



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105899578 B

(45)授权公告日 2019.01.04

(21)申请号 201480071274.8

(22)申请日 2014.10.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105899578 A

(43)申请公布日 2016.08.24

(30)优先权数据
61/898,714 2013.11.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.06.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/061456 2014.10.21

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/065753 EN 2015.05.07

(73)专利权人 路博润先进材料公司
地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 D·德福特 A·J·舒特尔
R·A·詹宁斯

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 唐秀玲 徐国栋

(51)Int.Cl.
C08G 65/333(2006.01)

(56)对比文件
W0 2008/018873 A1,2008.02.14,
CN 104411739 A,2015.03.11,
US 6440207 B1,2002.08.27,
US 2005/0120911 A1,2005.06.09,

审查员 李曦

权利要求书4页 说明书21页

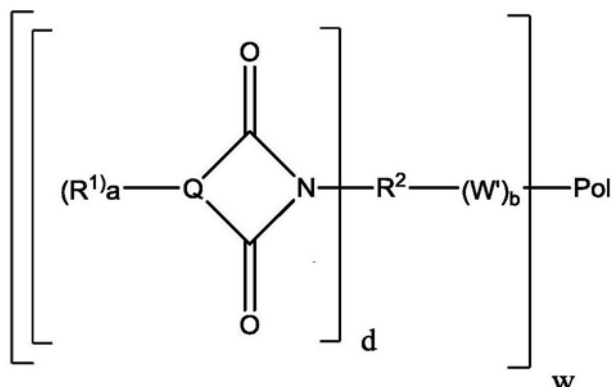
(54)发明名称

芳族分散剂组合物

(57)摘要

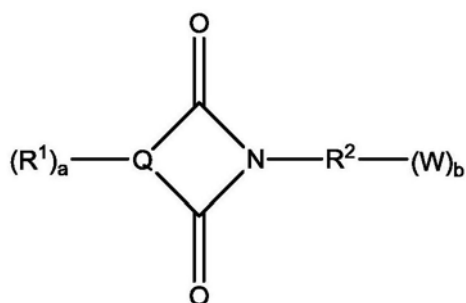
本发明涉及包含颗粒固体、有机或含水介质和分散剂的组合物,所述分散剂可以为有机二环氧化物或聚环氧化物与含有稠合或非稠合芳族酰亚胺基团的伯胺、氨基醇、氨基酸、羧基酸或醇的反应产物。本发明进一步提供用于涂料、油墨、调色剂、塑料(例如热塑性塑料)、增塑剂、塑料溶剂、粗磨和冲洗的组合物。

1. 式 (1) 表示的聚合物:



式(1)

其中式 (1) 分散剂具有末端和/或侧酰亚胺基团, 其中侧链酰亚胺基团衍生自式 (1a) 所示酰亚胺化合物:



式(1a)

其中:

R_1 为 Q 环上可用于与取代基键合的任何位置上的取代基, 且 R_1 可独立地由 -H, 或者选自 -NO₂、-SO₂NR'₂、-C(O)R'、-SO₃M、卤素、-NH₂ 和 -OR' 的吸电子基团, 或者释电子基团烷基中的一个或多个表示, M 为 H、金属阳离子、NR'₄⁺ 或其混合物; R' 为 -H、含有 1-20 个碳原子的任选取代的烷基, 取代基为羟基或卤素或其混合物;

Q 为包含 $4n+2$ 个 π -电子的稠合或非稠合芳环, 其中 $n=1$ 或更多, 且 Q 以形成 5 或 6 元酰亚胺环的方式与酰亚胺基团键合;

R^2 为 C₁-C₂₀ 亚烷基或其混合物;

R^2 包含氧和/或氮原子, 其中 R^2 的每个氧或氮, 存在至少 2 个碳原子, 这些包括 R^2 中的醚、酯和酰胺类键;

Pol 为包含以下一种或多种的至少一个侧链的二环氧化物或聚环氧化物:

聚醚,

聚酯,

其混合聚醚/聚酯侧链,

其混合聚酯/聚醚侧链,

或其混合物;

Pol 与各 W' 之间的键容许一个或多个由 w 限定的末端和/或侧链酰亚胺基团在 Pol 上的

一个或多个位置处与Po1连接并且各个酰亚胺基团通过一个或多个由b限定的键与Po1连接；

W为能够与环氧化物基团反应的任何基团；

W' 表示失去H的氨基、羧酸基和羟基；当b为2时，则W' 中的一个衍生自与所述环氧化物反应的仲胺且在酰亚胺与其它W' 基团之间的R²连接基团中，当b为2时，各个W' 基团为相同或不同的；

b为1或2，并且当b为1时，当W为羟基或羧酸基时酰亚胺基团可以为末端的并且通过一个化学键与Po1连接，或者当W为NH₂时为侧链，当b为2时，酰亚胺基团为通过2个化学键与Po1连接的侧链；

d为1、2，或者3；这意指存在1-3个酰亚胺基团在R²的不同碳原子处与R²连接的可能性；且

w为1或更多。

2. 根据权利要求1的聚合物，其中W为伯和仲胺基、羧酸基和羟基，和/或W' 为含酰亚胺基团的氨基、羟基或羧基，通常氨基或羟基与二环氧化物或聚环氧化物在氨基、羟基或羧基与环氧化物之间形成化学键的常规反应中反应的残基。

3. 根据权利要求1的聚合物，其中n为2，且Q基于1,8-萘酐，或者1,2-萘酐。

4. 根据权利要求1的聚合物，其中稠合芳环基于1,8-萘二甲酰亚胺，或者1,2-萘二甲酰亚胺或其混合物。

5. 根据权利要求1的聚合物，其中Q基于萘二甲酰亚胺。

6. 根据权利要求5的聚合物，其中Q基于4-硝基-1,8-萘二甲酰亚胺、3-硝基-1,8-萘二甲酰亚胺、4-氯-1,8-萘二甲酰亚胺、3-磺基-1,8-萘二甲酰亚胺或其混合物。

7. 根据权利要求1的聚合物，其中聚合物通过以下方法得到/可得到，所述方法包括通过使(a)和(b)在任选(c)的存在下反应而加聚：

(a) 至少一种式(1a)化合物，其中当b=1时，W为伯胺基，得到侧酰亚胺基团，和/或W为羟基或羧酸基，得到末端酰亚胺基团，和/或当b=2时，W为仲氨基(-NH-)、羟基或者羧酸基或其混合物，得到侧酰亚胺基团，

(b) 一种或多种二环氧化物和/或聚环氧化物以及由数均MW250-3500的单官能聚醚胺组成的组中的至少一员，其基于包含C₂₋₈氧化烯或其任何组合的单元的聚醚以得到侧聚醚链；

(c) 取代C₃₋₂₈烷基胺中的至少一员；或者氨基醇中的至少一种；或其混合物。

8. 根据权利要求7的聚合物，其中C₂₋₈氧化烯为C₂₋₄氧化烯，包括氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯。

9. 根据权利要求7的聚合物，其中聚合物通过进一步指定一个或多个步骤以使任何残余氨基、羟基或环氧基进一步反应而制备，包括：

a) 使存在的任何末端氨基与异氰酸酯、内酯、羟基羧酸、酐、环碳酸酯，或者(甲基)丙烯酸酯反应；

b) 任何氨基与单或多羧酸、无机酸、含磷和多金属氧酸盐的酸或强酸盐化和/或反应；

c) 将存在的任何氨基氧化成氮氧化物；

d) 将存在的任何氨基用烷基化剂季铵化；

e) 使存在的任何羟基与异氰酸酯、磷酸、聚磷酸、酞或羧酸反应；

f) 使存在的任何末端环氧化物基团与仲胺或羧酸反应；

g) 使存在的任何残余伯羟基和氨基与内酯、羟基羧酸、改性聚酯异氰酸酯或其任何组合反应以形成侧聚酯链，以及任选使衍生自内酯和/或羟基羧酸的聚酯链的羟基端基与改性聚醚异氰酸酯进一步反应以形成嵌段聚醚/聚酯侧链；或者

使存在的任何羟基和氨基与氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯、改性聚醚异氰酸酯或其任何组合反应以形成侧聚醚链，以及任选使衍生自氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯或其混合物的聚醚链的羟基端基与改性聚酯异氰酸酯反应以形成嵌段聚酯/聚醚侧链；

h) 将所述加聚物与由氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯或其混合物衍生或可得到的C₃₋₂₈烷基烷氧基化物混合；

i) 或者其a) -h) 的任何组合。

10. 根据权利要求9的聚合物，其中聚合物通过进一步指定一个或多个步骤以使任何残余氨基、羟基或环氧基进一步反应，包括至少一个选自a)、c)、d)、e)、f) 或g) 的其它步骤而制备。

11. 根据权利要求1的聚合物，其中聚合物通过如下方法得到/可得到，所述方法包括通过使(a) 与(b) 反应以及以下(c) 或者(d) 中的一个或两个而加聚：

(a) 至少一种式(1a) 化合物，其中当b=1时，W为伯胺基，得到侧酰亚胺基团，和/或W为羟基或羧酸基，得到末端酰亚胺基团，和/或当b=2时，W为仲氨基(-NH-)、羟基或者羧酸基或其混合物，得到侧酰亚胺基团，

(b) 一种或多种二环氧化物和/或聚环氧化物以及取代C₃₋₂₈烷基胺中的至少一员、或者氨基醇中的至少一种、或其混合物；

(c) 使来自步骤(b) 的存在的任何残余伯羟基和氨基与内酯、羟基羧酸、改性聚酯异氰酸酯或其任何组合反应以形成侧聚酯链，以及任选使衍生自内酯和/或羟基羧酸的聚酯链的羟基端基与改性聚醚异氰酸酯进一步反应以形成嵌段聚醚/聚酯侧链；

(d) 使来自步骤(b) 的任何羟基和氨基与氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯、改性聚醚异氰酸酯或其任何组合反应以形成侧聚醚链，以及任选使衍生自氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯或其混合物的聚醚链的羟基端基与改性聚酯异氰酸酯进一步反应以形成嵌段聚酯/聚醚侧链。

12. 根据权利要求11的聚合物，其中聚合物通过进一步指定一个或多个步骤以使任何残余氨基、羟基或环氧基进一步反应而制备，包括：

a) 使存在的任何末端氨基与异氰酸酯、酞、环碳酸酯，或者(甲基) 丙烯酸酯反应；

b) 任何氨基与单或多羧酸、无机酸、含磷和多金属氧酸盐的酸或强酸盐化和/或反应；

c) 将存在的任何氨基氧化成氮氧化物；

d) 将存在的任何氨基用烷基化剂季铵化；

e) 使存在的任何羟基与异氰酸酯、磷酸、聚磷酸、酞或羧酸反应；

f) 使存在的任何末端环氧化物基团与仲胺或羧酸反应；

g) 将所述加聚物与由氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯或其混合物衍生或可得到的C₃₋₂₈烷基烷氧基化物混合；

h) 或其任何组合。

13. 一种组合物, 其包含颗粒固体、介质和具有至少一个芳族酰亚胺基团的聚合物链, 其中聚合物由前述权利要求1-12中任一项的聚合物表示, 介质选自极性有机介质、含水介质和非极性有机介质中的一种。

14. 根据权利要求13的组合物, 其中所述介质包含极性有机介质。

15. 根据权利要求13的组合物, 其中所述介质包含含水介质。

16. 根据权利要求13的组合物, 其中所述介质包含非极性有机介质。

17. 根据前述权利要求13-16中任一项的组合物, 其中组合物为研磨料、油漆或油墨。

18. 根据前述权利要求13-16中任一项的组合物, 其中颗粒固体为颜料或填料。

19. 根据前述权利要求13-16中任一项的组合物, 其进一步包含基料。

20. 根据前述权利要求13-16中任一项的组合物, 其中聚合物以组合物的0.5重量%至30重量%的量存在。

21. 根据权利要求20的组合物, 其中聚合物以组合物的1重量%至25重量%的量存在。

芳族分散剂组合物

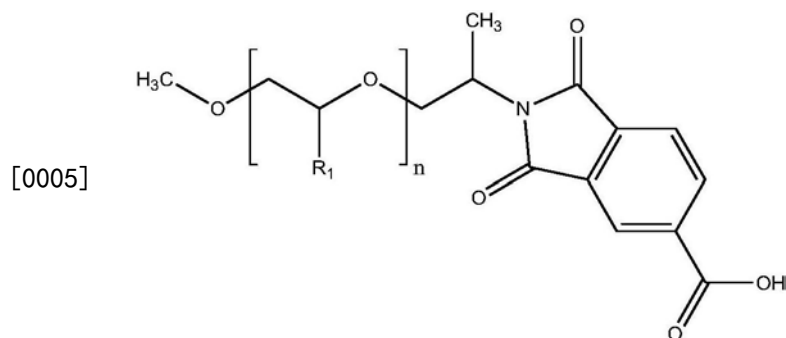
发明领域

[0001] 本发明涉及包含颗粒固体、有机或含水介质和聚合物的组合物,所述聚合物可以为有机二环氧化物或聚环氧化物与含有稠合或非稠合芳族酰亚胺基团的伯胺、氨基醇、氨基酸、羧基酸、二醇或醇的反应产物。本发明进一步提供用于涂料、油墨、调色剂、塑料(例如热塑性塑料)、增塑剂、增塑溶胶、粗研磨和冲洗的组合物。

[0002] 发明背景

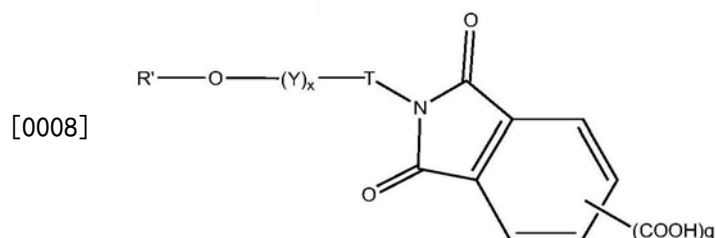
[0003] 许多配制剂,例如油墨、油漆、研磨料和塑料要求有效的分散剂以将颗粒固体均匀地分布于含水、极性或非极性有机介质中。对于油墨,理想的是油墨生产商生产具有高分辨率和质量的印刷产品。印刷方法迎合不断拓宽范围的基底基质、树脂和颜料的适应性是一个挑战。颜料分散体应与用于确保最终涂层的良好附着力和抗性的不同配制剂相容。差的颜料分散或稳定化可能导致在有机或含水液体介质(例如油墨、油漆或涂料)中聚集或沉降,从而降低光泽度和美学诉求。

[0004] 美国专利7,265,197 (Huber等人,2007年9月4日公开)公开了用具有下式的分散剂将颜料分散于油墨组合物中:



[0006] 其中R₁单独地选自H和CH₃,且n为4-400的整数。

[0007] 国际公开W0 2008/028954 (Thetford,2008年3月13日公开)公开了在极性和非极性有机介质中的包含末端酸性基团的酰亚胺分散剂化合物,其中分散剂化合物由以下结构表示:



[0009] 其中T为-(CH₂)₃-或-CH₂CH(CH₃)-;R'为H或C₁₋₅₀任选取代烃基,或者C₁₋₅₀任选取代烃羰基(hydrocarbonyl);Y为C₂₋₄烯氧基;x为2-90;且q为1或2,条件是在式(1a)中,当q为1时,T为-(CH₂)₃-,当q为2时,T为-(CH₂)₃-或-CH₂CH(CH₃)-。

[0010] 美国专利5,688,312 (Sacripante等人,1997年11月18日公开)公开了包含着色剂和酰亚胺或双酰亚胺的油墨组合物。酰亚胺或双酰亚胺可通过使邻苯二甲酸酐和单胺或二

胺反应而制备。

[0011] 国际专利申请W0 2007/139980 (Romanova等人, 2007年12月6日公开) 公开了至少一种二酐与至少两种彼此不同的反应物的反应产物, 所述反应物各自包含伯或仲氨基、羟基或硫醇官能团, 且所述反应物中的至少一种为聚合物。

[0012] 美国专利6,440,207 (Schulz, 2002年8月27日公开) 公开了制备用于包含一种或多种芳族聚氧化烯分散剂的含水体系的可分散性干有机颜料的方法。芳族聚氧化烯分散剂可通过在包含250g去离子水的高压釜中使19.8 (0.100摩尔) 1,8-萘二甲酸酐和105 (0.105摩尔) Jeffamine™XTJ-506 (83重量%氧化乙烯, 17重量%氧化丙烯) 反应而制备。

[0013] 2013年4月25日提交的标题为“Aromatic Dispersant Composition”的国际专利申请PCT/US13/038114 (Shooter, Thetford和Richards) 公开了包含具有至少一个芳族酰亚胺侧基的聚合物链的聚合物。

[0014] 2013年4月24日提交的标题为“Aromatic Dispersant Composition”的国际专利申请PCT/US13/037928 (Shooter, Thetford和Richards) 公开了包含具有至少一个稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链的聚合物。

[0015] 美国专利5,128,393 (Peng等人, 1992年7月7日公开) 公开了颜料分散剂, 其为有机单环氧化物或聚环氧化物与包含咪唑啉结构部分的伯胺的反应产物。

[0016] 美国专利5,324,756 (Gebregiorgis, 1994年6月28日公开) 公开了颜料分散剂, 其具有容许高颜料:基料比的优点并使电涂料组合物中的挥发性有机含量 (VOC) 最小化。

[0017] 美国专利8,236,157 (Gebregiorgis, 2010年10月21日公开) 公开了基本由胺化双酚环氧树脂的羧酸盐和烷氧基化苯乙烯化苯酚组成的颜料分散树脂。

[0018] 美国专利7,312,260 (Krappe等人, 2005年1月27日公开) 公开了适用作润湿剂和分散剂并可通过单官能或多官能芳族环氧化物与聚氧化烯单胺反应而得到的加成化合物。

[0019] 美国专利申请2006/0089426 (Haubennestel等人, 2006年4月27日公开) 公开了具有大于500克/摩尔的数均分子量的烷氧基化环氧化物-胺加合物。

[0020] 美国专利申请2009/0221745 (Orth等人, 2009年9月3日公开) 公开了适用作润湿和分散剂并可由A) 聚环氧化物与B) 至少一种脂族和/或芳脂族伯胺和C) 改性聚烷氧基化物异氰酸酯反应形成氨基甲酸酯而得到的化合物。

[0021] 美国专利申请2008/0047462 (Klein等人, 2008年2月28日公开) 公开了用作油墨的物质组合物, 所述组合物包含溶剂、颜料和有效颜料分散量的具有给定结构的水溶性分散剂。

[0022] 美国专利申请2008/0119613 (Klein等人, 2008年5月22日公开) 公开了通过单官能胺封端聚醚与多元醇的缩水甘油醚反应而形成的水溶性产物。

[0023] 美国专利申请2010/0227950 (Nguyen等人, 2010年9月9日公开) 公开了颜料组分、有效颜料分散量的具有给定式的分散剂。

[0024] 美国专利5,852,123 (Huybrechts, 1998年12月22日公开) 公开了基于丙烯酸接枝共聚物的用于颜料的聚合物分散剂, 其中接枝共聚物具有至少约1重量%的连接在骨架、大分子单体或者骨架和大分子单体上的酰亚胺或脲官能分散取代基。

[0025] 国际公开W0 00/12582A (Simms等人, 2000年3月9日公开) 公开了接枝聚合物的聚合物颜料分散剂, 所述接枝聚合物具有丙烯酸聚合物骨架和从骨架下悬垂的聚酯侧链、环

状酰亚胺基团和季铵基团。

[0026] 日本专利申请JP2013-053200A (Tanaka等人, 2011年9月2日公开) 公开了包含含环状酰亚胺的含水聚氨酯作为分散树脂、颜料和分散剂的分散体。

[0027] 美国专利5,424,346 (Simms等人, 1995年6月13日) 公开了聚酯/丙烯酸梳型聚合物, 其为20-85%羧酸官能聚酯共聚物、10-50%环氧乙烷取代的丙烯酸共聚物和2-20%具有异吡啶基的酰亚胺化合物的反应产物。

[0028] 日本专利申请JP2012-211228A (Murakami等人, 2012年11月1日公开) 公开了具有MW 500-5,000的A-B嵌段共聚物。聚合物嵌段A构成甲基丙烯酸, 聚合物嵌段B具有2个或更多羧基。

[0029] 在Progress in Organic Coatings 35 (1999) 205-214中公开的标题为“A new graft copolymer pigment dispersant synthesis”的Journal文章公开了将邻苯二甲酰亚胺接枝到环氧化物官能丙烯酸酯上。

[0030] 发明概述

[0031] 本发明的一个目的是提供化合物, 所述化合物能够改进色强度或其它着色性能, 提高颗粒固体负载和/或形成改进的分散体, 具有最终组合物的改进亮度, 同时还产生具有降低的粘度、良好分散体稳定性、降低的粒度和降低的粒度分布 (通常降至150nm或更小, 例如70-135nm的平均值)、降低的浊度、改进的光泽度和提高的黑度 (尤其是当组合物为黑色的时) 的组合物。本发明组合物在常温储存和高温储存条件下也可以是稳定的。

[0032] 吸电子基团是有机合成领域中的技术人员熟知的。吸电子基团的实例包括但不限于卤素 (例如-Cl、-Br或-F)、腈、羰基、硝基、氨基磺酰基、磺酸酯基团、羟基或氨基。

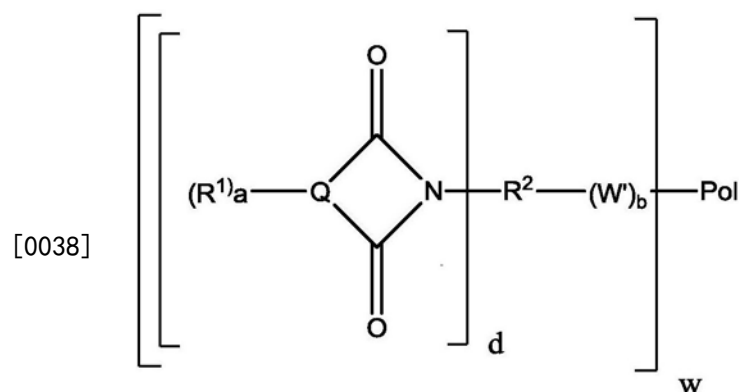
[0033] 吸电子基团可以为活化基团或钝化基团。

[0034] 活化基团可包括羟基、氨基或卤素。通常, 活化基团可包括卤素如-Cl或-Br。

[0035] 钝化基团可包括腈、羰基、硝基、氨基磺酰基或磺酸酯基团。通常, 钝化基团可包括硝基、羰基或磺酸酯基团。

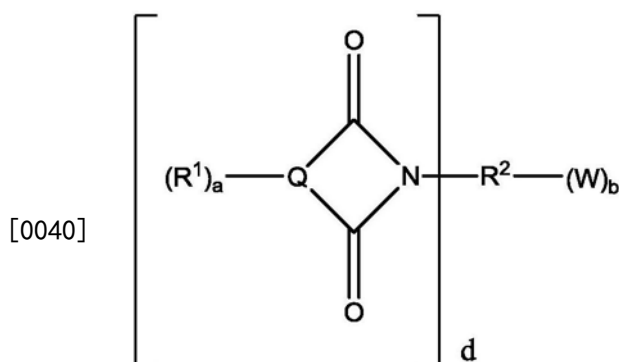
[0036] 通常, 吸电子基团可以为钝化基团。

[0037] 本发明提供式 (1) 的聚合物:



式(1)

[0039] 其中式 (1) 分散剂具有末端和/或侧酰亚胺基团, 其中侧链酰亚胺基团衍生自式 (1a) 表示的酰亚胺化合物:



式(1a)

[0041] 其中：

[0042] R_1 可以为 Q 环上可用于与取代基键合的任何位置上的取代基，且 R_1 可独立地由 -H，或者吸电子基团（例如 -NO₂、-SO₂NR'₂、-C(O)R'、-SO₃M、卤素如 -Cl 或 -Br、-NH₂，或者 -OR'），或者释电子基团（例如烷基如 -CH₃）中的一个或多个表示，（通常当 R_1 可以为不同于 -H 时，由 a 限定的非-H 基团数可以为 0-2、0-1、0 或 1）。例如， R_1 可以为 -H、-CH₃、-Cl，或者 -Br、-NO₂、-SO₃M，或者 -CN（通常当 a 可以为非零时， R_1 可以为 -Cl、-Br、-SO₃M 或 -NO₂）；M 可以为 H、金属阳离子、-NR'₄⁺ 或其混合物；R' 可以为 -H，通常包含 1-20，或者 1-10 个碳原子的任选取代烷基，且取代基可以为羟基或卤素（通常 Cl 或 Br）或其混合物；

[0043] Q 可以为包含 4n+2 个 π -电子的稠合或非稠合芳环，其中 n=1 或更多（通常 1-3，或者 1-2 或 1，或者 2），且 Q 可以以形成 5 或 6 元酰亚胺环（通常 5 元）的方式与酰亚胺基团键合；

[0044] R_2 可以为 C₁-C₂₀，或者 C₁-C₁₂，或者 C₁-C₆ 亚烃基（当 R_2 包含多于 2 个碳原子时，亚烃基可以为线性或支化的）或其混合物； R^2 可包含氧和/或氮原子，其中 R^2 的每个氧或氮，存在至少 2 个碳原子，这些包括 R^2 中的醚、酯和酰胺类键；

[0045] Pol 可以为包含以下一种或多种的至少一个侧链（pendant side chain）（通常多个侧链）的二环氧化物或聚环氧化物：

[0046] 聚醚，

[0047] 聚酯，

[0048] 其混合聚醚/聚酯侧链，[其中聚酯基团与聚合物键合]

[0049] 其混合聚酯/聚醚侧链，[其中聚醚基团与聚合物键合]

[0050] 或其混合物；

[0051] Pol 与各 W' 之间的键容许一个或多个末端和/或侧链酰亚胺基团（如由 w 限定）在 Pol 上的一个或多个位置处与 Pol 连接并且各个酰亚胺基团通过一个或多个键与 Pol 连接（如由 b 限定）；

[0052] W 可以为能够与环氧化物基团反应的任何基团，例如伯和仲胺、羧酸和羟基；

[0053] W' 表示失去 H 的氨基、羧酸和羟基，且通常为含酰亚胺基团的氨基、羟基或羧基，通常氨基或羟基与二环氧化物或聚环氧化物在氨基、羟基或羧基与环氧化物之间形成化学键的常规反应中反应的残基；当 b 为 2 时，则 W' 中的一个可衍生自与所述环氧化物反应的仲胺且在酰亚胺与其它 W' 基团之间的 R^2 连接基团中，当 b 为 2 时，各个 W' 基团可以为相同或不同的；

[0054] b可以为1或2,并且当b为1时,当W为羟基或羧酸时酰亚胺基团可以为末端的并且通过一个化学键连接在Po1上,或者当W为NH₂时为侧链,当b为2时,酰亚胺基团为通过2个化学键连接在Po1上的侧链;

[0055] d可以为1、2,或者3;1或2,或者1;这意指存在1-3个酰亚胺基团在R²的不同碳原子处与R²连接的可能性;且

[0056] w可以为1或更多,或者2、3或4至100,或者2、3或4至25,或者4-20。

[0057] 在一个实施方案中,芳族酰亚胺的芳环(Q)位置上的取代基R¹不形成第二杂环,特别是既不形成第二酰亚胺,也不形成二羧酸的酐。

[0058] 在另一实施方案中,聚合物可包含聚酯、聚醚、聚醚/聚酯、聚酯/聚醚或其组合的其它侧增溶链。

[0059] 在一个实施方案中,本发明聚合物(通常由式(1)表示)可通过如下方法得到/可得到,所述方法包括使有机二环氧化物或聚环氧化物与伯胺、氨基醇、氨基酸、羧基酸、二醇或醇反应,其中伯胺、氨基醇、氨基酸、羧基酸、二醇或醇包含稠合或非稠合芳族酰亚胺基团。用于形成酰亚胺的反应可在技术人员已知有利于酰亚胺形成的足够高的温度下,例如在100℃,或者120℃或150℃至200℃下进行。

[0060] 发明详述

[0061] 本发明提供本文公开的聚合物组合物。

[0062] 如本文所用,亚烃基可以为线性或支化和饱和或不饱和的。

[0063] 式(1)聚合物可具有1,000-100,000,或者1,000-50,000,或者1,000-30,000,或者2,000-25,000的数均分子量。

[0064] 数均分子量可通过GPC分析对预制备聚合物链测定。就地制备的聚合物,即生长离开酰亚胺基团的聚合物链的数均分子量可通过测定与单体[M]:引发剂[I](引发剂为芳族酐)比成比例的聚合度(DP)计算,并通过式 $DP = [M]/[I]$ 计算。核磁共振(NMR)可用于测定聚合度,因此计算分子的聚合物基团或聚合物链段的数均分子量。

[0065] 由R²定义的亚烃基的实例可包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚辛基、亚癸基、亚十二烷基或其支化异构体。在一个实施方案中,由R²定义的亚烃基可以为(-CH₂-)₃或者-CH₂CH(CH₃)-或-CH₂CH₂-。

[0066] R²可衍生自氨基醇、氨基羧酸或者具有1-3,或者1-2,或者1个-NH₂基团的胺。氨基可包含或不包含其它烷基。

[0067] 式(1a)酰亚胺

[0068] 式(1a)所示酰亚胺可通过芳族酐与氨基醇、二或多胺、氨基羧酸或其组合反应而制备。

[0069] 用于制备式(1a)酰亚胺的典型氨基醇的实例可以为乙醇胺、3-氨基-1-丙醇、4-氨基丁醇、2-氨基丁醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、5-氨基-1-戊醇、5-氨基-2-戊醇、2-氨基-3-甲基-1-丁醇、6-氨基-1-己醇、2-氨基-1-己醇、丝氨酸、4-氨基环己醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、3-氨基丙-1,2-二醇、2(3-氨基丙基氨基)乙醇、1,3-二氨基-2-丙醇、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇或其混合物。

[0070] 用于制备式(1a)酰亚胺的典型二胺或多胺的实例包括1-甲基-1,3-丙二胺、正亚甲基乙二胺、1,2-二氨基乙烷、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,12-十

二烷-二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或其混合物。它们可通过酐与二胺如乙二胺反应而制备,如Dalton Transactions,2003,4537-4545所述。

[0071] 用于制备式(1a)酰亚胺的典型氨基酸(或氨基酸)的实例可以为氨基- C_{2-20} 亚烷基(亚烯基)羧酸并且可包含或不包含多于一个羧酸基团并且可包含或不包含多于一个氨基。氨基酸可包含或不包含含有杂原子的其它基团如羟基。亚烷基(亚烯基)可以为线性或支化的。氨基酸的亚烷基(亚烯基)包含不大于12个碳原子。具体实例包括11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸、6-氨基己酸、4-氨基丁酸、天冬氨酸、谷氨酸、赖氨酸、天冬酰胺、谷氨酰胺、苏氨酸、丝氨酸、半胱氨酸、 β -丙氨酸、甘氨酸和肌氨酸。可使用氨基酸的混合物。氨基酸的实例包括11-氨基十一烷酸、12-氨基十二烷酸、6-氨基己酸、4-氨基丁酸、 β -丙氨酸、甘氨酸和肌氨酸或其混合物。

[0072] Q内定义的 $4n+2$ 个 π -电子的技术特征作为Hückel法则被技术人员熟知的。通常,n可以为等于1(即 π -电子数为6),或者2(即 π -电子数为10)。

[0073] 通常,Q基于邻苯二甲酸酐(对于苯)或甲基取代邻苯二甲酸酐(对于甲苯)、1,8-萘酐,或者1,2-萘酐或其混合物。在一个实施方案中,Q基于1,8-萘酐,或者1,2-萘酐。

[0074] Q可基于邻苯二甲酸酐,例如邻苯二甲酸酐(当 $R^1=H$ 时)、4-硝基-邻苯二甲酸酐或3-硝基-邻苯二甲酸酐(当一个 $R^1=NO_2$ 时)、4-氯-邻苯二甲酸酐,或者3-氯-邻苯二甲酸酐(当一个 $R^1=Cl$ 时)基团、4-磺基-邻苯二甲酸酐或3-磺基-邻苯二甲酸酐(当一个 $R^1=SO_3H$ 时)、四氯和四溴邻苯二甲酸酐、3-溴邻苯二甲酸酐、4-溴邻苯二甲酸酐或其混合物。

[0075] Q可基于萘酐,例如4-硝基-1,8-萘二甲酰亚胺或3-硝基-1,8-萘二甲酰亚胺(当一个 $R^1=NO_2$ 时)、4-氯-1,8-萘二甲酰亚胺(当一个 $R^1=Cl$ 时)基团、4-磺基-1,8-萘二甲酰亚胺或3-磺基-1,8-萘二甲酰亚胺(当一个 $R^1=SO_3H$ 时)或者其混合物。

[0076] 在一个实施方案中,当 R_1 不同于H时,由a限定的非H基团数可以为1或2。当 R_1 不同于H时,由 R_1 定义的基团可以为吸电子的(例如 $-NO_2$ 基团、 $-SO_3M$ 基团,或者卤素基团,通常 $-Cl$,或者 $-Br$),通常吸电子的。当 R_1 为吸电子的时, R_1 可以为相对于酰亚胺基团间位取代或对位取代的,或者其混合物。在一个实施方案中, R_1 可以为相对于酰亚胺基团间位取代的。

[0077] 在一个实施方案中,当 R_1 不同于H时,由a限定的非H基团数可以为0。

[0078] R_1 通常可以为氢。

[0079] R' 可以为烷基或者具有线性或支化烷基的任选取代烷基。

[0080] 由 R' 定义的烷基包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基或其混合物。在一个实施方案中, R' 可衍生自链烷醇。

[0081] 在一个实施方案中,式(1a)所示酰亚胺可通过一种方法得到/可得到,所述方法包括:

[0082] 使(i)氨基酸或(ii)氨基醇,或者(iii)二胺或多胺,

[0083] 与芳族二酸或酐或其它成酸衍生物(例如二酯、二酰胺、二酸二氯化物(diacid dichloride))反应以分别形成酸官能化芳族酰亚胺或者羟基官能化芳族酰亚胺,或者氨基官能化芳族酰亚胺。用于形成酰亚胺的反应可在技术人员已知有利于酰亚胺形成的足够高温,例如至少 $100^\circ C$,或者 $120^\circ C$ 或 $150^\circ C$ 至 $200^\circ C$ 下进行。

[0084] 酰亚胺可在熔体中或在溶剂中在 $100-200^\circ C$ 的温度下制备。合成可涉及挥发性溶

剂 (bpt<100℃) 以改进试剂的混合,然后在温度提高至溶剂的沸点以上时通过蒸馏除去溶剂。

[0085] 式 (1a) 酰亚胺在溶剂中制备以避免对该中间体的分离。最大反应温度取决于所用溶剂的沸点,合适溶剂的实例为甲苯 (bpt=110-111℃)、二甲苯 (bpt=137-140℃)、丙二醇单甲醚乙酸酯 (bpt=145-146℃)、二丙二醇甲醚乙酸酯 (bpt=200℃) 或其混合物。

[0086] 式 (1a) 酰亚胺在与二环氧化物或聚环氧化物反应以前形成,如果存在酰胺和酰亚胺的混合物,则可将酰胺在聚合过程期间或者在聚合过程以后通过延长的加热而转化成酰亚胺。可能需要催化剂以实现酰亚胺的高转化率,且一些酰胺仍可存在于最终产物中。

[0087] 制备本发明式 (1) 聚合物的方法可在由周期表的任何惰性气体,但通常氮气提供的惰性气氛中进行。

[0088] 聚合物实施方案1

[0089] 在一个实施方案中,式1聚合物可通过如下方法得到/可得到,所述方法包括通过使 (a) 和 (b) 在任选 (c) 的存在下反应而加聚:

[0090] (a) 至少一种式 (1a) 化合物,其中当 b=1 时, W 为伯胺 (-NH₂), 得到侧酰亚胺基团, 和/或 W 为羟基或羧酸, 得到末端酰亚胺基团, 和/或当 b=2 时, W 为仲氨基 (-NH-)、羟基或者羧酸或其混合物, 得到侧酰亚胺基团,

[0091] (b) 一种或多种二环氧化物和/或聚环氧化物以及由数均 MW250-3500 的单官能聚醚胺组成的组中的至少一员, 其基于包含 C₂₋₈, 通常 C₂₋₄ 氧化烯 (例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯) 或其任何组合的单元的聚醚以得到侧聚醚链;

[0092] (c) 可以为取代的 C₃₋₂₈ 烷基胺中的至少一员; 或者氨基醇中的至少一种; 或其混合物。

[0093] 在一个实施方案中, 制备式1聚合物的方法进一步包括可以为取代的 C₃₋₂₈ 烷基胺; 或者氨基醇中的至少一种; 或其混合物的存在。在不同的实施方案中, 本方法不要求可以为取代的 C₃₋₂₈ 烷基胺; 或者氨基醇中的至少一种; 或其混合物的存在。

[0094] 二环氧化物或聚环氧化物与各种组分的反应可在溶剂中或在熔体中根据技术人员已知的方法进行。胺基团甚至在室温下与环氧化物反应, 而羟基和羧酸基团要求较高的温度和任选催化剂。对于较小反应性的环氧化物, 特别要求达 160℃ 的反应温度。使用可在 40℃ 至 150℃ 之间变化的温度, 并且可使用催化剂促进反应。催化剂可选自任何先前已知的现有技术催化剂, 包括磷、~~磷~~盐或季铵盐。

[0095] 任选, 聚合物可通过进一步指定一个或多个步骤以使任何残余氨基、羟基或环氧基进一步反应而制备。其它步骤包括:

[0096] a) 使存在的任何末端氨基与异氰酸酯、内酯、羟基羧酸、酐、环碳酸酯, 或者 (甲基) 丙烯酸酯反应;

[0097] b) 任何氨基与单或多羧酸、无机酸、含磷和多金属氧酸盐的酸或强酸盐化和/或反应;

[0098] c) 将存在的任何氨基氧化成氮氧化物;

[0099] d) 将存在的任何氨基用烷基化剂季铵化;

[0100] e) 使存在的任何羟基与异氰酸酯、磷酸、聚磷酸、酐或羧酸反应;

[0101] f) 使存在的任何末端环氧化物基团与仲胺或羧酸反应;

[0102] g) 使存在的任何残余伯羟基和氨基与内酯、羟基羧酸、改性聚酯异氰酸酯或其任何组合反应以形成侧聚酯链,以及任选使衍生自内酯和/或羟基羧酸的聚酯链的羟基端基与改性聚醚异氰酸酯进一步反应以形成嵌段聚醚/聚酯侧链;或者

[0103] 使存在的任何羟基和氨基与氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯、改性聚醚异氰酸酯或其任何组合反应以形成侧聚醚链,以及任选使衍生自氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯或其混合物的聚醚链的羟基端基与改性聚酯异氰酸酯反应以形成嵌段聚酯/聚醚侧链;

[0104] h) 将所述加聚物与由氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯或其混合物衍生或可得到的C₃₋₂₈烷基烷氧基化物混合;

[0105] i) 或者其a)-h)的任何组合。

[0106] 通常,步骤包括至少一个选自a)、c)、d)、e)、f)或g)的其它步骤。

[0107] 二环氧化物或聚环氧化物可包含2个或更多环氧基每分子。例如,二环氧化物或聚环氧化物可包括C₁₋₁₀₀脂族或芳族二醇的二缩水甘油醚。脂族聚环氧化物的实例为1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、以商品名Eponex™(来自Momentive)市售的环烷基二醇的环氧树脂,和包含醚基团的那些,例如聚乙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚和聚四氢呋喃二缩水甘油醚,其以商品名Grilonit®(来自EMS Griltech)市售。芳族聚环氧化物的实例包括二苯酚丙烷与表氯醇的反应产物及其较高级同系物,且这些由Aldrich并且以各种商品名如D.E.R.™(来自Dow)、Epikote™或Epon™(来自Momentive)和Araldite®(来自Huntsman)市售。

[0108] 单官能聚醚胺可通过C₁₋₂₄单羟基醇引发剂与仅氧化乙烯、氧化丙烯或氧化丁烯或者与其混合物反应以形成醇端聚合物链,其后将醇端聚合物链转化成胺而制备。聚醚胺可作为Surfonamine®胺或Jeffamine™单胺由Huntsman Corporation市购。

Surfonamine®胺的具体实例为B60(氧化乙烯:氧化丙烯比1-9)、B100(氧化丙烯)、B200(氧化乙烯:氧化丙烯比6-29)、L-100(氧化丙烯:氧化乙烯混合比3/19)和L-207(氧化丙烯:氧化乙烯混合比10/32)、L-200(氧化丙烯:氧化乙烯混合比4/41)和L-300(氧化丙烯:氧化乙烯混合比8/58)。括号中的数字分别为氧化丙烯和氧化乙烯的近似重复单元。单官能聚醚胺可通过氨基醇的烷氧基化得到,如美国专利5,879,445所述(特别是第2栏第50行至第7栏第50行的公开内容)。

[0109] 聚醚胺的聚醚链可以为C₂₋₈烯氧基,或者C₂₋₄烯氧基(最通常)均聚物或者具有无规或嵌段结构的共聚物。聚醚可具有仅包含一类C₂₋₄烯氧基重复单元的链或者它可包含2个或更多个不同的C₂₋₄烯氧基重复单元。当由(Y)_x表示的链包含2个或更多个不同的C₂₋₄烯氧基重复单元时,结构可以为无规或嵌段的。

[0110] 在一个实施方案中,聚醚胺的聚醚链可包含C₃₋₄烯氧基、-CH₂CH₂CH₂CH₂O-或者-CH₂CH(CH₃)CH₂O-或者-CH₂CH(CH₃)O-。在另一实施方案中,聚醚链可包含-CH₂CH₂CH(CH₃)O-或-CH₂-CH(CH₂-CH₃)-O-基团。

[0111] 聚醚胺的聚醚链组成可取决于本发明聚合物用于极性还是非极性或含水介质中而变化。当本发明聚合物用于含水介质中时,聚醚可包含大于50重量%,或者大于70重量%,或者大于80重量%,或者大于90重量%的氧化乙烯。

[0112] 当本发明聚合物用于极性介质中时,聚醚可包含0-50重量%、0-30重量%,或者0-20重量%,或者0-15重量%的氧化乙烯,并且可包含50-100重量%、70-100重量%,或者80-100重量%,或者85-100重量%的氧化丙烯和/或氧化丁烯。

[0113] 当本发明聚合物用于非极性介质中时,聚醚可包含氧化丙烯和/或氧化丁烯。

[0114] 在一个实施方案中,聚醚胺可包含(i)聚氧化乙烯均聚物,或者(ii)聚氧化丙烯均聚物或者(iii)聚氧化丁烯均聚物或者(iv)氧化乙烯和氧化丙烯的共聚物的聚醚链。

[0115] 任选烃基胺的实例包括C₃₋₂₈脂族芳基烷基和杂芳族烷基胺,例如丙胺、丁胺、二丁胺、3-二甲基氨基丙胺、3-氨基丙基咪唑、2-氨基乙基吗啉或其混合物。

[0116] 任选氨基醇的实例包括乙醇胺、3-氨基-1-丙醇、4-氨基丁醇、2-氨基丁醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、5-氨基-1-丙醇、5-氨基-2-丙醇、2-氨基-3-甲基-1-丁醇、6-氨基-1-己醇、2-氨基-1-己醇、丝氨酸、4-氨基环己醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、2-苄基氨基乙醇、2-苄基氨基乙醇、2-甲基氨基乙醇、二乙醇胺、3-氨基丙-1,2-二醇或其混合物。

[0117] 聚合物实施方案2

[0118] 在不同的实施方案中,式(1)聚合物通过一种方法得到/可得到,所述方法包括通过使以下(a)与(b)反应以及以下(c)或者(d)中的一个或两个而加聚:

[0119] (a)至少一种式(1a)化合物,其中当b=1时,W为伯胺(-NH₂),得到侧酰亚胺基团,和/或W为羟基或羧酸,得到末端酰亚胺基团,和/或当b=2时,W为仲氨基(-NH-)、羟基或者羧酸或其混合物,得到侧酰亚胺基团,

[0120] (b)一种或多种二环氧氧化物和/或聚环氧氧化物以及可以为取代的C₃₋₂₈烃基胺中的至少一员;或者氨基醇中的至少一种;或其混合物;

[0121] (c)使来自步骤(b)的存在的任何残余伯羟基和氨基与内酯、羟基羧酸、改性聚酯异氰酸酯或其任何组合反应以形成侧聚酯链,以及任选使衍生自内酯和/或羟基羧酸的聚酯链的羟基端基与改性聚醚异氰酸酯进一步反应以形成嵌段聚醚/聚酯侧链;

[0122] (d)使来自步骤(b)的任何羟基和氨基与氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯、改性聚醚异氰酸酯或其任何组合反应以形成侧聚醚链,以及任选使衍生自氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯或其混合物的聚醚链的羟基端基与改性聚酯异氰酸酯进一步反应以形成嵌段聚酯/聚醚侧链。

[0123] 任选,其它实施方案的聚合物可通过进一步指定基本由以下步骤组成的一个或多个步骤而制备:

[0124] a)使存在的任何末端氨基与异氰酸酯、酐、环碳酸酯,或者(甲基)丙烯酸酯反应;

[0125] b)任何氨基与单或多羧酸、无机酸、含磷和多金属氧酸盐的酸或强酸盐化和/或反应;

[0126] c)将存在的任何氨基氧化成氮氧化物;

[0127] d)将存在的任何氨基用烷基化剂季铵化;

[0128] e)使存在的任何羟基与异氰酸酯、磷酸、聚磷酸、酐或羧酸反应;

[0129] f)使存在的任何末端环氧化物基团与仲胺或羧酸反应;

[0130] g)将所述加聚物与由氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯或其混合物衍生或可得到的C₃₋₂₈烃基烷氧基化物混合。

[0131] h)或其任何组合。

[0132] 二环氧化物或聚环氧化物可包含2个或更多环氧基每分子。例如,二环氧化物或聚环氧化物可包括 C_{1-100} 脂族或芳族二醇的二缩水甘油醚。脂族聚环氧化物的实例为1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、以商品名EponexTM(来自Momentive)市售的环烷基二醇的环氧树脂,和包含醚基团的那些,例如聚乙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚和聚四氢呋喃二缩水甘油醚,其以商品名**Grilonit**[®](来自EMS Griltech)市售。芳族聚环氧化物的实例包括二苯酚丙烷与表氯醇的反应产物及其较高级同系物,且这些由Aldrich并且以各种商品名如D.E.R.TM(来自Dow)、EpikoteTM或EponTM(来自Momentive)和**Araldite**[®](来自Huntsman)市售。

[0133] 聚醚的聚醚链组成可取决于本发明聚合物用于极性还是非极性或含水介质中而变化。当本发明聚合物用于含水介质中时,聚醚可包含大于50重量%,或者大于70重量%,或者大于80%,或者大于90重量%的氧化乙烯。

[0134] 当本发明聚合物用于极性介质中时,聚醚可包含0-50重量%、0-30重量%,或者0-20重量%,或者0-15重量%的氧化乙烯,并且可包含50-100重量%、70-100重量%,或者80-100重量%,或者85-100重量%的氧化丙烯和/或氧化丁烯。

[0135] 当本发明聚合物用于非极性介质中时,聚醚可包含氧化丙烯和/或氧化丁烯。

[0136] 在一个实施方案中,聚醚可包含(i)聚氧化乙烯均聚物,或者(ii)聚氧化丙烯均聚物或者(iii)聚氧化丁烯均聚物或者(iv)氧化乙烯和氧化丙烯的共聚物的聚醚链。

[0137] 烃基胺的实例包括 C_{3-28} 脂族芳基烷基和杂芳族烷基胺,例如丙胺、丁胺、二丁胺、3-二甲基氨基丙胺、3-氨基丙基咪唑、2-氨基乙基吗啉或其混合物。

[0138] 氨基醇的实例包括乙醇胺、3-氨基-1-丙醇、4-氨基丁醇、2-氨基丁醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、5-氨基-1-丙醇、5-氨基-2-丙醇、2-氨基-3-甲基-1-丁醇、6-氨基-1-己醇、2-氨基-1-己醇、丝氨酸、4-氨基环己醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、2-苯基氨基乙醇、2-苄基氨基乙醇、2-甲基氨基乙醇、二乙醇胺、3-氨基丙-1,2-二醇或其混合物。

[0139] 在一个实施方案中,侧聚醚链可衍生自保留在加成化合物中的游离羟基或氨基与氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化苯乙烯或其混合物的反应。

[0140] 在一个实施方案中,侧聚醚链也可衍生自保留在加成化合物中的游离羟基和/或氨基与改性聚醚异氰酸酯的反应。改性聚醚异氰酸酯可通过使 C_{1-24} 单羟基醇引发剂与氧化乙烯、氧化丙烯或氧化丁烯或者与其混合物反应以形成醇端聚合物链,其后与过量二异氰酸酯反应以得到改性聚醚异氰酸酯而制备,在与加成聚合物反应或者与摩尔当量的不对称二异氰酸酯(即不对称二异氰酸酯化合物)反应以前将过量二异氰酸酯从反应混合物中除去使得较少的受阻异氰酸酯基团优先与游离羟基和/或氨基反应。所用二异氰酸酯的实例包括亚烷基、环亚烷基和亚芳烷基二异氰酸酯,例如六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯,包括其混合物。

[0141] 在一个实施方案中,侧聚酯链可衍生自保留在加成化合物中的游离伯羟基和/或氨基与羟基羧酸和/或内酯,尤其是衍生自 ϵ -己内酯、蓖麻油酸、12-羟基硬脂酸、 δ -戊内酯或其混合物的那些任选在酯化催化剂的存在下的反应。酯化催化剂可选自任何先前已知的现有技术催化剂,包括辛酸锡(II)、钛酸四烷基酯如钛酸四丁酯、有机酸的锌盐如乙酸锌、

脂族醇的铅盐如异丙醇铅、甲苯磺酸或强有机酸如三氟乙酸,或者磷酸。

[0142] 在一个实施方案中,侧聚酯链可衍生自保留在加成化合物中的游离羟基和/或氨基与改性聚酯异氰酸酯的反应。改性聚酯异氰酸酯可通过使C₁₋₂₄单烷基醇引发剂与内酯和/或羟基羧酸反应以形成醇端聚合物链,其后与过量二异氰酸酯反应以得到改性聚酯异氰酸酯而制备,在加成到聚环氧化物聚合物上或者与摩尔当量的不对称二异氰酸酯(即不对称二异氰酸酯化合物)反应以前将过量二异氰酸酯从反应混合物中除去。所用二异氰酸酯的实例包括亚烷基、环亚烷基和亚芳烷基二异氰酸酯,例如六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯,包括其混合物。

[0143] 在一个实施方案中,侧聚醚/聚酯链可衍生自保留在加成化合物中的游离伯羟基和/或氨基与如上文所列举的羟基羧酸和/或内酯反应,其后与改性聚醚异氰酸酯反应。

[0144] 在一个实施方案中,侧聚酯/聚醚链可衍生自保留在加成化合物中的游离羟基和/或氨基与氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯或其混合物反应,其后与如上文所列举的羟基羧酸、内酯、改性聚酯异氰酸酯或其混合物反应。

[0145] 工业应用

[0146] 在一个实施方案中,本发明提供包含颗粒固体、非极性有机介质和本文所述聚合物的组合物。该组合物可以为研磨料、油漆或油墨。

[0147] 在一个实施方案中,本发明提供包含颗粒固体、极性有机介质和本文所述聚合物的组合物。该组合物可以为研磨料、油漆或油墨。

[0148] 在一个实施方案中,本发明提供包含颗粒固体、非极性有机介质和本文所述聚合物的组合物且组合物进一步包含基料。在一个实施方案中,基料可以为硝基纤维素、聚环氧化物、聚氨酯、醇酸树脂、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯,或者聚酰胺。

[0149] 在一个实施方案中,本发明提供包含颗粒固体、极性有机介质和具有至少一个芳族酰亚胺基团的聚合物的组合物,其中本文所述聚合物进一步包含基料。在一个实施方案中,基料可以为硝基纤维素、聚氨酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯,或者聚酰胺。

[0150] 本发明还提供包含颗粒固体(通常颜料或填料)、非极性有机介质和具有至少一个芳族酰亚胺基团的聚合物的组合物,其中聚合物如本文所述。组合物可以为研磨料、油漆或油墨。

[0151] 本发明还提供包含颗粒固体(通常颜料或填料)、极性有机介质和具有至少一个芳族酰亚胺基团的聚合物的组合物,其中聚合物如本文所述。组合物可以为研磨料、油漆或油墨。

[0152] 本发明组合物中的本文所述颗粒固体可以为颜料或填料。在一个实施方案中,颜料可以为有机颜料。

[0153] 非极性有机介质可例如包括矿物油、脂族烃、芳族烃、塑料(通常热塑性树脂或热固性树脂)或增塑剂。

[0154] 极性有机介质可例如包括酮、酯、二醇醚和酯,或者醇。

[0155] 在一个实施方案中,本发明提供包含颗粒固体、有机或含水介质和式(1)聚合物的组合物。

[0156] 在一个实施方案中,本发明提供包含颗粒固体、非极性有机介质、成膜树脂和本文

所述本发明聚合物的油漆或油墨。

[0157] 在一个实施方案中,本发明提供包含颗粒固体、极性有机介质、成膜树脂和本文所述本发明聚合物的油漆或油墨。在一个实施方案中,本发明提供包含颗粒固体、含水介质、成膜树脂和本文所述本发明聚合物的油漆或油墨。

[0158] 油墨可以为喷墨油墨(ink-jet ink)、柔版油墨(flexo ink)、凹版油墨、相变油墨(phase change ink)(或者热熔油墨)或胶版油墨。油墨可以为可辐射固化油墨。

[0159] 相变油墨为用于喷墨印刷机的一类油墨,其中油墨开始作为固体,并加热以将它转化成液态。当它为液态时,油墨滴由压电晶体的推动而被推至基质中。当油墨滴到达基质时,发生另一相变,因为油墨冷却并立刻恢复固体形式。印刷质量是优异的且印刷机能够将油墨施涂于几乎任何类型的纸或透明物上。关于相变油墨的描述提供于Digital Printing Tips网站<http://digitalprintingtips.com/default.asp>,尤其是<http://digitalprintingtips.com/email-term/t--2725/phase-change-inkjet-printing-pri.asp>(如2013年7月29日公开)。

[0160] 在一个实施方案中,本文所述组合物进一步包含基料。

[0161] 在一个实施方案中,本发明提供包含本文所述聚合物、有机颜料和基料的组合物。基料可选自硝基纤维素、聚氨酯和聚酰胺。组合物可用于用于印刷方法,例如柔版印刷方法的油墨或者喷墨油墨中,例如可辐射固化、非击打式(non-impact)和按需滴落的(drop on demand)。

[0162] 在一个实施方案中,本发明提供包含本文所述聚合物、炭黑和基料的组合物。基料可选自硝基纤维素、聚氨酯和聚酰胺。组合物可用于用于印刷方法如柔版印刷方法的油墨中。

[0163] 在一个实施方案中,本发明提供包含本文所述聚合物、颗粒固体(通常颜料或填料),和(i)极性有机介质,或者(ii)非极性有机介质,或者(iii)含水介质的组合物,其中有机介质可以为塑料。塑料可以为热塑性树脂或热固性树脂。

[0164] 本发明聚合物可以以组合物的0.1重量%至79.6重量%、0.5重量%至30重量%,或者1重量%至25重量%的量存在于本文所述组合物中。

[0165] 在一个实施方案中,本发明提供本文所述聚合物在本文所述组合物中作为分散剂的用途。

[0166] 在一个实施方案中,本发明提供本文所述聚合物在油墨组合物中作为分散剂的用途。油墨组合物可具有以下至少一项:降低的粒度和降低的粒度分布(通常降至150nm或更小的平均值)、降低的浊度、改进的光泽度和提高的黑度(尤其是当组合物可以为黑色的时),并且在常温储存和高温储存条件下是稳定的。

[0167] 不愿受理论束缚,可认为芳族酰亚胺基团可充当本发明聚合物与颗粒固体如颜料之间的结合团(anchor group)。

[0168] 存在于组合物中的颗粒固体可以为在涉及的温度下基本不溶于有机介质中且想要以细碎形式稳定于其中的任何无机或有机固体材料。颗粒固体可以为颗粒材料、纤维、薄片或者粉末,通常棕色粉末的形式。在一个实施方案中,颗粒固体为颜料。

[0169] 颗粒固体(通常颜料或填料)可具有通过光散射测量直径为10nm至10 μ m,或者10nm至1、2、3或5 μ m,或者20nm至1、2、3或5 μ m的平均粒度。

[0170] 合适固体的实例为用于溶剂型油墨的颜料；用于油漆和塑料的颜料、增量剂、填料、起泡剂和阻燃剂；染料，尤其是分散染料；用于溶剂型染浴的荧光增白剂和纺织助剂；用于油墨、调色剂和其它溶剂应用体系的颜料；用于油基和反相乳液钻探泥浆的固体；干清洗流体中的污垢和固体颗粒；用于陶瓷、压电陶瓷印刷、耐火材料、研磨剂、铸造厂、电容器、燃料电池、铁磁流体、导电油墨、磁性记录介质、水处理和烃污垢补救的颗粒陶瓷材料和磁性材料；有机和无机纳米分散固体；用于电池中的电极的金属、金属氧化物和碳，用于复合材料的纤维如木、纸、玻璃、钢、碳和硼；和作为在有机介质中的分散体应用的杀生物剂、农用化学品和药物。

[0171] 在一个实施方案中，固体为the Colour Index第三版(1971)及其随后的版本和附录，在标题为“Pigments”的章节下描述的任何确定颜料类别的有机颜料。有机颜料的实例为来自偶氮、双偶氮、三偶氮、缩合偶氮、偶氮色淀、萘酚颜料、二苯并[cd, jk]芘-5, 10-二酮、蒽素啉酮、蒽醌、苯并咪唑酮、咔唑、二酮基吡咯并吡咯、黄烷酮、靛类颜料、阴丹酮、异二苯并蒽酮、异阴丹酮、异吡啶酮、异吡啶、异宜和蓝酮、金属络合物颜料、**噁**嗪、**蒽**、**蒽**酮(perinone)、皮蒽酮、吡啶啉酮、喹啉酮、喹啉并酞酮、硫蒽、三芳基碳**蒽**颜料、三苯二**噁**嗪、咕吨和酞菁系列，尤其是酞菁酮及其核卤化衍生物，以及酸色淀(lake of acid)、碱性染料和媒染料的那些。炭黑，尽管严格地讲为无机的，但在其分散性能方面更像有机颜料行为。在一个实施方案中，有机颜料为酞菁，尤其是酞菁酮，单偶氮、二偶氮、阴丹酮、二苯并[cd, jk]芘-5, 10-二酮、喹啉酮、二酮基吡咯并吡咯、**蒽**和炭黑。

[0172] 无机颜料的实例包括金属氧化物，例如二氧化钛、金红石二氧化钛和表面涂覆二氧化钛，不同颜色如黄色和黑色的钛氧化物，不同颜色如黄色、红色、棕色和黑色的铁氧化物，氧化锌，锆氧化物，氧化铝，氧基金属化合物(oxymetallic compound)，例如钒酸铋、铝酸钴、锡酸钴、锌酸钴、铬酸锌，和锰、镍、钛、铬、锑、镁、钴、铁或铝中两种或更多种的混合金属氧化物，普鲁士蓝、朱红、群青、磷酸锌、硫化锌，钙和锌的钼酸盐和铬酸盐，金属效果颜料，例如片状铝粉，铜和铜/锌合金，珠光色淀(pearlescent flake)，例如碳酸铅和氯氧化铋。

[0173] 无机固体包括增量剂和填料，例如重质碳酸钙和沉淀碳酸钙、硫酸钙、氧化钙、草酸钙、磷酸钙、磷酸钙、硫酸钡、碳酸钡、氧化镁、氢氧化镁、天然氢氧化镁或水镁石、沉淀氢氧化镁、碳酸镁、白云石、三水合氧化铝(aluminium trihydroxide)、氢过氧化铝(aluminium hydroperoxide)或勃姆石、钙和镁硅酸盐，硅铝酸盐，包括纳米粘土、高岭土，蒙脱石，包括膨润土、水辉石和滑石粉，球土，包括天然云母、合成云母和可膨胀云母(expandable mica)，滑石，包括白云母、金云母、磷云母和绿泥石，白垩，合成和沉淀二氧化硅，热解法二氧化硅，金属纤维和粉末，锌，铝，玻璃纤维，耐熔纤维，炭黑，包括单壁和多壁碳纳米管、增强和非增强炭黑，石墨，Buckminster富勒烯，沥青，石墨烯，金刚石，氧化铝，石英，珍珠岩，伟晶岩，硅胶，木粉，木片，包括软和硬木，锯末，粉状纸/纤维，纤维素纤维，例如南非槿麻、大麻、剂麻、亚麻、棉、棉绒、黄麻、苧麻、稻皮或壳、酒椰(raffia)、香蒲芦苇、椰子纤维、椰皮纤维、油棕榈纤维、爪哇木棉、香蕉叶、caro、卡罗阿叶纤维(curaua)、赫纳昆剑麻(henequen)叶、新西兰亚麻(harakeke)叶、蕉麻、甘蔗渣、稻草、竹条、小麦粉、MDF等，蛭石，沸石，水滑石，来自发电站的飘尘，焚化污水污泥灰，火山灰，高炉矿渣，石棉，温石棉，直闪

石 (anthophyllite), 青石棉, 硅灰石, 绿坡缕石等, 颗粒陶瓷材料, 例如氧化铝、氧化锆、二氧化钛、二氧化铈、氮化硅、氮化铝、氮化硼、碳化硅、碳化硼、混合硅-硼氮化物和金属钛酸盐; 颗粒磁性材料, 例如过渡金属 (通常铁和铬) 的磁性氧化物, 例如 γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄ 和钴掺杂铁氧化物, 铁氧体, 例如钡铁氧体; 和金属颗粒, 例如金属铝、铁、镍、钴、铜、银、金、钯和铂及其合金。

[0174] 其它有用的固体材料包括阻燃剂, 例如五溴二苯醚、八溴二苯醚、十溴二苯醚、六溴环十二烷、聚磷酸铵、三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺、氧化锑和硼酸盐; 杀生物剂或工业微生物剂, 例如Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 第13卷, 1981, 第3版中标题为“Industrial Microbial Agents”的章节的表2、3、4、5、6、7、8和9中提到的那些, 以及农用化学品, 例如杀真菌剂粉唑醇 (flutriafen)、多菌灵 (carbendazim)、百菌清和代森锰锌。

[0175] 在一个实施方案中, 存在于本发明组合物中的有机介质为塑料, 在另一实施方案中, 为有机液体。有机液体可以为非极性或极性有机液体。关于有机液体的术语“极性”意指有机液体能够形成中等至强键, 如Crowley等人的标题为“A Three Dimensional Approach to Solubility”的文章Journal of Paint Technology, 第38卷, 1966, 第269页中所述。这类有机液体通常具有5或更大的氢键数, 如上述文章中所定义的。

[0176] 合适的极性有机液体的实例为胺、醚, 尤其是较低级烷基醚, 有机酸、酯、酮、二醇、二醇醚、二醇酯、醇和酰胺。这类中等强氢键结合液体的大量具体实例在Ibert Mellan的标题为“Compatibility and Solubility”的文章 (由Noyes Development Corporation于1968年公开), 表2.14, 第39-40页中给出, 且这些液体都落入如本文所用术语极性有机液体的范围内。

[0177] 在一个实施方案中, 极性有机液体为二烷基酮、链烷羧酸和链烷醇的烷基酯, 尤其是包含至多 (包括) 总计6个碳原子的液体。极性有机液体的实例包括二烷基和环烷基酮, 例如丙酮、甲乙酮、二乙酮、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, 例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、甲酸乙酯、丙酸甲酯、乙酸甲氧基丙酯和丁酸乙酯; 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-丁氧基乙酯、乙酸3-甲氧基丙酯、乙酸3-乙氧基丙酯和乙酸2-乙氧基乙酯; 链烷醇, 例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇和异丁醇 (也称为2-甲基丙醇)、萘品醇, 以及二烷基和环状醚, 例如二乙醚和四氢呋喃。在一个实施方案中, 溶剂为链烷醇、链烷羧酸和链烷羧酸的酯。在一个实施方案中, 本发明适于基本不溶于含水介质中的有机液体。此外, 本领域技术人员应当理解少量含水介质 (例如二醇、二醇醚、二醇酯和醇) 可存在于有机液体中, 条件是总有机液体基本不溶于含水介质中。

[0178] 用作极性有机液体的有机液体的实例为成膜树脂, 例如适于制备油墨、油漆或用于各种应用如油漆和油墨中的碎片。这类树脂的实例包括聚酰胺, 例如Versamid™和Wolfamid™, 和纤维素醚, 例如乙基纤维素和乙基羟乙基纤维素、硝基纤维素和乙酸丁酸纤维素树脂, 包括其混合物。油漆树脂的实例包括短油醇酸树脂/三聚氰胺-甲醛、聚酯/三聚氰胺-甲醛、热固性丙烯酸系/三聚氰胺-甲醛、长油醇酸树脂、中油醇酸树脂、短油醇酸树脂、聚醚多元醇和多介质树脂如丙烯酸系和脲/醛。

[0179] 有机液体可以为多元醇, 即具有2个或更多羟基的有机液体。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。

[0180] 在一个实施方案中,非极性有机液体为包含脂族基团、芳族基团或其混合物的化合物。非极性有机液体包括非卤化芳族烃(例如甲苯和二甲苯)、卤化芳族烃(例如氯苯、二氯苯、氯甲苯)、非卤化脂族烃(例如包含6个或更多碳原子且完全和部分饱和的线性和支化脂族烃)、卤化脂族烃(例如二氯甲烷、四氯化碳、氯仿、三氯乙烷)和天然非极性有机物(例如植物油、向日葵油、菜子油、亚麻子油、萜烯和甘油酯)。

[0181] 在一个实施方案中,有机液体包含基于总有机液体为至少0.1重量%,或者1重量%或更多的极性有机液体。有机液体任选进一步包含水。在一个实施方案中,有机液体不含水。

[0182] 塑料可以为热固性树脂或热塑性树脂。用于本发明中的热固性树脂包括当加热、催化或者经受紫外线、激光、红外线、阳离子、电子束或微波辐射时经受化学反应并且变得相对不熔化的树脂。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/羟基的反应,环氧基与路易斯酸或路易斯碱、多异氰酸酯/羟基、氨基树脂/羟基结构部分的反应,自由基反应或聚丙烯酸酯,环氧树脂和乙烯基醚的阳离子聚合,和硅烷醇的缩合。不饱和树脂的实例包括通过一种或多种二酸或酐与一种或多种二醇反应而制备的聚酯树脂。这类树脂通常作为与反应性单体如苯乙烯或乙烯基甲苯的混合物供应,并且通常称为邻苯二甲酸系树脂和间苯二甲酸系树脂。其它实例包括聚酯链中使用二环戊二烯(DCPD)作为共反应物的树脂。其它实例还包括双酚A二缩水甘油醚与不饱和羧酸如甲基丙烯酸酯的反应产物,随后作为在苯乙烯中的溶液供应,通常称为乙烯基酯树脂。

[0183] 在一个实施方案中,热固性复合物或热固性塑料可以为聚酯、聚乙酸乙烯酯、在苯乙烯中的聚酯树脂、聚苯乙烯或其混合物。

[0184] 具有羟基官能的聚合物(通常多元醇)广泛用于热固性体系中以与氨基树脂或多异氰酸酯交联。多元醇包括丙烯酸系多元醇、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三聚氰胺甲醛树脂、苯代胍胺甲醛树脂、脲甲醛树脂和甘脲甲醛树脂。多异氰酸酯为具有2个或更多异氰酸酯基团的树脂,包括单体脂族二异氰酸酯、单体芳族二异氰酸酯及其聚合物。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基甲烷二异氰酸酯。典型的芳族异氰酸酯包括甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0185] 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、聚(甲基)丙烯酸酯、纤维素和纤维素衍生物。所述组合物可以以多种方法制备,但熔体混合和干固体混合为典型的方法。合适的热塑性塑料的实例包括(低密度或者线性低密度或高密度)聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、尼龙6、尼龙6/6、尼龙4/6、尼龙6/12、尼龙11和尼龙12、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醚砜、聚砜、聚碳酸酯、聚氯乙烯(PVC)、热塑性聚氨酯、乙烯乙酸乙烯酯(EVA)、Victrex PEEKTM聚合物(例如氧基-1,4-亚苯氧基-1,4-亚苯基-羰基-1,4-亚苯基聚合物)和丙烯腈丁二烯苯乙烯聚合物(ABS);和各种其它聚合物混合物或合金。

[0186] 本发明组合物可包含其它成分,例如树脂(如果这些未构成有机介质)、粘合剂、助溶剂、交联剂、流化剂、润滑剂、防沉降剂、增塑剂、表面活性剂、不同于本发明化合物的分散剂、湿润剂、消泡剂、防堵孔剂、流变改进剂、热稳定剂、光稳定剂、UV吸收剂、抗氧化剂、匀染

剂、光泽改进剂、杀生物剂和防腐剂。

[0187] 包含塑料的组合物可包含其它成分,例如不同于本发明化合物的分散剂、防雾剂、成核剂、起泡剂、阻燃剂、加工助剂、表面活性剂、增塑剂、热稳定剂、UV吸收剂、抗氧化剂、芳香剂、脱模助剂、抗静电剂、抗菌剂、杀生物剂、偶联剂、润滑剂(外部和内部)、抗冲改性剂、滑爽剂、空气释放剂和减粘剂。

[0188] 组合物通常包含1-95重量%颗粒固体,确切量取决于固体的性质,且量取决于固体的性质以及固体和极性有机液体的相对密度。例如,在一个实施方案中,其中固体为有机材料如有机颜料的组合物包含15-60重量%固体,而在一个实施方案中,其中固体为无机材料如无机颜料、填料或增量剂的组合物包含基于组合物的总重量为40-90重量%的固体。

[0189] 包含有机液体的组合物可通过已知用于制备分散体的任何常规方法制备。因此,可将固体、有机介质和分散剂以任何顺序混合,然后使混合物经受机械处理以使固体的颗粒降至合适的粒度,例如通过高速混合、球磨、篮式研磨、珠磨、卵石磨、砂磨、立式球磨、双辊或三辊研磨、塑料研磨,直至形成分散体。作为选择,可独立地或者以与有机介质或分散剂的混合物将固体处理以降低其粒度,然后加入其它成分并将混合物搅拌以提供组合物。组合物也可通过在颜料冲洗过程中将干固体与分散剂磨碎或研磨,然后加入液体介质或者将固体与分散剂在液体介质中混合而制备。

[0190] 包含塑料的组合物可通过已知用于制备热塑性化合物的任何常规方法制备。因此,可将固体、热塑性聚合物和分散剂以任何顺序混合,然后使混合物经受机械处理以使固体的颗粒降至合适的粒度,例如通过Banbury混合、带混合、双螺杆挤出、双辊研磨、在Buss共捏合机(co-kneader)或类似设备中混合。

[0191] 本发明组合物特别适于液体分散体。在一个实施方案中,这类分散体组合物包含:

[0192] (a) 0.5-80份颗粒固体;

[0193] (b) 0.1-79.6份式(1)聚合物;和

[0194] (c) 19.9-99.4份有机液体和/或水;其中所有相对份为重量计,且量(a)+(b)+(c)=100。

[0195] 在一个实施方案中,组分a)包含0.5-30份颜料,且这类分散体用作(液体)油墨、油漆和研磨料。

[0196] 如果要求包含干形式的颗粒固体和式(1)分散剂的组合物,则有机液体通常为挥发性的使得它容易通过简单的分离方法如蒸发而从固体颗粒中除去。在一个实施方案中,组合物包含有机液体。

[0197] 如果干组合物基本由式(1)分散剂和颗粒固体组成,则它通常包含基于颗粒固体的重量为至少0.2%、至少0.5%或至少1.0%的式(1)分散剂。在一个实施方案中,干组合物包含基于颗粒固体的重量为不大于100%、不大于50%、不大于20%或不大于10重量%的式(1)分散剂。

[0198] 如上文所述,本发明组合物适于制备研磨料,其中将颗粒固体在有机液体中在式(1)化合物的存在下研磨。

[0199] 因此,根据本发明又一方面,提供包含颗粒固体、有机液体和式(1)聚合物的研磨料。

[0200] 通常,研磨料包含基于研磨料的总重量为20-70重量%的颗粒固体。在一个实施方

案中,颗粒固体为研磨料的不少于10或不少于20重量%。这类研磨料可任选包含在研磨以前或以后加入的基料。

[0201] 在一个实施方案中,基料为能够在有机液体挥发时粘合组合物的聚合物材料。

[0202] 基料为聚合物材料,包括天然和合成材料。在一个实施方案中,基料包括聚(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚氨酯、醇酸树脂、多糖如纤维素、硝基纤维素,和天然蛋白质如干酪素。基料可以为硝基纤维素。在一个实施方案中,基料以基于颗粒固体的量多于100%、多于200%、多于300%或多于400%存在于组合物中。

[0203] 研磨料中任选基料的量可在宽限度内变化,但通常为研磨料的连续/液相的不少于10%,通常不少于20重量%。在一个实施方案中,基料的量为研磨料的连续/液相的不大于50%或不大于40重量%。

[0204] 研磨料中分散剂的量取决于颗粒固体的量,但通常为研磨料的0.5-5重量%。

[0205] 由本发明组合物制备的分散体和研磨料特别适用于非水和无溶剂配制剂中,其中使用可能量固化体系(紫外线、激光、红外线、阳离子、电子束、微波),单体、低聚物等或组合存在于配制剂中。它们特别适用于涂料如油漆、清漆、油墨、其它涂料和塑料中。合适的实例包括它们用于低、中和高固体油漆,一般工业油漆,包括烘烤、双组分和金属涂料油漆如线圈和罐涂料、粉末涂料、UV固化涂料、木漆;油墨,例如柔版、凹版、胶版、平版、凸版或凹版、丝网印刷和用于包装印刷的印刷油墨,非击打式墨水,例如喷墨油墨,包括连续喷墨和按需滴落喷墨油墨,包括热、压电和静电、相变油墨和热熔蜡油墨、用于喷墨印刷机的油墨和印刷清漆如罩印清漆;多元醇和增塑溶胶分散体;非水陶瓷方法,尤其是流延(tape-casting)、凝胶注模(gel-casting)、刮涂、挤出和注射模塑型方法,另一实例是在制备用于等压压制的干陶瓷粉末;复合物,例如片料吹模(sheet moulding)和整体模塑(bulk moulding)化合物、树脂压铸、拉挤成型、手工积层(hand-lay-up)和喷雾积层(spray-lay-up)方法、配套硬模模塑(matched die moulding);建筑材料如浇铸树脂、化妆品、个人护理如指甲涂料、防晒霜、粘合剂、调色剂如液体调色剂、塑料,和电子材料,例如用于显示器,包括有机发光二极管(OLED)器件、液晶显示器和电泳显示器中的滤色器系统的涂料配制剂,玻璃涂料,包括光学纤维涂料、反射涂料或抗反射涂料、导电和磁性油墨和涂料中。它们用于颜料和填料的表面改性以改进以上应用中所用干粉末的可分散性。涂料的其它实例在Bodo Muller,Ulrich Poth,Lackformulierung und Lackrezeptur,Lehrbuch fr Ausbildung und Praxis,Vincentz Verlag,Hanover(2003)和P.G.Garrat,Strahlenhartung,Vincentz Verlag,Hanover(1996)中给出。印刷油墨配制剂的实例在E.W.Flick,Printing Ink and Overprint Varnish Formulations-Recent Developments,Noyes Publications,Park Ridge NJ,(1990)和随后的版本中找到。

[0206] 在一个实施方案中,本发明组合物进一步包含一种或多种其它已知的分散剂。

[0207] 以下实施例提供对本发明的阐述。这些实施例为非详尽的且不意欲限制本发明的范围。

实施例

[0208] 分散剂实施例1(DE1):将(±)-3-氨基-1,2-丙二醇(0.46份)和丙二醇单甲醚乙酸酯(55份)在氮气下在120℃下搅拌。经10分钟加入1,8-萘二甲酸酐(1.00份)并将混合物在

120℃下搅拌另外5小时直至IR分析表明酰亚胺/酰胺形成且酐被消耗。将反应冷却至70℃并在120℃下在氮气气氛下加入缩水甘油基封端的聚(双酚A-共-表氯醇)(Mn355,来自Aldrich)(10份)和Surfonamine B200(46份)的搅拌混合物中。还加入乙基三苯基磷碘化物(0.1g)催化剂。将整个混合物在氮气气氛下在140℃下搅拌6小时,逐步除去丙二醇单甲醚乙酸酯。在使混合物冷却至室温时得到浅琥珀色浑浊液体(55份)。

[0209] 分散剂实施例2 (DE2):将三亚乙基四胺(0.73份)和丙二醇单甲醚乙酸酯(55份)在氮气下在120℃下搅拌。经10分钟加入1,8-萘二甲酸酐(2.00份)并将混合物在120℃下搅拌另外2小时直至IR分析表明酰亚胺/酰胺形成且酐被消耗。将反应混合物在120℃下在氮气气氛下加入缩水甘油基封端的聚(双酚A-共-表氯醇)(Mn355,来自Aldrich)(10份)和Surfonamine B200(46份)的搅拌混合物中。将整个混合物在氮气气氛下在140℃下搅拌6小时,逐步除去丙二醇单甲醚乙酸酯。在使混合物冷却至室温时得到浅琥珀色浑浊液体(55份)。

[0210] 分散剂实施例3: (DE3):将2-(2-氨基乙基氨基)乙醇(0.52份)和丙二醇单甲醚乙酸酯(55份)在氮气下在120℃下搅拌。经10分钟加入3-硝基-1,8-萘二甲酸酐(1.22份)并将混合物在120℃下搅拌另外6小时直至IR分析表明酰亚胺/酰胺形成且酐被消耗。将反应冷却至70℃并在120℃下在氮气气氛下加入缩水甘油基封端的聚(双酚A-共-表氯醇)(Mn355,来自Aldrich)(10份)和Surfonamine L207(46份)的搅拌混合物中。还加入乙基三苯基磷碘化物(0.1g)催化剂。将整个混合物在氮气气氛下在140℃下搅拌6小时,逐步除去丙二醇单甲醚乙酸酯(MPA)。在使混合物冷却至室温时得到浅琥珀色液体(55份)。

[0211] 分散剂实施例4 (DE4):将3-硝基-1,8-萘二甲酸酐在MPA中浆化并将混合物在125℃下在氮气气氛下搅拌。加入1,6-二氨基己烷并将整个混合物在125℃下搅拌直至它在约90分钟以后变得清澈。混合物的IR分析显示酐消失,同时形成酰亚胺和酰胺键。将该溶液加入在250ml三颈RB烧瓶中的Surfonamine B200和1,4-丁二醇二缩水甘油醚中并将整个混合物在氮气气氛下在130℃下搅拌6小时,逐步除去溶剂。使混合物冷却至室温并倒入玻璃瓶中以得到深琥珀色液体(51份)。

[0212] 分散剂实施例5 (DE5):将3-硝基-1,8-萘二甲酸酐(1.22份)在MPA中浆化并将混合物在125℃下在氮气气氛下搅拌。加入1,6-二氨基己烷(0.58份)并将整个混合物在125℃下搅拌直至它在约90分钟以后变得清澈。混合物的IR分析显示酐完全消失,同时形成酰亚胺和酰胺键。将该溶液加入在250ml三颈RB烧瓶中的Surfonamine L207(46份)和1,4-丁二醇二缩水甘油醚(5.66份)中,并将整个混合物在氮气气氛下在130℃下搅拌6小时,逐步除去溶剂。使混合物冷却至室温并倒入玻璃瓶中以得到琥珀色液体(51份)。

[0213] 分散剂实施例6 (DE6):将1,8-萘二甲酸酐(1份)在MPA(30份)中浆化并将混合物在氮气气氛下在125℃下搅拌。加入1,6-二氨基己烷(0.58份)并将整个混合物在125℃下搅拌直至它在约1小时以后变得清澈。混合物的IR分析显示酐完全消失,同时形成酰亚胺和酰胺键。将该溶液加入在250ml三颈RB烧瓶中的Surfonamine B100(25份)和1,4-丁二醇二缩水甘油醚(5.66份)中,并将整个混合物在氮气气氛下在130℃下搅拌6小时,逐步除去溶剂。使混合物冷却至室温并倒入玻璃瓶中以得到浑浊粘性液体(30份)。

[0214] 分散剂实施例7 (DE7):将乙二胺(6份)和乙醇(50份)在氮气下在80℃下搅拌。经10分钟加入3-硝基-1,8-萘二甲酸酐(3份)并将混合物在80℃下搅拌另外2小时直至IR分析表

明酰亚胺/酰胺形成且酞被消耗。将反应混合物过滤并将收集的白色固体风干(3.1份88%)。将该固体(1.43份)溶于2-吡咯烷酮(10份)中并将该溶液加入在250ml三颈RB烧瓶中的Surfonamine L207(46份)和1,4-丁二醇二缩水甘油醚(5.66份)中,并将整个混合物在氮气气氛下在130℃下搅拌6小时。使混合物冷却至室温并倒入玻璃瓶中以得到深琥珀色液体(61份)。

[0215] 分散剂实施例8 (DE8):将2,3-萘二甲酸酐(1份)在MPA中浆化并将混合物在125℃下在氮气气氛下搅拌。加入1,6-二氨基己烷(0.58份)并将整个混合物在125℃下搅拌直至它在约4小时以后变得清澈。混合物的IR分析显示酞消失,同时形成酰亚胺和酰胺键。将该溶液加入在250ml三颈RB烧瓶中的Surfonamine L200(50份)和1,4-丁二醇二缩水甘油醚(6.1份)中,并将整个混合物在氮气气氛下在130℃下搅拌6小时。使混合物冷却至50℃并加入水(57份)以将聚合物溶解,得到深琥珀色液体(114份)。

[0216] 分散剂实施例9 (DE9):将1,8-萘二甲酸酐(2份)在MPA(30份)中浆化并将混合物在氮气气氛下在125℃下搅拌。加入1,6-二氨基己烷(1.16份)并将整个混合物在125℃下搅拌直至它在约1小时以后变得清澈。混合物的IR分析显示酞消失,同时形成酰亚胺和酰胺键。将该溶液加入在250ml三颈RB烧瓶中的Surfonamine L207(92份)和1,4-环己烷二甲醇二缩水甘油醚(14.36份)中,并将整个混合物在氮气气氛下在130℃下搅拌6小时,逐步除去溶剂。使混合物冷却至50℃并加入水(110份)以溶解聚合物。将该溶液过滤以得到浅黄色液体(220份)。

[0217] 分散剂实施例10 (DE10):将1,8-萘二甲酸酐(2份)在MPA(50份)中浆化并将混合物在氮气气氛下在125℃下搅拌。加入1,6-二氨基己烷(1.16份)并将整个混合物在125℃下搅拌直至它在约90分钟以后变得清澈。混合物的IR分析显示酞完全消失,同时形成酰亚胺和酰胺键。将该溶液加入在250ml三颈RB烧瓶中的PAG 24A(40份)、2-(2-氨基乙氧基)乙醇(2.74份)和1,4-丁二醇二缩水甘油醚(11.35份)的混合物中,并将整个混合物在氮气气氛下在130℃下搅拌6小时,逐步除去溶剂。使混合物冷却至室温并倒入玻璃瓶中,得到粘性浑浊琥珀色液体(56份)。

[0218] 分散剂实施例11 (DE11):将DE10(20份)加入己内酯(4份)和12-羟基硬脂酸(10.3份)中并将整个混合物在氮气气氛下在100℃下搅拌。加入丁醇锆(0.3份)并将整个混合物在180℃下搅拌6小时以在冷却时得到琥珀色液体(30份)。

[0219] 对比分散剂1 (CE1):将缩水甘油基封端的聚(双酚A-共-表氯醇)(Mn355,来自Aldrich)(10份)和Surfonamine B200(46份)的混合物在氮气气氛下在140℃下搅拌6小时。在使混合物冷却至室温时得到浅琥珀色液体(54份)。

[0220] 对比分散剂2 (CE2):将缩水甘油基封端的聚(双酚A-共-表氯醇)(Mn355,来自Aldrich)(10份)和Surfonamine L207(46份)的混合物在氮气气氛下在140℃下搅拌6小时。在使混合物冷却至室温时得到浅琥珀色液体(54份)。

[0221] 对比分散剂3 (CE3):将缩水甘油基封端的聚(双酚A-共-表氯醇)(Mn355,来自Aldrich)(10份)和Surfonamine B200(56.3份)的混合物在氮气气氛下在140℃下搅拌6小时。使其冷却至室温时得到浅琥珀色液体(64份)。

[0222] 对比分散剂4 (CE4):将Surfonamine L207(46份)和1,4-丁二醇二缩水甘油醚(5.66份)加入250ml三颈RB烧瓶中并将整个混合物在氮气气氛下在130℃下搅拌6小时。使

混合物冷却至室温并倒入玻璃瓶中以得到琥珀色液体 (50份)。

[0223] 分散体试验1

[0224] 分散体通过将分散剂 (1.75份) 溶于丙二醇单甲醚乙酸酯 (MPA) (6.25份) 中而制备。加入玻璃珠 (3mm直径, 17份) 和黑色颜料 (2.0份来自Columbia chemicals的Raven 5000Ultra) 并将内容物在水平振动器上研磨16小时。所得分散体为流体液体。在不存在分散剂 (包含8份MPA的对照) 下, 分散体形成不动凝胶。将所得研磨料 (0.5份) 置于丙烯酸树脂 (2份, 来自Solutia的Macrynal SMC565) 中, 并使用4号K型棒涂覆在B/W卡上。所得涂层为高光泽度且低浊度的, 不具有絮凝迹象, 而在不存在分散剂下, 涂层为低光泽度且高浊度的。较高的光泽度和较低的浊度结果也通过将芳族酰亚胺基团键合到聚环氧化物胺结构中而实现。着色性能使用Byk Gardner光泽计测量并显示于下文中。

[0225]

放置的分散剂	涂层的60°光泽度	涂层的20°光泽度	涂层的浊度
对照	69.8	40.1	381
CE1	89.7	79.4	79
CE3	90.9	80.2	75
DE1	90.9	84.1	48
DE2	93.5	87.5	24

[0226] 脚注: 对照为不具有分散剂的研磨料

[0227] 分散体试验2

[0228] 分散体通过用消泡剂 (0.01份, 来自Byk Chemie的BYK024) 将分散剂实施例DE3、5和7-9 (0.9份) 各自溶于水 (7.6份) 中而制备。加入3mm玻璃珠 (17.0份) 和颜料紫19 (1.5份, 来自Clariant的Inkjet Magenta E5B02) 并将内容物在水平振动器上研磨16小时。将所得流体分散体 (2.5份) 置于油墨溶液 (10份) 中。油墨溶液预先通过将2-吡咯烷酮 (2.33份)、1, 5-戊二醇 (5.83份)、甘油 (11.66份) 和润湿剂 (0.58份, 来自Evonik的Tego Wet%10) 加入蒸馏水 (74.6份) 中而制备。对于各油墨, 测量粒度 (PS), 得到D50 (PS¹) 和D90 (PS²) 值, 并且这些使用Nanotracs粒度分析仪测定。将油墨储存在40C炉中4星期, 并且通过再次得到各油墨的粒度D50 (PS³) 和D90 (PS⁴) 而评估各油墨的粒度稳定性。具有本发明分散剂的所得油墨显示出降低的粒度和随时间过去改进的粒度稳定性。所得结果为:

[0229]

实施例	PS ¹	PS ²	PS ³	PS ⁴
CE2	226	447	518	878
CE4	225	404	670	1000
DE3	159	272	215	416
DE5	182	301	225	404
DE7	164	306	196	303
DE8	164	344	165	283
DE9	147	331	170	310

[0230] 分散体试验3

[0231] 分散体通过将各分散剂实施例DE4、6、9、11和CE1 (基于0.45份, 100%活性物质) 溶

于甲苯 (6.55份) 中而制备。然后将3mm玻璃珠 (17份) 和Monolite Rubine 3B颜料 (2.0份, 来自Heubach的Pigment Red 122) 加入各溶液中并将内容物在水平振动器上研磨16小时。通过测定玻璃珠移动通过研磨料的自由度评估粘度。在除不存在试剂外的所有情况下, 颜料润湿并形成均匀分散体。所得分散体的粘度使用A至E (好至差) 的任意评分评估。结果在下文中给出, 其清楚地阐述了本发明分散剂产生更优秀的流体分散体。所得结果为:

[0232]

实施例	粘度评定值
无试剂对照	E
CE1	C
DE4	A
DE6	B
DE10	B
DE11	B

[0233] 总之, 上文显示的结果表明本发明分散剂提供以下至少一项: 改进色强度、提高颗粒固体负载、形成改进的分散体、具有改进的亮度和产生在有机或含水介质中具有降低粘度的组合物。

[0234] 如本文所用, 与“包括”、“含有”或“特征是…”同义的过渡术语“包含”为包括性或开放性的, 且不排除其它未描述的元素或方法步骤。然而, 在本文中“包含”的各叙述中, 意欲作为可选实施方案, 该术语还包括短语“基本由…组成”和“由…组成”, 其中“由…组成”不包括未描述的任何元素或步骤, 且“基本由…组成”容许包括不实质性影响所考虑的组合物或者方法的基本、主要和新特征的其它未描述元素或步骤。

[0235] 如下文所述, 除包含氧化乙烯的那些外, 对于所有聚合物链本发明聚合物的数均分子量使用已知的方法, 例如GPC分析使用聚苯乙烯标准测定。包含氧化乙烯的聚合物链的数均分子量通过GPC (THF洗脱剂, PEG标准) 测定。

[0236] 在此将以上提及的各文件通过引用并入本发明。除实施例中, 或另外明确说明外, 在本说明书中描述材料的量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数量应当理解被措辞“约”修饰。除非另有说明, 本文提及的各个化学品或组合物应当理解为可含有异构体、副产物、衍生物和通常理解存在于商品级中的其它这类材料的商品级材料。然而, 除非另有说明, 各个化学组分的量表示为排除了通常可存在于商业材料中的任何溶剂或稀释油。应当理解本文所述量、范围和比的上限和下限可独立地组合。类似地, 本发明各个元素的范围和量可以与任何其它元素的范围或量一起使用。

[0237] 如本文所用, 术语“亚烃基”以该术语的普通意义使用, 且意欲包括通过从烃中除去2个氢原子而形成的任何二价基团。

[0238] 如本文所用, 术语“亚烷基 (亚烯基)”以该术语的普通意义使用, 且意欲包括亚烷基和/或亚烯基。

[0239] 尽管关于其优选实施方案解释了本发明, 应当理解其各种改进会在本领域技术人员阅读说明书时获悉。因此, 应当理解本文公开的发明意欲涵盖落入所附权利要求书范围内的这类改进。