



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117136209 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 28

(21) 申请号 202280025423.1

(22) 申请日 2022.04.05

(30) 优先权数据

21167235.7 2021.04.07 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/059035 2022.04.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/214502 EN 2022.10.13

(71) 申请人 毕克化学有限公司

地址 德国韦瑟尔

(72) 发明人 米原弘 B·林德纳 A·欧科尔

日野新次 S·施特尔茨 高林亮

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 林柏楠 刘金辉

(51) Int.Cl.

C08G 81/02 (2006.01)

权利要求书1页 说明书22页

(54) 发明名称

具有盐基团的梳形聚合物

(57) 摘要

本发明涉及梳形聚合物,其具有聚合物主链和连接到聚合物主链的侧支链,其中侧支链包含:a) 烷基醚封端的聚氧化烯支链,和b) 叔胺官能支链,其中叔胺基团至少部分地被分子量为100g/mol至2000g/mol的酸中和,其中在所述酸是聚合酸的情况下,分子量涉及数均分子量Mn,并且所述侧支链a) 和b) 以无规方式分布。

1. 一种梳形聚合物, 其具有聚合物主链和连接到聚合物主链的侧支链, 其中侧支链包含:

- a) 烷基醚封端的聚氧化烯支链, 和
- b) 叔胺官能支链, 其中叔胺基团至少部分地被分子量为100g/mol至2000g/mol的酸中和, 其中在所述酸是聚合酸的情况下, 分子量涉及数均分子量 M_n , 并且所述侧支链a) 和b) 以无规方式分布。

2. 根据权利要求1所述的梳形聚合物, 其中所述酸具有150至2000g/mol的分子量, 其中在所述酸是聚合酸的情况下, 分子量涉及数均分子量 M_n 。

3. 根据权利要求1或2所述的梳形聚合物, 其中所述酸包含酸性基团, 所述酸性基团包含羧酸基团、磷酸基团和磺酸基团中的至少一种。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的梳形聚合物, 其中所述酸包含聚醚链段或聚酯链段。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的梳形聚合物, 其中至少5摩尔%的叔胺基团被分子量为100g/mol至2000g/mol的酸中和, 其中在所述酸是聚合酸的情况下, 分子量涉及数均分子量 M_n 。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的梳形聚合物, 其中所述烷基醚封端的聚氧化烯支链经由酰亚胺基团连接到聚合物主链。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的梳形聚合物, 其中所述胺官能支链经由酰亚胺基团连接到聚合物主链。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的梳形聚合物, 其中所述聚合物主链包含乙烯基芳烃单体的聚合单元。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的梳形聚合物, 其中所述聚合物主链包含N-取代的马来酰亚胺的聚合单元。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的梳形聚合物, 其中所述聚合物的胺值在5至150mgKOH/g的范围内。

11. 一种组合物, 其包含:

- (A) 根据前述权利要求中任一项所述的梳形聚合物,
- (B) 至少一种着色剂, 和
- (C) 至少一种稀释剂。

12. 根据权利要求11所述的组合物, 其中所述组合物还包含成膜粘合剂(D)。

13. 根据权利要求1-10中任一项所述的梳形聚合物作为润湿剂和/或分散剂用于固体粒子的用途。

14. 根据权利要求13所述的用途, 其中固体粒子包含颜料、染料和填料中的至少一种。

15. 一种将固体粒子分散在液体分散介质中的方法, 其中在分散介质中存在根据权利要求1-10中任一项所述的梳形聚合物。

具有盐基团的梳形聚合物

[0001] 本发明涉及梳形聚合物,其具有烷基醚封端的聚氧化烯支链和经中和的叔胺官能支链,涉及包含该梳形聚合物和至少一种着色剂的组合物,和涉及该梳形聚合物作为润湿剂和/或分散剂用于固体粒子的用途。

[0002] US 7078464描述了组合物,其包含胺官能化苯乙烯-马来酸酐共聚物的不饱和羧酸盐。也描述了该组合物作为颜料分散剂的用途。优选的不饱和羧酸是丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0003] WO 2008/080580描述了通过SMA树脂与聚氧化烯单胺和伯叔二胺反应制备的改性梳形共聚物。叔胺基团至少部分地转化成季铵盐。改性梳形共聚物适合用作颜料分散剂树脂。

[0004] WO 2013/189568描述了共聚物及其作为润湿和分散剂的用途。该共聚物通过主链聚合物与各自具有至少一个叔胺基团的伯胺或伯醇反应、然后进行季铵化来制备。在一些实施方案中,主链聚合物可以用聚氧化烯单胺改性。

[0005] 仍然需要适合用作润湿剂和分散剂的聚合物,其向水性颜料分散体和有机溶剂基颜料分散体提供改进的性能。特别是,需要这样的颜料分散体,其具有低粘度,优良的储存稳定性,以及与在涂料组合物和其它着色组合物中所用的不同种类粘合剂之间的宽相容性。用于生产平板显示器的彩色光阻剂(color resists)的颜料分散体需要提供改进的显色性质(developing properties)和良好的再溶解性。该聚合物应当易于从可获得的原料制备,优选不需要使用敏感性聚合技术。

[0006] 本发明提供梳形聚合物,其具有聚合物主链和连接到聚合物主链的侧支链,其中侧支链包含:

[0007] a) 烷基醚封端的聚氧化烯支链,和

[0008] b) 叔胺官能支链,其中叔胺基团至少部分地被分子量为100g/mol至2000g/mol的酸中和,其中在所述酸是聚合酸的情况下,所述分子量涉及数均分子量 M_n ,

[0009] 并且所述侧支链a)和b)以无规方式分布。

[0010] 本发明的梳形聚合物适合用作润湿和分散剂,并向水性颜料分散体和有机溶剂基颜料分散体提供改进的性能。从梳形聚合物获得的颜料分散体具有低粘度,优良的储存稳定性,以及与在涂料组合物和其它着色组合物中所用的不同种类粘合剂之间的宽相容性。当用于生产平板显示器的彩色光阻剂的颜料分散体时,观察到改进的显色性质和优良的再溶解性。该聚合物易于从可获得的原料制备,且不需要使用敏感性聚合技术。

[0011] 本发明的聚合物包含聚合物主链。聚合物主链是具有重复单元的线性或支化聚合物。优选,聚合物主链具有基本上线性或完全线性的结构。通常,关于形成聚合物主链的聚合物类型没有特别限制,和可以选自本领域技术人员已知的聚合物类型。合适的聚合物类型的例子包括聚酯,聚氨酯,聚碳酸酯,以及可聚合性烯属不饱和单体的聚合物和共聚物。就各种各样的可得到的具有其它官能团的烯属不饱和单体而言,这些单体的聚合物和共聚物,统称为(共)聚合物,优选用作聚合物主链。合适的烯属不饱和单体的例子是乙烯基酯,乙烯基醚,乙烯基芳族化合物,例如苯乙烯,丙烯酸和甲基丙烯酸以及它们的酯和酰胺,统

称为(甲基)丙烯酸酯。合适的单体还包括马来酸和富马酸,以及它们的衍生物,例如酸酐、酯、酰胺和酰亚胺。

[0012] 在优选实施方案中,聚合物主链包含乙烯基芳烃单体的聚合单元,特别是苯乙烯的聚合单元。

[0013] 还优选的是,聚合物主链包含N-取代的马来酰亚胺的聚合单元。特别优选的是,侧支链a)和b)经由N-取代的马来酰亚胺的聚合单元中的氮原子连接到聚合物。

[0014] 在本发明的聚合物中,侧支链连接到聚合物主链。通常,侧支链共价连接到聚合物主链。所得的结构也可以称为梳形聚合物。

[0015] 通常,两种或更多种侧支链共价连接到聚合物主链。

[0016] 侧支链包含烷基醚封端的聚氧化烯支链。

[0017] 所述烷基醚通常包含具有1至32个碳原子的烷基。烷基可以是直链或支化的。烷基也可以含有环状基团。在优选实施方案中,烷基具有1至8个碳原子。

[0018] 聚氧化烯基团通常具有88至5000g/mol的数均分子量。在一个优选实施方案中,数均分子量为132至4000g/mol,更优选为132至2000g/mol,数均分子量可以通过凝胶渗透色谱法测得。

[0019] 聚氧化烯基团包含氧化烯的聚合单元。氧化烯优选选自氧化乙烯,氧化丙烯,及其组合。特别优选的是,聚氧化烯基团包含氧化乙烯的聚合单元,或由氧化乙烯的聚合单元组成。如果聚氧化烯支链包含多于一种类型的氧化烯的聚合单元,则这些单元可以统计方式、作为梯度或以嵌段方式排布。在聚氧化烯支链中的聚合氧化烯单元的数目通常在1至114的范围内,例如3至91,或4至45。

[0020] 在一个实施方案中,各个支链具有相同类型的烷基醚封端的聚氧化烯基团。在其它实施方案中,可以存在具有不同类型的这些基团的支链。

[0021] 包含烷基醚封端的聚氧化烯基团的侧支链通常经由连接基团连接到聚合物主链。合适的连接基团的例子是酯基团、酰胺基团和酰亚胺基团。在优选实施方案中,烷基醚封端的聚氧化烯支链经由酰亚胺基团连接到聚合物主链。

[0022] 本发明的梳形聚合物还包含叔胺官能的侧支链。叔胺官能支链包含叔胺基团。通常,这些支链含有一个叔胺基团/每个支链。叔胺基团包含连接到胺氮的直链、支化或环状的烷基。在典型的实施方案中,烷基具有1至18个碳原子/每个烷基,优选1至8个碳原子。在一些实施方案中,烷基可以与胺氮形成环状结构。

[0023] 包含叔胺基团的侧支链通常经由连接基团连接到聚合物主链。合适的连接基团的例子是酯基团、酰胺基团和酰亚胺基团。在优选实施方案中,叔胺官能的侧支链经由酰亚胺基团连接到聚合物主链。

[0024] 通常选择在本发明梳形聚合物中的叔胺基团的量,以使该梳形聚合物具有在5至150mgKOH/g范围内的胺值。优选,胺值是至少10mgKOH/g,更优选是至少15mgKOH/g。优选,梳形聚合物的胺值是至多120mg KOH/g,更优选至多100mgKOH/g。胺值涉及梳形聚合物的不挥发物含量。在一个非常优选的实施方案中,梳形聚合物的胺值在15至100mgKOH/g的范围内。

[0025] 包含烷基醚封端的聚亚烷基的侧支链a)和包含叔胺基团的侧支链b)以无规方式分布。这意味着这些侧支链a)和b)沿着聚合物主链布置且没有特定的顺序或结构,这与嵌段共聚物相反,其中在嵌段共聚物中,在共聚物的可识别链段中存在特定的结构,而在其它

链段中不存在特定的结构。

[0026] 在本发明的梳形聚合物中,叔胺基团至少部分地被分子量为至少100g/mol的酸中和。酸可以是单体酸或聚合酸。如果酸是聚合酸,则分子量涉及数均分子量 M_n 。数均分子量可以合适地通过凝胶渗透色谱法测定。

[0027] 在优选实施方案中,酸具有至少150g/mol的分子量。通常,酸具有2000g/mol或更低的分子量,优选1500g/mol或更低。在一些实施方案中,酸的分子量是1000g/mol或更低。虽然酸可以聚合物的形式存在,但其通常不适合作为成膜粘合剂。

[0028] 酸的酸性基团通常选自羧酸基团,含磷的酸性基团,和磺酸基团。含磷的酸性基团的例子包括膦酸基团,以及磷酸的单酯和二酯。在其中酸性基团含有磷的实施方案中,酸优选具有250至2000g/mol的分子量。

[0029] 酸可以含有1、2或更多个酸性基团/每分子。优选的是,分子含有1或2个酸性基团/每分子。以每分子计的酸性基团的数目也可以作为平均官能度表示,即在样品中的酸基团数目除以在样品中的分子数目。优选,平均官能度在0.9至1.2个酸性基团/每分子的范围内。

[0030] 合适的酸的例子是脂肪酸,例如具有8至18个碳原子的脂肪酸。迄今已经通过磺酸获得非常好的结果,特别是芳族磺酸,例如对甲苯磺酸。

[0031] 当酸是聚合酸时,其合适地包含聚醚链段或聚酯链段。

[0032] 聚合酸可以是线性或支化的聚合物。优选,其基本上是线性聚合物。聚合酸可以基于一种或多种类型的单体。在一些实施方案中,聚合酸包含酯基团。聚合酸可以是聚酯,例如基于二羧酸、二醇和任选地单醇、单羧酸及其组合的聚酯。如果支化聚酯是所需的,则可以包括用于成酯的结构单元,其具有三个或更多个成酯官能团。或者,含有酯基团的聚合物可以通过内酯的开环聚合而制备。内酯的合适例子包括 ϵ -己内酯和 δ -戊内酯。

[0033] 在其它实施方案中,聚合酸包含醚基团。聚合酸可以是聚醚,例如通过环醚基团的开环聚合制得的聚醚,例如环氧化物和氧杂环丁烷。合适的环氧化物的例子包括环氧乙烷,环氧丙烷,缩水甘油基醚,缩水甘油基酯,和它们的混合物。合适的氧杂环丁烷包括未取代的氧杂环丁烷或取代的氧杂环丁烷,例如三羟甲基丙烷氧杂环丁烷。羟基官能环醚的聚合可以得到支化的聚醚结构。

[0034] 在其它实施方案中,聚合酸包含酯基团和醚基团。在一个实施方案中,聚合酸可以是包含至少一个聚醚嵌段和至少一个聚酯嵌段的嵌段共聚物。或者,酯基团和醚基团可以无规地分布。

[0035] 可以通过已知的方法将酸性基团引入聚合物中。

[0036] 酸性磷酸酯合适地通过1个磷酸当量的成酯用磷化合物与1-2当量的羟基官能聚合物反应来制备。

[0037] 如果对于每个磷酸当量的成酯用磷化合物使用1当量的单羟基官能聚合物,则形成单酯。如果使用2当量,则形成二酯。如果使用1和2当量之间的量,则形成单酯和二酯的混合物。

[0038] 本文所用的术语“成酯用磷化合物”理解为表示可通过与羟基化合物反应形成磷酸酯的那些磷化合物,例如氧氯化磷、五氧化二磷、多磷酸和磷酸乙酰基酯可以用作成酯用磷化合物。额外的例子参见德国专利申请No. DE-A 2,726,854。五氧化二磷和多磷酸是优选

的。

[0039] 上述成酯用磷化合物与羟基化合物的反应优选在无溶剂的情况下在最多约100℃的温度下进行。但是,此反应也可以在合适的惰性溶剂的存在下进行,例如参见欧洲专利申请EP 0193019 A。

[0040] 具有羧酸基团的聚合物合适地通过羟基官能或伯胺或仲胺官能的聚合物与环状羧酸酐反应来制备。合适的环状羧酸酐的例子包括马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、琥珀酸酐和邻苯二甲酸酐。或者,内酯的开环聚合可以从羧酸开始以得到羧酸官能聚酯。

[0041] 具有磺酸基团的聚合物可以通过用二氧化硫和氧气在自由基形成剂的存在下处理具有烷基的聚合物,通过硫醇官能聚合物的氧化反应,或通过用硫酸钠处理卤化官能聚合物、并随后酸化来制备。

[0042] 通常,梳形聚合物的至少5摩尔%的叔胺基团被分子量为至少100g/mol的酸中和。在优选实施方案中,梳形聚合物的至少10摩尔%的叔胺基团被中和。特别优选地,15至100摩尔%、最优选20至100摩尔%的叔胺基团被中和。在一些实施方案中,用于中和叔胺基团的酸的用量可以高于用于中和100摩尔%叔胺基团的理论量。但是,酸的量通常在为中和叔胺基团所需的理论量的5至130%范围内。

[0043] 叔胺基团的中和可以合适地通过使梳形聚合物与酸合并、并混合这两种组分来进行。梳形聚合物或酸或这两者可以合适地作为在一种或多种有机溶剂中的溶液来提供,从而减少粘度并促进处理和混合。认为中和以及成盐可以通过使组合物在环境温度或升高的温度下保持特定的时间来促进。在示例性的实施方案中,使组合物在混合后在20至80℃范围内的温度下保持20分钟至24小时以平衡成盐。

[0044] 本发明的梳形聚合物通常具有低含量的季胺基团或完全不含这种基团。在典型的实施方案中,在聚合物中的0.0至4.0摩尔%、优选0.0至0.5摩尔%的所有氮原子是作为季胺基团存在的。

[0045] 本发明的梳形聚合物可以合适地从具有与侧支链连接的合适官能团的基础聚合物制备。在优选实施方案中,基础聚合物是苯乙烯和马来酸酐的共聚物。这种共聚物可以通过已知的方法制备,例如自由基聚合方法。苯乙烯和马来酸酐的共聚物也可以商购。

[0046] 支链基团a)可以通过苯乙烯-马来酸酐基础共聚物与合适的改性剂a)反应而连接到该基础共聚物。

[0047] 在一个实施方案中,改性剂a)是聚氧化烯单胺,其是C₁-C₄醇起始的聚醚,所述聚醚从氧化乙烯和/或氧化丙烯构建并带有伯氨基;氧化乙烯单元与氧化丙烯单元之间的重量比率通常是5:95至100:1,优选30:70至70:30。聚氧化烯单胺的数均分子量通常是500g/mol至3000g/mol。

[0048] 在其它实施方案中,改性剂a)是单羟基封端的聚醚:它们可以例如通过单官能醇用氧化烯、脂族或芳族缩水甘油醚进行烷氧基化来制备,单官能醇例如是链烷醇、环烷醇、酚,氧化烯例如是氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯,脂族或芳族的缩水甘油醚例如是异丙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、甲酚基缩水甘油醚和苯基缩水甘油醚。也可以使用这些原料的混合物。在混合聚醚的情况下,它们可以统计方式、梯度形式或嵌段形式排布。这些聚醚经常具有约100至25,000的数均分子量(M_n),特别经常是150至15,000g/mol,尤其通常是200至10,000g/mol。基于氧化乙烯、

氧化丙烯或其混合物的聚醚是优选的。

[0049] 支链基团b) 可以通过苯乙烯-马来酸酐基础共聚物与合适的改性剂b) 的反应而连接到该基础共聚物。

[0050] 合适的改性剂b) 的例子包括含有伯胺基团和至少一个叔胺基团的多胺化合物。合适的二胺包括例如N,N-二烷基氨基烷基胺。优选的二胺是N,N-二甲基氨基丙基胺。可用的其它胺是二乙基氨基丙基胺 (DEAPA)、二甲基氨基丁基胺 (DMABA)、二甲基氨基乙基胺 (DMAEA)、氨基丙基吗啉和二异丙基氨基丙基胺 (DIAPA)。

[0051] 如上所述,本发明的梳形聚合物非常适合作为润湿剂和/或分散剂用于着色剂。

[0052] 所以,本发明还涉及组合物,其包含:

[0053] (A) 本发明的梳形聚合物,

[0054] (B) 至少一种着色剂,和

[0055] (C) 至少一种稀释剂。

[0056] 合适的着色剂包括颜料、染料和用于提供不透明性的填料,以及它们的组合。

[0057] 合适的着色剂的例子可以参见国际专利申请PCT/EP2018/081346的第9页第30行至第13页第16行,和JP 6248838 B的第6页第32行至第9页第33行。另外,作为非常合适的着色剂,可以提及颜料红-291,颜料黄-231和颜料绿-62,颜料绿-63,Raven 5000Ultra 2 (Birla Carbon产品),Raven 5000Ultra 3 (Birla Carbon产品),COLOUR BLACK FW 100 (Orion Engineered Carbons产品),COLOUR BLACK FW 171 (Orion Engineered Carbons产品),COLOUR BLACK FW 200 (Orion Engineered Carbons产品),COLOUR BLACK FW 255 (Orion Engineered Carbons产品),COLOUR BLACK FW 310 (Orion Engineered Carbons产品),Denka BLACK和用于电池应用的其它炭黑,单壁碳纳米管或多壁碳纳米管。

[0058] 该组合物还包含至少一种稀释剂。合适的稀释剂包括水,有机液体,和它们的混合物。有机液体的例子包括有机溶剂,其通常是挥发性液体,其能降低组合物的粘度。有机溶剂的例子包括二烷基酮,链烷羧酸和链烷醇的烷基酯,尤其是含有至多和包括总共6或8个碳原子的液体。具体例子包括二烷基酮和环烷基酮,例如丙酮,甲基乙基酮,二乙基酮,二异丙基酮,甲基异丁基酮,二异丁基酮,甲基异戊基酮,甲基正戊基酮和环己酮;烷基酯,例如乙酸甲基酯,乙酸乙基酯,乙酸异丙基酯,乙酸丁基酯,甲酸乙基酯,丙酸甲基酯,甲氧基丙基乙酸酯和丁酸乙基酯;二醇和二醇酯和醚,例如乙二醇,2-乙氧基乙醇,3-甲氧基丙基丙醇,3-乙氧基丙基丙醇,乙酸2-丁氧基乙基酯,乙酸3-甲氧基丙基酯,乙酸3-乙氧基丙基酯和乙酸2-乙氧基乙基酯;链烷醇,例如甲醇,乙醇,正丙醇,异丙醇,正丁醇和异丁醇;以及二烷基醚和环醚,例如二乙基醚和四氢呋喃。

[0059] 在其它实施方案中,溶剂包含脂族基团、芳族基团或其混合物。例子包括非卤代芳烃(例如甲苯和二甲苯),卤代芳烃(例如氯苯、二氯苯、氯甲苯),非卤代脂族烃(例如含有6或更多个碳原子的直链和支化的脂族烃,其是全部和部分饱和的),卤代脂族烃(例如二氯甲烷、四氯化碳、氯仿、三氯乙烷),和天然的非极性有机物质,例如植物油、向日葵油、亚麻籽油、萜烯和甘油酯。

[0060] 有机液体的其它例子包括所谓的反应性稀释剂。反应性稀释剂是具有能参与化学固化反应的官能团的那些有机液体。反应性稀释剂的例子包括具有一个或多个环氧基团的缩水甘油醚和缩水甘油基酯,和具有一个或多个(甲基)丙烯酰基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸

酯。

[0061] 如果需要,在组合物中可以包含其它组分。其它组分的例子包括成膜粘合剂,其它树脂和聚合物,反应性稀释剂和溶剂,固化催化剂,以及其它添加剂。其它组分的选择取决于着色组合物的预期用途。在示例性实施方案中,着色组合物是作为喷墨组合物、作为汽车底涂组合物或作为用于彩色滤光片的组合物来配制,特别是作为用于平板显示器的彩色滤光片。

[0062] 作为涂料组合物或油墨的组合物可以用于各种应用领域,诸如汽车涂料,建筑涂料,保护涂料(例如船舶或桥梁用涂料),罐和卷材涂料,木材和家具用涂料,工业涂料,塑料涂料,包线漆(wire enamels),食品和种子用涂料,或皮革涂料(用于天然皮革和人造革)。涂料材料包括糊状材料,其通常具有高含量的固体和低含量的液体组分,例如颜料糊料或效应颜料糊料(使用基于铝、银、黄铜、锌、铜、青铜(如金色铜粉)、氧化铁-铝的颜料);效应颜料的例子是干扰颜料和珠光颜料,例如金属氧化物-云母颜料、氧氯化铋或碱式碳酸铅。

[0063] 当作为用于彩色滤光片的组合物配制着色组合物时,优选在该组合物中包含碱性树脂。合适的碱溶性树脂的例子参见国际专利申请PCT/EP2018/081346的第14页第20行至第15页第21行,和JP 6248838B的第11页第20行至第13页第6行。

[0064] 用于平板显示器的彩色滤光片用组合物还优选包含具有一个或多个烯属不饱和基团的烯属不饱和组分。该组分的例子参见国际专利申请PCT/EP2018/081346的第15页第23行至第16页第33行。

[0065] 优选,组合物还包含成膜粘合剂(D)。

[0066] 在实例中,所述成膜粘合剂可以是任何合适的有机聚合物,这取决于组合物的预期用途。成膜粘合剂可以选自任何合适的热塑性聚合物和任何合适的可交联性聚合物。

[0067] 合适的热塑性聚合物的例子是聚(甲基)丙烯酸酯,聚丙烯腈,聚苯乙烯,苯乙烯类塑料(例如ABS、SEBS、SBS),聚酯,聚乙烯基酯,聚碳酸酯,聚对苯二甲酸亚乙基酯,聚对苯二甲酸亚丁基酯,聚酰胺,热塑性聚氨酯(TPU),聚氯乙烯,聚甲醛,聚乙烯或聚丙烯。

[0068] 本文中定义的可交联性成膜粘合剂具有至少一个可交联的官能团。在这里考虑本领域技术人员已知的任何常规的可交联的官能团。更特别合适的可交联的官能团包括羟基,氨基,羧酸基团,不饱和碳双键,异氰酸酯,多异氰酸酯,和环氧化物,例如缩水甘油醚。可交联性成膜粘合剂是可以放热或吸热方式交联或固化的。可交联性成膜粘合剂在-20℃至250℃的温度范围内是可交联或可固化的。可交联性成膜粘合剂优选选自下组中的至少一种:环氧树脂;聚酯,其中聚酯可以是不饱和的;基于乙烯基酯的树脂,聚(甲基)丙烯酸酯,聚氨酯,聚脲,聚酰胺,聚苯乙烯,聚醚,聚碳酸酯,聚异氰酸酯,和三聚氰胺甲醛树脂。这种成膜粘合剂及其制备方法是本领域技术人员已知的。

[0069] 本发明还涉及根据本发明所述的梳形聚合物作为润湿剂和/或分散剂用于固体粒子的用途。

[0070] 优选,所述固体粒子包含颜料、染料和填料中的至少一种,如上所述。

[0071] 本发明还涉及将固体粒子分散在分散介质中的方法,其中在分散介质中包括本发明的梳形聚合物。该方法通常包括将固体粒子、本发明的梳形聚合物和分散介质在施加剪切力的同时进行混合。

实施例

[0072] 原料:

[0073] SMA 1000: 苯乙烯-马来酸酐共聚物(苯乙烯/马来酸酐的摩尔比率=1/1)

[0074] (Polyscope)

[0075] SMA 2000: 苯乙烯-马来酸酐共聚物(苯乙烯/马来酸酐的摩尔比率=2/1)

[0076] (Polyscope)

[0077] SMA 3000: 苯乙烯-马来酸酐共聚物(苯乙烯/马来酸酐的摩尔比率=3/1)

[0078] (Polyscope)

[0079] 苯乙烯: (Sigma-Aldrich)

[0080] 马来酸酐: (Sigma-Aldrich)

[0081] α -MSD: α -甲基苯乙烯二聚体 (Sigma-Aldrich)

[0082] AMBN: 2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈) (Sigma-Aldrich)

[0083] PMA: 乙酸1-甲氧基-2-丙基酯 (DOW Chemicals)

[0084] PM: 1-甲氧基-2-丙基醇 (DOW Chemicals)

[0085] Jeffamine M 2070: 胺封端的EO/PO聚醚 (Huntsman)

[0086] Jeffamine M 2005: 胺封端的EO/PO聚醚 (Huntsman)

[0087] DMAPA: N,N-二甲基氨基丙基胺 (Huntsman)

[0088] BzCl: 苄基氯 (Sigma-Aldrich)

[0089] BzBr: 苄基溴 (Sigma-Aldrich)

[0090] Lutensol A011: C13-C15烷氧基化聚乙二醇(氧化乙烯单元的数目:11) (BASF)

[0091] MPEG-350: 甲氧基聚乙二醇(氧化乙烯单元的数目:8) (Sigma-Aldrich)

[0092] ϵ -己内酯: (Sigma-Aldrich)

[0093] δ -戊内酯: (Sigma-Aldrich)

[0094] KOH: 氢氧化钾 (Sigma-Aldrich)

[0095] DBSA: 十二烷基苯磺酸 (Sigma-Aldrich)

[0096] Phosmer M: (2-甲基丙烯酰氧基)乙基磷酸酯 (Uni-Chemical), 理论分子量=210.12g/mol

[0097] MAA: 甲基丙烯酸 (Sigma-Aldrich), 理论分子量=86.06g/mol

[0098] PTSA: 对-甲苯磺酸, 理论分子量=172.12g/mol

[0099] BA: 苯甲酸, 理论分子量=122.12g/mol。

[0100] 凝胶渗透色谱法 (GPC)

[0101] 根据DIN 55672-1:2007-08, 在35℃下使用高压液相色谱泵 (WATERS 600HPLC泵) 和折射率检测器 (WATERS 410) 检测数均分子量 M_n 和重均分子量 M_w 和分子量分布。作为分离柱, 使用来自WATERS的3个Styragel柱的组合, 其尺寸为300mm x 7.8mm ID/柱, 粒度为5 μ m, 且孔径为HR4、HR2和HR1。所用的洗脱剂是含有1体积%二丁基胺的四氢呋喃, 洗脱速率为1mL/min。使用聚苯乙烯标样进行常规的校准。

[0102] 不挥发物含量(固含量)的检测:

[0103] 将样品(1.0 $\pm$ 0.2g受试物质)精确称量到预先干燥的铝盘中, 并加入大约2mL乙醇。在均化后, 其在清漆干燥箱中在150℃下干燥20分钟, 在干燥器中冷却, 然后再称重。残

留物相当于样品中的固含量 (ISO 3251)。

[0104] 胺值的检测:

[0105] 将1.5至3.0g样品精确称量到80mL烧杯中并用50mL乙酸溶解。使用配备pH电极的自动滴定装置,该溶液用0.1mol/L HClO_4 乙酸溶液进行中和滴定。使用滴定pH曲线的拐点作为滴定终点,并通过下式获得胺值。

[0106] 胺值 $[\text{mgKOH/g}] = (561 \times 0.1 \times f \times V) / (W \times S)$

[0107] (其中f:滴定剂的系数,V:在滴定终点的滴定量[mL],W:样品的称量重量[g],S:样品的固体物质浓度[wt%])

[0108] 酸值的检测:

[0109] 将1.5至3.0g样品精确称量到80mL烧杯中并用50mL乙醇溶解。使用配备pH电极的自动滴定装置,该溶液用0.1mol/L乙醇KOH溶液进行中和滴定。使用滴定pH曲线的拐点作为滴定终点,并通过下式获得胺值。

[0110] 酸值 $[\text{mgKOH/g}] = (561 \times 0.1 \times f \times V) / (W \times S)$

[0111] (其中f:滴定剂的系数,V:在滴定终点的滴定量[mL],W:样品的称量重量[g],S:样品的固体物质浓度[wt%])

[0112] 总酸值的检测:

[0113] 将1.5至3.0g样品精确称量到80mL烧杯中,并溶解在40mL吡啶和10mL去离子水中。80mL烧杯配备盖子,并在70°C下在温度受控段中在搅拌下或在水浴中加热60分钟。在冷却后,使用配备pH电极的自动滴定装置,该溶液用0.1mol/L的NaOH水溶液进行中和滴定。使用滴定pH曲线的拐点作为滴定终点,并通过下式获得胺值。

[0114] 总酸值 $[\text{mgKOH/g}] = (561 \times 0.1 \times f \times V) / (W \times S)$

[0115] (其中f:滴定剂的系数,V:在滴定终点的滴定量[mL],W:样品的称量重量[g],S:样品的固体物质浓度[wt%])

[0116] 苯乙烯-马来酸酐共聚物(I-SMA 1000/I-SMA 1081)的合成

[0117] 将51.4g的PMA加入反应容器,并在搅拌的同时加热到120°C。然后,将溶解于8.7g PMA中的18.3g马来酸酐、19.5g苯乙烯和2.1g的AMBN滴加入反应容器。该反应在120°C下进行1小时。在冷却后,得到苯乙烯-马来酸酐共聚物(I-SMA 1000)。

[0118] I-SMA 1000具有40%的固含量和211mgKOH/g的总酸值。

[0119] 苯乙烯-马来酸酐共聚物(I-SMA 2000)的合成

[0120] 将3.7g的 α -MSD和37.9g的PMA加入反应容器,并在搅拌的同时加热到130°C。然后,将溶解于14.6g PMA中的14.8g马来酸酐、26.9g苯乙烯和2.1g的AMBN滴加入反应容器。该反应在130°C下进行1小时。在冷却后,得到苯乙烯-马来酸酐共聚物(I-SMA 2000)。

[0121] I-SMA 2000具有47.5%的固含量和150mgKOH/g的总酸值。

[0122] 胺化梳形共聚物C-1的合成

[0123] 将39.5g的I-SMA 2000加入反应容器,并将混合物在搅拌下加热到70°C。然后,将35.5g的Jeffamine M 2070和3.9g的DMAPA滴加入反应容器。该反应在170°C下进行4小时。在反应期间蒸馏出PMA。

[0124] 胺化梳形共聚物C-2至C-8的合成

[0125] 使用与胺化梳形共聚物C-1所述相同的工序合成胺化梳形共聚物C-2至C-8,不同

之处是使用不同类型和量的与支链相关的单体、颜料亲合性基团和在需要时使用额外的溶剂(细节如表1中所示)。

[0126] 胺化无规共聚物RC-1的合成

[0127] 将85.0g的PMA加入反应容器。然后,在搅拌期间加入52.8g的SMA 1000,同时将混合物加热到70℃。然后,将7.2g的DMAPA滴加入反应容器。该反应在170℃下进行4小时。在反应期间蒸馏出PMA。

[0128] 季铵化梳形共聚物QC-1的合成

[0129] 将38.5g的梳形共聚物C-1、58.6g的PMA和2.9g的苄基氯加入反应容器,并将反应容器加热到120℃。季铵化反应在120℃下进行4小时。随后,得到季铵化梳形共聚物QC-1。

[0130] 季铵化梳形共聚物QC-1具有40%的固含量,且聚合物的胺值为4mgKOH/g。

[0131] 季铵化梳形共聚物QC-2至QC-4的合成

[0132] 按照与季铵化梳形共聚物QC-1所述相同的工序合成季铵化梳形共聚物QC-2至QC-6,不同之处是使用不同类型和量的季铵化试剂和溶剂(细节如表2中所示)。

[0133] 水性梳形共聚物WC-1的制备

[0134] 将50.0g梳形共聚物C-1和50.0g去离子水加入反应容器,并在搅拌下将反应容器加热到100℃。从混合物蒸馏PMA和去离子水的操作在100℃下在减压下进行6小时。在冷却到60℃之后,将50.0g去离子水加入反应容器,并多次进行蒸馏操作。在加入合适量的去离子水以调节固含量之后,得到水性梳形共聚物WC-1。

[0135] 水性梳形共聚物WC-1具有40%的固含量,且聚合物的胺值为36mgKOH/g。

[0136] 酸性聚合物AP-1的合成

[0137] 将0.3g的KOH、77.5g的MPEG-350和22.2g琥珀酸酐加入反应容器,并将反应容器加热到80℃。酸性聚合物AP-1的合成在80℃下进行1小时。

[0138] 酸性聚合物AP-1具有100%的固含量,聚合物的酸值为124mgKOH/g,且具有450g/mol的理论分子量。

[0139] 酸性聚合物AP-2的合成

[0140] 将86.0g的Lutensol A011和14.0g的PAA加入反应容器,并将反应容器加热到80℃。酸性聚合物AP-2的合成在80℃下进行1小时。

[0141] 酸性聚合物AP-2具有100%的固含量,聚合物的酸值为186mgKOH/g,且具有772g/mol的理论分子量。

[0142] 酸性聚合物AP-3的合成

[0143] 将0.3g的KOH、77.9g的MPEG-350和21.8g的马来酸酐加入反应容器,并将反应容器加热到80℃。酸性聚合物AP-3的合成在80℃下进行1小时。

[0144] 酸性聚合物AP-1具有100%的固含量,聚合物的酸值为125mgKOH/g,且具有448g/mol的理论分子量。

[0145] 酸性聚合物AP-4的合成

[0146] 将0.1g的DBSA、43.7g的MPEG-350、27.4g的ε-己内酯和16.1g的δ-戊内酯加入反应容器,并将反应容器加热到80℃。该反应在80℃下进行1小时。随后,将12.4g的琥珀酸酐和0.3g的KOH加入反应容器。酸性聚合物AP-4的合成在80℃下进行1小时。

[0147] 酸性聚合物AP-4具有100%的固含量,聚合物的酸值为70mgKOH/g,且具有780g/

mol的理论分子量。

[0148] 酸性聚合物AP-5的合成

[0149] 将0.1g的DBSA、44.9g的MPEG-350、28.2g的 ϵ -己内酯和16.5g的 δ -戊内酯加入反应容器,并将反应容器加热到80℃。该反应在80℃下进行1小时。随后,将10.3g的PPA加入反应容器。酸性聚合物AP-5的合成在80℃下进行1小时。

[0150] 酸性聚合物AP-5具有100%的固含量,聚合物的酸值为137mgKOH/g,且具有875g/mol的理论分子量。

[0151] 中和产物S-1的合成

[0152] 将30.9g的胺化梳形共聚物C-1、9.2g的酸性聚合物AP-1和59.9g的PMA置于反应容器中,并将反应容器加热到80℃。中和反应在80℃下进行1小时。中和产物S-1的试验结果如表4所示。

[0153] 中和产物S-2至S-24的合成

[0154] 使用与中和产物S-1所述相同的工序合成中和产物S-2至S-24,不同之处是使用不同类型的胺化梳形共聚物、酸性聚合物和组分,不同的胺相对于酸的摩尔比率,以及不同剂量的溶剂和去离子水(细节如表4所示)。

[0155] 碱溶性树脂B1的合成

[0156] 将300g的PMA置于反应容器中。在120℃的温度下在180分钟内计量添加137g的BzMA、34g的甲基丙烯酸和1.65g的AMBN。在计量添加结束后,随后的反应时间是120分钟。然后用PMA将固含量调节到35重量%(DIN EN ISO 3251:2008-06,在150℃下20分钟)。数均分子量是7875g/mol。

[0157] 表1胺化梳形共聚物C-1至C-8和胺化无规共聚物RC-1的配方

[0158]

产物名称		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	RC-1
主链 [重量%]	SMA 1000						16.3			52.8
	SMA 2000			12.8	12.0			20.9	21.0	
	SMA 3000					20.4				
	I-SMA 1000		29.1							
	I-SMA 2000	39.5								
溶剂	PMA			19.2	18.0	30.6	16.3	31.3	31.5	85.0
支链 [重量%]	Jeffamine M 2070	35.5	43.1	25.6	23.8	35.0				
	Jeffamine M 2005			17.9	20.8		81.3	50.8	76.7	
颜料亲 合性基 团 [重 量%]	DMAPA	3.9	3.3	2.1	1.8	3.5	3.7	4.6	3.5	7.2
固含量 [重量%]		100	100	100	100	100	100	100	100	100
聚合物的胺值 [mgKOH/g]		37	30	20	17	33	20	33	19	66

[0159] 表2季铵化梳形共聚物QC-1至QC-4的配方

[0160]

产物名称		QC-1	QC-2	QC-3	QC-4
中间聚合物	名称	C-1	C-2	C-1	C-1
	量[重量%]	38.5	37.6	38.7	39.0
季铵化试剂	BzCl [重量%]	2.9	2.4		1.0
	BzBr [重量%]			1.3	
溶剂	PMA [重量%]	58.6	54.0	54.0	54.0
	PM (重量%)		6.0	6.0	6.0
季铵化度 [摩尔%]		90	90	30	30
固含量[重量%]		40	40	40	40
聚合物的胺值[mgKOH/g]		4	3	26	26

[0161] 表3酸性共聚物AP-1至AP-5的配方

[0162]

产物名称		AP-1	AP-2	AP-3	AP-4	AP-5
催化剂 [重量%]	KOH	0.3		0.3	0.3	
	DBSA				0.1	0.1
醇 [重量%]	Lutensol AO11		86.0			
	MPEG-350	77.5		77.9	43.7	44.9
己内酯 [重量%]	ϵ -己内酯				27.4	28.2
	δ -戊内酯				16.1	16.5
酸性部分 [重量%]	琥珀酸酐	22.2			12.4	
	马来酸酐			21.8		
	PPA		14.0			10.3
固含量[重量%]		100	100	100	100	100
分子量(理论) [g/mol]		450	772	448	780	875
聚合物的酸值[mgKOH/g]		124	186	125	70	137

[0163] 表4中和产物S-1至S-24的配方

[0164]

产物名称	胺化梳形共聚物		酸性聚合物或组分		溶剂 [重量%]			中和度 [摩尔%]	固含量 [重量%]
	名称	量 [重量%]	名称	量 [重量%]	PMA	1-乙氧基-2-丙醇	水		
S-1	C-1	30.9	AP-1	9.2	59.9			100	40
S-2	C-1	31.2	AP-5	8.8	60.0			100	40
S-3	C-2	37.6	AP-3	2.3	65.1			25	40
S-4	C-2	32.8	AP-4	7.3	59.9			50	40
S-5	C-2	38.2	MAA	1.8	60.0			100	40
S-6	C-3	37.5	AP-2	2.6	59.9			66	40
S-7	C-4	36.8	AP-2	3.3	59.9			100	40
S-8	C-5	32.0	AP-5	8.0	60.0			100	40
S-9	RC-1	34.0	AP-3	6.0	60.0			33	40
S-10	RC-1	38.0	MAA	2.0	60.0			50	40
S-11	QC-3	90.8	AP-1	3.7	5.5			50	40
S-12	QC-4	88.4	AP-2	4.8	6.8			100	40
S-13	QC-4	84.0	AP-5	6.4	9.6			100	40
S-14	WC-1	84.0	AP-2	6.5			9.5	100	40
S-15	WC-1	91.6	AP-5	3.4			5.0	33	40
S-16	WC-1	97.3	MAA	1.1			1.6	50	40
S-17	C-6	37.7	PTSA	2.3		60.0		50	40
S-18	C-7	69.8	PTSA	5.4		24.8		40	70
S-19	C-7	59.3	AP1	15.1		25.6		100	70
S-20	C-7	44.2	BA	2.4		53.4		100	40
S-21	C-7	36.6	AP2	8.9		54.5		100	40
S-22	C-8	37.8	PTSA	2.2		60.0		100	40
S-23	C-8	38.4	BA	1.6		60.0		100	40
S-24	C-8	67.9	MAA	2.1		30.0		100	70

[0165] 制备着色组合物:

[0166] 制备用于彩色滤光片应用的红色、绿色和蓝色分散体:

[0167] PG-58;Fastogen Green (绿) A110 (DIC)

[0168] PR-254;Irgaphor Red (红) BT-CF (BASF)

[0169] PB-15;6;Fastogen Blue (蓝) EP-193 (DIC)

[0170] 制备用于彩色滤光片应用的分散体R-1的通用工序:

[0171] 将如表4所示的4.3g的碱溶性树脂B1和9.4g的分散剂S-1置于140ml玻璃瓶中。随后,将28.8g的PMA加入玻璃瓶以溶解碱溶性树脂R1和分散剂。然后,将7.5g的PR-254和150g的氧化锆珠(直径:0.4-0.6mm)加入玻璃瓶。该分散过程在LAU-Disperser DAS200中在30℃下进行5小时。在5小时后,将浓缩物过滤到50ml玻璃瓶中以除去氧化锆珠。

[0172] 制备用于彩色滤光片应用的分散体R-2至R-5、G-1至G8和B-1至B-4的通用工序:

[0173] 根据关于分散体R-1所述的工序制备分散体R-2至R6、G-1至G-9和B-1至B-5(细节如5表所示)。

[0174] 表5用于彩色滤光片应用的红色、绿色和蓝色分散体的配方

[0175]

分散体	颜料		分散剂		碱溶性树脂 B1 [g]	溶剂 PMA [g]
	名称	量[g]	产物名称	量[g]		
R-1	PR-254	7.5	S-1	9.4	4.3	28.8
R-2	PR-254	7.5	S-3	9.4	4.3	28.8
R-3	PR-254	7.5	S-4	9.4	4.3	28.8
R-4	PR-254	7.5	S-10	9.4	4.3	28.8
R-5	PR-254	7.5	QC-1	9.4	4.3	28.8
G-1	PG-58	7.5	S-2	9.4	4.3	28.8
G-2	PG-58	7.5	S-5	9.4	4.3	28.8
G-3	PG-58	7.5	S-6	9.4	4.3	28.8
G-4	PG-58	7.5	S-7	9.4	4.3	28.8
G-5	PG-58	7.5	S-8	9.4	4.3	28.8
G-6	PG-58	7.5	S-10	9.4	4.3	28.8
G-7	PG-58	7.5	QC-2	9.4	4.3	28.8
G-8	PG-58	7.5	C-1	6.5	4.3	31.7
B-1	PB-15:6	7.5	S-11	9.4	4.3	28.8
B-2	PB-15:6	7.5	S-12	9.4	4.3	28.8
B-3	PB-15:6	7.5	S-13	9.4	4.3	28.8
B-4	PB-15:6	7.5	QC-1	9.4	4.3	28.8

[0176] 抗蚀油墨 (resistinks) 的生产

[0177] BYK-330: 有机硅型添加剂 (BYK-Chemie)

[0178] Aronix M305: 季戊四醇三丙烯酸酯 (TOA GOSEI)

[0179] Omnirad 369: 曾用名: Irgacure 369, 2-苄基-2-(二甲基氨基)-4'-吗啉基丙基苯基酮 (2-benzyl-2-(dimethylamino)-4'-morpholino butyrophenone, I GM Resins B.V.)

[0180] 抗蚀油墨的配方如下所示:

分散体	50.0 g
2% 的 BYK-330 PMA 溶液	1.0 g
碱溶性树脂 B1	14.2 g
Aronix M305	2.0 g
Omnirad 369	1.0 g
PMA	31.8 g
总量	100.0 g

[0182] 应用试验结果

[0183] 红色、绿色和蓝色分散体的粘度:

[0184] 使用BROOKFIELDVISCOMETER DV-II+(BROOKFIELD,粘度上限:1000mPa·s)检测红色、绿色和蓝色分散体的粘度。

[0185] 红色、绿色和蓝色分散体的粒度:

[0186] 使用粒度分析仪ELSZ-1000 (Otsuka Electronics)检测红色、绿色和蓝色分散体的粒度(中值直径:D50)。

[0187] 显色性质:

[0188] 使用刮棒涂布机No.4将红色、绿色和蓝色抗蚀油墨涂布到玻璃板上(9.16 μ m的湿膜厚度),涂膜在80℃下干燥3分钟。将干燥的涂膜逐渐浸渍到0.05% KOH水溶液中(间隔期:10-60秒)。在用水洗涤它们后,使用KimWipes (Kimberly Clark Corporation产品)擦拭涂膜,并按照以下描述标记涂膜的外观:

[0189] 1 (优异):在擦拭后完全清除涂膜

[0190] 2 (极好):在擦拭后部分地清除涂膜

[0191] 3 (良好):涂膜没有被清除,但涂膜的表面在擦拭后大部分被除去

[0192] 4 (差):涂膜没有被清除,但涂膜的表面在擦拭后部分地被除去

[0193] 5 (糟糕):涂膜的外观在擦拭后不变。

[0194] 在PMA中的再溶解性

[0195] 使用刮棒涂布机No.4将红色、绿色和蓝色抗蚀油墨涂布到玻璃板上(9.16 μ m的湿膜厚度),涂膜在80℃下干燥3分钟。将1滴PMA置于涂膜上,并立即使用KimWipes擦拭。擦拭后的涂膜外观如下标记:

[0196] 1 (优异):在擦拭后完全清除在痕量PMA微滴中的涂膜

[0197] 2 (极好):在擦拭后部分地清除在痕量PMA微滴中的涂膜

[0198] 3 (良好):没有清除在痕量PMA中的涂膜,但涂膜的表面在擦拭后大部分被除去

[0199] 4 (差):没有清除在痕量PMA中的涂膜,但涂膜的表面在擦拭后部分地被除去

[0200] 5 (糟糕):涂膜的外观在擦拭后不变。

[0201] 实施例1-10:红色(R)、绿色(G)和蓝色(B)分散体的粘度和粒度,以及红色(R)、绿色(G)和蓝色(B)抗蚀油墨的显色性质和在PMA中的再溶解性

[0202] 红色、绿色和蓝色分散体的粘度(mPa·s,在20℃下,旋转:60rpm)和粒度(D50)、以及红色、绿色和蓝色抗蚀油墨的显色性质和在PMA中的再溶解性如表6所示。

[0203] 表6红色、绿色和蓝色分散体的粘度和粒度,以及红色、绿色和蓝色抗蚀油墨的显色性质和在PMA中的再溶解性

[0204]

实施例	分散体	分散体的粘度 (mPa·s) (60 rpm)		粒度 (D50) / nm	抗蚀油墨的性能	
		初始	在 40°C 下 储存 5 天		显色性质	在 PMA 中的 再溶解性
1	R-1	5.8	6.0	72	2	1
2	R-2	6.0	6.2	75	1	2
3	R-3	5.6	5.6	74	2	1
4	G-1	5.1	5.3	63	1	1
5	G-3	4.9	5.0	57	1	1
6	G-4	4.8	4.8	59	1	1
7	G-5	5.4	5.5	60	1	1
8	B-1	5.5	5.4	60	2	1
9	B-2	5.0	5.1	58	1	1
10	B-3	4.8	4.8	56	1	1

[0205] 对比例C-1至C-7:红色(R)、绿色(G)和蓝色(B)分散体的粘度和粒度,以及红色、绿色和蓝色抗蚀油墨的显色性质和在PMA中的再溶解性

[0206] 红色、绿色和蓝色分散体的粘度(mPa·s,在20°C下,旋转:60rpm)和粒度(D50)如表8所示,红色、绿色和蓝色抗蚀油墨的显色性质和在PMA中的再溶解性如表7所示。

[0207] 表7红色、绿色和蓝色分散体的粘度和粒度,以及红色、绿色和蓝色抗蚀油墨的显色性质和在PMA中的再溶解性

[0208]

对比例	分散体	分散体的粘度 (mPa·s) (60 rpm)		粒度 (D50) / nm	抗蚀油墨的性能	
		初始	在 40°C 下 储存 5 天		显色 性质	在 PMA 中的 再溶解性
C-1	R-4	> 100	胶凝	86	-	-
C-2	R-5	6.4	6.8	82	2	4
C-3	G-2	6.0	7.1	73	3	4
C-4	G-6	6.0	7.8	74	4	4
C-5	G-7	> 100	胶凝	80	-	-
C-6	G-8	> 100	胶凝	76	-	-
C-7	B-4	5.1	5.2	56	2	5

[0209] 根据表6和7所示的结果,包含胺化梳形共聚物与酸性聚合物之间的中和产物的那些红色、绿色和蓝色分散体显示优异的分散性和储存稳定性(实施例1-10)。另外,包含这些分散体的红色、绿色和蓝色抗蚀油墨也显示优异的显色性质和在PMA中的再溶解性。

[0210] 但是,包含胺化梳形共聚物与酸性聚合物之间的中和产物和低分子量酸性组分的绿色分散体(对比例C-3和C-4)显示差的储存稳定性,并且其抗蚀油墨显示差的显色性质和在PMA中的再溶解性。

[0211] 包含胺化(非梳形)共聚物与酸性聚合物或低分子量酸性组分之间的中和产物的红色分散体(对比例C-1)显示差的分散性。

[0212] 包含胺化梳形共聚物(对比例C-6)和季铵化梳形共聚物(对比例C-5)的绿色分散体显示差的分散性。

[0213] 包含季铵化梳形共聚物(对比例C-2和C-7)的红色和蓝色分散体显示较好的分散性和储存稳定性,但是它们的抗蚀油墨显示差的在PMA中的再溶解性。

[0214] 制备用于溶剂基喷涂涂料的炭黑分散体:

[0215] Raven U3;Raven 5000Ultra 3(Birla Carbons)

[0216] PMA:乙酸1-甲氧基-2-丙基酯(DOW Chemicals)

[0217] 用于制备溶剂基炭黑分散体Bk-1的通用工序:

[0218] 将9.7g的分散剂S-1置于140ml玻璃瓶中。随后,将36.0g的PMA加入玻璃瓶以使该分散剂溶解在PMA中。然后,将4.3g的Raven 5000Ultra 3(Raven U3)和150g的氧化锆珠(直径:0.4-0.6mm)加入玻璃瓶。该分散过程在LAU-Disperser DAS200中在30℃下进行10小时。在10小时后,将浓缩物过滤到50ml玻璃瓶中以除去氧化锆珠。

[0219] 用于制备溶剂基炭黑分散体Bk-2至Bk-6的通用工序:

[0220] 根据关于分散体Bk-1所述的工序制备溶剂基分散体Bk-2至Bk-6(细节如表8所示)。

[0221] 表8溶剂基炭黑分散体Bk-1至Bk-6的配方

[0222]

分散体	颜料		分散剂		溶剂
	名称	量[g]	产物名称	量[g]	PMA [g]
Bk-1	Raven U3	4.3	S-1	9.7	36.0
Bk-2	Raven U3	4.3	S-5	9.7	36.0
Bk-3	Raven U3	4.3	S-6	9.7	36.0
Bk-4	Raven U3	4.3	S-8	9.7	36.0
Bk-5	Raven U3	4.3	C-1	9.7	36.0
Bk-6	Raven U3	4.3	QC-1	9.7	36.0

[0223] 实施例11-13:溶剂基炭黑分散体Bk-1、Bk-3和Bk-4的粘度和粒度

[0224] 溶剂基炭黑分散体Bk-1、Bk-2和Bk-4的粘度(mPa·s,在20℃下,旋转:60rpm)和粒度(D50)如表9所示。

[0225] 表9溶剂基炭黑分散体Bk-1、Bk-3和Bk-4的粘度和粒度

[0226]

实施例	分散体	分散体的粘度(mPa·s) (60 rpm)		粒度(D50) / nm
		初始	在 40℃ 下储存 5 天	
11	Bk-1	27	28	92
12	Bk-3	11	12	80
13	Bk-4	19	19	83

[0227] 对比例8-10:溶剂基炭黑分散体Bk-2、Bk-5和Bk-6的粘度和粒度

[0228] 溶剂基炭黑分散体Bk-2、Bk-5和Bk-6的粘度(mPa·s在20℃下,旋转:60rpm)和粒度(D50)如表10所示。

[0229] 表10溶剂基炭黑分散体Bk-2、Bk-5和Bk-6的粘度和粒度

	对比例	分散体	分散体的粘度(mPa·s) (60 rpm)		粒度(D50) / nm
			初始	在 40°C 下储存 5 天	
[0230]	C-8	Bk-2	24	56	86
	C-9	Bk-5	> 100	胶凝	225
	C-10	Bk-6	19	34	84

[0231] 根据表9和10所示的结果,包含胺化梳形共聚物与酸性聚合物之间的中和产物的溶剂基黑色分散体显示作为溶剂基炭黑分散体用于运输交通工具涂料的有前景的结果(实施例11-13)。

[0232] 另一方面,包含胺化梳形共聚物与低分子量酸性组分之间的中和产物的黑色分散体(对比例C-8)和包含季铵化梳形共聚物的黑色分散体(对比例C-9)显示差的储存稳定性。另外,包含胺化梳形共聚物(对比例C-10)的黑色分散体显示差的分散性。

[0233] 制备用于水性蓝色涂料的蓝色分散体:

[0234] G314:花青蓝G-314(Sanyo Color)

[0235] BYK-011:聚合物型消泡剂(BYK-Chemie)

[0236] DYN 800N:BYK-DYNWET 800N,润湿剂(BYK-Chemie)

[0237] 用于制备水性蓝色分散体B1-1的通用工序:

[0238] 将31.4g的去离子水、0.3g的BYK-011和0.80g的BYK-DYNWET800N置于140ml玻璃瓶中。随后,将7.50g的分散剂S-15加入玻璃瓶以使该分散剂溶解在去离子水中。然后,将10.00g的Cyanine Blue G-314和150g的氧化锆珠(直径:0.4-0.6mm)加入玻璃瓶。该分散过程在LAU-Disperser DAS200中在30°C下进行8小时。在研磨之后,将浓缩物过滤到50ml玻璃瓶中以除去氧化锆珠。

[0239] 用于制备水性蓝色分散体B1-2至B1-4的通用工序:

[0240] 根据关于分散体B1-1所述的工序制备水性蓝色分散体B1-2至B1-4(细节如表11所示)。

[0241] 表11水性蓝色分散体B1-1至B1-4的配方

分散体	颜料		分散剂		BYK-011	DYN 800N	去离子水 [g]
	名称	量[g]	产物名称	量[g]	量[g]	量[g]	
[0242]	Bl-1	G-314	10.0	S-14	7.5	0.3	0.8
	Bl-2	G-314	10.0	S-15	7.5	0.3	0.8
	Bl-3	G-314	10.0	S-16	7.5	0.3	0.8
	Bl-4	G-314	10.0	WC-1	7.5	0.3	0.8

[0243] 实施例14-15:水性蓝色分散体B1-1至B1-2的粘度和粒度

[0244] 水性蓝色分散体B1-1至B1-2的粘度(mPa·s,在20°C下,旋转:60rpm)和粒度(D50)如表12所示。

[0245] 表12水性蓝色分散体B1-1至B1-2的粘度和粒度

[0246]	实施例	分散体	分散体的粘度(mPa·s) (60 rpm)		粒度(D50) / nm
			初始	在 40°C 下储存 7 天	
	14	Bl-1	18	16	77
	15	Bl-2	19	17	79

[0247] 对比例11-12:水性蓝色分散体Bl-3至Bl-4的粘度和粒度

[0248] 水性蓝色分散体Bl-3至Bl-4的粘度 (mPa · s在20°C下,旋转:60rpm) 和粒度 (D50) 如表13所示。

[0249] 表13水性蓝色分散体Bl-3至Bl-4的粘度和粒度

[0250]	对比例	分散体	分散体的粘度(mPa·s) (60 rpm)		粒度(D50) / nm
			初始	在 40°C 下储存 7 天	
	C-11	Bl-3	24	56	86
	C-12	Bl-4	> 100	胶凝	359

[0251] 根据表12和13所示的结果,包含胺化梳形共聚物与酸性聚合物之间的中和产物的水性蓝色分散体显示作为水性蓝色分散体用于运输交通工具涂料的有前景的结果(实施例14-15)。

[0252] 另一方面,包含胺化梳形共聚物与低分子量酸性组分之间的中和产物的蓝色分散体(对比例C-11)显示差的储存稳定性。另外,包含胺化梳形共聚物的蓝色分散体(对比例C-12)显示差的分散性。

[0253] 制备用于电池应用的黑色分散体:

[0254] Denka Black:Denka炭黑(颗粒状) (Denka)

[0255] BYK-017:聚合物型消泡剂 (BYK-Chemie)

[0256] 用于制备水性黑色分散体WBk-1的通用工序:

[0257] 将15.2g的去离子水、0.1g的BYK-017置于70ml玻璃瓶中。随后,将0.70g的分散剂S-15加入玻璃瓶以使该分散剂溶解在去离子水中。然后,将4.0g的Denka Black和60g的氧化锆珠(直径:2.0mm)加入玻璃瓶中。该分散过程在LAU-Disperser DAS200中在30°C下进行3小时。在研磨之后,将浓缩物过滤到50ml玻璃瓶中以除去氧化锆珠。

[0258] 用于制备水性黑色分散体WBk-2至WBk-4的通用工序:

[0259] 根据关于分散体WBk-1所述的工序制备水性黑色分散体WBk-2至WBk-4(细节如表14所示)。

[0260] 表14水性黑色分散体WBk-2至WBk-4的配方

分散体	颜料		分散剂		BYK-017	去离子水 [g]
	名称	量[g]	产物名称	量[g]	量[g]	
[0261] WBk-1	Denka Black	4.0	S-14	0.7	0.1	15.2
WBk-2	Denka Black	4.0	S-15	0.7	0.1	15.2
WBk-3	Denka Black	4.0	S-16	0.7	0.1	15.2
WBk-4	Denka Black	4.0	WC-1	0.7	0.1	15.2

[0262] 实施例16-17:水性黑色分散体WBk-1至WBk-2的粘度和粒度

[0263] 水性黑色分散体WBk-1至WBk-2的粘度 (mPa · s, 在20℃下, 旋转: 60rpm和6rpm) 和粒度 (D50) 如表15所示。

[0264] 表15水性黑色分散体WBk-1至WBk-2的粘度和粒度

实施例	分散体	分散体的粘度(mPa·s)		粒度(D50) / nm
		旋转: 60 rpm	旋转: 6 rpm	
[0265] 16	WBk-1	10	14	421
17	WBk-2	8	12	397

[0266] 对比例13-14:水性黑色分散体WBk-3至WBk-4的粘度和粒度

[0267] 水性黑色分散体WBk-3至WBk-4的粘度 (mPa · s在20℃下, 旋转: 60rpm和6rpm) 和粒度 (D50) 的粘度和粒度如表16所示。

[0268] 表16水性黑色分散体WBk-3至WBk-4的粘度和粒度

对比例	分散体	分散体的粘度(mPa·s)		粒度(D50) / nm
		旋转: 60 rpm	旋转: 6 rpm	
[0269] C-13	WBk-3	16	32	442
C-14	WBk-4	966	10980	515

[0270] 根据表15和16所示的结果, 包含胺化梳形共聚物与酸性聚合物之间的中和产物的水性黑色分散体显示作为水性黑色分散体用于锂离子电池的有前景的结果 (实施例16-17)。

[0271] 另一方面, 包含胺化梳形共聚物与低分子量酸性组分之间的中和产物的黑色分散体 (对比例C-13) 显示触变现象。另外, 包含胺化梳形共聚物的黑色分散体 (对比例C-14) 显示差的分散性和高粘度。

[0272] 制备用于溶剂基蓝色涂料的蓝色分散体:

[0273] Heliogen Blue L7110F β酞菁蓝色有机颜料 (BASF)

[0274] 乙醇

[0275] 乙酸乙酯。

[0276] 用于制备溶剂基蓝色分散体SB-1的通用工序:

[0277] 将29.4g的乙醇/乙酸乙酯9:1混合物置于100ml玻璃瓶中, 并加入5.6g的分散剂S-

17。然后,将15.0g的Heliogen Blue L7110F和50g氧化锆珠(直径1.0-1.3mm)加入玻璃瓶中。该分散过程在LAU-Disperser DAS200中进行60分钟。

[0278] 用于制备溶剂基蓝色分散体SB-2至SB-11的通用工序:

[0279] 根据关于分散体SB-1所述的工序制备溶剂基蓝色分散体SB-2至SB-11 (细节如表17所示)。

[0280] 表17溶剂基蓝色分散体SB-2至SB-11的配方

[0281]

分散体	颜料		分散剂		EtOH/EAc (9:1) [g]
	名称	量[g]	产物名称	量[g]	
SB-2	L7110F	15.0	S-18	3.2	31.8
SB-3	L7110F	15.0	S-19	3.2	31.8
SB-4	L7110F	15.0	S-20	5.6	29.4
SB-5	L7110F	15.0	S-21	3.2	31.8
SB-6	L7110F	15.0	S-22	5.6	29.4
SB-7	L7110F	15.0	S-23	5.6	29.4
SB-8	L7110F	15.0	S-24	3.2	31.8
SB-9	L7110F	15.0	C-6	2.3	32.8
SB-10	L7110F	15.0	C-7	3.0	32.0
SB-11	L7110F	15.0	C-8	3.2	31.8

[0282] 实施例18-24:溶剂基蓝色分散体SB-1至SB-7的粘度和粒度

[0283] 溶剂基蓝色分散体SB-1至SB-7的粘度如表18所示。

[0284] 表18溶剂基蓝色分散体SB-1至SB-7的粘度和粒度

[0285]

实施例	分散体	分散体的粘度(mPa·s)		粒度(D90) / nm
		10 rpm	100 rpm	
18	SB-1	12.4	7.3	314
19	SB-2	7.5	6.8	339
20	SB-3	11.0	8.8	342
21	SB-4	9.2	7.4	332
22	SB-5	12.9	8.3	361
23	SB-6	7.7	7.4	301
24	SB-7	10.7	9.2	324

[0286] 对比例15-18:溶剂基蓝色分散体SB-8至SB-11的粘度和粒度

[0287] 溶剂基蓝色分散体SB-8至SB-11的粘度和粒度如表19所示。

[0288] 表19水性蓝色分散体SB-8至SB-11的粘度和粒度

	对比例	分散体	分散体的粘度(mPa·s)		粒度(D90) / nm
			10 rpm	100 rpm	
[0289]	C-15	SB-8	15.0	14.1	369
	C-16	SB-9	698.3	187.7	453
	C-17	SB-10	741.2	206.0	485
	C-18	SB-11	769.7	209.1	429

[0290] 根据表18和19所示的结果,包含胺化梳形共聚物与酸性聚合物之间的中和产物的溶剂基蓝色分散体显示作为溶剂基蓝色分散体用于印刷油墨的有前景的结果(实施例18-25)。

[0291] 另一方面,包含胺化梳形共聚物与低分子量酸性组分之间的中和产物的蓝色分散体(对比例C-15)显示较高的粘度。另外,包含胺化梳形共聚物的蓝色分散体(对比例C-16至C-18)显示差的分散性。