

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01F 17/34
C08G 63/02
C08G 63/20
C08G 18/42
C09D 7/02
C09D 11/00
C09D 17/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 99808139.6

[45] 授权公告日 2005 年 8 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1215900C

[22] 申请日 1999.4.26 [21] 申请号 99808139.6
[30] 优先权
[32] 1998. 4. 30 [33] GB [31] 9809257.0
[86] 国际申请 PCT/GB1999/001293 1999.4.26
[87] 国际公布 WO1999/056864 英 1999.11.11
[85] 进入国家阶段日期 2000.12.29
[71] 专利权人 路博润公司
地址 美国 俄亥俄州
[72] 发明人 D·特特福德
审查员 付明星

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 庞立志 钟守期

权利要求书 4 页 说明书 34 页

[54] 发明名称 聚氨酯分散剂
[57] 摘要

包括平均官能度为 2 - 10 的多异氰酸酯和一种或多种聚(氧化亚烷基羰基)链(POAC 链)如含有从 ε - 己内酯和 δ - 戊内酯衍生的 POAC 链的那些的加成反应产物的分散剂。 该分散剂用于将颜料分散在涂料和油墨中。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、包括平均官能度为 2-10 的多异氰酸酯和一种或多种聚(氧化亚烷基羰基)链(POAC 链)的加成反应产物的分散剂,该链可从两种或多种不同的羟基羧酸或它们的内酯、包括它们的盐和聚合终止基团衍生,所述聚合终止基团是 C_{1-35} -的烃基基团,其可以是芳族、脂环族、杂环族或者线型或支化的饱和脂族基团,任选被卤素、 C_{1-6} -烷氧基、酯、酰氨、尿烷和醚基基团取代。

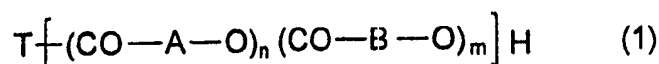
2、权利要求 1 所要求的分散剂,其中所述 POAC 链可由两种不同的羟基羧酸或它们的内酯获得。

3、权利要求 1 或 2 所要求的分散剂,其中所述羟基羧酸或其内酯含有 C_{1-6} -亚烷基。

4、权利要求 1 或 2 所要求的分散剂,其中所述羟基羧酸是 6-羟基己酸和 5-羟基戊酸。

5、权利要求 1 或 2 所要求的分散剂,其中所述内酯是任选被 C_{1-8} -烷基取代的 δ -戊内酯或 ϵ -己内酯。

6、权利要求 1 或 2 所要求的分散剂,其中所述 POAC 链可由式 1 的一种或多种 TPOAC 醇获得



其中

T 为链终止基团;

A 和 B 为不同的 C_{1-17} -亚烷基;

n 和 m 为整数; 和

$n+m$ 为 2-200。

7、权利要求 1 或 2 所要求的分散剂,其中各多异氰酸酯含有一个或多个 POAC 链,条件是有两个剩余的未与 POAC 链反应的异氰酸酯基,其中一个异氰酸酯基与交联剂反应,另一个与改性剂反应。

8、在权利要求 7 中的所要求的分散剂,其中所述交联剂

是式 2 的化合物



其中

E 为 OH, NH_2 或 NHR;

D 为分子量不高于 3,000 和含有两个或两个以上碳原子且可含醚、硫醚、酯(即 OCOR), 酰胺, 尿烷, 砜或 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 基团的脂族、脂环族和/或芳族基团;

R 为 C_{1-8} -烷基; 和

p 为 2 或 3。

9、权利要求 7 的分散剂, 其中所述改性剂是式 Z-Q 的化合物,

其中

Q 为羟基, 氨基, NHR^1 或 SH ;

R^1 为 C_{1-8} -烷基; 和

Z 为有 2-10 个碳原子和含有至少一个叔氨基的脂族基团或为含至少一个不带氢原子的碱性环氮原子的杂环基团, 其中杂环基团可通过含至多 10 个碳原子的亚烷基与 Q 连接。

10、权利要求 7 所要求的分散剂, 其中所述多异氰酸酯和 POAC 链或 TPOAC 醇之间的反应导致了 15-50% 的可利用的异氰酸酯基的反应。

11、权利要求 1 或 2 所要求的分散剂, 其中最初存在的异氰酸酯基中的 15-45% 与交联剂反应。

12、权利要求 7 所要求的分散剂, 其中所述改性剂是式 K-L 或 K-NH-K 化合物,

其中

L 表示 OH, NH_2 , NHR^2 或 SH ;

R^2 为 C_{1-4} -烷基; 和

K 为脂族、脂环族或芳族残基, 其具有至少一个酸官能团和/或至少一个 OH 基团和/或至少一个 $-\text{Si}(\text{OR}^3)_t(\text{R}^4)_{3-t}$ -基团;

R^3 和 R^4 是 C_{1-10} -烷基; 和

t 为 1-3。

13、权利要求 12 中所要求的分散剂，其中对于每一个未与 POAC 链或交联剂反应的异氰酸酯基，提供至少 0.8 摩尔的式 K-L 和/或 K-NH-K 的化合物。

14、权利要求 12 或 13 中所要求的分散剂，其中所述多异氰酸酯中 10-70% 的异氰酸酯基与 POAC 链或 TPOAC 醇反应。

15、权利要求 12 所要求的分散剂，其中 1-50% 的异氰酸酯基进一步与交联剂反应。

16、权利要求 12 所要求的分散剂，其中未与 POAC 链或交联剂反应的任何异氰酸酯基与含至少两个羧酸基团的多羧酸或它们的酸酐反应。

17、权利要求 1 或 2 所要求的分散剂，其中所述多异氰酸酯进一步与 TPOAC 醇 (B₁) 和单羟基单羧酸或单氨基单羧酸 (B₂) 的混合物 (B) 和含至少一个碱性环氮原子和异氰酸酯反应活性基团的化合物 (C) 反应。

18、权利要求 17 中所要求的分散剂，其中 30-70% 的异氰酸酯基与 (B) 反应和 30-70% 的异氰酸酯基与 (C) 反应。

19、权利要求 1 或 2 所要求的分散剂，其中所述多异氰酸酯与一种或多种 POAC 链或 TPOAC 醇 (B)，二羧酸化合物 (C) 和含有至少一个碱性环氮原子和异氰酸酯反应活性基团的化合物 (D) 反应。

20、权利要求 19 中所要求的分散剂，其中 30-70% 的异氰酸酯基与 (B) 和 (C) 一起反应和 30-70% 之间的异氰酸酯基与 (D) 反应。

21、权利要求 19 或 20 中所要求的分散剂，其中所述二羧酸化合物可通过将二元醇与二羧酸或它们的酸酐反应来获得。

22、权利要求 1 或 2 所要求的分散剂，它含有一种或多种 POAC 链或 TPOAC 醇和改性剂，所述改性剂是含至少一个氮原子的杂环化合物，可通过将丙烯酸酯或环氧化物与杂环体系反应来获得。

23、权利要求 22 中所要求的分散剂，其中所述杂环化合物是式 P-Q-W 化合物

其中

P 是含至少一个氮原子的杂环结构;

Q 是含至少 3 个原子的链;

W 是基团 OR^5 或 NR^5R^6 ;

R^5 是 H 或基团 R^7-L^1 ;

R^7 是有至少两个原子的链;

L^1 是 OH 或 NH_2 ; 和

R^6 是 R^7-L^1 。

24、权利要求 23 中所要求的分散剂, 其中 Q 在相对于 P 的 γ -位置上有羰基。

25、权利要求 22 所要求的分散剂, 其中所述多异氰酸酯与是二元醇, 二胺, 二羧酸和/或单羟基羧酸的交联剂反应。

26、权利要求 25 中所要求的分散剂, 其中所述多异氰酸酯中 40-80% 的异氰酸酯基与 POAC 化合物或 TPOAC 醇和交联剂反应。

27、权利要求 22 所要求的分散剂, 其中 20-60% 的异氰酸酯基与作为改性剂的杂环化合物反应。

28、包括颗粒状固体和权利要求 1-27 中任一项所要求的分散剂的组合物。

29、包括颗粒状固体、有机介质和权利要求 1-27 中任一项所要求的分散剂的分散体。

30、包括颗粒状固体、成膜漆基有机介质和权利要求 1-27 中任一项所要求的分散剂的研磨料。

31、包括权利要求 29 中所要求的分散体或权利要求 30 中所要求的研磨料的漆或印刷油墨。

聚氨酯分散剂

本发明涉及从多异氰酸酯和衍生自两种或多种不同羧基羧酸或其内酯的至少一种聚(氧化亚烷基羰基)链形成的分散剂。

US4, 647, 647 公开了由平均官能度为 2.5-6 的多异氰酸酯与含 O 和 COOH 的单羟基化合物反应来制备的分散剂。单羟基化合物的实例包括十七氟癸醇, 2-乙基己醇和戊内酯的反应产物; 和己内酯与作为聚合封端基的下列羟基化合物的反应产物: 苯乙醇, 正辛醇, 异壬醇, 壬基酚乙氧基化物(MW 445), 三羟甲基丙烷和 1,4-丁二醇。这些分散剂据说能抵抗分散过程之后的固体重新聚结, 从而赋予了漆和涂料高的光泽, 使着色的塑料有重的色彩和使增强塑料有良好的机械强度。

U. S. 4, 795, 790 公开了类似的多异氰酸酯衍生的分散剂, 它含有酸性基团, 碱性基团或烷氧基硅烷基团。

U. S. 5, 399, 294 和 U. S. 5, 425, 900 也公开了类似多异氰酸酯衍生的分散剂, 它另外含有具有至少一个碱性环氮原子和异氰酸酯反应活性基团的化合物。

WO 97/26984 也公开了含有从丙烯酸酯或环氧化物衍生的有环氮原子的环状基团的多异氰酸酯衍生的分散剂。

就这些含有聚(氧化亚烷基羰基)链的分散剂而言, 这些链从单种羧基羧酸或它的内酯衍生而来。

现在已经发现, 改进的分散剂可通过引入可由两种或多种不同羧基羧酸或它们的内酯得到的聚(氧化亚烷基羰基)链来获得。在许多情况下, 与含有由单种羧基羧酸或它的内酯衍生的聚(氧化亚烷基羰基)链的类似分散剂相比, 该分散剂也表现了改进的溶解性。

根据本发明, 提供了包括平均官能度为 2-10 的多异氰酸酯和一种或多种可从两种或多种不同羧基羧酸或它们的内酯, 包括它们的盐衍生的聚(氧化亚烷基羰基)链的加成反应产物的分散剂。(下文称作“分散剂”)

平均官能度为 2-6 的多异氰酸酯是优选的。

尤其优选的是, 聚氧化亚烷基链由两种不同的羧基羧酸或它们的

内酯衍生而来。

优选的是，聚(氧化亚烷基羧基)链(下文 POAC 链)含有 C_{1-17} -亚烷基。链长可在宽限内变化，取决于分散剂是用于在极性介质中还是在非极性介质中分散颗粒状固体。因此，当分散剂用于在非极性介质中分散颗粒状固体时，优选一种或多种羟基羧酸含有 C_{7-17} -亚烷基，
5 当分散剂用于在极性介质中分散颗粒状固体时，优选一种或多种和尤其是全部羟基羧酸或它们的内酯含有 C_{1-6} -亚烷基。

羟基羧酸可以是线性或支化的，饱和或不饱和的。优选的是，羟基羧酸是饱和的。

10 含有 C_{7-17} -亚烷基的羟基羧酸的实例是蓖麻酸，12-羟基硬脂酸，12-羟基十二烷酸，5-羟基十二烷酸，5-羟基癸酸和 4-羟基癸酸。

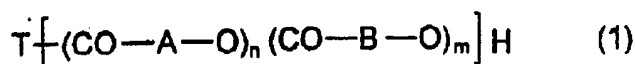
含 C_{1-6} -亚烷基的羟基羧酸的实例是羟基乙酸，5-羟基戊酸和 6-羟基己酸。

当 POAC 链含有一个或多个 C_{1-6} -亚烷基，优选通过将一种或多种内酯聚合来获得。内酯的实例是丙内酯，丁内酯，戊内酯和己内酯。
15 尤其优选的是，内酯为任选被 C_{1-8} -烷基，优选被 C_{1-6} -烷基和尤其是 C_{1-4} -烷基取代的 δ -戊内酯或 ϵ -己内酯。这些烷基的实例是甲基和叔丁基。其中 POAC 链由 δ -戊内酯和 ϵ -己内酯共聚获得时，可得到特别有用的效果。

20 烷基取代的 ϵ -己内酯可由烷基取代的环己酮氧化来获得，因此许多是烷基取代的 ϵ -己内酯的混合物。因此，2-甲基环己酮的氧化常产生 7-甲基 ϵ -己内酯(95%)和 3-甲基 ϵ -己内酯(5%)的混合物。然而，4-烷基环己酮氧化仅产生 5-烷基 ϵ -己内酯。烷基取代的 ϵ -己内酯的其它实例为 6-甲基；4-甲基；5-甲基；5-叔丁基；4, 6, 6-三甲基和 4, 4, 6-三甲基衍生物。7-甲基 ϵ -己内酯是优选的。
25

羟基羧酸或它的内酯的共聚得到了有端羟基和端羧基的 POAC 链(下文 POAC 化合物)。POAC 化合物可以在羟基和/或羧酸基团上与含有官能团如羟基，硫醇或氨基的化合物反应，该化合物与异氰酸酯进行加成反应。然而，优选的是，POAC 化合物与多异氰酸酯通过 POAC
30 化合物的羟基进行加成反应。POAC 链可这样来制备，首先将羟基羧酸与多异氰酸酯的异氰酸酯基反应，接着与其它的羟基羧酸或它的内酯共聚以构造 POAC 链。然而，优选首先制备 POAC 化合物和再优选将它

与多异氰酸酯的异氰酸酯基反应。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它的内酯的共聚反应。链终止剂可含有硫醇, 伯或仲胺基, 但优选含有羟基。从两种不同羟基羧酸或它们的内酯衍生的并含有经羰基连接到 POAC 链的链终止剂的 POAC 化合物为式 1 的化合物。



其中

T 为链终止基团;

A 和 B 为不同的 C_{1-17} -亚烷基;

n 和 m 为整数; 和

10 n+m 为 2-200。

式 1 的 POAC 化合物下文称作 TPOAC 醇。

如上文所示那样, 当不同的羟基羧酸或它的内酯在 T-OH 的存在下共聚时, 链终止剂优选含有羟基。

15 T 为任选取代的 C_{1-35} -烃基, 可以是芳族, 脂环族, 杂环族或者线型或支化, 饱和或不饱和的脂族化合物。优选的是, T 含有不高于 20 个的碳原子和更优选不高于 10 个的碳原子。

20 任选的取代基包括卤素, C_{1-6} -烷氧基, 酯(即 $-\text{OCO}-$), 酰胺, 尿烷基和醚基团。当 T-OH 含有一种或多种醚基团时, 优选由氧化丙烯和/或乙烯衍生。因此, T-OH 可以是一元醇或酚, 它是用氧化丙烯和/或乙烯(共)聚合得到。一元醇的实例是 C_{1-20} -脂族醇, 它可以是线型或支化的, 饱和或不饱和的如苯氧基乙醇, 辛醇, C_{11-16} -脂肪醇, 壬醇, 乙醇, 丁醇和甲醇。用氧化丙烯和/或乙烯(共)聚合的酚的实例是壬基酚和 β -萘酚。

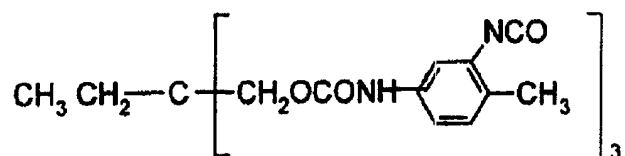
25 当 T 含有酯, 酰胺或尿烷基团时, 这些基团可通过使用二元酸或酸酐或二异氰酸酯来连接含有氨基或羟基的 T 的链片段来制备。能如此交联 T 链片段的化合物的实例是对苯二甲酸, 己二酸, 马来酸, 邻苯二甲酸酐, 马来酸酐和甲苯二异氰酸酯。

在优选类的分散剂中, T 为 C_{1-35} -烷基, 更优选 C_{1-20} -烷基和尤其 C_{1-10} -烷基。

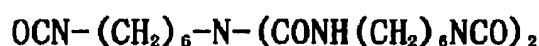
30 如上文所示那样, 分散剂类似于公开在 US4,647,647,

US4, 795, 796, US5, 399, 294, US5, 425, 900 和 W097/26984 中的那些, 但表现了优越的性能。这些公开物的内容引入本文作为参考。

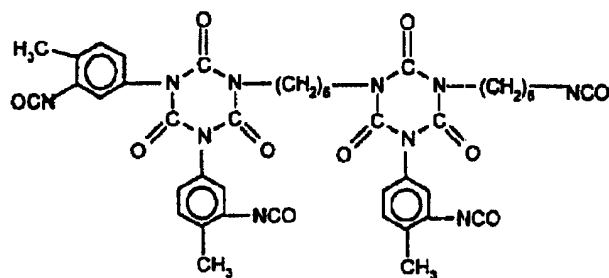
用于制造分散剂的多异氰酸酯包括通过二异氰酸酯和多元醇的加成反应得到的那些, 如



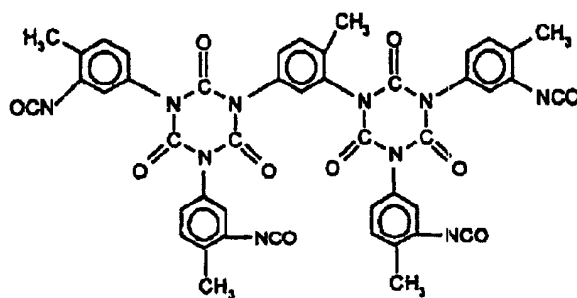
5 或由二异氰酸酯通过缩二脲反应得到的那些, 如



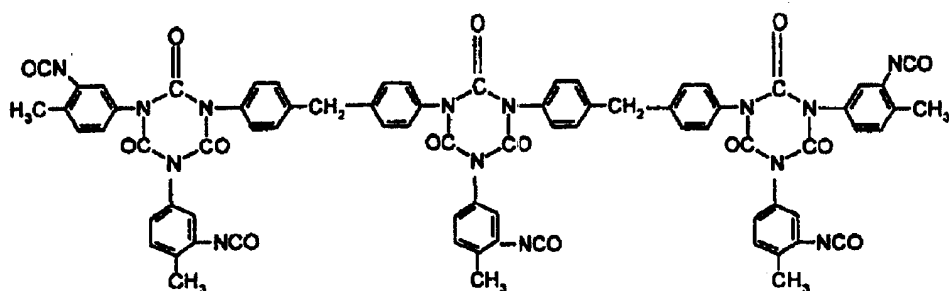
或通过二异氰酸酯的环化得到的多异氰酸酯, 如



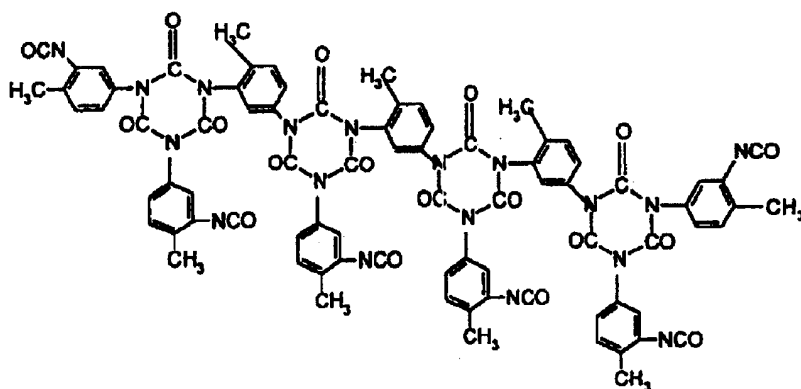
商品: Desmodur HL
(注册商标)



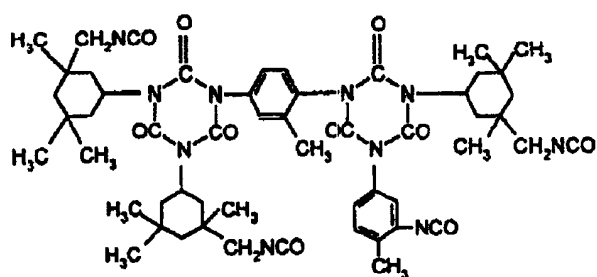
商品: Desmodur IL
(注册商标)



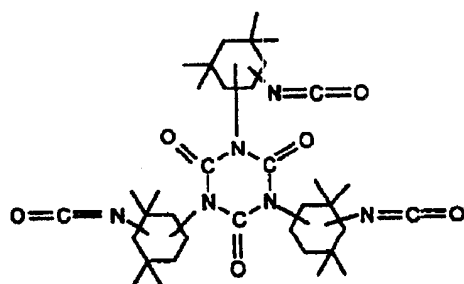
商品: Polurene KC(注册商标)



商品: Polurene HR(注册商标)



甲苯二异氰酸酯-异佛尔酮二异氰酸酯-异氰脲酸酯
公司: SAPICI)



三聚异佛尔酮二异氰酸酯
(Chemische Werke Huls的异氰脲酸酯 - T1890)

可作为商品获得的多异氰酸酯的实例包括 Desmodur VL (Bayer 生产的以二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 为基础的多异氰酸酯), Desmodur A 4370 (Bayer 生产的以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 为基础的多异氰酸酯), Polurene KD (SAPICI 生产的以甲苯二异氰酸酯为基础的多异氰酸酯), Uronal RA50 (Galstaff 生产的以 TDI 为基础多异氰酸酯, Polurene A (SAPICI 生产的以 TDI-三羟甲基丙烷 (TMP) 为基础的多异氰酸酯), Polurene MC (SAPICI 生产的以 TMP-IPDI 为基础的多异氰酸酯, Polurene MD 70 (SAPICI 生产的以 TMP-TDI-MDI 为基础的多异氰酸酯).

许多多异氰酸酯可以混合物商购。术语“平均官能度”指在多异氰酸酯中的游离异氰酸酯基的统计平均数, 并且是多异氰酸酯的平均分子量和计及异氰酸酯基数目的异氰酸酯当量的比率。

与多异氰酸酯进行加成反应的 POAC 化合物或 TPOAC 醇的量可以在宽限内变化, 取决于分散剂的最终用途和尤其分散剂是用于在极性介质还是用于在非极性介质中分散颗粒状固体。

根据本发明的第一方面, 各多异氰酸酯分子平均应优选含有一个或多个 POAC 链, 条件是有剩余两个未与 POAC 化合物或 TPOAC 醇反应的异氰酸酯基。这些“游离”剩余异氰酸酯基当中, 一个游离异氰酸酯基与交联剂反应以连接携带一个或多个 POAC 链的两个多异氰酸酯分子, 另一个异氰酸酯与“改性剂”反应以使分散剂适合用于极性或非极性介质中。因此, 其中多异氰酸酯平均官能度为大约 3 时, 优选至少 0.8, 和更优选大约 1 的异氰酸酯基与 POAC 化合物或 TPOAC 醇反应。当多异氰酸酯有 3 和 6 之间的平均官能度时, 对于每一个多异氰酸酯分子, 它可与一个以上的 POAC 化合物或 TPOAC 醇反应。剩下的“游离”异氰酸酯基可与交联剂或改性剂反应, 虽然优选剩余的游离异氰酸酯基中只有一个与改性剂反应。

多异氰酸酯与 POAC 化合物或 TPOAC 醇、交联剂和改性剂的反应可同时进行, 但优选依次进行。多异氰酸酯和 POAC 化合物或 TPOAC 醇之间的反应因此导致 15-50% 的可利用的异氰酸酯基参与反应, 优选不高于 40%, 更优选不高于 35% 和尤其不高于 30% 的可利用的异氰酸酯基被反应。

当含有一个或多个 POAC 链的多异氰酸酯与交联剂反应时, 最初异氰酸酯基中的另外 15-45% 与交联剂反应, 优选不低于 20%, 更优

选不高于 40%，甚至更优选不高于 35% 和尤其不高于 30% 的最初异氰酸酯基与交联剂反应。

当多异氰酸酯与 POAC 化合物或 TPOAC 醇和与交联剂反应一起进行时，不低于 40% 和尤其不低于 45% 的最初异氰酸酯基被反应。与
5 POAC 化合物或 TPOAC 醇和与交联剂反应的异氰酸酯基数目不高于 75%，优选不高于 65%，更优选不高于 55% 和尤其不高于 50% 的最初异氰酸酯基。

最后，其余的游离异氰酸酯基与改性剂反应。

交联剂优选是通式 2 的化合物

10 D-(E)_p (2)

其中 E 为 OH, NH₂, NHR; p 为 2 或 3; D 为分子量不高于 3,000 和含有两个或两个以上碳原子和可含醚，硫醚，酯(即 OCO)，酰胺，尿烷，砜或-Si(CH₃)₂O-基团的脂族，脂环族和/或芳族基团，R 则为 C₁₋₈-烷基，尤其 C₁₋₄-烷基。

15 E 优选是羟基和尤其优选的是 D-(E)_p 为二元醇。

式 2 的交联剂的实例为二元醇，三元醇，二胺，二链烷醇胺，C₂₋₁₂-单烷醇胺，二羟基二烷基硫化物，和二羟基砜，如丁二醇，己二醇，环己烷二甲醇，新戊二醇，乙二醇，烷基取代的二链烷醇胺，甘油，三羟甲基丙烷，脂肪酸二链烷醇酰胺，硫代二甘醇，二-(4-羟基
20 苯基)-砜。优选的是，交联剂是优选含有 C₂₋₄-亚烷基结构部分，和更优选含有亚乙基结构部分的聚亚烷基二醇。聚亚烷基二醇的分子量优选为 400-2000 和尤其是 600-1500。有 3 个羟基的烷氧基化合物可由三醇作为原料来获得。聚乙二醇是优选的聚亚烷基二醇。

交联剂也可含有可通过使用多元醇，尤其二元醇或三元醇作为起
25 始原料将一种或多种羟基羧酸或它们的内酯聚合获得的 POAC 链，还优选的是，在交联剂中的 POAC 链也可通过两种或多种不同羟基羧酸或它们的内酯共聚得到。优选的多元醇分子量为 800-2000，丁二醇和乙二醇是优选的原料。

最后，所有“游离”的剩余异氰酸酯基与改性剂反应。改性剂的
30 性质取决于分散剂的最终用途。

在本发明的第一方面，改性剂是通式 Z-Q 的那些，其中 Q 为羟基，氨基，NHR¹ 或 SH，其中 R¹ 为 C₁₋₈-烷基或尤其 C₁₋₄-烷基，和 Z 为有 2-10

个碳原子的含有至少一个叔胺基的脂族基团或为含至少一个不带氮原子的碱性环氮原子的杂环基团，其中杂环基团可通过含至多 10 个碳原子的亚烷基连接于 Q。优选的是，Z 为优选通过 C₂₋₆-亚烷基连接于 Q 的有环氮原子的单核或双核杂环基团。优选的杂环基团是任选被取代的三唑，嘧啶，咪唑，吡啶，吗啉，吡咯烷，哌嗪，苯并咪唑，
5 苯并噻唑和/或三嗪。取代基可以是 C₁₋₆-和尤其 C₁₋₄-烷基或烷氧基或氨基。

如上文所述，Q 可以通过含至多 10 个碳原子的亚烷基，优选 C₂₋₆-亚烷基和尤其 C₂₋₄-亚烷基连接至 Z。Q 还可通过含和亚烷基同样
10 数目碳原子的聚醚基团连接至 Z。

Z-Q 的实例为 N,N-二乙基-1,4-丁二胺，1-(2-氨基乙基)-哌嗪，2-(1-吡咯烷基)-乙胺，4-氨基-2-甲氧基嘧啶，2-二甲氨基乙醇，1-(2-羟乙基)-哌嗪，4-(2-羟乙基)-吗啉，2-巯基吡啶，2-巯基苯并咪唑。尤其优选的是，Z-Q 为 N,N-二甲基-1,3-丙二胺，4-(2-氨基乙基)-吡啶，2-氨基-6-甲氧基苯并噻唑，4-(氨基甲基)-吡啶，N,N-二烯丙基蜜胺，3-氨基-1,2,4-三唑，1-(3-氨基丙基)-咪唑，4-(2-羟乙基)-吡啶，1-(2-羟乙基)-咪唑，3-巯基-1,2,4-三唑。这些化合物的特点是它们含有至少一个 Zerewitinoff-活性氢原子/每分子，该氢原子优选与异氰酸酯基反应，以及它们另外含有含氮碱基和该碱基
15 20 不能与异氰酸酯基反应形成脬。这些碱基还以它们的 pKa 值为特征，例如在 US3,817,944，US4,032,698 和 US4,070,388 中的那些。

根据本发明的第二方面，交联剂优选为在第一方面定义的式 D-(E)_p 化合物，和改性剂为式 K-L 或 K-NH-K 化合物，其中 K 表示 -OH，NH₂，-NHR² 或 SH，其中 R² 为 C₁₋₄-烷基和 K 为脂族、脂环族或芳族残基，它有至少一个酸官能团和/或至少一个 OH 基团，其可表示为乙缩醛，和/或有至少一个 -Si(OR³)_t(R⁴)_{3-t}-基团，其中 R³ 和 R⁴ 是 C₁₋₁₀-烷基和 t 为 1-3。在式 K-NH-K 化合物中，基团 K 可相同或不同。
25

在本发明的第二方面，对于未与 POAC 化合物或交联剂反应的每一个异氰酸酯基，优选提供至少 0.8 摩尔的化合物 K-L 和/或 K-NH-K。在聚氨酯分散剂中的任何羟基可任选与含至少两个羧酸基团或它们的酸酐的多羧酸在基本上避免交联反应的条件下反应。
30

在本发明的第二方面，在多异氰酸酯，POAC 化合物或 TPOAC 醇，

交联剂和改性剂之间的反应可以与在本发明的第一方面所述的类似的方式进行。优选多异氰酸酯中 10-70% 的异氰酸酯基与 POAC 化合物或 TPOAC 醇反应，优选的是，不低于 15% 和不低于 20% 的异氰酸酯基与 POAC 化合物或 TPOAC 醇反应，还优选多异氰酸酯的不高于 45%，更优选 5 不低于 40% 和尤其不低于 30% 的异氰酸酯基与 POAC 化合物或 TPOAC 醇反应。

在本发明的第二方面，优选 1-50% 的最初存在的异氰酸酯基进一步与交联剂反应。还优选不低于 5% 和尤其不低于 15% 的最初存在的异氰酸酯基与交联剂反应，以及优选 10 不低于 45%，更优选不低于 40% 和尤其不低于 30% 的最初异氰酸酯基与交联剂反应。

总之，在本发明的第二方面，多异氰酸酯中存在的 20 和 85% 之间的异氰酸酯基与 POAC 化合物或 TPOAC 醇和交联剂反应。尤其优选不低于 30%，不低于 65%，更优选不低于 60% 和尤其不低于 50% 的最初存在的异氰酸酯基与 POAC 化合物或 TPOAC 醇和交联剂反应。

15 总而言之，任何化合物可用作改性剂 K-L 或 K-NH-K，条件是它含有能与异氰酸酯基和至少一种酸基反应的基团。实例是巯基乙酸，巯基丙酸，巯基琥珀酸，巯基苯甲酸，蓖麻酸，12-羟基硬脂酸，羟基乙酸，羟基琥珀酸，羟基丁酸，氨基丁酸，4-氨基苯基乙酸，4-氨基苯甲酸，氨基乙酸，羟基乙烷磺酸，羟基丙烷磺酸，巯基乙烷磺酸，20 氨基甲烷磺酸，3-氨基丙烷磺酸，对氨基苯磺酸，N-(2-羟乙基)乙二胺三乙酸，N-(2-羟乙基)亚氨基二乙酸，4-氨基苯腈酸和 3-氨基丙烷-1-腈酸。

其中 K 含有一个或多个 OH 基的改性剂的实例是有机多元醇如乙二醇，丙二醇，1,12-十二烷二醇，1,4-双(羟甲基)环己烷，苯基乙25 二醇，二甘醇，三甘醇，二丙二醇，2-丁-1,4-二醇，3-己烯-2,5-二醇，甘油，1,2,4-丁三醇，三乙醇胺，2,2-双(羟甲基)-1,3-丙二醇，1,2,7,8-辛四醇，二季戊四醇，N,N,N',N'-四(2-羟丙基)乙二胺。含氨基的单羟基或多羟基化合物的实例优选如乙醇胺，3-氨基丙醇，异丙醇胺，2-甲基氨基乙醇，2,2'-氨基乙氧基乙醇，1-氨基丙-2,3-30 二醇，2-氨基-2-乙基丙-1,3-二醇，2-丁基氨基乙醇，三(羟甲基)氨基乙烷，2-环己基氨基乙醇，3-氨基-2,2-二甲基-1-丙醇，4-氨基-1-丁醇和 2-氨基-1-苯基丙-1,3-二醇。

含至少一个烷氧基甲硅烷基的改性剂的实例是 3-氨基丙基三甲氧基硅烷, 3-氨基丙基三乙氧基硅烷, 3-巯基丙基三甲氧基硅烷, 4-氨基苯基三乙氧基硅烷, 4-氨基丁基三乙氧基硅烷, 4-氨基丁基二甲氧基硅烷, N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷, 双-[3-
5 (三乙氧基甲硅烷基)丙基]胺和三甲氧基甲硅烷基丙基二乙三胺。

改性剂 K-NH-K 的实例是乙二胺-N, N'-二乙酸, 乙二胺-N, N'-双[2-(2-羟苯基)乙酸, 乙醇胺乙酸, 二乙醇胺, 二异丙醇胺和双[3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基]胺。

根据本发明的第三方面, 多异氰酸酯与 POAC 化合物或 TPOAC 醇
10 (B₁)和单羟基单羧酸或单氨基单羧酸(B₂)的混合物(B)和含至少一个碱性环氮原子和异氰酸酯反应活性基团的化合物(C)反应, 其中, 存在于多异氰酸酯中的异氰酸酯基当中, 优选 30-70% 与 B 反应和优选 30-70% 与 C 反应。这些分散剂对于在树脂如醇酸树脂和无油聚酯树脂中分散颗粒状固体是尤其有效的。

15 由 B₂ 表示的单羟基单羧酸通过羟基羧酸的酯化或通过二醇与二羧酸或它的酸酐反应来获得。单氨基单羧酸以类似的方式获得。优选的是, 化合物 B₂ 的分子量是 750-4000。

优选的是, POAC 化合物或 TPOAC 醇的量大于单羟基羧酸或单氨基单羧酸的量。还优选的是, 源自 POAC 化合物或 TPOAC 醇的羟基数和
20 单羟基-或单氨基-单羧酸的羟基数之比为 1:1-10:1 和尤其为 2:1-5:1。

在本发明的第三方面, 含碱性氮原子的化合物的实例是 N, N-二乙基-1, 4-丁二胺, 1-(2-氨基乙基)-哌嗪, (1-吡咯烷基)乙胺, 4-氨基-2-甲氧基-嘧啶, 2-二甲氨基乙醇, 1-(2-羟乙基)-哌嗪, 4-(2-
25 羟乙基)-吗啉, 2-巯基嘧啶, 2-巯基苯并咪唑和尤其 N, N-二甲基-1, 3-丙二胺, 4-(2-氨基乙基)-嘧啶, 2-氨基-6-甲氧基苯并噻唑, 4-(氨基乙基)-吡啶, N, N-二烯丙基蜜胺, 3-氨基-1, 2, 4-三唑, 1-(3-氨基丙基)咪唑, 4-(羟乙基)-吡啶, 1-(2-羟乙基)-咪唑和 3-巯基-1, 2, 4-三唑。

30 在本发明的第三方面, 多异氰酸酯也可与少量的二元醇反应, 以使优选低于 5% 和尤其低于 2.5% 的初始存在的异氰酸酯基与二醇反应, 尤其优选不使用这样的二醇。

根据本发明的第四方面，多异氰酸酯与一种或多种 POAC 化合物或 TPOAC 醇(B)、至少一种二羧酸化合物(C)和含有至少一个碱性环氮原子和异氰酸酯反应活性基团的化合物(D)反应，其中，多异氰酸酯中的优选 30-70% 的异氰酸酯基与 B 和 C 一起反应，多异氰酸酯中的
5 优选 30-70% 的异氰酸酯基与 D 反应。这些分散剂尤其可用于将颗粒状固体分散在树脂如醇酸树脂和无油聚酯树脂中。

二羧酸化合物可通过将二醇与二羧酸或它的酸酐反应来获得。二醇优选是聚(C₂₋₄-亚烷基二醇)和尤其是聚乙二醇。还优选二醇的分子量高于二羧酸的分子量。

10 优选的是，二羧酸在其羧酸基团之间含有至少 8 个碳原子，它可被酰胺，醚，酯(即 OCO)，硫醚，砜和/或尿烷基团取代。优选的是，二羧酸化合物的分子量不低于 500 和尤其不低于 750。还优选的是，二羧酸化合物的分子量不高于 4,000。二羧酸化合物的实例是聚乙二醇(MW 1000)与马来酸酐和/或邻苯二甲酸酐的反应产物。

15 含至少一个碱性环氮原子的化合物的实例，包括优选的实例，如本发明的第三方面所述。

根据本发明的第五方面，提供了属于多异氰酸酯与一种或多种 POAC 化合物或 TPOAC 醇和改性剂的加成产物的分散剂。改性剂是杂环化合物，含有至少一个氮原子，它通过将丙烯酸酯或环氧化物与杂环
20 体系反应来获得。

优选的是，杂环化合物为式 P-Q-W 化合物，其中 P 表示含至少一个氮原子的杂环结构，Q 是含至少 3 个原子的链，以及 W 是基团 OR⁵或 N(R⁵)(R⁶)，其中 R⁵为 H 或基团 R⁷-L¹，其中 R⁷是有至少两个原子的链，和 L¹是羟基或氨基，以及 R⁶表示 R⁷-L¹。

25 优选的是，Q 在相对于基团 P 的 γ -位置上有羧基，例如，可由丙烯酸酯和杂环结构获得的化合物。可使用杂环化合物的游离酸(W 为 OH)或它的酰胺或酯。实例是(甲基)丙烯酸的羟乙基和羟丙基酯与杂环结构的反应产物，其中以下基团被连接到杂环结构的氮原子上：丙酸-2-羟乙基酯，丙酸-2-羟丙基酯，2-甲基丙酸-2-羟乙基酯和 2-甲
30 基-丙酸 2-羟丙基酯，以及它们的乙氧基化的和/或丙氧基化的衍生物。丙烯酸酯是优选的。

另外，化合物 P-Q-W 可通过将环氧化物如缩水甘油与杂环结构反

应来获得。当使用缩水甘油时，杂环结构含有与氮连接的 1,2-二羟丙基取代基。

用于制备杂环化合物的杂环结构的实例是咪唑，咪唑，苯并咪唑，咪唑啉，吡咯烷，吡唑，1,2,4-三唑，苯并三唑，噁唑，1-H-四唑，包括它们的取代衍生物。优选的杂环是吡咯烷，1,2,4-三唑，吡唑，咪唑和它们的衍生物。

杂环化合物的特定实例是

3-苯并咪唑-1-基-丙酸-2-羟乙基酯，
1,2-二羟基-3-苯并咪唑-1-基丙烷，
10 3-吡唑-1-基丙酸-2-羟乙基酯，
3-(2-苯基-2-咪唑-1-基)丙酸-2-羟乙基酯，
3-(1H,2,4-三唑-1-基)丙酸-2-羟乙基酯，
3-(1,2,4H-三唑-4-基)丙酸-2-羟乙基酯，
3-(1H-苯并三唑-1-基)丙酸-2-羟乙基酯，
15 3-(2H-苯并三唑-2-基)丙酸-2-羟乙基酯，
3-咪唑-1-基丙酸-2-羟丙基酯，和
3-(2-甲基咪唑-1-基)丙酸-2-羟乙基酯。

在根据本发明的第五方面的优选变型中，多异氰酸酯还与可为二醇，二胺，二羧酸和/或单羟基-单羧酸的交联剂反应。交联剂优选具有在官能团 OH、NH₂ 和 COOH 之间含有至少 8 个碳原子的链。该链也可含有酰胺，醚，硫醚，酯(即 OCO)和/或尿烷基团。优选的是，在本发明的第五方面中的交联剂有高于 200 和尤其 750-4000 之间的分子量。

优选的是，多异氰酸酯中的 40-80% 的异氰酸酯基与 POAC 化合物或 TPOAC 醇和交联剂反应。还优选的是，20-60% 的异氰酸酯基与改性剂 P-Q-W 反应。

与本发明的前述方面一样，留在尿烷分散剂中的任何异氰酸酯基可通过与胺和醇如正丁醇反应来除去。

根据本发明的第六方面，提供了可通过将含两个或多个异氰酸酯基的多异氰酸酯(a)，含两个或多个与异氰酸酯基反应的基团的有机化合物(b)和含 POAC 链或 TPOAC 醇的化合物(c)一起反应来获得的聚氨酯分散剂。

多异氰酸酯(a)可以是脂族或脂环族化合物,但优选是芳族化合物。实例为六亚甲基二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,二异氰酸2,4-甲苯酯和二异氰酸2,6-甲苯酯,包括它们的混合物。

- 5 化合物(b)优选含有至少两个羟基和/或伯或仲氨基,实例是三羟甲基丙烷,二乙醇胺,三乙醇胺,但尤其是含有两个与异氰酸酯反应的基团的化合物,例如脂族二醇如乙二醇,丙二醇,丁-1,3-二醇,丁-1,4-二醇,1,5-戊二醇,1,6-己二醇和1,10-癸二醇,其它优选的化合物为脂族二胺如乙二胺,1,3-丙二胺,六亚甲基二胺,1,12-
10 二氨基十二烷和式 $\text{VNH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, 其中V为脂族长链如牛脂。化合物(b)的其它实例是氨基醇如乙醇胺, β -十六烷基氨基乙醇,含醚基的二醇如二甘醇,三甘醇,聚乙二醇,二丙二醇和乙氧基化的脂族胺。

- 化合物(a),(b)和(c)可一起同时反应,或通过首先将(a)与(b)或(a)与(c)反应来依次进行反应。优选的是,(a)首先与(c)反应,然后与(b)反应。如果这些反应的产物依然含有未反应的异氰酸酯基,
15 它们可与简单的醇或胺如甲醇或乙胺反应。

- 优选的是,1-10和尤其1.5-3分子的化合物(a)与每分子化合物(c)反应。还优选的是,化合物(b)的量等于仍然剩下的异氰酸酯基的数目。反应可在溶剂中,任选在催化剂如二氮杂二环辛烷存在下进
20 行。

- POAC 链或 TPOAC 醇容易通过将羧基酸或它们的内酯,优选在聚合终止剂的存在下在惰性氛围中和优选在酯化催化剂的存在下一起加热来制备。反应可在惰性溶剂的存在下进行,该溶剂不与起始材料或 POAC 化合物或 TPOAC 醇反应。优选的是,反应在无溶剂的存在下
25 进行。反应的温度典型地在 120 和 180℃ 之间。

酯化催化剂的实例是钛酸四烷基酯如钛酸四丁酯,有机酸的锌盐如乙酸锌,有机酸的锡盐如辛酸锡,脂族醇的镱盐如异丙氧化镱,甲苯磺酸或强有机酸如三卤乙酸,例如三氯乙酸。

- 所有涉及多异氰酸酯的反应可以本领域已知的任何方法进行。因此,它们可在惰性溶剂如脂族或芳族烃类,醚类和酰胺的存在下
30 进行。具体的溶剂实例是二甲苯,二噁烷和二甲基甲酰胺。涉及异氰酸酯基的反应还可在催化剂如二月桂酸二丁基锡,乙酰丙酮酸铁或

三亚乙基二胺。

如上文所述，分散剂对于在有机介质中分散颗粒状固体是尤其有效的。

根据本发明的更进一步的方面，提供了包括颗粒状固体和“该分散剂”的组合物。

根据本发明的还进一步的方面，提供了包括该分散剂，颗粒状固体和有机介质的分散体。

分散体中存在的固体可以是无机或有机固体材料，它在有机介质中在相关的温度下基本不溶，和希望在其中以精细分散的形式稳定。

适宜固体的实例包括溶剂油墨用的颜料；漆和塑料用的颜料，增量剂和填料；染料，尤其分散染料；溶剂染色浴，油墨和其它溶剂应用体系用的荧光增白剂和织物助剂；油性和反相乳液型钻井液；干洗液中的污物和固体颗粒；颗粒状陶瓷材料；磁性材料和磁性录音介质，以及可应用于有机介质中分散体的农药，农业化学品和药品。

优选的固体是例如在《颜料索引》(the Colour Index) (1971) 的第三版和以后的修订版及增补版中在标题为“Pigments”的章下所述的任何公认类别的颜料。无机颜料的实例是二氧化钛，氧化锌，普鲁士蓝，硫化镉，氧化铁，硫化汞，群青和铬颜料，包括铬酸盐，钼酸盐，混合铬酸盐和铅，锌，钡，钙的硫酸盐及它们的混合物和变体，它们可作为绿-黄-红颜料以淡黄色，柠檬色，中性色，橙色，猩红和红色铬的名称商购。有机颜料的实例是偶氮，重氮，稠合偶氮，硫靛，阴丹酮，异阴丹酮，二苯并[cd, jk]芘-5, 10-二酮，蒽醌，异二苯并蒽酮，三苯二噁嗪，喹吖啶酮和酞菁染料系列，尤其是酞菁铜和其核上卤化的衍生物，以及酸性，碱性和媒介染料的色淀。碳黑虽然严格地说是无机的，但在分散性能上表现更象有机颜料。优选的有机颜料是酞菁，尤其酞菁铜，单偶氮，重偶氮，阴丹酮，二苯并[cd, jk]芘-5, 10-二酮，喹吖啶酮和碳黑。

其它优选的固体包括：增量剂和填料如滑石，高岭土，硅石，重晶石和白垩。颗粒状陶瓷材料氧化铝，硅石，氧化锆，二氧化钛，氮化硅，氮化硼，碳化硅，碳化硼，混合氮化硅-铝和金属钛酸盐；颗粒状磁性材料如过渡金属的磁性氧化物，尤其铁和铬，例如 γ - Fe_2O_3 ， Fe_3O_4 ，和掺钴氧化铁，氧化钙，铁酸盐，尤其铁酸钡；和金属颗粒，

尤其金属铁，镍，钴和它们的合金；和农业化学品如杀真菌剂 flutriafen，多菌灵，四氯二氟苯和代森锰锌。

存在于本发明分散体中的有机介质优选是极性有机介质或基本上非极性芳族烃或卤代烃。涉及有机介质的术语“极性”意指 Crowley
5 等在 Journal of Paint Technology, 38 卷, 1966, 269 页中标题“A Three Dimentional Approach to Solubility”的文章中所述的能形成中到强键的有机液体或树脂。这类有机介质一般有如在上述文章中定义的 5 个或 5 个以上的氢键。

适合的极性有机液体的实例是胺，醚，尤其低级烷基醚，有机酸，
10 酯，酮，二醇，醇和酰胺。这类具有中强氢键的液体的许多具体实例给出在 Ibert Mellan(1968 年由 Noyes Development Corporation 出版)的标题“Compatibility and Solubility”的书中 39-40 页的表 2.14 中，这些液体全部落入了本文所用术语极性有机液体的范围。

优选的极性有机液体是二烷基酮，链烷烃羧酸的烷基酯和链烷
15 醇，尤其这类液体含至多和包括总数 6 个碳原子。作为优选的和尤其优选的液体的实例可提及二烷基和环烷基酮，如丙酮，丁酮，二乙酮，二异丙酮，甲基·异丁基酮，二异丁基酮，甲基·异戊基酮，甲基·正戊基酮和环己酮；烷基酯如乙酸甲酯，乙酸乙酯，乙酸异丙酯，乙酸丁酯，甲酸乙酯，丙酸甲酯，乙酸甲氧基丙酯和丁酸乙酯；二醇和二
20 醇酯和醚，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；链烷醇如甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，正丁醇和异丁醇及二烷基醚和环醚如二乙基醚和四氢呋喃。

基本上非极性的有机液体可单独或以与前述极性溶剂的混合物
25 使用，它们是芳族烃类，如甲苯和二甲苯，脂族烃类如己烷，庚烷，辛烷，癸烷，十二烷和高沸点脂族馏分如石油溶剂及卤代脂族和芳族烃类，如三氯乙烯，全氯乙烯和氯苯。

作为本发明分散体的介质，适合的极性树脂的实例是适合于制备用于各种应用如漆和油墨的油墨，漆和薄片的成膜树脂。这类树脂的
30 实例是聚酰胺，如 Versamid™和 Wolfamid™，和纤维素醚，如乙基纤维素和乙基羟乙基纤维素。漆树脂的实例包括短油醇酸树脂/蜜胺-甲醛，聚酯/蜜胺-甲醛，热固性丙烯酸/蜜胺-甲醛，长油醇酸树脂和

多介质树脂如丙烯酸和脲/醛。

如果需要，分散体可含有其它成分，例如树脂（其中这些还没有构成有机介质）粘结剂，流化剂（如描述在 GB-A-1508576 和 GB-A-2108143 中的那些），抗沉降剂，增塑剂，流平剂和防腐剂。

5 分散体一般含有 5-95wt% 固体，精确的量取决于固体的性质，以及其用量取决于固体的性质和固体和有机介质的相对密度。例如，其中固体为有机材料，如有机颜料的分散体优选含有 15-60wt% 的固体，然而，其中固体为无机材料，如无机颜料，填料或增量剂的分散体优选含有 40-90wt% 的固体，基于分散体的总量。

10 分散体可通过已知用于制备分散体的任何普通方法来获得。如此，固体，有机介质和分散体可按任何顺序混合，然后将混合物经受机械处理来使固体颗粒减小到适宜的尺寸，例如通过球磨，砂磨，卵石磨或塑料磨直到形成分散体。另外，固体可被独立处理以减小它的粒度，或以它与有机介质或分散体的混合物处理，然后加入其它成分

15 和搅拌混合物以提供分散体。

如果需要干形式的组合物，液体介质优选是挥发物以使它通过简单的分离方法如蒸发容易从颗粒状固体中被除去。然而，优选分散体包括液体介质。

如果干燥组合物基本由分散剂和颗粒状固体组成，优选含有至少

20 0.2%，更优选至少 0.5% 和尤其至少 1.0% 的分散剂，基于颗粒状固体的重量。优选的是，干燥组合物含有不高于 100wt%，优选不高于 50wt%，更优选不高于 20wt% 和尤其不高于 10wt% 的分散剂，基于颗粒状固体的重量。

如上文所述，本发明的分散体尤其适合于制备研磨料，其中在颗粒状固体和成膜树脂漆基的存在下颗粒状固体在液体介质中研磨。

25

因此，根据本发明的还更进一步的方面，提供了包括颗粒状固体，分散剂和成膜树脂的研磨料。

典型地，研磨料含有 20-70wt% 的颗粒状固体，基于研磨料的总重量。优选颗粒状固体不低于 30wt% 和尤其不低于 50wt% 的研磨料。

30 在研磨料中树脂的量可在宽限内变化，但优选不低于研磨料的连续/液相的 10wt%，和尤其不低于 20wt%。优选的是，树脂的量不高于研磨料的连续/液相的 50wt% 和尤其不高于 40wt%。

在研磨料中的分散剂量取决于颗粒状固体的量，但优选占研磨料的 0.5-5wt%。

含本发明分散剂的分散体和研磨料尤其适合用于漆，尤其高固体漆，油墨，尤其苯胺印刷，凹版印刷和网印油墨，和无水陶瓷过程，
5 尤其带涂，刮涂，挤出和注模型过程。

本发明的分散剂显示了与由 ϵ -己内酯衍生的已知分散剂相比的优点。尤其，它们显示了在有机介质如溶剂中优越的溶解性，当长期在 4℃ 下贮存不会分离或结晶。当在低温下贮存时，分离发生在 -24℃，但分散剂在升温到 4-10℃ 会重新溶解。当掺合到漆和油墨中时，
10 本发明的分散剂会在所得到的漆和油墨中产生更高的光泽读数值和更低的光雾值。

本发明通过以下实施例进行进一步说明。除非另有不同意思的说明，所有的量的均为重量份。

实施例

15 烷基 ϵ -己内酯中间体的制备

内酯 1 4-和 6-甲基 ϵ -己内酯

将 3-甲基环己酮(10 份，0.089M，出自 Aldrich)溶解在二氯甲烷(400ml)中和在氮气氛围中在 18-20℃ 和剧烈搅拌下分几份添加碳酸氢钠(37 份)，然后在 10 分钟内添加 3-氯过苯甲酸(24.17 份，
20 0.098M，出自 Fluka)在二氯甲烷(100ml)中的悬浮液，并用外部冷却以维持 20℃ 以下的温度，反应在 18-20℃ 下通过搅拌继续进行另外 4 小时。反应混合物然后与亚硫酸钠的 10% 水溶液(2×250ml)和接着与水(2×250ml)一起振荡，然后用无水硫酸镁干燥。在蒸发溶剂后，得到稀释黄色油形式的 4-和 6-甲基 ϵ -己内酯的混合物(8 份)。

25 内酯 2 3-和 7-甲基 ϵ -己内酯

内酯 2 用与内酯 1 所述同样方式来制备，只是用同样重量的 2-甲基环己酮(出自 Aldrich)代替 3-甲基环己酮。获得了透明油形式的产物(8 份)，主要是 7-甲基 ϵ -己内酯(95%)。

内酯 3 5-甲基 ϵ -己内酯

30 内酯 3 以与内酯 1 类似的方式制备，只是使用 4-甲基环己酮(50 份；0.445m，出自 Aldrich)代替 3-甲基环己酮，并适当增加二氯甲烷(1500ml)，碳酸氢钠(8.1 份；1.0M)和 3-氯过苯甲酸(123 份；

0.5M)。反应温度在整个过程维持在 10℃ 以下。获得了呈透明黄色油形式的 5-甲基 ϵ -己内酯 (49 份)。

内酯 4 5-叔丁基 ϵ -己内酯

内酯 4 用与内酯 1 相同的方式来制备, 只是使用 4-叔丁基环己酮 (10 份, 0.065M, 出自 Aldrich), 3-氯过苯甲酸 (17.5 份; 0.0713M), 碳酸氢钠 (11.5 份, 0.143M) 和二氯甲烷 (750ml) 代替 3-甲基环己酮和及其在内酯 1 所用用量。获得了油形式的产物 (10.2 份)。

内酯 5 4, 6, 6-和 4, 4, 6-三甲基 ϵ -己内酯

将 3, 3, 5-三甲基环己酮 (10 份, 0.071M, 出自 Fluka) 溶解在二氯甲烷 (200ml) 中。在搅拌和外部冷却反应混合物至 5℃ 以下, 分批加入 3-氯过苯甲酸 (30.6 份, 0.142M)。在 0-5℃ 和搅拌下经 30 分钟滴加三氯乙酸 (8 份, 0.071M, 出自 Fluka), 反应物再搅拌另外 20 小时以使温度上升到 18-20℃。

然后将反应物质倒入亚硫酸钠 (50ml) 的 10% w/w 水溶液中, 再静置。分离溶剂层, 再与亚硫酸钠 (2 × 50ml) 的 10% 水溶液, 10% w/w 的碳酸钾水溶液 (3 × 50ml) 和水 (2 × 50ml) 一起振荡。最后, 溶剂相用无水硫酸钠和蒸发溶剂来干燥。获得了呈透明无色油的产物 (11 份)。

中间体的制备

在描述用于制造聚氨酯分散剂的中间体的制备的小标题中, 圆括号内的数字指起始原料的摩尔比。

TPOAC 醇的制备

TPOAC 1 BuO ϵ -cap δ -val (1:9:3.5)

正丁醇 (2.22 份, 0.03M, 出自 Fisher), ϵ -己内酯 (30.82 份, 0.27M, 出自 Aldrich) 和 δ -戊内酯 (10.51 份, 0.105M, 出自 Fluka) 在氮氛围下在 130℃ 下搅拌。加入丁基锆 (0.3 份在 BuOH 中的 80% 溶液, 出自 Fluorochem), 将温度上升到 175℃ 和在该温度下维持 6 小时。产物作为透明粘性液体获得 (39 份)。

TPOAC 2 BuO ϵ -cap (1:12.6)

TPOAC2 用与 TPOAC1 相同的方式制备, 只是使用正丁醇 (4.9 份, 0.066M), ϵ -己内酯 (95.1 份, 0.83M) 和丁基锆 (0.2 份)。产物作为冷却后形成白色蜡状物的透明粘性液体获得 (94 份)。

TPOAC 3 OcO ϵ -cap δ -val (1:10:5)

TPOAC3 用与 TPOAC1 类似的方式制备, 只是使用正辛醇(4.56 份, 0.035M, 出自 Aldrich), ϵ -己内酯(40 份, 0.35M), δ -戊内酯(17.54 份, 0.175M)和丁基锆(0.3 份)。冷却后的产物作为透明、浅棕色、粘性液体获得(51 份)。

5 TPOAC 4 OcO ϵ -cap (1:15)

TPOAC4 用与 TPOAC3 相同的方式制备, 只是使用正辛醇(7.2 份, 0.0553M), ϵ -己内酯(92.8 份, 0.82M) 和丁基锆(0.2 份)。产物作为淡棕色的蜡状物获得(95 份)。

TPOAC 5 Dod ϵ -cap δ -val (1:3:2)

10 TPOAC5 用与 TPOAC1 相同的方式制备, 只是使用十二烷醇(20 份, 0.107M, 出自 Aldrich), ϵ -己内酯(36.74 份, 0.322M) 和 δ -戊内酯(21.5 份, 0.215M)。产物作为透明液体获得(71 份)。

TPOAC 6 Dod ϵ -cap (1:5)

15 TPOAC6 用与 TPOAC5 相同的方式制备, 只是使用十二烷醇(20.8 份, 0.112M) 和 ϵ -己内酯(63.84 份, 0.56M)作为唯一的内酯。产物作为透明粘性液体获得(79 份), 冷却后得到白色蜡状物。

TPOAC 7 Bu ϵ -cap δ -val (1:8:4.6)

20 TPOAC7 用与 TPOAC1 相同的方式制备, 只是使用正丁醇(4 份, 0.054M), ϵ -己内酯(49.28 份, 0.43M) 和 δ -戊内酯(24.85 份, 0.248M)。产物作为透明粘性液体获得(70 份)。

TPOAC 8 EH ϵ -cap δ -val (1:5.6:2)

25 将 2-乙基己-1-醇(EH, 10.4 份, 0.08M, 出自 Aldrich), ϵ -己内酯(51.04 份, 0.45M) 和 δ -戊内酯(20.46 份, 0.2M)在 130℃下在氮氛围中搅拌。加入丁基锆(0.3 份), 反应物在 175-80℃下搅拌 6 小时, 产物作为淡棕色的蜡状物获得(77 份)。

TPOAC 9 EH ϵ -cap δ -val (1:7.6)

30 将 2-乙基己-1-醇(EH, 10.4 份, 0.081M, 出自 Aldrich)和 ϵ -己内酯(69.6 份, 0.61M, 出自 Aldrich) 在 140℃下在氮氛围中搅拌。加入丁基锆(0.3 份), 反应物在 175-80℃下搅拌 6 小时, 产物作为透明粘性液体获得(76 份), 冷却后得到白色蜡状物。

下列 TPOAC 醇用与 TPOAC1 类似的方式制备。括号内的数字包括组分的摩尔比。 ϵ -cap 是 ϵ -己内酯, δ -val 是 δ -戊内酯。

TPOAC 10 MeO PEG 550/ ϵ -cap 7-Me ϵ -cap(1:6:2.8)

MeO PEG 550 是聚乙二醇单甲基醚, MW550, 出自 Fluka
和 7-Me ϵ -cap 是内酯 2.

TPOAC 11 MeO PEG550/ ϵ -cap(1:8.8)

5 TPOAC 12 MeO PEG 550/ ϵ -cap/ δ -val(1:6:2.8)

TPOAC 13 PFD/EH/ ϵ -cap/7-Me ϵ -cap(1:9.6:150:21)

PFD 是全氟癸-1-醇, 出自 Fluka, EH 是 2-乙基己醇,
出自 Aldrich 和 7-Me ϵ -cap 是内酯 2.

TPOAC 14 PFD/EH/ ϵ -cap(1:9.6:171)

10 TPOAC 15 DD/ ϵ -cap/ δ -val(1:3:1)

DD 是十二烷-1,12-二醇, 出自 Aldrich.

TPOAC 16 DD/ ϵ -cap(1:4)

TPOAC 17 PE/ ϵ -cap/4/6-Me ϵ -cap(1/6.3/2)

PE 是 2-苯基乙醇, 出自 Fluka, 和 4/6-Me ϵ -cap 是内酯 1.

15 TPOAC 18 PE/ ϵ -cap(1/8.3)

TPOAC 19 PE/ ϵ -cap/ δ -val(1/6.3/2)

TPOAC 20 PE/ ϵ -cap/7-Me ϵ -cap(1/7.3/1.2)

TPOAC 21 No/ ϵ -cap/ δ -val(1/30/12.5)

No 是壬-1-醇, 出自 Aldrich.

20 TPOAC 22 No/ ϵ -cap(1/42.5)

二元醇交联剂的制备

二元醇 1 Bu-二醇 ϵ -cap δ -val(1:5.7:3)

25 丁-1,4-二醇(4.5 份, 0.046M, 出自 Aldrich), ϵ -己内酯(29.8 份, 0.261M)和 δ -戊内酯(13.75 份, 0.137M)在 130℃下在氮氛围中
搅拌。加入丁基锆(0.21 份), 反应物在氮氛围中在 170℃下搅拌 6 小
时。冷却后, 产物作为透明粘性液体获得(41 份)。

二元醇 2 Bu-二醇 ϵ -cap(1:8.7)

30 二元醇 2 以与二元醇 1 相同的方式制备, 只是使用 45.5 份 ϵ -己
内酯作为唯一的内酯。产物作为透明粘性液体获得, 冷却后形成白色
蜡状物(46 份)。

二元醇 3 DD ϵ -cap δ -val(1:6:2.8)

二元醇 3 以与二元醇 1 相同的方式制备, 只是使用十二烷-1,12-

二醇(DD, 11.76 份, 0.058M, 出自 Aldrich), ϵ -己内酯(39.8 份, 0.35M)和 δ -戊内酯(16.29 份, 0.163M). 获得蜡状固体形式的产物(61 份).

二元醇 4 DD ϵ -cap (1:8.8)

- 5 二元醇 4 以与二元醇 3 相同的方式制备, 只是使用 58.24 份 ϵ -己内酯作为唯一的内酯. 产物作为白色蜡状物获得(65 份).

二酸交联剂的制备

二酸 1 PEG 1000 MA(1:2)

- 10 聚乙二醇(PEG 1000, 125 份 0.125M, 出自 Aldrich), 马来酸酐(24.5 份 0.25M, 出自 Aldrich)和乙酸甲氧基丙酯(16.61 份)在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下在氮氛围中搅拌 8 小时. 产物作为黄棕色的粘性液体获得, 它具有 88.79mg KOH/gm 的酸值, 冷却后得到浅棕色的蜡状物(150 份).

单羧酸交联剂的制备

单酸 1 PEG 1000/PA(1:1)

- 15 聚乙二醇(75 份 PEG1000 0.075M, 出自 Aldrich)和邻苯二甲酸酐(11.1 份 0.075M, 出自 Aldrich)在氮氛围中在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 8 小时, 当酸值是 49.88 mg KOH/gm 时. 产物作为透明粘性液体获得, 冷却后得到白色蜡状物(81 份).

单酸 2 PEG 1000/TCPA(1:1)

- 20 聚乙二醇 MW1000(PEG1000, 60 份 0.06M, 出自 Fluka)和四氯邻苯二甲酸酐(TCPA, 17.1 份 0.06M, 出自 Aldrich)在氮氛围中在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 4.5 小时, 产物作为黄色液体获得, 冷却后得到浅黄色蜡状固体, 酸值是 46.45 mg KOH/gm.

单胺改性剂的制备

- 25 单胺改性剂 1 PI/HEA(1:1)

- 2-苯基-2-咪唑啉(14.62 份, 0.1M 出自 Aldrich)和丙烯酸 2-羟乙酯(11.61 份, 0.1M, 出自 Aldrich)在 20 $^{\circ}\text{C}$ 下在氮氛围中搅拌. 将反应物加热到 30 $^{\circ}\text{C}$, 用搅拌将温度因反应放热上升到 67 $^{\circ}\text{C}$. 反应物然后在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 2.5 小时. 冷却后获得透明黄色油形式的产物(24 份).

30

聚氨酯分散剂的制备

实施例 1 BuO ϵ -cap δ -val(1:9:3.5)/Desmodur N/PEG 1000/3-

氨基丙醇

TPOAC 1(18.29 份, 0.0126M), Desmodur N(8.8 份 0.0138M, 在乙二醇乙酸酯/二甲苯中的 75% 溶液, 出自 Bayer), 二甲苯(23.3 份)和二月桂酸二丁基锡(0.01 份)在氮氛围中在 80℃ 下搅拌 1.5 小时。

- 5 加入溶于二甲苯(41.3 份)的聚乙二醇(PEG1000, 3 份 0.003M, 出自 Aldrich), 反应物在氮氛围中在 80℃ 下搅拌另外 1.5 小时。最后, 加入溶于二甲苯中(3.2 份)的 3-氨基丙醇(1.5 份, 0.02M, 出自 Aldrich), 和反应在 80℃ 下继续进行另外 2 小时。冷却后获得稍微混浊的粘性液体形式的产物(95 份), 在二甲苯中固体含量为 32%。这就是分散剂 1。

对比实施例 A BuO ϵ -cap (1:12.6)/Desmodur N/PEG 1000/3-氨基丙醇

- 本实施例与实施例 1 中分散剂 1 的相同的方式制备, 只是使用 TPOAC 2(18.9 份, 0.125M)替换 TPOAC 1。获得透明粘性液体形式的产物(95 份), 在二甲苯中的固体含量为 32%。这就是分散剂 A。

实施例 2 OcO ϵ -cap δ -val(1:10:5)/Desmodur IL/ Bu-二醇 ϵ -cap δ -val(1:5.7:3)/4-(2-氨基乙基)吡啶

- TPOAC 3(10.53 份), Desmodur IL(16.1 份, 在乙酸乙酯中的 51% 溶液, 出自 Bayer) 在乙二醇乙酸酯/二甲苯(1:1)(20 份)中在 20℃ 和氮氛围中搅拌, 加入二月桂酸二丁基锡(0.01 份), 反应物再在 20℃ 下搅拌 2 小时。然后加入溶于二甲苯(17.1 份)中的二元醇 1(3.67 份)和反应在 20℃ 下继续 2 小时。加入溶于二异丁基酮(10 份)的二二甲苯(10 份)和 4-(2-氨基乙基)吡啶(2 份, 出自 TCI)。最后将反应物加热到 50℃ 维持 1 小时。产物即分散剂 2, 作为淡黄色液体获得(100 份), 固体含量为 23wt%。

对比实施例 B OcO ϵ -cap (1:15)/Desmodur IL/ Bu-二醇 ϵ -cap (1:8.7)/4-(2-乙基氨基)吡啶

- 本实施例以与实施例 2 的分散剂 2 相同的方式制备, 只是使用 TPOAC 4(11 份)和二元醇 2(3.8 份)代替 TPOAC3 和二元醇 1。产物即分散剂 B, 作为淡黄色液体获得(102 份), 固体含量为 23wt%。

实施例 3 Dod ϵ -cap δ -val(1:3:2)/Desmodur IL/ PEG 1000 PA(1:1)/2-氨基-4-甲基吡啶

TPOAC 5(19.77 份), Desmodur IL(31.5 份, 在乙酸乙酯中的 51 % 溶液, 出自 Bayer), 单羧酸 1(6.02 份)和辛酸锡(0.02 份, 出自 Elementis)在乙酸丁酯(20 份)和乙酸甲氧基丙酯(20 份)中在 70 °C 和氮氛围下搅拌 2 小时。加入溶于 N-甲基吡咯烷(13.51 份)的 2-氨基-4-甲基吡啶(2.71 份, 出自 Fluka), 反应物再在 70 °C 和氮氛围下搅拌 1 小时。最后, 加入正丁醇(2 份)以使任何剩余的异氰酸酯基失活, 反应继续在 70 °C 和氮氛围下反应另外 1 小时。冷却后产物作为透明液体获得(90 份), 固体含量为 39.54wt%。这就是分散剂 3。

对比实施例 C Dod ε-cap (1:5) /Desmodur IL/ PEG 1000 PA(1:1)/2-氨基-4-甲基吡啶

本实施例以与实施例 3 的分散剂 3 同样的方式制备, 只是使用 TPOAC 6(20.53 份)代替 TPOAC 5。产物即分散剂 C, 作为稍微混浊的淡黄色液体获得(90 份), 固体含量为 39.54wt%。

实施例 4 Dod ε-cap δ-val(1:3:2) /Desmodur N/ PEG 1000/3-氨基丙醇

TPOAC 5(9.18 份), Desmodur N(8.8 份, 出自 Bayer)和二甲苯(23.3 份)与二月桂酸二丁基锡(0.01 份)一起在 80 °C 和氮氛围中搅拌 2 小时。将聚乙二醇(PEG 1000, 3 份, 出自 Aldrich)与二甲苯(41.3 份)加入, 反应物在 80 °C 和氮氛围下搅拌 2 小时。最后, 将 3-氨基丙醇(1.5 份, 出自 Aldrich)与二甲苯(3.2 份)一起加入。并且混合物在 80 °C 下再被搅拌 2 小时。冷却后产物作为在二甲苯中的固体含量为 25 % 的透明溶液获得。该溶液浓缩得到在二甲苯中为 30wt% 的固体含量。该浓缩物为分散剂 4。

对比实施例 D Dod ε-cap (1:5) /Desmodur N/ PEG 1000/3-氨基丙醇

本实施例以与实施例 4 的分散剂 4 同样的方式制备, 只是使用 TPOAC 6(9.52 份)代替 TPOAC 5。产物作为在二甲苯中的固体含量为 25 % 的透明液体获得。与实施例 4 一样, 该溶液浓缩得到在二甲苯中为 30wt% 的固体含量。该浓缩物为分散剂 D。

实施例 5 Dod ε-cap δ-val(1:3:2) /Desmodur IL/ PEG 1000 MA(1:2)/3-氨基-1, 2, 4-三唑

TPOAC 5(11.66 份), Desmodur IL(31.5 份, 在乙酸乙酯中的 51

% 溶液，出自 Bayer)，乙酸丁酯（15 份），乙酸甲氧基丙酯（14 份），二酸 1（5.32 份）和辛酸锡（0.02 份，出自 Elementis）在 70℃和氮氛围下搅拌 2 小时。在冷却到 50℃后，加入溶于 N-甲基吡咯烷（9.53 份）的 3-氨基-1,2,4-三唑（1.68 份，出自 Aldrich），再在 50℃和氮氛围下搅拌另外 1 小时。最后，加入正丁醇（3.37 份）通过在 50℃和氮氛围下搅拌另外 1 小时来使任何保留的异氰酸酯基失活。在冷却后，产物即分散剂 5 作为淡黄色液体获得（85 份），固体含量为 37wt%。

对比实施例 E $\text{Dod}\epsilon\text{-cap}$ (1:5) /Desmodur IL/ PEG 1000 MA (1:2) /3-氨基-1,2,4-三唑

10 本实施例以与实施例 5 的分散剂 5 同样的方式制备，只是使用 TPOAC 6（12.11 份）代替 TPOAC 5。在冷却后，产物即分散剂 E 作为淡黄色液体获得（85 份），固体含量也为 37wt%。

实施例 6-10 和对比实施例 F-J

15 分散剂 1-5 和 A-E 的溶剂浓缩物的等分试样（10 份）分别在 20℃，4℃下 5 天和-10℃下 5 天贮存，肉眼观测分离的发生。在-10℃下贮存 5 天的样品返回到 20℃后也进行观测。结果给出在下表 1 中。

表 1

实施例/对比实施例	分散剂	溶液外观			
		在 20℃	在 4℃下 5 天后	在-10℃下 5 天后	在-10℃下 5 天后返回到 20℃
6	1	透明	透明	透明	透明
F	A	透明	透明	小量结晶	透明
7	2	透明	透明	透明	透明
G	B	透明	透明	晶体	透明
8	3	透明	透明(凝胶)	晶体	透明
H	C	透明	晶体	晶体	透明
9	4	透明	透明	透明	透明
I	D	透明	小量结晶	晶体	透明
10	5	透明	透明(微凝胶)	透明	透明
J	E	透明	透明(微凝胶)	晶体	透明

实施例 11-15 和对比实施例 K-O

将分散剂按下表 2 所示用量, 根据需要升温, 溶解于乙酸甲氧基丙酯/正丁醇(MPA/BuOH)的 4:1 混合物. 将 3mm 玻璃珠(17 份)与 Chromophthal Red A2B(1.25 份, 出自 Ciba Geigy)一起加入. 然后分散体在水平摇动器中研磨 16 小时. 所得到的分散体的流动性通过手振荡, 使用自定
5 (arbitrary)标准 A-E (好-差)进行评定. 结果表示在表 2 中.

表 2

实施例	分散剂	分散剂的量		MPA/BuOH 的量	粘度
		份数	浓度		
11	1	0.60	30%	8.15	C
K	A	0.60	30%	8.15	C
12	2	0.78	23%	7.97	B/C
L	B	0.78	23%	7.97	A/B
13	3	0.45	40%	8.30	A/B
M	C	0.45	40%	8.30	A/B
14	4	0.78	23%	7.97	C
N	D	0.78	23%	7.97	C
15	5	0.45	40%	8.30	C
O	E	0.45	40%	8.30	C

实施例 16-20 和对比实施例 P-T

制备与实施例 11-15 所述那些相似的分散体, 只是使用 Novoperm Yellow HR(1.5 份, 出自 Hoechst)代替 Chromophthal Red A2B 和使
10 用下表 3 所示溶剂混合物的用量. 所得粘度评定在表 3 中给出.

表 3

实施例	分散剂	分散剂的量		MPA/BuOH 的量	粘度
		份数	浓度		
16	1	0.3	30%	8.20	C
P	A	0.3	30%	8.20	C/D
17	2	0.39	23%	8.11	C/D
Q	B	0.39	23%	8.11	C
18	3	0.23	40%	8.27	C
R	C	0.23	40%	8.27	B/C
19	4	0.39	23%	8.11	C
S	D	0.39	23%	8.11	B/C
20	5	0.23	40%	8.27	B/C
T	E	0.23	40%	8.27	C

实施例 21 $\text{OcO}\epsilon\text{-cap } \delta\text{-val}(1:10:5)$ /Desmodur IL/单胺改性剂 1/正丁醇/PHS

TPOAC 3(21.62 份, 0.0122M), Desmodur IL(29.06 份, 0.0334M,

在乙酸乙酯中的 51% 溶液, 出自 Bayer), 乙酸丁酯 (38 份) 和乙酸甲氧基丙酯 (10 份) 在 75℃ 和缓慢氮流下搅拌。加入辛酸锡 (0.01 份), 反应物在 75℃ 下搅拌 2 小时。加入多羟基硬脂酸 (PHS, 4.72 份, MW870, 0.0054M, 出自 Zeneca), 继续在 75℃ 下搅拌 2 小时。在冷却到 60℃ 后, 在搅拌下经 2 分钟加入单胺改性剂 1 (2.5 份) 在 N-甲基吡咯烷 (2.5 份) 中的溶液。反应物在 60℃ 下搅拌另外 1 小时, 然后加入正丁醇 (1.89 份, 0.0255M), 和反应物在 60℃ 下搅拌另外 1 小时。最后, 加入乙酸丁酯 (9.11 份) 得到含 38% 固体的灰白色粘性液体 (110 份)。这就是分散剂 6。

10 对比实施例 U $\text{Oco } \epsilon\text{-cap (1:15) / Desmodur IL / 单胺改性剂 1 / 正丁醇 / PHS}$

重复实施例 21, 只是使用 TPOAC4 (22.47 份, 0.0122M) 代替 TPOAC3。获得产物含 38% 固体的灰白色粘性液体形式的产物 (110 份)。这就是分散剂 F。

15 实施例 22 $\text{Bu } \epsilon\text{-cap } \delta\text{-val (1:8:4.6) / Desmodur IL / PEG 200 / AEE}$

TPOAC 7 (6.45 份, 0.00445M), Desmodur IL (5.07 份, 0.0058M, 在乙酸乙酯中的 51% 溶液, 出自 Bayer), 二月桂酸二丁基锡 (0.03 份, 出自 Aldrich) 和二甲苯 (6.87 份) 一起在 80℃ 和氮氛围中搅拌 2 小时。然后将聚乙二醇 MW200 (PEG 200, 0.17 份, 0.00085M, 出自 Aldrich) 在二甲苯 (12.9 份) 中的溶液加入, 并在 80℃ 下搅拌 2 小时, 然后加入氨基乙氧基乙醇 (AEE, 0.5 份, 0.00475M, 出自 Aldrich) 在二甲苯 (1.07 份) 中的溶液, 反应在 80℃ 下搅拌 1 小时继续进行。在冷却后, 产物作为含 30% 固体的淡黄色液体 (30 份) 获得。这就是分散剂 7。

25 对比实施例 V $\text{Bu } \epsilon\text{-cap (1:12.6) / Desmodur IL / PEG 200 / AEE}$

重复实施例 22, 只是使用 TPOAC 2 (6.73 份, 0.00445M) 代替 TPOAC 7, 获得含 30% 固体的淡黄色液体形式的产物 (30 份)。这就是分散剂 G。

30 实施例 23 $\text{EH } \epsilon\text{-cap } \delta\text{-val (1:5.6:2) / Desmodur N / PPG 1000 / ABA}$

本实施例以与实施例 22 中分散剂 7 的类似方式制备。只是使用 TPOAC 8 (4.34 份, 0.00448M), Desmodur N (3.23 份 0.0051M, 在乙氧基乙二醇乙酸酯/二甲苯 (1:1) 中的 75% 溶液, 出自 Bayer), 二甲苯 (6.07 份) 和二月桂酸二丁基锡 (0.03 份)。在 80℃ 下搅拌 2 小时后, 加入聚丙二醇 MW 1000 (PPG 1000, 0.4 份, 0.0004M, 出自 Aldrich) 在二甲苯 (10.17 份) 中的溶液, 和反应在 80℃ 下继续 2 小时。最后, 加入对氨基苯甲酸 (ABA, 1.03 份, 0.0075M, 出自 Aldrich) 在 N-甲基吡咯烷酮 (7.97 份) 中的溶液, 反应物再在 80℃ 下搅拌 1 小时。冷却后, 产物作为含 25% 的固体的淡黄色液体获得 (30 份)。这就是分散剂 8。

对比实施例 W EH ϵ -cap (1:7.6)/Desmodur N/PPG 1000/ABA

重复实施例 23, 只是使用 TPOAC9 (4.47 份, 0.0045M) 代替 TPOAC 8。产物作为含 25% 的固体的淡黄色液体获得 (30 份)。这就是分散剂 H。

实施例 24 MeO PEG 550 ϵ -cap 7-Me ϵ -cap (1:6:2.8)/Desmodur L/PEG 1000/DIA

本实施例以与实施例 22 中分散剂 7 的类似方式制备。只是使用 TPOAC 10 (4.44 份, 0.0028M), Desmodur L (3.97 份 0.006M, 在乙酸乙酯中的 75% 溶液, 出自 Bayer), 二甲苯 (6.3 份) 和二月桂酸二丁基锡 (0.03 份)。在 80℃ 和氩氛围下搅拌 2 小时后, 加入聚乙二醇 MW 1000 (PEG 1000, 0.67 份, 0.00067M, 出自 Fluka) 在二甲苯 (11.27 份) 中的溶液, 和反应物在 80℃ 下继续搅拌 2 小时。最后加入二异丙醇胺 (DIA, 1.0 份, 0.0075M, 出自 Fisher) 在二甲苯和 N-甲基吡咯烷酮 (2:3) 的混合物 (5.8 份) 的溶液, 继续在 80℃ 下搅拌反应物另外一小时。冷却后, 产物作为含 27% 固体的淡黄色液体获得 (30 份)。这就是分散剂 9。

对比实施例 X MeO PEG 550 ϵ -cap (1:8.8)/Desmodur L/PEG 1000/DIA

重复实施例 24, 只是使用 TPOAC 11 (4.33 份, 0.0028M) 代替 TPOAC 9。产物作为含 27% 固体的混浊液体 (30 份) 获得。这就是分散剂 I。

实施例 25 MeO PEG 550/ ϵ -cap/ δ -val (1:6:2.8) /Desmodur L/PEG 1000/DIA

再重复实施例 24 一遍，只是使用 TPOAC 12 (4.22 份, 0.0028M) 代替 TPOAC 10. 产物作为含 27% 固体的混浊液体 (30 份) 获得. 这就是分散剂 10.

5 实施例 26 PFD EH ϵ -cap 7-Me ϵ -cap (1:9.6:150:21)
/Desmodur L/PTHF/AP

10 将 TPOAC 13 (3.68 份, 0.0018M), Desmodur L (2.4 份 0.00365M, 在乙酸乙酯中的 75% 溶液, 出自 Bayer) 和二甲苯 (4.83 份) 在 80℃ 和 氩氛围下搅拌 2 小时. 加入聚四氢呋喃 MW1000 (PTHF, 0.97 份, 0.00097M, Terathane 1000 出自 Aldrich) 在二甲苯 (9.5 份) 中的溶
 液, 和反应物在 80℃ 下搅拌 2 小时. 最后, 加入 3-氨基丙醇 (AP, 0.27 份, 0.0036M, 出自 Aldrich) 在 N-甲基吡咯烷酮 (11.73 份) 中的溶液, 和反应物在 80℃ 和 氩氛围下搅拌另外 1 小时. 产物作为含 20% 的固体的透明液体获得 (30 份). 这就是分散剂 11.

15 对比实施例 Y PFD EH ϵ -cap (1:9.6:171) /Desmodur
L/PTHF/AP

重复实施例 26, 只是使用 TPOAC14 (3.63 份, 0.0018M) 代替 TPOAC 13. 产物作为含 20% 固体的透明液体获得 (30 份). 这就是分散剂 J.

20 实施例 27 MeO PEG 750/Desmdur L/ DD ϵ -cap δ -
val (1:6:2.8)/ABA

25 将 Desmodur L (4.4 份 0.005M, 在乙酸乙酯中的 75% 溶液, 出自 Bayer), 聚乙基乙二醇单甲基醚 MW 750 (MeO PEG 750, 2.9 份, 0.0039M, 出自 Fluka) 和二甲苯 (5.1 份) 在 80℃ 和 氩氛围下搅拌 2 小时. 加入二元醇 3 (1.07 份, 0.0009M) 在二甲苯 (10.87 份) 中的溶液, 和反应物在 80℃ 下继续搅拌另外 2 小时. 最后, 加入对氨基苯甲酸 (ABA, 1.03 份, 0.0075M) 在 N-甲基吡咯烷酮 (7.93 份) 中的溶液和反应物在 80℃ 下搅拌另外 1 小时. 产物作为含 25% 固体的黄色液体获得 (30 份). 这就是分散剂 12.

对比实施例 Z MeO PEG 750/Desmdur L/ DD ϵ -cap (1:8.8)/ABA

30 重复实施例 27, 只是使用二元醇 4 (1.1 份, 0.0009M) 代替二元醇 3. 产物作为含 25% 固体的黄色液体获得 (30 份). 这就是分散剂 K.

实施例 28 DD ϵ -cap δ -val (1:3:1) /Desmodur IL/ PEG 1000
TCPA (1:1)/AT/Bu

在氮氛围和 70℃ 下将 TPOAC 15(15.18 份, 0.024M), Desmodur IL(28.0 份, 0.16M, 在乙酸乙酯中的 51% 溶液, 出自 Bayer), 乙酸丁酯(20.42 份), 乙酸甲氧基丙酯(24.02 份)和辛酸锡(0.01 份, 出自 Elementis)搅拌。加入一元酸 2(5.12 份, 0.004M), 和反应物在 70℃ 和氮氛围下搅拌 2 小时。再加入 3-氨基-1,2,4-三唑(AT, 1.68 份, 0.02M, 出自 Aldrich)在 N-甲基吡咯烷酮(8.4 份)中的溶液, 在 70℃ 下继续搅拌 1 小时。最后, 加入正丁醇(1.34 份), 反应在 70℃ 下另外 1 小时。产物作为含 25% 固体的透明液体获得(96 份)。这就是分散剂 13。

10 对比实施例 AA DD ϵ -cap(1:4) /Desmodur IL/ PEG 1000 TCPA(1:1)/AT/Bu

重复实施例 28, 只是使用 TPOAC 16(7.76 份, 0.012M)代替 TPOAC15 和还使用一半量的实施例 27 中所用其它反应物。产物作为含 35% 固体的透明液体获得(49 份)。这就是分散剂 L。

15 实施例 29 PE ϵ -cap 4/6-Me ϵ -cap(1: 6.3: 2)/Desmodur N/Ethomeen S15/AEP

将 TPOAC 17(4.45 份, 0.004M), Desmodur N(3.03 份 0.00475M, 在乙二醇乙酸酯/二甲苯(1:1)混合物中的 75% 溶液, 出自 Bayer), 二甲苯(3.33 份), 乙二醇乙酸酯(5.9 份)和二月桂酸二丁基锡(0.01 份)在氮氛围和 50℃ 下搅拌 2 小时。加入溶于二甲苯(10 份)的 Ethomeen S15(1.23 份, 0.0025M, 出自 Akzo Chemie), 及反应物在 50℃ 下搅拌 1 小时。最后, 加入溶于 N-甲基吡咯烷酮(5 份)的 4-(2-氨基乙基)吡啶(AEP, 0.5 份, 0.004M, 出自 TCI), 及反应物在 50℃ 下搅拌另外 1 小时。产物获得含有 25% 固体的透明液体(30 份)。这就是分散剂 14。Ethomeen S15 是出自 Akzo Chemie 的乙氧基化的油胺。

对比实施例 AB PE ϵ -cap (1: 8.3)/Desmodur N/Ethomeen S15/AEP

重复实施例 29, 只是使用 TPOAC 18(4: 33 份, 0.004M)代替 TPOAC 17。产物作为含 25% 固体的透明液体(30 份)。这就是分散剂 M。

实施例 30 PE ϵ -cap δ -val(1:6.3:2)/Desmodur N/Ethomeen S15/AEP

重复实施例 29, 只是使用 TPOAC 19 (4.22 份, 0.004M) 代替 TPOAC 17. 产物作为含 25% 固体的透明液体获得 (30 份). 这就是分散剂 15.

实施例 31 PE/ ϵ -cap/7-Me ϵ -cap (1:7.3:1.2) /Desmodur N/Ethomeen S15/AEP

5 重复实施例 29, 只是使用 TPOAC 20 (4.49 份, 0.004M) 代替 TPOAC 17. 产物即分散剂 16, 作为含 25% 固体的透明液体获得 (30 份).

实施例 32 No ϵ -cap δ -val (1:30:12.5) /Desmodur HL/PEG400/HEP

10 将 TPOAC 21 (18.9 份, 0.004M), Desmodur HL (6.3 份 0.0073M, 在乙酸乙酯中的 60% 溶液, 出自 Bayer), 聚乙二醇 MW 400 (PEG 400, 0.7 份, 0.00175M), 乙二醇乙酸酯 (15 份), 二甲苯 (36 份) 和二月桂酸二丁基锡 (0.01 份) 在氮氛围和 50℃ 下搅拌 2 小时. 然后加入溶于二甲苯 (22.19 份) 中的 2-(2-羟乙基) 吡啶 (HEP, 0.9 份, 0.0073M, 出自 Aldrich), 反应物再在 60℃ 下反应 1 小时. 产物作为含 25% 固体的透明液体获得 (95 份). 这就是分散剂 17.

对比实施例 AC No ϵ -cap (1:42.5) /Desmodur HL/PEG400/HEP

重复实施例 32, 只是使用 TPOAC 22 (19.6 份, 0.004M) 代替 TPOAC 21. 产物作为含 25% 固体的透明液体获得 (95 份). 这就是分散剂 N.

20 实施例 33 OcO ϵ -cap δ -val (1:10:5) /Desmodur N/DDD/DAM

将 TPOAC 3 (16.26 份, 0.0092M), Desmodur N (7.2 份 0.0113M, 在乙二醇乙酸酯/二甲苯 (1:1) 混合物中的 75% 溶液, 出自 Bayer), 乙二醇乙酸酯 (10 份), 二甲苯 (20 份) 和二月桂酸二丁基锡 (0.01 份) 在氮氛围和 60℃ 下搅拌 2 小时. 加入二甲苯 (10 份), 接着加入溶于 N-甲基吡咯烷酮 (10 份) 中的 1,12-二氨基十二烷 (DDD, 0.8 份, 0.004M, 出自 Aldrich) 反应物在 60℃ 下搅拌另外 2 小时. 最后, 加入溶于 N-甲基吡咯烷酮 (10 份) 和二甲苯 (13.2 份) 中的 N,N-二烯丙基蜜胺 (DAM, 1.9 份, 0.009M, 出自 Aldrich), 及反应物在 70℃ 下搅拌 1 小时. 冷却后, 产物作为含 25% 固体的透明凝胶获得 (96 份). 这就是分散剂 18.

对比实施例 AD OcO ϵ -cap (1:15) /Desmodur N/DDD/DAM

重复实施例 33, 只是使用 TPOAC 4 (16.9 份, 0.0092M) 代替

TPOAC3. 在冷却后, 分散剂 O 作为含 25% 固体的透明凝胶获得 (96 份).

实施例 34 DD ϵ -cap δ -val (1:3:1)/TD/HD (2:4:3)

5 TPOAC 15 (35 份, 0.056M), 二异氰酸 2,4-甲苯酯 (TD, 19.39 份, 0.111M, 出自 Aldrich), 1,6-己二醇 (HD, 9.87 份, 0.083M, 出自 Aldrich) 和辛酸锡 (0.25 份, 出自 Elementis) 在 100℃ 和氮氛围下搅拌 6 小时. 产物作为乳状粘性液体获得, 在冷却后得到白色糊剂 (60 份). 这就是分散剂 19.

对比实施例 AE DD ϵ -cap (1:4)/TD/HD (2:4:3)

10 重复实施例 34, 只是使用 TPOAC 16 (35 份, 0.054M) 代替 TPOAC 15. 产物, 即分散剂 P 作为乳胶获得 (60 份).

实施例 35-47 和对比实施例 AF-AO

等分 10 份的分散剂在 20℃ 下贮存 16 小时, 在 4℃ 下贮存 48 小时, 在 -10℃ 下贮存 72 小时和在 -10℃ 下贮存 72 小时和然后使其回到
15 20℃ 之后检测. 结果在以下表 4 中给出.

表 4

实施例	分散剂	贮存条件			
		在20℃下16 小时	在4℃下48 小时	在-10℃下 72小时	在-10℃下72 小时然后升 温到20℃
35	7	Cl	Cl	Cl	Cl
AF	G	Cl	C	C	C
36	8	Cl	Cl	Cl	Cl
AG	H	Cl	Cl	C	Cl
37	9	Cl	C	C	Cl
38	10	Cl	C	C	Cl
AH	I	H	C	C	C
39	11	Cl	Cl	Cl	Cl
AI	J	Cl	Cl	C	Cl
40	12	Cl	Cl	Cl	Cl
AJ	K	Cl	Cl	C	Cl
41	13	Cl	Cl	Cl	Cl
AK	L	Cl	Cl	C	Cl
42	14	Cl	Cl	Cl	Cl
43	15	Cl	Cl	Cl	Cl
44	16	Cl	Cl	Cl	Cl
AL	M	Cl	Cl	C	Cl
45	17	Cl	Cl	Cl	Cl
AM	N	H	C	C	C
46	18	Cl G	Cl G	W G	Cl G
AN	O	Cl G	Cl G	W G	Cl G
47	19	Cl	Cl	Cl	Cl
AO	P	Cl	Cl	C	Cl

表 4 脚注

5 Cl 为透明, C 是晶体存在, H 是混浊, G 是凝胶和 W 是白色.

实施例 48-59 和对比实施例 AP-AZ

通过在 3mm 玻璃珠(17 份)的存在下使用水平摇动器研磨 16 小时, 来制备在乙酸甲氧基丙酯/正丁醇(MPA/BuOH)的 4:1 混合物中的含有 0.18 份分散剂(活性成分), 购自 Ciba-Geigy 的 Chromophthal
 10 Red A2B 颜料(1.25 份)的分散体. 使用自定的标准 A-E(好-差)通过手摇来评定所得分散体的粘度. 表 5 也列出了分散体的实际用量和 MPA/BuOH 溶剂的用量.

表 5

实施例	分散剂	% 固体	分散剂的用量	MPA/BuOH 溶剂的用量	粘度
48	7	30	0.6	8.15	C/D
AP	G	30	0.6	8.15	C
49	8	25	0.72	8.03	C
AQ	H	25	0.72	8.03	C
50	9	27	0.67	8.08	C
51	10	27	0.67	8.08	D
AR	I	27	0.67	8.08	C
52	11	20	0.90	7.85	D/E
AS	J	20	0.90	7.85	C
53	12	25	0.72	8.03	A
AT	K	25	0.72	8.03	A
54	13	35	0.52	8.23	C
AU	L	35	0.52	8.23	C
55	14	25	0.72	8.03	C
56	15	25	0.72	8.03	C/D
57	16	25	0.72	8.03	C/D
AV	M	25	0.72	8.03	C
58	17	25	0.72	8.03	D
AX	N	25	0.72	8.03	D
59	18	25	0.72	8.03	C
AY	O	25	0.72	8.03	C
60	19	100	0.18	8.57	B/C
AZ	P	100	0.18	8.57	C
对照		-	-	8.75	E

实施例 61-73 和对比实施例 AB-BJ

使用下表 6 所示分散剂和溶剂混合物的用量, 以与含有
 5 Chromophthal Red A2B 那些相似的方式制备含有 1.5 份的购自
 Hoechst 的 Novaperm Yellow HR 的分散体。

表 6

实施例	分散剂	% 固体	分散剂的用量	MPA/BuOH 溶剂的用量	粘度
61	7	30	0.30	8.2	C/D
BA	G	30	0.30	8.2	C/D
62	8	25	0.36	8.14	C
BB	H	25	0.36	8.14	C
63	9	27	0.34	8.16	C
64	10	27	0.34	8.16	C/D
BC	I	27	0.34	8.16	D
65	11	20	0.45	8.05	C
BD	J	20	0.45	8.05	C/D
66	12	25	0.36	8.14	C
BE	K	25	0.36	8.14	C
67	13	35	0.26	8.24	B/C
BF	L	35	0.26	8.24	B
68	14	25	0.36	8.14	B/C
69	15	25	0.36	8.14	B/C
70	16	25	0.36	8.14	B
BG	M	25	0.36	8.14	C
71	17	25	0.36	8.14	B
BH	N	25	0.36	8.14	B/C
72	18	25	0.36	8.14	B
BI	O	25	0.36	8.14	B/C
73	19	100	0.1	8.4	B/C
BJ	P	100	0.1	8.4	C
对照	-	-	-	8.5	E