

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02823780.3

[51] Int. Cl.

C08F 293/00 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 4/40 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100408606C

[51] Int. Cl. (续)

C09D 153/00 (2006.01)

[22] 申请日 2002.11.21 [21] 申请号 02823780.3

[30] 优先权

[32] 2001.11.29 [33] EP [31] 01811158.3

[86] 国际申请 PCT/EP2002/013064 2002.11.21

[87] 国际公布 WO2003/046029 英 2003.6.5

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.28

[73] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 C·奥施拉 E·埃克施泰因

M·-O·青克 A·米勒巴赫

[56] 参考文献

WO0151534A1 2001.7.19

WO0040630A1 2000.7.12

审查员 刘 瑶

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 段晓玲

权利要求书 5 页 说明书 42 页

[54] 发明名称

含有改性 ATRP 共聚物分散剂的颜料组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种含有改性嵌段共聚物分散剂和可分散的无机或有机颜料的组合物。所述嵌段共聚物通过原子转移自由基聚合(ATRP)和用成盐基团改性来获得。该颜料组合物用于制备涂料组合物、印刷品、图象、油墨或清漆和其它分散体系。

1. 一种组合物，它包含：

a) 0.1-99.9重量%的可分散的无机或有机颜料颗粒；和

b) 0.1-99.9重量%的分散剂，该分散剂基本上由以下组分 (i) 和 (ii) 的组合组成：

(i) 式 (I) 的聚合物：



其中，

X表示能引发烯属不饱和单体在能活化ATRP受控自由基聚合反应的催化剂存在下进行原子转移自由基聚合反应 (ATRP) 的聚合引发剂的片断；

Y表示聚合物链端基；

A和B表示包含烯属不饱和单体的非离子性重复单元的聚合物嵌段；和其中，

聚合物嵌段A或B中的至少一个或链端基Y另外含有被碱性残基取代的烯属不饱和单体的重复单元；

x和y之一表示0、1或大于1的数，另一个表示大于1的数；和其中x和y定义了聚合物嵌段A和B中的单体重复单元的数目；

p和q之一表示1，另一个表示1或大于1的数；和其中

p定义了与聚合物链端基Y连接的分式 (A) 的基团的数目：



q定义了每个引发剂片断X的分式 (B) 的基团的数目：



(ii) 成盐化合物，选自有机酸和磺酸酯；

或者，所述分散剂基本上由下列组分 (i') 和 (ii') 的组合组成：

(i') 式 (I) 的聚合物，其中

X、Y、A、B、x、y、p和q的定义如上所述；和其中

聚合物嵌段A或B中的至少一个或链端基Y另外含有被酸性残基取代的烯属不饱和单体的重复单元；和

(ii') 被碱性残基取代的成盐化合物；

前提是，在成盐组分 (ii) 中不包括对甲苯磺酸。

2、根据权利要求1的组合物，其中作为组分a) 的可分散的有机

颜料选自由偶氮、双偶氮、萘酚、苯并咪唑酮、偶氮缩合、金属配合物、异吲哚满酮和异二氢吲哚颜料, chinophthalon颜料、二噁嗪颜料组成的偶氮颜料组, 和由靛蓝、硫代靛蓝、喹吖啶酮、酞菁、苝、perionones、蒽醌、蒽啉、阴丹酮、黄烷士酮、皮蒽酮、二苯并茈、异紫蒽酮、二酮基吡咯并吡咯和卟啉组成的多环颜料组。

3、根据权利要求1的组合物, 其中作为组分a)的可分散的无机颜料是选自铝、氧化铝、氧化硅和硅酸盐, 氧化铁(III), 氧化铬(III), 氧化钛(IV), 氧化锆(IV), 氧化锌, 硫化锌, 磷酸锌, 混合的磷酸金属氧化物, 硫化钼, 硫化镉, 炭黑或石墨, 钒酸盐, 铬酸盐, 以及钨酸盐, 及其混合物、晶体形式或改性形式。

4、根据权利要求1的组合物, 其中

X表示来自聚合引发剂的聚合物链端基, 选自 C_1-C_8 烷基卤、 C_6-C_{15} 芳烷基卤、 C_2-C_8 卤代烷基酯、芳烃磺酰卤、 α -卤代链烷腈、 α -卤代丙烯酸酯和卤代内酯;

Y表示可自由基转移的基团、氢或可聚合的链端基; 和
p和q表示1。

5、根据权利要求1的组合物, 其中

X表示来自聚合引发剂的聚合物链端基, 选自 C_1-C_8 烷基卤、 C_6-C_{15} 芳烷基卤、 C_2-C_8 卤代烷基酯、芳烃磺酰卤、 α -卤代链烷腈和卤代内酯;

Y表示饱和的聚合物链端基;

p表示大于1的数; 和

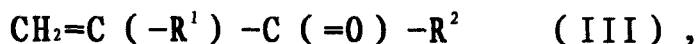
q表示1。

6、根据权利要求1的组合物, 其中聚合物嵌段A和B之一基本上由选自以下的烯属不饱和单体的重复单元组成: 苯乙烯, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸的 C_1-C_{24} 烷基酯, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸的 C_6-C_{11} 芳基- C_1-C_4 烷基酯, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸的 C_6-C_{11} 芳氧基- C_1-C_4 烷基酯, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸的羟基- C_2-C_6 烷基酯, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸的多元羟基- C_3-C_6 烷基酯, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸的 $(C_1-C_4$ 烷基)₃甲硅烷氧基- C_2-C_4 烷基酯, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸 $(C_1-C_4$ 烷基)₃甲硅烷基- C_1-C_4 烷基酯, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸杂环基- C_2-C_4 烷基酯; 具有聚 C_2-C_4 亚烷基二醇酯基的丙烯酸酯和 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯, 其中酯基

可以被 C_1-C_{24} 烷氧基取代；丙烯酸和甲基丙烯酰胺，丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸的 $(C_1-C_4\text{烷基})_{1-2}$ 酰胺，丙烯腈，马来酸或富马酸的酯，马来酰亚胺和N-取代的马来酰亚胺。

7、根据权利要求1的组合物，其中聚合物嵌段A和B之一基本上由选自以下的烯属不饱和单体的重复单元组成：苯乙烯，丙烯酸和甲基丙烯酸的 C_1-C_{24} 烷基酯，丙烯酸和甲基丙烯酸的羟基- C_2-C_6 烷基酯，丙烯酸和甲基丙烯酸的二羟基- C_3-C_4 烷基酯，和具有聚 C_2-C_4 亚烷基二醇酯基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，其中酯基可以被 C_1-C_{24} 烷氧基取代。

8、根据权利要求1的组合物，其中在聚合物嵌段A和B中的至少之一或链端基Y中存在的被碱性基团取代的烯属不饱和单体的重复单元由下式表示：



其中，

R^1 表示氢或 C_1-C_4 烷基；和

R^2 表示碱性取代基，选自氨基- C_2-C_{18} 烷氧基、 C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_{18} 烷氧基、二- C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_{18} 烷氧基、羟基- C_2-C_4 烷基氨基- C_2-C_{18} 烷氧基和 C_1-C_4 烷基-(羟基- C_2-C_4 烷基)氨基- C_2-C_{18} 烷氧基；或

其中在聚合物嵌段A和B之一中或链端基Y存在的碱性基团取代的烯属不饱和单体是氨基单体，选自氨基取代的苯乙烯、 $(C_1-C_4\text{烷基})_{1-2}$ 氨基取代的苯乙烯、N-单- $(C_1-C_4\text{烷基})_{1-2}$ 氨基- C_2-C_4 烷基(甲基)丙烯酰胺、和N,N-二- $(C_1-C_4\text{烷基})_{1-2}$ 氨基- C_2-C_4 烷基(甲基)丙烯酰胺、乙烯基吡啶或 C_1-C_4 烷基取代的乙烯基吡啶，乙烯基咪唑和 C_1-C_4 烷基取代的乙烯基咪唑。

9、根据权利要求8的组合物，其中在聚合物嵌段A和B之一中存在的碱性基团取代的烯属不饱和单体的重复单元由式(III)化合物表示，其中

R^1 表示氢或甲基；和

R^2 表示氨基取代的 C_2-C_{18} 烷氧基，选自氨基- C_2-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_4 烷氧基、二- C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_4 烷氧基、羟基- C_2-C_4 烷基氨基- C_2-C_{18} 烷氧基和 C_1-C_4 烷基-(羟基- C_2-C_4 烷基)氨基- C_2-C_4 烷氧基；

或是氨基取代的苯乙烯、 $(C_1-C_4\text{烷基})_{1-2}$ 氨基取代的苯乙烯和N,N-

二-(C₁-C₄烷基)₂氨基-C₂-C₄烷基(甲基)丙烯酰胺。

10、根据权利要求1的组合物，其中在聚合物嵌段A和B之一或链端基Y中存在的被碱性基团取代的烯属不饱和单体选自4-氨基苯乙烯、4-二甲基氨基苯乙烯、丙烯酸2-二甲基氨基乙基酯(DMAEA)、甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙基酯(DMAEMA)、丙烯酸2-二乙基氨基乙基酯(DEAEA)、甲基丙烯酸2-二乙基氨基乙基酯(DEAEMA)、2-二叔丁基氨基乙基酯(t-BAEA)、甲基丙烯酸2-二叔丁基氨基乙基酯(t-BAEMA)和3-二甲基氨丙基丙烯酰胺、3-二甲基氨丙基甲基丙烯酰胺，4-乙烯基吡啶，2-乙烯基吡啶和1-乙烯基咪唑。

11、根据权利要求1的组合物，其中聚合物链端基Y表示可自由基转移的基团、氢、可聚合的链端基或饱和聚合物链端基，后者通过可聚合的链端基进行聚合而获得。

12、根据权利要求1的组合物，其中组分(ii)与聚合物(I)通过酸碱反应、酸加成或季化反应而形成盐。

13、根据权利要求12的组合物，其中在成盐化合物(ii)中存在的磺基、羧基或膦酰基或磺酸C₁-C₄烷基酯基与在聚合物组分(i)的聚合物嵌段A和B中的至少之一或链端基中存在的游离氨基或伯、仲或叔氨基反应而形成盐。

14、根据权利要求12的组合物，其中成盐化合物(ii)是选自单环或多环的磺酸、单环或多环的羧酸或膦酸，被单环或多环基团取代的脂族磺酸、羧酸或膦酸，和单环或多环磺酸的C₁-C₄烷基酯，条件是不包括对甲苯磺酸。

15、根据权利要求12的组合物，其中成盐化合物(ii)是选自多环的磺酸、单环或多环的羧酸或膦酸，被单环或多环基团取代的脂族磺酸、羧酸或膦酸，和单环或多环磺酸的C₁-C₄烷基酯。

16、根据权利要求1的组合物，其另外含有连接剂和常规添加剂，后者选自表面活性剂、光稳定剂、UV吸收剂、消泡剂、抗氧化剂、染料、增塑剂、触变剂、干燥催化剂、防起皮剂和流平剂。

17、一种颜料分散体，它包含：

a') 分散的颜料颗粒；和

b') 其中X、Y、A、B、x、y、p和q如权利要求1所定义的聚合物(I)和如权利要求1所定义的成盐化合物(ii)或(ii')的组合；

和载体液体。

18、制备权利要求17的颜料分散体的方法，包括将通过ATRP由链段A和B进行共聚和任选代替或聚合链端基Y来制备聚合物(I)；和

α) 用成盐化合物改性该聚合物，分离，并将改性嵌段聚合物加入可分散的颜料颗粒和任选的连接料、填料或其它常规添加剂中；或

β) 在可分散的颜料颗粒和任选的连接料、填料或其它常规添加剂存在下用成盐化合物改性该聚合物。

19、根据权利要求18的方法，包括另一个从基本上不含液体载体介质的固体产物形式中分离颜料和改性聚合物和任选的其它常规添加剂的步骤。

20、根据权利要求17的颜料分散体用于制备涂料组合物、印刷品、图象、油墨、清漆、着色塑料、粘合剂、铸塑树脂、填充复合材料、玻璃纤维增强复合材料、层压材料、基于水泥的建筑材料例如石膏和砖粘合剂的用途。

含有改性ATRP共聚物分散剂的颜料组合物

本发明涉及一种含有可分散的无机或有机颜料颗粒和改性ATRP嵌段共聚物或梳形分散剂的组合物，制备该组合物的方法，含有可分散的无机或有机颜料颗粒和改性ATRP嵌段共聚物或梳形共聚物分散剂的颜料分散体，制备该颜料分散体的方法，和该颜料分散体用于制备涂料、图象、清漆等的用途。

含有颜料和聚合物添加剂的分散体用于几乎不受限的许多不同技术应用中，例如作为涂料，用于印刷油墨、着色塑料材料包括纤维、玻璃或陶瓷产品，用于化妆品配方，或用于制备油漆体系，特别是汽车、工业和装饰用油漆。

聚合物在颜料分散体中有许多功能。它们可以在给定的承载液体例如水或有机溶剂中用作增溶剂。合适的聚合物还用作稳定剂以防止沉淀或絮凝。聚合物还可以提高颜料分散体的光泽度或改进其流变性能。根据分散剂例如水、有机溶剂或其混合物的类型和极性，选择不同结构的聚合物。考虑到生态要求，颜料水分散体以及基于具有高固含量的有机溶剂的分散体的使用是特别优选的。在含水体系中，可以使用疏水和亲水聚合物或含有亲水和疏水聚合物嵌段的嵌段共聚物（所谓的A-B嵌段共聚物）。疏水性“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这两者缔合。对于亲水“B”嵌段（含有中和的酸或胺的聚合物），这些共聚物用于制备水基颜料分散体，参见H. J. Spinelli, *Progress in Organic Coatings* 27(1996), 255-260。

许多不同的成熟方法可以用于制备颜料分散体中的聚合物。大多数方法的缺点是在引发剂自由基形成之后它们立即出现不可控制的再结合反应，导致产生引发剂自由基和稳定的自由基之间的可变比率。结果，在一些情况下，不能有效地控制聚合反应。

基团转移聚合（GTP）是一种从甲基丙烯酸酯单体生产具有确定结构的A-B嵌段共聚物的成熟方法。尽管GTP方法具有宽的可应用性和有用性，但该方法仍然存在一些缺点。在该方法中使用的聚合引发剂，例如US 4656226中公开的甲硅烷基乙烯酮缩二乙醇，例如1-三甲基甲

硅烷氧基-1-异丁氧基-2-甲基丙烯，是十分活泼的并难以在多步骤合成中制备。这使得必须十分小心地干燥和使用提纯的反应物，这限制了该方法在大规模工业应用中的操作。

考虑到不同技术应用的几乎不受限范围，仍然需要具有改进的颜料亲和性和流变性能（由在给定剪切速率下研磨料的粘度表示）和改进的表面涂层光泽度的颜料分散体。

W096/30421公开了一种烯属不饱和聚合物例如苯乙烯或（甲基）丙烯酸酯的受控或“活性”聚合方法，其中使用原子转移自由基聚合（ATRP）方法。该方法得到了确定的低聚均聚物和共聚物，包括嵌段共聚物。使用能在不同氧化态的过渡金属（例如Cu（I）和Cu（II））的氧化还原体系存在下产生自由基（例如·Cl）的引发剂，提供“活性”或受控的自由基聚合。

W000/40630公开了含有由ATRP方法制备的嵌段共聚物作为分散剂的颜料分散体。该嵌段共聚物由确定的疏水和亲水聚合物嵌段组成。极性的差异通过使聚合物嵌段A和B共聚来获得，其中存在不同量的具有亲水官能团例如氨基或烷氧基化氨基的单体单元。这改变了嵌段共聚物分散剂的亲水/疏水特征。在一个实施方案中，基于甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯的不带电荷的均聚物或共聚物的单独疏水性“A”嵌段形成了在溶剂基涂料配方中的大体积稳定剂嵌段。亲水性更强的“B”嵌段（例如氨基官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯）的存在是颜料对特定有机或无机颜料的亲合性的基础。也公开了各种添加剂，例如对甲苯磺酸。

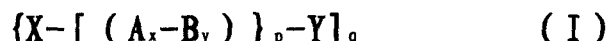
WO 01/51534公开了经由ATRP制备的大单体制备的梳形聚合物分散剂。公开了特定的添加剂，例如对甲苯磺酸。

已经惊人地发现，在共聚物的一种嵌段中存在含有氨基的单体单元的情况下，添加特定的成盐化合物获得了具有改进的在上述技术应用所需性能的颜料分散体，所述成盐化合物例如是特定的单环磺酸或多环磺酸或单环或多环的羧酸和膦酸，或含有单环或多环基团的烷基卤，或单环或多环的磺酸的酯。

本发明涉及一种组合物，它包含：

- a) 0.1-99.9重量%的可分散的无机或有机颜料颗粒；和
- b) 0.1-99.9重量%的基本由以下组分的组合组成的分散剂：

(i) 式(I)的共聚物:



其中,

X表示能引发烯属不饱和单体在能活化ATRP受控自由基聚合反应的催化剂存在下进行原子转移自由基聚合(ATRP)的聚合引发剂的片断;

Y表示聚合物链端基;

A和B表示由烯属不饱和单体的非离子性重复单元组成的聚合物嵌段; 和其中,

聚合物嵌段A或B中的至少一个或链端基Y另外含有被碱性残基取代的烯属不饱和单体的重复单元;

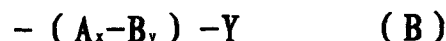
x和y之一表示0、1或大于1的数, 另一个表示大于1的数; 和其中x和y定义了聚合物嵌段A和B中的单体重复单元的数目;

p和q之一表示1, 另一个表示1或大于1的数; 和其中

p定义了与聚合物链端基Y连接的分式(A)的基团的数目:



q定义了每个引发剂片断X中分式(B)的基团的数目:



(ii) 成盐化合物, 选自有机酸、烷基卤基团和磺酸酯, 或者,

(i') 式(I)的共聚物, 其中

X、Y、A、B、x、y、p和q的定义如上所述; 和其中

聚合物嵌段A或B中的至少一个或链端基Y另外含有被酸性残基取代的烯属不饱和单体的重复单元; 和

(ii') 被碱性残基取代的成盐化合物;

前提是, 在成盐化合物(ii)中不包括对甲苯磺酸。

本发明还涉及一种颜料分散体, 它包含:

a') 分散的颜料颗粒; 和

b') 其中X、Y、A、B、x、y、p和q如上所定义的共聚物(I)和如上所定义的成盐化合物(ii)或(ii')的组合;

和一种载体液体, 包括水、有机溶剂及其混合物。

该颜料分散体用于许多技术领域, 例如用于制备油墨或在印刷过程中的印刷油墨, 印刷过程例如是柔版印刷、丝网印刷、包装、安全

油墨、凹版印刷或胶版印刷，用于预压步骤和织物印刷，用于办公、家用或图表应用，用于纸制品、铅笔、毡端、纤维端、卡片、木材、（木材）着色品、金属、油墨垫，或用于冲击印刷的油墨（具有冲击压力油墨带），或用于制备着色剂，用于涂料例如油漆，用于织物装饰和工业标记，用于辊涂或粉末涂料或用于汽车装饰漆，用于高固含量、低溶剂量的含水或金属涂料，或用于含水配方，含水油漆，用于制备彩色（pigmented）塑料、纤维、石膏或模具载体，或用于彩色的可辐射固化的涂料，或用于彩色的凝胶涂料、层压材料、复合材料、粘合剂和铸塑树脂，或用于非冲击印刷材料，用于数字印刷、热蜡转印、喷墨印刷或热转印，或用于制备滤色片，特别是用于400-700nm范围的可见光，它可用于生产液晶显示器（LCD）或带电结合装置（CCD），用于制备化妆品、调色剂或用于制备调色剂的聚合物油墨颗粒，例如干或液体复印调色剂或电子照相调色剂。调色剂可以以母炼胶形式制备，进而用于制备彩色塑料的母炼胶中。

在本说明书中使用的术语和定义优选具有以下含义：

组分a)

合适的可分散的有机颜料是颜料或珠光片，选自偶氮、双偶氮、蒽酚、苯并咪唑酮、偶氮缩合、金属配合物、异吲哚满酮和异二氢吲哚颜料，chinophthalon颜料、二噁嗪颜料和多环颜料，选自靛蓝、硫代靛蓝、喹吖啶酮、酞菁、花、perionones、蒹醌，例如氨基蒹醌或羟基蒹醌，蒹啉啉，阴丹酮，黄烷士酮、皮蒹酮、二苯并茚、异紫蒹酮、二酮基吡咯并吡咯，和卟啉，例如卟啉紫，等。有机颜料的其它例子可以参见W.Herbst, K.Hunger “Industrielle Organische Pigmente”第2版，1995，VCH Verlagsgesellschaft，ISBN：3-527-28744-2。

合适的可分散的无机颜料选自金属薄片，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（V），氧化锆（IV），氧化锌，硫化锌，磷酸锌，混合的磷酸金属氧化物，硫化钼，硫化镉，炭黑或石墨，钒酸盐例如钒酸铋，铬酸盐例如铬酸铅（V），以及钼酸盐例如钼酸铅（IV），及其混合物、晶体形式或改性形式，例如金红石、锐钛矿、云母、滑石或高岭土。

除了颜料组分a)和分散剂组分b)之外，该组合物可以含有常规

的用于制备涂料组合物的连接料(binder),例如油漆、填料和其它常规添加剂,特别是选自表面活性剂、光稳定剂、UV吸收剂、消泡剂、染料、增塑剂、触变剂、干燥催化剂、防起皮剂和流平剂中的常规添加剂。该组合物还可以包含常规添加剂例如抗氧化剂,流动控制剂,流变控制剂例如热解法二氧化硅、微凝胶,筛分剂,骤冷剂或吸收剂。这些添加剂可以单独或作为混合物添加,可以存在或不存在所谓的位阻胺(HALS)。

在该组合物中,上述颜料组分a)的含量是0.1-99.9重量%,优选0.1-50.0重量%,特别优选1.0-30.0重量%。

组分b)

术语“分散剂”定义在所谓的固/液分散体的范围内,这与其它类型的分散体例如液/液(例如乳液)或固/气(例如烟)分散体不同。在这里使用的固/液分散体包括含有不溶性固体颗粒或在液体中溶解度低的固体颗粒的两相体系。分散剂使得固体颗粒(在目前是颜料颗粒)能均匀分布在液相例如水或溶剂或它们的混合物或聚合物熔体中。均匀分布表示在液相内的固体颗粒的浓度(由液相的体积分数表示)是相等或大约相等的(固体颗粒的平均分布)。

术语“共聚物”包括嵌段或梳形共聚物,可通过其中至少一个聚合步骤由ATRP组成的方法获得。

术语“嵌段共聚物”包括无规嵌段、多嵌段、星形嵌段或梯形共聚物。聚合物嵌段A和B包括可聚合的烯属不饱和单体的至少两个重复单元。

术语“梳形共聚物”包括梳形和接枝共聚物,由通过其中至少一个聚合步骤由ATRP组成的方法获得的大单体而制备。术语“大单体”包括均聚物、无规共聚物、AB-型嵌段共聚物、梯形或递变共聚物。梳形共聚物通过大单体与其它单体通过任何公知的聚合方法(例如常规聚合或受控的或“活性”自由基聚合,例如ATRP)进行聚合来获得。

术语“可聚合的烯属不饱和单体”适用于以基团 $-C=C-$ 存在为特征的单体化合物,它们在公知方法例如常规聚合或受控的或“活性”自由基聚合中是可聚合的。受控的或“活性”聚合定义为一种其中聚合反应是由引发剂片断引发的聚合反应,其中通过在抑制不希望的副反

应例如向溶剂的自由基转移、双分子终止或所谓的歧化反应的条件下进行自由基加聚反应来加成单体。这些副反应的抑制进行到能使得通过随后加入不同的单体或端基的官能化形成大单体而形成嵌段共聚物的程度。活性聚合方法描述在美国专利说明书4581429中。

在上述定义的组合物中存在至少三种不同类型的共聚物(I)，其中

1) 一个基团 $Ax-By$ 与一个聚合物链端基 Y 连接。在这种情况下，每个引发剂片断 X 具有一个可自由基转移的基团，例如氯或溴。 p 和 q 各自是1。其中 p 和 q 各自是1且其中可转移的基团已经被可聚合的链端基代替的嵌段共聚物称为大单体；

2) 多于一个基团 $Ax-By$ 与一个聚合物链端基 Y 连接。在这种情况下， p 是大于1的数，而 q 是1。这种共聚物称为梳形聚合物或接枝共聚物。它们通过将可聚合的链端基 Y 在大单体中按照任何公知的聚合方法进一步聚合或共聚来获得；

3) 多于一个基团 $Ax-By$ 与一个引发剂片断 X 连接。指数 p 是1，指数 q 是大于1的数。在这种情况下，最多6个、优选最多4个可转移的基团与引发剂片断 X 连接。这种类型的共聚物包括所谓的星形或支化共聚物。在 p 表示1和 q 表示2的情况下，构成 $Y(Ax-By)X(Ax-By)Y$ 型的三嵌段共聚物。在链端基 Y 是不饱和基团的情况下，构成遥爪(telechelic)或多官能星形大单体，其中各个聚合物“支链”在一个引发剂片断 X 上连接在一起。支化的梳形聚合物(I)可以从这些大单体获得。

在共聚物(I)中，基团 X 表示下式(II)聚合引发剂的聚合引发剂片断



其中

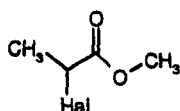
X 表示能引发烯属不饱和单体在能活化ATRP受控自由基聚合反应的催化剂存在下进行原子转移自由基聚合反应(ATRP)的聚合引发剂的片断；

Y' 表示可自由基转移的原子或基团；和

q 表示1或大于1的数。

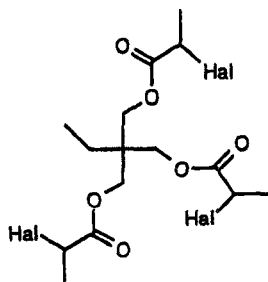
合适的聚合引发剂能引发链段A和B的原子转移自由基聚合。聚合

反应随后按照ATRP或相关方法已知的反应机理进行。合适的含有可自由基转移的原子或基团 $\cdot Y'$ 的聚合引发剂描述在W096/30421和W098/01480中。优选的可自由基转移的原子或基团 $\cdot Y'$ 是 $\cdot Cl$ 或 $\cdot Br$ ，它们由引发剂分子裂解为自由基，可以随后在聚合之后作为离去基团被可聚合的链端基代替。如果在引发剂分子(II)中存在一个基团Y例如氯或溴，则指数q是1。其中q是1的代表性引发剂分子(II)是下式化合物

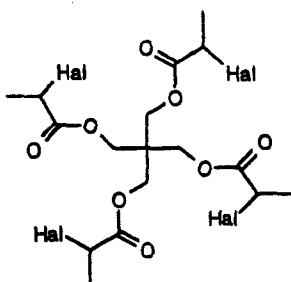


其中Hal表示氯或溴。

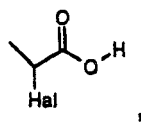
其中q是3的代表性引发剂分子是下式的“星形”或“鸟形”化合物：



其中q是最多为4的数的代表性引发剂分子是下式的“星形”化合物：



在上式中，Hal表示氯或溴。这些引发剂分子通过下式的 α -卤代羧酸的反应性官能衍生物（例如该化合物的酰氯或酰溴）



与式 $HO-R_2$ 的醇反应来制备，其中 R_2 与羟基一起代表支化三元醇例如1,1,1-(三-羟基甲基)丙烷，或代表支化四元醇例如季戊四醇。

其中 q 是1且在以每个引发剂片断 X 存在一个可转移的基团 Y' 的引发剂(II)的使用以及随后用可聚合的链端基 Y 代替 Y' 产生了线性大单体(I), 其中 q 大于1的聚合引发剂产生支化大单体(I)。其中各个聚合物“支链”在引发剂片断 X 上连接在一起。支化梳形聚合物(I)可以从这些大单体获得, 特别是从上式的“星形”引发剂获得支化梳形聚合物。

优选的能产生线性聚合物、嵌段共聚物或大单体的聚合引发剂(II)选自 C_1-C_8 烷基卤、 C_6-C_{15} 芳烷基卤、 C_2-C_8 卤代烷基酯、芳烃磺酰氯、 α -卤代链烷腈、 α -卤代丙烯酸酯和卤代内酯。

具体的引发剂(II)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-苯乙基氯或1-苯乙基溴, 2-氯-或2-溴丙酸甲酯或乙酯, 2-氯-或2-溴异丁酸甲酯或乙酯, 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-苯并乙腈, α -溴- γ -丁内酯(=2-溴-二氢-2(3H)-呋喃酮)和从上式的1,1,1-(三-羟基甲基)丙烷和季戊四醇衍生的引发剂。

在共聚物(I)中, 聚合物嵌段A和B之一是由适合于受控或活性聚合的烯属不饱和单体的非离子重复单元组成。代表性单体选自苯乙烯, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸的 C_1-C_{24} 烷基酯, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸的 C_6-C_{11} 芳基- C_1-C_4 烷基酯, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸的 C_6-C_{11} 芳氧基- C_1-C_4 烷基酯, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸的羟基- C_2-C_6 烷基酯, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸的多元羟基- C_3-C_6 烷基酯, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸的 $(C_1-C_4$ 烷基) $_3$ 甲硅烷氧基- C_2-C_4 烷基酯, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸的 $(C_1-C_4$ 烷基) $_3$ 甲硅烷基- C_1-C_4 烷基酯, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸的杂环基- C_2-C_4 烷基酯; 具有聚 C_2-C_4 亚烷基二醇酯基的丙烯酸酯和 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯, 其中酯基可以被 C_1-C_{24} 烷氧基取代; 丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺, 丙烯酸和 C_1-C_4 烷基丙烯酸的 $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 酰胺, 丙烯腈, 马来酸或富马酸的酯, 马来酰亚胺和N-取代的马来酰亚胺。

在本发明的优选实施方案中, 聚合物嵌段A和B之一是基本由选自以下的烯属不饱和单体的重复单元组成: 苯乙烯, 丙烯酸和甲基丙烯酸的 C_1-C_{24} 烷基酯, 丙烯酸和甲基丙烯酸的羟基- C_2-C_6 烷基酯, 丙烯酸和甲基丙烯酸的二羟基- C_3-C_4 烷基酯, 和具有聚 C_2-C_4 亚烷基二醇酯基的

丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，其中酯基可以被 C_1 - C_{24} 烷氧基取代。

合适的苯乙烯可以在苯基上被1-3个选自羟基、 C_1 - C_4 烷氧基（例如甲氧基或乙氧基）、卤素（例如氯）和 C_1 - C_4 烷基（例如甲基）的额外取代基取代。

合适的丙烯酸或甲基丙烯酸的 C_1 - C_{24} 烷基酯是被甲基、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酯化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

代表性的丙烯酸和 C_1 - C_4 烷基丙烯酸的 C_6 - C_{11} 芳基- C_1 - C_4 烷基酯是被苄基、2-苄基乙基、1-或2-萘基甲基或2-(1-或2-萘基)-乙基酯化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。苯基或萘基可以另外被1-3个选自羟基、 C_1 - C_4 烷氧基（例如甲氧基或乙氧基）、卤素（例如氯）和 C_1 - C_4 烷基（例如甲基或甲基）的额外取代基取代。

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

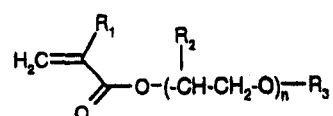
代表性的丙烯酸和 C_1 - C_4 烷基丙烯酸的羟基- C_2 - C_4 烷基酯是丙烯酸2-羟乙酯或甲基丙烯酸2-羟乙酯（HEA、HEMA），或丙烯酸2-羟丙酯或甲基丙烯酸2-羟丙酯（HPA、HPMA）。

代表性的丙烯酸和 C_1 - C_4 烷基丙烯酸的多元羟基- C_3 - C_6 烷基酯是被乙二醇或甘油酯化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

代表性的丙烯酸和 C_1 - C_4 烷基丙烯酸的甲硅烷氧基- C_2 - C_4 烷基酯是丙烯酸2-三甲基甲硅烷氧基乙酯或甲基丙烯酸2-三甲基甲硅烷氧基乙酯（TMS-HEA、TMS-HEMA）。

代表性的丙烯酸和 C_1 - C_4 烷基丙烯酸的 $(C_1$ - C_4 烷基)₃甲硅烷基- C_2 - C_4 烷基酯是丙烯酸2-三甲基甲硅烷基乙酯或甲基丙烯酸2-三甲基甲硅烷基乙酯，或丙烯酸3-三甲基甲硅烷基正丙酯或甲基丙烯酸3-三甲基甲硅烷基正丙酯。

代表性的具有聚 C_2 - C_4 亚烷基二醇酯基且酯基可以被 C_1 - C_{24} 烷氧基取代的丙烯酸酯和 C_1 - C_4 烷基丙烯酸酯由下式说明：



其中

n 表示1-100的数;

R_1 和 R_2 独立地表示氢或甲基; 和

R_3 表示 C_1 - C_{24} 烷基, 例如甲基、乙基、正丙基或异丙基, 正丁基、异丁基或叔丁基, 正戊基或新戊基, 正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基, 或表示芳基- C_1 - C_{24} 烷基, 例如苄基或苯基-正壬基, 以及 C_1 - C_{24} 烷基芳基或 C_1 - C_{24} 烷基芳基- C_1 - C_{24} 烷基。

代表性的丙烯酸和 C_1 - C_4 烷基丙烯酸的杂环基- C_2 - C_4 烷基酯是丙烯酸-或甲基丙烯酸-2-(N-吗啉基、2-吡啶基、1-咪唑基、2-氧代-1-吡咯烷基、4-甲基哌啶-1-基或2-氧代咪唑啉-1-基)-乙基酯。

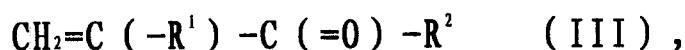
代表性的具有聚 C_2 - C_4 亚烷基二醇酯基且其中酯基可以被 C_1 - C_{24} 烷氧基取代的 C_1 - C_4 烷基丙烯酸酯是乙氧基化癸醇或乙氧基化月桂醇或硬脂醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯, 其中乙氧基化度由上式中的 n 表示, 通常在5-30的范围内。

代表性的丙烯酸和 C_1 - C_4 烷基丙烯酸的(C_1 - C_4 烷基) $_{1-2}$ 酰胺是丙烯酸-或甲基丙烯酸的N-甲基、N,N-二甲基、N-乙基或N,N-二乙基酰胺。

代表性的马来酸或富马酸的酯是 C_1 - C_{24} 烷基酯, 例如甲酯、乙酯、正丁酯、异丁酯、叔丁酯、新戊酯、2-乙基己基酯、异冰片酯、异癸基酯、正十二烷基酯、正十四烷基酯、正十六烷基酯或正十八烷基酯; C_6 - C_{11} 芳基酯, 例如苯基酯或萘基酯; C_6 - C_{11} 芳基 C_1 - C_4 烷基酯, 例如苄基或2-苄乙基酯。苯基或萘基可以被1-3个选自羟基、 C_1 - C_4 烷氧基(例如甲氧基或乙氧基)、卤素(例如氯)和 C_1 - C_4 烷基(例如甲基)的额外取代基取代。

代表性的N-取代的马来酰亚胺是N- C_1 - C_4 烷基例如N-甲基或N-乙基或者N-芳基例如N-苯基取代的马来酰亚胺。

根据实施方案(i), 在共聚物(I)中的聚合物嵌段A或B之一或链端基Y另外含有被碱性基团取代的烯属不饱和单体的重复单元。在聚合物嵌段A和B之一或链端基Y中存在的合适的被碱性基团取代的烯属不饱和单体由下式表示:



其中,

R^1 表示氢或 C_1 - C_4 烷基; 和

R^2 表示碱性取代基,选自氨基- C_2-C_{18} 烷氧基、 C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_{18} 烷氧基、二- C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_{18} 烷氧基、羟基- C_2-C_4 烷基氨基- C_2-C_{18} 烷氧基和 C_1-C_4 烷基-(羟基- C_2-C_4 烷基)氨基- C_2-C_{18} 烷氧基;或

其中在聚合物嵌段A和B之一或链端基Y中存在的被碱性基团取代的烯属不饱和单体是氨基单体,选自氨基取代的苯乙烯、 $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 氨基取代的苯乙烯、N-单- $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 氨基- C_2-C_4 烷基(甲基)丙烯酰胺、和N,N-二- $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 氨基- C_2-C_4 烷基(甲基)丙烯酰胺、乙烯基吡啶或 C_1-C_4 烷基取代的乙烯基吡啶,乙烯基咪唑和 C_1-C_4 烷基取代的乙烯基咪唑。

根据另一个实施方案(i'),在共聚物(I)中的聚合物嵌段A或B之一或链端基Y另外含有被酸性基团取代的烯属不饱和单体的重复单元。在聚合物嵌段A和B或链端基Y之一中存在的合适的被酸性基团取代的烯属不饱和单体由式(III)化合物表示,其中 R^1 表示氢或 C_1-C_4 烷基;和 R^2 表示被羧基、磺基或膦酰基取代的 C_1-C_4 烷基。

代表性苯乙烯是在苯基上被一个或两个氨基或一个或两个 $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 氨基取代,特别是在4位上被一个氨基取代。额外的取代基选自羟基, C_1-C_4 烷氧基例如甲氧基或乙氧基,卤素例如氯,或 C_1-C_4 烷基例如甲基或乙基。

代表性的N-单- $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 氨基- C_2-C_4 烷基(甲基)丙烯酰胺和N,N-二- $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 氨基- C_2-C_4 烷基(甲基)丙烯酰胺是2-N-叔丁基氨基-或2-N,N-二甲基氨基乙基丙烯酰胺,或2-N-叔丁基氨基-或2-N,N-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺。

在本发明的特别优选实施方案中,在聚合物嵌段A和B之一中存在的被碱性基团取代的烯属不饱和单体的重复单元由式(III)化合物表示,其中

R^1 表示氢或甲基;和

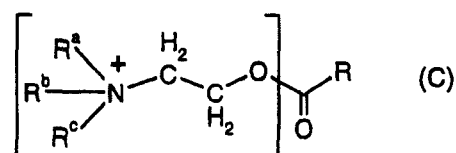
R^2 表示氨基取代的 C_2-C_{18} 烷氧基,选自氨基- C_2-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_4 烷氧基、二- C_1-C_4 烷基氨基- C_2-C_4 烷氧基、羟基- C_2-C_4 烷基氨基- C_2-C_{18} 烷氧基和 C_1-C_4 烷基-(羟基- C_2-C_4 烷基)氨基- C_2-C_4 烷氧基;

或是氨基取代的苯乙烯、 $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 氨基取代的苯乙烯和N,N-二- $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 氨基- C_2-C_4 烷基(甲基)丙烯酰胺。

上述在聚合物嵌段A或B之一中存在的被碱性基团取代的烯属不饱

和单体的重复单元与成盐化合物 (ii) 通过酸碱反应、酸式加成或季化反应而形成盐。

在本发明的特别优选实施方案中, 在聚合物嵌段A和B之一中存在的被碱性基团取代的不饱和单体由下式的2-铵乙基酯基表示:



其中

R^a 、 R^b 和 R^c 各自独立地是氢或选自 C_1 - C_4 烷基、芳基- C_1 - C_4 烷基和(C_1 - C_4 烷基)₁₋₃芳基的取代基。

在本发明的特别优选实施方案中, 被碱性基团取代的烯属不饱和单体的重复单元由氨基单体表示, 选自4-氨基苯乙烯, 4-二甲基氨基苯乙烯, (甲基)丙烯酸氨基烷基酯, 选自丙烯酸2-二甲基氨基乙基酯(DMAEA)、甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙基酯(DMAEMA)、丙烯酸2-二乙基氨基乙基酯(DEAEA)、甲基丙烯酸2-二乙基氨基乙基酯(DEAEMA)、丙烯酸2-叔丁基氨基乙基酯(t-BAEA)、甲基丙烯酸2-叔丁基氨基乙基酯(t-BAEMA)和3-二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺, 4-乙烯基吡啶, 2-乙烯基吡啶和1-乙烯基咪唑。

指数x和y各自独立地是在聚合物嵌段A和B中存在的单体单元的数目。x和y中的一个表示0、1或大于1的数, 另一个表示大于1的数。指数x和y中的至少一个表示大于1的数。在指数x和y之一是0的情况下, 共聚物(I)是可以转化成梳形聚合物的大单体。x和y之和优选在2-1000的范围内。聚合物嵌段A和B的优选分子量范围是约1000-100000, 优选约1000-50000。特别优选的分子量范围是约1000-15000。

聚合方法可以在水或有机溶剂或其混合物的存在下进行。可以向反应混合物中加入额外的助溶剂或表面活性剂例如二醇或脂肪酸的铵盐。溶剂的量应该保持尽可能低。反应混合物可以含有上述单体或低聚物, 其含量是1.0-99.9重量%, 优选5.0-99.9重量%, 特别优选50.0-99.9重量%, 基于在聚合中存在的单体计。

如果使用有机溶剂, 则合适的溶剂或溶剂混合物通常是纯链烷烃(己烷、庚烷、辛烷、异辛烷)、烃类(苯、甲苯、二甲苯)、链烷

醇（甲醇、乙醇、乙二醇、乙二醇单甲醚）、酯类（乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯或乙酸正己酯）和醚类（乙醚或二丁醚，乙二醇二甲醚，四氢呋喃）或其混合物。

如果水用作溶剂，则向反应混合物中补充水混溶性或亲水性助溶剂。那么，反应混合物将在整个单体转化过程中保持在均匀的单相中。可以使用任何水溶性或水混溶性助溶剂，只要含水溶剂介质能有效提供溶剂体系以防止反应物或聚合产物出现沉淀或相分离直到反应完成即可。用于本方法中的助溶剂例如可以选自脂族醇、二醇、醚、二醇醚、吡咯烷、N-烷基吡咯烷酮、N-烷基吡咯啉酮、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、羧基醚衍生物例如丁基卡必醇或溶纤剂，氨基醇，酮等，以及它们的衍生物和混合物。具体例子包括甲醇、乙醇、丙醇、二噁烷、乙二醇、丙二醇、二甘醇、甘油、二丙二醇、四氢呋喃、和其它水溶性或水混溶性物质，以及它们的混合物。当水和水溶性或水混溶性有机溶剂的混合物用于本方法时，水与助溶剂的重量比是约99:1至约10:90。

当使用单体混合物或单体/低聚物混合物时，mol%的计算是以混合物的平均分子量为基础。

聚合温度可以是约50-约180℃，优选约80-约150℃。在高于约180℃的温度下，单体向聚合物的受控转化率会降低，形成不希望的副产物例如热引发的聚合物，或者可能出现组分的分解。

能活化ATRP的适宜催化剂是过渡金属配合物催化剂盐，作为可氧化的配合物离子以在氧化还原体系中的较低氧化态存在。优选的这种氧化还原体系例如选自族V(B)、VI(B)、VII(B)、VIII、IB和IIB元素，例如 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^+/\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^0/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 或 $\text{Zn}^+/\text{Zn}^{2+}$ 。

离子电荷通过在过渡金属配位化学中公知的阴离子配体来平衡，例如氢负离子(H^-)或衍生自无机酸或有机酸的阴离子，例如卤离子，例如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- ，与过渡金属的卤素配合物，例如 Cu^+Br_2^- ， BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 或 AsF_6^- 型的卤素配位离子，含氧酸、醇盐或乙酰化物的阴离子，或环戊二烯的阴离子。

含氧酸的阴离子是例如硫酸根、磷酸根、过氧酸根、过硼酸根、

高碘酸根、锑酸根、砷酸根、硝酸根、碳酸根, C_1-C_8 羧酸的阴离子, 例如甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、苯甲酸根、苯基乙酸根, 单-、二-或三氯-或-氟代乙酸根; 磺酸根, 例如甲基-、乙基-、正丙基-或正丁基-磺酸根, 三氟甲基磺酸根, 未取代或 C_1-C_4 烷基-、 C_1-C_4 烷氧基-或卤代、特别是氟-、氯-或溴-取代的苯基磺酸根或苄基磺酸根, 例如甲苯磺酸根、甲磺酸根、对溴苯磺酸根, 对-甲氧基-或对-乙氧基苯基磺酸根, 五氟苯基磺酸根或2,4,6-三异丙基磺酸根; 膦酸根, 例如甲基膦酸根、乙基膦酸根、丙基膦酸根、丁基膦酸根、苯基膦酸根、对甲基苯基膦酸根、或苄基膦酸根; 衍生自 C_1-C_8 羧酸的羧酸根, 例如甲酸根、乙酸根、丙酸根、丁酸根、苯甲酸根、苯基乙酸根, 单-、二-或三氯-或-氟乙酸根; 以及 C_1-C_{12} 醇盐, 例如直链或支化的 C_1-C_{12} 醇盐, 例如甲醇盐或乙醇盐。

阴离子配体和中性配体也可以存在, 达到配位阳离子的优选配位数, 特别是4、5或6个。另外的负电荷是通过阳离子来抗衡, 特别是单价阳离子例如 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 或 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_4 N^+$ 。

合适的中性配体是过渡金属配位化学中公知的无机或有机中性配体。它们经由 σ -、 π -、 μ -或 η -型键或任何其组合而与金属离子配位, 达到配位阳离子的优选配位数。合适的无机配体选自水 (H_2O)、氨基、氮、一氧化碳和亚硝酰基 (nitrosyl)。合适的有机配体选自膦, 例如 $(C_6H_5)_3P$ 、 $(i-C_3H_7)_3P$ 、 $(C_5H_9)_3P$ 或 $(C_6H_{11})_3P$, 二-、三-、四-和羟基胺, 例如乙二胺、乙二胺四乙酸 (EDTA)、N,N-二甲基-N',N'-双(2-二甲基氨基乙基)-乙二胺 (Me₆TREN)、茶儿酚、N,N'-二甲基-1,2-苯二胺、2-(甲基氨基)苯酚、3-(甲基氨基)-2-丁醇或N,N'-双(1,1'-二甲基乙基)-1,2-乙二胺、N,N,N',N''-五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA), C_1-C_8 -二醇或甘油, 例如乙二醇或丙二醇或其衍生物, 例如二-、三-或四-甘醇单甲醚, 单齿或二齿的杂环 e^- 给体配体。杂环 e^- 给体配体例如衍生自未取代或取代的杂芳烃, 选自咪唑、噻吩、吡咯、吡啶、联吡啶、甲基吡啶基亚胺、 γ -吡喃、 γ -噻喃、菲咯啉、嘧啶、联嘧啶、吡嗪、吡啶、苯并咪唑、硫萘 (thionaphthene)、卟啉、二苯并咪唑、二苯并噻吩、吡唑、咪唑、苯并咪唑、噁唑、噻唑、联噻唑、异噁唑、异噻唑、喹啉、联喹啉、异喹啉、联异喹啉、吡啶、色烯、吩嗪、苯并噁嗪、吩噻嗪、三嗪、噻蒎、卟啉、联咪唑和联噻唑。

可氧化的过渡金属配位催化剂可以在另外的初级反应步骤中从其配体形成，或优选从其过渡金属盐例如Cu(I)Cl就地形成，然后通过加入与在配位催化剂中存在的配体对应的化合物例如通过加入乙二胺、EDTA、Me₆TREN或PMDETA，将其转化成配位化合物。

在可氧化的过渡金属配位催化剂盐中的过渡金属被从其在上述氧化还原体系中的低氧化态转化成其较高的氧化态。在本发明的优选实施方案中，Cu(I)配位催化剂盐被转化成相应的Cu(II)氧化态。

因为目前通过ATRP进行的聚合是“活性”聚合，所以它可以按照需要开始和终止。通过该方法获得的共聚物(I)具有低的多分散指数。优选，多分散指数是1.01-2.20，更优选1.01-1.90，最优选1.01-1.50。

这种允许大范围聚合反应的方法的各种优点由K. Matyjaszewski描述在ACS Symp. Ser. Vol. 685(1998)2-30页中。

在嵌段共聚物(I)中，Y表示聚合物链端基。合适的链端基是可自由基转移的基团、氢、可聚合的链端基或饱和聚合物链端基，后者通过可聚合的链端基进行聚合或共聚而获得。

可自由基转移的基团是用上述合适的式II引发剂通过ATRP获得的基团，例如氯或溴。

另一个实施方案涉及包含共聚物(I)的组合物，例如大单体，其中Y是可聚合的链端基。这种基团含有至少一种可聚合的烯属不饱和单体单元，其具有与在线性链端基Y中存在的聚合后的饱和单体单元相同的优选含义。

优选的可聚合的链端基是与选自以下的单体对应的烯属不饱和基团：苯乙烯、丙烯酸、C₁-C₄烷基丙烯酸、酰胺、酸酐，以及丙烯酸或C₁-C₄烷基丙烯酸的盐，丙烯酸C₁-C₂₄烷基酯和C₁-C₄烷基丙烯酸C₁-C₂₄烷基酯，丙烯腈，甲基丙烯腈，乙烯基取代的杂环化合物，苯乙烯磺酸及其盐，乙烯基苯甲酸及其盐，乙烯基甲酰胺和氨基(amido)磺酸衍生物。

大单体通过公知的方法制备，例如描述在W001/51534中的方法，例如使通过ATRP获得的共聚物(I)（其中Y是可自由基转移的原子或基团，例如卤素）与上述烯属不饱和单体反应。

用可聚合的链端基X消除转移基团Y例如卤素的反应有利地以这样

的方式进行,即聚合物溶解在溶剂中,在非亲核性碱例如二氮杂双环十一碳烯(DBU)或其它碱的存在下在高温下加入与X对应的单体化合物。该反应是常规的酯化反应,在常规酯化反应条件下在室温至反应混合物的沸点的温度、优选从室温至100℃的温度下进行。

其中Y是饱和聚合物链端基Y的共聚物(I),例如梳形聚合物,是通过将上述大单体进一步与烯属不饱和单体通过任何公知的聚合方法(例如自由基聚合)用腈类引发剂例如AIBN或过氧化物引发剂例如过氧化苯甲酰或过氧化二叔丁基进行聚合来获得的。或者,大单体与共聚单体的共聚反应也可以通过ATRP或任何其它受控自由基聚合方法进行,例如硝酰基介导的受控自由基聚合方法。

优选的实施方案涉及一种组合物,它包含式(I)的共聚物,其中X表示来自聚合引发剂的聚合物链端基,选自C₁-C₈烷基卤、C₆-C₁₅芳烷基卤、C₂-C₈卤代烷基酯、芳烃磺酰卤、α-卤代链烷腈和卤代内酯;Y表示可自由基转移的基团、氢或可聚合的链端基;和p和q各自表示1。

另一个优选的实施方案涉及一种组合物,它包含式(I)的共聚物,其中

X表示来自聚合引发剂的聚合物链端基,选自C₁-C₈烷基卤、C₆-C₁₅芳烷基卤、C₂-C₈卤代烷基酯、芳烃磺酰卤、α-卤代链烷腈和卤代内酯;Y表示饱和的聚合物链端基;p表示大于1的数;和q表示1。

在本发明的组合物中,成盐化合物(ii)或(ii')与共聚物(I)通过酸碱反应、酸式加成或季化反应形成盐。

特别是,在成盐化合物(ii)中存在的酸性基团例如磺基、羧基或膦酰基、磺酸C₁-C₄烷基酯基或C₁-C₈烷基卤基与在共聚物组分(I)的聚合物嵌段A和B或链端基Y之一中存在的碱性基团例如游离氨基或伯、仲或叔氨基反应而形成盐。在本发明的另一个实施方案中,酸性基团例如磺基、羧基或膦酰基存在于共聚物组分(I)的聚合物嵌段A和B或链端基Y之一中。那么,成盐化合物(ii')含有游离氨基或伯、仲或叔氨基。

合适的成盐化合物(ii)是选自以下的有机酸:单环或多环的磺

酸、单环或多环的羧酸或膦酸，被单环或多环基团取代的脂族磺酸、羧酸或膦酸，被单环或多环基团取代的 C_1-C_8 烷基卤，和单环或多环磺酸的 C_1-C_4 烷基酯，条件是成盐化合物(ii)不包括对甲苯磺酸。

在本发明的优选实施方案中，成盐化合物(ii)是选自以下的有机酸：多环的磺酸、单环或多环的羧酸或膦酸，被单环或多环基团取代的脂族磺酸、羧酸或膦酸，被单环或多环基团取代的 C_1-C_8 烷基卤，和单环或多环磺酸的 C_1-C_4 烷基酯。

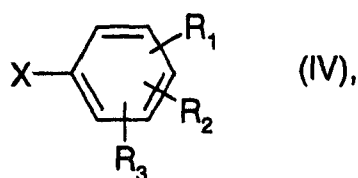
术语单环表示存在碳环-或杂环脂族基团例如 C_3-C_8 环烷基，或芳族碳环-或杂环基团例如苯基。

术语多环表示在给定的分子结构中存在多于一个环状基团，特别是2或3个环状基团。环状基团可以是饱和的或不饱和的，碳环的或杂环的。多环磺酸具有至少两个环状基团，例如两个芳族基团，例如两个稠合芳族基团，或稠合的双环脂族或双环脂族芳族基团。

单环或多环的磺酸、羧酸或膦酸在其给定的分子结构内包括至少一个环状基团，例如1或2个芳族基团，例如两个稠合芳族基团，或1或2个脂环族基团，例如双环脂族或脂环族芳族基团。

在优选实施方案中，在磺酸、羧酸和膦酸或者脂族磺酸、羧酸或膦酸的单环或多环取代基中存在的单环或多环基团选自饱和的或不饱和的单-或双环脂族的、杂单环脂族或杂双环脂族的、碳单环或碳双环芳族的、部分饱和的碳双环芳族的、杂单环或杂双环芳族的和部分饱和的杂双环芳族的基团。

优选的取代的单环或多环磺酸、羧酸和膦酸由以下通式表示：



其中

X表示磺基、羧基或 $P(=O)(OH)_2$ ；和

R_1 、 R_2 或 R_3 各自独立地表示氢或选自官能团或衍生的官能团的基团，它们选自氨基、 C_1-C_4 烷基氨基、二- C_1-C_4 烷基氨基、羟基、氧基、硫基、 $-NO_2$ 、羧基、氨基甲酰基、磺基、氨磺酰基、氨溶基(ammonio)、

脒基、氰基、甲酰基氨基、甲酰胺基和卤素；或

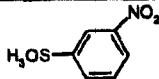
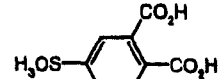
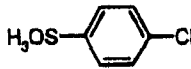
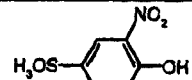
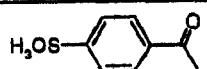
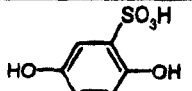
R_1 、 R_2 或 R_3 各自独立地表示饱和或不饱和的脂族、环脂族或杂环脂族基团，碳环或杂环的芳基，稠合的碳环、杂环或碳环-杂环基团，它们可以另外与这些基团之一结合，或可以另外被上述官能团或衍生的官能团之一取代。

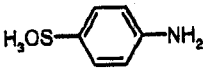
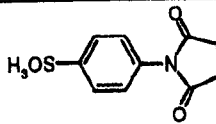
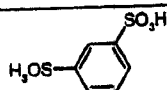
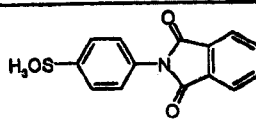
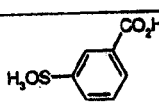
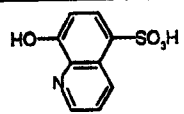
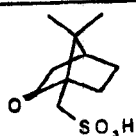
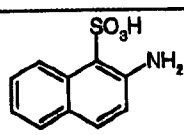
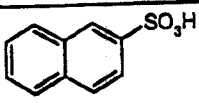
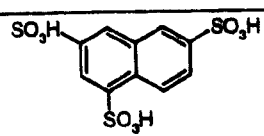
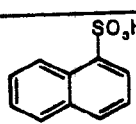
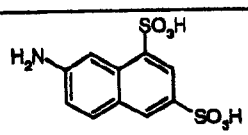
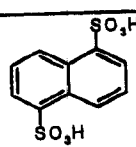
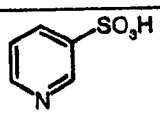
取代基可以另外被一个或多个选自以下的二价基团间隔： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-N(C_1-C_4\text{烷基})-$ 、 $-N(C_1-C_4\text{烷基})-C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)-O-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-O-S(=O)-$ 、 $-O-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)-N(C_1-C_4\text{烷基})-$ 、 $-O-S(=O)_2-N(C_1-C_4\text{烷基})-$ 、 $-(C_1-C_4\text{烷基})N-S(=O)-$ 、 $-(C_1-C_4\text{烷基})N-S(=O)_2-$ 、 $-P(=O)-$ 、 $-P(=O)-O-$ 、 $-O-P(=O)-$ 和 $-O-P(=O)-O-$ 。

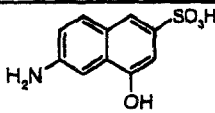
来自 R_1 和 R_2 的两个取代基也可以表示二价、桥型 C_2-C_6 亚烷基、 C_4-C_8 亚烷二基或 C_4-C_6 亚烯二基，它们与上述环状或双环基团之一连接。

上述定义中不包括对甲苯磺酸（PTSA）。

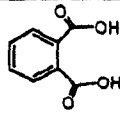
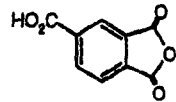
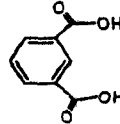
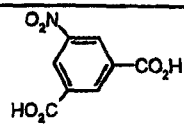
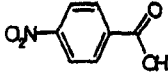
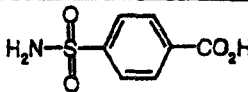
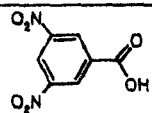
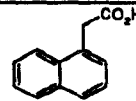
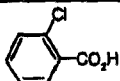
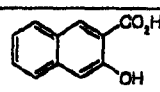
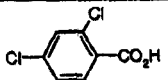
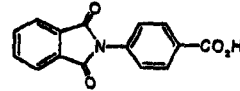
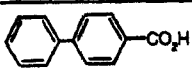
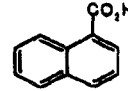
选自单环或多环磺酸的具体成盐化合物（ii）通过结构式列在下表中。

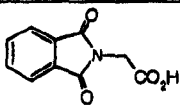
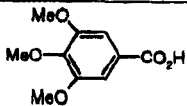
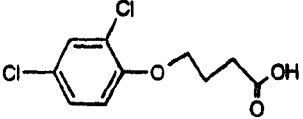
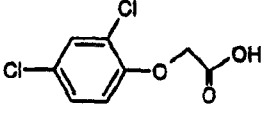
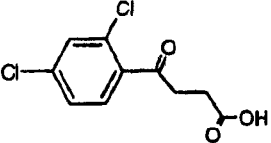
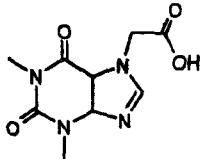
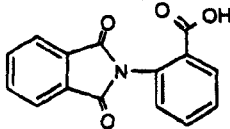
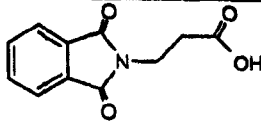
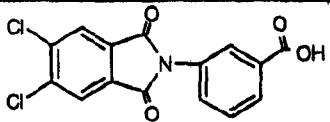
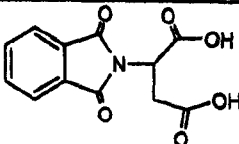
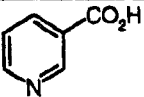
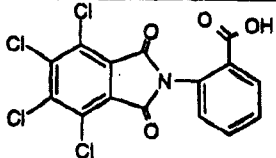
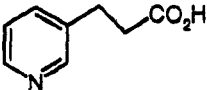
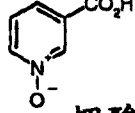
 3-硝基苯磺酸	 4-磺基邻苯二甲酸
 4-氯苯磺酸	 4-羟基-3-硝基苯磺酸
 4-乙酰基磺酸	 2,5-二羟基苯磺酸

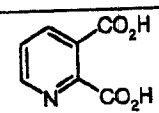
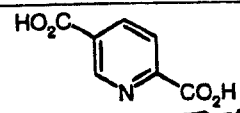
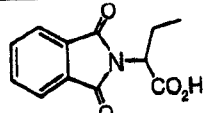
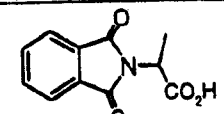
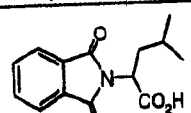
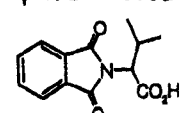
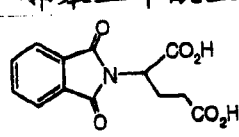
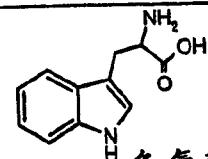
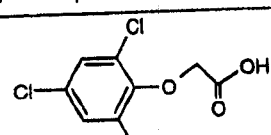
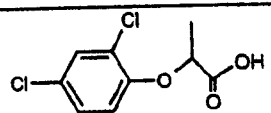
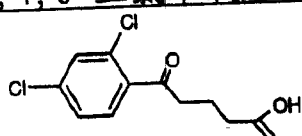
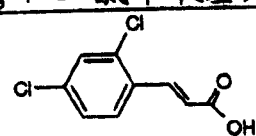
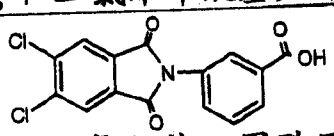
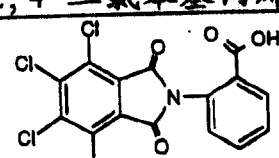
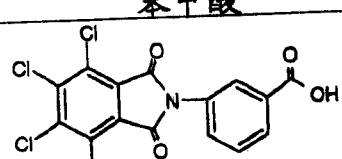
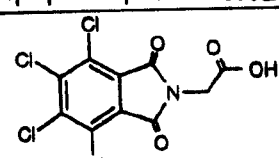
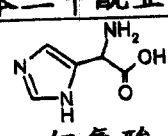
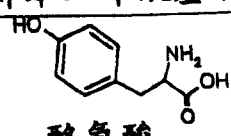
 对氨基苯磺酸	 4-琥珀酰亚氨基苯磺酸
 苯-1,3-二磺酸	 4-邻苯二甲酰亚氨基苯磺酸
 3-磺基苯甲酸	 8-羟基喹啉磺酸
 (+/-)樟脑-10-磺酸	 2-萘基胺-1-磺酸及其异构体
 萘-2-磺酸	 萘-三磺酸, 异构体混合物, 例如萘1,3,6-三磺酸
 萘-1-磺酸	 2-萘基胺-6,8-二磺酸和异构体
 萘-1,5-二磺酸和异构体	 吡啶-3-磺酸

 7-氨基-1-萘酚-3-磺酸	
---	--

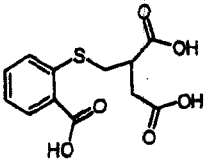
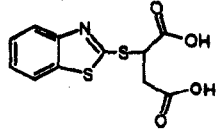
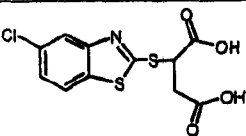
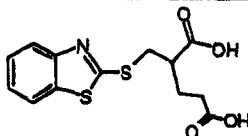
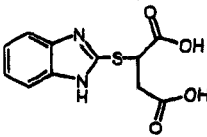
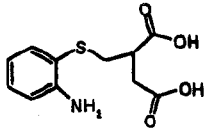
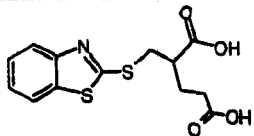
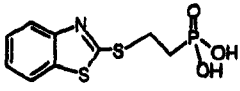
选自单环或多环羧酸的具体成盐化合物 (ii) 通过结构式列在下表中。

 邻苯二甲酸	 1, 2, 4-苯三酸酐
 间苯二甲酸	 5-硝基-间苯二甲酸
 4-硝基苯甲酸和异构体	 苯甲酸-4-磺酰胺
 3, 5-二硝基苯甲酸和异构体	 1-萘基乙酸
 2-氯苯甲酸和异构体	 3-羟基萘甲酸
 2, 4-二氯苯甲酸和异构体	 N-(4-羧基苯基)邻苯二甲酰亚胺
 4-苯基苯甲酸	 1-萘甲酸

 邻苯二甲酰基甘氨酸	 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-邻苯二甲酰亚氨基苯甲酸	 2-邻苯二甲酰亚氨基丙酸
 3-(4,5-二氯邻苯二甲酰亚氨基)苯甲酸	 2-邻苯二甲酰亚氨基琥珀酸
 烟酸	 2-(3,4,5,6-四氯邻苯二甲酰亚氨基)苯甲酸
 3-吡啶丙酸	 烟酸N-氧化物

 喹啉酸	 吡啶-2,5-二甲酸
 2-邻苯二甲酰亚氨基丁酸	 2-邻苯二甲酰亚氨基丙酸
 4-甲基-2-邻苯二甲酰亚氨基戊酸	 2-邻苯二甲酰亚氨基戊酸
 2-邻苯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-(4,5-二氯邻苯二甲酰亚氨基)苯甲酸	 2-四氯邻苯二甲酰亚氨基苯甲酸
 3-四氯邻苯二甲酰亚氨基苯甲酸	 四氯邻苯二甲酰基甘氨酸
 组氨酸	 酪氨酸

选自单环或多环羧酸和腈酸的其它具体成盐化合物(ii)通过结构式列在下表中。

 2-(2-(2-羧基苯基硫代甲基)琥珀酸	 2-(2-(2-苯并噻唑基硫基)琥珀酸
 2-[2-(5-氯苯并噻唑基硫基)]-琥珀酸	 2-(2-(2-苯并噻唑基硫基)琥珀酸
 2-(2-(2-苯并咪唑基硫基)琥珀酸	 2-(2-(2-氨基苯基硫基甲基)琥珀酸
 2-(2-(2-苯并咪唑基硫基)戊酸	 3-(2-(2-苯并噻唑基硫基)丙膦酸

适合作为成盐化合物(ii)的优选磺酸 C_1-C_4 烷基酯是对甲苯磺酸的甲酯或乙酯,或者上述和通过结构式表示的磺酸的甲酯或乙酯。

优选的被上述单环、双环或三环基团取代的 C_1-C_8 烷基卤是苄基氯、2-氯苄基氯、4-氯苄基氯、2,4-二氯苄基氯。

在另一个优选实施方案中,在共聚物上的盐基团是通过与活性芳基- C_1-C_4 烷基卤或有机磺酸的 C_1-C_4 烷基酯的季化反应而衍生自式(III)化合物的胺化结构。在这种情况下,成盐化合物(II)优选例如是苄基氯、2-氯苄基氯、4-氯苄基氯、2,4-二氯苄基氯、对甲苯磺酸甲酯、对甲苯磺酸乙酯,以及上述多环磺酸的甲酯或乙酯。

根据本发明的另一个实施方案,在成盐化合物(ii)中存在的酸性基团,特别是磺基、羧基或膦酰基,可以直接或经由二价桥基团与来自UV吸收剂结构部分的任何脂族、脂环族、脂族脂环族、芳族或芳族脂族的烃骨架连接。

优选的二价基团选自 $-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-(C_1-C_8$ 亚烷基) $-$ 和 C_1-C_8 亚烷基。

术语“UV吸收剂结构部分”包括任何能有效作为光稳定性UV滤片的结构部分，衍生自在用于保护人表皮或人头发不受UV辐射、特别是在290-400nm范围内的影响的化妆品和药物制剂中存在的UV光吸收剂化合物。合适的UV吸收剂结构部分的例子描述在美国专利说明书6132703中。优选的UV吸收剂结构部分是选自2-(2'-羟基苯基)苯并三唑、2-羟基二苯甲酮、苯甲酸酯、N,N'-草酰二苯胺和2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪中的取代基。

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-氯苯并三唑、2-(3'-叔丁基-2'-羟基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、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'-双(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-双[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'-羟基苯基)-苯并三唑与聚乙二醇300的酯交换反应产物； $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2-]_2-$ ，其中R=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；

和 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-羟基二苯甲酮是例如 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'-三羟基和 2'-羟基-4,4'-二甲氧基衍生物。

具体的苯甲酸酯是例如水杨酸 4-叔丁基苯基酯、水杨酸苯基酯、水杨酸辛基苯基酯、二苯甲酰基间苯二酚、双(4-叔丁基苯甲酰基)间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2,4-二叔丁基苯基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十八烷基酯、或 3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸 2-甲基-4,6-二叔丁基苯基酯。

具体的 N,N'-草酰二苯胺是例如 2-乙基-2'-羟基-N,N'-草酰二苯胺、4,4'-二辛氧基-N,N'-草酰二苯胺、2,2'-二乙氧基-N,N'-草酰二苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺、2,2'-二(十二烷氧基)-5,5'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基-N,N'-草酰二苯胺、N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)草酰二苯胺、2-乙氧基-5-叔丁基-2'-乙基-N,N'-草酰二苯胺、以及它们与 2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二叔丁基-N,N'-草酰二苯胺的混合物，以及邻-和对-甲氧基二取代的 N,N'-草酰二苯胺的混合物，以及邻-和对-乙氧基二取代的 N,N'-草酰二苯胺的混合物。

具体的 2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪化合物是例如 2,4-双(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-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2,4-二羟基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2,4-双(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-双(4-甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[2-羟基-4-(2-羟基-3-正丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-双(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-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[4-(十二烷氧基)-

十三烷氧基-2-羟基丙氧基)-2-羟基苯基]-4,6-双(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-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-(2-羟基-4-乙氧基)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-双(2,4-二甲氧基苯基)-1,3,5-三嗪。

特别优选的 UV 光吸收剂是选自(2,4-二羟基苯基)-苯基甲酮、2-苯并三唑-2-基-4-甲基苯酚、4-苯并三唑-2-基-苯-1,3-二醇、3-[3-叔丁基-5-(5-氯苯并三唑-2-基)-4-羟基苯基]-丙酸、3-[5-(苯并三唑-2-基)-3-叔丁基-4-羟基苯基]-丙酸; 4-(4,6-二苯基)-1,3,5-三嗪-2-基-苯-1,3-二醇、4-[4,6-双(联苯-4-基)-1,3,5-三嗪-2-基]苯-1,3-二醇、4-[4,6-二(2,4-二羟基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]苯-1,3-二醇和 N'-2-乙基苯基-N'-2-羟基苯基 N,N'-草酰二苯胺。

在该组合物中,上述聚合物组分 b) 的含量是 0.1-99.9 重量%, 优选 0.1-50.0 重量%, 特别优选 1.0-30.0 重量%。

本发明的优选实施方案涉及一种组合物,它包含:

- a) 0.1-99.9 重量%的可分散的无机或有机颜料颗粒; 和
- b) 0.1-99.9 重量%的基本由以下组分的组合组成的分散剂:

(i) 式(I)的嵌段共聚物:

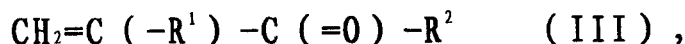
其中,

X表示能引发烯属不饱和单体在能活化 ATRP 受控自由基聚合反应的催化剂存在下进行原子转移自由基聚合反应(ATRP)的聚合引发剂的片断;

Y表示可自由基转移的基团、可聚合的链端基或饱和聚合物链端基;

A和B表示包括选自以下的烯属不饱和单体的重复单元的聚合物嵌段: 苯乙烯, 丙烯酸和甲基丙烯酸的 C₁-C₂₄ 烷基酯, 丙烯酸和甲基丙烯酸的羟基-C₂-C₆ 烷基酯, 丙烯酸和甲基丙烯酸的二羟基-C₃-C₄ 烷基酯, 和具有聚 C₂-C₄ 亚烷基二醇酯基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯, 其中酯基可以被 C₁-C₂₄ 烷氧基取代;

和其中聚合物嵌段A或B中的至少一个或链端基Y另外含有被碱性基团取代的烯属不饱和单体的重复单元，该烯属不饱和单体由下式表示：



其中，

R^1 表示氢或甲基；和

R^2 表示选自氨基- C_2 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷基氨基- C_2 - C_4 烷氧基、二- C_1 - C_4 烷基氨基- C_2 - C_4 烷氧基、羟基- C_2 - C_4 烷基氨基- C_2 - C_{18} 烷氧基和 C_1 - C_4 烷基-(羟基- C_2 - C_4 烷基)氨基- C_2 - C_4 烷氧基的碱性残基；

x 和 y 之一表示0、1或大于1的数，另一个表示大于1的数；

p 和 q 表示1；和

(ii) 成盐化合物(II)，选自单环或多环的磺酸、单环或多环的羧酸或膦酸，被单环或多环基团取代的脂族磺酸、羧酸或膦酸，被单环或多环基团取代的 C_1 - C_8 烷基卤，和单环或多环磺酸的 C_1 - C_4 烷基酯；

条件是不包括对甲苯磺酸。

本发明的另一个实施方案涉及A颜料分散体，包含：

a') 分散的颜料颗粒；和

b') 其中X、Y、A、B、 x 、 y 、 p 和 q 如上所定义的共聚物(I)和如上所定义的成盐化合物(ii)或(ii')的组合；

和一种载体液体，特别是水。

本发明的另一个实施方案涉及一种制备上述颜料分散体的方法，包括将通过ATRP由链段A和B进行共聚来制备共聚物(I)和任选代替或聚合链端基Y；和

α) 用成盐化合物改性该共聚物，分离，并将改性嵌段共聚物加入可分散的颜料颗粒和任选的连接料、填料或其它常规添加剂中；或

β) 在可分散的颜料颗粒和任选的连接料、填料或其它常规添加剂存在下用成盐化合物改性该共聚物。

根据优选实施方案，该方法包括另一个从基本上不含液体载体介质的固体产物形式中分离颜料和改性共聚物和任选的其它常规添加剂的步骤。

根据方法变型 α)，通过添加上述成盐化合物(ii)或(ii')来

改性共聚物(I)，分离纯形式的或在水或有机溶剂或它们的混合物中的分散体形式的改性嵌段共聚物(I)。然后将改性嵌段共聚物以纯形式或溶液或分散体形式加入可分散的颜料颗粒和任选的连接料、填料或其它常规添加剂中。

在本发明的另一个实施方案中，聚合物或共聚物可以进一步加工，在大多数情况下不需要任何其它的提纯步骤就可使用。当要用于工业规模时，这是十分有利的。根据方法变型 β)，在可分散的颜料颗粒和任选的连接料、填料或其它常规添加剂存在下用成盐化合物(ii)或(ii')改性共聚物(I)。制备成盐化合物(ii)、可分散的颜料颗粒和任选组分例如连接料、填料或其它常规添加剂例如溶剂的各自混合物，向其中加入共聚物(I)。

根据上述方法，进行包括共聚物(I)、成盐化合物(ii)或(ii')和组合物的任选组分的各混合步骤的顺序并不是重要的。

颜料在改性共聚物分散剂存在下通过使用常规技术来分散，例如高速混合、球磨、砂磨、超微磨碎、或两辊或三辊研磨。所得的颜料分散体具有的颜料与分散剂连接料的重量比为约0.1:100至1500:100。

在分散体中存在的有机溶剂如上所述，参见方法，优选是在涂料技术中常用的溶剂。对于水基涂料应用，除了水之外，优选使用极性的水混溶性溶剂，例如 C_1-C_4 醇，例如甲醇、乙醇或异丙醇；二醇醚，例如丁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。对于溶剂基涂料应用，优选使用极性较低的溶剂，例如脂族烃，酯，例如乙酸丁酯，或二醇醚，例如甲氧基丙二醇，或二醇醚酯，例如甲氧基丙二醇乙酸酯。

在本发明方法变型 α)或 β)的另一个优选实施方案中，细颜料分散体如下制备：将颜料与改性共聚物的溶液或改性共聚物的水乳液混合，通过蒸馏出溶剂和/或水将所得混合物浓缩，优选浓缩至干，任选进一步使所得的浓缩物进行热处理和/或机械处理以制备含有颜料和改性共聚物的混合物，该混合物可以然后分散在含水溶剂和/或有机溶剂中。根据该方法，颜料和改性共聚物的固体组合物易于分散，不需要耗时耗能的研磨来将其引入例如油漆配方中。

上述制备该组合物的方法，例如高速混合、球磨、砂磨、超微磨

碎、或两辊或三辊研磨，可以或者当制备分散体时使用。

本发明还涉及所述颜料分散体用于制备涂料组合物、印刷品、图象、油墨、清漆、着色塑料、粘合剂、铸塑树脂、填充复合材料、玻璃纤维增强复合材料、层压材料、基于水泥的建筑材料例如石膏和砖粘合剂的用途。

同样感兴趣的是上述方法用于制备分散体的具体实施方案，其中制备涂料组合物例如油漆。所以，本发明还涉及这样的组合物，其中将用于涂料的成膜用连接料加入包含上述组分a)和b)的组合物中。

新型涂料组合物优选包含0.1-100.0重量份的结合组分a)和b)，特别是0.05-50.0重量份，特别是0.1-20.0重量份，以100重量份的固体连接料计。

合适的连接料是常用的那些，例如描述在 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5版, A18卷, 368-425页, VCH, Weinheim 1991, 德国。一般来说，成膜用连接料是基于热塑性或热固性树脂，主要基于热固性树脂。例子是醇酸树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、酚醛树脂、蜜胺树脂、环氧树脂和聚氨酯树脂以及它们的混合物。也可以使用可通过辐射或空气干燥固化的树脂。

可以使用的连接料是任何可冷固化或热固化的连接料；加入固化催化剂将是有利的。合适的能催化连接料固化的催化剂描述在例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第5版, A18卷, 469页。

优选含有官能丙烯酸树脂和交联剂的涂料组合物。含有特定连接料的涂料组合物例如是：

- 基于可冷交联或热交联的醇酸树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、环氧树脂或蜜胺树脂或这些树脂的混合物的油漆，在需要时添加固化催化剂；

- 双组分聚氨酯油漆，基于含羟基的丙烯酸酯、聚酯或聚醚树脂和脂族或芳族异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯；

- 单组分聚氨酯油漆，基于被封端的异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯，它们在烘烤期间脱封端，在需要时添加蜜胺树脂；

- 单组分聚氨酯油漆，基于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；

- 单组分聚氨酯油漆，基于脂族或芳族聚氨酯丙烯酸酯或在氨基甲酸酯结构中具有游离氨基的聚氨酯丙烯酸酯和蜜胺树脂或聚醚树脂，在需要时添加固化催化剂；

- 双组分油漆，基于（聚）酮亚胺和脂族或芳族异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯；

- 双组分油漆，基于（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甲酯；

- 双组分油漆，基于含羧基或含氨基的聚丙烯酸酯和聚环氧化物；

- 双组分油漆，基于含酸酐基的聚丙烯酸酯和基于多羟基或多氨基组分；

- 双组分油漆，基于含丙烯酸酯的酸酐和聚环氧化物；

- 双组分油漆，基于（聚）噁唑烷和含酸酐基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、异氰脲酸酯或多异氰酸酯；

- 双组分油漆，基于不饱和聚丙烯酸酯和聚丙烯二酸酯；

- 热塑性聚丙烯酸酯油漆，基于热塑性聚丙烯酸酯树脂或外交联的丙烯酸酯树脂以及醚化的蜜胺树脂；和

- 油漆体系，基于硅氧烷改性或氟改性的丙烯酸酯树脂。

除了上述组分之外，本发明的涂料组合物优选包含位阻胺型、2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪型和/或2-羟基苯基-2H-苯并三唑型的光稳定剂。2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪型光稳定剂的其它例子可以有利地参考公开的专利文献，例如US-A-4619956、EP-A-434608、US-A-5198498、US-A-5322868、US-A-5369140、US-A-5298067、WO-94/18278、EP-A-704437、GB-A-2297091、WO-96/28431。在技术上特别关注的是添加2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪化合物和/或2-羟基苯基-2H-苯并三唑化合物，特别是2-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪化合物。

除了上述组分之外，涂料组合物还可以含有其它组分，例如溶剂、颜料、染料、增塑剂、稳定剂、触变剂、干燥催化剂和/或流平剂。可能的组分的例子是描述在Ullmann's第18卷429-471页中的那些。

可能的干燥催化剂或固化催化剂是例如有机金属化合物，胺，含

氨基的树脂和/或腈。有机金属化合物例如是金属羧酸盐，特别是金属Pb、Mn、Co、Zn、Zr或Cu的羧酸盐，或金属螯合物，特别是金属Al、Ti或Zr的螯合物，或有机金属化合物，例如有机锡化合物。

金属羧酸盐的例子是Pb、Mn或Zn的硬脂酸盐，Co、Zn或Cu的辛酸酸盐，Mn和Co的环烷酸盐，或相应的亚油酸盐、树脂酸盐或树脂酸盐。

金属螯合物的例子是乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、水杨醛、水杨肟、邻-羟基苯乙酮或三氟乙酰乙酸乙酯的铝、钛或锆螯合物，以及这些金属的醇盐。

有机锡化合物例如是氧化二丁锡、二月桂酸二丁锡或二辛酸二丁锡。

胺例如特别是叔胺，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-甲基吗啉或二氮杂双环辛烷（三亚乙基二胺）和它们的盐。其它例子是季铵盐，例如三甲基苄基氯化铵。

含氨基的树脂同时用作连接料和固化催化剂。例子是含氨基的丙烯酸酯共聚物。

所用的固化催化剂还可以是腈，例如三苯基腈。

新型涂料组合物包括可辐射固化的涂料组合物。在这种情况下，连接料基本包含含有烯属不饱和键的单体或低聚化合物，它们在施用后进行光致辐射固化，即转变成交联的高分子量形式。当体系进行UV固化时，通常还含有光引发剂。相应的体系描述在上述出版物Ullmann第18卷451-453页中。在可辐射固化的涂料组合物中，新型稳定剂也可以在不添加位阻胺的情况下使用。

根据本发明的涂料组合物可以涂覆到任何所需的基材上，例如金属、木材、塑料或陶瓷材料。它们优选作为底涂层在汽车装饰中使用。如果面涂层包括两层，其中下层是有色的，而上层是无色的，则该新型组合物可以优选用于下层。

新型涂料组合物可以通过常规方法涂覆在基材上，例如刷涂、喷涂、倾倒、浸渍或电泳；参见Ullmann第A18卷491-500页。

根据连接料体系，涂料可以在室温下或通过加热来固化。涂料优选在50-150℃下固化，在粉末涂料或卷材涂料的情况下，在更高的温度下固化。

该涂料组合物可以包含能溶解连接料的有机溶剂或溶剂混合物。

或者, 该涂料组合物是水溶液或水分散液。介质还可以是有机溶剂和水的混合物。涂料组合物可以是高固含量的油漆, 或可以是不含溶剂的(例如粉末涂料)。粉末涂料例如参见Ullmann第A18卷438-444页。粉末涂料还可以具有粉末淤浆的形式(粉末优选在水中的分散体)。

上述涂料组合物或分散体体系可以另外含有填料, 例如碳酸钙、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、炭黑、石墨、木粉、其它天然产品的粉末和纤维、合成纤维、增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变添加剂、催化剂、流动助剂、荧光增白剂、阻燃剂或抗静电剂或发泡剂。

以下实施例用于说明本发明。

实施例

缩写:

PMDETA: N, N', N'', N'''-五甲基二亚乙基三胺

MBP: 2-溴丙酸甲酯

GPC: 凝胶渗透色谱

Calc: 计算值

PDI: 多分散指数

M: 单体

MI: 大分子引发剂

L: 配体形成剂

Me₆TREN: N, N-二甲基-N', N'-二(2-二甲基氨基乙基)-乙二胺¹⁾

TREN: 三(2-氨基乙基)-胺

RT: 室温

h: 小时

BA: 丙烯酸正丁酯

DMAEA: 丙烯酸2-二甲基氨基乙酯

DMAEMA: 甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙酯

DBU: 1, 8-二氮杂双环[2.2.2]十一碳-7-烯

PTSA: 对甲苯磺酸

AIBN: 偶氮二异丁腈

CAB: 十六烷基溴化铵

¹⁾ 通过用甲醛将TREN甲基化来合成, 根据Beilstein E IV, 第4

卷1251页。元素分析：计算值，C：62.55%，H：13.12%，N：24.32%；实测值：C：62.22%，H：13.29%，N：24.54%。

1、含有由ATRP制备的嵌段共聚物或梳形聚合物的分散体和彩色涂料

1.1 聚合物的制备

1.1.1 在不添加溶剂的情况下通过ATRP方法获得具有Br端基的聚丙烯酸正丁酯（[M]：[I]：[CuBr]：[L]=110：1：0.6：0.6）

将600.00g（4.68mol）BA（BASF，工业级）和3.65g（25.5mmol）CuBr（Fluka，用乙酸处理提纯）加入配备有机械搅拌器的1500ml圆底烧瓶中。通过搅拌、抽真空和用氮气吹扫3次从烧瓶除去空气。将4.42g（5.3ml，25.5mmol）PMDETA经由橡胶密封的注射器加入。通过搅拌将该混合物均化，再次抽真空并用氮气吹扫3次。在用注射器加入7.10g（4.7ml，42.5mmol）MBP（引发剂）并在油浴中加热到90℃之后，开始放热聚合反应。温度迅速上升，并控制在100-105℃（冰浴）。将该混合物聚合2h。在此之后，单体的转化率达到90%，由¹H-NMR分析测定（CDCl₃）。反应混合物冷却到室温，分两部分加入500ml乙酸乙酯和440g中性氧化铝（Al₂O₃®，用于色谱，Merck）。在室温下将混合物搅拌1h，然后过滤，在旋转蒸发器中于80℃干燥，用真空泵进行额外干燥，获得了489.9g（90%）的粘性聚合物。

GPC（THF，PS标准）：Mn：13780，Mw：15640，PDI：1.13（Mn计算值=12670）；

元素分析：

	C	H	Br
计算值	65.11	9.98	0.62
实测值	65.14	9.39	0.48

1.1.2 通过ATRP方法获得丙烯酸正丁酯和DMAEA的嵌段共聚物（[M]：[I]：[CuBr]：[L]=14.4：1：0.5：0.5）

将120.00g如上（1.1.1）制备的聚丙烯酸正丁酯和0.62g（4.35mmol）CuBr（Fluka，用乙酸处理提纯）加入配备有机械搅拌器的350ml圆底烧瓶中。通过搅拌、抽真空和用氮气吹扫3次从烧瓶除去空气。搅拌该混合物，将17.95g（19.2ml，125mmol）DMAEA（BASF，

工业级)和1.0g (1.18ml, 4.35mmol) Me₆TREN经由橡胶密封的注射器加入。通过搅拌将该混合物均化,在室温下开始轻微放热的聚合反应。将该混合物聚合4h,在CDCl₃中由¹H-NMR分析测定转化率(90%)。在冷却到室温之后,加入120ml乙酸乙酯和25g ALOX。在室温下将混合物搅拌1h、过滤、在旋转蒸发器中于80℃干燥、然后用真空泵进行干燥,获得提纯的聚合物。获得了139.8g (98%)的粘性聚合物。

GPC (THF/PS标准): Mn: 15480 (计算值=15640), Mw: 18700, PDI: 1.21;

元素分析:

	C	H	N	Br
计算值	64.31	9.34	1.24	0.54
实测值	65.14	9.52	1.16	0.18

将纯的粘性嵌段共聚物1.1.2溶解在乙酸丁酯中,固含量是80%,得到透明的溶液,并用于制备颜料分散体。

1.1.3 用PTSA改性的嵌段共聚物P (BA-b-DMAEA)

与1.1.2相似地通过ATRP方法制备BA和DMAEA的嵌段共聚物。

GPC (THF, PS标准): Mn: 7050, Mw: 8670, PDI: 1.23; (Mn 计算值=7340);

¹H-NMR (CDCl₃): 80mol%的BA、20mol%的DMAEA (考虑了PBA前体的GPC结果): 大约42.5个BA单元和12个DMAEA单元)。

元素分析:

	C	H	N	Br
计算值	63.31	9.28	2.44	1.14
实测值	63.63	9.31	2.07	0.49

将80g上述嵌段共聚物 (含有118mmol N) 用39.1ml乙酸丁酯溶液稀释,并于室温在配备有机械搅拌器的350ml圆底烧瓶中搅拌。将溶解在30ml热丙烯酸正丁酯 (Fluka, 提纯 (purum)) 中的11.26g (59.2mmol, 对应于胺的50%中和度) PTSA (Fluka, 提纯) 缓慢加入,将反应混合物搅拌1h。获得144g浅橙黄色的粘性溶液。固含量为60%的改性共聚物1.1.3的溶液在不经进一步提纯的情况下使用。

改性共聚物的分析结果:

GPC (DMF, PS标准): Mn: 9590, Mw: 11500, PDI: 1.20 (Mn计算值=8200)。

1.1.4 具有甲基丙烯酸酯端基的聚丙烯酸正丁酯大单体 (Mn=13530)

将1282g (10.0mmol) 丙烯酸正丁酯 (BASF, 工业级) 和9.7g (68mmol) CuBr (Fluka, 用乙酸处理提纯) 加入配备有机械搅拌器的2500ml圆底烧瓶中。通过搅拌和抽真空和用氮气吹扫3次从烧瓶除去空气。在氮气下加入溶解在143ml DMF (Fluka, 提纯) 中的21.4 g (137mmol) 的配体前体2,2'-联吡啶 (Fluka, 提纯)。将该混合物抽真空, 用氮气吹扫3次, 于50℃下搅拌均匀化。在用注射器加入15.2g (10.1ml, 91mmol) MBP (引发剂, Fluka, 提纯) 并在油浴中加热到110℃之后, 开始放热聚合反应。温度迅速上升, 并控制在110-116℃ (冰浴)。将该混合物聚合4h。在此之后, 单体的转化率达到90%, 由¹H-NMR分析测定 (CDCl₃)。将反应混合物冷却到80℃, 加入400ml 乙酸乙酯。在冷却到室温并搅拌1h之后, 过滤该混合物以除去铜配合物。经过过滤的溶液直接用于甲基丙烯酸酯的官能化: 加入9.38g (9.24ml, 109mmol) 的甲基丙烯酸 (Fluka, 提纯), 然后加入16.59g (109mmol) 的DBU (Fluka, 提纯), 将该混合物于室温搅拌20h。该混合物进行过滤, 用200g硅胶搅拌, 再次过滤以除去所有的形成的DBU-氢溴化物。于100℃在旋转蒸发器中用真空泵干燥, 获得最后的大单体。获得了1130.3g的黄色粘性聚合物 (97%, 考虑到90%的聚合物转化率)。

GPC (THF, PS标准): Mn: 13530, Mw: 16900, PDI: 1.25;

元素分析:

	C	H	Br
计算值	65.47	9.41	0.0
实测值	65.73	9.04	<0.3

双键的滴定: 计算值: 0.074meq/g, 实测值: 0.086 meq/g。

1.1.5 通过实施例1.1.4的聚丙烯酸正丁酯大单体与DMAEMA共聚制备梳形共聚物

将230g (17mmol) 实施例1.1.4的大单体、64.87 g (413mmol) DMAEMA (Aldrich, 98%)、220.3ml乙酸丁酯 (Fluka, 提纯) 和5.90g (35.9mmol) AIBN (Fluka, 提纯) 在配备有机械搅拌器的1500ml圆底烧瓶中混合。通过搅拌、抽真空和用氮气吹扫3次从烧瓶除去空气。将该混合物在油浴中加热到80℃并聚合4h。由¹H-NMR分析测定(CDC1₃)的单体转化率几乎是定量的。在冷却到室温之后, 获得了484.2g的透明、微黄色的粘性聚合物溶液, 固含量是63.6%。共聚物1.1.5的溶液不经过进一步提纯就使用。

GPC (THF, PS标准): Mn: 21600, Mw: 46600, PDI: 2.16;

元素分析:

	C	H	N
计算值	64.52	9.45	2.07
实测值	64.26	9.03	2.14

1.1.6 通过用PTSA中和实施例1.1.5共聚物中的50mol%氨基来改性梳形共聚物

将78.65g根据实施例1.1.5的共聚物溶液(对应于50g纯接枝共聚物)于80℃在配备有机械搅拌器的350ml圆底烧瓶中搅拌。缓慢加入溶解在32.5ml热乙酸丁酯 (Fluka, 提纯) 中的7.28g (38.3mmol, 0.5当量) 的PTSA (Fluka, 提纯)。反应混合物搅拌2h。在冷却到室温之后, 获得了梳形共聚物1.1.6的黄色粘性溶液, 固含量是50%, 不需经过进一步提纯就使用。

1.1.7 具有甲基丙烯酸酯端基的聚丙烯酸正丁酯大单体 (Mn=6930)

将1000g (7.8mol) BA (BASF, 工业级)、6.71g (46.8mmol) Cu (I) Br (Fluka, 用乙酸处理提纯)、1.16g (5.2mmol) Cu (II) Br₂ (Fluka, 用乙酸处理提纯) 和275ml丙酮 (Fluka, 用乙酸处理提纯) 加入配备有机械搅拌器的2500ml圆底烧瓶中。通过搅拌、抽真空和用氮气吹扫3次从烧瓶除去空气。将9.01g (10.9ml, 52mmol) PMDETA (Fluka, 提纯) 经由橡胶密封的注射器加入。通过搅拌将该混合物均化, 再次抽真空并用氮气吹扫3次。在用注射器加入21.71g (14.5ml,

130mmol) MBP (引发剂) 并在油浴中加热到60℃之后, 开始轻微放热的聚合反应。温度上升到65℃, 并控制在60-65℃的水平(冰浴)。将该混合物聚合6h。在此之后, 单体的转化率达到75%, 由¹H-NMR分析测定(CDCl₃)。将反应混合物冷却到室温, 加入200ml乙酸乙酯和200g中性ALOX (用于色谱, Merck)。该混合物于室温搅拌1h, 然后过滤。经过过滤的溶液直接用于甲基丙烯酸酯的官能化: 加入13.43g (13.2ml, 156mmol) 的甲基丙烯酸(Fluka, 提纯), 然后加入23.75 (156mmol) 的DBU(Fluka, 提纯), 将该混合物于室温搅拌20h, 过滤, 用200g硅胶搅拌, 再次过滤以除去所有形成的DBU-氢溴化物。于90℃在旋转蒸发器中干燥1h之后获得了大单体。获得了763g的黄色粘性聚合物(99%, 考虑到90%的聚合物转化率)。

GPC (THF, PS标准): Mn: 6930, Mw: 7650, PDI: 1.10;

元素分析:

	C	H	Br
计算值	65.35	9.38	0.0
实测值	64.91	9.31	<0.3

双键的滴定: 计算值: 0.140meq/g, 实测值: 0.144 meq/g。

1.1.8 通过实施例1.1.7的聚丙烯酸正丁酯大单体与DMAEMA共聚制备梳形共聚物

将230g (33.2mmol) 实施例1.1.7的大单体、68.7 g (437mmol) DMAEMA (Aldrich, 98%)、230ml乙酸丁酯(Fluka, 提纯)和5.97g (36.4mmol) AIBN (Fluka, 提纯) 在配备有机械搅拌器的1500ml圆底烧瓶中混合。通过搅拌、抽真空和用氮气吹扫3次从烧瓶除去空气。将该混合物在油浴中加热到80℃并聚合4h。由¹H-NMR分析测定(CDCl₃)的单体转化率几乎是定量的。在冷却到室温之后, 获得了494g的透明、微黄色的粘性聚合物溶液, 固含量是62.5%。共聚物1.1.8的溶液不经进一步提纯就使用。

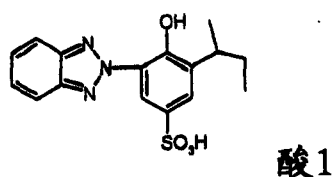
GPC (THF, PS标准): Mn: 18000, Mw: 52700, PDI: 2.92;

元素分析:

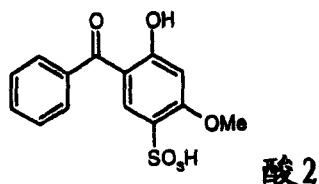
	C	H	N
计算值	64.42	9.43	2.20
实测值	63.55	9.04	2.09

1.2 根据本发明方法变型 α) 或 β) 用作成盐化合物的改性剂

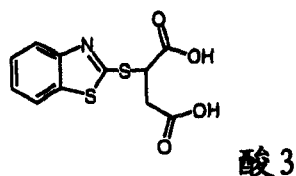
1.2.1 3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-仲丁基-4-羟基苯磺酸:



1.2.2 Uvinul® MS40:



1.2.3 1-(苯并噻唑-2-基硫代)-琥珀酸:



1.3 含有改性嵌段共聚物或改性梳形聚合物的颜料分散体的制备和测试

用不同成盐化合物改性的不同 ATRP 共聚物的性能用研磨料制剂和由其制备的相应的涂料配方来评价。

1.3.1 研磨料的制备和测试:

根据以下配方制备聚酯研磨料:

Dynapol® H700-08	11.99g
颜料	9.60g

分散剂 (60%活性)	3.20g
二甲苯/乙酸丁酯40/60	55.21g
总量	80.00g

根据所用不同分散剂的活性成分含量和任选添加酸,通过溶剂和DYNAPOL树脂来微调配方,以便将颜料连接料的比例调节到约1。将各组分与玻璃珠在震荡机(DIN 53238-13)上研磨4h。研磨之后,研磨料的粘度在不同的剪切速率下用锥板流变仪(Paar Physica UDS 200)检测。良好的分散剂效率可以通过特别在中至低剪切速率例如剪切速率为16下降低研磨料的粘度来观察。可以使用两种不同的制备研磨料的方法:

方法 α):

分别以浓缩添加剂溶液的形式制备改性共聚物分散剂。将添加剂溶液与研磨料的其它组分一起加入,然后研磨4h。

方法 β):

将胺化的嵌段共聚物或梳形聚合物和相应的成盐化合物分别加入研磨料的其它组分中,然后研磨4h。在这种情况下,改性共聚物在研磨料的研磨过程中原位形成。

1.3.2 聚酯/蜜胺/CAB型全色涂料的制备和测试:

从聚酯研磨料根据以下通用配方制备颜料含量为5%的全色配方:

研磨料	30.00g
Dynapol® H700-08	12.42g
CAB 531.1	18.97g
Maprenal® MF650	2.12g
O/S Zirkonium 6	0.36g
二甲苯/乙酸丁酯40/60	8.13g
总量	72.00g

将全色配方置于玻璃板上,于室温干燥,并于130℃固化30分钟。检测固化后的涂层的光泽度。高的光泽度表明颜料在最终涂料中的良好分散。

2、结果

下表显示了分散剂的组成以及在由其制备的典型研磨料配方和全色涂料配方中的涂覆实验结果。含有本发明改性共聚物的配方与含有

通过受控自由基聚合制备的其它颜料分散剂的参比配方进行比较。涂覆实验是基于聚酯/蜜胺/CAB型涂料体系中的商业颜料Iragazin® DPP Rubine TR。结果证明了用本发明方法的不同成盐化合物改性的分散剂具有优异的研磨料流变性能和/或改进的全色涂料光泽度。

表（见下）

- 1) 单体组成，重量%；BA=丙烯酸丁酯；DMAEMA=甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙酯；DMAEA：丙烯酸2-二甲基氨基乙酯；
- 2) 分子量用非改性嵌段共聚物测定；
- 3) 嵌段共聚物的浓度是相对于颜料计；
- 4) 改性剂的浓度是相对于颜料计；
- 5) 对比实施例；
- 6) 改性嵌段共聚物

表： 聚酯/蜜胺/CAB型涂料体系中的Iragazin® DPP Rubine TR的涂覆结果

编 号	分散剂 组成 ¹⁾	分散剂			方法类 型/理论 中和度	改性剂		在以下剪切速率下的 研磨料粘度:				全色涂料 光泽度20°
		测试的 聚合物	GPC 分 子量 ²⁾	研磨料		%共聚 物 ³⁾	%改性 剂 ⁴⁾	1	16	128	1024	
1 ⁵⁾	P(BA-b-DMAEMA) 87 - 13	聚合物 1.1.2	Mw = 18700 Mn = 15480 PD = 1.21	-	α	20.0		13000	4170	698	116	37
2 ⁵⁾	P(BA-b-DMAEA) 78 - 22	聚合物 1.1.3	Mw = 8670 Mn = 7050 PD = 1.23	pTSA		17.7	2.3	23100	3540	547	96	55
3 ⁶⁾	P(BA-b-DMAEMA) 87 - 13	聚合物 1.1.2	Mw = 18700 Mn = 15480 PD = 1.21	酸 1	β ~ 34 %	16.0	4.0	6340	764	141	36	67
4 ⁶⁾	P(BA-b-DMAEA) 87 - 3	聚合物 1.1.2	Mw = 18700 Mn = 15480 PD = 1.21	酸 1	β ~ 76 %	13.0	7.0	7650	815	159	38	76

表续												
5 ⁹	P(BA-b-DMAEA) 87 - 13	聚合物 1.1.2	Mw = 18700 Mn = 15480 PD = 1.21	酸 2	β ~ 40%	16.0	4.0	17800	3040	468	85	74
6 ⁹	P(BA-b-DMAEA) 87 - 13	聚合物 1.1.2	Mw = 18700 Mn = 15480 PD = 1.21	酸 2	β ~ 89%	13.0	7.0	18600	2180	337	64	70
7 ⁹	P(BA-b-DMAEA) 87 - 13	聚合物 1.1.2	Mw = 18700 Mn = 15480 PD = 1.21	酸 3	β ~ 50%	18.8	1.2	16700	2220	353	69	78
8 ⁹	P(BA-b-DMAEA) 87 - 13	聚合物 1.1.2	Mw = 18700 Mn = 15480 PD = 1.21	酸 3	β ~ 100%	17.7	2.3	14500	1850	309	64	79
9 ⁹	P(BA-g-DMAEMA) 78 - 22	聚合物 1.1.6	Mw = 46600 Mn = 21600 PD = 2.16	PTSA	α	17.5	2.5	33200	4020	607	111	59
10 ⁹	P(BA-g-DMAEMA) 78 - 22	聚合物 1.1.5	Mw = 46600 Mn = 21600 PD = 2.16	酸 3	β ~ 100%	16.6	3.4	25800	2970	455	87	66
11 ⁹	P(BA-g-DMAEMA) 77 - 23	聚合物 1.1.8	Mw = 52700 Mn = 18000 PD = 2.92	酸 3	β ~ 100%	16.5	3.5	20200	2710	420	77	69