



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102933632 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201180027719. 9

(22) 申请日 2011. 04. 15

(30) 优先权数据

61/327, 301 2010. 04. 23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 12. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/032648 2011. 04. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/133415 EN 2011. 10. 27

(73) 专利权人 路博润高级材料公司

地址 美国俄亥俄

(72) 发明人 A · J · 舒特 S · N · 理查兹

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 孙悦

(51) Int. Cl.

C08G 18/48 (2006. 01)

C08G 18/50 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 94/13867 A1, 1994. 06. 23, 说明书第 13 页第 5-15 行.

CN 101516992 A, 2009. 08. 26, 说明书第 5 页第 2 段 - 第 9 页第 2 段, 第 23 页第 4 段 - 第 25 页第 4 段.

CN 1984959 A, 2007. 06. 20, 说明书第 2 页第 3 段 - 最后 1 段, 第 9 页第 3 段 - 第 10 页第 4 段.

审查员 赵金玲

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

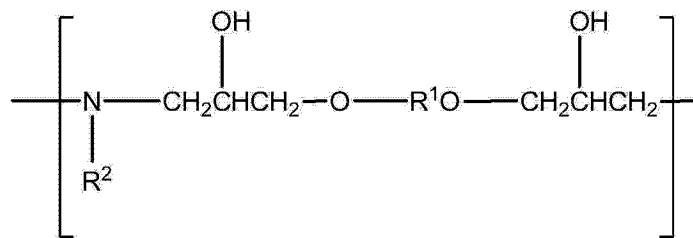
分散剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及组合物含有具有聚醚侧链和悬垂羟基的聚环氧化物。本发明进一步涉及组合物, 其含有粒状固体、有机或水性介质、和具有聚醚侧链和悬垂羟基的聚环氧化物。本发明进一步涉及新型化合物, 和具有聚醚侧链和悬垂羟基的聚环氧化物作为分散剂的用途。

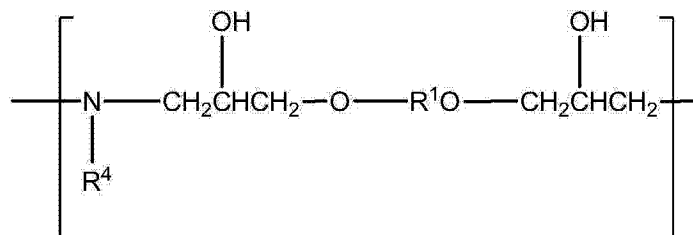
1. 一种组合物, 包含粒状固体、有机或水性介质和聚合物, 该聚合物包含至少 1-100 个重复单元, 其中该重复单元具有结构 (a) 和 (b), 所述聚合物包括:

(a) 5-60 摩尔%的下式表示的重复单元:



和

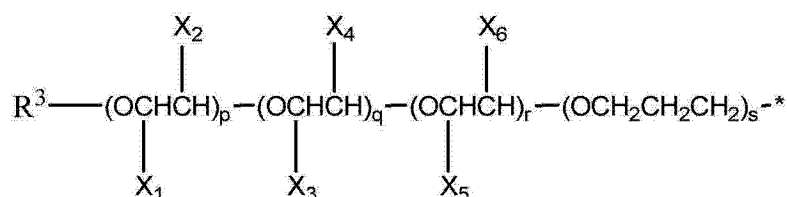
(b) 40-95 摩尔%的下式表示的重复单元:



其中

各个 R^1 独立地为 C_1 - C_{100} 烷基; 和

各个 R^2 由下式表示



R^3 独立地选自氢、和任何 C_1 - C_{24} 烷基;

X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、和 X_6 独立地选自氢、苯基、甲基和乙基, 条件是连接到相同聚氧化亚烷基氧化亚烷基单元的两个 X 基团中的至少之一是氢;

p、q、和 r 各自独立地为 0 和 100 之间的任何整数, 包括 0, 条件是 p、q、和 r 中的至少之一不为 0;

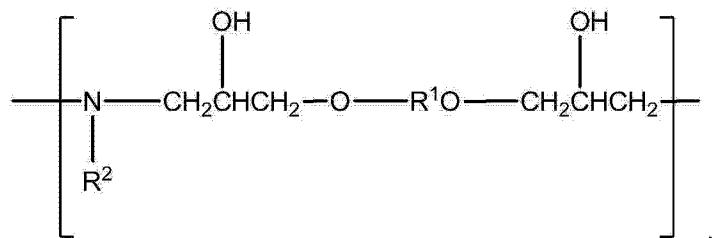
R^4 独立地为 C_{1-30} 、或 C_{6-24} 、或 C_{8-18} 烷基; 和

s 为 0 或 1。

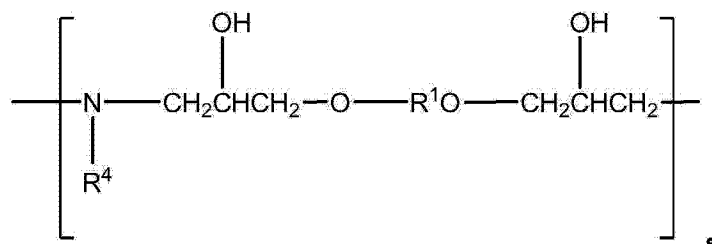
2. 权利要求 1 的组合物, 其中所述粒状固体为颜料或填料。

3. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚合物 1-50 个具有结构 (a) 和 (b) 的重复单元。

4. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚合物包括 15-50 摩尔%的下式表示的重复单元:



5. 权利要求 1 的聚合物,其中所述聚合物包括 50-85 摩尔%的下式表示的重复单元:



6. 权利要求 1 的组合物,其中 R^1 得自环氧化物,或其混合物。
7. 权利要求 6 的组合物,其中环氧化物为二环氧化物。
8. 权利要求 6 的组合物,其中该环氧化物是脂族的或芳族的。
9. 权利要求 8 的组合物,其中该环氧化物是芳族的。
10. 权利要求 1-9 任一项的组合物,其中 $\text{X}^1\text{-X}^6$ 独立地选择使得存在氢和甲基的混合。
11. 权利要求 1-9 任一项的组合物,其中 R^2 是聚氧化亚烷基基团,其中 p、q 和 r 之和为至少 9。
12. 权利要求 11 的组合物,其中 p、q 和 r 之和为至少 15。
13. 权利要求 11 的组合物,其中 p、q 和 r 之和为至少 25。
14. 权利要求 11 的组合物,其中 p、q 和 r 之和为至少 30。
15. 权利要求 1-9 任一项的组合物,其中 R^2 是聚氧化亚烷基基团,其中 p、q 和 r 的总数为至多 90。
16. 权利要求 15 的组合物,其中 p、q 和 r 的总数为至多 75。
17. 权利要求 15 的组合物,其中 p、q 和 r 的总数为至多 50。
18. 权利要求 1-9 任一项的组合物,其中 R^2 是聚氧化亚烷基基团,其中 p、q 和 r 的总数为 9-90。
19. 权利要求 18 的组合物,其中 p、q 和 r 的总数为 15-90。
20. 权利要求 18 的组合物,其中 p、q 和 r 的总数为 25-75。
21. 权利要求 18 的组合物,其中 p、q 和 r 的总数为 30-50。
22. 权利要求 1-9 任一项的组合物,其中 R^3 得自聚合引发剂。
23. 权利要求 22 的组合物,其中聚合引发剂为醇。
24. 权利要求 1-9 任一项的组合物,其中 R^4 得自式 $\text{R}^4\text{-NH}_2$ 的伯胺。
25. 权利要求 1-9 任一项的组合物,其中 R^4 得自具有 C_{6-24} 碳原子的直链或支化伯胺。
26. 权利要求 25 的组合物,其中 R^4 得自具有 C_{8-18} 碳原子的直链或支化伯胺。
27. 权利要求 2 的组合物,其中所述颜料为酞菁,或其混合物。
28. 权利要求 1-9 任一项或 25 的组合物,其中该聚合物以 0.1-50wt. % 的范围存在。
29. 权利要求 28 的组合物,其中该聚合物以 0.25-35wt. % 的范围存在。
30. 权利要求 28 的组合物,其中该聚合物以 0.5-30wt. % 的范围存在。
31. 权利要求 1-7 任一项的组合物,其中所述介质为极性液体并且所述组合物进一步包含成膜树脂,其中所述组合物为油漆或油墨组合物。
32. 权利要求 1-7 任一项的组合物,其中所述介质为极性液体,以及其中所述粒状固体为颜料,其中所述组合物为喷墨打印油墨。
33. 权利要求 1-32 任一项的组合物作为分散剂的用途。

分散剂组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及含有具有聚醚侧链和悬垂烃基的聚环氧化物的组合物。本发明进一步涉及含有粒状固体、有机或水性介质、和具有聚醚侧链和悬垂烃基的聚环氧化物的组合物。本发明进一步涉及新型化合物，和具有聚醚侧链和悬垂烃基的聚环氧化物作为分散剂的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 油漆、油墨和涂料广泛地作为为材料提供保护性涂层的方式，所述材料如金属、合金、复合材料、塑料、混凝土、陶瓷、木材、纸、和纺织玻璃纤维。油漆和油墨使用粒状固体如颜料和填料来提供颜色。油漆和油墨可为有机的或水基的。许多公开文献讨论了用于用于油漆和油墨的分散剂，特别是水基的或含水体系。将这些总结如下。

[0004] 国际专利申请 WO 2008/018873 A1 和 WO 2005/113676 A1 都披露了通过使单官能胺封端的聚醚与多元醇的缩水甘油醚反应形成的水溶性分散剂。WO 2008/018873 进一步披露了将该水溶性分散剂用于非水性的和水性的着色油墨和涂料。

[0005] 美国专利 6,506,821 披露了可自分散的能固化的环氧基树脂组合物，其含有以下的反应产物：(a) 1.0 当量的环氧基树脂；(b) 0.01-1.0 当量的多羟基酚；和 (c) 0.005-0.5 当量的胺/环氧加合物，该加合物通过使：(i) 芳族聚环氧化物；和 (ii) 聚氧化亚烷基胺以 1:0.10-1:0.28 的当量比反应形成。

[0006] 美国专利 4,421,906 披露了水基环氧基树脂组合物。该环氧基树脂可用于保护性涂料。该组合物包含在水性介质中的双酚 A 型环氧基树脂的改性二缩水甘油醚以及多酰氨基多胺。双酚 A 的二缩水甘油醚通过与聚氧化亚烷基胺的部分反应而改性。多酰氨基多胺由二聚体脂肪酸和多胺制备。

[0007] 美国专利 5,567,748 披露了水可混溶的或水溶性的胺封端的树脂，其可用作固化剂，包含以下的反应产物：A) 包括一种或多种亲水性聚（氧化亚烷基）胺，和任选的一种或多种疏水性多胺的多胺组分；B) 包括一种或多种聚亚烷基二醇的二缩水甘油醚，一种或多种环状亚烷基二醇的二缩水甘油醚和任选的一种或多种疏水性聚缩水甘油醚的聚环氧化物组分，其中该混合物任选地由胺增量剂改性；C) 任选的反应性稀释剂，其能够与环氧树脂反应，和 D) 任选的用于胺与环氧树脂的反应的催化剂；其中组分 A 以相对于组分 B 过量的当量使用，使得反应产物的末端部分是能够与环氧树脂反应的胺基团；该组合物的胺氢当量重量为 140-240；并且该组合物是可溶于水的或可与水混溶的。

[0008] 美国专利 6,077,884 披露了环氧-胺加合物的共混物，其可用作水性的环氧树脂分散体的乳化剂，包含：(A-1) 通过 (i) 一种或多种芳族、环脂族或酚醛环氧化合物和 (ii) 一种或多种胺封端的聚亚烷基二醇在胺封端的聚亚烷基二醇与环氧基化合物的当量比为 0.01:1-0.9:1 下反应获得的一种或多种环氧-胺加合物，该胺封端的聚亚烷基二醇的分子量为 700-5000 且氧化亚烷基含量为至少 60 重量%；(A-2) 通过 (i) 一种或多种脂族环氧化合物和 (ii) 一种或多种胺封端的聚亚烷基二醇在胺封端的聚亚烷基二醇与环氧化合物的当量比为 0.01:1-0.9:1 下反应得到的一种或多种环氧-胺加合物，该胺封端的聚亚烷基

二醇的分子量为 700-5000 且氧化亚烷基含量为至少 60 重量 % ; (B-1) 芳族、环脂族或酚醛聚缩水甘油醚 ; (B-2) 任选的芳族或环脂族多元羧酸的聚缩水甘油酯 ; 和 (C) 任选的反应性稀释剂、颜料、填料或其它添加剂的至少一种。

[0009] 美国专利 5, 585, 446 披露了环氧树脂组合物, 所披露的环氧树脂组合物包含含有至少两个 1, 2- 环氧化物基团的化合物。该含有环氧化物基团的化合物是以下的反应产物 : 每分子含有至少两个 1, 2- 环氧化物基团的化合物 (A1), 分子量为 130-900 的聚氧化亚烷基单胺的化合物 (A2), 和根据需要的分子量为 900-5000 的聚氧化亚烷基单胺 (A3) 和 / 或多元羧酸 (A4)。

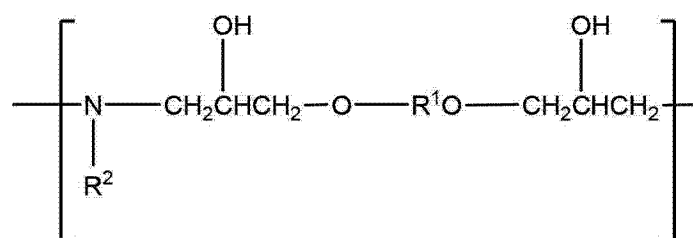
[0010] 发明概述

[0011] 本发明的发明人已发现, 本文披露的组合物能够具有改善的漆浆 (mill base) 粘度、改善的水性分散体稳定性、改进的颜料分散性、较低的油墨粘度、提高的颜料加载量、和较低程度的老化后剪切稀化中的至少之一。

[0012] 在一种实施方式中, 本发明提供包括至少 1-100、或 1-50 个重复单元的聚合物, 其中该重复单元具有结构 (a) 和 (b), 所述聚合物包括 :

[0013] (a) 5-60 (或 15-50) 摩尔 % 的下式表示的重复单元 :

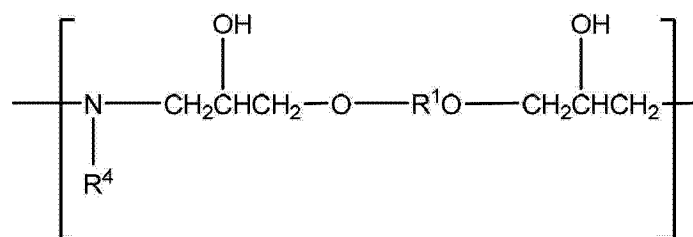
[0014]



[0015] 和

[0016] (b) 40-95 (或 50-85) 摩尔 % 的下式表示的重复单元 :

[0017]

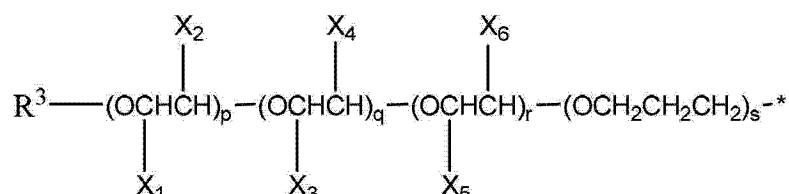


[0018] 其中

[0019] 各个 R^1 可独立地为 C_1 - C_{100} 烃基 ; 和

[0020] 各个 R^2 可由下式表示

[0021]



[0022] R^3 独立地选自氢、和任何 C_1 - C_{24} 烃基 ;

[0023] X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、和 X_6 可独立地选自氢、苯基、甲基和乙基, 条件是连接到相同聚氧

化亚烷基氧化亚烷基的两个 X 基团中的至少之一是氢；

[0024] p、q、和 r 可各自独立地为 0 和 100 之间的任何整数，包括 0，条件是 p、q、和 r 中的至少之一不为 0；

[0025] R^4 可独立地为 C_{1-30} 、或 C_{6-24} 、或 C_{8-18} 烃基（典型地为烷基或烷芳基、或芳基）；和

[0026] s 可为 0 或 1。

[0027] 各个 R^2 可独立地具有无规或嵌段结构。

[0028] 该聚合物可由聚合封端基团如氢或烷基（典型地为氢）封端。

[0029] 在一种实施方式中，本发明聚合物可通过 / 能通过包括使环氧化物（典型地为二环氧化物）、烃基伯胺和聚氧化亚烷基伯胺（典型地为聚醚胺）反应的方法来获得。

[0030] 在一种实施方式中，本发明提供了包含粒状固体（典型地为颜料或填料）、有机或水性介质和本文披露的聚合物的组合物。

[0031] 在一种实施方式中，本发明提供了包含粒状固体、极性液体、成膜树脂和本文披露的聚合物的油漆或油墨。

[0032] 在一种实施方式中，本发明提供了包含颜料、极性液体和本文披露的聚合物的喷墨打印油墨。

[0033] 在一种实施方式中，本发明提供了含有喷墨打印油墨的墨盒，其中该喷墨打印油墨包含颜料、极性液体和本文披露的聚合物。

[0034] 在一种实施方式中，本发明提供了本文披露的聚合物作为分散剂的用途。

[0035] 在一种实施方式中，本发明提供了本文披露的聚合物在本文披露的组合物中作为分散剂的用途。

[0036] 发明详述

[0037] 本发明提供了本文如上披露的组合物。

[0038] R^1 可得自环氧化物，典型地为二环氧化物，或其混合物。该环氧化物可为多元醇的缩水甘油醚。该环氧化物可为直链、支化或环状的。该环氧化物可为脂族的或芳族的，典型地为芳族的。

[0039] 该环氧化物可包括二缩水甘油醚双酚 A (DGEBA)，二缩水甘油醚四溴双酚 -A，三缩水甘油醚三酚甲烷，三缩水甘油醚三酚乙烷，三 -2, 3- 环氧基丙基异氰脲酸酯，四缩水甘油醚四酚乙烷，四缩水甘油醚亚甲基二苯胺，五缩水甘油醚酚醛树脂 (perglycidyl ether novolacresin)，和它们的低聚物、或混合物。

[0040] 环氧化物可作为 **DER331®** 环氧基树脂购自 Dow Chemicals，或作为 **EPON®** 树脂（如 **EPON®** 树脂 828）购自 Hexion Specialty Chemicals。

[0041] 在一种实施方式中，至少 50 摩尔 % 的 X^1 - X^6 基团可为氢，使得聚氧化亚烷基氧化亚烷基单元为氧化亚乙基。

[0042] 在一种实施方式中，少于 50 摩尔 % 的 X^1 - X^6 基团可为氢，使得聚氧化亚烷基氧化亚烷基单元为氧化亚丙基。

[0043] 在一种实施方式中， X^1 - X^6 可独立地选择，使得存在氢和甲基的混合。所得聚氧化亚烷基氧化亚烷基单元可为氧化亚乙基和氧化亚丙基的混合。

[0044] R^2 基团可为聚氧化亚烷基伯胺（典型地为聚醚胺）的残基。聚氧化亚烷基伯胺可作为 **Surfonamine®** 胺购自 Huntsman Corporation。 **Surfonamine®** 胺的具体实例是

L-100(氧化亚丙基与氧化亚烷基摩尔比为 3:19), L-207(氧化亚丙基与氧化亚烷基摩尔比为 10:32), L200(氧化亚丙基与氧化亚烷基摩尔比为 3:41), L-300(氧化亚丙基与氧化亚烷基摩尔比为 8:58)。括号中的数字分别是氧化亚丙基、氧化亚烷基的近似重复单元数。 R^2 的重复单元可沿着结构无规变化,为类似单元的嵌段,或类似单元的嵌段的无规混合。

[0045] 在一种实施方式中, R^2 基团可为聚氧化亚烷基基团,其中 p、q 和 r 之和可为至少 9,至少 15,至少至少 25,或至少 30。P、q 和 r 的总数可为至多 90,或至多 75 或至多 50。例如, p、q 和 r 的总数可为 9-90,或 15-90,或 25-75 或 30-50。

[0046] R^3 可得自聚合引发剂,如醇。醇可包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、2-乙基己醇、壬醇、癸醇、十二醇、十三醇、十四醇、十五醇、十六醇、十七醇、十八醇、十九醇、二十醇、季戊四醇、甘露醇、山梨糖醇、甘醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、赤藓醇、2-羟基甲基-2-甲基-1,3-丙二醇(三羟甲基乙烷)、2-乙基-2-(羟基甲基)-1,3-丙二醇(三羟甲基丙烷)、1,2,4-己三醇、或其混合物。

[0047] 当采用醇混合物形成 R^3 基团时,醇可例如为 Monsanto 的 Oxo **alcohol**® 7911, Oxo **alcohol**® 7900 和 Oxo **alcohol**® 1100;ICI 的 **Alphanol**® 79;Condea(现为 Sasol) 的 **Nafol**® 1620, **Alfol**® 610 和 **Alfol**® 810;Ethyl Corporation 的 **Epal**® 610 和 **Epal**® 810;ShellAG 的 **Linevol**® 79, **Linevol**® 911 和 **Dobanol**® 25L;CondeaAugusta, Milan 的 **Lial**® 125;Henkel KGaA(现为 Cognis) 的 **Dehydad**® 和 **Lorol**® 以及 Ugin Kuhlmann 的 **Linopol**® 7-11 和 **Acropol**® 91。

[0048] R^4 可得自式 R^4-NH_2 的伯胺。 R^4 可为直链或支化的烃基,典型地为烷基或烷芳基,或芳基。 R^4 可得自具有 C_{1-30} 、或 C_{6-24} 、或 C_{8-18} 个碳原子的直链或支化(典型地为直链)伯胺。

[0049] 伯胺可包括甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、2-乙基己胺、壬胺、癸胺、十一胺、十二胺、十三胺、十四胺、十五胺、十六胺、十七胺、十八胺、十九胺、二十胺、或其混合物。

[0050] 如上所述,聚合物可通过或能够通过包括使环氧化物(典型地为二环氧化物)、烃基伯胺和聚氧化亚烷基伯胺(典型地为聚醚胺)反应的方法获得。

[0051] 环氧化物与伯胺(烃基伯胺和聚氧化亚烷基伯胺)的摩尔比可为 1:1-1:2,或 1:1.05-1:1.3,或 1:1.1-1:1.2。烃基胺与聚氧化亚烷基胺的比例可为 1:20-20:1,或 5:1-1:5,或 2:1-1:2。

[0052] 所述方法可具有范围在 20-200°C, 40°C-120°C,或 60°C-100°C 的反应温度。

[0053] 所述方法可在惰性气氛或空气中进行。如果使用惰性气氛,则该气氛可为氮气或氩气。

[0054] 反应可任选在溶剂存在下进行。通常溶剂不是必须的。

[0055] 溶剂可包括水或本文披露的有机介质。

[0056] 工业应用

[0057] 在一种实施方式中,本文披露的聚合物为分散剂,典型地为粒状固体分散剂。

[0058] 不同实施方式中的本文披露的聚合物可以选自 0.1-50wt.%、或 0.25-35wt.%,和 0.5-30wt.% 的范围存在于本发明的组合物中。

[0059] 组合物中存在的粒状固体可为任何基本不溶于有机介质中的无机或有机固体材

料。在一种实施方式中,该粒状固体为颜料或填料。

[0060] 在一种实施方式中,本发明的组合物提供了包括粒状固体、有机液体、粘合剂和本文披露的聚合物的油漆或油墨。

[0061] 在一种实施方式中,该固体为来自以下中所述颜料的任何认可的类别的有机颜料:例如,在 Colour Index (1971) 第三版和其后续改版和增订版中标题为“颜料”章节的。炭黑虽然严格来说是无机的,但就其分散性质而言其性能更像是有机颜料。

[0062] 合适的固体的实例是用于溶剂油墨的颜料;用于油漆和塑料材料的颜料、增量剂和填料;分散染料;用于溶剂染色浴、油墨和其它溶剂施涂体系的光学增白剂和纺织助剂;用于油基和反相乳液钻探泥浆的固体;作为有机固体中的分散体施用的干洗流体、杀生物剂、农用化学品和药物中的矿物(dirt)和固体颗粒;粒状陶瓷材料;磁性材料和磁性记录介质;用于复合材料的纤维如玻璃、钢、碳和硼。

[0063] 无机固体包括:增量剂和填料,如滑石、高岭土、二氧化硅、重晶石和白垩,阻燃填料,如三水合氧化铝、或氢氧化镁;粒状陶瓷材料,如氧化铝、二氧化硅、锆石、二氧化钛、氮化硅、氮化硼、碳化硅、碳化硼、混合的氮化硅-铝和金属钛酸盐;粒状磁性材料,如过渡金属(特别是铁和铬)的磁性氧化物,例如, γ - Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、和掺钴的氧化铁、氧化钙、亚铁酸盐(特别是亚铁酸钡);和金属颗粒,特别是金属铁、镍、钴、铜和它们的合金。

[0064] 在一种实施方式中,颜料可为酞菁,或其混合物。酞菁可例如包括酞菁绿颜料(Hostaperm Green GNX, 购自 Clariant), 酞菁蓝颜料(Monastral Blue BG, 购自 ICI Chemicals), 或酞菁蓝颜料(LionelBlue FG7400G, 购自 Toyo Ink MFG. Co., Ltd)。酞菁颜料在许多情况下产生具有高漆浆粘度的差分散体(典型地在醇/水介质中)。

[0065] 在一种实施方式中在本发明的组合物中存在的有机介质可为水性或有机液体。有机液体可为非极性或极性有机液体,但典型地使用极性有机液体。与有机液体相关的术语“极性”是指有机液体能够形成中等到强的键,如 Crowley 等人在 Journal of Paint Technology, Vol. 38, 1966, 第 269 页的名为“A Three Dimensional Approach to Solubility”的文章中所述。这样的有机液体通常具有 5 或更高的如上述文章中定义的氢键合数。

[0066] 合适的极性有机液体的实例有胺、醚(特别是低级烷基醚)、有机酸、酯、酮、二醇、醇和酰胺。中等、强的氢键合液体的许多具体实例在 Ibert Mellan 的名为“Compatibility and Solubility”(1968 年 Noyes Development Corporation 出版)的书中的 39-40 页的表 2.14 中给出,并且这些液体都落入本文所使用的术语极性有机液体的范围。

[0067] 在一种实施方式中,极性有机液体包括二烷基酮、烷烃羧酸的烷基酯和烷醇,特别是含有至多并包括总计 6 或 8 个碳原子的此类液体。作为极性有机液体的实例,包括二烷基和环烷基酮,如丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、二异丙基酮、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,如乙二醇、2-乙氧基乙醇、3-甲氧基丙醇、3-乙氧基丙醇、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;醇如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇,正丁醇和异丁醇;和二烷基和环状醚,如二乙基醚和四氢呋喃。在一种实施方式中,溶剂为醇、烷烃羧酸和烷烃羧酸的酯。

[0068] 极性有机液体可包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇和异丁醇、或其混合物。

[0069] 可用作极性有机液体的有机液体的实例有,成膜树脂,如油墨、油漆和用于各种应用如油漆和油墨中的碎片(chip)。此类树脂的实例包括聚酰胺,如Versamid™和Wolfamid™,和纤维素醚,如乙基纤维素和乙基羟基乙基纤维素、硝基纤维素和纤维素乙酸酯丁酸酯树脂,包括它们的混合物。油漆树脂的实例包括短油醇酸/三聚氰胺-甲醛、聚酯/三聚氰胺-甲醛、热固性丙烯酸类/三聚氰胺-甲醛、长油醇酸、聚醚多元醇,和多介质树脂如丙烯酸类和脲/醛。

[0070] 有机液体可为多元醇,也就是说,具有两个或三个羟基基团的有机液体。在一种实施方式中,多元醇包括 α - ω 二醇或 α - ω 二醇氧化亚烷基。

[0071] 在一种实施方式中,非极性有机液体是含有脂族基团、芳族基团或其混合的化合物。非极性有机液体包括非卤化的芳烃(例如,甲苯和二甲苯),卤化芳烃(例如,氯苯、二氯苯、氯甲苯)、非卤化脂族烃(例如,含有六个或更多个碳原子的直链和支化的脂族烃,包括完全和部分饱和的),卤化脂族烃(例如,二氯甲烷、四氯化碳、氯仿、三氯乙烷)和天然非极性有机物(例如,植物油、葵花子油、亚麻籽油、萜烯和甘油)。

[0072] 有机液体可为丙烯酸酯稀释单体,其中该丙烯酸酯稀释单体选自丙烯酸酯化的环氧基大豆油、双酚A环氧基二丙烯酸酯、环氧基丙烯酸酯/单体共混物、丙烯酸酯化环氧基亚麻籽油、壬基苯酚乙氧基化物、丙烯酸2-酚氧基乙基酯、苯酚乙氧基化物单丙烯酸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸十六酯、丙烯酸硬脂酯、壬基苯酚丙氧基化物(2.5)单丙烯酸酯、丙烯酸肉豆蔻酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化物二丙烯酸酯、聚乙二醇200二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、新戊基二醇丙氧基化物二丙烯酸酯、新戊基二醇乙氧基化物二丙烯酸酯、脂族乙氧基化物二丙烯酸酯、脂族二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、双酚A乙氧基化物二丙烯酸酯、1,6-己二醇乙氧基化物二丙烯酸酯、1,6-己二醇丙氧基化物二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷丙氧基化物三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯、脂族二丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、脂族胺丙烯酸酯、脂族胺丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、甘油基丙氧基化物三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷丙氧基化物三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷乙氧基化物三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷五丙烯酸酯、脂族氨基甲酸酯三丙烯酸酯、脂族氨基甲酸酯二丙烯酸酯、芳族氨基甲酸酯六丙烯酸酯、脂族氨基甲酸酯二丙烯酸酯、脂族氨基甲酸酯三丙烯酸酯、芳族氨基甲酸酯二丙烯酸酯、单甲氧基三羟甲基丙烷乙氧基化物二丙烯酸酯和三丙二醇二丙烯酸酯。

[0073] 在一种实施方式中,有机液体包括至少0.1重量%、或1重量%或更多的极性有机液体,基于有机液体的总重量。

[0074] 有机液体任选地进一步包含水。在一种实施方式中,有机液体不含水。

[0075] 当有机液体含水时,在一种实施方式中其存在的量为不大于70%,或不大于50%,或不大于40重量%,基于有机液体加水的总重量。

[0076] 如需要,组合物可含有其它成分,例如,树脂(其中这些不是已经构成有机介质的)、粘合剂、流化剂、抗沉积剂、塑化剂、表面活性剂、消泡剂、流变改性剂、均质剂、光泽改性剂和防腐剂。

[0077] 所述组合物典型地含有1-95重量%的粒状固体,其精确量取决于该固体的特性,

并且该量取决于固体的特性以及固体和极性有机液体的相对密度。例如,其中固体为有机材料如有机颜料的组合物在一种实施方式中含有 15-60 重量 % 的所述固体,而其中固体为无机材料如无机颜料、填料或增量剂的组合物在一种实施方式中含有 40-90 重量 % 所述固体,基于所述组合物的总重量。

[0078] 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,固体、有机介质和分散剂可以任何顺序混合,然后将该混合物进行机械处理以将该固体的颗粒降低到适当的尺寸,例如,通过球磨、珠磨、石磨或塑料破碎,直到形成分散体。或者,可将所述固体独立地或与有机介质或分散剂掺混进行处理以降低其粒度,然后将其它一种或多种成分加入并搅拌该混合物以提供所述组合物。

[0079] 在一种实施方式中,本发明的组合物适配成液体分散体。该分散体可为纳米分散体(典型地具有 100nm 或更低的平均粒度),或微米分散体(典型地具有大于 100nm 至 3 微米的平均粒度)。在一种实施方式中,所述分散体组合物包含:(a) 0.5-40 份的粒状固体,(b) 0.5-30 份的本文披露的聚合物,和 (c) 30-99 份的有机或水性介质;其中所有份数以重量计,并且量 (a)+(b)+(c)=100。

[0080] 在一种实施方式中,组分 a) 包括 0.5-40 份的颜料,并且这样的分散体可用作液体油墨、油漆和漆浆。在一种实施方式中,组分 a) 包括 0.5-40 份的颜料,并且这样的分散体可用作液体油墨。

[0081] 如果需要组合物包括粒状固体和干形式的本文披露的聚合物,则有机液体典型地为挥发性的,使得其可通过简单的分离手段如蒸发容易地从粒状固体除去。在一种实施方式中,组合物包括有机液体。

[0082] 如果干组合物基本上由本文披露的聚合物产品和粒状固体组成,则其典型地含有至少 0.2%,至少 0.5% 或至少 1.0% 的所述聚合物,基于粒状固体的重量。在一种实施方式中,干组合物含有不大于 100%,不大于 50%,不大于 20%,或不大于 10 重量 % 的本文披露的聚合物,基于粒状固体的重量。在一种实施方式中,本文披露的聚合物以 0.6wt%-8wt% 存在。

[0083] 如本文之前披露的,本发明的组合物适于制备漆浆,其中粒状固体在本文披露的聚合物存在下研磨到有机液体中。

[0084] 因此,根据本发明再进一步的实施方式,提供了包括粒状固体、有机液体和本文披露的聚合物的漆浆。

[0085] 典型地,该漆浆含有 20-70 重量 % 的粒状固体,基于该漆浆的总重量。在一种实施方式中,粒状固体不少于漆浆的 10 重量 % 或不少于 20 重量 %。所述漆浆可任选含有在研磨之前或之后加入的粘合剂。粘合剂是能够在有机液体蒸发时粘合组合物的聚合物材料。

[0086] 粘合剂可为聚合物材料,包括天然和合成材料。在一种实施方式中,粘合剂包括聚(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯类、聚酯、聚氨酯、醇酸树脂、聚糖如纤维素、和天然蛋白质如酪蛋白。在一种实施方式中,粘合剂以基于粒状固体的量多于 100%、多于 200%、多于 300% 或多于 400% 存在于组合物中。

[0087] 漆浆中任选的粘合剂的量可以在宽限制上变化,但典型地为不少于 10%,并且通常不少于 20 重量 % 的漆浆的连续/液体相。在一种实施方式中,粘合剂的量不大于漆浆的连续/液体相的 50% 或不大于 40 重量 %。

[0088] 漆浆中分散剂的量取决于粒状固体的量,但典型地为漆浆的 0.5-5 重量 %。

[0089] 由本发明的组合物制成的分散体和漆浆适于在涂料和油漆中使用,包括基于溶剂的和基于水的,特别是高固体油漆;油墨,特别是平版印刷、胶版印刷、凹版印刷、可辐射固化的、和丝网印刷油墨;非水性的陶瓷工艺,特别是胶带涂覆、刮板、挤出和注塑型工艺,复合材料,化妆品,胶粘剂和塑料材料。在一种实施方式中,分散体和漆浆可由本发明的用于油墨(特别是用于平版印刷、胶版印刷、凹版印刷、可辐射固化的、和丝网印刷的油墨)的组合物制成。

[0090] 在一种实施方式中,本发明的组合物进一步包括一种或多种其它已知的分散剂。

[0091] 以下实施例提供了本发明的说明。这些实施例是非穷举的并且不意图限制本发明的范围。除非另有说明,所有化学品都购自Aldrich。聚合物由相对于聚苯乙烯标准的尺寸排阻色谱法表征。

实施例

[0092] 比较例 1 (COMPA1): 向圆底烧瓶加入 **Sulfonamine®** L-207 (100 份, 来自 Huntsman) 和 DER331 (16.4 份, 来自 Dow Chemicals)。DER31 据 Dow 报道为来自双酚 A 与表氯醇的反应的聚环氧化物, 其环氧化物当量重量为约 182-192 (g/eq) 并且主要为双酚 A 的二缩水甘油醚 (DGEBA), 但包括约 10-15 摩尔% 的其较高分子量的低聚物 (例如一些分子在每个低聚物中具有两个或更多个基于双酚 A 的重复单元和三个或更多个基于表氯醇的重复单元)。将反应混合物保持在 90° C 20 小时。所得产物的 Mn=5900 和 Mw=9100。该产物类似于 W02005/113676 的制备实施例 5。

[0093] 实施例 1 (EX1): 向圆底烧瓶加入 **Sulfonamine®** L-207 (100 份, 来自 Huntsman) 和 DER331 (29.09 份, 来自 Dow Chemicals), 和十二胺 (7.96 份, 来自 Aldrich)。将反应混合物保持在 90° C 20 小时。所得产物的 Mn=8500 和 Mw=17,400。

[0094] 实施例 2 (EX2): 向圆底烧瓶加入 **Sulfonamine®** L-207 (100 份, 来自 Huntsman) 和 DER331 (29.09 份, 来自 Dow Chemicals), 和十八胺 (11.57 份, 来自 Aldrich)。将反应混合物保持在 90° C 20 小时。所得产物的 Mn=7700 和 Mw=16,500。

[0095] 实施例 3 (EX3): 向圆底烧瓶加入 **Sulfonamine®** L-207 (100 份, 来自 Huntsman) 和 DER331 (29.09 份, 来自 Dow Chemicals), 和辛胺 (5.55 份, 来自 Aldrich)。将反应混合物保持在 90° C 20 小时。所得产物的 Mn=7500 和 Mw=16,900。

[0096] 分散体评价组合物 1: 分散体通过制备漆浆来制备。漆浆通过将分散剂 CE1、和实施例 EX1-EX3 (0.5 份) 溶解在水 (3 份) 和异丙基醇 (3 份) 中来制备。加入 3mm 玻璃珠 (20 份) 和颜料 (3.5 份), 并将内容物在水平振动器中研磨 16 小时。评价的颜料包括 Hostaperm Green GNX 颜料 (来自 Clariant) 和 Monastral Blue BG 颜料 (来自 ICI Chemicals)。形成的分散体总结如下:

	漆浆中使用的分散剂实例	基于 Hostaperm Green GNX 颜料的分散体的流动性	基于 Monastral Blue BG 颜料的分散体的流动性
[0097]	CE1	不移动的凝胶	不移动的凝胶
	EX1	流体	流体
	EX2	流体	流体
	EX3	流体	流体

[0098] 分散体评价组合物 2:漆浆分散体通过将分散剂 CE1、和实施例 EX1-EX3 (0.9 份) 溶解在水 (7.6 份) 中来制备。加入 3mm 玻璃珠 (20 份) 和蓝色颜料 (Lionel Blue FG7400G, 来自 Toyo Ink, 1.5 份), 并将内容物在水平振动器中研磨 16 小时。所有的漆浆表现出优异的流动性。然后在 **Nanotracer®** NPA251 粒度分析仪上确定漆浆的粒度 (PS)。平均当量直径 D50 用于比较分散体的粒度。

[0099]

漆浆中的分散剂	PS 漆浆 D50 (nm)
CE1	160
1	160
2	160
3	180

[0100] 然后用由水 (16 份)、2-吡咯烷酮 (0.5 份)、1,5-戊二醇 (1.25 份)、甘醇 (2.5 份)、Tego wet 500 (0.125 份, 来自 Tego) 组成的油墨溶液稀释分散体 (5 份)。将油墨溶液在 70° C 储存在烘箱中 2 周, 并在 5、8 和 14 天后测量粒度。获得的数据为:

		PS 油墨 D50 (nm)			
	油墨中的分散剂	第 0 天	第 5 天	第 8 天	第 14 天
[0101]	CE1	150	F. D.	F. D.	F. D.
	1	190	180	180	160
	2	160	190	170	170
	3	220	180	180	170

[0102] 脚注:

[0103] F. D. 表示分散体絮凝 (5 天后粒度大于 600nm)。

[0104] 来自上述试验的数据表明, 与含有比较例分散剂组合物相比, 本发明的组合物具有改善的漆浆粘度、和改善的水性的分散体稳定性中的至少之一。

[0105] 上述引用的每一篇文献在此都通过引用纳入。除了在实施例或另有明确说明之处外,本说明书中描述材料的量、反应条件、分子量、和碳原子个数等的所有数量都应理解为由词语“约”修饰。除非另有说明,本文中所述的各化学品或组合物应解释为工业品级的材料,它们可含有异构体、副产品、衍生物,和其它一般会理解为将存在于工业品级中的材料。然而,除非另有说明,各化学品组分的量的存在不包括可能常常存在于工业材料中的任何溶剂或稀释油。应理解,本文给出的上下限量、范围、和比例极限可独立组合。类似地,本发明各要素的范围和量可与任何其它要素的范围或量组合。

[0106] 本文中使用的术语“烃基取代基”或“烃基基团”以其本领域技术人员熟知的一般含义使用。具体而言,它是指具有直接连接到分子的其余部分的碳原子并具有主要是烃特性的基团。烃基的实例包括:

[0107] (i) 烃取代基,即,脂族(例如,烷基或烯基),脂环(例如,环烷基、环烯基)取代基,和芳族-、脂族-、和脂环取代的芳族取代基,以及环状取代基,其中该环通过分子的另一部分完成(例如,两个取代基一起形成环);

[0108] (ii) 取代的烃取代基,即,含有非烃基团的取代基,在本发明的上下文中,该非烃基团不会改变取代基的主要的烃特性,例如,卤素(特别是氯和氟)、羟基、烷氧基、巯基、烷基巯基、硝基、亚硝基、和硫氧基);和

[0109] (iii) 杂取代基,即,在本发明的上下文中具有主要是烃的特性的同时还在原本由碳原子组成的环或链中含有除碳之外的取代基,该取代基涵盖例如吡啶基、呋喃基、噻吩基和咪唑基。杂原子包括硫、氧、和氮。通常,对于烃基中的每 10 个碳原子存在不多于两个,或不多于一个非烃取代基;典型地,在烃基中没有非烃取代基。

[0110] 虽然已对本发明就其优选的实施方式进行了说明,但应理解其各种改型对于本领域技术人员来说在阅读了本说明书后将变得明显。因此,应理解本文披露的本发明意图涵盖这样的改型,因其落入所附权利要求书的范围。