



## (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105874019 B

(45)授权公告日 2019.12.20

(21)申请号 201480071428.3

(22)申请日 2014.10.24

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105874019 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(30)优先权数据  
61/898,670 2013.11.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2016.06.28

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2014/062132 2014.10.24

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02015/065831 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 A·J·舒特尔 D·德福特  
R·詹宁斯 S·N·理查兹

(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 18/28(2006.01)  
C09D 11/326(2014.01)

审查员 蒋美玲

权利要求书6页 说明书35页

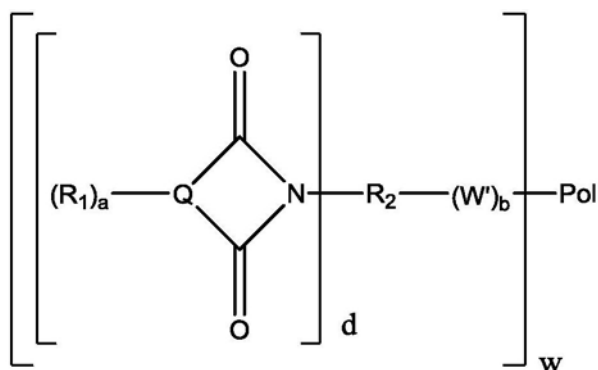
### (54)发明名称

具有多个芳族酰亚胺结合团的分散剂

### (57)摘要

公开了聚合物分散剂,其包含氨基甲酸酯骨架、至少一个悬垂连接的酰亚胺基团,其中酰亚胺的羰基与单一或稠合芳环化学键合。芳环可用各种吸电子或释电子基团取代。分散剂还包含聚醚、聚酯、聚丙烯酸酯和或聚烯烃的溶剂增溶链。理想地,酰亚胺基团衍生自具有2个异氰酸酯反应性基团的酰亚胺使得酰亚胺在两个分开的位置处与氨基甲酸酯骨架连接。

1. 包含具有至少2个氨基甲酸酯键和至少2个悬垂酰亚胺侧链基团的聚合物链的聚合物,其中各酰亚胺基团与芳环化学键合,所述聚合物由式(1)表示:



式(1)

其中各变量在它出现时每次独立地为如下:

$R_1$ 为在Q环上的非氢取代基,且 $R_1$ 独立地为选自 $-NO_2$ 、 $-SO_2NR'_2$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-SO_3M$ 、卤素、 $-NH_2$ 或 $-OR'$ 的基团,或者具有1-3个碳原子的释电子烷基,Q上的非H取代基团数为0-2;其中M为H、金属阳离子、 $NR'_4^+$ 或其混合物;各个 $R'$ 独立地为-H,或通常包含1-20个碳原子的任选取代烷基,且 $R'$ 的取代基为羟基或卤素或其混合物;

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

$b$ 独立地为1或2,表明存在一个与Pol的异氰酸酯基团反应的官能团还是存在2个与Pol的异氰酸酯基团反应的官能团;

且当 $b$ 为1时,酰亚胺基团为末端的并通过一个化学键与Pol连接,且当 $b$ 为2时,酰亚胺基团为通过2个化学键与Pol连接的侧链;

$d$ 为1、2或3;其中1-3个酰亚胺基团任选在 $R_2$ 的不同碳原子处与 $R_2$ 连接;

$R_2$ 为 $C_1$ - $C_{20}$ 亚烷基或 $C_1$ - $C_{20}$ 亚烃羰基或其混合物; $R_2$ 任选包含氧和/或氮原子,其中 $R_2$ 的每个氧或氮,存在至少2个碳原子;

$W'$ 为氮原子、氧原子或直连键;

$w$ 为1或更多;

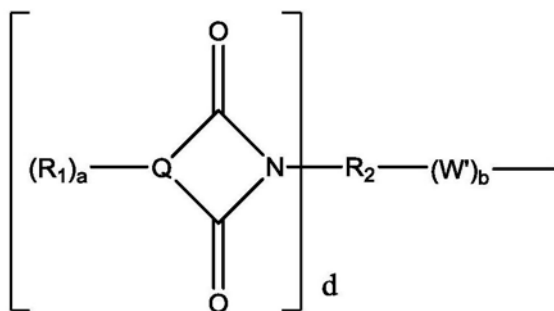
Pol为包含至少2个氨基甲酸酯和/或脲键和至少一个溶剂增溶链的聚氨酯,所述溶剂增溶链选自聚醚、聚烯烃、聚酯和聚丙烯酸酯;其中所述聚醚、聚烯烃、聚酯和聚丙烯酸酯具有500-2000克/摩尔的数均分子量;且其中所述至少一个溶剂增溶链选自悬垂、末端和/或侧链或者所述末端和/或侧链的混合物且其中所述聚氨酯是基本上线性的且衍生自具有1.9-2.1的平均异氰酸酯官能度的多异氰酸酯。

2. 根据权利要求1的聚合物,其中所述聚合物包含来自具有1.9-2.1的平均官能度的多异氰酸酯与以下组分反应的基本线性聚氨酯骨架:

a) 具有2个反应性基团的聚醚、聚烯烃、聚酯和/或聚丙烯酸的溶剂增溶链,所述反应性基团对异氰酸酯呈反应性以形成化学键、在所述溶剂增溶链的一端且所述反应性基团彼此在沿着溶剂增溶链的2-17个原子内,和

b) 至少一种具有对异氰酸酯呈反应性的基团的酰亚胺化合物,其中酰亚胺化合物在与

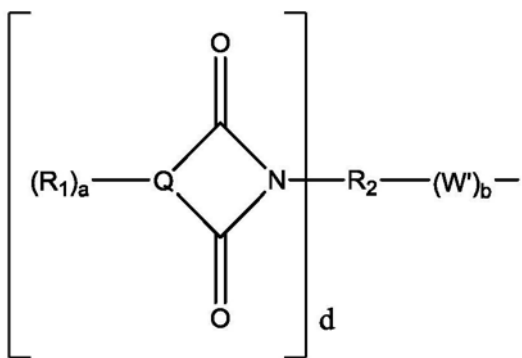
异氰酸酯反应时具有1.5-2.1的平均官能度,其中聚氨酯骨架具有连接在其上的2个或更多个以下结构的悬垂酰亚胺侧链:



式(2)

和c)所述多异氰酸酯与具有对异氰酸酯呈反应性的基团的氨基甲酸酯形成化合物反应,其中氨基甲酸酯形成化合物具有1.0-2.1的平均官能度,其中W'、R<sub>1</sub>、Q、a、b、d和R<sub>2</sub>如先前所定义。

3. 根据权利要求2的聚合物,其中聚合物包含至多30个下式的酰亚胺基团:



4. 根据权利要求2的聚合物,其中所述氨基甲酸酯形成化合物与至多10摩尔%的所述多异氰酸酯的反应性异氰酸酯基团反应。

5. 根据权利要求3的聚合物,其中所述氨基甲酸酯形成化合物与至多10摩尔%的所述多异氰酸酯的反应性异氰酸酯基团反应。

6. 根据前述权利要求1-5中任一项的聚合物,其中所述Q基团为单一苯环或萘环。

7. 根据权利要求6项的聚合物,其中Q为萘。

8. 根据权利要求1-5和7中任一项的聚合物,其中每聚合物平均至少一个R<sub>1</sub>为-SO<sub>3</sub>H、-Cl、-Br、-NO<sub>2</sub>基团。

9. 根据权利要求6的聚合物,其中每聚合物平均至少一个R<sub>1</sub>为-SO<sub>3</sub>H、-Cl、-Br、-NO<sub>2</sub>基团。

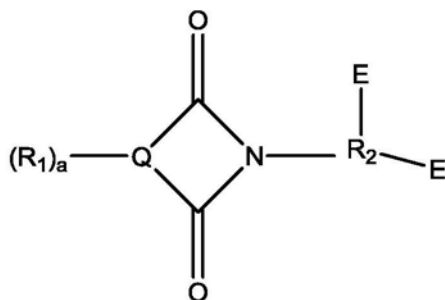
10. 根据权利要求1-5、7和9中任一项的聚合物,其中所述聚醚、聚酯、聚烯烃和聚丙烯酸酯中的至少一个在分子的一端具有至少2个对异氰酸酯基团呈反应性以形成化学键的官能团,但不具有第二远距离布置的对异氰酸酯基团呈反应性以形成化学键的化学基团,因此产生仅在一个点处与聚合物连接的聚醚、聚酯、聚烯烃或聚丙烯酸酯,且所述聚醚、聚酯、聚烯烃或聚丙烯酸酯的任何其它端充当链端。

11. 根据权利要求1的聚合物,其通过一种方法得到,所述方法包括:

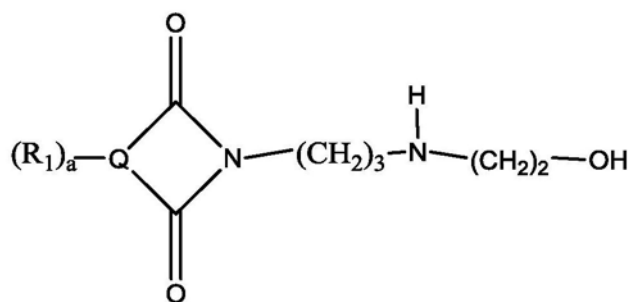
a) 提供具有异氰酸酯基团和1.9-2.1个基团的异氰酸酯官能度的多异氰酸酯分子,所述多异氰酸酯分子用作所述聚氨酯的线性骨架的结构嵌段并用作异氰酸酯基团的来源以在与含羟基物种反应时形成氨基甲酸酯键,

b) 使所述多异氰酸酯分子的所述异氰酸酯基团中的至少一个与至少一个选自聚醚、聚酯、聚烯烃和聚丙烯酸酯的在所述溶剂增溶链的一端具有2个基团的溶剂增溶链反应以形成末端或悬垂侧链,

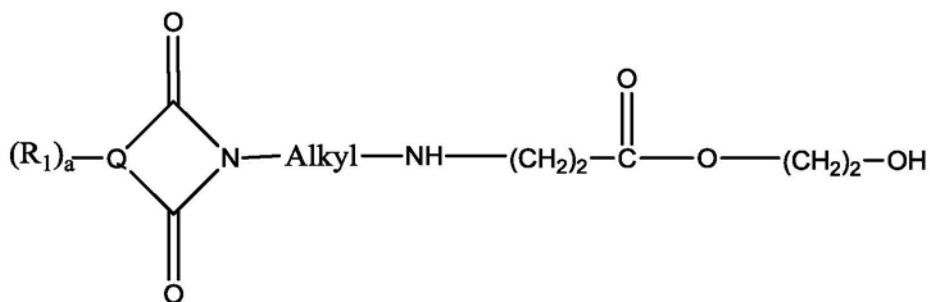
c) 使所述多异氰酸酯的反应性异氰酸酯基团中的至少一个与式7-11的含酰亚胺基团的分子反应:



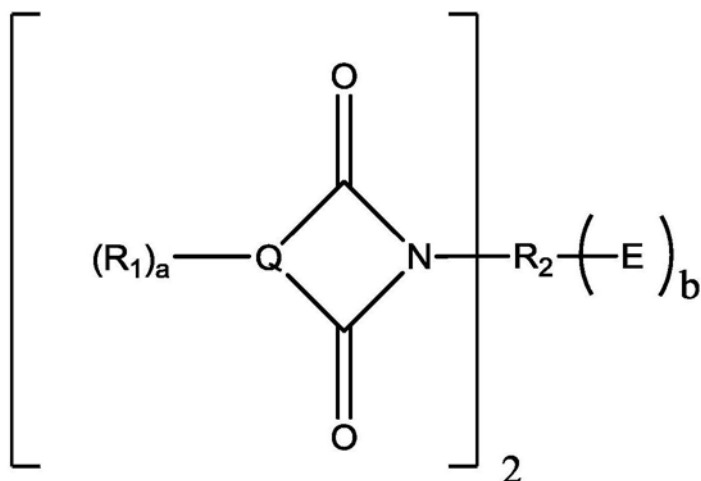
式 7



式 8

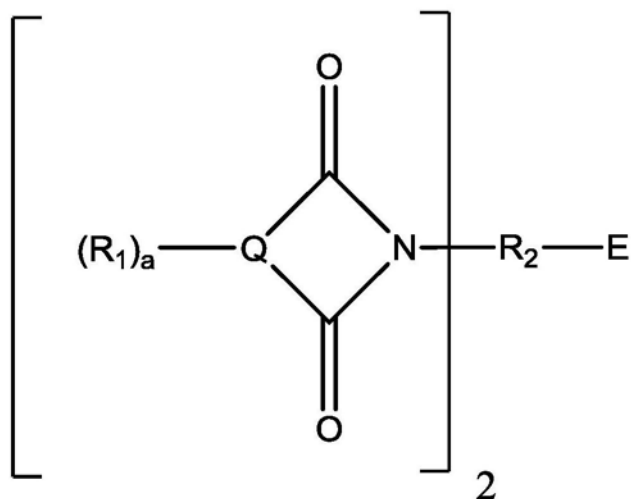


式 9



式 10

或



式 11

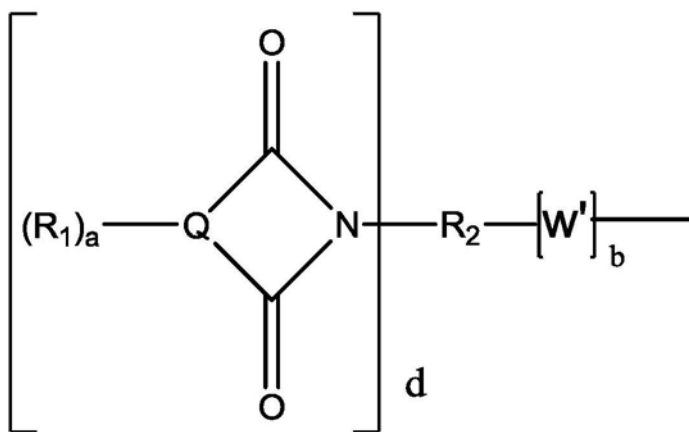
$\text{R}_1$ 和 $\text{R}_2$ 如先前所定义, $\text{Q}$ 如先前所定义,

$\text{E}$ 定义为 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}(\text{H})-$ 或 $-\text{CO}_2\text{H}$ 。

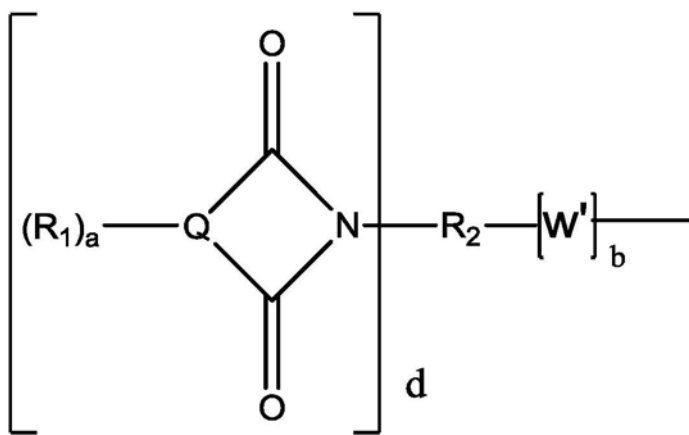
12. 根据权利要求1-5、7、9和11中任一项的聚合物,其中所述Po1中所用的所述聚醚、聚酯、聚烯烃或聚丙烯酸酯包含所述聚合物的20至80重量%。

13. 根据权利要求10的聚合物,其中所述Po1中所用的所述聚醚、聚酯、聚烯烃或聚丙烯酸酯包含所述聚合物的20至80重量%。

14. 根据权利要求1-5、7、9、11和13中任一项的聚合物,其中所述聚合物具有在至少4个分离位置与聚氨酯骨架连接的至少3个具有下式的侧酰亚胺基团:



15. 根据权利要求12的聚合物,其中所述聚合物具有在至少4个分离位置与聚氨酯骨架连接的至少3个具有下式的侧酰亚胺基团:



16. 一种组合物,其包含a) 颗粒固体,b) 含水介质,和c) 由前述权利要求1-15中任一项表示的聚合物。

17. 根据权利要求16的组合物,其中组合物为研磨料、油漆或油墨。

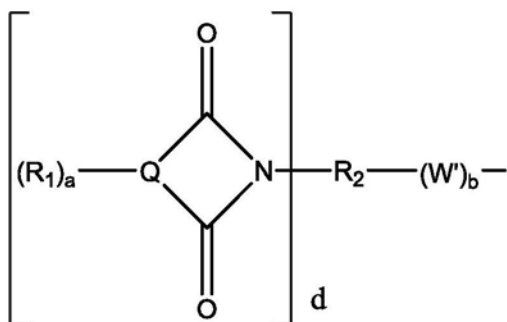
18. 根据权利要求1的聚合物,其中聚合物包含:

来自具有1.9-2.1的平均官能度的多异氰酸酯与至少一种具有对异氰酸酯呈反应性的基团的酰亚胺化合物反应的基本线性聚氨酯骨架,其中酰亚胺化合物在与异氰酸酯反应时具有1.5-2.1的平均官能度,其中聚氨酯骨架具有连接在其上的至少两个悬垂酰亚胺侧链和至少一个末端连接的聚醚、聚烯烃、聚酯和/或聚丙烯酸的溶剂增溶链;

其中至少50摩尔%的聚醚、聚烯烃、聚酯和/或聚丙烯酸的所述溶剂增溶链在所述至少一个溶剂增溶链的一端仅具有一个对异氰酸酯基团呈反应性以形成化学键的官能团且在所述链的另一末端不具有异氰酸酯反应性基团,

和使所述多异氰酸酯与具有对异氰酸酯呈反应性的基团的氨基甲酸酯形成化合物反应,其中氨基甲酸酯形成化合物具有1.0-2.1的平均官能度。

19. 根据权利要求18的聚合物,其中聚合物包含至多30个下式的酰亚胺基团:



其中 $R_1$ 、 $Q$ 、 $R_2$ 、 $W'$ 、 $d$ 、 $b$ 和 $a$ 如先前所定义。

20. 根据权利要求18的聚合物, 其中使所述氨基甲酸酯形成化合物与至多10摩尔%的所述多异氰酸酯的反应性异氰酸酯基团反应。

21. 根据权利要求19的聚合物, 其中使所述氨基甲酸酯形成化合物与至多10摩尔%的所述多异氰酸酯的反应性异氰酸酯基团反应。

22. 根据权利要求1和18-21中任一项的聚合物, 其中所述 $Q$ 基团为单一苯环或萘环。

23. 根据权利要求22的聚合物, 其中 $Q$ 为萘。

24. 根据前述权利要求1、18-21和23中任一项的聚合物, 其中每聚合物平均至少一个 $R_1$ 为 $-SO_3H$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-NO_2$ 基团。

25. 根据权利要求22的聚合物, 其中每聚合物平均至少一个 $R_1$ 为 $-SO_3H$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-NO_2$ 基团。

26. 根据前述权利要求1、18-21、23和25中任一项的聚合物, 其中至少50摩尔%的选自聚醚、聚酯、聚烯烃和聚丙烯酸酯中的至少一种的所述溶剂增溶链在分子的一端具有1个对异氰酸酯基团呈反应性以形成化学键的官能团, 但不具有第二远距离布置的对异氰酸酯基团呈反应性以形成化学键的化学基团, 因此产生仅在一个点处与聚合物连接的聚醚、聚酯、聚烯烃或聚丙烯酸酯, 且所述聚醚、聚酯、聚烯烃或聚丙烯酸酯的任何其它端充当链端。

## 具有多个芳族酰亚胺结合团的分散剂

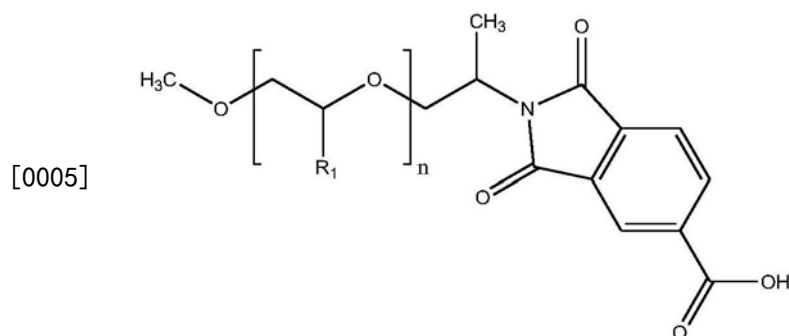
### 发明领域

[0001] 本发明涉及具有从连接在各分散剂分子上的芳环或稠合芳环上悬垂的至少一个酰亚胺基团的分散剂。从芳环或稠合芳环上悬垂的酰亚胺基团赋予特别好的结合效果且每分散剂分子具有多个这类基团是理想的。还公开和主张使用所述分散剂与含水、极性或非极性有机介质和颗粒固体组合的组合物。

### [0002] 发明背景

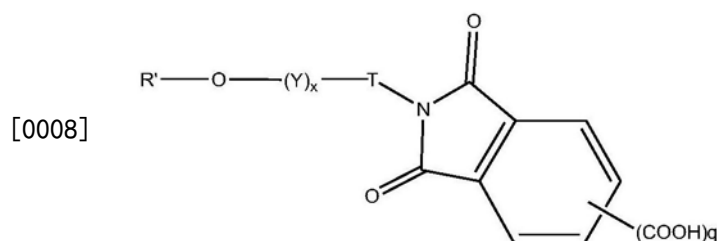
[0003] 许多配制剂,例如油墨、油漆、研磨料和塑料要求有效的分散剂以将颗粒固体均匀地分布于极性有机介质或非极性有机介质中。对于油墨,理想的是油墨生产商生产具有高分辨率和质量的印刷产品。印刷方法迎合不断拓宽范围的基底基质、树脂和颜料的适应性是一个挑战。颜料分散体应与用于确保最终涂层的良好附着力和抗性的不同配制剂相容。差的颜料分散或稳定化可能导致在极性有机液体介质或非极性有机液体介质(例如油墨或涂料)中聚集或沉降,从而降低光泽度和美学诉求。

[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R<sub>1</sub>单独地选自H和CH<sub>3</sub>,且n为4-400的整数。

[0007] 国际公开W0 2008/028954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:



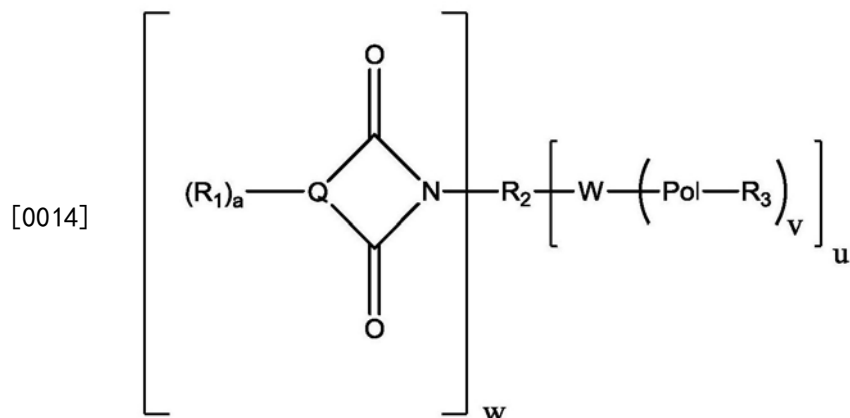
[0009] 其中T为-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-或-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-;R'为H或C<sub>1-50</sub>任选取代烃基,或者C<sub>1-50</sub>任选取代烃羰基(hydrocarbonyl);Y为C<sub>2-4</sub>烯氧基;x为2-90;且q为1或2,条件是在式(1a)中,当q为1时,T为-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-,当q为2时,T为-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-或-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-。

[0010] 美国专利5,688,312公开了油墨组合物,其包含着色剂和具有在约125至约180℃的温度下为约1厘泊至约10厘泊的粘度的酰亚胺或双酰亚胺。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。单胺可以为例如十二烷基胺或硬脂胺。二胺可以为1,12-十二烷二胺。

[0011] 国际专利申请W0 2007/139980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。该反应产物用于组合物如油墨和涂料中。

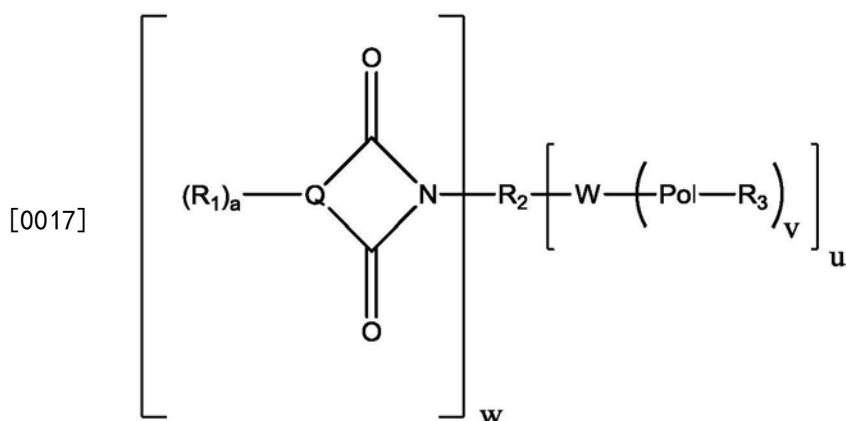
[0012] 美国专利6,440,207公开了如下制备用于含水体系的可分散性干有机颜料的方法:(a)将包含以下组分的混合物研磨:(1)一种或多种有机颜料,(2)相对于有机颜料至少约1重量%的一种或多种芳族聚氧化烯分散剂,(3)相对于有机颜料0至约10重量份的有机颜料基本不溶于其中的研磨液体,(4)相对于有机颜料0至约50重量%的一种或多种不同于分散剂(2)的研磨添加剂,和(5)相对于有机颜料0至约20重量%的一种或多种表面处理添加剂;(b)任选向研磨的颜料中加入(6)使得总固体含量不降至约10%以下的量的有机颜料基本不溶于其中的一种或多种液体,和(7)一种或多种多价金属盐和/或一种或多种季铵盐;和(c)将研磨的有机颜料分离。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)Surfonamine<sup>TM</sup>XTJ-506(83重量%氧化乙烯,17重量%氧化丙烯)反应而制备。将高压釜密封,随着搅拌加热至150℃,并在150℃下保持5小时。在反应冷却以后,将所得棕色液体排到烧杯中,然后向其中加入15g脱色木炭。在搅拌过夜以后,将悬浮液过滤,并将滤饼用水洗涤,得到约500g的具有23.63%固体含量的琥珀色滤液。干颜料可用于水基涂料体系中。

[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非稠合芳族酰亚胺侧基的聚合物链的聚合物,其中聚合物由下式表示:



[0015] 其中Pol为均聚物链或共聚物链,其中聚合物链选自基本由聚(醚)、聚(酯)、聚(酯酰胺)、聚(酰胺)、聚(烯烃)及其混合物组成的组,Q为包含4n+2个π-电子的非稠合芳族环,其中n=2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结合。进一步公开了包含颗粒固体、非极性有机介质和其中公开的聚合物的研磨料、油漆或油墨组合物。

[0016] 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,其中聚合物由下式表示:



[0018] 其中Pol可以为氧化乙烯的均聚物链或氧化乙烯的共聚物链,其中氧化乙烯构成共聚物链的40重量%至99.99重量%;且Q可以为包含 $4n+2$ 个 $\pi$ -电子的非稠合芳族环,且Q以形成5或6元酰亚胺环的方式与酰亚胺基团键合。还公开了包含颗粒固体(通常颜料或填料)、含水介质和此处公开的聚合物链的研磨料、油漆或油墨组合物。

#### [0019] 发明概述

[0020] 所述技术提供与氨基甲酸酯分散剂分子连接的至少一个酰亚胺基团以提供对分散于水、极性或非极性有机介质中的各种颗粒材料的增强结合。酰亚胺基团的羰基与Q表示的单一或稠合芳环的碳原子直接化学键合。

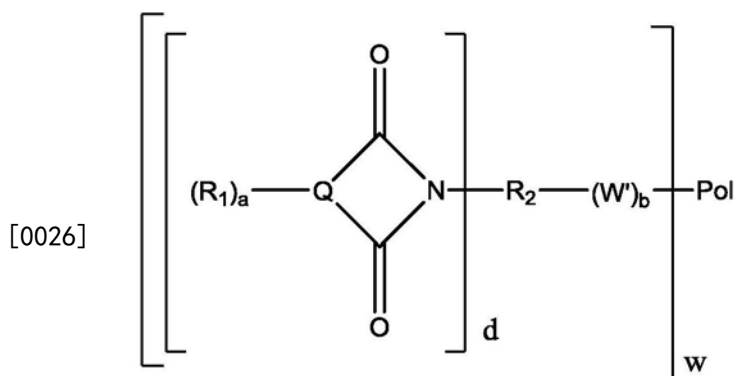
#### [0021] 发明详述

[0022] 下面通过非限定性阐述描述各个优选特征和实施方案。

[0023] 已知一些上述材料在最终配制剂中可能相互作用,使得最终配制剂的组分可能与起初加入的那些不同。例如金属离子(例如清净剂的)可迁移至其它分子的其它酸性或阴离子位。由此形成的产品,包括经以其意欲用途使用本发明组合物而形成的产品可能不容易描述。然而,所有这类改进和反应产物均包括在本发明的范围内;本发明包括通过将上述组分混合而制备的组合物。单体或重复单元中(甲基)的使用表示任选甲基。

[0024] 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。本发明组合物在环境储存和高温储存条件下也可以是稳定的。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,提供降低的最终涂层变色或泛黄。

[0025] 包含具有至少一个,在另一实施方案中,至少2、3或4个悬垂(pendant)酰亚胺侧链基团的聚合物链的聚合物,其中各个酰亚胺基团与芳环(单一芳环或稠合芳环)化学键合,该聚合物由式(1)表示:



式(1)

[0027] 其中各变量在它每次出现时独立地为如下：

[0028]  $R_1$ 可以为在Q环上可用于键合取代基的任何位置上的取代基，且 $R_1$ 可独立地由以下一个或多个表示：H，或者吸电子基团（例如 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}'_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}'$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、卤素如 $-\text{Cl}$ 或 $-\text{Br}$ 、 $-\text{NH}_2$ 或 $-\text{OR}'$ ），或者释电子基团（例如具有1-3个碳原子的烷基，例如 $-\text{CH}_3$ ）（通常当 $R_1$ 可以为不同于H时；由a限定的Q上的非H取代基的数目可以为0-2、0-1、0或1），更优选 $R_1$ 可以为-H以及任选 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 或 $-\text{NO}_2$ ；其中M可以为H、金属阳离子、 $\text{NR}'_4^+$ 或其混合物；各个 $R'$ 可独立地为-H，通常包含1-20，或者1-10个碳原子的任选取代烷基，且 $R'$ 的取代基可以为羟基或卤素（通常Cl或Br）或其混合物；理想地，芳族酰亚胺的芳环(Q)部分上的取代基 $R_1$ 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；

[0029] Q可以为包含 $4n+2$ 个 $\pi$ -电子的稠合或非稠合芳环，其中 $n=1$ 或更多（更理想地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；

[0030] b为1或2，且当b为1时，酰亚胺基团为末端的并通过一个化学键与Pol连接，且当b为2时，酰亚胺基团为通过2个化学键与Pol连接的侧链；d为1、2或3；更优选1或2，最优选1；这意指存在1-3个酰亚胺基团在 $R_2$ 的不同碳原子处连接在 $R_2$ 上的可能性；

[0031]  $R_2$ 可以为 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ ，或者 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 亚烃基或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ ，或者 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ 或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 亚烃羰基(hydrocarbonylene)（当 $R_2$ 包含多于2个碳原子时，亚烃基或亚烃羰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、酯或酰胺类键；

[0032]  $W'$ 为氮原子、氧原子或直连键(direct bond)； $W'$ 为含酰亚胺基团的氨基、羟基或羧基，优选氨基或羟基与异氰酸酯在氨基、羟基或羧基与异氰酸酯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异氰酸酯反应的仲胺并且在酰亚胺与其它 $W'$ 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；

[0033] w为1(1)或更多，更理想地1、2、3或4至30，更理想地1、2、3或4至25，优选1、2、3或4至10或20；

[0034] Pol为包含总计至少2个氨基甲酸酯和/或脲键和至少一个溶剂增溶链的聚氨酯，所述溶剂增溶链选自聚醚、聚烯烃、聚酯和聚丙烯酸酯悬垂末端和/或侧链或者所述末端和/或侧链的混合物的组。尽管可解释该式表示Pol与 $W'$ 之间的单键，Pol与各 $W'$ 之间的键容许一个或多个末端和/或悬垂侧链酰亚胺基团（如由w定义）在Pol上的一个或多个位置处与Pol连接，且各个酰亚胺基团通过一个或多个键（如由b定义）与Pol连接。

[0035] 本文中的发明用作颗粒物在连续介质如水、极性有机或非极性有机液体介质中的氨基甲酸酯分散剂,这可参考以下实施例更好地理解。在实施方案2中,氨基甲酸酯分散剂可视为具有散布的侧(侧向连接)的梳型聚合物,其中一些侧(侧向连接)基团包含酰亚胺官能团且一些所述侧基包含溶剂增溶链。

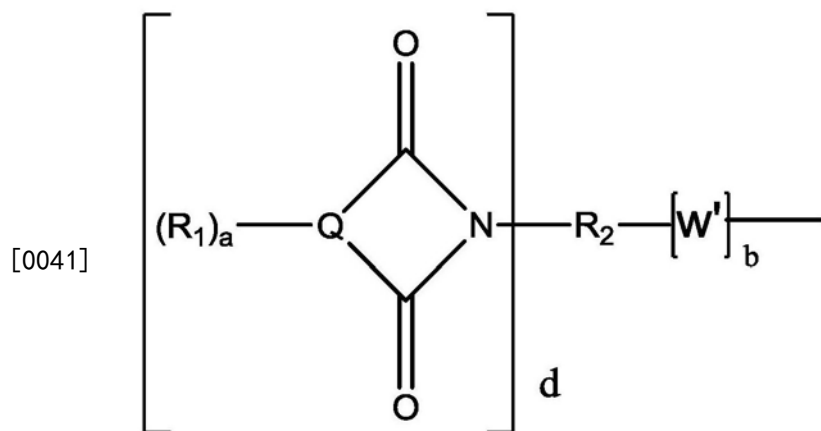
[0036] 在实施方案2和3中,用于将酰亚胺基团结合到分散剂中的反应物通常在反应物的一端(彼此的2-17个骨架原子内)具有2个异氰酸酯反应性基团(对异氰酸酯呈反应性的基团),这容许含酰亚胺化合物的一端反应到聚氨酯骨架中,同时包含酰亚胺基团的化合物的一部分从骨架上悬垂(而不是结合到聚合物骨架中)。在实施方案2和3中,多异氰酸酯理想地主要衍生自二异氰酸酯使得它形成线性聚氨酯骨架而不是支化聚氨酯骨架(一种会由三官能或更高官能多异氰酸酯得到)。在实施方案2和3中,具有2个官能团或1个官能团(官能团意指对异氰酸酯呈反应性的基团)的低分子量氨基甲酸酯形成化合物通常具有小于2000或3000或者理想地小于500克/摩尔分子量。另外,形成化合物的官能度如此限于2或更少,所以聚氨酯骨架保持为基本线性而不是高度支化的。在实施方案2中,也可存在具有仅一个对异氰酸酯基团呈反应性的官能团的反应链封端化合物,其可用于限制分散剂的分子量。

[0037] 在我们预期理想的基本线性聚氨酯骨架的优选实施方案中,形成氨基甲酸酯聚合物和氨基甲酸酯分散剂的反应物(多异氰酸酯(优选二异氰酸酯)、酰亚胺反应物、形成化合物和封端化合物)具有约2或更小的平均官能度,且大于90、95或99摩尔%所述反应物为二官能或更小的且少于10、5或1摩尔%所述反应物具有2以上的官能度。

[0038] 在实施方案2中,溶剂增溶链的特征是在链的一端具有约2个基团(对异氰酸酯呈反应性)使得仅小部分(约2-17个骨架原子)的溶剂增溶链结合到聚氨酯骨架中且其余溶剂增溶链侧向或悬垂连接在聚氨酯骨架上。这产生梳型分子结构,其中酰亚胺基团为梳的齿。

[0039] 根据本发明,提供包含颗粒固体、有机或含水介质和聚氨酯分散剂的组合物,所述聚氨酯分散剂具有具有仅在一个点处侧向连接在聚氨酯骨架上的侧酰亚胺基团的基本线性聚氨酯骨架和与所述聚氨酯骨架化学键合的聚酯、聚醚、聚烯烃或聚丙烯酸酯的溶剂增溶链。在另一想要的实施方案中,至少2、3或4个或者更多酰亚胺基团从所述基本线性聚氨酯骨架上侧向悬垂。

[0040] 悬垂侧链或末端酰亚胺显示于式2中。



式 2

[0042] R<sub>1</sub>可以为在Q环上可用于键合取代基的任何位置上的取代基且R<sub>1</sub>可独立地由以下

一个或多个表示： $-H$ ，或者吸电子基团（例如 $-NO_2$ 、 $-SO_2NR'_2$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-SO_3M$ 、卤素如 $-Cl$ 或 $-Br$ 、 $-NH_2$ ，或者 $-OR'$ ），或者释电子基团（例如烷基，例如 $-CH_3$ ）（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 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-Cl$ ，或者 $-Br$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_3M$ ，或者 $-CN$ （通常当 $a$ 可以为非零时， $R_1$ 可以为 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-SO_3M$ 或 $-NO_2$ ）； $M$ 可以为 $H$ 、金属阳离子、 $-NR'_4^+$ 或其混合物； $R'$ 可以为 $-H$ ，包含 $1-20$ 或 $1-10$ 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]  $b$ 为 $1$ 或 $2$ ，且当 $b$ 为 $1$ 时，酰亚胺基团为末端的并通过一个化学键与 $Pol$ 连接，且当 $b$ 为 $2$ 时，酰亚胺基团为通过 $2$ 个化学键与 $Pol$ 连接的悬垂侧链；

[0044]  $d$ 为 $1$ 、 $2$ 或 $3$ ；更优选 $1$ 或 $2$ ，最优选 $1$ ；这意指存在 $1-3$ 个酰亚胺基团在 $R_2$ 的不同碳原子处与 $R_2$ 连接的可能性；

[0045]  $Q$ 可以为包含 $4n+2$ 个 $\pi$ -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 $1$ ），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。在一个优选实施方案中， $Q$ 为稠合芳环。具有稠合芳环的 $Q$ 的实例包括 $1,2$ 萘二甲酸酐、 $1,8$ 萘二甲酸酐、 $2,3$ -萘二甲酸酐、 $4$ -硝基- $1,8$ -萘二甲酸酐、 $3$ -硝基- $1,8$ -萘二甲酸酐、 $4$ -氯- $1,8$ -萘二甲酰亚胺、 $4$ -磺基- $1,8$ -萘二甲酰亚胺、 $3$ -磺基- $1,8$ -萘二甲酸酐。

[0046]  $R_2$ 可以为 $C_1-C_{20}$ ，或者 $C_1-C_{12}$ 或 $C_1-C_6$ 亚烷基或者 $C_1-C_{20}$ ，或者 $C_1-C_{12}$ 或 $C_1-C_6$ 亚烃羰基（当 $R_2$ 包含多于 $2$ 个碳原子时，亚烷基或亚烃羰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、酯或酰胺类键；

[0047]  $Pol$ 为包含聚醚、聚酯、聚烯烃或聚丙烯酸酯溶剂增溶链或者其混合物；含酰亚胺基团以及多异氰酸酯与羟基的氨基甲酸酯反应产物的聚氨酯。

[0048] 各个 $W'$ 独立地为氮原子、氧原子或直连键； $W'$ 为与异氰酸酯基团反应形成化学键的官能团的残基，例如 $W'$ 可衍生自氨基、羟基、羧基，且芳族酰亚胺上的 $2$ 个 $W'$ 可衍生自二羟基、二氨基或羟基-胺，当 $b$ 为 $2$ 时，则一个或两个 $W'$ 可衍生自与所述异氰酸酯反应的仲胺且在酰亚胺与另一 $W'$ 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；

[0049]  $w$ 为至少 $1$ ，理想地 $1$ 、 $2$ 、 $3$ 或 $4$ 至 $30$ ，更理想地 $1$ 、 $2$ 、 $3$ 或 $4$ 至 $25$ ，或者更理想地 $1$ 、 $2$ 、 $3$ 或者 $4$ 至 $10$ 或 $20$ ；

[0050] 理想地，式 $2$ 的侧链酰亚胺包含氨基甲酸酯分散剂的约 $1$ 、 $2$ 或 $3$ 至约 $30$ 重量%，更理想地约 $1$ 、 $2$ 或者 $3$ 至约 $20$ 或 $25$ 重量%，优选约 $1$ 、 $2$ 或者 $3$ 至约 $10$ 或 $15$ 重量%。聚氨酯分散剂中溶剂增溶链（例如聚醚、聚酯、聚烯烃和/或聚丙烯酸酯）的总重量百分数在一个实施方案中优选为聚氨酯分散剂的不少于 $5\%$ ，在另一实施方案中，不少于 $20\%$ ，更优选不少于 $30\%$ ，尤其是不少于 $40$ 重量%。还优选，聚氨酯分散剂中溶剂可溶链的总重量百分数基于分散剂的重量为不大于 $80\%$ ，更优选不大于 $70\%$ ，尤其是不大于 $60\%$ 。在一个实施方案中，聚氨酯分散剂中溶剂可溶末端链的总重量百分数为不大于 $60\%$ ，例如 $40\%$ 至 $60\%$ 。

[0051] 在实施方案 $2$ 和 $3$ 中，多异氰酸酯理想地为一种或多种具有约 $1.9-2.1$ ，在另一实施方案中，约 $2.0$ 的平均官能度的二异氰酸酯。这类多异氰酸酯是本领域熟知的，且包括二异氰酸酯或二异氰酸酯的混合物，例如甲苯二异氰酸酯（TDI）、异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）、己烷二异氰酸酯（HDI）、 $a,a$ -四甲基二甲苯二异氰酸酯（TMXDI）、二苯基甲烷- $4,4'$ -二异氰酸酯（ $4,4'$ -MDI）、二苯基甲烷- $2,4'$ -二异氰酸酯（ $2,4'$ -MDI）和二环己基甲烷- $4,4'$ -二异氰酸酯

(HMDI)。优选组分(a)为TDI或者IPDI或MDI。

[0052] 聚氨酯分散剂的数均分子量优选为不少于2,000,更优选不少于3,000,尤其是不少于4,000。还优选聚氨酯聚合物的数均分子量为不大于30,000,更优选不大于20,000,尤其是不大于15,000克/摩尔。

[0053] 溶剂增溶链理想地选自聚醚、聚烯烃、聚酯或聚丙烯酸酯,其包含在实施方案2中,约2个与异氰酸酯基团反应的官能团,在实施方案3中约1个与异氰酸酯基团反应形成化学键的官能团。优选,在实施方案2和3中,官能团位于溶剂增溶链的一个链端,且另一链端不具有对异氰酸酯呈反应性的官能团。在实施方案2中,理想的是所述2个反应性官能团在所述溶剂增溶链的单一末端的1-17个聚合物骨架原子内,且没有异氰酸酯反应性官能团位于另一末端。在实施方案3中,我们优选对异氰酸酯呈反应性的单一官能团在溶剂增溶链的一端,且非反应性(意指任何基团对异氰酸酯基团不呈反应性)在另一末端。优选,基团为羟基或胺基团,更优选羟基。与异氰酸酯反应的这些基团包括具有Zerewitinoff氢的基团。氨基甲酸酯化学中的Zerewitinoff氢已知存在于OH、SH、-N(H)-和NH<sub>2</sub>上。就本申请而言,我们仅优选对异氰酸酯呈反应性的羟基和胺基团用于溶剂增溶链。聚醚、聚烯烃、聚酯或聚丙烯酸酯的优选数均分子量为500-20,000,更优选500-10,000克/摩尔,更优选500-5000克/摩尔,最优选500-2000克/摩尔。为控制分散剂的结构,在实施方案2中,理想的是溶剂增溶链仅具有平均1.5-2.0个含Zerewitinoff氢的官能团,所述官能团在用于形成分散剂(线性结合链段)的反应条件下与异氰酸酯反应(优选在从溶剂增溶链的末端起1-17个原子内)。在实施方案3中,理想的是多数溶剂增溶链仅具有约1.0-1.4的Zerewitinoff氢官能度。在优选实施方案3中,理想的是当与异氰酸酯反应时,至少50摩尔%,更理想地至少66摩尔%,更理想地至少70或90摩尔%溶剂增溶链具有仅1的官能度。具有约1.0的官能度促进充当末端溶剂增溶链(而不是充当聚氨酯内的增链剂或者嵌段共聚物类结构中两个聚氨酯骨架之间的溶剂增溶链嵌段)。在实施方案3中,各溶剂增溶链仅具有1个异氰酸酯反应性基团促进链为来自结合链段的末端增溶基团而不是2个线性结合链段之间的增链剂。

[0054] 惰性溶剂可在形成分散剂以前、期间或以后加入以控制粘度。合适溶剂的实例为丙酮、甲乙酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甘醇二甲醚、N-甲基吡咯烷酮、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯、乙酸乙酯、乙二醇和丙二醇二乙酸中、乙二醇和丙二醇乙酸酯的烷基醚、甲苯和二甲苯。优选的溶剂为乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸甲氧基丙酯。异氰酸酯反应性溶剂(例如醇)可在多异氰酸酯的异氰酸酯基团与其它反应物上的合适Zerewitinoff基团反应以后加入。优选的醇为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇和丁氧基乙醇。尤其优选丁氧基乙醇和丙醇。

[0055] 除用于形成聚氨酯分散剂的多异氰酸酯的关键组分、溶剂增溶链和含酰亚胺组分外,聚氨酯分散剂可包含少量(通常最终聚氨酯分散剂的少于30、20或者10重量%)氨基甲酸酯形成组分。这些氨基甲酸酯形成组分必须具有至少一个具有Zerewitinoff氢的官能团使得它们可与异氰酸酯基团反应。Zerewitinoff氢未必为羟基的一部分,即它可以为-SH、-N(H)-和NH<sub>2</sub>的一部分。氨基甲酸酯形成组分的数均分子量可以为约32克/摩尔至约2000、3000或5000克/摩尔,尽管理想的是氨基甲酸酯分散剂中的所有氨基甲酸酯形成组分的数均分子量为小于500。实施例中所用常用氨基甲酸酯形成组分为如同环己烷-二甲醇的异构体的物质。氨基甲酸酯形成组分在分散剂的形成期间帮助通过在两个异氰酸酯反应性基团之间桥联而将氨基甲酸酯骨架的各个部分连接在一起。实施方案2和3中所用的氨基甲酸酯

形成组分理想地具有小于500克/摩尔的分子量。氨基甲酸酯形成化合物可与溶剂增溶链区别,因为形成化合物通常在两个末端上具有对异氰酸酯呈反应性的官能团,而溶剂增溶链优选在一个末端上具有所有官能团,且另一末端不与异氰酸酯基团反应。常用氨基甲酸酯形成组分包括二胺或二醇。适于组分的二胺的实例为乙二胺、1,4-丁二胺和1,6-己二胺。适于组分的二醇的实例为1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、1,2-十二烷二醇、2-苯基-1,2-丙二醇、1,4-苯二甲醇、1,4-丁二醇和新戊二醇。

[0056] 氨基甲酸酯分散剂的这些组分通常在基本无水条件下并在通常为0-130℃的温度的惰性气氛中在惰性溶剂的存在下以及任选在催化剂的存在下以各种添加顺序结合。惰性气氛可由周期表的惰性气体中的任一种提供,但优选氮气。特别优选的催化剂为脂族酸的锡络合物,例如二月桂酸二丁锡(DBTDL)和叔胺。

#### [0057] 实施方案2

[0058] 实施方案2一般性描述了具有侧官能的基本线性聚氨酯骨架的梳型聚氨酯分散剂,其中一些侧基带有酰亚胺基团,其中酰亚胺基团的羰基与稠合或非稠合芳环的碳原子化学键合且其它侧基与聚氨酯骨架化学键合,其为选自聚醚、聚烯烃、聚酯和聚丙烯酸酯或其混合物的溶剂增溶链。因此,酰亚胺基团和溶剂增溶链形成梳型结构的齿,且聚合物的聚氨酯骨架形成梳型结构的骨架。理想地,梳型聚氨酯分散剂具有至少一个酰亚胺基团,在一些实施方案中,至少2、3,或者4个或者更多所述类型的酰亚胺基团,更理想地1、2、3或4至30,仍更理想地1、2、3或4至25,优选1、2、3或4至10或20个。在优选实施方案中,酰亚胺基团借助其羰基与稠合环烷烃类型芳环连接。

[0059] 为实现所需梳型结构,理想的是多异氰酸酯组分具有约1.9至约2.1,更理想地约2.0的平均官能度。市售的多异氰酸酯倾向于具有少数二聚物、异构体和部分反应/降解的异氰酸酯基团,因此可与模型二异氰酸酯的官能度相比改变少许。避免具有3或更大的官能度的多异氰酸酯帮助避免将支链引入聚氨酯骨架中。

[0060] 各个W'独立地为氮原子、氧原子或直连键;W'为与异氰酸酯基团反应形成化学键的官能团的残基,例如W'可衍生自氨基、羟基、羧基,且芳族酰亚胺上的两个W'可衍生自二羟基、二氨基或羟基-胺,当b为2时,则W'中的1个或2个可衍生自与所述异氰酸酯反应的仲胺并且在酰亚胺与另一W'基团之间的R<sub>2</sub>连接基团中,当b为2时,各个W'基团可以为相同或不同的;

[0061] Pol为聚氨酯,其包含具有约2.0的平均官能度的二异氰酸酯与a)一种或多种在链的一个末端上具有约2个对异氰酸酯呈反应性的官能团且链的另一末端上缺乏对异氰酸酯呈反应性的官能团的聚烯烃、聚醚、聚丙烯酸酯或聚酯侧溶剂增溶链;和任选b)与具有约2个Zerewitinoff官能团的氨基甲酸酯形成化合物反应的氨基甲酸酯反应产物。

[0062] 聚氨酯分散剂通过任何已知的方法制备并且通过以下组分一起反应而得到:

[0063] a) 一种或多种具有约1.9至约2.1,理想地约2.0的平均官能度的多异氰酸酯,

[0064] b) 一种或多种具有至少一个聚酯、聚醚、聚丙烯酸酯或聚烯烃链和至少2个与异氰酸酯反应的基团的化合物,所述基团位于化合物的一端上使得聚酯、聚醚或聚丙烯酸酯链相对于聚氨酯聚合物骨架侧向布置;

[0065] c) 如式7-9所示的酰亚胺,其具有从聚合物骨架上悬垂的2个对异氰酸酯呈反应性的基团,和/或如式(x)中所示的酰亚胺,其具有作为链终止剂行为的1个对异氰酸酯呈反应

性的基团，

[0066] d) 任选一种或多种氨基甲酸酯形成化合物，其具有32至2000或3,000或者32-500的数均分子量且具有至少2个与异氰酸酯反应的基团；

[0067] e) 任选一种或多种充当链终止剂的包含1个与异氰酸酯反应的基团的化合物；任选一种或多种充当链终止剂的包含单一异氰酸酯基团的化合物；

[0068] f) 任选所述一种或多种充当链终止剂的化合物，其包含一个与异氰酸酯反应的基团，包括包含碳-碳双键且对乙烯基单体呈反应性的反应性基团。

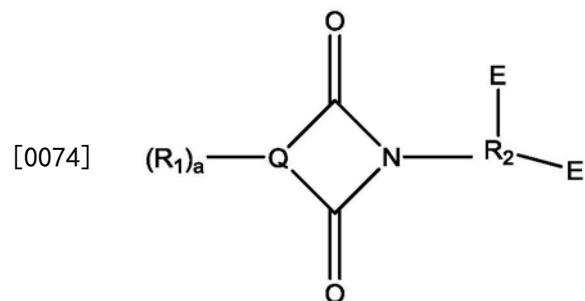
[0069] 当聚醚侧向侧链基于聚(氧化丙烯)时，它优选为包含1个羟基和1个仲氨基的聚醚的残基。实例为 **Surfonamine**<sup>®</sup> B系列B60 (氧化乙烯:氧化丙烯比1-9)、B100 (氧化丙烯)、B200 (氧化乙烯:氧化丙烯比6-29) 与丙烯酸2-羟基乙酯的反应。

[0070] 当聚醚侧向侧链基于聚(氧化乙烯)时，它优选为包含1个羟基和1个仲氨基的聚醚的残基。实例为 **Surfonamine**<sup>®</sup> L系列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) 与丙烯酸2-羟基乙酯的反应。另一实例为包含2个羟基的聚醚，例如来自Perstorp的Ymer<sup>™</sup> N120。

[0071] 优选，聚酯链可通过用醇开环，然后与甲苯二异氰酸酯和二乙醇胺反应以制备二醇封端聚酯而由内酯得到。己内酯和戊内酯为优选的单体。

[0072] 酰亚胺组分理想地衍生自异氰酸酯封端物种与如式7、8或9所示官能酰亚胺反应。当与异氰酸酯反应时，E变成W'。

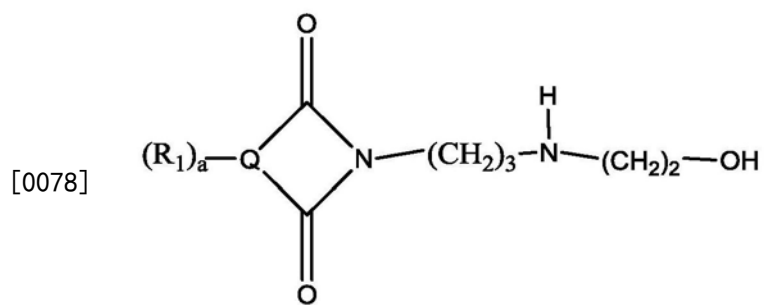
[0073] 式7



[0075] E可以为选自-OH、-NH<sub>2</sub>、-N(H)-或COOH的相同基团或2个不同的基团。

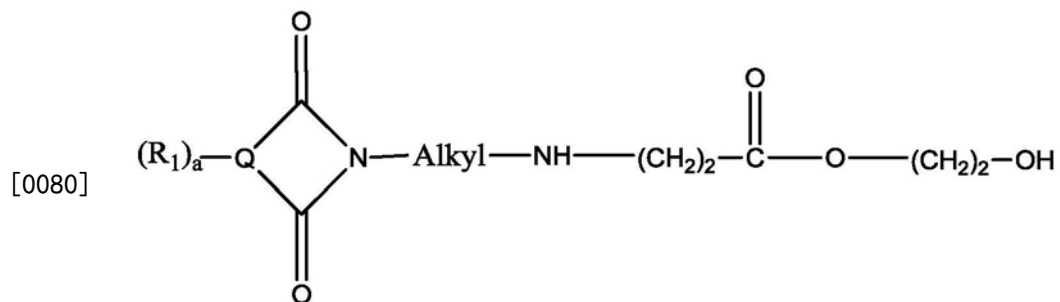
[0076] 当1摩尔当量酐与1摩尔当量3-氨基-1,2-丙二醇 (其中在两种情况下E为OH)，或者二亚乙基三胺 (其中一个E为NH且另一个为NH<sub>2</sub>) 反应时，得到式7的实例；

[0077] 另一实例为在1摩尔当量酐与1摩尔当量2 (3-氨基丙基氨基) 乙醇反应时，其中一个E为NH且另一个为OH，如式8所示；



式 8

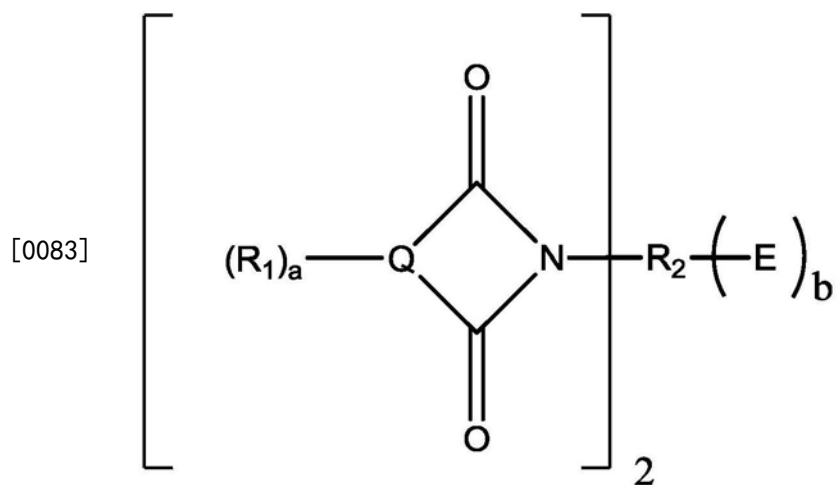
[0079] 另一实例是在酞与二胺反应,然后随后与丙烯酸羟基乙酯反应时,如式9所示。



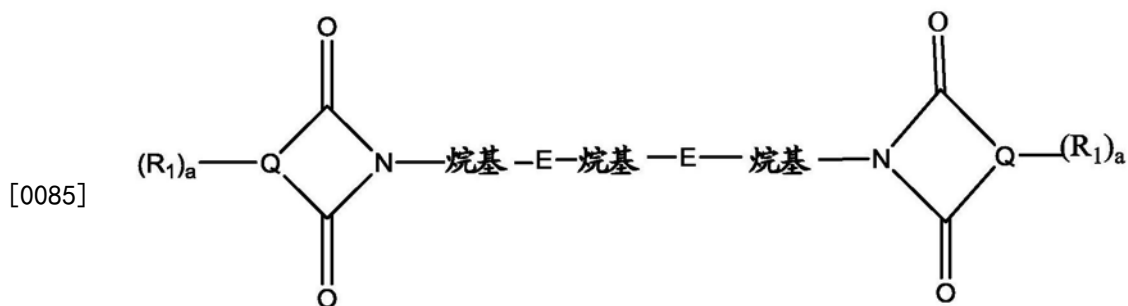
式 9

[0081] 另一实例是在2摩尔当量酞与1摩尔当量三亚乙基四胺反应时,在这种情况下,两个E都是NH;

[0082] 式10



[0084] 或

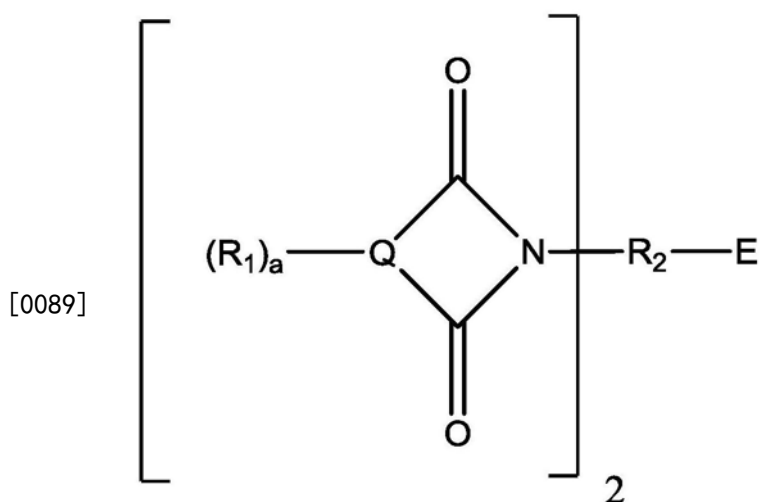


式 10

[0086]  $R_2$  先前定义为亚烃基或亚烃羰基,

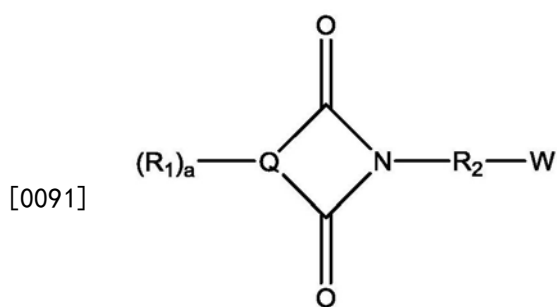
[0087] E 定义为  $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-N(H)-$  或  $-CO_2H$ ,

[0088] 式 10 通过 2 摩尔当量酐与 1 摩尔当量 1,3-二氨基-2-丙醇或 1 当量二亚乙基三胺反应而合成。



式 11

[0090] 当 2 摩尔当量酐与 1 摩尔当量二亚乙基三胺反应时, 形成式 11, 其中 E 为  $NH$ 。



式 X

[0092] 其中 W 为羟基 ( $-OH$ ) 的式 X 的实例可通过酐与氨基醇反应而制备。氨基醇可以为乙醇胺、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。可使用氨基醇的混合物。

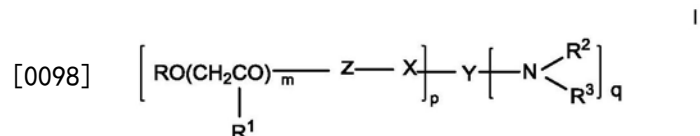
[0093] 其中W为氨基(-NHR<sub>3</sub>)的式x的实例可通过酞与二胺反应而制备,如Dalton Transactions,2003,4537-4545所述。二胺的实例包括1-甲基-1,3-丙二胺、n-亚甲基乙二胺、1,2-二氨基乙烷、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,12-十二烷二胺。可使用二胺的混合物。

[0094] 其中W为羧酸基团(-CO<sub>2</sub>H)的式x的实例可通过酞与氨基酸反应而制备。氨基酸可以为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-氨基丙酸、甘氨酸和肌氨酸。可使用氨基酸的混合物。

[0095] 存在将聚醚侧链结合到包含与异氰酸酯反应的这些基团的有机化合物中的多种方法。

[0096] 因此,在其中与异氰酸酯反应的2个基团都是羟基的情况下,聚(C<sub>2-4</sub>氧化烯)链可方便地通过具有2或更大的官能度的异氰酸酯连接。这类化合物描述于US 4,794,147中,其涉及单官能聚醚与多异氰酸酯顺序地反应以产生部分封端的异氰酸酯中间体并使中间体与具有至少1个活性氨基氢和至少2个活性羟基的化合物反应。

[0097] 一类优选的这类化合物可由式I表示。



[0099] 其中:

[0100] R为C<sub>1-20</sub>烷基;

[0101] R<sup>1</sup>为氢、甲基或乙基,其中少于60%为氢;

[0102] R<sup>2</sup>和R<sup>3</sup>各自独立地为C<sub>1-8</sub>羟基烷基;

[0103] Z为C<sub>2-4</sub>亚烷基;

[0104] X为-O-或-NH-;

[0105] Y为多异氰酸酯的残基;

[0106] m为5-150;

[0107] p为1-4;且

[0108] q为1或2。

[0109] R可以为烷基、芳烷基、环烷基或芳基。

[0110] 当R为芳烷基时,它优选为苄基或2-苯基乙基。

[0111] 当R为环烷基时,它优选为C<sub>3-8</sub>环烷基如环己基。

[0112] 当R为芳基时,它优选为萘基或苯基。

[0113] 当R为烷基时,它可以为线性或支化的,且优选包含不大于12,更优选不大于8,尤其是不大于4个碳原子。尤其优选R为甲基或丁基。

[0114] Z表示的C<sub>2-4</sub>亚烷基可以为亚乙基、三亚甲基、1,2-亚丙基或亚丁基。

[0115] 优选m为不少于10。还优选m为不大于100,尤其是不大于80。

[0116] 当q为2时,可连接2个不同的聚氨酯聚合物链,但更优选q为1。

[0117] 当多异氰酸酯具有大于2的官能度时,为组分(b)的化合物可带有多于1个聚(氧化烯)链。然而,更优选p为1,q为1且Y为二异氰酸酯的残基。

[0118] 当 $R^1$ 为氢和甲基的混合物且 $Z$ 为1,2-亚丙基且 $X$ 为 $-NH-$ 时,式I化合物为聚亚烷基二醇胺如可由Huntsman Corporation得到的**Surfonamine**<sup>®</sup> B或L聚醚胺的衍生物。

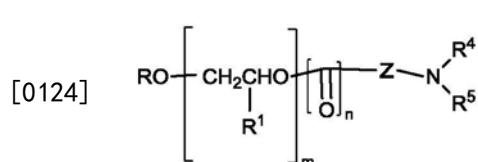
[0119] 优选, $R^2$ 和 $R^3$ 都是2-羟基乙基。

[0120] 还优选 $X$ 为O。

[0121] 式I化合物通常通过单官能聚醚与多异氰酸酯在惰性溶剂如甲苯中在50-100℃的温度下任选在酸催化剂的存在下反应直至达到所需异氰酸酯值而制备。在一个实施方案中,存在酸催化剂,在另一实施方案中,不存在酸催化剂。然后在加入必需的仲胺如二乙醇胺时,通常将温度降至40-60℃。

[0122] 有用式I化合物通过具有250-5,000的数均分子量的聚(丙二醇)单甲基醚、聚(丙二醇)单丁基醚或者**Surfonamine**<sup>®</sup> B或L系列聚醚胺与二异氰酸酯如TDI,其后二乙醇胺反应而用作组分(b)。

[0123] 第二类优选的可用作组分(b)的化合物为式II的化合物。



[0125] 其中:

[0126]  $R$ 、 $R^1$ 、 $Z$ 和 $m$ 如前文所定义;

[0127]  $R^4$ 为异氰酸酯反应性有机基团(基团);

[0128]  $R^5$ 为氢或异氰酸酯反应性有机基团;且

[0129]  $n$ 为0或1。

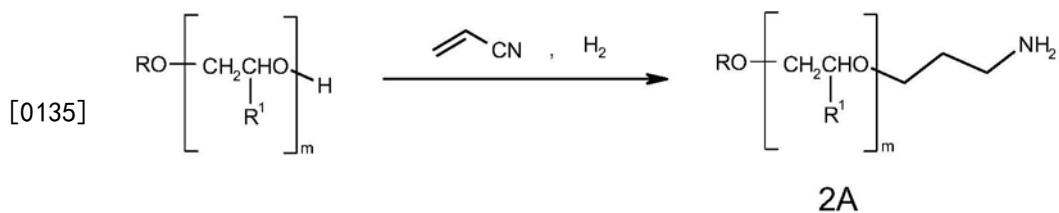
[0130] 式2化合物的实例公开于EP 317258中。

[0131]  $R^4$ 和 $R^5$ 表示的有机基团为包含异氰酸酯反应性基团的有机基团,例如 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-COOH$ 、 $-PO_3H_2$ 和 $-NHR^6$ ,其中 $R^6$ 为氢或任选取代的烷基。作为异氰酸酯反应性基团的具体实例,可提到羟基烷基、羟基烷氧基烷基、羟基(聚亚烷基氧基)烷基和羟基烷氧基羰基烷基。

[0132] 一类优选的式II化合物为其中 $n$ 为0, $Z$ 为1,2-亚丙基, $R^4$ 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{L})_q-\text{H}$ 的。其中 $L$ 为烷基或烷氧基,优选 $L$ 为 $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$ 烷基或烷氧基;且 $q$ 为1-20,优选1-6,最优选1。 $R^5$ 为氢。这类化合物通过聚(氧化烯)单烷基醚单胺和羟基官能丙烯酸酯如丙烯酸2-羟基乙酯或丙烯酸羟基丙酯的迈克尔加成反应可得到或得到。聚(氧化烯)单烷基醚单胺的合适来源为可由Huntsman Corporation得到的**Surfonamine**<sup>®</sup> B或L系列聚醚。聚(氧化烯)单烷基醚单胺与2-羟基官能丙烯酸酯之间的反应通常在空气的存在下且在50-100℃的温度下,任选在聚合引发剂如氢醌或丁基化羟基甲苯的存在下进行。

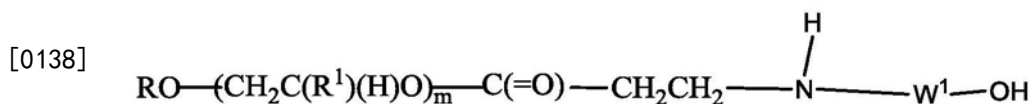
[0133] 另一类优选的式II化合物为其中 $n$ 为0, $Z$ 为1,2-亚丙基且 $R^4$ 和 $R^5$ 都为2-羟基乙基的。这类化合物可通过聚(氧化烯)单烷基醚单胺与氧化乙烯在酸性条件下反应而制备。

[0134] 又一类优选的式II化合物为其中 $n$ 为0, $Z$ 为1,2-亚丙基且 $R^4$ 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{L})_q-\text{H}$ 且 $R^5$ 为氢的。其中 $L$ 为烷基或烷氧基,优选 $L$ 为 $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$ 烷基或烷氧基;且 $q$ 为1-20,优选1-6,最优选1。 $R^5$ 为氢。这类化合物可通过使聚(氧化烯)单烷基醚单胺与约1化学计量当量的氧化乙烯在酸性条件下反应而制备。



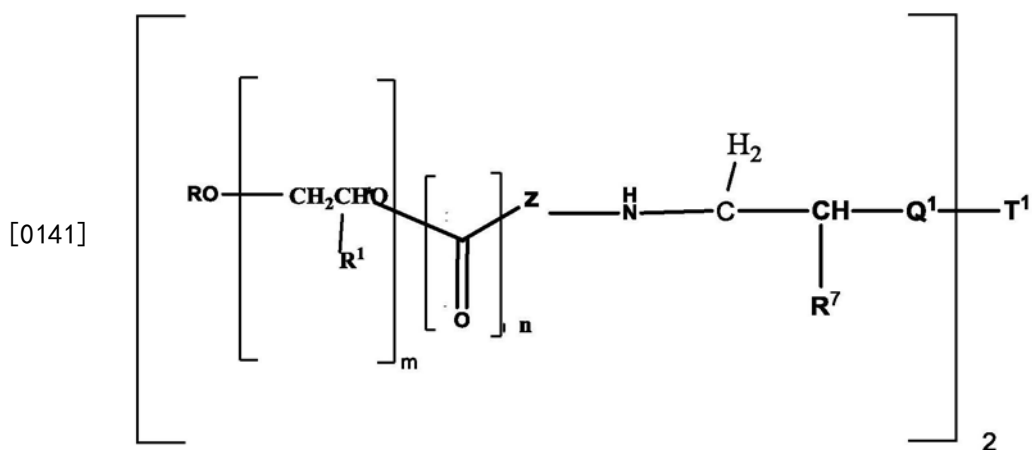
[0136] 聚(氧化烯)单烷基醚单胺也可由聚(氧化烯)单烷基醚和丙烯腈的反应,并根据以下一般方案氢气还原而得到,其中R和R<sup>1</sup>如先前所述。其中n为0,Z为1,3-亚丙基且R<sup>4</sup>为2-羟基乙酯且R<sup>5</sup>为氢的另一类优选的式2化合物可由式2A的聚(氧化烯)单烷基醚单胺与羟基官能丙烯酸酯如丙烯酸2-羟基乙酯或丙烯酸羟基丙酯之间的反应得到。

[0137] 可用作组分(b)的第三类优选化合物为式III的:



[0139] 其中R、R<sup>1</sup>和m如前文所定义,且W<sup>1</sup>为C<sub>2-6</sub>亚烷基,尤其是亚乙基。这类化合物通过羟基胺和聚(氧化烯)丙烯酸酯的迈克尔加成反应可得到或得到。

[0140] 可用作组分(b)的第四类优选化合物为式IV的:



[0142] 其中R、R<sup>1</sup>、Z、m和n如前文所定义;

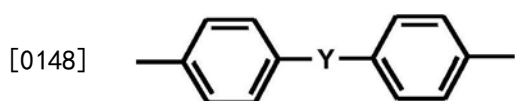
[0143] R<sup>7</sup>表示氢、卤素或C<sub>1-4</sub>烷基;

[0144] Q<sup>1</sup>为二价吸电子基团;且

[0145] T<sup>1</sup>为带有取代基或者含有杂原子的二价烃基。

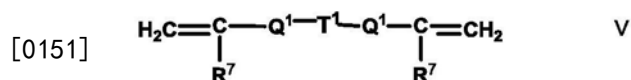
[0146] 可由Q<sup>1</sup>表示的吸电子基团的实例包括-CO-、-COO-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>O-和-CONR<sup>8</sup>-,其中R<sup>8</sup>为氢或烷基。

[0147] 可由T<sup>1</sup>表示的烃基包括亚烷基、亚芳基及其混合物,所述基团任选带有取代基或者含有杂原子。由T<sup>1</sup>表示的合适基团的实例为含有1-12个碳原子的亚烷基、氧基亚烷基和式-(CH<sub>2</sub>CHR<sup>1</sup>O)<sub>x</sub>的聚氧基亚烷基,其中R<sup>1</sup>如前文所定义,且x为1-10,亚苯基和亚联苯基和其它亚芳基,例如:



[0149] 其中Y为-O-、-S-、-CH<sub>2</sub>-、-CO-或-SO<sub>2</sub>-。

[0150] 式IV化合物通过2摩尔聚(氧化烯)单烷基醚单胺与1摩尔式V不饱和化合物的迈克尔加成反应可得到或得到。

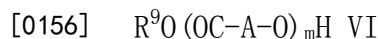


[0152] 其中 $\text{Q}^1$ 、 $\text{T}^1$ 和 $\text{R}^7$ 如前文所定义。

[0153] 式V不饱和化合物的实例尤其是二丙烯酸酯和二甲基丙烯酸酯,其中 $\text{T}^1$ 为 $\text{C}_{4-10}$ 亚烷基残基、聚氧基亚烷基残基或乙氧基化双酚A残基。

[0154] 聚酯链可由 $\text{C}_3$ - $\text{C}_{18}$ 二酸与 $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ 多元醇反应而形成。来自二酸和多元醇的这类聚酯是本领域熟知的。优选衍生自内酯和/或羟基羧酸的聚酯链,尤其是衍生自 $\epsilon$ -己内酯、12-羟基硬脂酸、蓖麻油酸或 $\delta$ -戊内酯及其混合物的那些。当组分(b)为包含2个与异氰酸酯反应的基团的聚酯时,聚酯链可通过一种或者多种羟基羧酸或其内酯在充当聚合终止结构部分的含羟基或羧基化合物的存在下聚合而制备。优选,聚酯链可通过与醇开环,然后与甲苯二异氰酸酯和二乙醇胺反应以制备二醇封端聚酯而由内酯得到。己内酯和戊内酯是优选的单体。

[0155] 使用含羟基化合物作为链终止化合物得到的聚酯优选为式VI的。



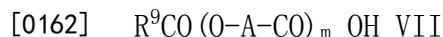
[0157] 其中:

[0158]  $m$ 如前文所定义;

[0159]  $\text{R}^9$ 为 $\text{C}_{1-50}$ 烷基;且

[0160]  $\text{A}$ 为 $\text{C}_{1-26}$ 亚烷基和/或 $\text{C}_{2-26}$ 亚烯基。

[0161] 使用含羧酸化合物作为链终止化合物得到的聚酯优选为式VII的。



[0163] 其中:

[0164]  $\text{R}^9$ 、 $\text{A}$ 和 $m$ 为前文定义的。

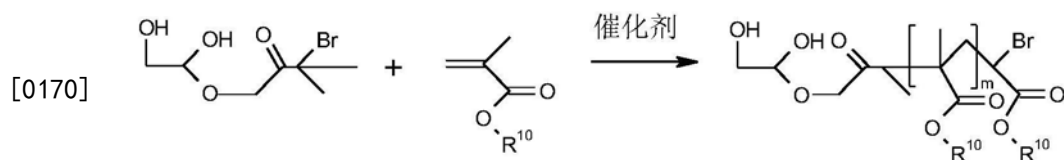
[0165] 式VI和/或VII的聚酯通常通过一种或多种羟基羧酸一起与含羟基化合物或含羧基化合物在50-250℃下在惰性气氛中并且在酯化催化剂的存在下反应而制备。典型的工艺条件描述于WO 01/80987中。

[0166] 可使式VI化合物与多异氰酸酯和仲胺在关于式I化合物的制备描述的类似条件下反应以形成聚酯类似物。

[0167] 式VII化合物可通过与二醇如乙二醇或丙二醇反应而转化成单羟基化合物,并将所得单羟基衍生物以在制备式I聚醚的聚酯类似物中与式VI化合物类似的方式处理。

[0168] 在聚酯的一端包含2个对异氰酸酯呈反应性的官能团的聚酯可通过氨基醇与聚酯丙烯酸酯,例如聚己内酯丙烯酸酯与乙醇胺的迈克尔加成反应而制备。

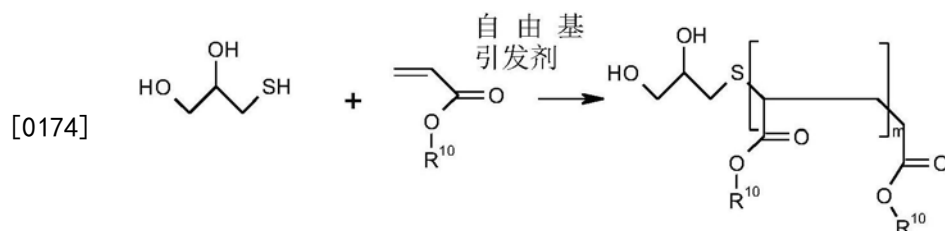
[0169] 当组分(b)为包含聚(烷基)丙烯酸酯链的化合物时,它优选为在丙烯酸酯链的一端包含2个羟基或者在丙烯酸酯的一端包含一个羟基和一个亚氨基的聚(甲基)丙烯酸酯。2个羟基或者一个羟基和一个亚氨基优选相隔1-6个碳原子。这类聚丙烯酸酯通过例如如下反应示意图所述原子转移自由基聚合使二醇与丙烯酸酯反应可得到或得到。这类反应公开于Macromolecules 1995,28,1721和1997,30,2190以及J.Am.Chem.Soc.1995,117,5614中。



[0171] 其中 $R^{10}$ 为 $C_{1-20}$ 烃基且 $m$ 如上文所定义。

[0172] 作为选择,二羟基官能聚(烷基)丙烯酸酯可根据以下反应示意图通过(甲基)丙烯酸酯单体在二羟基官能链转移剂如硫代甘油的存在下自由基聚合而制备。

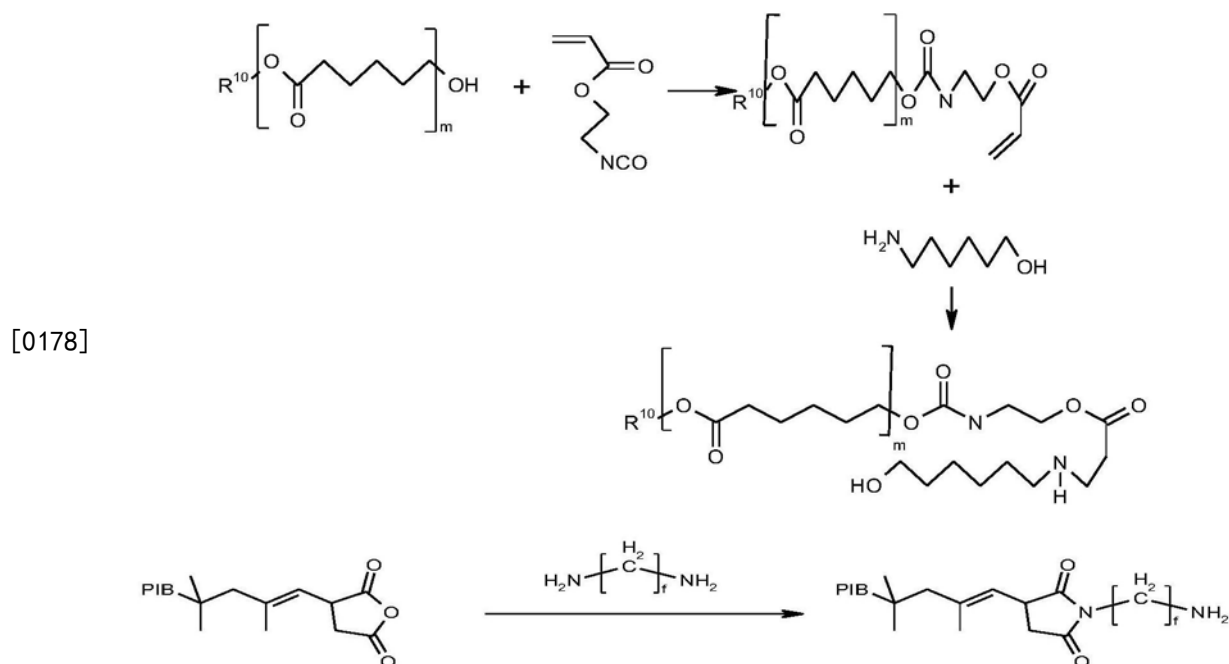
[0173] 该反应优选在引发剂如偶氮双-(异丁腈) (AIBN) 的存在下进行。



[0175] 其中 $R^{10}$ 和 $m$ 如上文所定义。

[0176] 可将单羟基官能聚合物链(聚醚、聚酯或聚(烷基)丙烯酸酯)通过首先与异氰酸酯官能丙烯酸酯反应,其后是链烷醇胺的迈克尔加成反应成所得加合物而转化成在一端含有羟基和亚氨基的聚合物链。

[0177] 以下反应示意图阐述用单羟基官能聚酯开始的该合成转化。



[0179] 其中 $R^{10}$ 和 $m$ 如上文所定义。

[0180] 当溶剂增溶链为包含聚烯烃链的化合物时,它优选为在聚烯烃链的一端含有2个羟基或者在聚烯烃链的一端含有一个羟基和一个亚氨基的聚烯烃。优选聚烯烃链为聚异丁烯。链的一端包含2个或更多异氰酸酯反应性基团的聚异丁烯链可由聚异丁烯基琥珀酸酐(PIBSA)制备。PIBSA与烷基二胺的反应得到一端具有伯胺的聚异丁烯。关于一类PIBSA阐述这一点。可将伯胺封端的聚异丁烯链通过以与上文关于聚(氧化烯)单烷基醚单胺所述的类似方式使羟基官能丙烯酸酯迈克尔加成反应或者氧化乙烯加成而转化以得到具有2个异氰

酸酯反应性基团的产物。

[0181] 实施方案3

[0182] 实施方案3通常为具有溶剂增溶链嵌段和聚氨酯嵌段的嵌段共聚物。聚氨酯嵌段理想地具有从聚氨酯嵌段悬垂的酰亚胺(其中酰亚胺的羰基与任选取代的稠合或非稠合芳环连接)。嵌段共聚物理想地为2000-30,000,更理想地2000-20,000克/摩尔分子量且具有从聚氨酯嵌段上悬垂(也定义为侧向连接)的如稍后所述的1、2、3或4个或者更多侧酰亚胺基团。理想地,溶剂增溶嵌段为末端的且任选一部分溶剂增溶嵌段可作为骨架中的链段位于2个聚氨酯嵌段之间。

[0183] 用于形成酰亚胺的W' 嵌段的反应物理想地为二羟基和二胺或者羟基-氨基与异氰酸酯基团的化学键形成反应的反应产物(或反应产物)。通常,羟基-氨基的氨基为仲胺。羟基可以为伯或仲的。伯和仲羟基和氨基对异氰酸酯基团呈不同的反应性,所以伯和仲羟基和氨基的混合物的使用可用于控制哪个基团首先与异氰酸酯反应。当用于形成W' 链段的反应物(用于形成W' 的反应物的残基)为二羟基化合物时,则W' 为具有比羟基少2个氢原子的相同化合物。当用于形成W' 的反应物为二胺类型或羟基-氨基类型的时,则形成的W' 为不具有在与2个异氰酸酯基团的反应中失去的2个氢原子的相同反应物。

[0184] Pol为聚氨酯嵌段共聚物,其包含具有约1.9至约2.1,更理想地约2.0的平均官能度的二异氰酸酯与以下组分的反应产物:a)具有约1.0至约1.4的官能(当与异氰酸酯反应时)的包含聚(1-2-烯烃)、聚醚、聚丙烯酸酯或者聚酯或其组合的溶剂增溶;和c)常用于聚氨酯形成的任选其它异氰酸酯反应性物种(氨基甲酸酯形成化合物),其选自具有32至500或3,000克/摩尔的分子量的二醇或二胺,二醇以及任选具有小于500克/摩尔分子量的单官能羟基和胺化合物(其可充当端基)的组。在该实施方案2中,关于小于500克/摩尔分子量的单官能反应物的需要是最小的,因为溶剂增溶链在该实施方案3中为分散剂的优选端基。

[0185] 小百分数的溶剂增溶链可具有2个官能团(对异氰酸酯呈反应性以形成化学键),且这些二官能溶剂增溶链可用作分散剂的氨基甲酸酯骨架链段之间的分散剂骨架形成链(例如约60摩尔%单官能和40摩尔%二官能得到约1.4的平均官能度,并且理论化以得到主要具有3个嵌段的嵌段共聚物和一些具有5个嵌段的共聚物的混合物)。

[0186] 该实施方案中的聚醚链(聚醚也称为聚亚烷基二醇)可以为包含重复乙烯氧基、丙烯氧基或丁烯氧基基团,包括其混合物的无规或嵌段(共)聚合物。(C<sub>2-4</sub>氧化烯)基团的亚烷基结构部分可以为线性或者优选支化的,并且可通过氧化烯如氧化乙烯、氧化丙烯和氧化丁烯(共)聚合或者由四氢呋喃的开环聚合而得到。共聚物可以为无规或嵌段共聚物。优选,聚醚链可由氧化丙烯得到。还优选分散剂的聚醚链可由聚(C<sub>2-4</sub>氧化烯)单-C<sub>1-10</sub>烷基醚,尤其是C<sub>1-4</sub>烷基醚如甲基或丁基醚得到。富含聚(氧化乙烯)的溶剂增溶链对含水介质而言是理想的,且富含聚(氧化丙烯)的溶剂增溶链对极性有机介质而言是理想的。

[0187] 在其中溶剂增溶链(为聚丙烯酸酯(有时称为聚丙烯酸系)的一个实施方案中,它优选由丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯聚合而得到。聚(甲基)丙烯酸烷基酯可通过(甲基)丙烯酸酯单体自由基聚合而制备。聚丙烯酸酯可在单羟基官能链转移剂如巯基醇的存在下制备以赋予单官能度。其它乙烯基单体如苯乙烯、乙烯基酯等可共聚到聚丙烯酸酯中,条件是它们不明显地负面影响在分散剂的所选择溶剂体系中的溶解性或者与芳族酰亚胺负面地相互作用。在一个实施方案中,非丙烯酸酯单体为聚丙烯酸酯的总重复单元的少于

30、少于20、少于10摩尔% (即聚丙烯酸酯为至少70、80或90摩尔%重复单元,所述重复单元的特征是与丙烯酸酯单体的自由基聚合有关的预期重复单元)。优选巯基醇包括2-巯基乙醇、1-巯基-2-丙醇、3-巯基-1-丙醇、1-巯基-2-丙醇、4-巯基-1-丁醇、6-巯基-1-己醇、4-巯基苯酚。优选,聚合可在单官能自由基引发剂如偶氮类引发剂的存在下进行。合适偶氮引发剂的实例包括2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基-戊腈)、2,2'-偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双异丁酸二甲酯、2,2'-偶氮双(2-甲基-丁腈)、1,1'-偶氮双(1-环烷甲己腈)、2-(氨基甲酰基偶氮)-异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基-戊烷)。优选的引发剂为2,2'-偶氮双异丁腈和1,1'-偶氮双(1-环烷甲己腈)。为得到较高羟基含量的聚合物,巯基醇可在羟基官能引发剂如2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺]的存在下使用。

[0188] 作为选择,聚(甲基)丙烯酸烷基酯可通过任何聚合技术如离子聚合、基团转移聚合(GTP)、原子转移自由基聚合(ATRP)、氮氧调控自由基聚合(NMRP)或自由基加成断裂聚合(RAFT)使用具有一个对异氰酸酯呈反应性的基团的官能引发剂或链终止剂如羟基官能RAFT试剂制备。RAFT试剂公开于大量出版物如WO 2006/020281和US 7,279,591中。

[0189] 在相对非极性介质用于分散剂的一个实施方案中,溶剂增溶链可以为例如衍生自C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>烯烃聚合和共聚的聚烯烃,包括二烯烃和各种非取代和烷基取代苯乙烯。这些聚合物是本领域熟知的。一种优选的聚合物为聚异丁烯。这些聚合物可容易在一个末端用羟基或氨基官能化,如关于实施方案2已经公开的。

[0190] 聚酯链可由C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>二酸与C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>多元醇反应而形成。来自二酸和多元醇的这类聚酯是本领域熟知的。优选衍生自内酯和/或羟基羧酸的聚酯链,尤其是衍生自ε-己内酯、12-羟基硬脂酸、蓖麻油酸或δ-戊内酯及其混合物物的那些。该聚酯也称为聚(氧基亚烷基(亚烯基)羰基)链(下文中POAC链),其中亚烷基(亚烯基)具有1-17个碳原子并且可以为线性或支化的,并且可任选包含碳-碳双键(在命名中的(烯)表示任选碳-碳双键)。氧基亚烷基(亚烯基)羰基可以以从左到右或者从右到左方案存在于聚合物中(意指在重复单元中羰基可以为第一个或者氧基可以为第一个)。特别优选聚氧化烯链可衍生自两种不同的羟基羧酸或其内酯。

[0191] 优选,聚(氧基亚烷基羰基)链包含C<sub>1-7</sub>亚烷基。取决于分散剂待用于将颗粒固体分散于极性还是非极性介质中,链长的性质可在宽极限之间变化。因此,当分散剂待用于将颗粒固体分散于非极性介质中时,优选包含C<sub>7-17</sub>亚烷基(亚烯基)的羟基羧酸中的一种或多种,当分散剂待用于将颗粒固体分散于极性介质中时,优选一种或多种,尤其是所有羟基羧酸或其内酯包含C<sub>1-6</sub>亚烷基。

[0192] POAC可通过首先使羟基羧酸与多异氰酸酯的异氰酸酯基团反应,其后与其它羟基羧酸或其内酯共聚以建立POAC链而制备。然而,优选首先制备POAC化合物并使这与多异氰酸酯的异氰酸酯基团反应。在这种情况下,优选在聚合链终止剂的存在下进行羟基羧酸或其内酯的共聚。链终止剂可包含硫醇、伯或仲氨基,但优选包含羟基。衍生自两种不同的羟基羧酸或其内酯且包含借助羰基与POAC链连接的链终止剂的POAC化合物为式VIII化合物。

[0193]  $[T^2-O-(C(=O)A-O)_n-(C(=O)B-O)_m]-H$  (VIII)

[0194] 其中:

[0195] T<sup>2</sup>为链封端基团;

[0196] A和B为不同的C<sub>1-17</sub>亚烷基(亚烯基)；

[0197] n和m独立地为0或正整数；且

[0198] n+m为2-200。

[0199] 羟基羧酸或其内酯的共聚产生具有末端羟基和末端羧酸基团的POAC链(在下文中,POAC化合物)。POAC化合物可在羟基和/或羧酸基团上与含有经受与异氰酸酯加成反应的官能团如羟基、硫醇或氨基的化合物反应。然而,优选POAC化合物借助POAC化合物的羟基经受与多异氰酸酯加成反应。

[0200] 式a的POAC化合物在下文中称为TPOAC醇。如上文所述,当不同的羟基羧酸或其内酯在T<sup>2</sup>-OH的存在下共聚时,链终止剂优选包含羟基。T<sup>2</sup>为任选取代的C<sub>1-35</sub>烷基,并且可以为芳族、脂环族、杂环或脂族的,其可以为线性或支化的,饱和或不饱和的。优选,T<sup>2</sup>包含不大于20个碳原子,更优选不大于10个碳原子。

[0201] T<sup>2</sup>上的任选取代基包括卤素、C<sub>1-6</sub>烷氧基、酯(即-OCO-)、酰胺、氨基甲酸酯和醚基团。当T<sup>2</sup>-OH包含一个或多个醚基团时,它优选可衍生自氧化丙烯和/或氧化乙烯。因此,T<sup>2</sup>-OH可以为与氧化丙烯和/或氧化乙烯(共)聚合的一元醇或苯酚。一元醇的实例为可以为线性或支化的、饱和或不饱和的C<sub>1-20</sub>脂族醇,例如苯氧基乙醇、辛醇、C<sub>1-16</sub>脂肪醇、壬醇、乙醇、丁醇和甲醇。与氧化丙烯和/或氧化乙烯(共)聚合的苯酚的实例为壬基苯酚和萘酚。

[0202] 在一类优选的分散剂中,T<sup>2</sup>为C<sub>1-35</sub>烷基,更优选C<sub>1-20</sub>烷基,尤其是C<sub>1-10</sub>烷基。

[0203] 在一个实施方案中,聚氨酯分散剂中溶剂增溶末端链(例如聚醚、聚酯、聚烯烃和/或聚丙烯酸酯)的总重量百分数优选为聚氨酯分散剂的不少于5%,在另一实施方案中,不少于20%,更优选不少于30%,尤其是不少于40重量%。还优选聚氨酯分散剂中溶剂可溶末端链的总重量百分数基于分散剂的重量为不大于80%,更优选不大于70%,尤其是不大于60%。在一个实施方案中,聚氨酯分散剂中溶剂可溶末端链的总重量百分数为不大于60%,例如40%至60%。以上重量百分数不意指包括特征是在链的两端具有异氰酸酯反应性基团并在2个聚氨酯骨架链段之间结合到分散剂中的溶剂增溶链。

[0204] 聚氨酯分散剂通过任何已知的方法制备并通过以下组分一起反应而得到:

[0205] a) 一种或多种具有约1.9至约2.1,更理想地约2.0的平均官能度的多异氰酸酯;

[0206] b) 酰亚胺,其中酰亚胺的各羰基与稠合或非稠合芳环连接,且酰亚胺的氮与R<sub>2</sub>-(W')<sub>b</sub>-连接,其中b为2,且酰亚胺具有2个对异氰酸酯呈反应性的官能团如羟基或胺,以及任选酰亚胺(其为具有1个对异氰酸酯呈反应性的链终止剂),其中b为1。

[0207] c) 一种或多种充当链终止剂的溶剂增溶链化合物,其包含1个与异氰酸酯反应的基团;链终止剂为聚烯烃、聚醚、聚丙烯酸酯或聚酯聚合物或者这些的混合物。

[0208] d) 任选,一种或多种具有32至2,000或3,000的数均分子量的氨基甲酸酯形成化合物,其具有至少2个与异氰酸酯反应的基团(氨基甲酸酯形成化合物定义为与异氰酸酯反应以形成化学键的化合物)。

[0209] 酰亚胺合成

[0210] 酰亚胺组分可通过芳族酐与带有具有另外1个或2个异氰酸酯反应性官能团如羟基、仲胺、羧酸、-SH或者在一些情况下另一伯胺的分子反应而合成。酰亚胺在熔体或溶剂中在100-200℃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,然后在温度提高至该溶剂的沸点以上时将其蒸馏。

[0211] 优选, 酰亚胺在聚合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该溶剂的沸点, 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℃)、二丙二醇甲基醚乙酸酯 (bpt=200℃)、二甘醇二丁醚 (bpt=256℃)、四甘醇二甲基醚 (bpt=275-276℃) 或其混合物。酰亚胺也可使用溶剂增溶链作为稀释剂制备, 条件是位于溶剂增溶链的链端的基团不与酐反应。

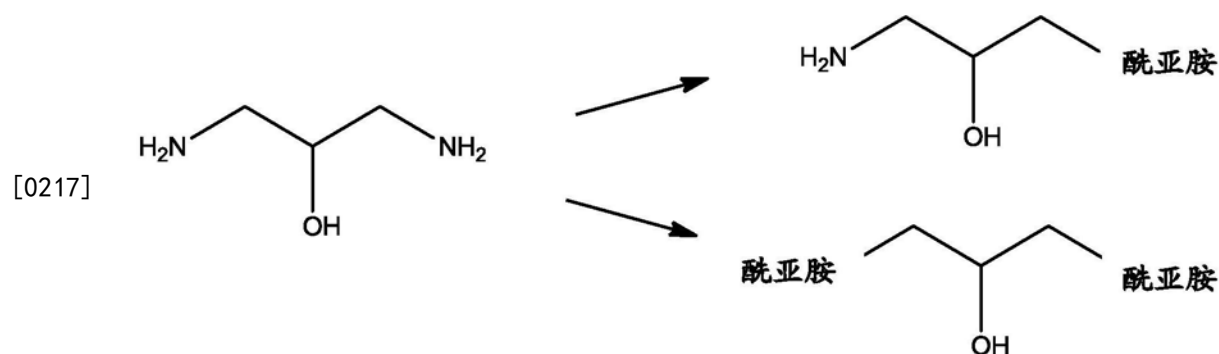
[0212] 优选, 酰亚胺在与二异氰酸酯反应以前形成, 如果存在酰胺和酰亚胺的混合物, 则可将酰胺在聚合过程期间或者在聚合过程以后通过延长的加热而转化成酰亚胺。可需要催化剂以实现酰亚胺的高转化率, 且一些酰胺仍可存在于最终产物中。

[0213] 下面显示各种原料的反应。

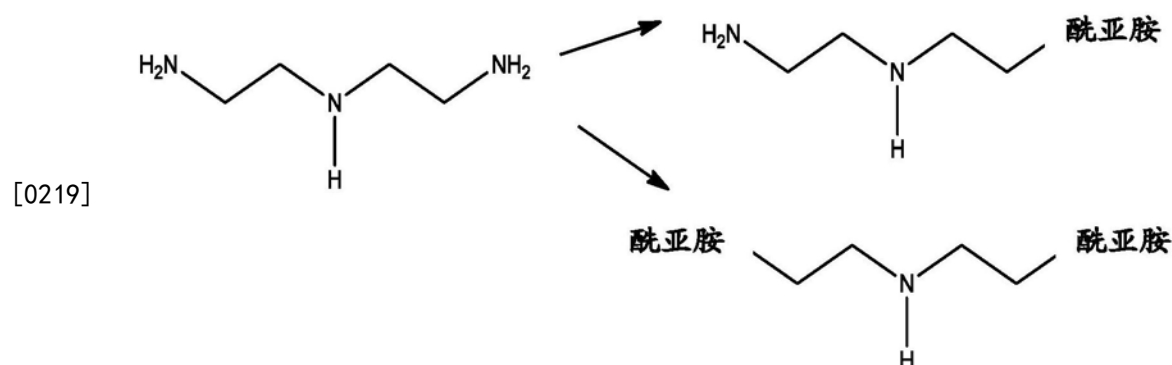
[0214] 与芳族酐反应的3-氨基1,2丙二醇;



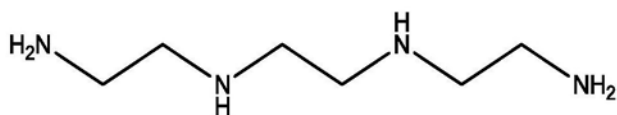
[0216] 与芳族酐反应的1,3-二氨基-2-丙醇;



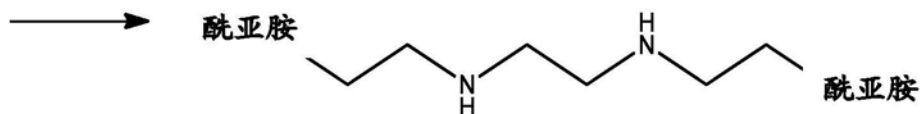
[0218] 与芳族酐反应的二亚乙基三胺;



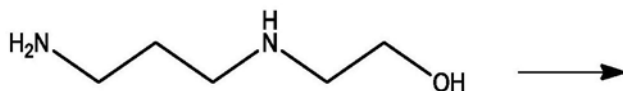
[0220] 与芳族酐反应的二亚乙基四胺;



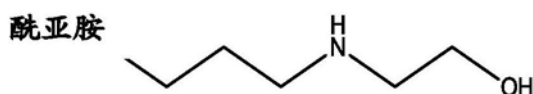
[0221]



[0222] 与芳族酐反应的2-(3-氨基丙基氨基)乙醇；

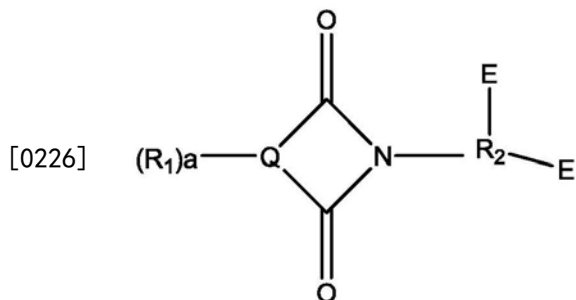


[0223]

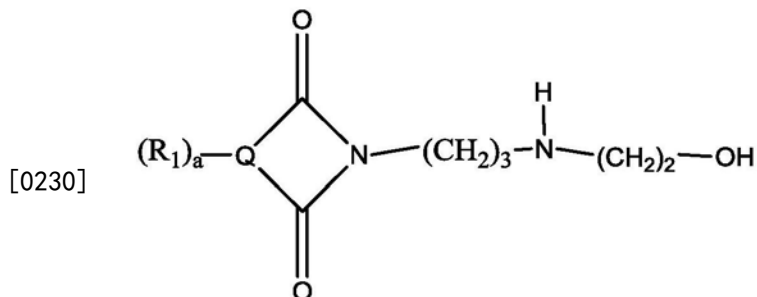


[0224] 酰亚胺组分理想地衍生自异氰酸酯封端物种与如7、8、9或10中所示官能酰亚胺反应。

[0225] 式7

[0227] E可以为选自-OH、-NH<sub>2</sub>、-N(H)-或者COOH的相同基团或2个不同基团。[0228] 当1摩尔当量酐与1摩尔当量3-氨基-1,2-丙二醇(其中在两种情况下E为OH),或者二亚乙基三胺(其中一个E为NH且另一个为NH<sub>2</sub>)反应时,得到式7的实例;

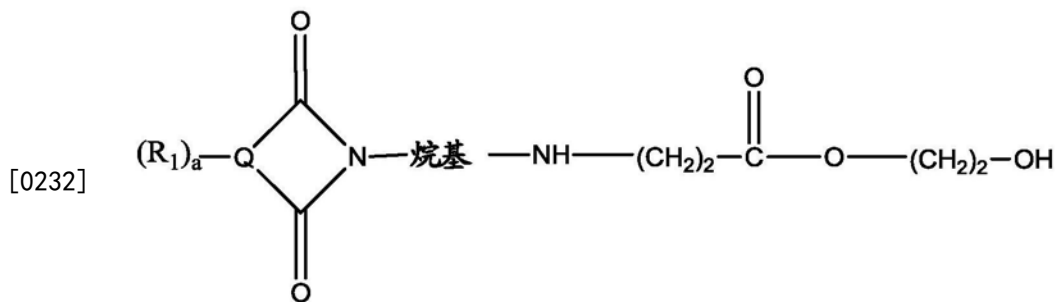
[0229] 另一实例为在1摩尔当量酐与1摩尔当量2-(3-氨基丙基氨基)乙醇反应时,其中一个E为NH且另一个为OH,如式8所示;



[0230]

式 8

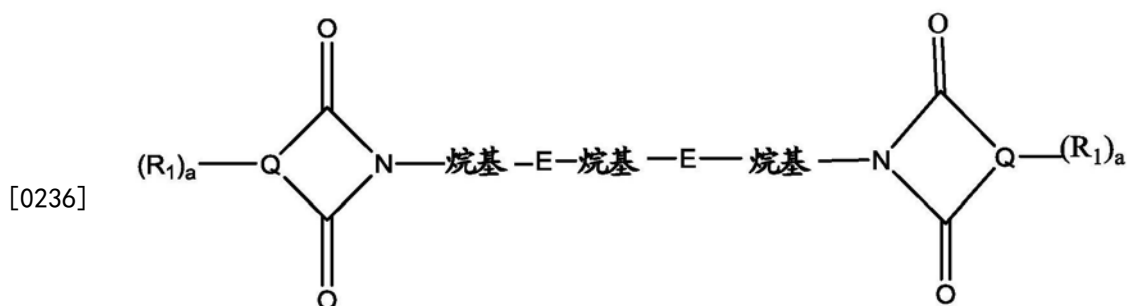
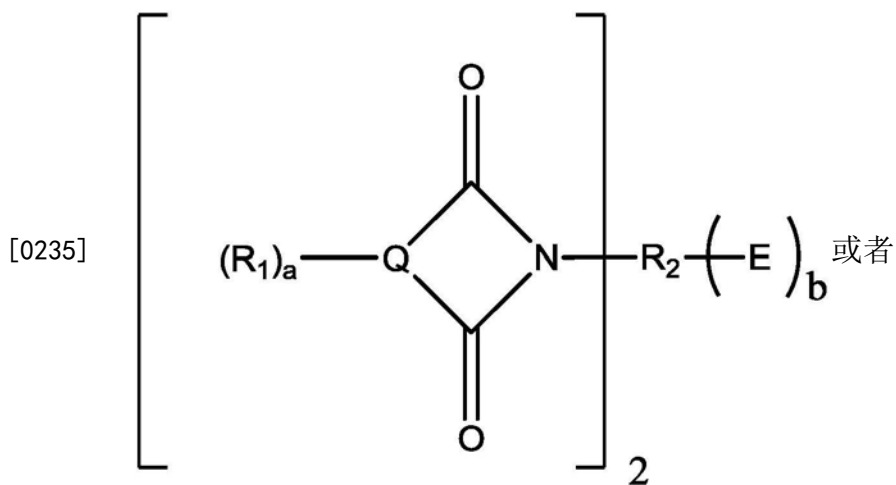
[0231] 另一实例是在酐与二胺反应,然后随后与丙烯酸羟基乙酯反应时,如式9所示。



式 9

[0233] 另一实例是在2摩尔当量酞与1摩尔当量三亚乙基四胺反应时,在这种情况下,两个E都是NH;

[0234] 式10



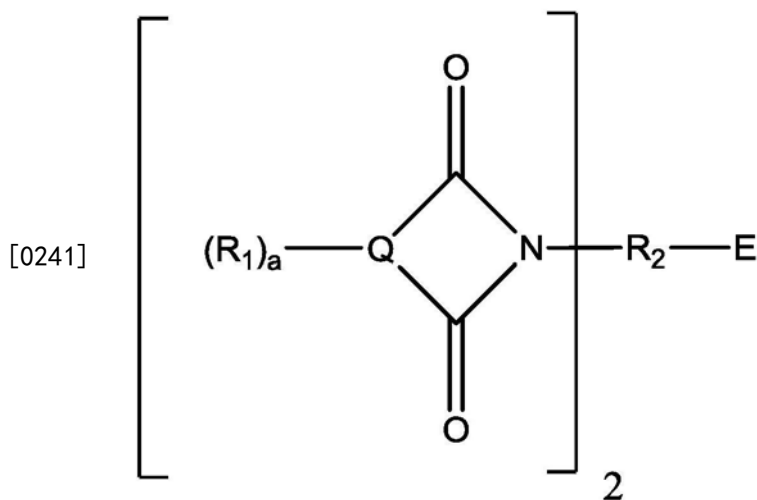
式 10

[0237]  $R_2$ 先前定义为亚烃基或亚烃羰基,

[0238] E定义为-OH、-NH<sub>2</sub>、-N(H)-或-CO<sub>2</sub>H,

[0239] 式10通过2摩尔当量酞与1摩尔当量1,3-二氨基-2-丙醇或1当量二亚乙基三胺反应而合成。

[0240] 式11



[0242] 当2摩尔当量酐与1摩尔当量二亚乙基三胺反应时,形成式11,其中E为NH。

[0243] 酐的实例为邻苯二甲酸酐,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。

[0244] 实施方案1、2和3的工业应用

[0245] 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。

[0246] 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 $\mu m$ ,或者10nm至1、2、3或5 $\mu m$ ,或者20nm至1、2、3或5 $\mu m$ 的平均粒度。

[0247] 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。

[0248] 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、葱素啉啉、葱醌、苯并咪唑酮、咪唑、二酮基吡咯并吡咯、黄烷酮、蒽醌类颜料、阴丹酮、异二苯并蒽酮、异阴丹酮、异吡啶啉酮、异吡啶啉、异宜和蓝酮、金属络合物颜料、**噁**嗪、花、芘酮(perinone)、皮葱酮、吡唑并喹唑酮、喹吖啶酮、喹啉并酞酮、硫蒽、三芳基碳**鎗**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、喹吖啶酮、二酮基吡咯并吡咯、茈和炭黑。

[0249] 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。

[0250] 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 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>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。

[0251] 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。

[0252] 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。

[0253] 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。

[0254] 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。

[0255] 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。

[0256] 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 $\alpha$ - $\omega$  二醇或 $\alpha$ - $\omega$  二醇乙氧基化物。

[0257] 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)。

[0258] 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。

[0259] 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。

[0260] 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。

[0261] 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。

[0262] 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,但熔体混合和酞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 PEEK<sup>TM</sup>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。

[0263] 如果需要的话,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。

[0264] 如果需要的话,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、防灰雾剂、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)、抗冲改进剂、滑爽剂、空气释放剂和粘度下降剂。

[0265] 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。

[0266] 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。

[0267] 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助捏合机或类似设备中混合。

[0268] 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:

[0269] (a) 0.5-80份颗粒固体;

[0270] (b) 0.1-79.6份式(1)聚合物;和

[0271] (c) 19.9-99.4份有机液体和/或水;

[0272] 其中所有相对份为重量计,且量(a)+(b)+(c)=100。

[0273] 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。

[0274] 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。

[0275] 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。

[0276] 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。

[0277] 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。

[0278] 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粘合剂。

[0279] 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。

[0280] 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。

[0281] 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%。

[0282] 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%。

[0283] 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 für 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。

[0284] 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。

## 实施例

### [0285] 中间体A

[0286] 将氨基聚醚(200重量份,**Surfonamine**<sup>®</sup> B200,来自Huntsman)、丙烯酸2-羟基乙酯(11.61份)和2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚(0.03份)在70℃下一起搅拌48小时。所得产物为黄色液体。

### [0287] 中间体B

[0288] 将1-十二醇(57.24份)、ε-己内酯(336.70份)和δ-戊内酯(104.57份)在100℃下一起搅拌。加入丁醇锆(1.68份)并将反应物在氮气下在175℃下搅拌18小时。在冷却至20℃以后,产物作为蜡质固体得到,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚己内酯标准)测定,其具有Mn=1600和Mw=2100。

### [0289] 中间体C

[0290] 将1-十二醇(119.58份)和ε-己内酯(842.39份)在氮气下一起搅拌。加入丁醇钛(2.57份)并将反应物加热至175℃8小时。在冷却至20℃以后,产物作为蜡质固体得到,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚己内酯标准)测定,其具有Mn=1600和Mw=2200。

### [0291] 中间体D

[0292] 将聚乙二醇单甲基醚胺(199.3份,来自Huntsman的**Surfonamine**<sup>®</sup> L100)在空气的存在下在70℃下搅拌。随着丁基化羟基甲苯(0.021份)加入丙烯酸2-羟基乙酯(20.7份)。将反应在空气中在70℃下继续搅拌6小时。产物作为蜡质固体得到。

### [0293] 中间体E

[0294] 将氨基聚醚(376.48份,**Surfonamine**<sup>®</sup> B60,来自Huntsman)、丙烯酸2-羟基乙酯(76.58份)和2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚(0.05份)在70℃下一起搅拌18小时。所得产物为

黄色液体。

[0295] 中间体F

[0296] 将1-十二醇(56.5份)、 $\epsilon$ -己内酯(242.12份)和 $\delta$ -戊内酯(212.38份)在氮气下在100℃下一起搅拌。加入丁醇锆(1.53份)并将反应物在氮气下在180℃下搅拌18小时。产物作为黄色液体得到,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚苯乙烯标准)测定,其具有 $M_n=2200$ 和 $M_w=4900$ 。

[0297] 中间体G

[0298] 将1-十二醇(13.2份)、 $\epsilon$ -己内酯(200份)和丁醇锆(1.1份)在氮气下在125℃下搅拌1小时。然后将反应加热至180℃18小时。在冷却至20℃以后,产物作为蜡质固体得到,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚苯乙烯标准)测定,其具有 $M_n=4500$ 和 $M_w=10600$ 。

[0299] 中间体H

[0300] 将甲苯-2,4-二异氰酸酯(8.73份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(133.45份)在氮气下加热至50℃。加入羟基聚酯(75份,中间体C),并将反应加热至90℃75分钟。将反应冷却至30℃并装入二乙醇胺(5.27份)。将反应在30℃下加热30分钟直至通过IR测定不存在异氰酸酯。产物作为琥珀色液体得到,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚己内酯标准)测定,其具有 $M_n=2300$ 和 $M_w=2700$ 。

[0301] 对比例1 (CE1)

[0302] 将丙二醇单甲基醚乙酸酯(152.84重量份)和甲苯-2,4-二异氰酸酯(20.52份)在氮气下在环境温度下搅拌。加入羟基氨基聚醚(73.74份,中间体A)和1,1'-{[3-(二甲基氨基)-丙基]亚氨基}双-2-丙醇(15.78份)并将反应加热至70℃。加入氨基聚醚(42.84份来自Huntsman的**Surfonamine**<sup>®</sup> B200)并将反应在70℃下搅拌2小时。将100份产物从反应容器中取出。对该材料的GPC分析得到 $M_n=4900$ 和 $M_w=14800$ (四氢呋喃洗脱液,聚苯乙烯标准)。将苄基氯(5.42份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(5.42份)装入其余混合物中。将反应在70℃下加热16小时。产物为琥珀色液体。

[0303] 对比例2 (CE2)

[0304] 将1,8-萘二甲酸酐(29.73份)和氨基聚醚(150份,来自Huntsman的**Surfonamine**<sup>®</sup> L100)加热至110℃6小时,然后至150℃15小时。在冷却时,产物为褐色蜡质固体。IR与酰亚胺形成一致,且最终产物具有 $0.96\text{mg KOH g}^{-1}$ 的酸值。

[0305] 实施例1

[0306] 将3-氨基-1,2-丙二醇(1.53重量份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(30.35份)在氮气下在120℃下搅拌。经10分钟加入1,8-萘二甲酸酐(3.23份)并将混合物在120℃下搅拌另外2小时。将反应冷却至70℃并加入羟基氨基聚醚(42.35份,中间体A)、1,4-环己烷二甲醇(0.55份)、氨基聚醚(16.04份来自Huntsman的**Surfonamine**<sup>®</sup> B200)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(40.69份)。经5分钟加入甲苯-2,4-二异氰酸酯(7.68份)并将反应混合物加热至120℃1小时。然后将反应冷却至90℃,加入二月桂酸二丁锡(0.05份)并将混合物在氮气下在90℃下搅拌1小时直至通过IR测定不存在异氰酸酯。所得产物为琥珀色液体,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚苯乙烯标准)测定,其具有 $M_n=5100$ 和 $M_w=19500$ 。

[0307] 实施例2

[0308] 将3-氨基-1,2-丙二醇(1.33重量份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(50份)在氮气下在120℃下搅拌。经10分钟加入1,8-萘二甲酸酐(2.80份),其后丙二醇单甲基醚乙酸酯(14.03份),并将反应混合物搅拌2小时。然后将反应冷却至70℃并加入羟基氨基聚醚(41.25份,中间体A)、1,4-环己烷二甲醇(1.66份)和氨基聚醚(9.03份来自Huntsman的**Surfonamine**<sup>®</sup>B200)。经5分钟加入甲苯-2,4-二异氰酸酯(8.25份)并将反应加热至90℃9小时。加入二月桂酸二丁锡(0.05份)并将反应在90℃下搅拌另外1小时直至通过IR测定不存在异氰酸酯。所得产物为琥珀色液体,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚苯乙烯标准)测定,其具有Mn=8400和Mw=31000。

#### [0309] 实施例3

[0310] 3-氨基-1,2-丙二醇(1.06重量份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(30份)在氮气下在120℃下搅拌。经10分钟加入1,8-萘二甲酸酐(2.3份),其后丙二醇单甲基醚乙酸酯(10份)。将反应混合物在120℃下搅拌1小时。然后将反应冷却至70℃并加入羟基氨基聚醚(50.78份,中间体A)、1,4-环己烷二甲醇(1.27份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(35.29份)。经5分钟加入甲苯-2,4-二异氰酸酯(8.24份)并将反应在70℃下搅拌6小时。加入氨基聚醚(11.58份,来自Huntsman的**Surfonamine**<sup>®</sup>B200)并将反应在70℃下搅拌3小时。加入二月桂酸二丁锡(0.06份)并将反应混合物在氮气下在70℃下搅拌1小时直至通过IR测定不存在异氰酸酯。所得产物为琥珀色液体,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚苯乙烯标准)测定,其具有Mn=11000和Mw=20000。

#### [0311] 实施例4

[0312] 将3-氨基-1,2-丙二醇(1.05重量份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(30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(2.80份),其后丙二醇单甲基醚乙酸酯(10份),并将反应混合物在120℃下搅拌85分钟。加入另外的3-氨基-1,2-丙二醇(0.1g)并将反应在120℃下搅拌20分钟。然后将反应冷却至70℃并加入羟基氨基聚醚(50.34份,中间体A)、1,4-环己烷二甲醇(1.27份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(35.2份)。经5分钟加入甲苯-2,4-二异氰酸酯(8.18份)并将反应在70℃下搅拌8小时。加入氨基聚醚(11.5份,来自Huntsman的**Surfonamine**<sup>®</sup>B200)并将反应在70℃下搅拌3小时。加入二月桂酸二丁锡(0.06份)并将反应在70℃下搅拌1小时直至通过IR测定不存在异氰酸酯。所得产物为深褐色液体,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚苯乙烯标准)测定,其具有Mn=13000和Mw=33000。

#### [0313] 实施例5

[0314] 将3-氨基-1,2-丙二醇(1.15重量份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(20份)在氮气下在120℃下搅拌。经10分钟加入1,8-萘二甲酸酐(2.52份),其后丙二醇单甲基醚乙酸酯(20份),并将反应混合物在120℃下搅拌1小时。然后将反应冷却至90℃并加入羟基氨基聚醚(44.45份,中间体A)、1,4-环己烷二甲醇(4.13份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(33.77份)。经5分钟加入甲苯-2,4-二异氰酸酯(11.4份)并将反应在90℃下搅拌6小时。加入羟基聚酯(10.11份,中间体B)并将反应在90℃下搅拌3小时。加入1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(0.12份)并将反应在90℃下搅拌1小时直至通过IR测定不存在异氰酸酯。然后将反应加热至120℃3小时。所得产物为浑浊琥珀色液体,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚苯乙烯标准)测定,其具有Mn=3800和Mw=7000。

**[0315] 实施例6**

[0316] 将3-氨基-1,2-丙二醇 (2.27重量份) 和丙二醇单甲基醚乙酸酯 (20份) 在氮气下在120℃下搅拌。经10分钟加入1,8-萘二甲酸酐 (4.95份), 其后丙二醇单甲基醚乙酸酯 (20份), 并将反应混合物在120℃下搅拌1小时。然后将反应冷却至90℃并加入羟基氨基聚醚 (44.45份, 中间体A)、1,4-环己烷二甲醇 (0.57份) 和丙二醇单甲基醚乙酸酯 (27份)。经5分钟加入异佛尔酮二异氰酸酯 (11.65份) 并将反应在90℃下搅拌6小时。加入氨基聚醚 (2.99份, 来自Huntsman的 **Surfonamine**<sup>®</sup> B60) 并将反应在90℃下搅拌3小时。加入1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯 (0.12份) 并将反应在90℃下搅拌1小时直至通过IR测定不存在异氰酸酯。然后将反应加热至120℃3小时。所得产物为褐色液体, 如通过GPC (四氢呋喃洗脱液, 聚苯乙烯标准) 测定, 其具有Mn=3100和Mw=9000。

**[0317] 实施例7**

[0318] 将3-氨基-1,2-丙二醇 (2.12重量份) 和丙二醇单甲基醚乙酸酯 (20份) 在氮气下在120℃下搅拌。经10分钟加入1,8-萘二甲酸酐 (4.62份), 其后丙二醇单甲基醚乙酸酯 (20份), 并将反应混合物在120℃下搅拌1小时。然后将反应冷却至90℃并加入羟基氨基聚醚 (44.45份, 中间体A)、1,6-己二醇 (1.63份) 和丙二醇单甲基醚乙酸酯 (41.3份)。经5分钟加入甲苯-2,4-二异氰酸酯 (11.07份) 并将反应在90℃下搅拌6小时。加入羟基聚醚 (17.33份, 中间体C) 并将反应在90℃下搅拌3小时。加入1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯 (0.12份) 并将反应在90℃下搅拌1小时直至通过IR测定不存在异氰酸酯。然后将反应加热至120℃3小时。所得产物为浑浊琥珀色液体, 如通过GPC (四氢呋喃洗脱液, 聚苯乙烯标准) 测定, 其具有Mn=2500和Mw=5400。

**[0319] 实施例8**

[0320] 将3-氨基-1,2-丙二醇 (2.61重量份) 和丙二醇单甲基醚乙酸酯 (20份) 在氮气下在120℃下搅拌。经10分钟加入1,8-萘二甲酸酐 (5.67份), 其后丙二醇单甲基醚乙酸酯 (20份), 并将反应混合物在120℃下搅拌1小时。然后将反应冷却至90℃并加入羟基氨基聚醚 (44.45份, 中间体A) 和丙二醇单甲基醚乙酸酯 (83.6份)。经5分钟加入甲苯-2,4-二异氰酸酯 (11.23份) 并将反应在90℃下搅拌6小时。加入氨基聚醚 (59.52份, 来自Huntsman的 **Surfonamine**<sup>®</sup> B200) 并将反应在90℃下搅拌3小时。加入1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯 (0.12份) 并将反应在90℃下搅拌1小时直至通过IR测定不存在异氰酸酯。然后将反应加热至120℃3小时。所得产物为浑浊琥珀色液体, 如通过GPC (四氢呋喃洗脱液, 聚苯乙烯标准) 测定, 其具有Mn=3100和Mw=6000。

**[0321] 实施例9**

[0322] 将3-氨基-1,2-丙二醇 (0.92重量份) 和丙二醇单甲基醚乙酸酯 (20.16份) 在氮气下在120℃下搅拌。经10分钟加入1,8-萘二甲酸酐 (2份), 其后丙二醇单甲基醚乙酸酯 (20份), 并将反应混合物在120℃下搅拌1小时。然后将反应冷却至90℃并加入羟基氨基聚醚 (44.45份, 中间体A)、1,4-环己烷二甲醇 (2.86份) 和丙二醇单甲基醚乙酸酯 (33.83份)。经5分钟加入亚甲基二苯基二异氰酸酯 (13.38份) 并将反应在90℃下搅拌6小时。加入氨基聚醚 (10.23份, 来自Huntsman的 **Surfonamine**<sup>®</sup> B200) 并将反应在90℃下搅拌3小时。加入1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯 (0.12份) 并将反应在90℃下搅拌1小时直至通过IR测定

不存在异氰酸酯。然后将反应加热至120℃3小时。所得产物为琥珀色液体,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚苯乙烯标准)测定,其具有 $M_n=14500$ 和 $M_w=36700$ 。

#### [0323] 实施例10

[0324] 将3-氨基-1,2-丙二醇(1.46重量份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(20份)在氮气下在120℃下搅拌。经10分钟加入1,8-萘二甲酸酐(3.17份),其后丙二醇单甲基醚乙酸酯(20份),并将反应混合物在120℃下搅拌1小时。然后将反应冷却至90℃并加入羟基氨基聚醚(44.45份,中间体E)、1,4-环己烷二甲醇(0.16份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(37.19份)。经5分钟加入甲苯-2,4-二异氰酸酯(14.48份)并将反应在90℃下搅拌6小时。加入羟基聚酯(13.35份,中间体F)并将反应在90℃下搅拌3小时。加入1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(0.12份)并将反应在90℃下搅拌1小时直至通过IR测定不存在异氰酸酯。然后将反应加热至120℃3小时。所得产物为琥珀色液体,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚苯乙烯标准)测定,其具有 $M_n=1300$ 和 $M_w=2000$ 。

#### [0325] 实施例11

[0326] 将3-氨基-1,2-丙二醇(0.6重量份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(20.2份)在氮气下在120℃下搅拌。经10分钟加入1,8-萘二甲酸酐(1.33份),其后丙二醇单甲基醚乙酸酯(20份),并将反应混合物在120℃下搅拌1小时。然后将反应冷却至90℃并加入羟基氨基聚醚(44.45份,中间体A)、1,4-苯二甲醇(5.21份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(43.09份)。经5分钟加入甲苯-2,4-二异氰酸酯(11.96份)并将反应在90℃下搅拌6小时。加入羟基聚酯(19.62份,中间体G)并将反应在90℃下搅拌3小时。加入1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(0.12份)并将反应在90℃下搅拌1小时直至通过IR测定不存在异氰酸酯。然后将反应加热至120℃3小时。所得产物为琥珀色液体,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚苯乙烯标准)测定,其具有 $M_n=3100$ 和 $M_w=7300$ 。

#### [0327] 实施例12

[0328] 将3-氨基-1,2-丙二醇(1.34重量份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(20份)在氮气下在120℃下搅拌。经10分钟加入1,8-萘二甲酸酐(2.91份),其后丙二醇单甲基醚乙酸酯(13.54份),并将反应混合物在120℃下搅拌1小时。然后将反应冷却至90℃并加入二羟基聚酯(97.5份,中间体H)。经5分钟加入甲苯-2,4-二异氰酸酯(7.01份)并将反应在90℃下搅拌6小时。加入羟基聚酯(10.98份,中间体C)并将反应在90℃下搅拌3小时。加入1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(0.12份)并将反应在90℃下搅拌1小时直至通过IR测定不存在异氰酸酯。然后将反应加热至120℃3小时。所得产物为琥珀色液体,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚苯乙烯标准)测定,其具有 $M_n=3000$ 和 $M_w=6500$ 。

#### [0329] 实施例13

[0330] 将3-氨基-1,2-丙二醇(1.34重量份)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(20份)在氮气下在120℃下搅拌。经10分钟加入1,8-萘二甲酸酐(2.91份),其后丙二醇单甲基醚乙酸酯(19.04份),并将反应混合物在120℃下搅拌1小时。然后将反应冷却至90℃并加入二羟基聚酯(97.5份,中间体H)。经5分钟加入甲苯-2,4-二异氰酸酯(7.01份)并将反应在90℃下搅拌6小时。加入氨基聚醚(14.65份,来自Huntsman的**Surfonamine**<sup>®</sup> B200)并将反应在90℃下搅拌3小时。加入1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(0.12份)并将反应在90℃下搅拌1小时直至通过IR测定不存在异氰酸酯。然后将反应加热至120℃3小时。所得产物为琥珀色液

体,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚苯乙烯标准)测定,其具有 $M_n=2800$ 和 $M_w=6500$ 。

[0331] 实施例14

[0332] 将3-氨基-1,2-丙二醇(4.86重量份)和聚乙二醇单甲基醚(24.36份,分子量750)在氮气下在120℃下搅拌。经15分钟加入1,8-萘二甲酸酐(10.28份)并将反应混合物在120℃下搅拌1小时。加入二羟基聚醚(62.50份,来自Perstorp的**Ymer**<sup>®</sup>N120)和1,4-环己烷二甲醇(7.78g)。经10分钟加入异佛尔酮二异氰酸酯(39.72g)并将反应在120℃下搅拌1小时。将反应冷却至90℃,并搅拌18小时。加入二月桂酸二丁锡(0.1份)并将反应在90℃下搅拌1小时直至通过IR测定不存在异氰酸酯。所得产物为深褐色非常粘的液体,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚苯乙烯标准)测定,其具有 $M_n=5800$ 和 $M_w=18400$ 。

[0333] 实施例15

[0334] 将3-氨基-1,2-丙二醇(3.78重量份)和聚乙二醇单甲基醚(21.31份,分子量750)在氮气下在130℃下搅拌。经10分钟加入1,8-萘二甲酸酐(7.98份),并将反应混合物在130℃下搅拌2小时。然后将反应冷却至50℃。加入羟基氨基聚醚(33.72份,中间体D)和1,4-环己烷二甲醇(4.08g)和1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(0.05份)。经5分钟加入异佛尔酮二异氰酸酯(5.86g)并将反应在50℃下搅拌30分钟。将反应加热至90℃并加入异佛尔酮二异氰酸酯(18.33份)。将反应搅拌6小时直至通过IR测定不存在异氰酸酯。将反应冷却至25℃,加入蒸馏水(95.1份)并将反应搅拌2小时。所得产物为琥珀色液体,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚苯乙烯标准)测定,其具有 $M_n=2100$ 和 $M_w=3900$ 。

[0335] 实施例16

[0336] 将3-氨基-1,2-丙二醇(1.87重量份)和聚乙二醇单甲基醚(21.31份,分子量750)在氮气下在130℃下搅拌。经10分钟加入1,8-萘二甲酸酐(3.94份)并将反应混合物在130℃下搅拌2小时。然后将反应冷却至50℃。加入羟基氨基聚醚(33.72份,中间体D)和1,4-环己烷二甲醇(4.08g)和1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(0.05份)。经5分钟加入异佛尔酮二异氰酸酯(5.86g),并将反应在50℃下搅拌30分钟。将反应加热至90℃,并加入异佛尔酮二异氰酸酯(18.33份)。将反应搅拌6小时直至通过IR测定不存在异氰酸酯。将反应冷却至25℃,加入蒸馏水(89.16份)并将反应搅拌2小时。所得产物为琥珀色液体,如通过GPC(四氢呋喃洗脱液,聚苯乙烯标准)测定,其具有 $M_n=2400$ 和 $M_w=5300$ 。

[0337] 分散体试验1

[0338] 分散体通过将实施例1、2或3(1.9份,基于100%活性物质)和丙烯酸树脂(1.05份,来自Cytec的**Macrynal**<sup>®</sup>SMC565)溶于丙二醇单甲基乙基乙酸酯(23.3份)中而制备。加入玻璃珠(3mm直径,125份)和蓝色颜料(8.75份,来自BASF的**Heliogen**<sup>®</sup>Blue L6700F)并将内容物在Skandex摇动器上研磨4小时。

[0339] 将所得流体研磨料(35份)置于丙烯酸树脂(36.45份,来自Cytec的Macrynal SMC565)、多异氰酸酯(3.24份,来自Bayer的Desmodur N3390)和丙二醇单甲基醚乙酸酯(41.98份)的溶液中,然后用3号K棒刮涂到黑白卡片上。

[0340] 如使用Byk-Gardner光泽度计测量,相对于CE1,在实施例1、2和3的存在下实现提高的光泽度和降低的浊度性能。

[0341] 表1

[0342]	分散剂	20°光泽度	60°光泽度	浊度
	CE1	64.9	84	132
	实施例1	74.3	83.9	19.4
	实施例2	76.4	85.8	26.2
	实施例3	70.4	81.9	23.4

## [0343] 分散体试验2

[0344] 分散体通过将实施例2 (1.79份, 基于100%活性物质) 和丙烯酸树脂 (1.05份, 来自Cytec的 **Macrynal**<sup>®</sup> SMC565) 溶于丙二醇单甲基乙基乙酸酯 (26.22份) 中而制备。加入玻璃珠 (3mm, 125份) 和红色颜料 (5.95份, 来自Ciba的 **Irgazin**<sup>®</sup> Red D3656) 并将内容物在Skandex摇动器上研磨4小时。

[0345] 将所得流体研磨料 (35份) 置于丙烯酸树脂 (24.45份, 来自Cytec的Macrynal SMC565)、多异氰酸酯 (2.20份, 来自Bayer的Desmodur N3390) 和丙二醇单甲基醚乙酸酯 (17.68份) 的溶液中, 然后用3号K棒刮涂到黑白色卡片上。

[0346] 如使用Byk-Gardner光泽度计测量, 相对于CE1, 在EX2的存在下实现提高的光泽度性能。

## [0347] 表2

[0348]	分散剂	20°光泽度	60°光泽度	浊度
	CE1	74.8	88.9	95.0
	实施例2	86.0	102.0	109

## [0349] 分散体试验3

[0350] 分散体通过将分散剂4-9各自 (1.0g分散剂, 基于50%活性溶液) 溶于乙酸丁酯中而制备。加入玻璃珠 (3mm直径, 17份) 和红色颜料 (来自BASF的 **Cromophthal**<sup>®</sup> Red A2B, 2.0份) 并将内容物在水平摇动器上研磨16小时。所得研磨料显示出优异的流动性。

## [0351] 表3

[0352]	实施例	流动性
	4	非常流动
	5	非常流动
	6	非常流动
	7	非常流动
	8	流动
	9	非常流动

## [0353] 分散体试验4

[0354] 分散体通过将分散剂10-13各自 (1.0g分散剂, 基于50%活性溶液) 溶于甲苯中而制备。加入玻璃珠 (3mm直径, 17份) 和红色颜料 (来自BASF的 **Cromophthal**<sup>®</sup> Red A2B, 2.0份) 并将内容物在水平摇动器上研磨16小时。所得研磨料显示出优异的流动性。

## [0355] 表4

[0356]

实施例	流动性
10	流动
11	非常流动
12	非常流动
13	非常流动

[0357] 分散体试验5

[0358] 分散体通过将实施例14、15或16 (0.9份,基于100%活性分散剂) 溶于蒸馏水 (7.6份) 中而制备。加入3mm玻璃珠 (17份) 和红色颜料 (1.5份,来自Clariant的Ink jet magenta E5B 02) 并将内容物在水平摇动器上研磨16小时。所得分散体为流体并将0.1份加入包含二甘醇二丁醚/蒸馏水混合物 (10份) 的玻璃瓶中。在1、2、24和72小时以后目测检测分散体以证明表示絮凝的沉降。

[0359] 溶液A为15份二甘醇二丁醚/85份水

[0360] 溶液B为20份二甘醇二丁醚/80份水

[0361] 溶液C为25份二甘醇二丁醚/75份水

[0362] 表5

[0363]

实施例	溶液 A 发生絮凝的时间/小时	溶液 B 发生絮凝的时间/小时	溶液 C 发生絮凝的时间/小时
CE2	72	1	1
EX14	不絮凝	不絮凝	不絮凝
EX15	不絮凝	72	2
EX16	不絮凝	72	72

[0364] 将以上提及的各文件通过引用并入本文中,包括要求优先权的任何先前申请,无论上文是否具体地列出。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与任何其它元素的范围或量一起使用。

[0365] 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”的各描述中,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”不包括没有描述的任何元素或步骤,“基本由…组成”容许包括不实质性影响所考虑的组合物或方法的基本和新特性的其它未描述元素或步骤。

[0366] 尽管显示了某些代表性实施方案和细节以阐述本发明,本领域技术人员获悉可不偏离本发明的范围而做出本文的各种改变和改进。就这点而言,本发明的范围仅受以下权利要求书限制。