独立地或以与有机介质或分散剂的混合物形式进行处理以减小其颗粒尺寸,然后添加其它成分并搅拌该混合物以提供组合物。

[0104] 本发明的组合物尤其适合于液体分散体。在一个实施方案中,此类分散体组合物包含:

[0105] (a)0.5-30份颗粒状固体;

- [0106] (b) 0.5-30 份通式 (1) 的化合物 ; 和
- [0107] (c) 40-99 份有机液体 ; 其中所有份数按重量计并且数量 $(a)+(b)+(c) = 100$ 。
- [0108] 在一个实施方案中, 组分 A) 包含 0.5-30 份颜料并且此类分散体作为液体油墨、油漆和研磨基料是有用的。
- [0109] 如果需要包含颗粒状固体和呈干燥形式的通式 (1) 的分散剂的组合物, 则有机液体通常是挥发性的, 使得可以通过简单的分离手段如蒸发容易地将它从颗粒状固体中除去。在一个实施方案中, 组合物包含有机液体。
- [0110] 如果干燥组合物主要由通式 (1) 的分散剂和颗粒状固体构成, 则基于所述颗粒状固体的重量, 所述组合物通常包含至少 0.2%, 至少 0.5% 或至少 1.0% 通式 (1) 的分散剂。在一个实施方案中, 基于颗粒状固体的重量, 干燥组合物包含不大于 100wt%, 不大于 50wt%, 不大于 20wt% 或者不大于 10wt% 通式 (1) 的分散剂。
- [0111] 如上文中所公开的那样, 本发明的组合物适合于制备研磨基料, 其中在通式 (1) 的化合物和其盐的存在下在有机液体中研磨颗粒状固体。
- [0112] 因此, 根据本发明的又一个方面, 提供包含颗粒状固体、有机液体和通式 (1) 的化合物和其盐的研磨基料。
- [0113] 通常, 基于研磨基料的总重量, 所述研磨基料包含 20-70wt% 颗粒状固体。在一个实施方案中, 颗粒状固体不少于研磨基料的 10wt% 或不少于 20wt%。此类研磨基料可以任选地包含在研磨之前或之后添加的粘结剂。
- [0114] 粘结剂是当使有机液体挥发时能够粘结该组合物的聚合物材料。
- [0115] 粘结剂是聚合的材料, 包括天然和合成材料。在一个实施方案中, 粘结剂包括聚(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯系树脂、聚酯、聚氨酯、醇酸树脂、多糖如纤维素、和天然蛋白质如酪蛋白。在一个实施方案中, 基于颗粒状固体的量, 粘结剂以超过 100%, 超过 200%, 超过 300% 或超过 400% 的量存在于组合物中。
- [0116] 在研磨基料中任选的粘结剂的量可以在宽的限度内变化但是通常不少于所述研磨基料的连续 / 液相的 10wt%, 常常不少于 20wt%。在一个实施方案中, 粘结剂的量不大于研磨基料的连续 / 液相的 50wt% 或不大于 40wt%。
- [0117] 研磨基料中的分散剂的量取决于颗粒状固体的量但是通常为研磨基料的 0.5-5wt%。
- [0118] 由本发明的组合物制成的分散体和研磨基料尤其适合用于涂料和油漆, 尤其是高固含量油漆; 油墨, 尤其是苯胺印刷、凹版印刷和丝网印刷油墨; 无水陶瓷加工, 尤其是带涂、到刀 - 叶片、挤出和注射模塑型加工; 复合材料、化妆品、粘合剂和塑料材料。
- [0119] 因此, 根据本发明的另一个方面, 提供包含颗粒状固体、有机液体、粘结剂和通式 (1) 的化合物和其盐的油漆或油墨。
- [0120] 如上文中指出的那样, 许多通式 (1) 的分散剂是新颖的。
- [0121] 根据本发明的又一个方面, 提供通式 (1) 的化合物和其盐, 其中 Z 是数均分子量不少于 1500 的多胺和 / 或多亚胺并且其中 v 是 0。
- [0122] 在一个实施方案中, 提供了通式 (1) 的化合物和其盐, 其中 Y 是 C₃₋₄-亚烷氧基, 由 (Y)_x 表示的链在数目上可以包含至多 9 个亚乙氧基重复单元, Z 是数均分子量不少于 1200 的多胺和 / 或多亚胺。

[0123] 将通过以下实施例进一步说明本发明,其中对数量的所有引用以重量份为单位,除非有相反表示。

[0124] 实施例

[0125] 实施例 1

[0126] 中间体 1

[0127] 在 120°C 下,在氮气气氛中,将聚烷氧基化物 (MeO+20PO+9EO) (50g, 30.6 毫摩尔)、氢氧化钾 (KOH) (15.48g, 270 毫摩尔) 和甲苯 (140ml) 搅拌 30 分钟。然后小心地添加氯乙酸钠 (8.94g, 76 毫摩尔),并在 120°C 下继续反应 18 小时,然后允许冷却到 100°C 以下。添加水 (20g) 并在 85°C 下将反应混合物再搅拌 30 分钟。然后使用浓盐酸 (HCl) 将溶液的 pH 值调节到 pH 值 2。此后,添加 23% 的氯化钠 (NaCl) 水溶液 (50ml),在搅拌下将混合物加热到 90°C 保持 1 小时。然后分离水层。用更多的 23% 的氯化钠 (NaCl) 水溶液 (50ml) 洗涤甲苯萃取物,并用硫酸镁 (MgSO₄) 干燥,过滤然后在减压下除去溶剂而获得琥珀色液体 (44g)。IR 显示存在羧酸羰基 $\nu_{\max} 1738\text{cm}^{-1}$ 。酸值 = 32.4mgKOH/g。这是中间体 1。

[0128] 中间体 2

[0129] 用二乙醚 (75ml 和 2×25ml) 洗涤氢化钠 (2.3g, 66%, 在油中),然后添加聚烷氧基化物 (甲氧基聚丙二醇, MW1900) (100g, 52.6 毫摩尔) 并于 100°C 下在氮气气氛中将该混合物搅拌 2 小时。然后小心地添加氯乙酸钠 (7g, 60 毫摩尔),并在 120°C 下继续反应 5 小时,然后冷却到 100°C 以下。将该混合物添加到水 (700ml) 中并在 50°C 下搅拌该反应混合物 45 分钟而获得乳液。然后使用 2M HCl (75ml) 将该乳液的 pH 值调节到 pH2。在 50°C 下搅拌 45 分钟之后,乳液分离成油相和水相。使用甲苯 (750ml) 萃取油相。用更多的水 (2×200ml) 洗涤甲苯萃取物,用 MgSO₄ 干燥并过滤。此后,在减压下除去溶剂而获得琥珀色液体 (76g)。IR 显示存在羧酸羰基 $\nu_{\max} 1738\text{cm}^{-1}$ 。酸值是 27.6mgKOH/g。这是中间体 2。

[0130] 中间体 3

[0131] 中间体 3 的制备方法与中间体 2 的相同,除了反应试剂是氢化钠 (3.43g, 66%, 在油中)、二乙醚 (75ml 和 2×25ml),聚烷氧基化物 (甲氧基聚丙二醇, MW1300) (100g, 76.9 毫摩尔) 和氯乙酸钠 (10.15g, 87 毫摩尔)。产物是琥珀色液体 (100g)。IR 显示存在羧酸羰基 $\nu_{\max} 1738\text{cm}^{-1}$ 。酸值是 33.4mgKOH/g。

[0132] 中间体 4

[0133] 在 120°C 下,在氮气气氛中将聚烷氧基化物 (2-萘酚+10PO+9EO) (50g, 30.6 毫摩尔)、KOH (15.48g, 270 毫摩尔) 和甲苯 (140ml) 搅拌 30 分钟。然后小心地添加氯乙酸钠 (8.94g, 76 毫摩尔),并在 120°C 下继续反应 18 小时,然后允许冷却到 100°C 以下。然后添加水 (20g) 并在 85°C 下将反应混合物搅拌 30 分钟以形成溶液。然后使用浓 HCl 将该溶液的 pH 值调节到 pH2。此后,添加 23% 的 NaCl 水溶液 (50ml) 并在搅拌下将该混合物加热到 90°C 保持 1 小时。分离水层。用更多的 23% 的 NaCl 水溶液 (50ml) 洗涤甲苯萃取物,用 MgSO₄ 干燥,过滤然后在减压下除去溶剂而获得琥珀色液体 (44g)。IR 光谱显示存在羧酸羰基 $\nu_{\max} 1738\text{cm}^{-1}$ 。酸值 = 56.1mgKOH/g。这是中间体 4。

[0134] 中间体 5

[0135] 中间体 3 的制备方法与中间体 2 的相同,除了反应试剂是氢化钠 (12.9g, 66%, 在油中)、二乙醚 (75ml 和 2×25ml),聚烷氧基化物 (甲氧基聚丙二醇, MW700) (200g, 286 毫

摩尔)和氯乙酸钠(38.17g,328毫摩尔)。产物是琥珀色液体(100g)。IR显示存在羧酸羰基 $\nu_{\max} 1738\text{cm}^{-1}$ 。酸值是 67.3mgKOH/g。

[0136] 分散剂 1: 中间体 1 的聚亚乙基亚胺衍生物, 其中中间体 1 : PEI SP200 的比例为 13 : 1

[0137] 在 120°C 下, 在氮气气氛中将中间体 1 (26g) 与 2g PEI SP200 (聚亚乙基亚胺, 得自 Nippon Shokubai, MW10000) 搅拌 6 小时以在冷却后获得琥珀色粘性液体 (26g)。酸值 = 22.2mgKOH/g。这是分散剂 1。

[0138] 分散剂 2: 中间体 1 的聚亚乙基亚胺衍生物, 其中中间体 1 : PEI SP200 的比例为 7 : 1

[0139] 在 120°C 下, 在氮气气氛中将中间体 1 (17g) 与 PEI SP200 (2.42g) 搅拌 6 小时以在冷却后获得琥珀色粘性液体 (18g)。酸值 = 23.3mgKOH/g。这是分散剂 2。

[0140] 分散剂 3

[0141] 分散剂 3 如下制备: 在 140°C 下在氮气气氛中搅拌 17.5g 中间体 2 与 PEI SP012 (2.5g) 4 小时以在冷却后获得乳膏状固体 (19g)。酸值是 4.1mgKOH/g。

[0142] 分散剂 4

[0143] 分散剂 4 如下制备: 在 120°C 下在氮气气氛中搅拌 14g 中间体 2 与 PEI SP012 (7g) 6 小时以在冷却后获得琥珀色粘性液体 (20g)。酸值是 9.5mgKOH/g。

[0144] 分散剂 5

[0145] 分散剂 5 如下制备: 在 120°C 下在氮气气氛中将 17.5g 中间体 3 与 PEI SP012 (2.5g) 搅拌 6 小时以在冷却后获得褐色液体 (26g)。酸值是 13.6mgKOH/g。

[0146] 分散剂 6

[0147] 分散剂 6 如下制备: 在 120°C 下, 在氮气气氛中将 26g 中间体 4 与聚烯丙胺 (MW17000) (10g, 20% 的水溶液) 搅拌 6 小时以在冷却后获得琥珀色固体 (26g)。酸值是 50.7mgKOH/g。

[0148] 分散剂 7

[0149] 分散剂 7 如下制备: 在 120°C 下在氮气气氛中将 20g 中间体 4 与 PEI SP075 (1.33g) 搅拌 6 小时以在冷却后获得琥珀色粘性液体 (20g)。酸值是 39.3mgKOH/g。

[0150] 分散剂 8

[0151] 分散剂 8 如下制备: 在 70°C 下, 在 20ml 甲苯和琥珀酸酐 (0.26g) 存在下, 将 16g 中间体 4 搅拌 2 小时。当 IR 光谱证实存在可以忽略的 / 没有酸酐官能度时, 通过加热到 120°C 而允许溶剂从混合物中蒸发。产物的酸值为 51mgKOH/g。

[0152] 分散剂 9

[0153] 分散剂 9 如下制备: 在 120°C 下, 在氮气气氛中将 15g 中间体 5 与 PEI SP012 (5g) 搅拌 6 小时以在冷却后获得琥珀色粘性液体 (18g)。产物具有 18.9mgKOH/g 的酸值。

[0154] 分散剂 10

[0155] 分散剂 10 如下制备: 在 120°C 下, 在氮气气氛中将 17.5g 中间体 5 与 PEI SP012 (2.5g) 搅拌 6 小时以在冷却后获得琥珀色粘性液体 (18g)。酸值是 13.9mgKOH/g。

[0156] 对比实施例 1 是如 US4, 645, 611 所述被月桂酸封端并与聚亚乙基亚胺起反应的聚(ϵ -己内酯)。

[0157] 对比实施例 2 是在没有分散剂的情况下制备的研磨基料。

[0158] 研磨基料的制备

[0159] 使用分散剂 1-2 和对比实施例 1 和 2 制备一系列品红色研磨基料。研磨基料如下制备：在 7.55g MPA：丁醇比例为 4：1 (MPA = 甲氧基丙基乙酸酯) 的溶剂混合物中将分散剂 1 或 2 (0.45g) 溶解。添加玻璃珠 (3mm, 17 份) 和 Monolite Rubine 3B (得自 Heubach, 2.0 份) 并在水平摇动器上将混合物摇动 16 小时。然后使用 A-E (好 - 差) 的任意等级评价所得的分散体的流动性。分散剂和对比实施例获得的研磨等级在表中示出。

[0160]

实施例	MPA：丁醇	甲苯
1	C	C
2	C	C
3	C/D	C
4	D	C
5	C/D	
6	B/C	C
7	C/D	C/D
8	C/D	C/D
9	D	D
10	D	D
对比实施例 1	C/D	C
对比实施例 2	E	E

[0161] 上面涉及的每篇文献在此引入作为参考。除了实施例中,或当另有明确说明时,说明书中规定材料数量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数值应理解由词语“大约”修饰。除非另有说明,本文涉及的每种化学物质或组合物应该解释为是商品级材料,它们可以包含异构体、副产物、衍生物和其它通常认为将以商品级存在的那些材料。然而,在不算任何溶剂或稀释油的情况下给出每种化学成分的量,所述溶剂或稀释油可以通常存在于该商业材料中,除非另有说明。应该理解的是,本文给出的任何上限和下限数量、范围和比例可以独立地结合。类似地,本发明每种要素的范围和数量可以与任何其它要素的范围或数量一起使用。本文所使用的表述“主要由... 构成”允许包括不会实质上影响所考虑的组物的基本和新颖特性的物质。

[0162] 虽然已经根据本发明的优选实施方案对其进行了说明,但是应该理解的是,本发明的各种修改将对阅读了本说明书的本领域技术人员是显而易见的。因此,应该理解的是,在此公开的本发明旨在涵盖属于所附权利要求书范围内的那些修改。