



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112638872 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 26

(21) 申请号 201980056379.9

C·韦德 B·G·R·莫尔

(22) 申请日 2019.08.08

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理师 王丹丹 刘金辉

申请公布号 CN 112638872 A

(43) 申请公布日 2021.04.09

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

C07D 209/48 (2006.01)

18191460.7 2018.08.29 EP

C09B 67/46 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09K 23/52 (2022.01)

2021.02.26

C08F 8/30 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08F 293/00 (2006.01)

PCT/EP2019/071293 2019.08.08

C09D 7/65 (2018.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C09D 11/03 (2014.01)

W02020/043453 EN 2020.03.05

(56) 对比文件

CN 107674205 A, 2018.02.09

(73) 专利权人 巴斯夫涂料有限公司

ACS. RN:2231070-56-5 等.《STN

地址 德国明斯特

Registry》.2018,

(72) 发明人 S·R·萨曼塔 C·J·帕特尔

审查员 王博

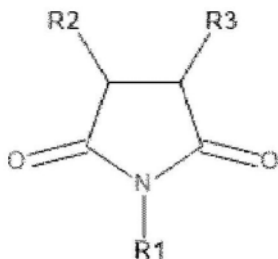
权利要求书3页 说明书41页

(54) 发明名称

颜料分散剂

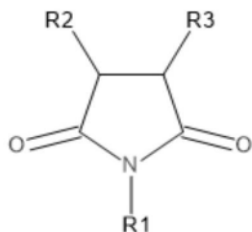
(57) 摘要

本申请涉及包含聚合物主链和至少一个式(I)的结构部分的聚合型颜料分散剂、制备所述聚合型颜料分散剂的方法和用于涂料和印刷油墨、汽车底色漆、汽车清漆、漆浆、家具涂料和木材涂料的包含所述颜料分散剂的颜料分散体。



(I)

1. 一种聚合型颜料分散剂,其包含聚合物主链P和至少一个式(I)的结构部分:



(I)

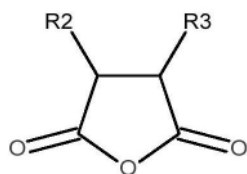
其中

R1选自萘基,其是未取代的或被1、2或3个-OH取代;

R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自被-C(=O)-OH基团取代的苯基的环;和由此所述至少一个式(I)的结构部分经由-C(=O)-O-基团键合至聚合物主链P,其中所述聚合物主链P是线型二嵌段聚合物。

2. 根据权利要求1的聚合型颜料分散剂,其中R1选自萘基,其是未取代的或被1个-OH取代。

3. 根据权利要求1的聚合型颜料分散剂,其中所述至少一个式(I)的结构部分通过使至少一种式(II)的化合物



(II)

其中

R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自被-C(=O)-OH基团取代的苯基的环;与至少一种式(III)的化合物

R1-NH₂(III)

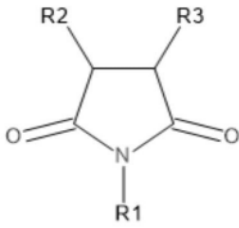
其中

R1选自萘基,其是未取代的或被1、2或3个-OH取代;

任选在至少一种溶剂存在下反应获得。

4. 一种制备至少一种聚合型颜料分散剂的方法,其至少包括如下步骤:

在 $\geq 80^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 150^{\circ}\text{C}$ 的温度下使线型二嵌段聚合物与式(IV)的化合物反应:



(IV)

其中

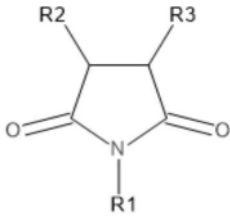
R1选自萘基,其是未取代的或被1、2或3个-OH取代;

R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自被-C(=O)-OH基团取代的苯基的环;和

其中所述线型二嵌段聚合物包含第一和第二嵌段并通过任选在溶剂存在下的活性自由基聚合获得。

5. 一种制备至少一种聚合型颜料分散剂的方法,其至少包括如下步骤:

(a) 使无规聚合物与式(IV)的化合物反应:



(IV)

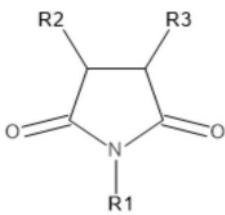
其中

R1选自萘基,其是未取代的或被1、2或3个-OH取代;

R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自被-C(=O)-O-H基团取代的苯基的环;和

(b) 在 $\geq 30^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 190^{\circ}\text{C}$ 的温度下使步骤(a)中获得的化合物与至少一种内酯单体反应。

6. 一种制备至少一种聚合型颜料分散剂的方法,其至少包括如下步骤:

(a) 在 $\geq 70^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 140^{\circ}\text{C}$ 的温度下使至少一种聚烷撑二醇单烷基醚和至少一种羧酸酐反应以获得混合物;和(b) 在 $\geq 70^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 140^{\circ}\text{C}$ 的温度下使步骤(a)中获得的混合物与无规聚合物和式(IV)的化合物反应:

(IV)

其中

R1选自萘基,其是未取代的或被1、2或3个-OH取代;

R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自被-C(=O)-O-H基团取代的苯基的环。

7.一种颜料分散体,其包含至少一种根据权利要求1-3中任一项的聚合型颜料分散剂、至少一种溶剂和至少一种颜料。

8.一种涂料组合物,其包含根据权利要求7的颜料分散体和至少一种基料。

9.权利要求7的颜料分散体在印刷油墨、汽车底色漆、汽车清漆、漆浆、家具涂料和木材涂料中的用途。

10.被至少一个由根据权利要求8的涂料组合物形成的层涂布的制品。

颜料分散剂

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合型颜料分散剂、制备所述聚合型颜料分散剂的方法和用于涂料和印刷油墨、汽车底色漆、汽车清漆、漆浆、家具涂料和木器涂料的包含所述颜料分散剂的颜料分散体。本发明进一步涉及包含所述颜料分散体的涂料组合物。

[0002] 背景

[0003] 含颜料的涂料组合物在汽车工业中广泛用作耐腐蚀底漆和装饰性面漆。汽车市场倾向于高透明颜色和浓郁色度,因为颜色是汽车工业的车辆商业化环节中的主要因素。在清漆中通常通过有机颜料非常稳定的精细分散到亚微米尺寸实现高透明度和浓郁色度。但小尺寸,即小于100nm的颜料颗粒在它们在涂料中施加的过程中和在涂料组合物的长期储存中的附聚是涂料工业中的重大挑战。希望颜料分散体保持基本稳定,具有极小的颜料滞塞和粘度变化。

[0004] 传统上,颜料分散体组合物中所用的无规共聚物含有多个锚固和稳定化链段并且它们作为分散剂的应用没有提供足够的稳定化,尤其是当粒度小时。此外,市场上可得的超分散剂具有受控构造,其具有一些局限性,如它们的合成需要专用的装置和条件。或者,使用胺作为商业分散剂中的锚固部分以通过酸-碱反应或氢键合稳定颜料颗粒。但胺与清漆组合物中存在的酸催化剂反应以致颜料沉淀。因此,需要继续发展颜料分散体以解决现有颜料分散体组合物的问题。

[0005] 在现有技术状况中,具有受控构造的超分散剂和包含酰亚胺锚固嵌段的颜料分散剂是已知的并描述在例如以下参考文献中。

[0006] U.S. 2016/257774 A1描述了一种聚合型分散剂组合物,其包含丙烯酸系主链及至少一个侧接酰亚胺基团,其中该酰亚胺的羰基化学键合到稠合芳环上。

[0007] U.S. 6,037,414 A描述了一种聚合型颜料分散剂,其包含具有丙烯酸系主链、聚酯侧链、环酰亚胺基团和季铵基团的接枝聚合物。

[0008] U.S. 8,129,466 B2描述了一种纳米颗粒分散体,其包含含有三嵌段聚合物的分散剂,所述三嵌段聚合物具有包含与萘甲酸反应的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的第一嵌段、包含(甲基)丙烯酸烷基酯的第二嵌段和包含(甲基)丙烯酸烷基酯的第三嵌段,其中所述第三嵌段不同于所述第二嵌段。

[0009] U.S. 7,723,425 B2描述了含有通过原子转移自由基聚合(ATRP)制备并用成盐基团改性的改性嵌段共聚物分散剂的组合物。所述成盐基团选自特定的单环磺酸或多环磺酸或单环或多环羧酸和膦酸、或含单环或多环基团的烷基卤化物或单环或多环磺酸的酯。

[0010] 现有技术中公开的方法和组合物具有局限性。上述现有技术中描述的组合物没有提供带来有效的解附聚和与颜料颗粒的强相互作用以使颜料颗粒精细分散到亚微米尺寸的高效颜料分散剂。与颜料颗粒的强相互作用的缺失影响市场上想要的透明度和颜色。因为在涂料和墨水市场中对具有高饱和度的利基颜色空间的需求日益增长,需要合成克服上述缺点并包括可通过 π - π 相互作用和氢键相互作用与芳族颜料分子相互作用的稳定锚固嵌段的新型颜料分散体。

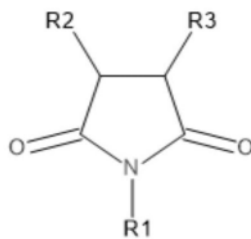
[0011] 因此,本发明的一个目的是提供可容易地在温和条件下合成的具有明确的聚合物链结构的颜料分散剂和包含该颜料分散剂的颜料分散体,其提供颜料颗粒的高效分散——如由含有该聚合型颜料分散剂的颜料分散体获得的涂层的较低明度(通过测量L*值测定)所证实。

[0012] 本发明的另一目的是提供制备所述聚合型颜料分散剂的高效方法。

[0013] 概述

[0014] 令人惊讶地发现,包含如下所述的新型聚合型颜料分散剂的涂料组合物为颜料颗粒提供优异的稳定化作用——如由包含该新型聚合型颜料分散剂的涂料组合物获得的涂层的较低明度(通过测量L*值测定)所证实。还出乎意料地发现,如下所述的聚合型颜料分散剂的制备方法比传统已知的合成聚合型颜料分散剂的方法更高效更便宜。

[0015] 相应地,在一个方面,本发明涉及一种聚合型颜料分散剂,其包含聚合物主链(P)和至少一个式(I)的结构部分(moiety):



[0016]

(I)

[0017] 其中

[0018] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基;

[0019] R2选自氢;直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基,各自被一个 $-C(=O)-O-$ 基团取代;

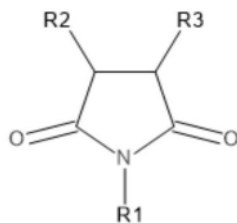
[0020] R3选自直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基,各自被一个 $-C(=O)-O-$ 基团取代;或

[0021] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代 C_3-C_{10} 环烷基或取代 C_4-C_{10} 环烯基,各自被一个 $-C(=O)-O-$ 基团取代;和

[0022] 由此式(I)的结构部分经由 $-C(=O)-O-$ 基团键合至聚合物主链(P)。

[0023] 在另一方面,本发明涉及一种制备至少一种聚合型颜料分散剂的方法,其至少包括如下步骤:

[0024] 在 $\geq 80^\circ\text{C}$ 至 $\leq 150^\circ\text{C}$ 的温度下使线型二嵌段聚合物与式(IV)的化合物反应:



[0025]

(IV)

[0026] 其中

[0027] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基；

[0028] R2选自氢；直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；

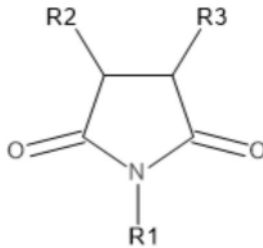
[0029] R3选自直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；或

[0030] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代 C_3-C_{10} 环烷基或取代 C_4-C_{10} 环烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；和

[0031] 其中所述线型二嵌段聚合物包含第一和第二嵌段并通过任选在溶剂存在下的活性自由基聚合获得。

[0032] 在再一方面，本发明涉及一种制备至少一种聚合型颜料分散剂的方法，其至少包括如下步骤：

[0033] (a) 使无规聚合物与式(IV)的化合物反应：



[0034]

(IV)

[0035] 其中

[0036] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基；

[0037] R2选自氢；直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；

[0038] R3选自直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；或

[0039] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代 C_3-C_{10} 环烷基或取代 C_4-C_{10} 环烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；

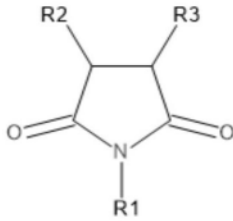
[0040] 和

[0041] (b) 在 $\geq 30^\circ\text{C}$ 至 $\leq 190^\circ\text{C}$ 的温度下使步骤(a)中获得的化合物与至少一种内酯单体反应。

[0042] 在另一方面，本发明涉及一种制备至少一种聚合型颜料分散剂的方法，其至少包括如下步骤：

[0043] (a) 在 $\geq 70^\circ\text{C}$ 至 $\leq 140^\circ\text{C}$ 的温度下使至少一种聚烷撑二醇单烷基醚和至少一种羧酸酐反应以获得混合物；和

[0044] (b) 在 $\geq 70^\circ\text{C}$ 至 $\leq 140^\circ\text{C}$ 的温度下使步骤(a)中获得的混合物与无规聚合物和式(IV)的化合物反应：



[0045]

(IV)

[0046] 其中

[0047] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基；

[0048] R2选自氢；直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；[0049] R3选自直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；或[0050] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代 C_3-C_{10} 环烷基或取代 C_4-C_{10} 环烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代。

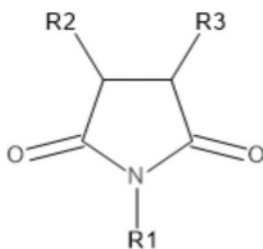
[0051] 在另一方面，本发明涉及一种颜料分散体，其包含至少一种根据本发明的聚合型颜料分散剂、至少一种溶剂和至少一种颜料。

[0052] 在另一方面，本发明涉及一种涂料组合物，其包含根据本发明的颜料分散体和至少一种基料。

[0053] 在另一方面，本发明涉及根据本发明的颜料分散体在印刷油墨、汽车底色漆、汽车清漆、漆浆、家具涂料和木材涂料中的用途。

[0054] 在再一方面，本发明涉及被至少一个由根据本发明的涂料组合物形成的层涂布的制品。

[0055] 在另一方面，本发明涉及式(IV)的化合物



[0056]

(IV)

[0057] 其中

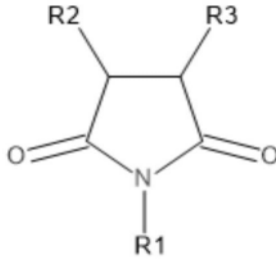
[0058] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基；

[0059] R2选自氢；直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；[0060] R3选自直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；或[0061] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代 C_3-C_{10} 环烷基或取代 C_4-C_{10} 环烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代。

C₁₀环烯基,各自被一个-C(=O)-OH基团取代;

[0062] 由此排除下列化合物N-萘基-4-羧基-1,2-邻苯二甲酰亚胺。

[0063] 在另一方面,本发明涉及式(IV)的化合物



[0064]

(IV)

[0065] 其中

[0066] R1选自未取代的萘基或被1,2或3个-OH取代的萘基;且

[0067] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自各自被一个-C(=O)-OH基团取代的苯基和环己基的环。

[0068] 本发明与至少一个下列优点相关:

[0069] (i) 使用常规聚合技术合成具有二嵌段和无规聚合物构造的聚合型颜料分散剂,

[0070] (ii) 提供具有小于100nm的亚微米粒度的颜料颗粒的颜料分散体,

[0071] (iii) 如下所述的式(IV)的化合物通过甚至弱相互作用,如 π - π 和氢键相互作用提供与颜料表面的良好相互作用和强吸附,

[0072] (iv) 如下所述的式(IV)的化合物具有提高的在低极性溶剂中的溶解度,

[0073] (v) 本发明的聚合物主链(P)提供空间稳定化,

[0074] (vi) 本发明的聚合型颜料分散剂与传统超分散剂相比提供高色度和透明颜色,和

[0075] (vii) 本发明的聚合型颜料分散剂不与强酸催化剂相互作用,因此与含有有机酸催化剂的清漆组合物相容。

[0076] 本领域技术人员从以下详述中显而易见本发明的其它目的、优点和应用。

[0077] 详述

[0078] 以下详述仅是示例性的并且无意限制本发明或本发明的应用和用途。此外,无意受到以上技术领域、背景、概述或以下详述中给出的任何理论的束缚。

[0079] 本文所用的术语“包含”与“包括”或“含有”同义,并且是包容性的或开放性的并且不排除另外的未列举的成员、要素或方法步骤。会认识到,本文所用的术语“包含”包括术语“由...组成”。

[0080] 此外,说明书和权利要求书中的术语“(a)”、“(b)”、“(c)”、“(d)”等和类似术语用于区分类似的要素,不一定用于描述先后或时间顺序。要理解的是,如此使用的术语在适当的情形下可互换,并且本文所述的主题的实施方案能够以不同于本文所描述或例示的其它顺序操作。在术语“(A)”、“(B)”和“(C)”或“(a)”、“(b)”、“(c)”、“(d)”、“(i)”、“(ii)”等涉及方法或使用或检测的步骤的情况下,在这些步骤之间没有时间或时间间隔相干性,也就是说,这些步骤可同时进行或在这些步骤之间可能有几秒、几分钟、几小时、几天、几周、几个月或甚至几年的时间间隔,除非在如上下文环境中阐述的申请中另行指出。

[0081] 在以下段落中,更详细定义该主题的不同方面。如此定义的所有方面可与任何其它方面组合,除非清楚地作出相反的指示。特别地,被指为优选或有利的任何特征可与被指为优选或有利的任何其它特征组合。

[0082] 本说明书通篇提到的“一个实施方案”或“一实施方案”是指联系该实施方案描述的特定要素、结构或特征包括在本发明的至少一个实施方案中。因此,短语“在一个实施方案中”或“在一实施方案中”在本说明书各处的出现不一定都是指同一实施方案,但可能指同一实施方案。此外,要素、结构或特征可以如本领域技术人员从本公开中显而易见的任何合适的方式组合在一个或多个实施方案中。此外,尽管本文中描述的一些实施方案包括另一些实施方案中所含的一些要素而不包括另一些要素,但如本领域技术人员所理解,不同实施方案的要素的组合意在该主题的范围内并构成不同实施方案。例如,在所附权利要求书中,任何要求保护的实施方案可以任何组合使用。

[0083] 此外,本说明书通篇规定的范围也包括端点值,即1至10的范围意味着1和10都包括在该范围内。为避免疑问,申请人有权根据适用的法律享有任何等同物。

[0084] 对本发明而言,嵌段聚合物或嵌段共聚物被定义为当两种或更多种单体聚集在一起并形成重复单元的“嵌段”时形成的聚合物或共聚物。

[0085] 对本发明而言,无规聚合物或无规共聚物被定义为当两种或更多种单体以完全随机的方式添加为重复单元时形成的聚合物或共聚物。

[0086] 对本发明而言,接枝聚合物是具有一种复合材料的线性主链和随机分布的另一复合材料的支链的多嵌段共聚物。

[0087] 在本说明书通篇提到的术语“共聚物”是指该共聚物包含可通过自由基聚合获得的嵌段或无规共聚物。

[0088] 对本发明而言,使用高效液相色谱泵和折射率检测器在40°C下借助凝胶渗透色谱法测定质均(M_w)和数均(M_n)分子量。所用洗脱剂是四氢呋喃,洗脱速率为1ml/min。借助聚苯乙烯标样进行校准。

[0089] 对本发明主题而言,极性溶剂被定义为是具有大偶极矩并在电负性相差很大的原子之间含有键的溶剂。

[0090] 对本发明而言,溶剂的介电常数值代表溶剂的极性的量度。溶剂的较高介电常数表明溶剂的较高极性。

[0091] 对本发明而言,单体或重复单元中的(甲基)的使用是指任选的甲基。

[0092] 对本发明而言,透明或透明性被定义为允许可见光完全或部分穿过该材料而不散射的材料性质。

[0093] 对本发明而言,颜料被定义为通过选择性吸收改变材料颜色的任何物质或散射或反射光的任何物质。

[0094] 对本发明而言,效果颜料被定义为赋予在其中或其上施加了效果颜料的基材定向光反射、散射、吸收或光学可变外观的薄片或板状结构。

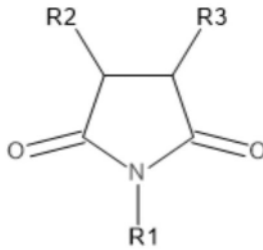
[0095] 对本发明而言,多分散性或多分散指数(PDI)被定义为给定聚合物中的分子质量分布的量度。

[0096] 对本发明而言,如本发明中所用的“重量%”或“wt.%”相对于涂料组合物的总重量计。此外,各个组分中的如下所述的所有化合物的重量%之和合计为100重量%。

[0097] 上文提到的测量技术是本领域技术人员众所周知的,因此不限制本发明。

[0098] 聚合型颜料分散剂

[0099] 本发明的一个方面描述了一种聚合型颜料分散剂,其包含聚合物主链(P)和至少一个式(I)的结构部分:



[0100]

(I)

[0101] 其中

[0102] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基;

[0103] R2选自氢;直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基,各自被一个 $-C(=O)-O-$ 基团取代;

[0104] R3选自直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基,各自被一个 $-C(=O)-O-$ 基团取代;或

[0105] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代 C_3-C_{10} 环烷基或取代 C_4-C_{10} 环烯基,各自被一个 $-C(=O)-O-$ 基团取代;和

[0106] 由此式(I)的结构部分经由 $-C(=O)-O-$ 基团键合至聚合物主链(P)。

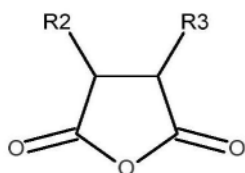
[0107] 在本发明的一个实施方案中,上述式(I)中的R1选自萘基、蒽基和菲基,它们是未取代的或被F、Cl、Br、I、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 $-O-C_1-C_6$ -烷基、 $-C(=O)-C_1-C_6$ -烷基、 $-C(=O)-O-C_1-C_6$ -烷基、 $-C(=O)-O-$ 苯基、 $-CH_2-C(=O)-C_1-C_6$ -烷基、 $-C(=O)-NH(C_1-C_6)$ 烷基、 $-C(=O)-NH-$ 苯基、 $-C_1-C_6$ -烷基取代;其中 $-C_1-C_6$ -烷基本身是未取代的或被1、2、3、4或5个互相独立地选自F、Cl、Br、I、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 $-O-CF_3$ 、 $-O-CH_3$ 和 $-O-C_2H_5$ 的取代基取代。

[0108] 在本发明的一个优选实施方案中,上述式(I)中的R1是萘基,其是未取代的或被1、2、3、4或5个互相独立地选自F、Cl、Br、I、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 $-O-C_1-C_6$ -烷基、 $-C(=O)-C_1-C_6$ -烷基、 $-C(=O)-O-C_1-C_6$ -烷基、 $-C(=O)-O-$ 苯基、 $-CH_2-C(=O)-C_1-C_6$ -烷基、 $-C(=O)-NH(C_1-C_6)$ 烷基、 $-C(=O)-NH-$ 苯基、 $-C_1-C_6$ -烷基的取代基取代;其中 $-C_1-C_6$ -烷基本身是未取代的或被1、2、3、4或5个互相独立地选自F、Cl、Br、I、 $-CN$ 、 $-OH$ 、 $-O-CF_3$ 、 $-O-CH_3$ 和 $-O-C_2H_5$ 的取代基取代。

[0109] 在本发明的一个优选实施方案中,上述式(I)中的R1选自萘基、蒽基和菲基,它们各自是未取代的或被1、2或3个 $-OH$ 取代。

[0110] 在本发明的一个优选实施方案中,上述式(I)中的R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自各自被一个 $-C(=O)-O-$ 基团取代的苯基和环己基的环。

[0111] 在本发明的另一实施方案中,所述至少一个式(I)的结构部分和通式(IV)的化合物分别通过使至少一种式(II)的化合物



[0112]

(II)

[0113] 其中

[0114] R2选自氢;直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基,各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代;

[0115] R3选自直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基,各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代;或

[0116] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代 C_3-C_{10} 环烷基或取代 C_4-C_{10} 环烯基,各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代;

[0117] 与至少一种式(III)的化合物

[0118] $R1-NH_2$ (III)

[0119] 其中

[0120] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基;

[0121] 任选在至少一种溶剂(S1)存在下反应获得。

[0122] 在本发明的一个优选实施方案中,上文描述的所述至少一种式(II)的化合物选自邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、十二烯基丁二酸酐、十八烯基琥珀酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐和桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐,各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代。在本发明的一个更优选的实施方案中,上文描述的所述至少一种式(II)的化合物选自1,2,4-苯三甲酸酐和1,2-环己烷甲酸酐。

[0123] 在本发明的一个优选实施方案中,上文描述的所述至少一种式(III)的化合物选自1-萘胺和7-羟基1-萘胺。

[0124] 在本发明的另一实施方案中,所述至少一种溶剂(S1)是具有 $\geq 80^\circ C$ 至 $\leq 160^\circ C$ 的沸点和 ≥ 11 至 ≤ 30 的介电常数的极性溶剂。

[0125] 在本发明的一个优选实施方案中,所述至少一种溶剂(S1)是具有 $\geq 80^\circ C$ 至 $\leq 130^\circ C$ 的沸点和 ≥ 11 至 ≤ 25 的介电常数的极性溶剂。

[0126] 在本发明的一个优选实施方案中,所述至少一种溶剂(S1)选自甲基N-戊基酮、甲乙酮、甲基异戊基酮和异丙醇。

[0127] 对本发明而言,通式(IV)的化合物更优选通过在极性较低和沸点较低的溶剂,如异丙醇、甲乙酮、甲基异戊基酮和甲基N-戊基酮存在下的上述反应合成。

[0128] 在本发明的一个实施方案中,聚合型颜料分散剂具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 $\geq 1000g/mol$ 至 $\leq 25000g/mol$ 的数均分子量(M_n)。在本发明的一个优选实施方案中,聚合型颜料分散剂具有 $\geq 1000g/mol$ 至 $\leq 15000g/mol$ 的数均分子量(M_n)。

[0129] 在本发明的一个实施方案中,聚合型颜料分散剂具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 ≥ 1.2 至 ≤ 20 的多分散性。在本发明的另一实施方案中,聚合型颜料分

散剂具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 ≥ 1.2 至 ≤ 10 的多分散性。在本发明的一个优选实施方案中,聚合型颜料分散剂具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 ≥ 1.2 至 ≤ 3.5 的多分散性。在本发明的最优选的实施方案中,聚合型颜料分散剂具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 ≥ 1.2 至 ≤ 2.2 的多分散性。

[0130] 在本发明的一个实施方案中,所述至少一个式(I)的结构部分的总重量在基于聚合型颜料分散剂的总重量计 ≥ 5 重量%至 ≤ 50 重量%的范围内。在本发明的一个优选实施方案中,所述至少一个式(I)的结构部分的总重量的在基于聚合型颜料分散剂的总重量计 ≥ 5 重量%至 ≤ 30 重量%的范围内。

[0131] 线型二嵌段聚合物

[0132] 在本发明的一个实施方案中,上述聚合物主链(P)是线型二嵌段聚合物。

[0133] 在本发明的另一实施方案中,该线型二嵌段聚合物通过活性自由基聚合获得。

[0134] 在本发明的一个实施方案中,该线型二嵌段聚合物通过被称为原子转移自由基聚合(ATRP)的活性自由基聚合获得。

[0135] ATRP法被描述为提供具有受控结构的高度均匀的产物并且也被称为可控自由基聚合(CRP)。ATRP法被描述用于制备可用于各种应用的共聚物,包括在U.S.6,365,666 B1和U.S.6,642,301 B2中的颜料分散剂。ATRP法的描述详细可见于U.S.5,807,937 A、U.S.5,763,548 A、U.S.5,789,487 A和WO 1998/40415 A1。

[0136] 对本发明而言,该线型二嵌段聚合物可通过其它聚合技术获得,如可逆加成-断裂链转移(RAFT)聚合、单电子转移活性自由基聚合(SEL-LRP)、氮氧稳定自由基聚合(NMRP)、活性开环易位聚合(ROMP)、活性阴离子和活性阳离子聚合。

[0137] 在本发明的再一实施方案中,该线型二嵌段聚合物具有式A-B,其中

[0138] A是通过使包含至少一种(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的第一混合物反应获得的第一聚合物嵌段;和

[0139] B是通过使包含选自(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯和聚乙二醇烷基醚(甲基)丙烯酸酯的至少一种单体的第二混合物反应获得的第二聚合物嵌段。

[0140] 在本发明的一个实施方案中,该线型二嵌段聚合物A-B通过使第一聚合物嵌段A和第二聚合物嵌段B任选在至少一种溶剂存在下和任选在至少一种催化剂存在下反应获得。

[0141] 在本发明的另一实施方案中,该线型二嵌段聚合物具有式A-B,其中

[0142] A是通过使包含至少一种(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的第一混合物反应获得的第一聚合物嵌段;和

[0143] B是通过使包含选自(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯和聚乙二醇烷基醚(甲基)丙烯酸酯的至少一种单体的第二混合物反应获得的第二聚合物嵌段;

[0144] 任选在至少一种溶剂存在下。

[0145] 在本发明的一个优选实施方案中,上述第一聚合物嵌段A通过使包含至少一种(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的第一混合物反应获得。

[0146] 在本发明的一个优选实施方案中,上述第二聚合物嵌段B通过使包含至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体、至少一种(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体、至少一种聚乙二醇(甲基)丙

烯酸酯单体和至少一种聚乙二醇烷基醚(甲基)丙烯酸酯单体的第二混合物反应获得。

[0147] 在本发明的一个优选实施方案中,上述第二聚合物嵌段B通过使包含至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体和至少一种(甲基)丙烯酸羟烷基酯单体的第二混合物反应获得。

[0148] 在本发明的一个实施方案中,上述(甲基)丙烯酸烷基酯选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯和(甲基)丙烯酸异癸酯。在本发明的一个优选实施方案中,上述(甲基)丙烯酸烷基酯选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯和(甲基)丙烯酸异丁酯。

[0149] 在本发明的一个实施方案中,上述(甲基)丙烯酸羟烷基酯选自(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯和(甲基)丙烯酸2-羟丁酯。

[0150] 在本发明的一个实施方案中,聚乙二醇烷基醚(甲基)丙烯酸酯选自聚乙二醇甲基醚丙烯酸酯、聚乙二醇乙基醚丙烯酸酯、聚乙二醇丙基醚丙烯酸酯和聚乙二醇丁基醚丙烯酸酯。

[0151] 在本发明的一个实施方案中,该线型二嵌段聚合物具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 $\geq 1000\text{g/mol}$ 至 $\leq 25000\text{g/mol}$ 的数均分子量(M_n)。在本发明的一个优选实施方案中,聚合型颜料分散剂具有 $\geq 1000\text{g/mol}$ 至 $\leq 15000\text{g/mol}$ 的数均分子量(M_n)。

[0152] 在本发明的一个实施方案中,该线型二嵌段聚合物具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 ≥ 1.2 至 ≤ 20 的多分散性。在本发明的另一实施方案中,该线型二嵌段聚合物具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 ≥ 1.2 至 ≤ 10 的多分散性。在本发明的一个优选实施方案中,聚合型颜料分散剂具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 ≥ 1.2 至 ≤ 3.5 的多分散性。在本发明的最优选的实施方案中,聚合型颜料分散剂具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 ≥ 1.2 至 ≤ 2.2 的多分散性。

[0153] 在本发明的一个实施方案中,上述聚合物主链(P)是具有至少两个嵌段的嵌段聚合物。

[0154] 无规聚合物

[0155] 在本发明的一个实施方案中,上述聚合物主链(P)是无规聚合物。

[0156] 在本发明的再一实施方案中,该无规聚合物通过自由基聚合获得。

[0157] 在本发明的一个实施方案中,该无规聚合物通过被称为原子转移自由基聚合(ATRP)的自由基聚合获得。

[0158] ATRP法被描述为提供具有受控结构的高度均匀的产物并且也被称为可控自由基聚合(CRP)。ATRP法被描述用于制备可用于各种应用的共聚物,包括在U.S.6,365,666 B1和U.S.6,642,301 B2中的颜料分散剂。ATRP法的描述详细可见于U.S.5,807,937 A、U.S.5,763,548 A、U.S.5,789,487 A和WO 1998/40415 A1。

[0159] 对本发明而言,该无规聚合物可通过其它聚合技术获得,如可逆加成-断裂链转移(RAFT)、开环易位聚合(ROMP)和阴离子和阳离子聚合。

[0160] 在本发明的一个实施方案中,该无规聚合物通过使混合物(M)反应获得,混合物(M)包含:

[0161] (a) 甲基丙烯酸缩水甘油酯和/或丙烯酸缩水甘油酯;

[0162] (b)选自(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯和(甲基)丙烯酸环烷基酯的至少一种单体;

[0163] (c)任选至少一种苯乙烯单体;和

[0164] (d)任选至少一种选自乙烯基单体、带有脲或酮基的单烯属不饱和单体和(甲基)丙烯酸苄酯的单体,

[0165] 任选在至少一种溶剂(S2)存在下。

[0166] 在本发明的一个优选实施方案中,该无规聚合物通过使混合物(M)反应获得,混合物(M)包含:

[0167] (a)甲基丙烯酸缩水甘油酯和/或丙烯酸缩水甘油酯;和

[0168] (b)选自(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯和(甲基)丙烯酸环烷基酯的至少一种单体。

[0169] 在本发明的一个优选实施方案中,该无规聚合物通过使混合物(M)反应获得,混合物(M)包含:

[0170] (a)甲基丙烯酸缩水甘油酯和/或丙烯酸缩水甘油酯;

[0171] (b)选自(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯和(甲基)丙烯酸环烷基酯的至少一种单体;和

[0172] (c)至少一种苯乙烯单体。

[0173] 在本发明的一个实施方案中,该无规聚合物通过使混合物(M)反应获得,混合物(M)包含:

[0174] (a)甲基丙烯酸缩水甘油酯和/或丙烯酸缩水甘油酯;

[0175] (b)选自(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯和(甲基)丙烯酸环烷基酯的至少一种单体;

[0176] (c)至少一种苯乙烯单体;和

[0177] (d)选自乙烯基单体、带有脲或酮基的单烯属不饱和单体和(甲基)丙烯酸苄酯的至少一种单体。

[0178] 在本发明的一个优选实施方案中,该无规聚合物通过使混合物(M)反应获得,混合物(M)包含:

[0179] (a)甲基丙烯酸缩水甘油酯和/或丙烯酸缩水甘油酯;

[0180] (b)选自(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯和(甲基)丙烯酸环烷基酯的至少一种单体;和

[0181] (c)至少一种苯乙烯单体,

[0182] 在至少一种溶剂(S2)存在下。

[0183] 在本发明的一个优选实施方案中,该无规聚合物通过使混合物(M)反应获得,混合物(M)包含:

[0184] (a)甲基丙烯酸缩水甘油酯和/或丙烯酸缩水甘油酯;和

[0185] (b)选自(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯和(甲基)丙烯酸环烷基酯的至少一种单体;

[0186] 在至少一种溶剂(S2)存在下。

[0187] 在本发明的一个实施方案中,上述(甲基)丙烯酸烷基酯选自(甲基)丙烯酸甲酯、

(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯和(甲基)丙烯酸异癸酯。在本发明的一个优选实施方案中,上述(甲基)丙烯酸烷基酯选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯和(甲基)丙烯酸异丁酯。

[0188] 在本发明的一个实施方案中,上述(甲基)丙烯酸羟烷基酯选自(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯和(甲基)丙烯酸2-羟丁酯。

[0189] 在本发明的一个实施方案中,上述(甲基)丙烯酸环烷基酯选自(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、二环戊二烯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸三环癸基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸4-叔丁基环己基酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯和(甲基)丙烯酸冰片酯。

[0190] 在本发明的一个实施方案中,上文描述的所述至少一种苯乙烯单体选自4-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-叔丁氧基苯乙烯、2-溴苯乙烯、3-溴苯乙烯、4-溴苯乙烯、2-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-氯苯乙烯、4-氯- α -甲基苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯、2-氟苯乙烯、3-氟苯乙烯、4-氟苯乙烯、2,6-二氟苯乙烯、3-硝基苯乙烯和4-乙酰氧基苯乙烯。

[0191] 在本发明的一个实施方案中,上文描述的所述至少一种乙烯基单体选自3-乙烯基苯甲酸、4-乙烯基苯甲酸和4-乙烯基苄基氯。

[0192] 在本发明的一个实施方案中,上述带有脲或酮基的单烯属不饱和单体选自(甲基)丙烯酸2-(2-氧代-咪唑烷-1-基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-脲基酯、甲基丙烯酸N-[2-(2-氧代咪唑烷-3-基)乙基]酯、丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯、甲基丙烯酸2-(乙酰乙酰氧基)乙酯、双丙酮丙烯酰胺(DAAM)、双丙酮甲基丙烯酰胺、N-(β -脲基乙基)丙烯酰胺和N-(β -脲基乙基)甲基丙烯酰胺。

[0193] 在本发明的一个实施方案中,溶剂(S2)选自二甲苯、甲苯、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、丁氧基乙醇、丙酮、丁酮、戊酮、己酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸甲氧基丙酯、四氢呋喃、二乙醚、乙二醇、聚乙二醇及其混合物。在本发明的一个优选实施方案中,溶剂(S2)选自甲苯、正丙醇、异丙醇、甲基异丁基酮及其混合物。

[0194] 在本发明的一个实施方案中,该无规聚合物具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 $\geq 1000\text{g/mol}$ 至 $\leq 25000\text{g/mol}$ 的数均分子量(M_n)。在本发明的一个优选实施方案中,聚合型颜料分散剂具有 $\geq 1000\text{g/mol}$ 至 $\leq 15000\text{g/mol}$ 的数均分子量(M_n)。

[0195] 在本发明的一个实施方案中,该无规聚合物具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 ≥ 1.5 至 ≤ 20 的多分散性。在本发明的另一实施方案中,该无规聚合物具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 ≥ 1.5 至 ≤ 10 的多分散性。在本发明的一个优选实施方案中,聚合型颜料分散剂具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 ≥ 1.5 至 ≤ 5 的多分散性。在本发明的最优选的实施方案中,聚合型颜料分散剂具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 ≥ 1.5 至 ≤ 3 的多分散性。

[0196] 接枝聚合物

[0197] 在本发明的一个实施方案中,上述聚合型颜料分散剂是接枝聚合物。

[0198] 在本发明的一个实施方案中,上文和下文所述的接枝聚合物包含至少一种聚酯嵌段。

[0199] 在本发明的再一实施方案中,上述聚酯嵌段获自羟基官能脂族酸或羟基官能芳族酸或羟基官能芳脂族酸的单体单元。在本发明的一个优选实施方案中,上述聚酯嵌段获自羟基官能脂族酸的单体单元。在本发明的一个实施方案中,上述羟基官能脂族酸选自乙醇酸、乳酸、5-羟基戊酸、3-羟基-丁酸、4-羟基-戊酸、12-羟基硬脂酸和6-羟基己酸。

[0200] 在本发明的一个优选实施方案中,上述聚酯嵌段在饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸存在下获得。饱和或不饱和脂肪酸的代表性实例优选选自油酸、亚麻酸、棕榈油酸和妥尔油脂肪酸。

[0201] 在本发明的另一实施方案中,上述聚酯嵌段获自内酯单体单元。在本发明的再一实施方案中,上述内酯选自 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯、 β -甲基- δ -戊内酯、2-甲基- ϵ -己内酯、3-甲基- ϵ -己内酯、4-甲基- ϵ -己内酯、5-叔丁基- ϵ -己内酯、7-甲基- ϵ -己内酯、4,4,6-三甲基- ϵ -己内酯和 β -丙内酯。

[0202] 在本发明的一个实施方案中,上文描述的所述至少一种聚酯嵌段的总重量在基于聚合型颜料分散剂的总重量计 ≥ 5 重量%至 ≤ 95 重量%的范围内。在本发明的一个优选实施方案中,上文描述的所述至少一种聚酯嵌段的总重量在基于聚合型颜料分散剂的总重量计 ≥ 45 重量%至 ≤ 95 重量%的范围内。在本发明的最优选的实施方案中,上文描述的所述至少一种聚酯嵌段的总重量在基于聚合型颜料分散剂的总重量计 ≥ 45 重量%至 ≤ 80 重量%的范围内。

[0203] 在本发明的一个实施方案中,上述聚酯嵌段经由-C(=O)-O-基团键合至式(I)的结构部分和/或聚合物主链(P)。

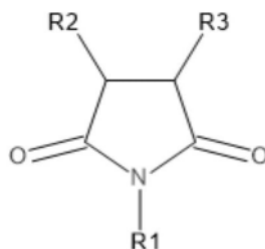
[0204] 在本发明的另一实施方案中,上文和下文所述的接枝聚合物包含至少一种聚醚嵌段。

[0205] 在本发明的另一实施方案中,上文描述的所述至少一种聚醚嵌段包含含有10至120个环氧乙烷单元的聚氧乙烯基团。在本发明的一个优选实施方案中,上文描述的所述至少一种聚醚嵌段包含含有20至60个环氧乙烷单元的聚氧乙烯基团。

[0206] 在本发明的一个实施方案中,上述聚醚嵌段经由-C(=O)-O-基团键合至式(I)的结构部分和/或聚合物主链(P)。

[0207] 本发明的一个方面涉及一种制备至少一种包含线型二嵌段聚合物主链的聚合型颜料分散剂的方法,其至少包括如下步骤:

[0208] 在 $\geq 80^\circ\text{C}$ 至 $\leq 150^\circ\text{C}$ 的温度下使如上所述的二嵌段聚合物与式(IV)的化合物反应:



[0209]

(IV)

[0210] 其中

[0211] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基；

[0212] R2选自氢；直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；

[0213] R3选自直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；或

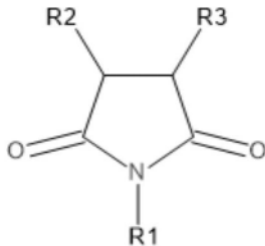
[0214] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代 C_3-C_{10} 环烷基或取代 C_4-C_{10} 环烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；和

[0215] 其中所述线型二嵌段聚合物包含第一和第二嵌段并通过任选在溶剂(S3)存在下的上述活性自由基聚合获得。

[0216] 在本发明的一个实施方案中，溶剂(S3)选自乙酸丁酯、甲基N-戊基酮、甲基异戊基酮和异丙醇。

[0217] 在一个实施方案中，本发明涉及一种制备至少一种包含线型二嵌段聚合物主链的聚合型颜料分散剂的方法，其至少包括如下步骤：

[0218] 在 $\geq 100^\circ\text{C}$ 至 $\leq 130^\circ\text{C}$ 的温度下使如上所述的二嵌段聚合物与式(IV)的化合物反应：



[0219]

(IV)

[0220] 其中

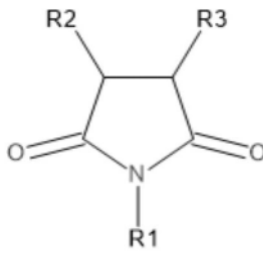
[0221] R1选自萘基、蒽基和菲基，它们各自是未取代的或被1、2或3个 $-OH$ 取代；和

[0222] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代的苯基和环己基的环；和

[0223] 其中所述线型二嵌段聚合物包含第一和第二嵌段并通过任选在溶剂(S3)存在下的上述活性自由基聚合获得。

[0224] 在一个优选实施方案中、本发明涉及一种制备至少一种包含线型二嵌段聚合物主链的聚合型颜料分散剂的方法，其至少包括如下步骤：

[0225] 在 $\geq 100^\circ\text{C}$ 至 $\leq 130^\circ\text{C}$ 的温度下使如上所述的二嵌段聚合物与式(IV)的化合物反应：



[0226]

(IV)

[0227] 其中

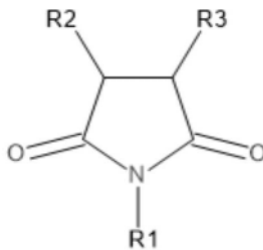
[0228] R1是萘基,其是未取代的或被1、2或3个-OH取代;和

[0229] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自各自被一个-C(=O)-OH基团取代的苯基和环己基的环;和

[0230] 其中所述线型二嵌段聚合物包含第一和第二嵌段并通过任选在溶剂(S3)存在下的上述活性自由基聚合获得。

[0231] 本发明的一个方面涉及一种制备至少一种包含无规聚合物的聚合型颜料分散剂的方法,其至少包括如下步骤:

[0232] (a) 使如上所述的无规聚合物与式(IV)的化合物反应:



[0233]

(IV)

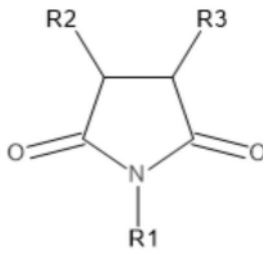
[0234] 其中

[0235] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基;

[0236] R2选自氢;直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基,各自被一个-C(=O)-OH基团取代;[0237] R3选自直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基,各自被一个-C(=O)-OH基团取代;或[0238] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代 C_3-C_{10} 环烷基或取代 C_4-C_{10} 环烯基,各自被一个-C(=O)-OH基团取代;和[0239] (b) 在 $\geq 30^\circ\text{C}$ 至 $\leq 190^\circ\text{C}$ 的温度下使步骤(a)中获得的化合物与至少一种内酯单体反应。

[0240] 在一个实施方案中,本发明涉及一种制备至少一种包含无规聚合物的聚合型颜料分散剂的方法,其至少包括如下步骤:

[0241] (a) 使如上所述的无规聚合物与式(IV)的化合物反应:



[0242]

(IV)

[0243] 其中

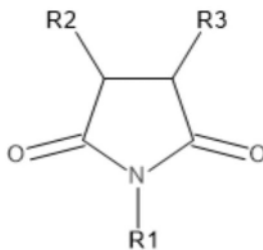
[0244] R1选自萘基、蒽基和菲基,它们各自是未取代的或被1、2或3个-OH取代;和

[0245] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自各自被一个-C(=O)-OH基团取代的苯基和环己基的环;和

[0246] (b) 在 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 140^{\circ}\text{C}$ 的温度下使步骤(a)中获得的化合物与至少一种内酯单体反应。

[0247] 在一个优选实施方案中、本发明涉及一种制备至少一种包含无规聚合物的聚合型颜料分散剂的方法,其至少包括如下步骤:

[0248] (a) 使如上所述的无规聚合物与式(IV)的化合物反应:



[0249]

(IV)

[0250] 其中

[0251] R1是萘基,其是未取代的或被1、2或3个-OH取代;和

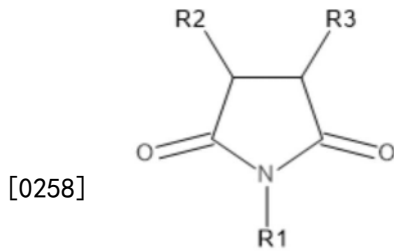
[0252] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自各自被一个-C(=O)-OH基团取代的苯基和环己基的环;和

[0253] (b) 在 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 140^{\circ}\text{C}$ 的温度下使步骤(a)中获得的化合物与至少一种内酯单体反应。[0254] 在本发明的一个实施方案中,上文描述的所述至少一种内酯单体选自 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯、 β -甲基- δ -戊内酯、2-甲基- ϵ -己内酯、3-甲基- ϵ -己内酯、4-甲基- ϵ -己内酯、5-叔丁基- ϵ -己内酯、7-甲基- ϵ -己内酯、4,4,6-三甲基- ϵ -己内酯和 β -丙内酯。

[0255] 本发明的一个方面涉及一种制备至少一种包含无规聚合物的聚合型颜料分散剂的方法,其至少包括如下步骤:

[0256] (a) 在 $\geq 70^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 140^{\circ}\text{C}$ 的温度下使至少一种聚烷撑二醇单烷基醚和至少一种羧酸酐反应以获得混合物;和[0257] (b) 在 $\geq 70^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 140^{\circ}\text{C}$ 的温度下使步骤(a)中获得的混合物与上述无规聚合物和

式 (IV) 的化合物反应:



(IV)

[0259] 其中

[0260] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基;

[0261] R2选自氢;直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基,各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代;

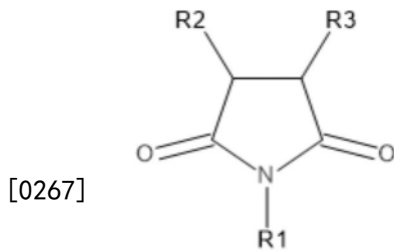
[0262] R3选自直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基,各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代;或

[0263] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代 C_3-C_{10} 环烷基或取代 C_4-C_{10} 环烯基,各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代。

[0264] 在一个实施方案中,本发明涉及一种制备至少一种包含无规聚合物的聚合型颜料分散剂的方法,其至少包括如下步骤:

[0265] (a) 在 $\geq 100^\circ\text{C}$ 至 $\leq 140^\circ\text{C}$ 的温度下使至少一种聚烷撑二醇单烷基醚和至少一种羧酸酐反应以获得混合物;和

[0266] (b) 在 $\geq 100^\circ\text{C}$ 至 $\leq 140^\circ\text{C}$ 的温度下使步骤(a)中获得的混合物与上述无规聚合物和式(IV)的化合物反应:



(IV)

[0268] 其中

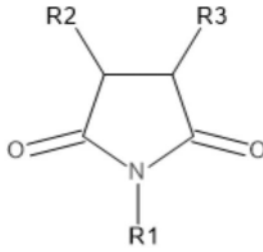
[0269] R1选自萘基、蒽基和菲基,它们各自是未取代的或被1、2或3个 $-OH$ 取代;和

[0270] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代的苯基和环己基的环。

[0271] 在一个优选实施方案中,本发明涉及一种制备至少一种包含无规聚合物的聚合型颜料分散剂的方法,其至少包括如下步骤:

[0272] (a) 在 $\geq 100^\circ\text{C}$ 至 $\leq 140^\circ\text{C}$ 的温度下使至少一种聚烷撑二醇单烷基醚和至少一种羧酸酐反应以获得混合物;和

[0273] (b) 在 $\geq 100^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 140^{\circ}\text{C}$ 的温度下使步骤(a)中获得的混合物与上述无规聚合物和式(IV)的化合物反应:



[0274]

(IV)

[0275] 其中

[0276] R1是萘基,其是未取代的或被1、2或3个-OH取代;和

[0277] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自各自被一个-C(=O)-OH基团取代的苯基和环己基的环。

[0278] 本发明的另一个方面涉及一种颜料分散体,其包含至少一种根据本发明的聚合型颜料分散剂、至少一种溶剂(S5)和至少一种颜料。

[0279] 对本发明而言,所述至少一种溶剂(S5)选自有机溶剂。有机溶剂类别的代表性实例包括,但不限于,醇、酮或酮醇、醚、酯和多元醇。有机溶剂的代表性实例包括,但不限于,二甲苯、甲苯、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丙酮、甲乙酮、二甲醚、甲基乙基醚、乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙二醇、二甘醇和丁基-2-羟乙基醚。

[0280] 对本发明而言,所述至少一种颜料是根据德国标准规范DIN 55944中的定义的几乎不溶、精细分散的有机或无机着色剂。

[0281] 有机颜料的代表性实例包括但不限于单偶氮颜料,如C.I. 颜料棕25;C.I. 颜料橙5、13、36和67;C.I. 颜料红1、2、3、5、8、9、12、17、22、23、31、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、52:1、52:2、53、53:1、53:3、57:1、63、112、146、170、184、210、245和251;C.I. 颜料黄1、3、73、74、65、97、151和183;

[0282] 双偶氮颜料,如C.I. 颜料橙16、34和44;C.I. 颜料红144、166、214和242;C.I. 颜料黄12、13、14、16、17、81、83、106、113、126、127、155、174、176和188;蒽嵌蒽醌(anthanthrone)颜料,如C.I. 颜料红168(C.I. 还原橙3);蒽醌颜料,如C.I. 颜料黄147和177;C.I. 颜料紫31;蒽醌颜料,如C.I. 颜料黄147和177;C.I. 颜料紫31;蒽素嘧啶(anthrapyrimidine)颜料:C.I. 颜料黄108(C.I. 还原黄20);喹吡啶酮颜料,如C.I. 颜料红122、202和206;C.I. 颜料紫19;喹酞酮颜料,如C.I. 颜料黄138;二噁嗪颜料,如C.I. 颜料紫23和37;

[0283] 黄烷士酮颜料,如C.I. 颜料黄24(C.I. 还原黄1);阴丹酮颜料,如C.I. 颜料蓝60(C.I. 还原蓝4)和64(C.I. 还原蓝6);异吡啶啉颜料,如C.I. 颜料橙69;C.I. 颜料红260;C.I. 颜料黄139和185;异吡啶啉酮颜料,如C.I. 颜料橙61;C.I. 颜料红257和260;C.I. 颜料黄109、110、173和185;异紫蒽酮颜料,如C.I. 颜料紫31(C.I. 还原紫1);金属络合物颜料,如C.I. 颜料黄117、150和153;C.I. 颜料绿8;紫环酮(perinone)颜料,如C.I. 颜料橙43(C.I. 还原橙7);C.I. 颜料红194(C.I. 还原红15);茈颜料,如C.I. 颜料黑31和32;C.I. 颜料红123、

149、178、179(C.I.还原红23)、190(C.I.还原红29)和224;C.I.颜料紫29;酞菁颜料,如C.I.颜料蓝15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6和16;C.I.颜料绿7和36;皮葱酮颜料,如C.I.颜料橙51;C.I.颜料红216(C.I.还原橙4);硫靛颜料,如C.I.颜料红88和181(C.I.还原红1);C.I.颜料紫38(C.I.还原紫3);三芳基碳胺颜料,如C.I.颜料蓝1、61和62;C.I.颜料绿1;C.I.颜料红81、81:1和169;C.I.颜料紫1、2、3和27;C.I.颜料黑1(苯胺黑);C.I.颜料黄101(醛连氮黄(aldehyde yellow))和C.I.颜料棕22。

[0284] 无机颜料的代表性实例包括,但不限于,白色颜料,如二氧化钛(C.I.颜料白6)、锌白、颜料级氧化锌;硫化锌、锌钡白;铅白;以及白色填料,如硫酸钡和CaCO₃,黑色颜料,如氧化铁黑(C.I.颜料黑11)、铁锰黑、尖晶石黑(C.I.颜料黑27)、炭黑(C.I.颜料黑7);彩色颜料,如氧化铬、水合氧化铬绿;铬绿(C.I.颜料绿48);钴绿(C.I.颜料绿50);群青绿;钴蓝(C.I.颜料蓝28和36);群青蓝、铁蓝(C.I.颜料蓝27)、锰蓝、群青紫、钴紫、锰紫、红色氧化铁(C.I.颜料红101);硫硒化镉(C.I.颜料红108);钼红(C.I.颜料红104);群青红、棕色氧化铁、混合棕、尖晶石相和刚玉相(C.I.颜料棕24、29和31)、铬橙;黄色氧化铁(C.I.颜料黄42);镍钛黄(C.I.颜料黄53;C.I.颜料黄157和164);铬钛黄;硫化镉和硫化镉锌(CI颜料黄37和35);铬黄(C.I.颜料黄34)、锌黄、碱土金属铬酸盐;拿浦黄;钒酸铋(C.I.颜料黄184);干涉颜料,如基于涂布金属薄片的金属效果颜料、基于被金属氧化物涂布的云母薄片的珠光颜料和液晶颜料。

[0285] 对本发明而言,所述至少一种颜料选自金属颜料和效果颜料。效果颜料的代表性实例包括但不限于红色珠光云母、白色珠光云母、绿色有机云母、黄色云母、蓝碱云母。

[0286] 对本发明而言,所述至少一种颜料也可包含两种或更多种不同颜料的混合物。

[0287] 对本发明而言,所述至少一种颜料优选选自BASF Perrindo Maroon L3920、BASF Perrindo Maroon L 3990、Sun Chemical Perrindo Maroon 229-8801、Sun Chemical Perrindo Maroon 229-6438、Sun Chemical Perrindo Violet 29、Clariant Hostaperm Brown HFR01、Sun Chemical Palomar Blue 248-4816和BASF Heliogen Blue 7081 D。

[0288] 在本发明的一个实施方案中,聚合型颜料分散剂与所述至少一种颜料的重量比在 $\geq 0.1:1$ 至 $\leq 3:1$ 的范围内。

[0289] 在本发明的一个优选实施方案中,聚合型颜料分散剂与所述至少一种颜料的重量比在 $\geq 0.25:1$ 至 $\leq 1.5:1$ 的范围内。

[0290] 对本发明而言,颜料颗粒的平均粒度在直径上在 ≥ 10 纳米至 ≤ 10 微米的范围内,优选在 ≥ 10 纳米至 ≤ 5 微米的范围内,更优选在 ≥ 10 纳米至 ≤ 1 微米的范围内。

[0291] 对本发明而言,可通过本领域普通技术人员已知的方法制备颜料分散体。制备颜料分散体的方法的代表性实例包括,但不限于,使用球磨机或介质磨机进行能量密集的混合或研磨。

[0292] 本发明的另一个方面涉及一种涂料组合物,其包含根据本发明的颜料分散体和至少一种基料。

[0293] 对本发明而言,基料的代表性实例包括,但不限于,漆、填料和添加剂。添加剂的代表性实例包括,但不限于,表面活性剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、消泡剂、染料、增塑剂、流平剂和防结皮剂。对本发明而言,所述至少一种基料优选选自聚(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯类、聚酯、醇酸树脂、多糖和聚氨酯。

[0294] 在本发明的一个实施方案中,涂料组合物是溶剂型组合物。对本发明而言,溶剂型涂料组合物是包含有机溶剂的组合物。有机溶剂的代表性实例包括,但不限于,二甲苯、甲苯、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丙酮、甲乙酮、二甲醚、甲基乙基醚、乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙二醇、二甘醇和丁基-2-羟乙基醚。

[0295] 在本发明的一个实施方案中,涂料组合物是水性组合物。对本发明而言,水性涂料组合物是包含水作为主要溶剂的组合物。但是,在水性涂料组合物中可存在0重量%至 ≤ 10 重量%,优选0重量%至 ≤ 5 重量%,最优选0重量%至 ≤ 1 重量%的有机溶剂。

[0296] 在本发明的一个实施方案中,清漆材料包含上述涂料组合物。

[0297] 在本发明的一个实施方案中,色漆材料包含上述涂料组合物。

[0298] 本发明的一个方面涉及根据本发明的颜料分散体在印刷油墨、汽车底色漆、汽车清漆、漆浆、家具涂料和木材涂料中的用途。

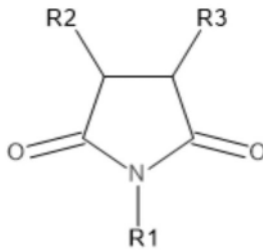
[0299] 在本发明的一个实施方案中,上述颜料分散体作用于选自汽车OEM涂装、安装在汽车和/或多用途车辆中或上的零件的涂装和汽车修补的工业涂装的清漆材料、面漆材料和可电沉积的涂料。

[0300] 本发明的另一个方面涉及被至少一个由根据本发明的涂料组合物形成的层涂布的制品。

[0301] 对本发明而言,可优选通过任何常规施加方法将该涂料组合物施加到制品上。施加方法的代表性实例包括,但不限于,喷涂、刮涂、铺涂、浇注浸涂、浸渍、淋涂或滚涂。关于这样的施加,待涂布的基材可本身静置,移动施加单元或设备。或者,可以移动待涂布的基材,更特别是卷材,而施加单元相对于基材静置或适当地移动。优选的施加方法是空气喷涂、无气喷涂、高速旋转、静电喷涂,单独或与热喷涂,例如热空气喷涂结合的。

[0302] 对本发明而言,本发明的涂料组合物可施加到未涂布或预涂布的制品上。

[0303] 本发明的一个方面涉及式(IV)的化合物



[0304]

(IV)

[0305] 其中

[0306] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基;

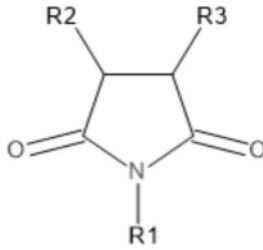
[0307] R2选自氢;直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基,各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代;

[0308] R3选自直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基,各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代;或

[0309] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代 C_3-C_{10} 环烷基或取代 C_4-C_{10} 环烯基,各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代;

[0310] 由此排除下列化合物N-萘基-4-羧基-1,2-邻苯二甲酰亚胺。

[0311] 本发明的另一个方面涉及式 (IV) 的化合物



[0312]

(IV)

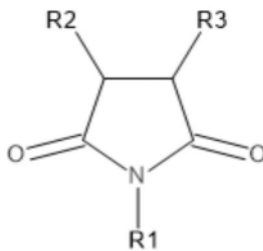
[0313] 其中

[0314] R1选自未取代的萘基或被1、2或3个-OH取代的萘基；和

[0315] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自各自被一个-C(=O)-OH基团取代的苯基和环己基的环。

[0316] 对本发明而言，上文和下文所述的式 (IV) 的化合物也被称为锚固基团或锚 (anchor)。对本发明而言，上文和下文所述的聚合型颜料分散剂也被称为颜料分散剂或超分散剂或聚合型分散剂或分散剂。本发明的一个优点在于，令人惊讶地发现本发明的式 (IV) 的化合物在充当分散剂时提供胶体稳定化作用以防止微粒或颗粒的聚集和/或附聚。如上文和下文所述的式 (IV) 的化合物通过甚至弱相互作用，如 π - π 和氢键相互作用提供与颜料表面的良好相互作用和强吸附。此外，本发明的一个优点在于，该聚合型分散剂可以成本有效的简单和高效的方法制备。如上文和下文所述的式 (IV) 的化合物具有提高的在低极性溶剂中的溶解度以使该聚合型颜料分散剂的合成比常规已知方法容易。本发明的聚合型颜料分散剂与传统超分散剂或颜料分散剂相比提供高色度和透明颜色。

[0317] 在一个优选实施方案中，本发明涉及一种聚合型颜料分散剂，其包含聚合物主链 (P) 和至少一个式 (I) 的结构部分：



[0318]

(I)

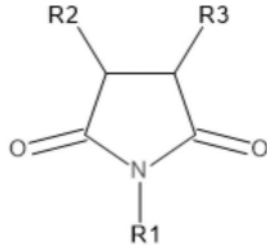
[0319] 其中

[0320] R1萘基，其是未取代的或被1、2、3、4或5个互相独立地选自F、Cl、Br、I、-NO₂、-CN、-OH、-O-C₁-C₆-烷基、-C(=O)-C₁-C₆-烷基、-C(=O)-O-C₁-C₆-烷基、-C(=O)-O-苯基、-CH₂-C(=O)-C₁-C₆-烷基、-C(=O)-NH(C₁-C₆)烷基、-C(=O)-NH-苯基、-C₁-C₆-烷基的取代基取代；其中-C₁-C₆-烷基本身是未取代的或被1、2、3、4或5个互相独立地选自F、Cl、Br、I、-CN、-OH、-O-CF₃、-O-CH₃和-O-C₂H₅的取代基取代；

[0321] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自各自被一个-C(=O)-O-基团取代的苯基和环己基的环;和

[0322] 由此式(I)的结构部分经由-C(=O)-O-基团键合至聚合物主链(P)。

[0323] 在一个优选实施方案中,本发明涉及一种聚合型颜料分散剂,其包含聚合物主链(P)和至少一个式(I)的结构部分:



[0324]

(I)

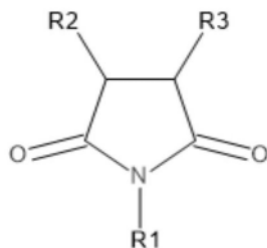
[0325] 其中

[0326] R1选自萘基、蒽基和菲基,它们各自是未取代的或被1、2或3个-OH取代;

[0327] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自各自被一个-C(=O)-O-基团取代的苯基和环己基的环;和

[0328] 由此式(I)的结构部分经由-C(=O)-O-基团键合至聚合物主链(P)。

[0329] 在一个优选实施方案中,本发明涉及一种聚合型颜料分散剂,其包含聚合物主链(P)和至少一个式(I)的结构部分:



[0330]

(I)

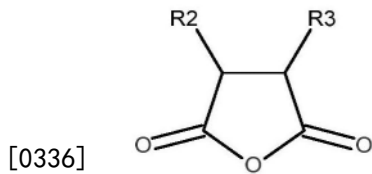
[0331] 其中

[0332] R1是萘基,其是未取代的或被1、2或3个-OH取代;

[0333] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自各自被一个-C(=O)-O-基团取代的苯基和环己基的环;和

[0334] 由此式(I)的结构部分经由-C(=O)-O-基团键合至聚合物主链(P)。

[0335] 在本发明的一个优选实施方案中,其中所述至少一个式(I)的结构部分通过使至少一种式(II)的化合物

**(II)**

[0337] 其中

[0338] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代C₃-C₁₀环烷基或取代C₄-C₁₀环烯基,各自被一个-C(=O)-OH基团取代;

[0339] 与至少一种式(III)的化合物

[0340] R1-NH₂ (III)

[0341] 其中

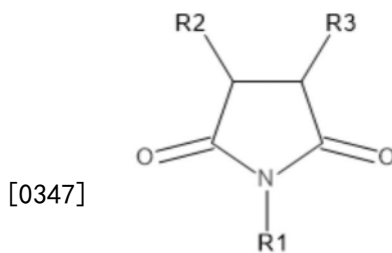
[0342] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基;

[0343] 在至少一种溶剂存在下反应获得。

[0344] 实施方案

[0345] 下面提供一系列实施方案以进一步例示本公开而无意将本公开限于下列具体实施方案。

[0346] 1.一种聚合型颜料分散剂,其包含聚合物主链(P)和式(I)的结构部分:

**(I)**

[0348] 其中

[0349] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基;

[0350] R2选自氢;直链或支链的取代C₁-C₁₄烷基和直链或支链的取代C₂-C₁₄烯基,各自被一个-C(=O)-O-基团取代;

[0351] R3选自直链或支链的取代C₁-C₁₄烷基和直链或支链的取代C₂-C₁₄烯基,各自被一个-C(=O)-O-基团取代;或

[0352] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代C₃-C₁₀环烷基或取代C₄-C₁₀环烯基,各自被一个-C(=O)-O-基团取代;和

[0353] 由此式(I)的结构部分经由-C(=O)-O-基团键合至聚合物主链(P)。

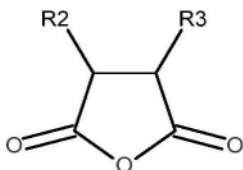
[0354] 2.根据实施方案1的聚合型颜料分散剂,其中R1选自萘基、蒽基和菲基,它们是未取代的或被1、2、3、4或5个互相独立地选自F、Cl、Br、I、-NO₂、-CN、-OH、-O-C₁-C₆-烷基、-C(=O)-C₁-C₆-烷基、-C(=O)-O-C₁-C₆-烷基、-C(=O)-O-苯基、-CH₂-C(=O)-C₁-C₆-烷基、-C(=

0) -NH(C₁-C₆) 烷基、-C(=O)-NH-苯基、-C₁-C₆-烷基的取代基取代；其中-C₁-C₆-烷基本身是未取代的或被1、2、3、4或5个互相独立地选自F、Cl、Br、I、-CN、-OH、-O-CF₃、-O-CH₃和-O-C₂H₅的取代基取代。

[0355] 3. 根据实施方案1的聚合型颜料分散剂,其中R1选自萘基、蒽基和菲基,它们各自是未取代的或被1、2或3个-OH取代。

[0356] 4. 根据实施方案1的聚合型颜料分散剂,其中R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自各自被-C(=O)-O-基团取代的苯基和环己基的环。

[0357] 5. 根据实施方案1的聚合型颜料分散剂,其中所述至少一个式(I)的结构部分通过使至少一种式(II)的化合物



[0358]

(II)

[0359] 其中

[0360] R2选自氢;直链或支链的取代C₁-C₁₄烷基和直链或支链的取代C₂-C₁₄烯基,各自被一个-C(=O)-OH基团取代;

[0361] R3选自直链或支链的取代C₁-C₁₄烷基和直链或支链的取代C₂-C₁₄烯基,各自被一个-C(=O)-OH基团取代;或

[0362] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代C₃-C₁₀环烷基或取代C₄-C₁₀环烯基,各自被一个-C(=O)-OH基团取代;

[0363] 与至少一种式(III)的化合物

[0364] R1-NH₂ (III)

[0365] 其中

[0366] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基;

[0367] 任选在至少一种溶剂存在下反应获得。

[0368] 6. 根据实施方案5的聚合型颜料分散剂,其中所述至少一种式(II)的化合物选自邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、十二烯基丁二酸酐、十八烯基琥珀酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐和桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐,各自被至少一个-C(=O)-OH基团取代。

[0369] 7. 根据实施方案5的聚合型颜料分散剂,其中所述至少一种式(III)的化合物选自1-萘胺和7-羟基1-萘胺。

[0370] 8. 根据实施方案5的聚合型颜料分散剂,其中所述至少一种溶剂是具有 $\geq 80^\circ\text{C}$ 至 $\leq 160^\circ\text{C}$ 的沸点和 ≥ 11 至 ≤ 30 的介电常数的极性溶剂。

[0371] 9. 根据实施方案8的聚合型颜料分散剂,其中所述至少一种溶剂选自甲基N-戊基酮、甲乙酮、甲基异戊基酮和异丙醇。

[0372] 10. 根据实施方案1的聚合型颜料分散剂,其中所述聚合物主链(P)是线型二嵌段

聚合物。

[0373] 11. 根据实施方案10的聚合型颜料分散剂,其中所述线型二嵌段聚合物通过活性自由基聚合获得。

[0374] 12. 根据实施方案10的聚合型颜料分散剂,其中所述线型二嵌段聚合物具有式A-B,其中

[0375] A是通过使包含至少一种(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的第一混合物反应获得的第一聚合物嵌段;和

[0376] B是通过使包含选自(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯和聚乙二醇烷基醚(甲基)丙烯酸酯的至少一种单体的第二混合物反应获得的第二聚合物嵌段。

[0377] 13. 根据实施方案12的聚合型颜料分散剂,其中所述(甲基)丙烯酸烷基酯选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯和(甲基)丙烯酸异癸酯。

[0378] 14. 根据实施方案12的聚合型颜料分散剂,其中所述(甲基)丙烯酸羟烷基酯选自(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯和(甲基)丙烯酸2-羟丁酯。

[0379] 15. 根据实施方案12的聚合型颜料分散剂,其中所述聚乙二醇烷基醚(甲基)丙烯酸酯选自聚乙二醇甲基醚丙烯酸酯、聚乙二醇乙基醚丙烯酸酯、聚乙二醇丙基醚丙烯酸酯和聚乙二醇丁基醚丙烯酸酯。

[0380] 16. 根据实施方案1的聚合型颜料分散剂,其中所述聚合型颜料分散剂具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 $\geq 1000\text{g/mol}$ 至 $\leq 25000\text{g/mol}$ 的数均分子量(M_n)。

[0381] 17. 根据实施方案1的聚合型颜料分散剂,其中所述聚合型颜料分散剂具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 ≥ 1.2 至 ≤ 20 的多分散性。

[0382] 18. 根据实施方案1的聚合型颜料分散剂,其中所述至少一个式(I)的结构部分的总重量在基于聚合型颜料分散剂的总重量计 ≥ 5 重量%至 ≤ 50 重量%的范围内。

[0383] 19. 根据实施方案1的聚合型颜料分散剂,其中所述聚合物主链(P)是无规聚合物。

[0384] 20. 根据实施方案19的聚合型颜料分散剂,其中所述无规聚合物通过自由基聚合获得。

[0385] 21. 根据实施方案19的聚合型颜料分散剂,其中所述无规聚合物通过使混合物(M)反应获得,混合物(M)包含:

[0386] (a) 甲基丙烯酸缩水甘油酯和/或丙烯酸缩水甘油酯;

[0387] (b) 选自(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯和(甲基)丙烯酸环烷基酯的至少一种单体;

[0388] (c) 任选至少一种苯乙烯单体;和

[0389] (d) 任选选自乙烯基单体、带有脲或酮基的单烯属不饱和单体和(甲基)丙烯酸苄酯的至少一种单体,

[0390] 任选在至少一种溶剂存在下。

[0391] 22. 根据实施方案21的聚合型颜料分散剂,其中所述(甲基)丙烯酸烷基酯选自(甲

基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯和(甲基)丙烯酸异癸酯)。

[0392] 23. 根据实施方案21的聚合型颜料分散剂,其中所述(甲基)丙烯酸羟烷基酯选自(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯和(甲基)丙烯酸2-羟丁酯。

[0393] 24. 根据实施方案21的聚合型颜料分散剂,其中所述(甲基)丙烯酸环烷基酯选自(甲基)丙烯酸环戊酯、(甲基)丙烯酸环己酯、二环戊二烯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸三环癸基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸4-叔丁基环己基酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯和(甲基)丙烯酸冰片酯。

[0394] 25. 根据实施方案21的聚合型颜料分散剂,其中所述至少一种苯乙烯单体选自4-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-叔丁基苯乙烯、4-叔丁氧基苯乙烯、2-溴苯乙烯、3-溴苯乙烯、4-溴苯乙烯、2-氯苯乙烯、3-氯苯乙烯、4-氯苯乙烯、4-氯- α -甲基苯乙烯、2,6-二氯苯乙烯、2-氟苯乙烯、3-氟苯乙烯、4-氟苯乙烯、2,6-二氟苯乙烯、3-硝基苯乙烯和4-乙酰氧基苯乙烯。

[0395] 26. 根据实施方案21的聚合型颜料分散剂,其中所述至少一种乙烯基单体选自3-乙烯基苯甲酸、4-乙烯基苯甲酸和4-乙烯基苄基氯。

[0396] 27. 根据实施方案21的聚合型颜料分散剂,其中所述带有脲或酮基的单烯属不饱和单体选自(甲基)丙烯酸2-(2-氧代-咪唑烷-1-基)乙酯、(甲基)丙烯酸2-脲基酯、甲基丙烯酸N-[2-(2-氧代咪唑烷-3-基)乙基]酯、丙烯酸乙酰乙酰氧基乙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基丙酯、甲基丙烯酸乙酰乙酰氧基丁酯、甲基丙烯酸2-(乙酰乙酰氧基)乙酯、双丙酮丙烯酰胺(DAAM)、双丙酮甲基丙烯酰胺、N-(β -脲基乙基)丙烯酰胺和N-(β -脲基乙基)甲基丙烯酰胺。

[0397] 28. 根据实施方案21的聚合型颜料分散剂,其中所述溶剂选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇、丁氧基乙醇、丙酮、丁酮、戊酮、己酮、甲基异丁基酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸甲氧基丙酯、四氢呋喃、二乙醚、乙二醇、聚乙二醇及其混合物。

[0398] 29. 根据实施方案19的聚合型颜料分散剂,其中所述无规共聚物具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 $\geq 1000\text{g/mol}$ 至 $\leq 25000\text{g/mol}$ 的数均分子量(M_n)。

[0399] 30. 根据实施方案19的聚合型颜料分散剂,其中所述无规共聚物具有根据对照聚苯乙烯标样的凝胶渗透色谱法测定的 ≥ 1.5 至 ≤ 20 的多分散性。

[0400] 31. 根据实施方案19的聚合型颜料分散剂,其中所述聚合型颜料分散剂是接枝聚合物。

[0401] 32. 根据实施方案31的聚合型颜料分散剂,其中所述接枝聚合物包含至少一种聚酯嵌段。

[0402] 33. 根据实施方案32的聚合型颜料分散剂,其中所述聚酯嵌段获自羟基官能脂族酸或羟基官能芳族酸或羟基官能芳脂族酸的单体单元。

[0403] 34. 根据实施方案32的聚合型颜料分散剂,其中所述聚酯嵌段在饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸存在下获得。

[0404] 35. 根据实施方案34的聚合型颜料分散剂,其中所述饱和或不饱和脂肪酸选自油酸、亚麻酸、棕榈油酸和妥尔油脂肪酸。

[0405] 36. 根据实施方案33的聚合型颜料分散剂,其中所述羟基官能脂族酸选自乙醇酸、乳酸、5-羟基戊酸、3-羟基-丁酸、4-羟基-戊酸、12-羟基硬脂酸和6-羟基己酸。

[0406] 37. 根据实施方案32的聚合型颜料分散剂,其中所述聚酯嵌段获自内酯单体单元。

[0407] 38. 根据实施方案37的聚合型颜料分散剂,其中所述内酯选自 δ -戊内酯、 ϵ -己内酯、 β -甲基- δ -戊内酯、2-甲基- ϵ -己内酯、3-甲基- ϵ -己内酯、4-甲基- ϵ -己内酯、5-叔丁基- ϵ -己内酯、7-甲基- ϵ -己内酯、4,4,6-三甲基- ϵ -己内酯和 β -丙内酯。

[0408] 39. 根据实施方案32的聚合型颜料分散剂,其中所述至少一种聚酯嵌段的总重量在基于聚合型颜料分散剂的总重量计 ≥ 5 重量%至 ≤ 95 重量%的范围内。

[0409] 40. 根据实施方案32的聚合型颜料分散剂,其中所述聚酯嵌段经由-C(=O)-O-基团键合至式(I)的结构部分和/或聚合物主链(P)。

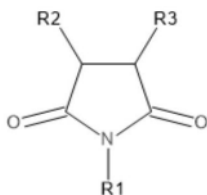
[0410] 41. 根据实施方案31的聚合型颜料分散剂,其中所述接枝聚合物包含至少一种聚醚嵌段。

[0411] 42. 根据实施方案41的聚合型分散剂,其中所述至少一种聚醚嵌段包含含有10至120个环氧乙烷单元的聚氧乙烯基团。

[0412] 43. 根据实施方案41或42的聚合型颜料分散剂,其中所述聚醚嵌段经由-C(=O)-O-基团键合至式(I)的结构部分和/或聚合物主链(P)。

[0413] 44. 一种制备至少一种根据实施方案10-18中任一项的聚合型颜料分散剂的方法,其至少包括如下步骤:

[0414] 在 $\geq 80^\circ\text{C}$ 至 $\leq 150^\circ\text{C}$ 的温度下使线型二嵌段聚合物与式(IV)的化合物反应:



[0415]

(IV)

[0416] 其中

[0417] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基;

[0418] R2选自氢;直链或支链的取代 C_1 - C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2 - C_{14} 烯基,各自被一个-C(=O)-OH基团取代;

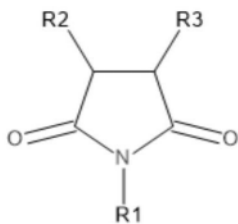
[0419] R3选自直链或支链的取代 C_1 - C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2 - C_{14} 烯基,各自被一个-C(=O)-OH基团取代;或

[0420] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代 C_3 - C_{10} 环烷基或取代 C_4 - C_{10} 环烯基,各自被一个-C(=O)-OH基团取代;和

[0421] 其中所述线型二嵌段聚合物包含第一和第二嵌段并通过任选在溶剂存在下的活性自由基聚合获得。

[0422] 45. 一种制备至少一种根据实施方案19-40中任一项的聚合型颜料分散剂的方法,其至少包括如下步骤:

[0423] (a) 使如实施方案19-21中任一项定义的无规聚合物与式(IV)的化合物反应:



[0424]

(IV)

[0425] 其中

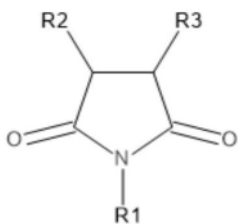
[0426] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基；

[0427] R2选自氢；直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；[0428] R3选自直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；或[0429] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代 C_3-C_{10} 环烷基或取代 C_4-C_{10} 环烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；

[0430] 和

[0431] (b) 在 $\geq 30^\circ C$ 至 $\leq 190^\circ C$ 的温度下使步骤(a)中获得的化合物与至少一种内酯单体反应。

[0432] 46. 一种制备至少一种根据实施方案41-43中任一项的聚合型颜料分散剂的方法，其至少包括如下步骤：

[0433] (a) 在 $\geq 70^\circ C$ 至 $\leq 140^\circ C$ 的温度下使至少一种聚烷撑二醇单烷基醚和至少一种羧酸酐反应以获得混合物；和[0434] (b) 在 $\geq 70^\circ C$ 至 $\leq 140^\circ C$ 的温度下使步骤(a)中获得的混合物与如实施方案19至21中定义的非规聚合物和式(IV)的化合物反应：

[0435]

(IV)

[0436] 其中

[0437] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基；

[0438] R2选自氢；直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；[0439] R3选自直链或支链的取代 C_1-C_{14} 烷基和直链或支链的取代 C_2-C_{14} 烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；或[0440] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代 C_3-C_{10} 环烷基或取代 C_4-C_{10} 环烯基，各自被一个 $-C(=O)-OH$ 基团取代；

C₁₀环烯基,各自被一个-C(=O)-OH基团取代。

[0441] 47.一种颜料分散体,其包含至少一种根据实施方案1-43中任一项的聚合型颜料分散剂、至少一种溶剂和至少一种颜料。

[0442] 48.根据实施方案47的颜料分散体,其中所述聚合型颜料分散剂与所述至少一种颜料的重量比在 $\geq 0.1:1$ 至 $\leq 3:1$ 的范围内。

[0443] 49.一种涂料组合物,其包含根据实施方案47或48的颜料分散体和至少一种基料。

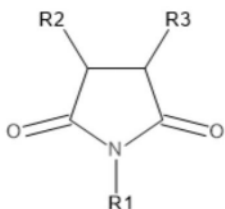
[0444] 50.根据实施方案49的涂料组合物,其中所述涂料组合物是溶剂型组合物。

[0445] 51.根据实施方案49的涂料组合物,其中所述涂料组合物是水性组合物。

[0446] 52.根据实施方案47或48的颜料分散体在印刷油墨、汽车底色漆、汽车清漆、漆浆、家具涂料和木材涂料中的用途。

[0447] 53.被至少一个由根据实施方案49-51中任一项的涂料组合物形成的层涂布的制品。

[0448] 54.式(IV)的化合物



[0449]

(IV)

[0450] 其中

[0451] R1选自未取代或取代的萘基、未取代或取代的蒽基和未取代或取代的菲基;

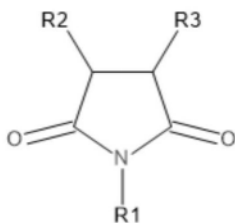
[0452] R2选自氢;直链或支链的取代C₁-C₁₄烷基和直链或支链的取代C₂-C₁₄烯基,各自被一个-C(=O)-OH基团取代;

[0453] R3选自直链或支链的取代C₁-C₁₄烷基和直链或支链的取代C₂-C₁₄烯基,各自被一个-C(=O)-OH基团取代;或

[0454] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成取代苯基或取代C₃-C₁₀环烷基或取代C₄-C₁₀环烯基,各自被一个-C(=O)-OH基团取代;

[0455] 由此排除下列化合物N-萘基-4-羧基-1,2-邻苯二甲酰亚胺。

[0456] 55.式(IV)的化合物



[0457]

(IV)

[0458] 其中

[0459] R1选自未取代的萘基或被1、2或3个-OH取代的萘基;且

[0460] R2和R3与它们键合至的碳原子一起形成选自各自被一个-C(=O)-OH基团取代的苯基和环己基的环。

[0461] 尽管已经就其具体实施方案描述了本发明,但某些修改和等同物是本领域技术人员显而易见的并且意图包括在本发明的范围内。

实施例

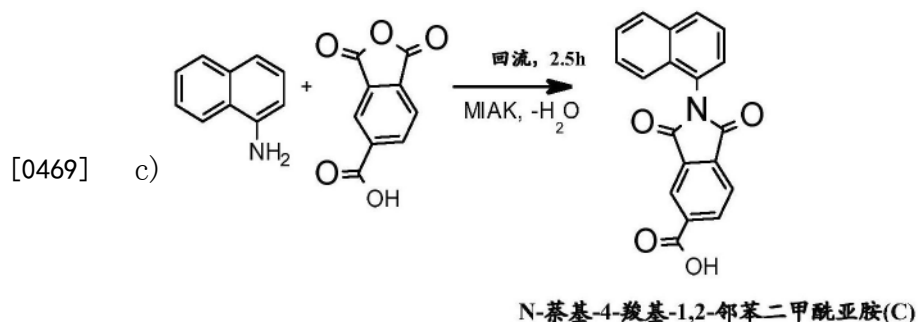
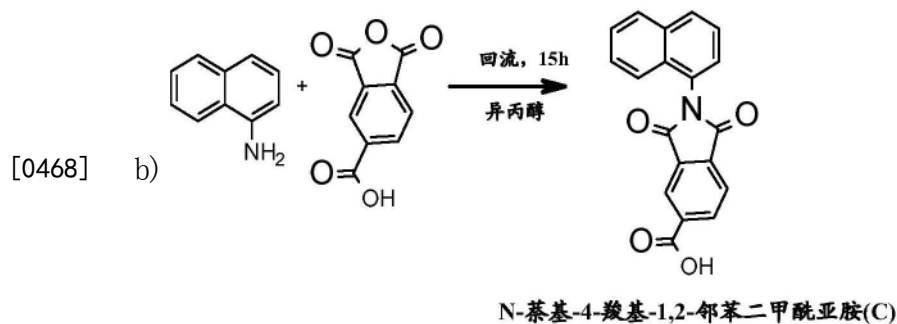
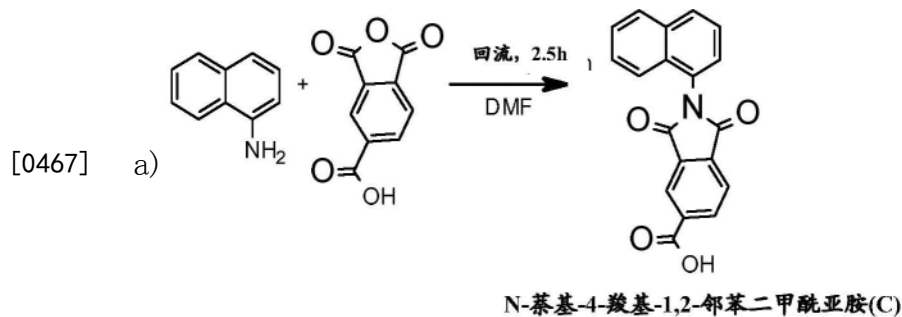
[0462] 通过下列非限制性实施例详细例示本发明。更特别地,下文规定的试验方法是本申请的一般公开的一部分并且不限于具体实施例。

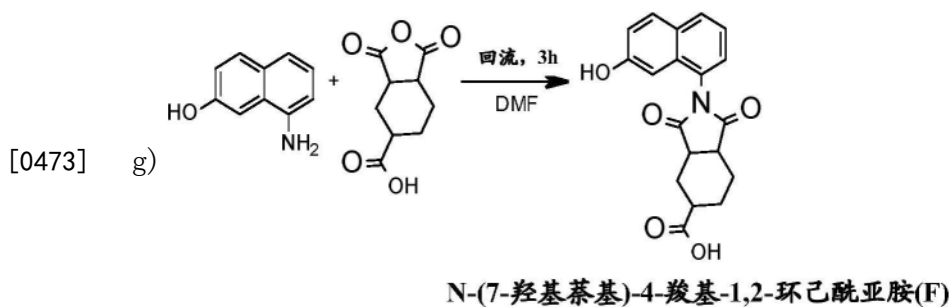
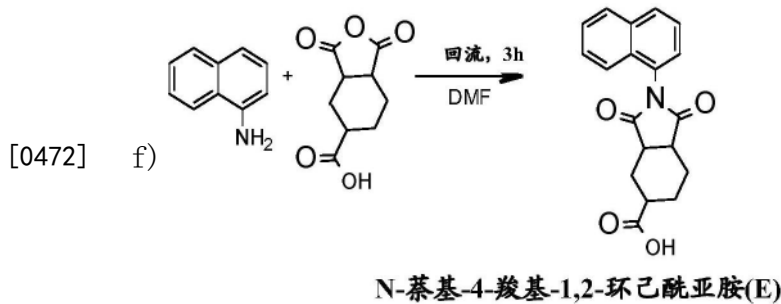
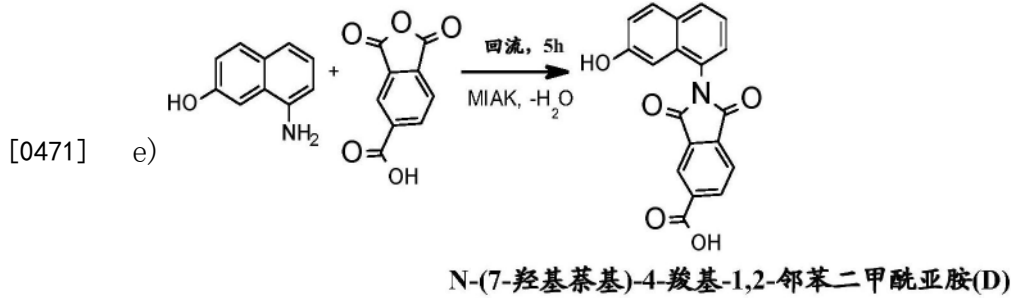
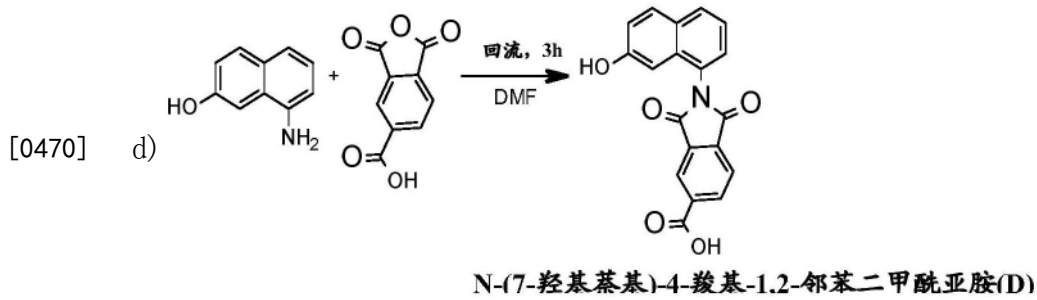
[0463] 式(IV)的化合物的制备

[0464] 通过在合适的溶剂中在回流条件下使酞与胺反应、随后沉淀或在减压下真空干燥,进行式(IV)的化合物的制备(图式1:a至g)。

[0465] 下面在图式1:a至g中显示式(IV)的化合物(锚C至F)的合成。

[0466] 图式1:a至g





[0474] N-萘基-4-羧基-1,2-邻苯二甲酰亚胺的制备(图式1a):

[0475] 向500毫升圆底烧瓶中装载100克(0.52摩尔)偏苯三酸酐(料源:Sigma Aldrich)、81.98克(0.57摩尔)1-萘胺(料源:Sigma Aldrich)和65克DMF并回流2.5小时。在冷却至室温后,该混合物在300毫升乙酸丁酯中稀释并在500毫升己烷中沉淀。滤出沉淀物并在减压下干燥,这产生155克黄色固体产物(锚C)。

[0476] N-萘基-4-羧基-1,2-邻苯二甲酰亚胺的制备(图式1b):

[0477] 在附带迪安-斯塔克(Dean-Stark)的1升圆底烧瓶中,将100克(0.52摩尔)偏苯三酸酐(料源:Sigma Aldrich)、81.98克(0.57摩尔)1-萘胺(料源:Sigma Aldrich)和200克异丙醇回流15小时。通过NMR谱法追踪反应。在反应结束时,通过在回流条件下加热,蒸馏出~150克异丙醇。通过真空除去剩余异丙醇以产生212.94克(85%固体)产物(锚C)。

[0478] N-萘基-4-羧基-1,2-邻苯二甲酰亚胺的制备(图式1c):

[0479] 在附带迪安-斯塔克的1升圆底烧瓶中,将100克(0.52摩尔)偏苯三酸酐(料源:

Sigma Aldrich)、81.98克(0.57摩尔)1-萘胺(料源:Sigma Aldrich)和200克MIAK回流2.5小时,同时蒸馏水。用收集在配制剂装置中的水量追踪反应。在反应结束时,通过在回流条件下加热,蒸馏出~150克MIAK。在减压下除去剩余溶剂以产生200克(91%固体)产物(锚C)。

[0480] N-(7-羟基萘基)-4-羧基-1,2-邻苯二甲酰亚胺的制备(图式1d):

[0481] 向250毫升圆底烧瓶中装载50克(0.26摩尔)偏苯三酸酐(料源:Sigma Aldrich)、46.0克(0.29摩尔)7-羟基1-萘胺(料源:Sigma Aldrich)和60克DMF并回流3小时。在冷却至室温后,该混合物在300毫升乙酸丁酯中稀释并在500毫升己烷中沉淀。滤出沉淀物并在减压下干燥,这产生85克(65%固体)产物(锚D)。

[0482] N-(7-羟基萘基)-4-羧基-1,2-邻苯二甲酰亚胺的制备(图式1e):

[0483] 在附带迪安-斯塔克的500毫升圆底烧瓶中,将30.17克(0.16摩尔)偏苯三酸酐(料源:Sigma Aldrich)、25克(0.16摩尔)7-羟基1-萘胺(料源:Sigma Aldrich)和150克MIAK回流5小时,同时蒸馏水。用收集在迪安-斯塔克装置中的水量追踪反应。在反应结束时,通过在回流条件下加热,蒸馏出~50克MIAK。在减压下除去剩余MIAK以产生87.57克(63%固体)产物(锚D)。

[0484] 二嵌段聚合物颜料分散剂的制备

[0485] (I) 溶剂型二嵌段预聚物的制备

[0486] 根据本领域技术人员熟悉的方法,在如下所述的三个主要步骤中通过可控自由基聚合(CRP)合成用于溶剂型分散剂的二嵌段预聚物(预聚物1、预聚物2和预聚物3)。原材料组成提供在表1-3中。用于合成无规型聚合物分散剂的不同主链的特征显示在表4中。

[0487] 步骤A:向配有冷凝器、搅拌器和热电偶的5升四颈圆底烧瓶中装载试剂1-4(表1-2)并用氮气吹扫10分钟。此后加入试剂5,进一步吹扫20分钟。将该深棕色混合物加热到70℃并在该温度下保持1.5小时。继续氮气吹扫直至温度达到70℃。

[0488] 步骤B:在步骤A结束时,将反应混合物的温度降至60℃并将用氮气吹扫30分钟的试剂6-9的混合物(表1-2)在轻微的正氮气压力下经套管转移到反应烧瓶中。提高反应温度到80℃并在80℃下保持9.5小时。

[0489] 步骤C:在步骤B结束时,使反应混合物暴露于空气。将试剂10和11的混合物(表1-2)直接添加到烧瓶中并在80℃下保持5小时。在这一过程接近结束时,该树脂的绿色消失,且最初黄色的Amberlyte-748树脂变成蓝绿色。该溶液经固体过滤漏斗过滤以除去Amberlyte树脂珠。在减压下蒸馏出乙酸和一些溶剂直至除去10%的挥发物。

[0490] 表1:预聚物1的合成

原材料			重量(g)	Mol	
[0491]	1	A	乙酸丁酯	1112.4000	9.5764
	2		甲基丙烯酸缩水甘油酯	434.5000	3.0565
	3		TsCl	57.2000	0.3000
	4		Bpy	9.4490	0.0605
	5		Cu(0)	3.8445	0.0605
	6	B	甲基丙烯酸丁酯	406.1200	3.1686
	7		HPMA	568.9200	3.9462
	8		乙酸正丁酯	500.0000	
	9		丙烯酸丁酯	962.5000	7.5096
	10	C	乙酸	27.4313	0.4568
[0492]	11		Amberlyte-748	173.2500	

[0493] 其中

[0494] 甲基丙烯酸缩水甘油酯和HPMA=甲基丙烯酸2-羟丙酯获自Dow Chemical;甲基丙烯酸丁酯、TsCl=对甲苯磺酰氯、乙酸和Bpy=联吡啶获自Sigma Aldrich;丙烯酸丁酯获自BASF且Amberlyte-748树脂获自Alfa Aesar。

[0495] 表2:预聚物2的合成

原材料		重量(g)	Mol	
1	A	乙酸丁酯	1100.0000	9.4697
2		甲基丙烯酸缩水甘油酯	470.0000	3.3063
3		TsCl	114.4000	0.6001
4		Bpy	7.0868	0.0454
5		Cu(0)	2.8834	0.0454
[0496]				
6	B	甲基丙烯酸丁酯	439.0000	3.4251
7		HPMA	681.30000	4.7253
8		乙酸正丁酯	494.0000	
9		丙烯酸丁酯	860.0000	6.7098
10	C	乙酸	27.4313	0.4568
11		Amberlyte-748	173.2500	

[0497] 其中

[0498] 甲基丙烯酸缩水甘油酯和HPMA=甲基丙烯酸2-羟丙酯获自Dow Chemical;甲基丙烯酸丁酯、TsCl=对甲苯磺酰氯、乙酸和Bpy=联吡啶获自Sigma Aldrich;丙烯酸丁酯获自BASF且Amberlyte-748树脂获自Alfa Aesar。

[0499] 表3:预聚物3的合成

原材料			重量(g)	Mol
1	A	MIBK	1100.0000	9.4697
2		甲基丙烯酸缩水甘油酯	470.0000	3.3063
3		TsCl	114.4000	0.6001
4		Bpy	7.0868	0.0454
5		Cu(0)	2.8834	0.0454
[0500]				
6	B	PEGMEAcrylate480	291.1100	0.6065
7		HPMA	115.6500	0.8021
8		MIBK	67.5000	0.5811
9	C	乙酸	8.1600	0.1359
10		AMBERLITE IRC748i	51.9700	
11		MIBK	30.0000	0.2583

[0501] 其中

[0502] MIBK=甲基异丁基酮;甲基丙烯酸缩水甘油酯和HPMA=甲基丙烯酸2-羟丙酯获自Dow Chemical;TsCl=对甲苯磺酰氯、乙酸、Bpy=联吡啶和PEGMEAcrylate480=聚乙二醇甲基醚丙烯酸酯 M_n 480获自Sigma Aldrich;且Amberlyte-748树脂获自Alfa Aesar。

[0503] (II) 溶剂型二嵌段聚合物分散剂的制备

[0504] 使用催化量的N,N-二甲基十二烷基胺和乙酸丁酯在回流条件(115°C-124°C)下使二嵌段预聚物,预聚物2与锚C和D反应(图式1)直至环氧当量(Weight per Epoxy)(WPE)达到>15,000以产生浅棕色透明溶液,分散剂1和分散剂2(表4),大约50%不挥发物(NV)。

[0505] (III) 对照二嵌段聚合物分散剂的制备

[0506] 使用上述用于制备溶剂型二嵌段聚合物分散剂的相同程序,通过使预聚物2与市售N-甲基羧基-1,8-萘二甲酰亚胺反应以产生分散剂4(表4),制备二嵌段共聚物的对比比例。

[0507] (IV) 水性二嵌段聚合物分散剂的制备

[0508] 使二嵌段预聚物3与锚C反应(图式1)以产生分散剂3,65%固含量。该混合物在回流条件(115°C)下加热直至WPE值达到12,000。将最终产物真空干燥以脱除MIBK。所得产物在50/50(w/w)丁基溶纤剂(料源:Eastman Chemical Company)和DI水中还原以产生棕色透明溶液,大约50%不挥发物(NV)。

[0509] 表4.:最终二嵌段分散剂树脂的组成

分散剂树脂#	预聚物#	锚	溶剂	锚重量% (/固体)	分子量
分散剂 1	预聚物 2	C	乙酸丁酯	23	Mn = 5,312 Mw = 8,286 PDI = 1.55
分散剂 2	预聚物 2	D	乙酸丁酯	27	Mn = 5,517 Mw = 8,385 PDI = 1.52
分散剂 3	预聚物 3	C	水：丁基 溶纤剂 (50:50)	25	Mn = 4,393 Mw = 6,106 PDI = 1.39
分散剂 4*	预聚物 2	N-甲基羧基 -1,8-萘二甲 酰亚胺	乙酸丁酯	20	Mn = 5,134 Mw = 8,214 PDI = 1.60

[0511] *不在本发明的范围内

[0512] 无规聚合物颜料分散剂的制备

[0513] (I) 缩水甘油基官能的聚丙烯酸酯主链(丙烯酸系主链BB-1和BB-2)的制备

[0514] 通过使用溶液聚合技术的常规现有技术状况的自由基聚合,通过甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)与其它乙烯基单体和/或(甲基)丙烯酸酯单体的无规共聚合成用于合成无规型聚合物分散剂的缩水甘油基官能的丙烯酸系共聚物。这些聚丙烯酸酯的重要特征描述在表5中。使用2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈) AMBN作为热引发剂。用于合成梳型超分散剂的不同主链的特征显示在表5中。

[0515] 表5:

丙烯酸系 主链	共聚单体 各自的重量份(PbW)	溶剂 (PbW)	% NV (110℃/1 h)	EEW (g/eq)	分子量
Acrylic- BB-1	GMA// 苯乙烯 /EHA/BzMA (67.7/14.6/3.1/14.6)	MIBK	64.46%	229.7	Mn = 2364 Mw = 4548 PDI = 1.92
Acrylic- BB-2	GMA//苯乙烯/EHA (88.5/9.4/2.1)	MIBK	65.51%	175.9	Mn = 2491 Mw = 4599 PDI = 1.85

[0517] 其中

[0518] PbW=重量份

[0519] GMA=甲基丙烯酸缩水甘油酯(料源:Mitsubishi Gas Chemical Company);MMA=甲基丙烯酸甲酯;UMA=甲基丙烯酸脲基酯(作为在MMA中的25%W/W溶液使用)(料源:

BASF);EHA=丙烯酸乙基己酯(料源:Sigma Aldrich);BzMA=甲基丙烯酸苄酯(料源:Geo Specialty Chemical Company);MIBK=甲基异丁基酮(料源:Sigma Aldrich)。

[0520] (II) 溶剂型无规聚合物分散剂(分散剂5)的制备

[0521] 步骤-1:锚接枝中间体的合成:

[0522] 根据本领域技术人员熟悉的方法,使缩水甘油基官能的丙烯酸系共聚物(Acrylic-BB-1)(36.3克)与锚D(30.5克)在催化量的乙酰丙酮锌存在下在110-115°C下反应直至通过FTIR谱法证实几乎所有环氧基耗尽。将反应物料冷却到环境条件并在冷却的同时通过加入甲乙酮(60克)稀释。

[0523] 步骤-2:接出聚酯侧链:

[0524] 根据本领域技术人员熟悉的方法,由上述步骤-1中的锚接枝中间体通过内酯单体的开环聚合“接出”线型聚酯稳定化链。将该中间体逐渐加热到125°C,同时蒸馏出中间体中存在的溶剂。在使温度保持在120°C-130°C之间的同时,将 ϵ -己内酯(132.1克)和 δ -戊内酯(29.0克)的混合物与2-乙基己酸锡(II)(0.54克)一起送入反应器。该反应在125°C下进一步继续直至如通过测量与理论预期值相比的%NV所证实,实现内酯的所需转化率。在实现所述转化率后,将物料冷却到75°C并通过乙酸正丁酯稀释并搅拌直至观察到均匀溶液。该分散剂的最终%NV为60.8%。

[0525] (III) 溶剂型无规聚合物分散剂(分散剂6)的制备

[0526] 步骤-1:锚接枝中间体的合成:

[0527] 根据本领域技术人员熟悉的方法,使缩水甘油基官能的丙烯酸系共聚物(Acrylic-BB-1)(36.9克)与锚C(24.05克)在催化量的乙酰丙酮锌存在下在115°C-120°C下反应直至几乎所有环氧基耗尽。将反应物料冷却到环境条件并在冷却的同时通过加入甲乙酮(10克)稀释。

[0528] 步骤-2:接出聚酯侧链:

[0529] 根据本领域技术人员熟悉的方法,由上述步骤-1中的锚接枝中间体通过内酯单体的开环聚合“接出”线型聚酯稳定化链。将该中间体逐渐加热到125°C,同时蒸馏出中间体中存在的溶剂。在使温度保持在105°C-125°C之间的同时,将 ϵ -己内酯(118.5克)和 δ -戊内酯(26.0克)的混合物与2-乙基己酸锡(II)(0.48克)一起送入反应器。该反应在120°C下进一步继续直至如通过测量与理论预期值相比的%NV所证实,实现内酯的所需转化率。在实现所述转化率后,将物料冷却到75°C并通过乙酸正丁酯稀释并搅拌直至观察到均匀溶液。该分散剂的最终%NV为61.7%。

[0530] (IV) 水性无规聚合物分散剂(分散剂7)的制备

[0531] 将聚乙二醇(Carbowax 2000®)(158.2克)装载到反应器中并在真空下加热到120°C并保持30分钟。停止真空并加入琥珀酸酐(7.5克)并在118°C-120°C下反应3.5小时。在催化量的乙酰丙酮锌存在下在115°C下加入缩水甘油基官能的丙烯酸系共聚物(Acrylic-BB-2)(69.9克),随后锚C(48.4克),直至几乎所有环氧基耗尽(环氧当量>15000g/eq)。在该过程中通过简单蒸馏而馏出该体系中存在的溶剂。在将反应物料冷却到环境条件的同时,通过在搅拌的同时加入甲乙酮(112克)和1-丙氧基-2-丙醇(28克)的混合物,稀释该物料。分散剂的最终%NV为66.5%。

[0532] 表6.:最终无规聚合物颜料分散剂树脂的组成

树脂#	聚丙烯酸酯主链	锚	溶剂	锚重量% (/固体)
[0533] 分散剂 5	Acrylic-BB-1	D	乙酸正丁酯	12.87%
分散剂 6	Acrylic-BB-2	C	乙酸正丁酯	12.57%
分散剂 7	Acrylic-BB-2	C	甲乙酮:1-丙氧基-2-丙醇; (80:20)	18.75%

[0534] 聚合型分散剂的评估和观察

[0535] 为了评估根据上述方法合成的聚合型分散剂,配制溶剂型和水性样品并使用Lau Disperser研磨。测量样品研磨料、颜色性能和粒度分布。

[0536] 用多种用于涂料的高性能有机颜料进行评估,包括但不限于BASF Perrindo Maroon L3920、BASF Perrindo Maroon L 39990、Sun Chemical Perrindo Maroon 229-8801、Sun Chemical Perrindo Maroon 229-6438、Sun Chemical Perrindo Violet 29、Clariant Hostaperm Brown HFR01、Sun Chemical Palomar Blue 248-4816和BASF Heliogen Blue 7081 D。这些颜料获自Sun Chemical,New Jersey,USA和BASF Corporation,New Jersey,USA。

[0537] 1) 配制剂

[0538] 对于溶剂型试验,研究10% 颜料载量,在各种颜料上分散剂(Dispersant On Pigment) (DoP) 浓度下。DoP浓度为~30% - ~300%。在乙酸正丁酯(Nexeo Solutions, Warren,Michigan,USA) 中评估样品。表7显示在~50%DoP下,合成分散剂的典型配制剂。

[0539] 对于水性试验,研究10% 颜料载量,在各种分散剂:颜料(DoP) 浓度下。DoP浓度为~25% - ~200%。在去离子水和去离子水/溶剂混合物中评估样品,其中溶剂组分为总配制剂的至少2.5重量%。所用溶剂的实例包括,但不限于,丙二醇正丙基醚(Nexeo Solutions, Warren,Michigan,USA) 和丙二醇正丁基醚(Dowanol PNB,The Dow Chemical Company, Midland,Michigan,USA)。

[0540] 2) 研磨

[0541] 向各配制剂中加入0.3mm锚稳定化氧化钇珠粒(Fox Industries,Fairfield,New Jersey,USA) 以研磨颜料。对于溶剂型体系,珠粒为总配制剂重量的~100%,例如将100克配制剂添加到100克珠粒中以得到总共200克。对于水性体系,珠粒为总配制剂重量的200%,例如将100克配制剂添加到200克珠粒中以得到总共300克。

[0542] 然后将准备好的样品置于具有冷却系统的Lau Disperser-Model DAS H-TP 200-K(LAU GmbH,Hemer,德国) 上并在风扇运行的同时摇动540分钟或9小时。在该运行完成后,过滤样品以除去珠粒并储存在铝漆罐中。过滤的珠粒用溶剂洗涤并重复使用。

[0543]

表 7: 颜料分散体的组成

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7*	实施例 8*	实施例 9*
分散剂 1	9.86		9.86		9.86				
分散剂 2		10.1		10.1		10.1			
分散剂 4*							9.84	9.84	9.84
229-6438 (棕色)			10	10				10	
L3920 (红色)	10	10					10		
L3990 (棕色)					10	10			10
乙酸正丁酯	80.14	79.90	80.14	79.90	80.14	79.90	80.16	80.16	80.16
总计	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0544] 稳定性和颜色的评估

[0545] 1) 样品稳定性

[0546] 在过滤后,使用Hegman细度计评估研磨料的细度。如果样品表现出<6微米的研磨料,样品被认为合格。

[0547] 2) 颜色评估

[0548] 使用Melinex刮样纸 (Puetz GmbH+CO.Folien KG, Taunusstein, 德国), 在R10CG0392D, 来自BASF Corp.at 26701Telegraph Rd.Southfield,MI 48033的市售单组分清漆中评估溶剂型颜料分散体的颜色性能。在0.3% 颜料:基料重量比下评估颜料(颜料(L3920、L3990、229-6438)。基料重量仅包括来自清漆的51%固体。将颜料在搅拌下添加到R10CG0392D清漆中。在Byk刮涂棒 (Byk-Chemie GmbH, Wesel, 德国) 上使用150 μ m间隙, 并使其闪蒸(flash) ~ 20分钟。随后将样品在270°F下烘烤20分钟。一式两份制作样品以确保可再现性。

[0549] 一旦样品冷却,使用Byk Mac i分光光度计 (Byk-Chemie GmbH, Wesel, 德国) 测量色谱。将带有该调色清漆刮涂膜的Melinex卡片置于反射镜顶部。然后将Byk Mac i置于Melinex卡和反射镜顶部并用d65光源在偏离镜面15、25、45、75和110度下使用GM CieLab加权数测量颜色数据。对每样品进行5次测量并比较给定样品的重复刮涂膜。

[0550] 这种方法用于颜色评估,因为较高粒度的颜料附聚,以产生更多散射光,这提高该膜的测得明度值。由于110°角度具有最常的膜路径长度,其对检测散射的增加最敏感。因此,在110°角度下的L*值(明度)用于评估,因此产生较低L*值的分散体较透明,并因此相当于改进颜料颗粒的分布或稳定化或分散。

[0551] 表8提供表7中的配制体系在110°角度下的典型L*值。

[0552] 表8:

	在 110°的 L*	在 110°的<dL>
[0553] 实施例 1	10.22	-0.88
实施例 2	10.01	-1.16
实施例 3	11.57	-1.84
[0554] 实施例 4	11.59	-1.82
实施例 5	11.95	-1.41
实施例 6	12.41	-0.84

[0555] 其中

[0556] L*是在110°的明度值;

[0557] <dL>是在参考分散体,即含有分散剂4的分散体组合物(实施例7*、8*和9*, 锚基团为N-甲基羧基-1,8-萘二甲酰亚胺)和含有本发明的聚合型颜料分散剂的分散体(实施例1至6)之间的在110°的L*的差值的加权值

[0558] 结果的论述

[0559] 表8中的结果表明,含有本发明的聚合型颜料分散剂的实施例1-6表现出较低的L*值。<dL>的负值表明该聚合型颜料分散剂的L*值低于参考分散体。这也表明含有本发明的

聚合型颜料分散剂的分散体比参考分散体更透明。

[0560] 在各颜料类型内,在较小粒度与降低的 110° 明度值(与散射和不透明度有关)之间存在良好的相关性。较低的 L^* 值通常与较小的粒度相关。

[0561] 优点

[0562] 1) 与由锚分子N-甲基羧基-1,8-萘二甲酰亚胺(其也通过可控自由基聚合(CRP)法制备)与二嵌段预聚物制成的分散剂相比,本发明的二嵌段聚合物分散剂提供更高效的解附聚。这表明通过高能微研磨过程以使颜料颗粒达到小于100nm粒度范围,可实现更高色度和透明的颜色。

[0563] 2) 本发明的新型锚(式IV)与含有有机酸催化剂的清漆涂料组合物相容。这优于含有胺的商业分散剂,胺与酸催化剂反应并失去分散能力。

[0564] 试验方法

[0565] L^* 值测定

[0566] 使用Byk Mac i分光光度计(Byk-Chemie GmbH,Wesel,德国)测定 L^* 值。用D65光源测量颜色数据,并根据标准DIN 6175-2使用GM CieLab加权数测定加权 dL 或 $\langle dL \rangle$ 值。

[0567] 环氧当量(WPE)测定

[0568] 根据ASTM D1652通过用溴化氢(HBr)滴定,测定WPE。

[0569] 不挥发物(NV)测定

[0570] 根据ASTM D2369通过在设定在 110°C 的强制通风烘箱中除去挥发性组分至60分钟,测定NV。