[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
*C08L 53/00 (2006.01)*
*C09D 17/00 (2006.01)*

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02120124.2

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1282706C

[22] 申请日 2002.5.20 [21] 申请号 02120124.2

[30] 优先权

[32] 2001.5.21 [33] EP [31] 01810504.9

[71] 专利权人 西巴特殊化学品控股有限公司

地址 瑞士巴塞尔

[72] 发明人 C·奥施拉 E·埃克斯坦

M·-O·青克 A·米勒巴赫

审查员 王 磊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张广育 罗才希

权利要求书 8 页 说明书 57 页

[54] 发明名称

# 有改性嵌段共聚物分散剂的颜料组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种含有改性嵌段共聚物分散剂和可分散无机或有机颜料的组合物。该嵌段共聚物是用一种成盐基团改性的。该颜料组合物可用于制备涂料组合物、印刷品、图片、油墨或漆及其它分散系。

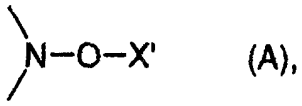
1. 一种组合物，包含

a）0.1－99.9 重量％的一种分散剂组合物，其由以下的成分组成：

i）下式的一种嵌段共聚物

$$X—A_x—B_y—Y \qquad (I),$$

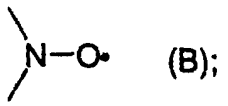
式（I）中，X 和 Y 代表来自一种含有如下基团的聚合引发剂的片断的链端基团



(A),

式（A）中，X′可从该引发剂上断裂成为一种自由基 X· 而且能引发烯键不饱和单体聚合；或

X 和 Y 之一代表自由基引发剂的片断而另一个代表来自如下氮氧自由基的链端基团



(B);

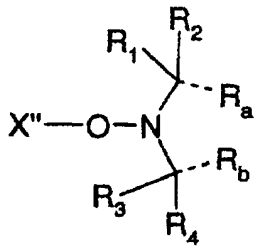
在式（I）中的 A 和 B 代表由烯键不饱和单体的非离子型重复单元组成的不同聚合物嵌段，其中，聚合物嵌段 A 或 B 之一还含有选自下述的氨基单体的酸加成盐或通过选自下述的氨基单体季铵化形成的盐的烯键不饱和单体的重复单元：氨基取代的苯乙烯，$(C_1－C_4$ 烷基$)_{1-2}$ 氨基取代的苯乙烯，N－－[$(C_1－C_4$ 烷基$)_{1-2}$ 氨基 $C_2－C_4$ 烷基]（甲基）丙烯酰胺，N, N－二[$(C_1－C_4$ 烷基$)_{1-2}$ 氨基 $C_2－C_4$ 烷基]（甲基）丙烯酰胺，乙烯基吡啶或 $C_1－C_4$ 烷基取代的乙烯基吡啶，乙烯基咪唑和 $C_1－C_4$ 烷基取代的乙烯基咪唑；

x 和 y 代表大于零的整数而且定义了聚合物嵌段 A 和 B 中单体重复单元的数目；

ii）一种成盐成分，其中成盐成分(ii)中存在的磺基、羧基或膦酰基基团、磺酸-$C_1－C_4$ 烷基酯基团或烷基卤基团，通过与嵌段共聚物成分（I）的聚合物嵌段 A 和 B 之一中存在的游离氨基或伯胺基、仲胺基或叔胺基反应而生成盐；和

b）0.1～99.9 重量％的可分散的无机或有机颜料微粒。

2. 权利要求 1 的组合物，其中，含有基团（A）的聚合引发剂是用下式代表的




(II),

式（II）中

X″可从化合物（II）上断裂成为自由基 X · 而且能引发烯键不饱和单体聚合;

$R_1$ 和 $R_2$ 之一代表 $C_1-C_7$ 烷基或羟基 $C_1-C_7$ 烷基，另一个代表 $C_1-C_4$ 烷基、被 $C_1-C_4$ 烷氧羰基或 $C_1-C_4$ 烷氧基取代的 $C_1-C_4$ 烷基或羟基 $C_1-C_4$ 烷基；或

$R_1$ 和 $R_2$ 连同邻接的 C 原子一起代表 $C_3-C_7$ 环烷基;

$R_3$ 和 $R_4$ 彼此独立地同 $R_1$ 和 $R_2$ 的定义或者代表氢;

$R_a$ 代表氢或者选自下列的取代基：$C_1-C_4$ 烷基、羟基 $C_1-C_4$ 烷基、$C_5-C_{10}$ 芳基、$C_5-C_{10}$ 芳基 $C_1-C_4$ 烷基、$C_1-C_4$ 烷基－$C_5-C_{10}$ 芳基、氰基、$C_1-C_4$ 烷氧羰基、$C_1-C_4$ 链烷酰氧基、$C_1-C_4$ 链烷酰氧基－$C_1-C_4$ 烷基、氨基甲酰基、一或二 $C_1-C_4$ 烷基氨基甲酰基、一或二（2－羟基乙基）氨基甲酰基、脒基、2－咪唑基、1－羟基－2－羟甲基－2－丙基氨基甲酰基、1,1－二羟甲基－2－羟基氨基甲酰基和 $-P=O(O-C_1-C_4$ 烷基$)_2$；和

$R_b$ 同 $R_a$ 的定义；或者

$R_a$ 和 $R_b$ 一起代表一个二价基团并形成一个 5、6、7 或 8 元的脂肪族或芳香族杂环基团，该基团还可以含有 1～3 个选自氮、氧和硫的杂原子。

3. 权利要求 1 的组合物，其中，聚合物嵌段 A 和 B 之一由选自下列的烯键不饱和单体的重复单元组成：苯乙烯类，丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸 $C_1-C_{24}$ 烷基酯、丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸 $C_6-C_{11}$ 芳基 $C_1-C_4$ 烷基酯，丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸 $C_6-C_{11}$ 芳氧基 $C_1-C_4$ 烷基酯，丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸羟基 $C_2-C_6$ 烷基酯，丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸多羟基 $C_3-C_6$ 烷基酯，丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸$(C_1-C_4$ 烷基$)_3$ 甲硅烷氧基 $C_2-C_4$

烷基酯；丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸($C_1-C_4$ 烷基)$_3$ 甲硅烷基 $C_1-C_4$ 烷基酯，丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸杂环基 $C_2-C_4$ 烷基酯；具有聚 $C_2-C_4$ 亚烷基二醇酯基团的丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸酯，其中该酯基团可以被 $C_1-C_{24}$ 烷氧基基团取代，丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸($C_1-C_4$ 烷基)$_{1\sim2}$ 酰胺，丙烯腈，马来酸或富马酸的酯，马来酰亚胺和 N－取代马来酰亚胺。

4. 权利要求 1 的组合物，其中，聚合物嵌段 A 和 B 之一由选自下列的烯键不饱和单体的重复单元组成：苯乙烯类，丙烯酸和甲基丙烯酸 $C_1-C_{24}$ 烷基酯，丙烯酸和甲基丙烯酸羟基 $C_2-C_6$ 烷基酯，丙烯酸和甲基丙烯酸二羟基 $C_3-C_4$ 烷基酯，和有聚 $C_2-C_4$ 亚烷基二醇酯基团的丙烯酸和甲基丙烯酸酯，其中该酯基团可以被 $C_1-C_{24}$ 烷氧基基团取代。

5. 权利要求 1 的组合物，其中，聚合物嵌段 A 和 B 之一中存在的、被离子型基团取代的烯键不饱和单体的重复单元用从下式的化合物生成的盐的阳离子部分或阴离子部分代表

$$CH_2=C(-R^1)-C(=O)-R^2 \qquad (III)$$

式（III）中

$R^1$ 代表氢或 $C_1-C_4$ 烷基；和

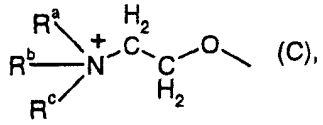
$R^2$ 代表－OH，被羧基、磺基或膦酰基取代的 $C_1-C_4$ 烷基，或氨基取代的 $C_2-C_{18}$ 烷氧基，选自氨基 $C_2-C_{18}$ 烷氧基、$C_1-C_4$ 烷基氨基 $C_2-C_{18}$ 烷氧基、二 $C_1-C_4$ 烷基氨基 $C_2-C_{18}$ 烷氧基、羟基 $C_2-C_4$ 烷基氨基 $C_2-C_{18}$ 烷氧基和 $C_1-C_4$ 烷基（羟基 $C_2-C_4$ 烷基）氨基 $C_2-C_{18}$ 烷氧基。

6. 权利要求 1 的组合物，其中，聚合物嵌段 A 和 B 之一中存在的、被离子型基团取代的烯键不饱和单体的重复单元用从式（III）的化合物生成的盐的阳离子部分或阴离子部分代表，式中

$R^1$ 代表氢或甲基；和

$R^2$ 代表被氨基取代的 $C_2-C_{18}$ 烷氧基，选自氨基 $C_2-C_4$ 烷氧基，$C_1-C_4$ 烷基氨基 $C_2-C_4$ 烷氧基，二 $C_1-C_4$ 烷基氨基 $C_2-C_4$ 烷氧基，羟基 $C_2-C_4$ 烷基氨基 $C_2-C_{18}$ 烷氧基，和 $C_1-C_4$ 烷基（羟基 $C_2-C_4$ 烷基）氨基 $C_2-C_4$ 烷氧基。

7. 权利要求 5 的组合物，其中，从式（III）的化合物生成的盐的阳离子部分用下式的酯基团表示



(C),

式（C）中

$R^a$、$R^b$和$R^c$之一代表2-羟基乙基，其余的代表氢、甲基或乙基；或者

$R^a$、$R^b$和$R^c$彼此独立地代表氢或一个选自下列的取代基：$C_1-C_4$烷基，芳基$C_1-C_4$烷基和$(C_1-C_4烷基)_{1-3}$芳基。

8. 权利要求5的组合物，其中，聚合物嵌段A和B之一中存在的、被离子型基团取代的烯键不饱和单体的重复单元是用4-氨基苯乙烯、4-二甲胺基苯乙烯和选自下列的（甲基）丙烯酸氨基烷基酯的酸加成盐或通过季铵化生成的盐的阳离子部分代表的：丙烯酸2-（二甲胺基）乙酯（DMAEA），甲基丙烯酸2-（二甲胺基）乙酯（DMAEMA），丙烯酸2-（二乙胺基）乙酯（DEAEA），甲基丙烯酸2-（二乙胺基）乙酯（DEAEMA），丙烯酸2-（叔丁胺基）乙酯（t-BAEA），甲基丙烯酸2-（叔丁胺基）乙酯（t-BAEMA）和3-（二甲胺基）丙基甲基丙烯酰胺，4-乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶或1-乙烯基咪唑。

9. 权利要求1的组合物，其中，成分（ii）通过酸-碱反应、酸加成或季铵化反应而与该嵌段共聚物（I）生成盐。

10. 权利要求1的组合物，其中，成盐成分（ii）选自：一环、二环或三环式磺酸、羧酸或膦酸，一环、二环或三环式基团取代的脂肪族磺酸、羧酸或膦酸，一环、二环或三环式基团取代的烷基卤，和一环、二环或三环式磺酸的$C_1-C_4$烷基酯。

11. 权利要求10的组合物，其中，磺酸、羧酸和膦酸中存在的一环或二环式基团或者脂肪族磺酸、羧酸或膦酸的一环或二环式取代基选自饱和的或不饱和的一环或二环式脂肪族、杂单环式脂肪族或杂双环式脂肪族、碳单环式或碳双环式芳香族、部分饱和的碳双环式芳香族、杂单环式或杂双环式芳香族和部分饱和的杂双环式芳香族基团。

12. 权利要求1的组合物，其中，成分b）的可分散有机颜料微粒选自偶氮、双偶氮、萘酚、苯并咪唑酮、偶氮缩合物、金属络合物、异吲哚啉酮、和异吲哚啉颜料组成的偶氮颜料群，奎诺酞酮颜料、二噁嗪颜料，和靛蓝、硫靛、喹吖啶酮、酞菁、苝系、芘酮、蒽醌系、蒽素嘧啶、阴丹酮、

黄烷士酮、皮蒽酮、三苯并[cd, jk]芘－5, 10－二酮、异宜和蓝酮、二酮基吡咯并吡咯、和吓唑颜料组成的多环颜料群，和珠光片。

13. 权利要求 1 的组合物，其中，成分 b）的可分散无机颜料微粒选自铝、氧化铝、氧化硅和硅酸盐、氧化铁（III）、氧化铬（III）、氧化钛（IV）、氧化锆（IV）、氧化锌、硫化锌、磷酸锌、混合金属氧化物磷酸盐、硫化钼、硫化镉、碳黑或石墨、钒酸盐、铬酸盐、和钼酸盐，及其混合物、结晶形式或其改性物。

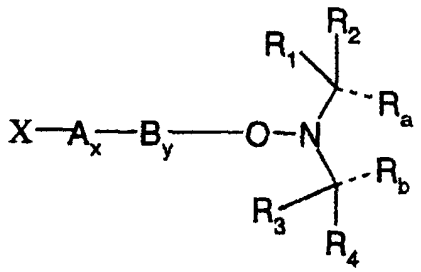
14. 权利要求 1 的组合物，还含有粘结剂和常规添加剂。

15. 权利要求 13 的组合物，其中，常规添加剂选自表面活性剂、稳定剂、紫外线吸收剂、位阻胺光稳定剂、消泡剂、抗氧剂、染料、增塑剂、触变剂、干燥催化剂、抗结皮剂和流平剂。

16. 一种组合物，包含

a）0.1－99.9 重量％的分散剂组合物，其由以下的成分组成:

i）下式的一种嵌段共聚物




(I'),

式（I'）中

X 代表一种链端基团;

A 和 B 代表由选自下列的烯键不饱和单体的非离子型重复单元组成的不同聚合物嵌段: 苯乙烯类、丙烯酸和甲基丙烯酸 $C_1$－$C_{24}$ 烷基酯、丙烯酸和甲基丙烯酸羟基－$C_2$－$C_6$ 烷基酯、丙烯酸和甲基丙烯酸二羟基－$C_3$－$C_4$ 烷基酯、具有聚 $C_2$－$C_4$ 亚烷基二醇酯基团的丙烯酸和甲基丙烯酸酯，其中该酯基团可以有 $C_1$－$C_{24}$ 烷氧基团取代; 且其中，聚合物嵌段 A 和 B 之一中存在的、被离子型基团取代的烯键不饱和单体的重复单元用从下式的化合物生成的盐的阳离子部分或阴离子部分代表

$$CH_2 = C(R^1) - C(=O) - R^2 \qquad (III)$$

式（III）中

$R^1$代表氢或$C_1-C_4$烷基；和

$R^2$代表－OH，被羧基、磺基或膦酰基取代的$C_1-C_4$烷基，或选自下列的氨基取代的$C_2-C_{18}$烷氧基：氨基-$C_2-C_{18}$烷氧基、$C_1-C_4$烷基氨基－$C_2-C_{18}$烷氧基、二-$C_1-C_4$烷基氨基－$C_2-C_{18}$烷氧基、羟基-$C_2-C_4$烷基氨基－$C_2-C_{18}$烷氧基、和$C_1-C_4$烷基－（羟基－$C_2-C_4$烷基）氨基－$C_2-C_{18}$烷氧基；

或者其中，聚合物嵌段A和B之一中存在的、被离子型基团取代的烯键不饱和单体的重复单元是选自下列的氨基单体的酸加成盐：氨基取代的苯乙烯、$(C_1-C_4$烷基$)_{1-2}$氨基取代的苯乙烯、N－一[$(C_1-C_4$烷基$)_{1-2}$氨基－$C_2-C_4$烷基]（甲基）丙烯酰胺和N, N－二[$(C_1-C_4$烷基$)_{1-2}$氨基－$C_2-C_4$烷基]（甲基）丙烯酰胺；

x和y代表大于零的整数而且定义了聚合物嵌段A和B中单体重复单元的数目；

在式（I'）中，$R_1$和$R_2$之一代表$C_1-C_7$烷基或羟基－$C_1-C_7$烷基，且另一个代表$C_1-C_4$烷基，或者被$C_1-C_4$烷氧羰基或$C_1-C_4$烷氧基取代的$C_1-C_4$烷基或羟基－$C_1-C_7$烷基；或

$R_1$和$R_2$连同两者邻接的C原子一起代表$C_3-C_7$环烷基；

$R_3$和$R_4$独立地同$R_1$和$R_2$的定义或为－H；

$R_a$代表氢或一个选自下列的取代基：$C_1-C_4$烷基，羟基－$C_1-C_4$烷基，$C_5-C_{10}$芳基，$C_5-C_{10}$芳基－$C_1-C_4$烷基，$C_1-C_4$烷基－$C_5-C_{10}$芳基，氰基，$C_1-C_4$烷氧羰基，$C_1-C_4$链烷酰氧基，$C_1-C_4$链烷酰氧基－$C_1-C_4$烷基，氨基甲酰基，一或二$C_1-C_4$烷基氨基甲酰基，一或二（2－羟基乙基）氨基甲酰基，脒基，2－咪唑基，1－羟基－2－羟甲基－2－丙基氨基甲酰基，1, 1－二羟甲基－2－羟基氨基甲酰基，和－P＝O(O－$C_1-C_4$烷基$)_2$；和

$R_b$同$R_a$的定义；或

$R_a$和$R_b$一起代表一个二价基团，并形成一个5、6、7或8元的脂肪族或芳香族杂环基团，该基团还可以含有1~3个选自氮、氧和硫的杂原子；和

（ii）一种选自下列的成盐成分：一环、二环或三环式磺酸、羧酸和膦酸，一环、二环或三环式基团取代的脂肪族磺酸、羧酸或膦酸；一环、二环或三环式基团取代的烷基卤，以及一环、二环或三环式磺酸的$C_1-C_4$烷

基酯，和

b）0.1～99.9 重量％的可分散无机或有机颜料微粒。

17. 权利要求 16 的组合物，包含

a）0.1－99.9 重量％的一种分散剂组合物，其由以下的成分组成：

i）一种用式（I′）表示的嵌段共聚物，

其中

X 代表一种链端片断；

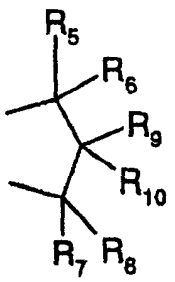
聚合物嵌段 A 和 B 之一由选自下列的烯键不饱和单体重复单元组成：苯乙烯类，丙烯酸和甲基丙烯酸－$C_1$－$C_{24}$ 烷基酯、丙烯酸和甲基丙烯酸羟基－$C_2$－$C_6$ 烷基酯、丙烯酸和甲基丙烯酸二羟基－$C_3$－$C_4$ 烷基酯，以及具有聚 $C_2$－$C_4$ 亚烷基二醇酯基团的丙烯酸和甲基丙烯酸酯，其中该酯基团可以被 $C_1$－$C_{24}$ 烷氧基基团取代；和

其中，聚合物嵌段 A 和 B 之一中存在的、被离子型基团取代的烯键不饱和单体的重复单元用选自下列的酸加成盐或通过季铵化生成的盐的阳离子部分代表：4－氨基苯乙烯，4－（二甲胺基）苯乙烯，或者选自下列的丙烯酸氨基烷基酯或甲基丙烯酸氨基烷基酯：丙烯酸 2－（二甲胺基）乙酯（DMAEA），甲基丙烯酸 2－（二甲胺基）乙酯（DMAEMA），丙烯酸 2－（二乙胺基）乙酯（DEAEA），甲基丙烯酸 2－（二乙胺基）乙酯（DEAEMA），丙烯酸 2－（叔丁胺基）乙酯（t-BAEA），甲基丙烯酸 2－（叔丁胺基）乙酯（t-BAEMA），3－（二甲胺基）丙基甲基丙烯酰胺，4－乙烯基吡啶，2－乙烯基吡啶，和 1－乙烯基咪唑；

x 和 y 代表大于零的整数而且定义了聚合物嵌段 A 和 B 中单体重复单元的数目；

$R_1$ 和 $R_2$ 之一代表甲基，且另一个代表甲基或乙基；$R_3$ 和 $R_4$ 之一代表甲基，且另一个代表甲基或乙基；和

$R_a$ 和 $R_b$ 一起代表如下部分化学式的一种基团




(D),

式（D）中

$R_5$、$R_6$、$R_7$和$R_8$彼此独立地代表氢、甲基或乙基；和

$R_9$和$R_{10}$之一彼此独立地代表氢或$C_1-C_4$链烷酰氨基；和

（ii）一种选自下列的成盐成分：一环、二环或三环式磺酸、羧酸和膦酸，被一环、二环或三环式基团取代的脂肪族磺酸、羧酸或膦酸；被一环、二环或三环基团取代的烷基卤，以及一环、二环或三环式磺酸的$C_1-C_4$烷基酯，和

b）0.1～99.9重量%的可分散无机或有机颜料微粒。

18. 权利要求1的组合物的一种制备方法，包含通过用自由基聚合法使片断A和B共聚来制备嵌段共聚物（I）和

α）用成盐成分使该嵌段共聚物改性，分离改性的嵌段共聚物并将其添加到可分散颜料微粒和任选的粘结剂材料、填料或其它常规添加剂中；或

β）在分散性颜料微粒和任选的粘结剂材料、填料或其它常规添加剂的存在下用该成盐成分使该嵌段共聚物改性。

19. 权利要求17的颜料分散体用于制备涂料组合物、印刷品、图片影像、油墨或油漆的用途。

# 有改性嵌段共聚物分散剂的颜料组合物

## 技术领域

本发明涉及一种含有改性嵌段共聚物分散剂和可分散无机或有机颜料微粒的组合物，该组合物的一种制备工艺，一种含有改性嵌段共聚物分散剂和可分散无机或有机颜料微粒的颜料分散体，该颜料分散体的一种制备工艺，和该颜料分散体用于制备涂料、图片、漆等的用途。

## 背景技术

含有颜料和聚合物添加剂的分散体用于几乎无限数目的不同技术用途，例如作为涂布材料，用于印刷油墨，使塑料材料，包括纤维、玻璃、或陶瓷产品着色，用于化妆品配方，或用于油漆系，尤其汽车漆、工业漆和装饰漆的制备。

聚合物在颜料分散体中的功能是多重的。它们在给定载体液体例如水或有机溶剂中可以充当增溶剂。也需要适当的聚合物作为稳定剂以防止沉淀或絮凝。聚合物也可以改善该颜料分散体的光泽或增强其流变学。因分散剂例如水。有机溶剂或其混合物的类型和极性而异，选择不同结构的聚合物。从生态学要求的观点来看，水基颜料分散体的使用是特别优选的，基于有机溶剂且固体含量高的分散体也是如此。在水基体系中，存在着疏水聚合物和亲水聚合物的混合物，或含有亲水聚合物嵌段和疏水聚合物嵌段的，所谓 A－B 嵌段共聚物的嵌段共聚物。疏水的“A”嵌段（甲基丙烯酸酯单体均聚物或共聚物）要么与颜料要么与乳液聚合物表面要么与两者缔合。有亲水的“B”嵌段（中和的含酸或胺的聚合物）时，这些共聚物可用于制备水基颜料分散体，参照 H . J . Spinelli , Progress in Organic Coatings 27（1996），255－260。

有很多不同的成熟方法可用于制备颜料分散体中使用的聚合物。大多数方法的缺点在于，引发剂自由基的不可控重组反应可能在其生成后立即发生，效果是产生了引发剂自由基与稳定自由基之间的可变比值。因此，在一些情况下，聚合过程的控制效率低下。

基团转移聚合（GTP）是从甲基丙烯酸酯单体生产所定义结构的 A－B 嵌段共聚物的一种成熟方法。尽管其广泛的适用性和有用性，但 GTP 方法仍有若干缺点。这种方法中使用的聚合引发剂，例如美国专

利说明书 4,656,226 中公开的甲硅烷基乙烯酮缩二乙醇如 1－三甲基甲硅烷氧基－1－异丁氧基－2－甲基丙烯，是高反应性的且难以用多步合成法制备。这需要使用仔细干燥和精制的反应物，从而在大规模运行的工业应用上限制了这种方法。

WO96/30421 公开一种通过采用原子转移自由基聚合（ATRP）方法进行的、苯乙烯或（甲基）丙烯酸酯等的烯键不饱和聚合物的受控或“活”聚合工艺。这种方法产生了所定义的低聚均聚物和共聚物，包括嵌段共聚物。所采用的引发剂在不同氧化态的过渡金属如 Cu（I）和 Cu（II）的氧化还原体系的存在下能产生自由基原子例如 · Cl，从而提供“活”或受控的自由基聚合。

这种先有技术方法的一般缺点见于如下事实：ATRP 方法制备的聚合物链含有从聚合引发剂转移来的、作为末端片断的卤素。卤素含量一般来说在聚合物中是所不希望的。卤素，尤其氯和溴，因温度（尤其在 150℃以上）而异，会以卤化氢的形式脱除。这样形成的双键会与大气氧发生反应，从而降低该聚合物的抗氧化性能。进而，从该聚合物中释放出来的卤化氢会与该聚合物中存在的其它官能团例如丙烯酸酯中存在的酯基反应。因该聚合物的类型而异，氯也会以自由基形式脱除，从而可能在该聚合物结构中引发所不希望的链式反应。在 WO 00/18807 中，描述了卤素从聚合物 结构上，尤其从聚合物链的末端位置上的脱除，及其在随后的步骤中用适当取代基取代。

美国专利说明书 4,581,429 公开了一种用聚合物链的受控或“活”增长进行的自由基聚合工艺。一种具体的工艺实施方案是使用部分化学式为 R′R″N－O－X 的引发剂。在聚合过程中，产生了自由基种 R′R″N－O · 和 · X。 · X 是一种能使含有乙烯基团的单体单元聚合的自由基基团，例如叔丁基或氰基异丙基自由基。单体单元 A 被引发剂片断 R′R″N－O · 和 · X 所取代并聚合成如下类型的结构：R′R″N－O－A－X（A：聚合物嵌段）。所提到的特定 R′R″N－O－X 引发剂是环状结构例如－2, 2, 6, 6－四甲基哌啶、或开链分子例如二叔丁胺衍生物。

最近已经公开了一些替代聚合调节剂。WO98/30601 公开了适合于受控聚合工艺的杂环式 >N－O－R 化合物。WO 98/13392 公开了从 NO 气体或从亚硝基化合物衍生的开链烷氧基胺。这些先有技术聚合方法优于 ATRP 方法的优点见于如下事实：不需要聚合物链末端基团的随

后取代。

鉴于几乎无限的不同技术应用范围，目前仍然与日俱增地需要改善了颜料亲合力和用给定剪切速率下研磨料的粘度表示的流变学以及改善了表面涂层光泽的颜料分散体。

这个问题的先有技术解决办法公开于 WO 00/40630 中，其中所公开的颜料分散体含有用 ATRP 方法制备的、作为分散剂的嵌段共聚物。该嵌段共聚物由所定义的疏水和亲水聚合物嵌段组成。极性差异是通过使聚合物嵌段 A 和 B 共聚得到的，其中存在着不同数量的、有亲水官能团例如氨基或烷基化氨基的单体单元。这改变了该嵌段共聚物分散剂的亲水/疏水特征。在一种实施方案中，基于甲基丙烯酸酯单体的不带电均聚物或共聚物的各个疏水“A”嵌段在溶剂基涂料配方中形成了立体（位阻）稳定剂嵌段。更亲水的“B”嵌段（例如氨基官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯）的存在是对某些有机颜料或无机颜料的颜料亲合力的基础。

已经令人惊讶地发现，在亲水聚合物嵌段中存在着含有氨基基团的单体单元的情况下，成盐成分例如一环、二环或三环式磺酸、羧酸和膦酸的添加产生了有改进性能、适合于上述技术用途的颜料分散体。

发明内容

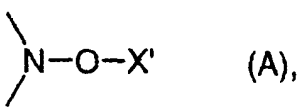
本发明涉及一种组合物，包含

a）0.1－99.9 重量％的一种分散剂组合，其基本组成为

i）下式的一种嵌段共聚物

$$X—A_x—B_y—Y \qquad (I),$$

式中，X 和 Y 代表来自一种含有如下基团的聚合引发剂的片断的链端基团

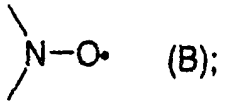


(A),

式中，X′可从该引发剂上断裂成为一种自由基 X·而且能引发烯键不

饱和单体聚合；或

X 和 Y 之一代表一种自由基引发剂的片断而另一个代表来自如下氮氧自由基的链端基团




(B);

A 和 B 代表由烯键不饱和单体的非离子型重复单元组成的不同聚合物嵌段，其中，聚合物嵌段 A 或 B 之一还含被离子型基团取代的烯键不饱和单体的重复单元；

x 和 y 代表大于零的数字而且定义了聚合物嵌段 A 和 B 中单体重复单元的数目；

ii）一种成盐成分；和

b）0.1～99.9 重量％的可分散无机或有机颜料微粒。

本发明也涉及一种颜料分散体，包含一种分散相，其组成为

a′）式 I 的一种嵌段共聚物，式中 X、A、B、Y、x 和 y 同以上定义；和

b′）分散的颜料微粒；和

一种有机或水基载体液体，例如一种选自水、有机溶剂及其混合物组成的一组的液体载体。

该颜料分散体可用于各种各样的用途，例如，用于制备油墨或苯胺印刷、丝网印刷、包装印刷、安全油墨印刷、凹版印刷或胶版印刷等印刷工艺用印刷油墨，用于预压台和纺织品印刷，用于办公室、家庭或图表应用，用于纸制品、笔、毡刷尖、纤维刷尖、卡片、木材、（木材）着色料、金属、印台，或冲击印刷用油墨，（冲击－压力油墨带），或用于制备着色剂，用于涂料例如油漆，用于纺织品装饰和工业标记，用于辊涂料或粉末涂料或用于汽车高固体面漆、低溶剂面漆、含水涂料或金属涂料，或用于含水配方、含水油漆，或用于制备加颜料的塑料、纤维、大浅盘或模型载体，或用于加颜料的可辐射固化涂料，或用于加颜料的凝胶涂料、层压体、复合材料、粘合剂和浇铸树脂，或用于非冲击印刷材料，用于数码印刷、热蜡转移印刷、喷

墨印刷或热转移印刷，或用于制备滤色器、尤其可用于生产液晶显示器（LCD）或电荷组合器件（CCD）的、400～700nm 范围内的可见光滤色器，用于制备化妆品、调色剂、或者干燥或液体复印调色剂或电照像调色剂等调色剂制备用聚合物油墨微粒。该调色剂可以制备成母料，而且又可以用于彩色塑料制备用母料中。

具体实施方式

本发明的说明书中使用的术语和定义优选有以下定义：

成分 a）

分散剂这一术语是在所谓固体/液体分散体的极限之内定义的，与其它类型的分散体例如液体/液体（例如乳液）或固体/气体（烟）分散体相反。适用的固体/液体分散体由一种在一种液体内含有不可溶固体微粒或低溶解度固体微粒的两相体系组成。分散剂使固体微粒、在本案中为颜料微粒能均匀地分布于一个液相例如水或有机溶剂、或两者的混合物、或一种聚合物熔体中。均匀分布系指该固体微粒在该液相内的浓度在该液相的任何一个体积分数中都相同或近似相同（固体微粒均匀分布）。

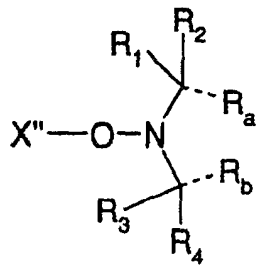
嵌段共聚物这一术语包含无规嵌段、多嵌段、星形或梯度共聚物。共聚物嵌段 A 和 B 由至少两种可聚合烯键不饱和单体重复单元组成。

可聚合烯键不饱和单体这一术语适用于单体化合物，其特征在于存在可以用已知的受控聚合或活聚合方法聚合的结构片断>C = C<。受控聚合或活聚合定义为一种工艺，其中，聚合是从一种能在抑制了自由基向溶剂转移、双分子终止或岐化等所不希望的副反应的条件下通过加成聚合反应加成单体的引发片断引发的。此类所不希望的副反应的抑制达到了能够实现通过不同单体的随后加成生成一种嵌段共聚物的必要程度。美国专利说明书 No. 4, 581, 429 中描述了活聚合方法。

在嵌段共聚物（I）中，X 和 Y 之一代表一个来自含有基团（A）的聚合引发剂的片断的链端基团，其中，X′可从引发剂上断裂成为自由基 X · 而且能引发烯键不饱和单体的聚合。适用的聚合方法是用>N—O—R 化合物的所谓受控聚合。

替而代之，X 和 Y 之一代表一种自由基引发剂的片断，而另一个代表来自氮氧自由基（B）的链端基团。适用的聚合方法是用>N—O ·化合物的所谓受控聚合。

含有基团（A）的适用聚合引发剂用下式表示




(II),

式中

X"可从化合物（II）上断裂成为自由基 X·而且能引发烯键不饱和单体聚合；

$R_1$ 和 $R_2$ 之一代表 $C_1$－$C_7$ 烷基或羟基 $C_1$－$C_7$ 烷基，另一个代表 $C_1$－$C_4$ 烷基、被 $C_1$－$C_4$ 烷氧羰基或 $C_1$－$C_4$ 烷氧基取代的 $C_1$－$C_4$ 烷基或羟基 $C_1$－$C_4$ 烷基；或

$R_1$ 和 $R_2$ 连同邻接的 C 原子都代表 $C_3$－$C_7$ 环烷基；

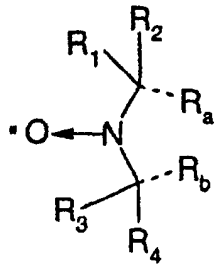
$R_3$ 和 $R_4$ 彼此独立地同 $R_1$ 和 $R_2$ 的定义或者代表氢；

$R_a$ 代表氢或者一个选自下列组成的一组取代基：$C_1$－$C_4$ 烷基、羟基 $C_1$－$C_4$ 烷基、$C_5$－$C_{10}$ 芳基、$C_5$－$C_{10}$ 芳基 $C_1$－$C_4$ 烷基、$C_1$－$C_4$ 烷基－$C_5$－$C_{10}$ 芳基、氰基、$C_1$－$C_4$ 烷氧羰基、$C_1$－$C_4$ 链烷酰氧基、$C_1$－$C_4$ 链烷酰氧基－$C_1$－$C_4$ 烷基、氨基甲酰基、一或二 $C_1$－$C_4$ 烷基氨基甲酰基、一或二（2－羟基乙基）氨基甲酰基、脒基、2－咪唑基、1－羟基－2－羟甲基－2－丙基氨基甲酰基、1，1－二羟甲基－2－羟基氨基甲酰基和－P＝O(O－$C_1$－$C_4$ 烷基)$_2$；和

$R_b$ 同 $R_a$ 的定义；或者

$R_a$ 和 $R_b$ 一起代表一个二价基团并形成一个 5、6、7 或 8 元的脂肪族或芳香族杂环基团，该基团可以含有 1～3 个选自氮、氧和硫的杂原子。

从化合物（II）断裂下来的自由基种用下式说明




(IIA)

可从化合物（II）上断裂成为自由基 X·的基团 X″有至少一个 C 原子而且能引发烯键不饱和单体的聚合（>N－O－R 聚合）。替而代之，基团 X″代表一种自由基引发剂的片断（>N－O·聚合）。

定义为可从化合物（II）上断裂成为自由基 X·的基团（>N－O－R 聚合）的 X″，优选选自下列组成的一组脂肪族和环脂族取代基：芳基-$CH_2$-、$(CH_3)CH$(-芳基)-、芳基-$CH_2$-$CH_2$-、$(CH_3)_2C$(-芳基)-、($C_5$-$C_6$ 环烷基)$_2C$(-CN)-、($C_1$-$C_{12}$ 烷基)$_2C$(-CN)-、-$CH_2CH=CH_2$、$C_1$-$C_{12}$ 烷基-C(-R)[-C(=O)-$C_1$-$C_{12}$ 烷基]-、$C_1$-$C_{12}$ 烷基-C(-R)[-C(=O)-$C_6$-$C_{10}$ 芳基]-、$C_1$-$C_{12}$ 烷基-C(-R)[-C(=O)-$C_1$-$C_{12}$ 烷氧基]-、$C_1$-$C_{12}$ 烷基-C(-R)[-C(=O)-苯氧基]-、$C_1$-$C_{12}$ 烷基-C(-R)[-C(=O)-N-二 $C_1$-$C_{12}$ 烷基]-、$C_1$-$C_{12}$ 烷基-C(-R)[-C(=O)-NH-$C_1$-$C_{12}$ 烷基]-、$C_1$-$C_{12}$ 烷基-C(-R)[-C(=O)-$NH_2$]-、-$CH_2CH=CH$-$CH_3$、-$CH_2$-$C(CH_3)=CH_2$、-$CH_2$-CH=CH-苯基、2-丙炔基、2-四氢吡喃基或 2-四氢呋喃基，式中 R 代表氢或 $C_1$－$C_{12}$ 烷基。

这些为 X″定义的基团中的芳基基团还可以有选自下列组成的一组的取代基取代：$C_1$－$C_{12}$ 烷基、卤素、$C_1$－$C_{12}$ 烷氧基、$C_1$－$C_{12}$ 烷氧羰基、缩水甘油氧基、OH、－COOH 和－$COOC_1$－$C_{12}$ 烷基。

X″优选选自下列组成的一组脂肪族和环脂族取代基：苯基-$CH_2$-、$CH_3CH$(-苯基)-、$(CH_3)_2C$(-苯基)-、($C_5$-$C_6$ 环烷基)$_2C$(-CN)-、$(CH_3)_2C$(-CN)-、-$CH_2$=CH-$CH_2$-、$CH_3CH$(-CH=$CH_2$)-、$C_1$-$C_8$ 烷基-C(-R)[-C(=O)-苯基]-、$C_1$-$C_8$ 烷基-C(-R)[-C(=O)-$C_1$-$C_8$ 烷氧基]-、$C_1$-$C_8$ 烷基-C(-R)[-C(=O)-$C_1$-$C_8$ 烷基]-、$C_1$-$C_8$ 烷基-C(-R)[-C(=O)-N-二 $C_1$-$C_8$ 烷基]-、$C_1$-$C_8$ 烷基-C(-R)[-C(=O)-NH-$C_1$-$C_8$ 烷基]-和 $C_1$-$C_8$ 烷基-C(-R)[-C(=O)-$NH_2$]-，式中 R 是氢或 $C_1$－$C_8$ 烷基。

一组特别优选的取代基 X″选自下列组成的一组脂肪族和环脂族取

代基：苯基-$CH_2$-、$CH_3CH$(-苯基)-、$(CH_3)_2C$(-苯基)-、($C_5$-$C_6$ 环烷基)$_2C$(-CN)-、$(CH_3)_2C$(-CN)-、-$CH_2$ = CH-$CH_2$-、$CH_3CH$(-CH = $CH_2$)-、$C_1$-$C_4$ 烷基-C(-R)[-C( = O)-苯基]-、$C_1$-$C_4$ 烷基-C(-R)[-C( = O)-$C_1$-$C_4$ 烷氧基]-、$C_1$-$C_4$ 烷基-C(-R)[-C( = O)-$C_1$-$C_4$ 烷基]-、$C_1$-$C_4$ 烷基-C(-R)[-C( = O)-N-二 $C_1$-$C_4$ 烷基]-、$C_1$-$C_4$ 烷基-C(-R)[-C( = O)-NH-$C_1$-$C_4$ 烷基]-和 $C_1$-$C_4$ 烷基-C(-R)[-C( = O)-$NH_2$]-，式中 R 是氢或 $C_1$－$C_4$ 烷基。

一种有氮氧自由基（B）存在的化合物用式（IIA）表示。该氮氧自由基是从化合物（II）产生的，其中 X″是一种自由引发剂的片断。

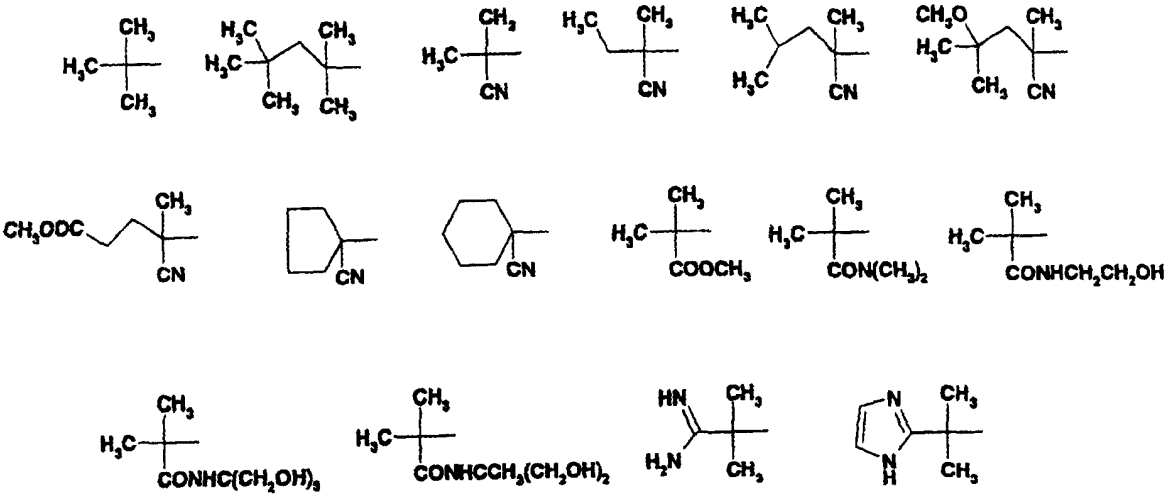
定义为一种自由基引发剂的片断（>N－O·聚合）的 X″，是一种来自在所谓活聚合反应中用来作为自由基源的已知自由基引发剂例如一种适用双偶氮化合物、一种过氧化物或一种氢过氧化物的片断。

适用双偶氮化合物是商业上可得的，例如 2, 2′－偶氮二异丁腈、2, 2′－偶氮二（2－甲基丁腈）、2, 2′－偶氮（2, 4－二甲基戊腈）、2, 2′－偶氮二（4－甲氧基－2, 4－二甲基戊腈）、1, 1′－偶氮二（1－环己烷腈）、2, 2′－偶氮二（异丁酰胺）二水合物、2－苯基偶氮－2, 4－二甲基－4－甲氧基戊腈、2, 2′－偶氮二异丁酸二甲酯、2－（氨基甲酰偶氮）异丁腈、2, 2′－偶氮二（2, 4, 4－三甲基戊烷）、2, 2′－偶氮二（2－甲基丙烷）、2, 2′－偶氮二（N, N′－二亚甲基异丁酰脒）游离碱或盐酸盐、2, 2′－偶氮二（2－脒基丙烷）游离碱或盐酸盐、2, 2′－偶氮二{2－甲基－N－[1, 1－二（羟甲基）乙基]丙酰胺}或 2, 2′－偶氮二{2－甲基－N－[1, 1－二（羟甲基）－2－羟基乙基]丙酰胺}。

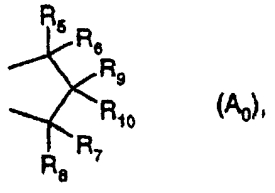
适用过氧化物和氢过氧化物是商业上可得的，例如乙酰基环己烷过氧化磺酰、过氧二碳酸二异丙酯、过新癸酸叔戊酯、过新癸酸叔丁酯、过新戊酸叔丁酯、过新戊酸叔戊酯、过氧化二（2, 4－二氯苯甲酰）、过氧化二异壬酰、过氧化二癸酰、过氧化二辛酰、过氧化二月桂酰、过氧化二（2－甲基苯甲酰）、过氧化二琥珀酰、过氧化二乙酰、过氧化二苯甲酰、过－2－乙基己酸叔丁酯、过氧化二（4－氯苯甲酰）、过异丁酸叔丁酯、过马来酸叔丁酯、1, 1－二（叔丁过氧基）－3, 5, 5－三甲基环己烷、1, 1－二（叔丁过氧基）环己烷、碳酸叔丁酯·过氧异丙酯、过异壬酸叔丁酯、2, 5－二甲基己烷－2, 5－二苯甲酸酯、过乙酸叔丁酯、过苯甲酸叔戊酯、过苯甲酸叔丁酯、2, 2－二（叔丁过氧基）丁烷、2, 2－二（叔丁过氧基）丙烷、过氧化二枯基、2, 5－二甲

基己烷－2, 5－二过氧化叔丁基、3－叔丁过氧化基－3－苯基－2－苯并[c]呋喃酮、过氧化二叔戊基、α, α′－二（叔丁过氧基异丙基）苯、3, 5－二（叔丁过氧基）－3, 5－二甲基－1, 2－二氧戊环、过氧化二叔丁基、2, 5－二甲基己炔－2, 5－二过氧化叔丁基、3, 3, 6, 6, 9, 9－六甲基－1, 2, 4, 5－四氧杂环壬烷、氢过氧化萜烷、氢过氧化蒎烷、一－α－氢过氧化二异丙苯、氢过氧化枯烯、或氢过氧化叔丁基。

在一种化合物（II）中，取代基 $R_1$、$R_2$ 和 $R_a$ 以及 $R_3$、$R_4$ 和 $R_b$ 连同氮原子上的邻接 C 原子一起优选代表有如下部分化学式的基团



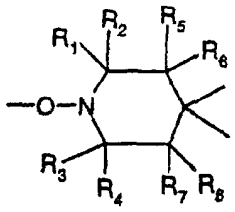
在一种优选实施方案中，$R_1$ 和 $R_2$ 之一代表甲基而另一个代表甲基或乙基，且 $R_3$ 和 $R_4$ 之一代表甲基而另一个代表甲基或乙基，而且 $R_a$ 和 $R_b$ 合在一起代表一个有如下部分化学式的基团



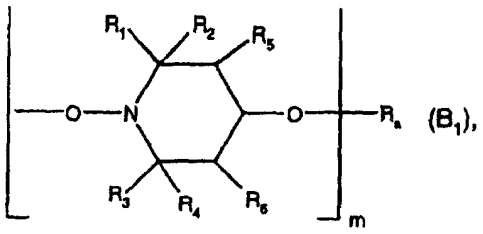
$(A_0)$,

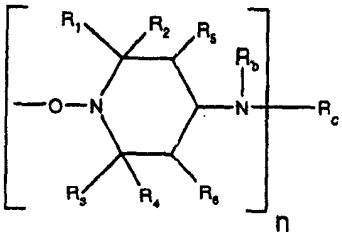
式中 $R_5$、$R_6$、$R_7$ 和 $R_8$ 彼此独立地代表氢、甲基或乙基；$R_9$ 和 $R_{10}$ 之一彼此独立地代表氢或取代基，或者 $R_9$ 和 $R_{10}$ 两个都是取代基。

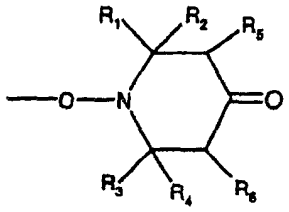
在本发明的一个优选实施方案中，来自一种含有基团（A）的聚合引发剂的片断或来自氮氧自由基（B）的链端基团代表一个有如下部分化学式的基团



式中 $R_1$～$R_8$ 同以上定义，且 4 位有一个或两个取代基取代。4 位上含有取代基的优选基团 $B_0$ 用如下部分化学式表示







和

式中

$R_1$～$R_6$ 同以上定义；

m 代表一个 1～4 的数；

n 代表 1、2 或 3；

若 m 代表 1，则

$R_a$ 代表氢、无或有一个或多个氧原子插入的 $C_1$－$C_{18}$ 烷基、2－氰基乙基、苯甲酰基、缩水甘油基，或者代表有 2～18 个 C 原子的脂肪族羧酸一价基团、有 7～15 个 C 原子的环脂族羧酸一价基团、有 3－5 个 C 原子的 α,β－不饱和羧酸一价基团、或有 7～15 个 C 原子的芳香族羧酸一价基团，其中每种羧酸在脂肪族、环脂族或芳香族片断上都可以有 1～3 个－COOZ 基团取代，式中 Z 代表 H、$C_1$－$C_{20}$ 烷基、$C_3$－$C_{12}$ 链烯基、$C_5$－$C_7$ 环烷基、苯基或苄基；或

$R_a$ 代表一种氨基甲酸或含磷的酸的一价基团或一种甲硅烷基一价

－$C_{12}$链烯基、$C_5$－$C_7$环烷基、苯基或苄基；或

$R_a$代表一种氨基甲酸或含磷的酸的一价基团或一种甲硅烷基一价基团；或

若 m 代表 2，则

$R_a$代表 $C_2$－$C_{12}$亚烷基、$C_4$－$C_{12}$亚链烯基、亚二甲苯基，或代表一种有 2～36 个 C 原子的脂肪族二羧酸二价基团、有 8～14 个 C 原子的环脂族或芳香族二羧酸二价基团、或有 8～14 个 C 原子的脂肪族、环脂族或芳香族二氨基甲酸二价基团，其中每种二羧酸在脂肪族、环脂族或芳香族片断上都可以有 1 个或 2 个－COOZ 基团取代，或 $R_a$是一种含磷的酸的二价基团或一种甲硅烷基二价基团；或

若 m 代表 3，则

$R_a$代表一种脂肪族、环脂族或芳香族三羧酸的三价基团，该三羧酸在脂族族、环脂族或芳香族片断上都可以有－COOZ 取代，一种芳香族三氨基甲酸的三价基团，或一种甲硅烷基三价基团；或

若 m 代表 4，则

$R_a$代表一种脂肪族、环脂族或芳香族四羧酸的四价基团；

若 n 代表 1，则

$R_b$代表 $C_1$－$C_{12}$烷基、$C_5$－$C_7$环烷基、$C_7$－$C_8$芳烷基、$C_2$－$C_{18}$链烷酰基、$C_3$－$C_5$链烯酰基或苯甲酰基；

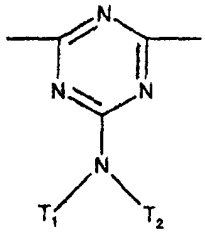
$R_c$代表 $C_1$-$C_{18}$烷基、$C_5$-$C_7$环烷基、无或有一个氰基、羰基或氨基甲酰胺基取代的 $C_2$－$C_8$链基、缩水甘油基，或代表式-$CH_2CH(OH)$-Z、－CO－Z－或 CONH－Z 的基团，式中 Z 代表氢、甲基或苯基，或 $R_b$和 $R_c$一起代表一种脂肪族或芳香族 1，2－或 1，3－二羧酸的环状酰基基团；

若 n 代表 2，则

$R_b$同以上定义；且

$R_c$代表 $C_2$－$C_{12}$亚烷基、$C_6$－$C_{12}$亚芳基、亚二甲苯基、一个-$CH_2CH(OH)CH_2$-O-B-O-$CH_2CH(OH)CH_2$基团，式中 B 代表 $C_2$－$C_{10}$亚烷基、$C_6$－$C_{15}$亚芳基或 $C_6$－$C_{12}$亚环烷基；或当 $R_b$不是链烷酰、链烯酰或苯甲酰时，$R_c$代表一种脂肪族、环脂族或芳香族二羧酸或二氨基甲酸的二价酰基基团，或代表基团－CO－；或

$R_c$代表如下部分化学式的基团



$(C_0)$,

式中

$T_1$和$T_2$彼此独立地代表氢、$C_1$－$C_{18}$烷基、或$T_1$和$T_2$一起代表$C_4$－$C_6$亚烷基或3－氧杂五亚甲基；或

若n代表3，则

$R_c$代表2,4,6－三嗪基。

一种4位上含有取代基的高度优选基团$B_0$选自部分化学式$B_1$和$B_2$组成的一组，式中

m代表1;

$R_a$代表氢、无或有一个或多个氧原子插入的$C_1$－$C_{18}$烷基、2－氰基乙基、苯甲酰基、或者代表一种有2～12个C原子的脂肪族羧酸一价基团、有7～15个C原子的环脂族羧酸一价基团、有3～5个C原子的α,β－不饱和羧酸一价基团、或有7～15个C原子的芳香族羧酸一价基团;

m代表2;

$R_a$代表一种有2～36个碳原子的脂肪族二价羧酸的二价基团;

n代表1;

$R_b$代表$C_1$－$C_{12}$烷基、$C_5$－$C_7$环烷基、$C_7$－$C_8$芳烷基、$C_2$－$C_{18}$链烷酰基、$C_3$－$C_5$链烯酰基或苯甲酰基；和

$R_c$代表$C_1$－$C_{18}$烷基、$C_5$－$C_7$环烷基、无或有一个氰基、羰基或氨基甲酰胺基基团取代的$C_2$－$C_8$链烯基、缩水甘油基，或代表式－$CH_2CH(OH)$－Z、－CO－Z或－CONH－Z的基团，式中Z代表氢、甲基或苯基。

4位上含有取代基的另一种高度优选基团$B_0$选自部分化学式$B_1$和$B_2$组成的一组，式中

m代表1;

$R_a$代表氢、$C_1$－$C_{18}$烷基、2－氰基乙基、苯甲酰基、缩水甘油基、或一种有2～12个C原子的脂肪族羧酸一价基团;

m 代表 2;

$R_a$ 代表一种有 2～36 个 C 原子的脂肪族二羧酸二价基团;

n 代表 1;

$R_b$ 代表 $C_1-C_{12}$ 烷基、$C_7-C_8$ 芳烷基、$C_2-C_{18}$ 链烷酰、$C_3-C_5$ 链烯酰或苯甲酰; 和

$R_c$ 代表 $C_1-C_{18}$ 烷基、缩水甘油基，化学式 $-CH_2CH(OH)-Z$ 或 $-CO-Z$ 的基团，式中 Z 代表氢、甲基或苯基。

在嵌段聚合物（I）中，聚合物嵌段 A 和 B 之一由适合于该受控或活聚合方法的烯键不饱和单体的非离子型重复单元组成。这些单体的特征在于存在至少一个基团>C = C<。代表性单体选自下列组成的一组: 苯乙烯类，丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸 $C_1-C_{24}$ 烷酯、丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸 $C_6-C_{11}$ 芳基 $C_1-C_4$ 烷酯，丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸 $C_6-C_{11}$ 芳氧基 $C_1-C_4$ 烷酯，丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸羟基 $C_2-C_6$ 烷酯，丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸多羟基 $C_3-C_6$ 烷酯，丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸$(C_1-C_4$ 烷基$)_3$ 甲硅烷氧基 $C_2-C_4$ 烷酯; 丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸$(C_1-C_4$ 烷基$)_3$ 甲硅烷基 $C_1-C_4$ 烷酯，丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸杂环基 $C_2-C_4$ 烷酯; 有聚 $C_2-C_4$ 亚烷基二醇酯基团的丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸酯，其中该酯基团可以被 $C_1-C_{24}$ 烷氧基基团取代，丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺，丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸$(C_1-C_4$ 烷基$)_{1\sim2}$ 酰胺，丙烯腈，马来酸或富马酸的酯，马来酰亚胺和 N－取代马来酰亚胺。

在本发明的一个优选实施方案中，聚合物嵌段 A 和 B 之一基本上由选自下列组成的一组的烯键不饱和单体重复单元组成: 苯乙烯类，丙烯酸和甲基丙烯酸 $C_1-C_{24}$ 烷酯，丙烯酸和甲基丙烯酸羟基 $C_2-C_6$ 烷酯，丙烯酸和甲基丙烯酸二羟基 $C_3-C_4$ 烷酯，和有聚 $C_2-C_4$ 亚烷基二醇酯基团的丙烯酸和甲基丙烯酸酯，其中该酯基团可以被 $C_1-C_{24}$ 烷氧基基团取代。

适用的苯乙烯类在苯基基团上还可以有 1～3 个选自下列组成的一组的取代基取代：羟基、$C_1-C_4$ 烷氧基例如甲氧基或乙氧基、卤素例如氯、和 $C_1-C_4$ 烷基例如甲基或乙基。

适用的丙烯酸或甲基丙烯酸 $C_1-C_{24}$ 烷酯是用甲基、乙基、正丁基、异丁基、叔丁基、新戊基、2－乙基己基、异冰片基、异癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基酯化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

代表性的丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸 $C_6-C_{11}$ 芳基 $C_1-C_4$ 烷酯是用苄基、2－苯基乙基、1－或 2－萘基甲基或者 2－（1－或 2－萘基）乙基酯化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。该苯基或萘基基团还可以有 1～3 个选自下列组成的一组的取代基取代：羟基、$C_1-C_4$ 烷氧基例如甲氧基或乙氧基、卤素例如氯、和 $C_1-C_4$ 烷基例如甲基或乙基。

代表性的丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸 $C_6-C_{11}$ 芳氧基 $C_1-C_4$ 烷酯是用苯氧乙基或苄氧乙基酯化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

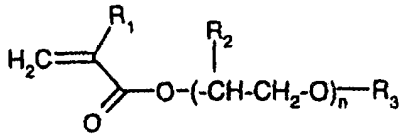
代表性的丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸羟基 $C_2-C_4$ 烷酯是丙烯酸或甲基丙烯酸 2－羟基乙酯（HEA，HEMA）或者丙烯酸或甲基丙烯酸 2－羟基丙酯（HPA，HPMA）。

代表性的丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸多羟基 $C_3-C_6$ 烷酯是用乙二醇或甘油酯化的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

代表性的丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸甲硅烷氧基 $C_2-C_4$ 烷酯是丙烯酸或甲基丙烯酸 2－（三甲基甲硅烷氧基）乙酯（TMS－HEA，TMS－HEMA）。

代表性的丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸$(C_1-C_4$ 烷基$)_3$ 甲硅烷基 $C_2-C_4$ 烷酯是丙烯酸或甲基丙烯酸 2－（三甲基甲硅烷基）乙酯或者丙烯酸或甲基丙烯酸 3－（三甲基甲硅烷基）正丙酯。

其酯基团可以被 $C_1-C_{24}$ 烷氧基基团取代的、有聚 $C_2-C_4$ 亚烷基二醇酯基团的代表性丙烯酸和 $C_1-C_4$ 烷基丙烯酸酯用以下给出的化学式说明：



式中

n代表一个1～100的数；

$R_1$和$R_2$彼此独立地代表氢或甲基；和

$R_3$代表$C_1-C_{24}$烷基例如甲基、乙基、正或异丙基、正、异、或叔丁基、正或新戊基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基，或代表芳基$C_1-C_{24}$烷基例如苄基或苯基正壬基，以及$C_1-C_{24}$烷基芳基或$C_1-C_{24}$烷基芳基$C_1-C_{24}$烷基。

代表性的丙烯酸和$C_1-C_4$烷基丙烯酸杂环基$C_2-C_4$烷酯是丙烯酸或甲基丙烯酸2-（N-吗啉基、2-吡啶基、1-咪唑基、2-氧代-1-吡咯烷基、4-甲基哌啶-1-基或2-氧代咪唑烷-1-基）乙酯。

其酯基团可以被$C_1-C_{24}$烷氧基基团取代的、有聚$C_2-C_4$亚烷基二醇酯基团的代表性$C_1-C_4$烷基丙烯酸酯是乙氧基化癸醇、乙氧基化月桂醇或乙氧基硬脂醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，其中，用以上式中的指数n表达的乙氧基化程度典型地在5～30的范围内。

代表性的丙烯酸和$C_1-C_4$烷基丙烯酸$(C_1-C_4$烷基$)_{1\sim2}$酰胺是丙烯酸或甲基丙烯酸N-甲基、N,N-二甲基、N-乙基或N,N-二乙基酰胺。

马来酸或富马酸的代表性酯是$C_1-C_{24}$烷酯，例如甲酯、乙酯、正丁酯、异丁酯、叔丁酯、新戊酯、2-乙基己酯、异冰片酯、异癸酯、正十二烷酯、正十四烷酯、正十六烷酯或正十八烷酯，$C_6-C_{11}$芳酯例如苯酯或萘酯或者$C_6-C_{11}$芳基$C_1-C_4$烷酯例如苄酯或2-苯基乙酯。该苯基或萘基基团还可以有1～3个选自下列组成的一组的取代基取代：羟基，$C_1-C_4$烷氧基例如甲氧基或乙氧基，卤素例如氯，和$C_1-C_4$烷基例如甲基或乙基。

代表性的有N-取代马来酰亚胺是有N-$C_1-C_4$烷基例如N-甲基或N-乙基或者N-芳基例如N-苯基取代的马来酰亚胺。

在嵌段共聚物（I）中，聚合物嵌段A或B之一还可以含有被离子型基团取代的烯键不饱和单体的重复单元。聚合物嵌段A和B之一中存在的、被离子型基团取代的适用烯键不饱和单体用从下式的一种化合物生成的一种盐的阳离子部分或阴离子部分代表

$$CH_2=C(-R^1)-C(=O)-R^2 \qquad (III)$$

式中

$R^1$代表氢或$C_1-C_4$烷基；和

$R^2$代表－OH，有羧基、磺基或膦酰基取代的$C_1-C_4$烷基，有氨基取代的$C_2-C_{18}$烷氧基，选自氨基$C_2-C_{18}$烷氧基、$C_1-C_4$烷基氨基$C_2-C_{18}$烷氧基、二$C_1-C_4$烷基氨基$C_2-C_{18}$烷氧基、羟基$C_2-C_4$烷基氨基$C_2-C_{18}$烷氧基和$C_1-C_4$烷基（羟基$C_2-C_4$烷基）氨基$C_2-C_{18}$烷氧基。

在本发明的一个特别优选的实施方案中，聚合物嵌段A和B之一中存在的、被离子型基团取代的烯键不饱和单体的重复单元用从式（III）的一种化合物生成的一种盐的阳离子部分或阴离子部分代表，式中

$R^1$代表氢或甲基；和

$R^2$代表有氨基取代的$C_2-C_{18}$烷氧基，选自下列组成的一组：氨基$C_2-C_4$烷氧基，$C_1-C_4$烷基氨基$C_2-C_4$烷氧基，二$C_1-C_4$烷基氨基$C_2-C_4$烷氧基，羟基$C_2-C_4$烷基氨基$C_2-C_{18}$烷氧基，和$C_1-C_4$烷基（羟基$C_2-C_4$烷基）氨基$C_2-C_4$烷氧基。

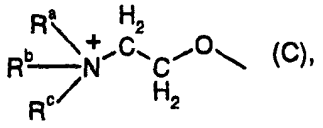
在一个替代实施方案中，聚合物嵌段A和B之一中存在的烯键不饱和单体的重复单元是从下列组成的一组中选择的一种氨基单体的酸加成盐或通过季铵化生成的盐：有氨基取代的苯乙烯，有$(C_1-C_4$烷基$)_{1-2}$氨基取代的苯乙烯，N－一[$(C_1-C_4$烷基$)_{1-2}$氨基$C_2-C_4$烷基]（甲基）丙烯酰胺，N,N－二[$(C_1-C_4$烷基$)_{1-2}$氨基$C_2-C_4$烷基]（甲基）丙烯酰胺，乙烯基吡啶或有$C_1-C_4$烷基取代的乙烯基吡啶，乙烯基咪唑和有$C_1-C_4$烷基取代的乙烯基咪唑。

代表性的苯乙烯类是在苯基基团上有一个或两个氨基基团或者一个或两个$(C_1-C_4$烷基$)_{1-2}$氨基基团、尤其在4位上有一个氨基基团取代的。额外的取代基选自下列组成的一组：羟基，$C_1-C_4$烷氧基例如甲氧基或乙氧基，卤素例如氯，或者$C_1-C_4$烷基例如甲基或乙基。

代表性的N－一[$(C_1-C_4$烷基$)_{1-2}$氨基$C_2-C_4$烷基]（甲基）丙烯酰胺和N,N－二[$(C_1-C_4$烷基$)_{1-2}$氨基$C_2-C_4$烷基]（甲基）丙烯酰胺是2－（N－叔丁基氨基）－或2－（N,N－二甲基氨基）－乙基丙烯酰胺，或者2－（N－叔丁基氨基）－或2－（N,N－二甲基氨基）－丙基甲基丙烯酰胺。

在本发明的另一种优选实施方案中，聚合物嵌段 A 和 B 之一中存在的、被离子型基团取代的烯键不饱和单体的重复单元，是一种选自下列组成的一组的氨基单体的酸加成盐或通过季铵化生成的盐：有氨基取代的苯乙烯，有($C_1$－$C_4$烷基)$_{1-2}$氨基取代的苯乙烯，和 N, N－二[($C_1$－$C_4$烷基)$_2$氨基 $C_2$－$C_4$烷基]（甲基）丙烯酰胺。

在本发明的一种特别优选的实施方案中，从式（III）的一种化合物生成的一种盐的阳离子部分用下式的一种酯基团表示



(C),

式中

$R^a$、$R^b$和 $R^c$之一代表 2－羟基乙基，其余的代表氢、甲基或乙基；或者

$R^a$、$R^b$和 $R^c$彼此独立地代表氢或一个选自下列组成的一组的取代基：$C_1$－$C_4$烷基，芳基 $C_1$－$C_4$烷基和($C_1$－$C_4$烷基)$_{1-3}$芳基。

在本发明的一种特别优选的实施方案中，被离子型基团取代的烯键不饱和单体的重复单元是用 4－氨基苯乙烯、4－二甲胺基苯乙烯和选自下列组成的一组的（甲基）丙烯酸氨基烷酯的酸加成盐或通过季铵化生成的盐的阳离子部分代表的：丙烯酸 2－（二甲胺基）乙酯（DMAEA），甲基丙烯酸 2－（二甲胺基）乙酯（DMAEMA），丙烯酸 2－（二乙胺基）乙酯（DEAEA），甲基丙烯酸 2－（二乙胺基）乙酯（DEAEMA），丙烯酸 2－（叔丁胺基）乙酯（t－BAEA），甲基丙烯酸 2－（叔丁胺基）乙酯（t－BAEMA）和 3－（二甲胺基）丙基甲基丙烯酰胺，4－乙烯基吡啶、2－乙烯基吡啶或 1－乙烯基咪唑。

指数数目 x 和 y 代表大于零的值，而且定义了聚合物嵌段 A 和 B 中存在的单体数目。指数数目 x 和 y 彼此独立地代表 1 或大于 1 的数目。对于 x 与 y 之和来说，2～1000 的范围是优选的。聚合物嵌段 A 和 B 两者的优选分子量范围均为约 1000～100000，更优选为约 1000～50000。特别优选的分子量范围是约 1000～15000。

以上定义的共聚物（I），例如一种低聚物、一种共低聚物或一种共聚物（嵌段或无规），是以一种本身已知的方式通过至少一种烯键

不饱和单体或低聚物的自由基聚合制备的。适用的聚合方法是用>N－O－R化合物的所谓活聚合，或用>N－O·化合物的所谓活聚合。

在按照本发明的组合物中，成分（ii）与嵌段共聚物（I）通过酸－碱反应、酸加成反应或季铵化反应生成一种盐。

具体地说，成盐成分（ii）中存在的酸性基团，例如磺基、羧基或膦酰基基团、磺酸 $C_1$－$C_4$ 烷酯基团或烷基卤基团，通过与嵌段共聚物成分（I）的聚合物嵌段A和B之一中存在的游离氨基、伯胺基、仲胺基或叔胺基反应而生成一种盐。

在本发明的一种替代实施方案中，磺基、羧基或膦酰基等酸性基团可以存在于嵌段共聚物成分（I）的聚合物嵌段A和B之一中。在这种情况下，伯胺基、仲胺基或叔胺基基团存在于成盐成分（ii）中。

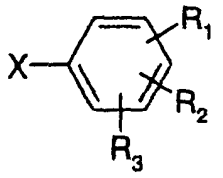
成盐成分（ii）中存在的上述成盐基团，尤其磺基、羧基或膦酰基基团或者游离氨基基团或者伯胺基、仲胺基或叔胺基基团，可以附着到任何一种脂肪族、环脂族、脂肪族－环脂族、芳香族、芳香族－脂肪族烃类主链上。该主链可以是线型的、环状的、稍微支化或高度支化的，而且既可以只由C原子组成，也可以还含有杂原子，尤其氧、氮、硫、磷、硅或硼。

在本发明的一种优选实施方案中，成盐成分（ii）选自下列组成的一组：一环、二环或三环式磺酸、羧酸或膦酸，有一环、二环或三环式基团取代的脂肪族磺酸、羧酸或膦酸，有一环、二环或三环式基团取代的烷基卤，和一环、二环或三环式磺酸的 $C_1$－$C_4$ 烷酯。

磺酸、羧酸和膦酸中存在的一环、二环、或三环式基团，或者脂肪族磺酸、羧酸或膦酸以及烷基卤的一环、二环、或三环式取代基，选自下列组成的一组：饱和或不饱和的一环、二环、或三环式脂肪族、杂单环脂肪族或杂双环脂肪族、碳单环或碳双环芳香族、部分饱和的碳双环芳香族、杂单环或杂双环芳香族、和部分饱和的杂双环芳香族基团。

选自一环、二环、或三环式磺酸、羧酸和膦酸组成的一组的代表性成盐成分（ii），或者选自有一环、二环或三环式基团取代的脂肪族磺酸、羧酸或膦酸组成的一组的代表性成盐成分（ii），用以下给出的清单说明：

一组优选的有取代一环、二环、或三环式磺酸、羧酸和膦酸用以下通式表示：




(IV),

式中

X 代表羧基、磺基或 $P(=O)(OH)_2$；和

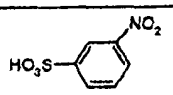
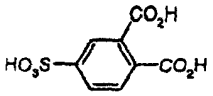
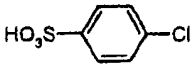
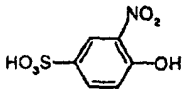
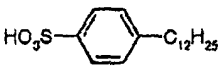
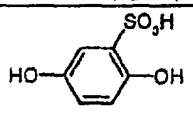
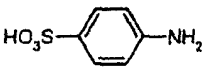
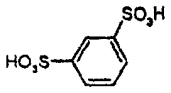
$R_1$、$R_2$ 或 $R_3$ 彼此独立地代表氢或一个选自下列组成的一组的取代基：选自氨基、$C_1-C_4$ 烷基氨基、二 $C_1-C_4$ 烷基氨基、羟基、氧代基、硫代基、$-NO_2$、羧基、氨基甲酰基、磺基、氨基磺酰基、氨、脒基、氰基、甲酰氨基、甲酰胺基和卤素组成的一组的官能团或衍生官能团；或者

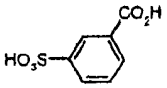
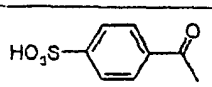
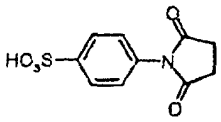
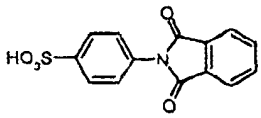
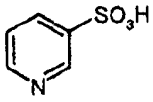
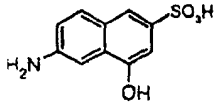
$R_1$、$R_2$ 或 $R_3$ 彼此独立地代表饱和或不饱和的脂肪族、环脂族或杂环脂族基团，碳环或杂环芳基基团，稠合的碳环、杂环或碳环－杂环基团，这些基团还可以再组合其中一种基团，或者还可以有以上提到的官能团或衍生官能团之一取代。

这些取代基基团还可以有选自下列组成的一组的一种或多种二价基团插入：－O－、－S－、－C(=O)－O－、－O－C(=O)－、－C(=O)－N（$C_1-C_4$ 烷基）－、－N（$C_1-C_4$ 烷基）－C(=O)－、－S(=O)－、－$S(=O)_2$－、－S(=O)－O－、－$S(=O)_2$－O－、－O－S(=O)－、－O－$S(=O)_2$－、－S(=O)－N（$C_1-C_4$ 烷基）－、－$S(=O)_2$－N（$C_1-C_4$ 烷基）－、－（$C_1-C_4$ 烷基）N－S(=O)－、－（$C_1-C_4$ 烷基）N－$S(=O)_2$－、－P(=O)－、－P(=O)－O－、－O－P(=O)－和－O－P(=O)－O－。

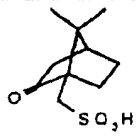
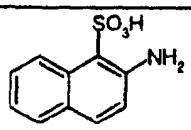
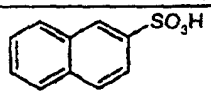
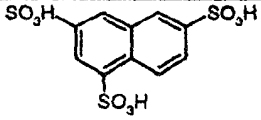
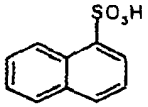
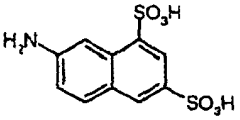
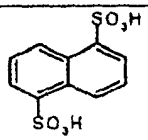
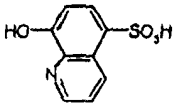
来自基团 $R_1$ 和 $R_2$ 的两种取代基也可以代表二价桥型 $C_2-C_6$ 亚烷基、$C_4-C_8$ 偏亚烷基或 $C_4-C_8$ 偏亚烯基基团。这些连接上述环状或双环状基团之一。

选自单环或双环磺酸组成的一组的特定成盐成分（ii）用其结构式说明如下：

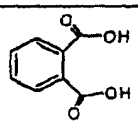
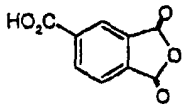
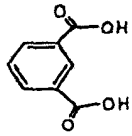
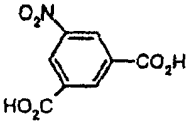
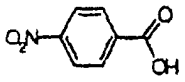
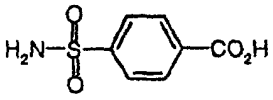
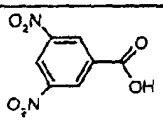
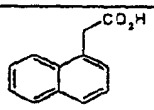
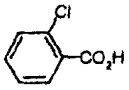
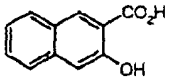
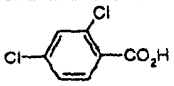
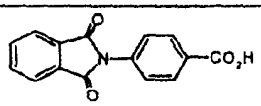
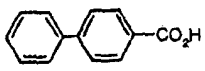
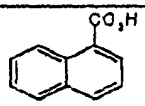
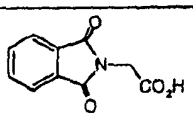
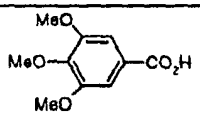
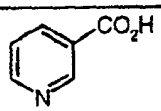
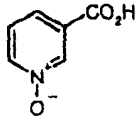
| | |
|---|---|
|  3－硝基苯磺酸 |  4－磺基邻苯二甲酸 |
|  4－氯苯磺酸 |  4－羟基－3－硝基苯磺酸 |
|  4－十二烷基苯磺酸 |  2,5－二羟基苯磺酸 |
|  对氨基苯磺酸 |  苯－1,3－二磺酸 |

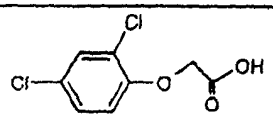
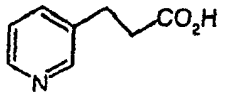
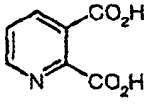
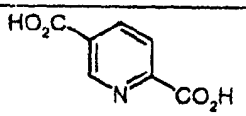
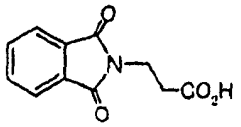
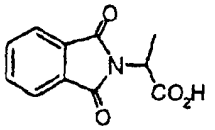
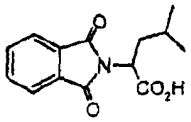
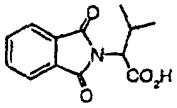
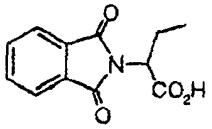
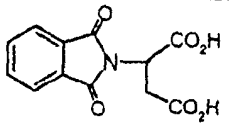
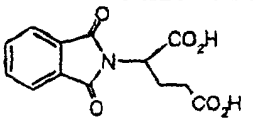
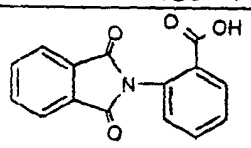
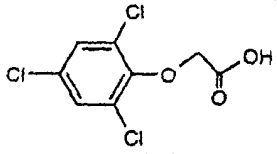
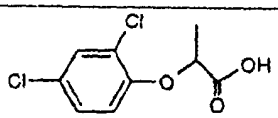
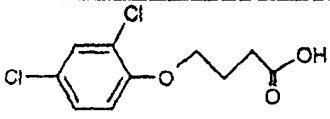
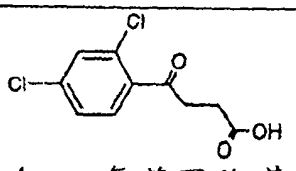
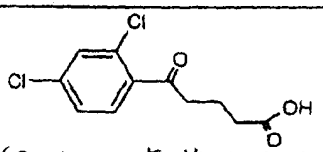
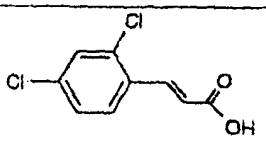
| | |
|---|---|
|  3－磺基苯甲酸 |  4－乙酰基苯磺酸 |
|  4－琥珀酰亚胺基苯磺酸 |  4－邻苯二甲酰亚胺基苯磺酸 |
|  吡啶－3－磺酸 |  7－氨基－1－萘酚－3－磺酸 |

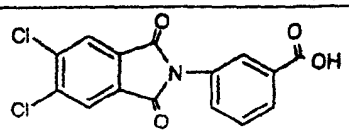
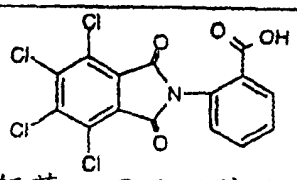
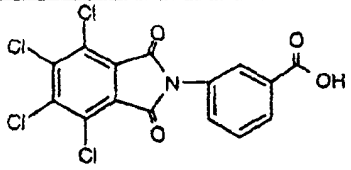
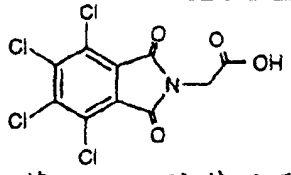
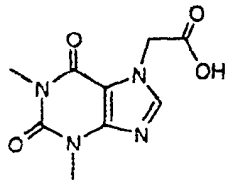
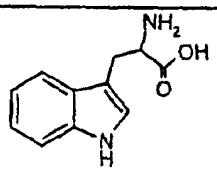
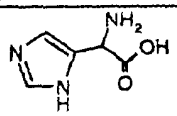
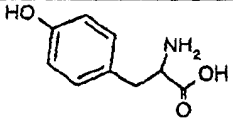
选自单环或双环磺酸组成的一组的进一步特定成盐成分（ii）用其结构式说明如下:

| | |
|---|---|
| <br>(+/-)樟脑－10－磺酸 | <br>2－萘胺－1－磺酸和异构体 |
| <br>萘－2－磺酸 | <br>萘三磺酸，异构体混合物<br>例如萘－1,3,6－三磺酸 |
| <br>萘－1－磺酸 | <br>2－萘胺－6,8－二磺酸和异构体 |
| <br>萘－1,5－二磺酸和异构体 | <br>8－羟基喹啉磺酸 |

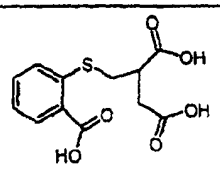
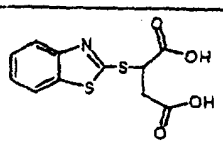
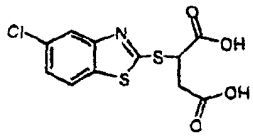
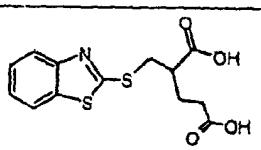
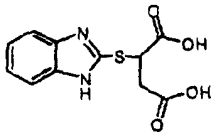
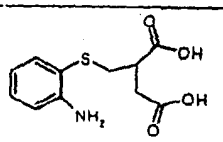
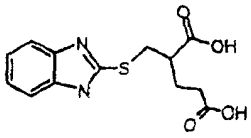
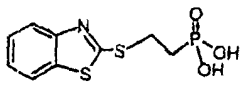
选自单环或双环羧酸组成的一组的特定成盐成分（ii）用其结构式说明如下：

| | |
|---|---|
|  邻苯二甲酸 |  1,2,4－苯三酸酐 |
|  间苯二甲酸 |  5－硝基间苯二甲酸 |
|  4－硝基苯甲酸和 异构体 |  苯甲酸－4－磺酰胺 |
|  3,5－二硝基甲酸和 异构体 |  1－萘乙酸 |
|  2－氯苯甲酸和异构体 |  3－羟基萘甲酸 |
|  2,4－二氯苯甲酸和异构体 |  N-(4-羧基苯基)邻苯二 甲酰亚胺 |
|  4－苯基苯甲酸 |  1－萘甲酸 |
|  邻苯二甲酰氨基乙酸 |  3,4,5-三甲氧基苯甲酸 |
|  烟酸 |  烟酸N－氧化物 |

| | |
|---|---|
|  2,4－二氯 苯氧乙酸 |  3－吡啶丙酸 |
|  喹啉甲酸 |  吡啶－2,5 －二甲酸 |
|  3－邻苯二 甲酰亚胺基 丙酸 |  2－邻苯二甲酰亚胺基丙酸 |
|  4-甲基-2-邻苯二甲酰亚胺基戊酸 |  2-邻苯二甲酰亚胺基异戊酸 |
|  2-邻苯二甲酰亚胺基丁酸 |  邻苯二甲酰亚胺琥珀酸 |
|  2-邻苯二甲酰亚胺基戊二酸 |  2－邻苯二甲酰亚胺基苯甲酸 |
|  2,4,6-三氯苯氧乙酸 |  2-（2,4－二氯苯氧基）丙酸 |
|  4-（2,4－二氯苯氧基)丁酸 |  3－（2,4－二氯苯甲酰基)丙酸 |
|  3－(2,4－二氯苯甲酰基)丁酸 |  2,4－二氯苯基丙烯酸 |

| | |
|---|---|
|  3-(4,5-二氯邻苯二甲酰亚胺基)苯甲酸 |  2-(四氯邻苯二甲酰亚胺基)苯甲酸 |
|  3-(四氯邻苯二甲酰亚胺基)苯甲酸 |  四氯邻苯二甲酰胺基乙酸 |
|  茶碱-7-乙酸 |  色氨酸 |
|  组氨酸 |  酪氨酸 |

选自单环或双环羧酸和膦酸组成的一组的进一步特定成盐成分(ii)用其结构式说明如下:

| | |
|---|---|
|  2-(2-羧基苯硫甲基)琥珀酸 |  2-(苯并噻唑-2-硫基)琥珀酸 |
|  2-(5-氯苯并噻唑-2-硫基)琥珀酸 |  2-(苯并噻唑-2-硫甲基)戊二酸 |
|  2-(苯并咪唑-2-硫基)琥珀酸 |  2-(2-氨基苯硫甲基)琥珀酸 |
|  2-(苯并咪唑-2-硫基)琥珀酸 |  2-(苯并噻唑-2-硫基)乙烷膦酸 |

适合作为成盐成分（ii）的优选磺酸 $C_1-C_4$ 烷酯是以上提到的并以其结构式说明的磺酸的甲酯或乙酯。

优选的烷基卤是有以上提到的一环、二环或三环式基团取代的 $C_1-C_8$ 烷基卤的氯化物或溴化物。

按照本发明的另一种实施方案，成盐成分（ii）中存在的酸性基团，尤其磺基、羧基或膦酰基基团，可以直接或经一个二价桥型基团附着到来自紫外线吸收剂片断的任何一种脂肪族、环脂族、脂肪族-环脂族、芳香族或芳香族-脂肪族烃类主链上。

优选的二价基团选自下列组成的一组：-O-、-O-C(=O)-、-C(=O)-O-、-O-（$C_1-C_8$ 亚烷基）-和 $C_1-C_8$ 亚烷基。

紫外线吸收剂片断这一术语包含从用于防护人体表皮或人体毛发免遭紫外辐射、尤其 290～400nm 范围内的紫外辐射的化妆品和医药制剂中存在的紫外线吸收剂化合物衍生的、能起到光稳定紫外线过滤器作用的任何结构片断。适用紫外线吸收剂片断的实例在美国专利说明书 6, 132, 703 中有描述。优选的紫外线吸收剂片断是一种选自下列组

成的一组的取代基：2－（2′－羟基苯基）苯并三唑、2－羟基苯酰苯、苯甲酸酯类、N, N′－草酰二苯胺类和 2－（2－羟基苯基）－1, 3, 5－三嗪。

特定的 2－（2′－羟基苯基）苯并三唑是 2－（2′－羟基 5′－甲基苯基）苯并三唑、2－（2′, 4′－二羟基苯基）苯并三唑、2－〔3′－叔丁基－2′－羟基－5－（1－羟基羰基－2－乙基）苯基〕苯并三唑、2－〔3′－叔丁基－2′－羟基－5－（1－羟基羰基－2－乙基）苯基〕－5－氯苯并三唑、2－（3′, 5′－二叔丁基－2′－羟基苯基）苯并三唑、2－（5′－叔丁基－2′－羟基苯基）苯并三唑、2－（2′－羟基－5′－（1, 1, 3, 3－四甲基丁基）苯基）苯并三唑、2－（3′, 5′－二叔丁基－2′－羟基苯基）－5－氯苯并三唑、2－（3′－叔丁基－2′－羟基－5′－甲基苯基）－5－氯苯并三唑、2－（3′－仲丁基－5′－叔丁基－2′－羟基苯基）苯并三唑、2－（2′－羟基－4′－辛氧基苯基）苯并三唑、2－（3′, 5′－二叔戊基－2′－羟基苯基）苯并三唑、2－（3′, 5′－二（α, α－二甲基苄基）－2′－羟基苯基）苯并三唑、2－（3′－叔丁基－2′－羟基－5′－（2－辛氧羰基乙基）苯基）－5－氯苯并三唑、2－（3′－叔丁基－5′－〔2－（2－乙基己氧基）羰基乙基〕－2′－羟基苯基）－5－氯苯并三唑、2－（3′－叔丁基－2′－羟基－5′－（2－甲氧羰基乙基）苯基）－5－氯苯并三唑、2－（3′－叔丁基－2′－羟基－5′－（2－甲氧羰基乙基）苯基）苯并三唑、2－（3′－叔丁基－2′－羟基－5－（2－辛氧羰基乙基）苯基）苯并三唑、2－（3′－叔丁基－5′－〔2－（2－乙基己氧基）羰基乙基〕－2′－羟基苯基）苯并三唑、2－（3′－十二烷基－2′－羟基－5′－甲基苯基）苯并三唑、2－（3′－叔丁基－2′－羟基－5′－（2－异辛氧羰基乙基）苯基）苯并三唑、2, 2′－亚甲基二〔4－（1, 1, 3, 3－四甲基丁基）－6′－苯并三唑－2－基苯酚〕；2－〔3′－叔丁基－5′－（2－甲氧羰基乙基）－2′－羟基苯基〕苯并三唑与聚乙二醇 300 的酯交换产物；$[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2-$，式中 R 代表 3′－叔丁基－4′－羟基－5′－2H－苯并三唑－2－基苯基；2－〔2′－羟基－3′－（α, α－二甲基苄基）－5′－（1, 1, 3, 3－四甲基丁基）苯基〕苯并三唑和 2－〔2′－羟基－3′－（1, 1, 3, 3－四甲基丁基）－5′－（α, α－二甲基苄基）苯基〕苯并三唑。

特定的 2－羟基苯酰苯是，例如，4－羟基－、4－甲氧基－、4－

辛氧基－、4－癸氧基－、4－十二烷氧基－、4－苄氧基－、2,4－二羟基－、4,2′,4′－三羟基－和2′－羟基－4,4′－二甲氧基衍生物。

特定的苯甲酸酯是，例如，水杨酸4－叔丁基苯酯、水杨酸苯酯、水杨酸辛基苯酯、二苯甲酰基间苯二酚、二（4－叔丁基苯甲酰基）间苯二酚、苯甲酰基间苯二酚、3,5－二叔丁基－4－羟基苯甲酸2,4－二叔丁基苯酯、3,5－二叔丁基－4－羟基苯甲酸十六烷酯、3,5－二叔丁基－4－羟基苯甲酸十八烷酯、3,5－二叔丁基－4－羟基苯甲酸2－甲基－4,6－二叔丁基苯酯。

特定的N,N′－草酰二苯胺类是，例如，2－乙基－2′－羟基－N,N′－草酰二苯胺、4,4′－二辛氧基－N,N′－草酰二苯胺、2,2′－二乙氧基－N,N′－草酰二苯胺、2,2′－二辛氧基－5,5′－二叔丁基－N,N′－草酰二苯胺、2,2′－二（十二烷氧基）－5,5′－二叔丁基－N,N′－草酰二苯胺、2－乙氧基－2′－乙基－N,N′－草酰二苯胺、N,N′－二（3－二甲胺基丙基）草酰胺、2－乙氧基－5－叔丁基－2′－乙基－N,N′－草酰二苯胺及其与2－乙氧基－2′－乙基－5,4′－二叔丁基－N,N′－草酰二苯胺的混合物，邻甲氧基和对甲氧基二取代的N,N′－草酰二苯胺的混合物，及邻乙氧基和对乙氧基二取代的N,N′－草酰二苯胺的混合物。

特定的2－（2－羟基苯基）－1,3,5－三嗪是，例如，2,4－二（联苯－4－基）－6－（2,6－二羟基苯基）－1,3,5－三嗪、2－（2,4－二羟基苯基）－4,6－二苯基－1,3,5－三嗪、2,4,6－三（2－羟基－4－辛氧基苯基）－1,3,5－三嗪、、2－（2－羟基－4－辛氧基苯基）－4,6－二（2,4－二甲基苯基）－1,3,5－三嗪、2－（2,4－二羟基苯基）－4,6－二（2,4－二甲基苯基）－1,3,5－三嗪、2,4－二（2－羟基－4－丙氧基苯基）－6－（2,4－二甲基苯基）－1,3,5－三嗪、2－（2－羟基－4－辛氧基苯基）－4,6－二（4－甲基苯基）－1,3,5－三嗪、2－（2－羟基－4－十二烷氧基苯基）－4,6－二（2,4－二甲基苯基）－1,3,5－三嗪、2－（2－羟基－4－十三烷氧基苯基）－4,6－二（2,4－二甲基苯基）－1,3,5－三嗪、2－〔2－羟基－4－（2－羟基－3－丁氧基丙氧基）苯基〕－4,6－二（2,4－二甲基苯基）－1,3,5－三嗪、2－〔2－羟基－4－（2－羟基－3－辛氧基丙氧基）苯基〕－4,6－二（2,4－二甲基苯基）－1,3,5－三嗪、2－〔4－（十二烷氧基

/十三烷氧基－2－羟基丙氧基）－2－羟基苯基〕－4, 6－二（2, 4－二甲基苯基）－1, 3, 5－三嗪、2－〔2－羟基－4－（2－羟基－3－十二烷氧基丙氧基）苯基〕－4, 6－二（2, 4－二甲基苯基）－1, 3, 5－三嗪、2－（2－羟基－4－己氧基）苯基－4, 6－二苯基－1, 3, 5－三嗪、2－（2－羟基－4－甲氧基苯基）－4, 6－二苯基－1, 3, 5－三嗪、2, 4, 6－三〔2－羟基－4－（3－丁氧基－2－羟基丙氧基）苯基〕－1, 3, 5－三嗪、2－（2－羟基苯基）－4－（4－甲氧基苯基）－6－苯基－1, 3, 5－三嗪、2－{2－羟基－4－〔3－（2－乙基己－1－氧基）－2－羟基丙氧基〕苯基}－4, 6－二（2, 4－二甲基苯基）－1, 3, 5－三嗪。

特别优选的是选自下列组成的一组的紫外线吸收剂：（2, 4－二羟基苯基）苯甲酮、2－（苯并三唑－2－基）－4－甲基苯酚、4－（苯并三唑－2－基）苯－1, 3－二酚、3－〔3－叔丁基－5－（5－氯苯并三唑－2－基）－4－羟基苯基〕丙酸、3－〔5－（苯并三唑－2－基）－3－叔丁基－4－羟基苯基〕丙酸；4－（4, 6－二苯基－1, 3, 5－三嗪－2－基）苯－1, 3－二酚、4－〔4, 6－二（联苯－4－基）－1, 3, 5－三嗪－2－基〕苯－1, 3－二酚、4－〔4, 6－二（2, 4－二羟基苯基）－1, 3, 5－三嗪－2－基〕苯－1, 3－二酚和 N′－2－乙基苯基－N′－2－羟基苯基草酰胺。

在另一个优选实施方案中，该嵌段共聚物上的盐基团是从化合物（III）的胺结构通过用活性烷基卤或有机磺酸烷酯进行季铵化而衍生的。在这种情况下，优选成盐成分（ii）的实例是苄基氯、2－氯苄基氯、4－氯苄基氯、2, 4－二氯苄基氯、对甲苯磺酸甲酯、对甲苯磺酸乙酯和以上所述一环、二环或三环式磺酸的甲酯或乙酯。

成分 b）

适用的可分散有机颜料选自下列组成的一组：偶氮、双偶氮、萘酚、苯并咪唑酮、偶氮缩合物、金属络合物、异吲哚啉酮、和异吲哚啉颜料，奎诺酞酮颜料、二噁嗪颜料，和下列组成的多环式颜料组：靛蓝、硫靛、喹吖啶酮、酞菁、苝系、苝酮(perionones)、蒽醌系例如氨基蒽醌或羟基蒽醌、蒽素嘧啶、阴丹酮、黄烷士酮、皮蒽酮、三苯并[cd, jk]芘－5, 10－二酮、异宜和蓝酮、二酮基吡咯并吡咯、和吓唑紫等吓唑颜料，珠光片等等。有机颜料的进一步实例可参阅以下专著：W. Herbst, K. Hunger, “Industrielle Organische Pigmente” 2nd Edition, 1995,

VCH Verlagsgesellschaft, ISBN: 3－527－28744－2。

适用的可分散无机颜料选自下列组成的一组：铝等金属小片、氧化铝、碳酸钙、氧化硅和硅酸盐、氧化铁（III）、氧化铬（III）、氧化钛（IV）、氧化锆（IV）、氧化锌、硫化锌、磷酸锌、混合金属氧化物磷酸盐、硫化钼、硫化镉、碳黑或石墨、钒酸铋等钒酸盐、铬酸铅（IV）等铬酸盐、和钼酸铝（IV）等钼酸盐，及其混合物、结晶形式或改性物，例如金红石、锐钛矿、云母、滑石或高岭土。

除成分 a）－聚合物成分－和成分 b）－颜料－外，该组合物还可以含有诸如油漆等涂料组合物制备用常规粘结剂、填料、以及选自下列组成的一组的其它常规添加剂：表面活性剂、稳定剂、紫外线吸收剂、HALS 稳定剂、消泡剂、抗氧剂、染料、增塑剂、触变剂、干燥催化剂、抗结皮剂和流平剂。

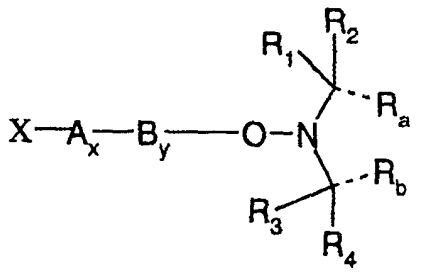
该组合物也可以含有其它常规添加剂，例如抗氧剂、草酰胺或羟苯基－s－三嗪型等的光稳定剂、流动控制剂、流变学控制剂例如热解法二氧化硅、微凝胶、屏蔽剂、猝灭剂或吸收剂。这些添加剂可以单独地或呈混合物形式添加。

该组合物中，上述颜料成分 b）的含量可以是 0.1～99.9 重量%、优选 0.1～50.0 重量%、尤其优选 1.0～30.0 重量%。

本发明的一个特别优选的实施方案涉及一种组合物，包含

a）0.1－99.9 重量%的一种分散剂组合，其基本组成为

i）下式的一种嵌段共聚物




(I'),

式中

X 代表一种链端基团；

A 和 B 代表由选自下列组成的一组的烯键不饱和单体的非离子型重复单元组成的不同聚合物嵌段：苯乙烯类、丙烯酸和甲基丙烯酸 $C_1$－$C_{24}$

烷酯、丙烯酸和甲基丙烯酸羟基－$C_2$－$C_6$烷酯、丙烯酸和甲基丙烯酸二羟基－$C_3$－$C_4$烷酯、有聚 $C_2$－$C_4$亚烷基二醇酯基团的丙烯酸和甲基丙烯酸酯，其中该酯基团可以有 $C_1$－$C_{24}$烷氧基团取代；且其中，聚合物嵌段 A 和 B 之一中存在的、被离子型基团取代的烯键不饱和单体的重复单元用从下式的一种化合物生成的一种盐的阳离子部分或阴离子部分代表

$$CH_2 = C(R^1) - C(=O) - R^2 \qquad (III)$$

式中

$R^1$代表氢或 $C_1$－$C_4$烷基；和

$R^2$ 代表－OH，有羧基、磺基或膦酰基取代的 $C_1$－$C_4$ 烷基，或选自下列组成的一组的有氨基取代 $C_2$－$C_{18}$烷氧基：氨基-$C_2$－$C_{18}$烷氧基、$C_1$－$C_4$ 烷基氨基－$C_2$－$C_{18}$ 烷氧基、二 $C_1$－$C_4$ 烷基氨基－$C_2$－$C_{18}$ 烷氧基、羟基-$C_2$－$C_4$ 烷基氨基－$C_2$－$C_{18}$ 烷氧基、和 $C_1$－$C_4$ 烷基－（羟基－$C_2$－$C_4$烷基）氨基－$C_2$－$C_{18}$烷氧基；

或者其中，聚合物嵌段 A 和 B 之一中存在的、被离子型基团取代的烯键不饱和单体的重复单元是选自下列组成的一组的一种氨基单体的酸加成盐：有氨基取代的苯乙烯、有($C_1$－$C_4$烷基)$_{1-2}$氨基取代的苯乙烯、N－一[($C_1$－$C_4$烷基)$_{1-2}$氨基－$C_2$－$C_4$烷基]（甲基）丙烯酰胺、N, N－二[($C_1$－$C_4$烷基)$_{1-2}$氨基－$C_2$－$C_4$烷基]（甲基）丙烯酰胺；

x 和 y 代表大于零的数字而且定义了聚合物嵌段 A 和 B 中单体重复单元的数目；

$R_1$ 和 $R_2$ 之一代表 $C_1$－$C_7$ 烷基或羟基－$C_1$－$C_7$ 烷基，且另一个代表 $C_1$－$C_4$ 烷基，或者被 $C_1$－$C_4$ 烷氧羰基或 $C_1$－$C_4$ 烷氧基取代的 $C_1$－$C_4$烷基或羟基－$C_1$－$C_7$烷基；或

$R_1$和 $R_2$连同两者邻接的 C 原子一起代表 $C_3$－$C_7$环烷基；

$R_3$和 $R_4$独立地同 $R_1$和 $R_2$的定义或－H；

$R_a$ 代表氢或一个选自下列组成的一组的取代基：$C_1$－$C_4$ 烷基，羟基－$C_1$－$C_4$ 烷基，$C_5$－$C_{10}$ 芳基，$C_5$－$C_{10}$ 芳基－$C_1$－$C_4$ 烷基，$C_1$－$C_4$烷基－$C_5$－$C_{10}$ 芳基，氰基，$C_1$－$C_4$ 烷氧羰基，$C_1$－$C_4$ 链烷酰氧基，$C_1$－$C_4$ 链烷酰氧基－$C_1$－$C_4$ 烷基，氨基甲酰基，一或二 $C_1$－$C_4$ 烷基氨基

甲酰基，一或二（2－羟基乙基）氨基甲酰基，脒基，2－咪唑基，1－羟基－2－羟甲基－2－丙基氨基甲酰基，1，1－二羟甲基－2－羟基氨基甲酰基，和－P＝(O－$C_1$－$C_4$烷基)$_2$；和

$R_b$同$R_a$的定义；或

$R_a$和$R_b$一起代表一个二价基团，并形成一个5、6、7或8元的脂肪族或芳香族杂环基团，该基团还可以含有1～3个选自氮、氧和硫组成的一组的杂原子；和

（ii）一种选自下列组成的一组的成盐成分：一环、二环或三环式磺酸、羧酸和膦酸，有一环、二环或三环式基团取代的脂肪族磺酸、羧酸或膦酸；有一环、二环或三环式基团取代的烷基卤，以及一环、二环或三环式磺酸的$C_1$－$C_4$烷酯或苄酯，和

b）0.1～99.9重量％的可分散无机或有机颜料微粒。

本发明的一种高度优选的实施方案涉及一种组合物，包含

a）0.1－99.9重量％的一种分散剂组合，其基本组成为

i）一种嵌段共聚物（I′），

其中

X代表一种链端片断；

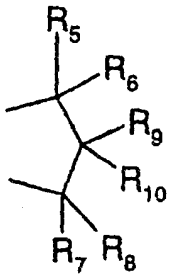
聚合物嵌段A和B之一基本上由选自下列组成的一组的烯键不饱和单体重复单元组成：苯乙烯类，丙烯酸和甲基丙烯酸－$C_1$－$C_{24}$烷酯、丙烯酸和甲基丙烯酸羟基－$C_2$－$C_6$烷酯、丙烯酸和甲基丙烯酸二羟基－$C_3$－$C_4$烷酯，以及有聚$C_2$－$C_4$亚烷基二醇酯基团的丙烯酸和甲基丙烯酸酯，其中该酯基团可以有$C_1$－$C_{24}$烷氧基基团取代；和

其中，聚合物嵌段A和B之一中存在的、被离子型基团取代的烯键不饱和单体的重复单元用选自下列组成的一组的一种酸加成盐或通过季铵化生成的盐的阳离子部分代表：4－氨基苯乙烯，4－（二甲胺基）苯乙烯，或者选自下列组成的一组的丙烯酸或甲基丙烯酸氨基烷酯：丙烯酸2－（二甲胺基）乙酯（DMAEA），甲基丙烯酸2－（二甲胺基）乙酯（DMAEMA），丙烯酸2－（二乙胺基）乙酯（DEAEA），甲基丙烯酸2－（二乙胺基）乙酯（DEAEMA），丙烯酸2－（叔丁胺基）乙酯（t-BAEA），甲基丙烯酸2－（叔丁胺基）乙酯（t-BAEMA），3－（二甲胺基）丙基甲基丙烯酰胺，4－乙烯基吡啶，2－乙烯基吡啶，和1－乙烯基咪唑；

x 和 y 代表大于零的数字而且定义了聚合物嵌段 A 和 B 中单体重复单元的数目；

$R_1$ 和 $R_2$ 之一代表甲基，且另一个代表甲基或乙基；$R_3$ 和 $R_4$ 之一代表甲基，且另一个代表甲基或乙基；和

$R_a$ 和 $R_b$ 一起代表如下部分化学式的一种基团




(D),

式中

$R_5$、$R_6$、$R_7$ 和 $R_8$ 彼此独立地代表氢、甲基或乙基；和

$R_9$ 和 $R_{10}$ 之一彼此独立地代表氢或取代基或者 $R_9$ 和 $R_{10}$ 都代表取代基；和

（ii）一种选自下列组成的一组的成盐成分：一环、二环或三环式磺酸、羧酸和膦酸，有一环、二环或三环式基团取代的脂肪族磺酸、羧酸或膦酸；有一环、二环或三环基团取代的烷基卤，以及一环、二环或三环式磺酸的 $C_1$－$C_4$ 烷酯或苄酯，和

b）0.1～99.9 重量％的可分散无机或有机颜料微粒。

本发明的另一种实施方案涉及上述颜料分散体的制备工艺，包含通过用自由基聚合法使片断 A 和 B 共聚来制备嵌段共聚物（I）和

α）用成盐成分使该嵌段共聚物改性，分离改性的嵌段共聚物并将其添加到可分散颜料微粒和任选的粘结剂材料、填料或其它常规添加剂中；或

β）在分散性颜料微粒和任选的粘结剂材料、填料或其它常规添加剂的存在下用该成盐成分使该嵌段共聚物改性。

适用的自由基聚合法是用以上定义的>N－O－X′化合物（A）进行的所谓活聚合（>N－O－R 方法）。替而代之，X 和 Y 之一代表自由基引发剂之一的片断，另一个代表来自氮氧自由基（B）的链端基团。

适用的聚合方法是在以上所述自由基引发剂的存在下用>N－O·化合物进行的所谓活聚合。

聚合工艺可以在本体中进行，也可以在水或一种有机溶剂或其混合物的存在下进行。还可以向该反应混合物中添加助溶剂或表面活性剂，例如二醇类或脂肪酸的铵盐。溶剂数量应当保持得尽可能低。反应混合物中上述单体或低聚物的含量，以该聚合产物中存在单体为基准，可以是 1.0～99.9 重量%、优选是 5.0～99.9 重量%、特别优选是 50.0～99.9 重量%。

若使用有机溶剂，则适用的溶剂或溶剂混合物典型地是纯链烷类（己烷、庚烷、辛烷、异辛烷）、烃类（苯、甲苯、二甲苯）、卤代烃类（氯苯）、链烷醇（甲醇、乙醇、乙二醇、乙二醇－甲醚）、酯类（乙酸乙酯、丙酯、丁酯或己酯）和醚类（二乙醚、二丁醚、乙二醇二甲醚、四氢呋喃）或其混合物。

若用水作为溶剂，则该反应混合物可以补加一种水混溶性或亲水性助溶剂。然后，该反应混合物在整个单体转化过程中仍将处于一种均匀的单相。任何一种水溶性或水混溶性助溶剂均可使用，只要该水基溶剂介质能有效地提供一种溶剂体系，使得能防止该反应物或聚合物产物的沉淀或相分离，直至该聚合充分完成。本工艺中可以使用的实例性助溶剂可以选自下列组成的一组：脂肪族醇类、二醇类、醚类二醇醚类、吡咯烷、N－烷基吡咯烷酮、N－烷基吡咯烷酮、聚乙二醇、聚丙二醇、酰胺类、羧酸类及其盐类，酯类、有机硫化物类、亚砜类、砜类、醇衍生物类、羟基醚衍生物例如丁基卡必醇或溶纤素、氨基醇类、酮类等，以及衍生物及其混合物。具体实例包括甲醇、乙醇、丙醇、二　烷、乙二醇、丙二醇、二甘醇、甘油、二丙二醇、四氢呋喃、及其它水溶性或水混溶性材料。及其混合物。当选择水和水溶性或水混溶性有机溶剂的混合物用于该工艺时，水与助溶剂重量比典型地在约 100：0～约 10：90 的范围内。

当使用单体混合物或单体/低聚物混合物时，摩尔%（mol%）的计算是以该混合物的平均分子量为基准的。

本发明的亲水性单体、聚合物和共聚物，可以通过诸如蒸馏、沉淀、萃取、改变反应介质的 pH 或其它众所周知的常规分离技术，彼此分离或从聚合反应混合物中分离出来。

聚合温度范围可以从约 50℃～约 180℃、优选从约 80℃～约 150℃。在约 180℃以上的温度下，单体向聚合物的受控转化可能降低，而且生成所不希望的副产物例如热引发聚合物，或可能发生各成分的分解。

在本工艺的一种替代实施方案中，聚合是通过采用原子转移自由基聚合（ATRP）方法在一种能活化受控自由基聚合的适用催化剂和含有一个可自由基转移的原子或基团·X 的聚合引发剂 X－Y 的存在下进行的。该类型的引发剂在 WO 96/30421 和 WO 98/01480 中有描述。优选的可自由基转移原子或基团·X 是·Cl 或·Br，后者是从引发剂分子上断裂成为一个自由基的，而且随后在聚合后用以下定义的>N→O 化合物（V）置换而成为一个离去基团。

特定的引发剂选自下列组成的一组：α，α′－二氯或α，α′－二溴二甲苯、对甲苯磺酰氯（PTS）、六（α－氯或α－溴甲基）苯、2－氯或 2－溴丙酸、2－氯或 2－溴丁酸、1－苯基乙基氯或溴、2－氯或 2－溴丙酸甲酯或乙酯、2－溴或 2－氯异丁酸乙酯、氯或溴乙腈、2－氯或 2－溴丙腈、α－溴苯乙腈和α－溴－γ－丁内酯（＝2－溴二氢－2（3H）－呋喃酮）。

能活化受控自由基聚合的适用催化剂是一种过渡金属络合物催化剂盐，是作为一种可氧化络离子存在的，呈一种氧化还原体系的较低氧化态。此类氧化还原体系的优选实例选自下列组成的一组：周期表第 V（B）、VI（B）、VII（B）、VIII、IB 和 IIB 族元素，例如 $Cu^{+}/Cu^{2+}$，$Cu^{0}/Cu^{+}$，$Fe^{0}/Fe^{2+}$，$Fe^{2+}/Fe^{3+}$，$Cr^{2+}/Cr^{3+}$，$Co^{+}/Co^{2+}$，$Co^{2+}/Co^{3+}$，$Ni^{0}/Ni^{+}$，$Ni^{+}/Ni^{2+}$，$Ni^{2+}/Ni^{3+}$，$Mn^{0}/Mn^{2+}$，$Mn^{2+}/Mn^{3+}$，$Mn^{3+}/Mn^{4+}$或 $Zn^{+}/Zn^{2+}$。

这些离子电荷是用过渡金属络合物化学上众所周知的阴离子配体例如氢化物离子（$H^{-}$）或者从无机酸或有机酸衍生的阴离子来抗衡的，实例是卤化物例如 $F^{-}$、$Cl^{-}$、$Br^{-}$或 $I^{-}$，卤素与过渡金属的络合物例如 $Cu^{I}Br_2^{-}$，$BF_4^{-}$、$PF_6^{-}$、$SbF_6^{-}$或 $AsF_6^{-}$类型的卤素络合物，含氧酸阴离子例如硫酸根、磷酸根、过氯酸根、过溴酸根、过碘酸根、锑酸根、砷酸根或硝酸根、烃氧化物离子或炔化物离子或环戊二烯阴离子。阴离子配体和中性物也可以存在，可多达该络合物阳离子的优选配位数，尤其四、五或六。额外的负电荷是用阳离子、尤其一价阴离子例如 $Na^{+}$、$K^{+}$、$NH_4^{+}$或$(C_1-C_4$烷基$)_4N^{+}$抗衡的。

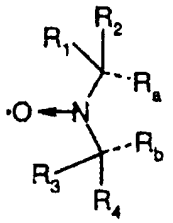
适用的中性配体是过渡金属络合物化学上众所周知的无机或有机

中性配体。它们通过一种σ－、π－、μ－、η－型键合或其任何组合配位到该金属离子上，可多达该络合物阳离子的优选配位数。适用的无机配位体选自下列组成的一组：水（$H_2O$）、氨、氮、一氧化碳和亚硝酰。适用的有机配体选自下列组成的一组：膦类，例如$(C_6H_5)_3P$、(异$C_3H_7)_3P$、$(C_5H_9)_3P$或$(C_6H_{11})_3P$，二、三、四和羟基胺，例如乙二胺、乙二胺四乙酸盐（EDTA）、N, N－二甲基－N′, N′－二（2－二甲胺基乙基）乙二胺（$Me_6TREN$）,儿茶酚，N, N′－二甲基－1, 2－苯二胺，2－（甲胺基）苯酚，3－（甲胺基）－2－丁醇或 N, N′－二（1, 1－二甲基乙基）－1, 2－乙二胺，N, N, N′, N″, N″－五甲基二乙基三胺（PMDETA），$C_1$－$C_8$二醇或甘油类，例如乙二醇或丙二醇或其衍生物例如二、三或四甘醇二甲醚，和单齿或双齿杂环 $e^-$给体配体。

该可氧化过渡金属络合物催化剂可以在一个单独的预备反应步骤中从其配体生成，或优选从其过渡金属盐例如 Cu(I)Cl 原位生成，然后通过添加与该络合物催化剂中存在的配体对应的化合物，例如通过添加乙二胺、EDTA、$Me_6TREN$ 或 PMDETA，使其转化成络合物化合物。

K. Matyjaszewski 在 ACS Symp. Ser. Vol. 685(1998), pp. 2－30 中描述了这种使得能进行灵活聚合反应的类型的聚合工艺的各种优点。

在完成聚合步骤工艺之后，所得到的聚合物可以分离，也可以原位添加下式的>N→O 化合物：



(V),

这对应于基团 $A_0$，且其中 $R_1$－$R_4$和 $R_a$与 $R_b$同以上定义。本工艺的分离步骤可以按照已知程序进行，例如使未反应的单体蒸馏和滤出。在完成>N→O 化合物（V）对聚合产物的取代之后，将催化剂滤出，随后使溶剂蒸发或在一种适用液相中使>N→O 聚合物（I）沉淀，将沉淀的聚合物滤出、洗涤和干燥。

离去基团－X 例如卤素的消除和>N→O 化合物（V）对该聚合产

物的取代，有利地是以这样一种方式进行：将该聚合产物溶解于一种溶剂中并添加>N→O 化合物（V）。该反应在从室温到该反应混合物的沸腾温度、优选从室温到 100℃的温度范围内进行。该可氧化过渡金属络合物催化剂盐中的过渡金属从其在上述氧化还原体系中的较低氧化态转化成其较高的氧化态。在该工艺的一种优选实施方案中，Cu(I)络合物催化剂盐转化成对应的 Cu(II)氧化态。

由于本聚合是一种“活”的聚合，因而它实际上可以随意启动和终止。用以上定义的工艺所得到的嵌段共聚物(I)有低的多分散性。优选其多分散性是 1.01～2.2、更优选是 1.01～1.9、最优选是 1.01～1.5。

按照本工艺变种 α)，嵌段共聚(I)通过添加以上定义的成盐成分(ii)进行改性，并以纯品形式或者作为水或有机溶剂或两者的混合物中的溶液或分散液，分离该改性的嵌段共聚物(I)。然后，将纯品形式或者作为溶液或分散液的改性嵌段共聚物添加到可分散颜料微粒和任选的粘结剂材料、填料或其它常规添加剂中。

在本工艺的一种替代实施方案中，该聚合物或共聚物可以进一步加工，而且在大多数情况下无需任何进一步的精制步骤就能使用。当意图进行工业规模放大时，这是一个重要优点。按照工艺变种β)，该嵌段共聚物(I)是在可分散颜料微粒和任选的粘结剂材料、填料或其它常规添加剂的存在下用成盐成分(ii)改性的。先制备成盐成分(ii)、可分散颜料微粒和任选成分例如粘结剂材料、填料或其它常规添加剂例如溶剂的一种单独混合物，再向其中添加嵌段共聚物(I)。

按照以上工艺，执行包含该嵌段共聚物(I)、成盐成分(ii)和该组合物的任选成分的各个混合步骤的先后顺序是非决定性的。

颜料是通过使用常规技术例如高速混合、球磨、砂磨、超微磨碎机研磨或者两辊或三辊轧炼而添加到该聚合物分散剂中的。所得到的颜料分散体中颜料与分散剂粘结剂的重量比可为约 0.1 ： 100.0～1500.0 ： 100.0。

该分散中存在的有机溶剂是以上提到的（参照工艺部分），而且优选是涂料技术上常用的溶剂。对于水基涂料应用来说，除水外，优选还使用极性的水混溶性溶剂，例如 $C_1$－$C_4$ 链烷醇如甲醇、乙醇或异丙醇，二醇醚如丁基二醇、甲氧基丙二醇、多醇类如甘油、或乙二醇、二甘醇、三甘醇、或丙二醇。对于溶剂基涂料体系来说，优选使用极

性较小的溶剂如脂肪族烃类、酯类如乙酸正丁酯、或二醇醚如甲氧基丙二醇、或二醇醚酯如甲氧基丙二醇乙酸酯。

在工艺变种α）或β）的另一种优选实施方案中，精细颜料分散体制备如下：使该颜料与该聚合物的一种溶液或该聚合物的一种水基乳液混合，通过蒸出溶剂和/或水来浓缩所得到的混合物、优选浓缩至干，任选地使所得到的浓缩物进一步遭遇热处理和/或机械处理以制备一种包含颜料和聚合物的混合物，随后可以将其分散于水基溶剂和/或有机溶剂中。按照这种工艺，颜料和改性嵌段共聚物的固体组合物是容易分散的，而且不需要时间和能源密集型的研磨就能变成诸如一种油漆配方。

当制备该分散体时，可以替代地采用以上提到的组合物制备方法，例如高速混合、球磨、砂磨、超微磨碎机研磨或者两辊或辊轧炼。

本发明也涉及以上所述颜料分散体用于制备涂料组合物、印刷品、图片影像、油墨、天然漆、加颜料塑料、粘合剂、浇铸树脂、加填料复合材料、玻璃纤维增强复合材料、水泥基建筑材料例如灰膏和瓦粘合剂的用途。同样特别有意义的是以上提到的该分散体制备工艺的一种特定实施方案，其中制备了涂料组合物例如油漆。因此，本发明也涉及组合物，其中，向包含以上所述成分 a)和 b)的组合物中添加了涂料用成膜粘结剂 c)。

该新型涂料组合物，相对于 100.0 重量份的固体粘结剂 c)而言，优选包含 0.01～100.0 重量份的该组合物中成分 a)和 b)合计量、尤其是 0.05～50.0 重量份、特别是 0.1～20.0 重量份。

粘结剂 c)原则上可以是任何一种工业上惯用粘结剂，例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pp.368－426,VCH, Weinheim 1991, Germany 中所述的那些。一般来说，成膜粘结剂是以热塑性树脂或热固性树脂为基础的，主要以热固性树脂为基础。其实例是醇酸树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、酚醛树脂、蜜胺树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂及其混合物。也可以使用可辐射固化树脂或风干型树脂。

成分 c)可以是任何一种可冷固化粘结剂或可热固化粘结剂。固化催化剂的添加可能是有利的。能加速该粘结剂固化的适用催化剂在诸如 Ullmann's，Vol. A18, p.469 中有描述。

优先考虑这样的涂料组合物，其中，成分 c)是一种包含功能性丙烯酸酯树脂和交联剂的粘结剂。含有特定粘结剂的涂料组合物的实例是：

1) 基于可冷交联或热交联的醇酸树脂、丙烯酸酯树脂、聚酯树脂、环氧树脂或蜜胺树脂或此类树脂的混合物、愿意时还添加固化催化剂的油漆；

2) 基于含羟基丙烯酸酯树脂、聚酯树脂或聚醚树脂和脂肪族或芳香族异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯的双组分聚氨酯漆；

3) 基于烘烤期间能解封闭的封闭型异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯、愿意时还添加蜜胺树脂的单组分聚氨酯漆；

4) 基于一种三烷氧羰基三嗪交联剂和一种含羟基树脂例如丙烯酸酯树脂、聚酯树脂或聚醚树脂的单组分聚氨酯漆；

5) 基于在氨基甲酸酯结构内有游离氨基的脂肪族或芳香族氨基甲酸酯丙烯酸酯或聚氨酯丙烯酸酯和蜜胺树脂或聚醚树脂、必要时还有固化催化剂的单组分聚氨酯漆；

6) 基于（聚）酮亚胺和脂肪族或芳香族异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯的双组分漆。

7) 基于（聚）酮亚胺和一种不饱和丙烯酸酯树脂或一种聚乙酰乙酸酯树脂或一种甲基丙烯酰胺基甘醇酸甲酯的双组分漆；

8) 基于含羧基或氨基的聚丙烯酸酯和聚环氧化物的双组分漆；

9) 基于含酸酐基团的丙烯酸酯树脂和一种多羟基或多氨基成分的双组分漆；

10) 基于含丙烯酸酯的酸酐和聚环氧化物的双组分漆；

11) 基于（聚） 唑啉和含酸酐基团的丙烯酸酯树脂、或不饱和丙烯酸酯树脂、或脂肪族或芳香族异氰酸酯、异氰脲酸酯或多异氰酸酯的双组分漆；

12) 基于不饱和聚丙烯酸酯和聚丙二酸酯的双组分漆；

13) 基于热塑性丙烯酸酯树脂或外交联性丙烯酸酯树脂与醚化蜜胺树脂组合的热塑性聚丙烯酸酯漆；

14) 基于硅氧烷改性或氟改性丙烯酸酯树脂的漆体系。

除以上提到的成分外，按照本发明的涂料组合物优选包含空间位阻胺类型、2－（2－羟基苯基）－1,3,5－三嗪和/或 2－羟基苯基－2H

－苯并三唑类型的光稳定剂。要有利地增加的2－（2－羟基苯基）－1,3,5－三嗪类型的光稳定剂的进一步实例可参阅已公布的专利文献，例如 US－A－4,619,956、EP－A－0434608、US－A－5,198,498、US－A－5,322,868、US－A－5,369,140、US－A－5,298,067、WO 94/18278、EP－A－0 704 437、GB－A－2 297 091、WO 96/28431。有特殊技术意义的是添加2－（2－羟基苯基）－1,3,5－三嗪和/或2－羟基苯基－2H－苯并三唑，尤其2－（2－羟基苯基）－1,3,5－三嗪。

除以上提到的成分外，该涂料组合物也可以包含进一步成分，实例是溶剂、颜料、染料、增塑剂、稳定剂、触变剂、干燥催化剂和/或流平剂。可能成分的实例是 Ullmann's，Vol. A18, pp.429－471 中描述的那些。

可能的干燥催化剂或固化催化剂是，例如，有机金属化合物类、胺类、含氨基树脂类和/或膦类。有机金属化合物类的实例是金属羧酸盐、尤其金属 Pb、Mn、Co、Zn、Zr 或 Cu 的羧酸盐，或金属螯合物、尤其金属 Al、Ti 或 Zr 的螯合物，或有机锡化合物等有机金属化合物。

金属羧酸盐的实例是 Pb、Mn 或 Zn 的硬脂酸盐，Co、Zn 或 Cu 的辛酸盐，Mn 和 Co 的环烷酸盐，或相应的亚油酸盐、树脂酸盐或妥尔酸盐。

金属螯合物的实例是乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、水杨醛、水杨醛肟、邻羟基乙酰苯或三氟乙酰乙酸乙酯的铝、钛或锆螯合物，和这些金属的醇盐。

有机锡化合物的实例是氧化二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、或二辛酸二丁基锡。

胺类的实例，具体地说，是叔胺例如三丁胺、三乙醇胺、N－甲基二乙醇胺、N,N－二甲基乙醇胺、N－乙基吗啉、N－甲基吗啉或二氮杂双环辛烷（三亚乙基二胺）及其盐。进一步的实例是季铵盐，例如氯化三甲基苄铵。

含氨基树脂同时是粘结剂和固化催化剂。其实例是含氨基丙烯酸酯共聚物。

所使用的固化催化剂也可以是一种膦，例如三苯膦。

这些新型涂料组合物也可以是可辐射固化涂料组合物。在这种情况下，该粘结剂基本上包含含有烯键不饱和键的单体或低聚化合物，

该化合物在施用后用光化辐射固化，即转化成一种交联的高分子量形式。在该体系进行紫外线固化的情况下，它一般也含有光致引发剂。对应的体系详见以上提到的出版物 Ullmann's，Vol. A18, pp.451－453。在可辐射固化涂料组合物中，也可以采用新型稳定剂而不添加空间位阻胺。

按照本发明的涂料组合物可以施用到任何所希望的基材上，例如施用到金属、木材、塑料或陶瓷材料上。它们优选作为面漆用于汽车最终加工。如果该面漆包含两层，其中下层是加颜料的、上层是不加颜料的，则这种新型涂料组合物可以用于要么上层要么下层要么两层，但优选用于上层。

这些新型涂料组合物可以用常规方法，例如刷涂、喷涂、泼涂、浸涂或电泳涂，施用到各该基材上，也请参阅 Ullmann's, Vol. A18, pp.491－500。

因粘结剂体系而异，这些涂料可以在室温或通过加热固化。这些涂料优选在 50～150℃固化，在粉末涂料或卷材涂料的情况下甚至在更高的温度固化。

按照本发明得到的涂料对光、氧和热的损害作用有优异的抗性；特别应当提到的是这样得到的涂料例如油漆的良好光稳定性和耐候性。

因此，本发明也涉及一种通过含有按照本发明的式(I)化合物而对光、氧和热的损害作用稳定的涂料、尤其油漆。该油漆优选是一种汽车面漆。本发明进而涉及一种使基于有机聚合物的涂料对光、氧和/或热的损害作用稳定的工艺，包含使一种包含式（I）化合物的混合物与该涂料组合物混合，还涉及包含式（I）化合物的混合物在涂料组合物中作为对光、氧和/或热的损害作用的稳定剂的用途。

这些涂料组合物可以包含一种有机溶剂或溶剂混合物，其中，该溶剂是可溶的。该涂料组合物还可以是一种水基溶液或分散体。其载体也可以是有机溶剂和水的混合物。该涂料组合物可以是高固体漆，也可以是无溶剂的（例如粉末涂料）。粉末涂料是，例如，Ullmann's, A18, pp. 438－444 中描述的那些。该粉末涂料也可以有粉末－浆状物形式（该粉末优选在水中的分散体）。

同样优选的是该涂料组合物作为汽车工业中各种应用的面漆、尤

其作为油漆涂饰的加颜料或不加颜料面漆的用途。然而，其衬底涂层用途也是可能的。

以上提到的涂料组合物或分散体系还可以含有填料，例如碳酸钙、硅酸盐、玻璃纤维、玻璃珠、滑石、高岭土、云母、硫酸钡、金属氧化物和氢氧化物、碳黑、石墨、木粉、其它天然产品的粉末和纤维、合成纤维，增塑剂、润滑剂、乳化剂、颜料、流变学添加剂、催化剂、流动助剂、荧光增白剂、阻燃剂、抗静电剂、发泡剂。

以下实施例说明了本发明。

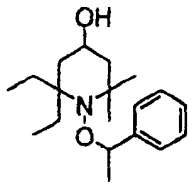
实施例

含有用>NO-R 引发剂的自由基聚合法制备的嵌段共聚物的分散体和着色涂料

1.1 聚合物制备

1.1.1 聚丙烯酸正丁酯的制备

200g（1.56mol）丙烯酸正丁酯（Fluka purum 99％）和 9.07g（29.7mmol）引发剂



（按照 GB－A－2 335 190 制备）加到一个配备机械搅拌器的 400ml 反应器中。通过搅拌和抽真空使空气从烧瓶中脱除，用氮气漂洗 3 次。得到的清澈溶液在油浴中加热到 145℃。使聚合进行 4 小时之后，将反应混合物冷却到 60℃。通过以高真空度抽真空脱除其余单体。有 154g（77％）初始单体已经反应。得到一种清澈黄色粘性流体。

GPC（THF/PS 标准）：Mn 5250（计算值 5190），Mw 6500；多分散性 1.2。

1.1.2 丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸 2－（二甲胺基）乙酯（DMAEMA）的嵌段共聚物的制备:

聚合物 1

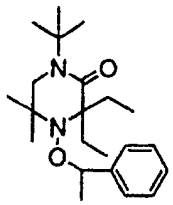
80g 聚丙烯酸（像以上 1.1.1 所述那样制备）和 80g（0.558mol）

甲基丙烯酸 2－（二甲胺基）乙酯（Aldrich 98%）加到配备机械搅拌器的 200ml 反应器中。通过搅拌和抽真空使空气从烧瓶中脱除，用氮气漂洗 3 次。将混合物搅拌、加热到 145℃，聚合 2 小时。将反应混合物冷却、通过以高真空干燥分离该聚合物。得到 96g（60％）的一种粘性橙色聚合物。

GPC（THF/PS 标准）：Mn 6400（计算值 6400），Mw 8200，PDI 1.3。

1.1.3 聚丙烯酸正丁酯

以类似于 1.1.1 的方式，在 22.714g（63mmol）引发剂



（按照 GB－A－2 342 649 制备）的存在下使 1000g（7.8mol）丙烯酸正丁酯聚合，得到聚丙烯正丁酯。已有 900g（90％）初始单体反应。得到一种清澈黄色粘性流体。

GPC（THF/PS 标准）：Mn 10000（计算值 12500），Mw 12000；多分散性 1.2。

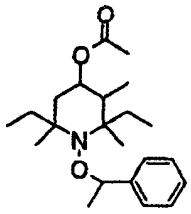
1.1.4 丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2－（二甲胺基）乙酯（DMAEA）的嵌段共聚物的制备：聚合物 2

以类似于 1.1.2 的方式，使 600.0g 聚丙烯酸正丁酯与 600.0g（1.46mol）DMAEA（Ageflex® FA1）聚合，得到嵌段共聚物。得到 900g（75％）粘性黄色聚合物。

GPC（THF/PS－标准）：Mn 8800（计算值 14900），Mw 13200；PDI 1.5。

1.1.5 聚丙烯酸正丁酯的制备

以类似于 1.1.1 的方式，在 33.84g（93.6mmol）引发剂



（按照 GB－2 335 190 制备）的存在下使 1000g（7.8mol）丙烯正丁酯聚合，得到聚丙烯正丁酯。已有 820g（82％）初始单体反应。得到一种清澈粘性流体。

GPC（THF/PS 标准）：Mn 8500（计算值 8750），Mw 11250；多分散性 1.3。

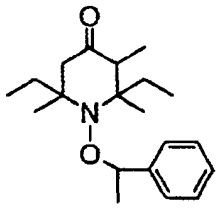
1.1.6 丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2－（二甲胺基）乙酯（DMAEA）的嵌段共聚物的制备：聚合物 3

以类似于 1.1.2 的方式，使 600.0g 聚（丙烯酸正丁酯）与 600.0g（1.46mol）DMAEA（Ageflex® FA1）聚合，得到嵌段共聚物。得到 800g（66.6%）粘性黄色聚合物。

GPC（THF/PS－标准）：Mn 7700（计算值 11300），Mw 12320；PDI 1.6。

1.1.7 聚丙烯酸正丁酯的制备

以类似于 1.1.1 的方式，在 47.7g 引发剂



（按照 GB－A－2 335 190 制备）的存在下制备聚丙烯酸正丁酯。得到 1355g 产品，呈粘性油状（转化率 75％）。

GPC：Mn 8650，PDI 1.2。

1.1.8 丙烯酸正丁酯和 DMAEA 的嵌段共聚物的制备：聚合物 4

以类似于 1.1.2 的方式，使 1355.3g 实施例 1.1.8 的聚丙烯酸正丁酯与 950g DMAEA 聚合，得到嵌段共聚物。收到 1784g 干燥产品，呈褐色粘性油状。

GPC: Mn 9037，PDI 1.3；DMAEA 含量：23 重量%（$^1$H－NMR）；$N_2$含量：2.51 重量%（元素分析）。

为了进一步使用，把聚合物溶解于 Shellsol® D40 和乙酸丁酯的 50 ： 50 混合物中（60%固体）。

1.1.9 聚丙烯酸正丁酯的制备

以类似于 1.1.4 的方式和来自 1.1.7 的 NOR－引发剂，制备了聚丙烯酸正丁酯。

GPC: Mn 12850，PDI 1.3。

1.1.10 丙烯酸正丁酯和 DMAEA 的嵌段共聚物的制备：聚合物 4

以类似于 1.1.4 的方式，使 100g 实施例 1.1.9 的聚丙烯酸正丁酯与 100g DMAEA 在 145℃聚合 30 分钟，得到嵌段共聚物。在脱除未反应单体之后，得 113g 干燥产品，呈褐色粘性油状。

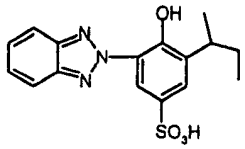
DMAEA 含量：11 重量%（$^1$H－NMR）；$N_2$含量：1.33 重量%（元素分析）。

为了进一步使用，将聚合物溶解于乙酸正丁酯中（60%固体）。

1.2 有酸加成成盐成分的聚合物的制备

1.2.1 用一种羧酸作为酸加成成盐成分改性的、丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2－（二甲胺基）乙酯（DMAEA）的嵌段共聚物的制备

25.0g 丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2－（二甲胺基）乙酯的嵌段共聚物（1.1.6）和 78.54g 丙二醇一甲醚在一个配备磁力搅拌器的 250ml 圆底烧瓶中混合。黄色混合物在 80℃搅拌直到均匀，一次添加 15.94g 3－（2H－苯并三唑－2－基）－5－仲丁基－4－羟基苯磺酸

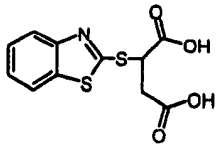



酸 1

反应混合物在 80℃搅拌 3 小时，冷却到室温、过滤。

1.2.2 用一种磺酸作为酸加成成盐成分改性的、丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2－（二甲胺基）乙酯（DMAEA）的嵌段共聚物的制备

以类似于 1.2.1 的方式，通过添加 8.66g 1－（苯并噻唑－2－硫基）琥珀酸



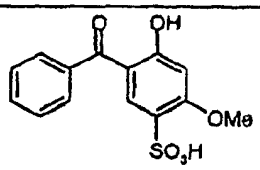
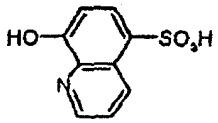
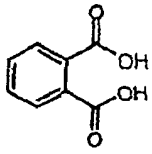
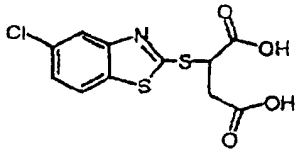
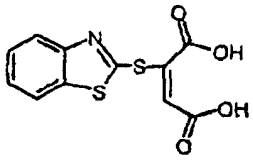
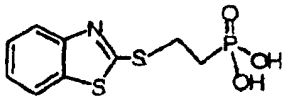
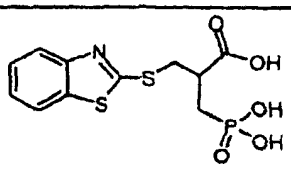
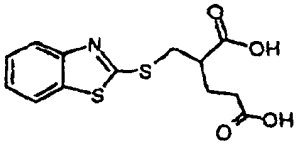

酸 2

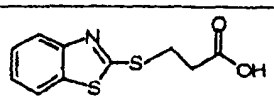
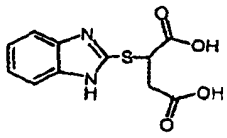
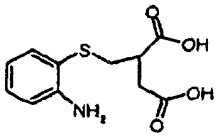
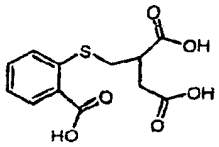
使 25.0g 丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2－（二甲胺基）乙酯的嵌段共聚物（1.1.6）转化成酸加成盐。

1.2.3 用其它酸改性的、丙烯酸正丁酯和丙烯酸 2－（二甲胺基）乙酯（DMAEA）的嵌段共聚物或丙烯酸正丁酯和甲基丙烯酸 2－（二甲胺基）乙酯（DMAEMA）的嵌段共聚物的制备

按照工艺β)，在颜料的存在下，在研磨料中，用不同的酸使聚合物 2（实施例 1.1.4）改性。表 1 显示用来作为能生成加成盐的成分的不同酸的结构:

表 1

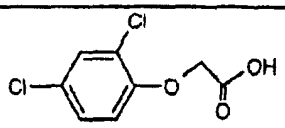
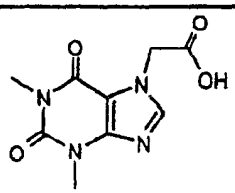
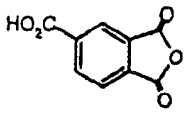
| 实施例 | 酸 |
|---|---|
| 1.2.3.1 |  Acid 3 Uvinul® MS40 |
| 1.2.3.2 |  Acid 4 |
| 1.2.3.3 |  Acid 5 |
| 1.2.3.4 |  Acid 6 |
| 1.2.3.5 |  Acid 7 |
| 1.2.3.6 |  Acid 8 |
| 1.2.3.7 |  Acid 9 |
| 1.2.3.8 |  Acid 10 |

| | |
|---|---|
| 1.2.3.9 |  Acid 11 |
| 1.2.3.10 |  Acid 12 |
| 1.2.3.11 |  Acid 13 |
| 1.2.3.12 |  Acid 14 |

1.2.4 丙烯酸正丁酯和 DMAEA 的改性共聚物的制备

按照工艺β)，在颜料的存在下，在研磨料中，用不同的酸使聚合物 4（1.1.8）和聚合物 5（1.1.10）改性。表 2 显示用来作为能生成加成盐的成分的不同酸的结构：

表 2

| | |
|---|---|
| 1.2.4.1 |  Acid 15 |
| 1.2.5.2 |  Acid 16 |
| 1.2.5.3 |  Acid 17 |

2. 含有改性嵌段共聚物的颜料分散体的制备和试验

用酸加成盐成分改性的不同嵌段共聚物在研磨料制备和从其制成的对应涂料配方中的表现进行了评估。

2.1 研磨料的制备和试验

按照以下处方制备一种聚酯研磨料配方:

| | |
|---|---|
| Dynapol® H700-08 | 11.99g |
| 颜料 | 9.60g |
| 分散剂（60％有效） | 3.20g |
| 二甲苯/乙酸正丁酯 40/60 | 55.21g |
| | 80.00g |

因所使用的不同分散剂的有效含量和酸的任选添加而异，该配方用溶剂和 DYNAPOL 树脂稍加调整，以期将颜料/粘结剂之比调整为大约 1。这些成分在一台振动机（DIN 53238－13）上用玻璃珠上研磨 4 小时。用一台锥板流变计（Paar Physica UDS 200）以不同剪切速度测定研磨后该研磨料的粘度。研磨料粘度的降低，特别是在中、低剪切速度例如剪切速度为 16 时的降低，可以看出良好的分散剂效率。使用两种不同的研磨料制备工艺:

工艺α)

以一种浓缩物添加剂溶液的形式，单独制备该改性嵌段共聚物分散剂。这种添加剂溶液与该研磨料的其余成分一起添加，然后研磨 4 小时。

工艺β)

胺型嵌段共聚物和对应的酸分别添加到该研磨料的其余成分中，然后研磨 4 小时。在这种情况下，改性嵌段共聚物是在该研磨料研磨期间“原位”生成的。

3. 聚酯/蜜胺/CAB 型饱和色涂料的制备和试验

颜料含量为 5％的饱和色配方是按照以下一般处方从聚酯研磨料制作的:

| | |
|---|---|
| 研磨料 | 30.00g |
| Dynapol® H700-08 | 12.42g |
| CAB 531.1 | 18.97g |
| Maprenal® MF650 | 2.12g |
| O/S Zirconium 6 | 0.36g |
| 二甲苯/乙酸正丁酯 40/60 | 8.13g |
| 合计 | 72.00g |

将该饱和色配方刮涂在玻璃上，在室温下干燥、然后在 130℃固化 30 分钟。对固化涂层进行光泽测定。高光泽表明该颜料在最终涂料中的良好分散。

4. 结果

表 3 显示有嵌段共聚物的比较配方、有改性嵌段共聚物的配方以及这些分散剂的组合物的施用试验结果。施用结果是以颜料 Irgazin® Rubin TR 在聚酯/蜜胺/CAB 涂料体系中的情况为依据的。

表 4 显示用一种有颜料 Irgazin® DPP Red BTR 的醇酸/蜜胺涂料体系测试的改性嵌段共聚物的结果。与参照物相比，含有改性嵌段共聚物的配方显示出较低的研磨料粘度和改善的固化涂层光泽。

表 3

在聚酯/蜜胺/CAB 涂料体系中的施用结果

| 实施例 | 分散剂组成 | 分散剂 | | | | 研磨料 | | 各剪切速度下的研磨料粘度 | | | | 饱和色涂料光泽 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 试验的聚合物 | GPC 法分子量 | 改性剂 | 工艺类型/理论中和度 | % 嵌段共聚物[3)] | % 改性剂[3)] | 1 | 16 | 128 | 1024 | |
| 1 | P(BA-b-DMAEMA) 77－23 | 聚合物 1 | Mw=8200/ Mn=6400/ PD=1.3 | - | α | 20.0 | - | 11700 | 5440 | 1020 | 166 | 20 |
| 2 | P(BA-b-DMAEA) 74－26 | 聚合物 2 | Mw=13200/ Mn=8800/ PD=1.5 | - | α | 20.0 | - | 1550 | 173 | 38 | 13 | 12 |
| 5 | P(BA-b-DMAEMA) 80－20 | 聚合物 1 | Mw=8200/ Mn=6400/ PD=1.3 | Acid 1 | β 》105% | 13.0 | 7.0 | 5710 | 575 | 105 | 27 | 68 |

表3（续）

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | P(BA-b-DMAEA) 74 - 26 | Polymer 2 | Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5 | Acid 1 | β » 110% | 11.8 | 8.2 | 4240 | 407 | 86 | 25 | 68 |
| 7 | P(BA-b-DMAEA) 74 - 26 | Polymer 2 | Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5 | Acid 4 | β » 66% | 20.0 | 5.8 | 23600 | 5690 | 947 | 163 | 64 |
| 8 | P(BA-b-DMAEA) 74 - 26 | Polymer 2 | Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5 | Acid 5 | β » 66% | 20.0 | 2.2 | 21800 | 2950 | 471 | 87 | 72 |
| 9 | P(BA-b-DMAEA) 74 - 26 | Polymer 2 | Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5 | Acid 6 | β » 66% | 20.0 | 4.2 | 18300 | 2080 | 329 | 64 | 80 |
| 10 | P(BA-b-DMAEA) 74 - 26 | Polymer 2 | Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5 | Acid 7 | β » 66% | 20.0 | 3.7 | 24000 | 3160 | 498 | 90 | 73 |
| 11 | P(BA-b-DMAEA) 74 - 26 | Polymer 2 | Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5 | Acid 8 | β » 66% | 20.0 | 2.4 | 21300 | 2410 | 349 | 64 | 65 |

表3（续）

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 12 | P(BA-b-DMAEA) 74 - 26 | Polymer 2 | Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5 | Acid 9 | β » 66% | 20.0 | 2.8 | 22300 | 3280 | 510 | 91 | 61 |
| 13 | P(BA-b-DMAEA) 74 - 26 | Polymer 2 | Mw = 13200/ Mn = 8800/PD = 1.5 | Acid 10 | β » 66% | 20.0 | 4.0 | 18800 | 2290 | 298 | 58 | 76 |
| 14 | P(BA-b-DMAEA) 74 - 26 | Polymer 2 | Mw = 13200/ Mn = 8800/PD = 1.5 | Acid 11 | β » 66% | 20.0 | 6.3 | 13600 | 2620 | 453 | 82 | 76 |
| 15 | P(BA-b-DMAEA) 74 - 26 | Polymer 2 | Mw = 13200/ Mn = 8800/PD = 1.5 | Acid 12 | β » 66% | 20.0 | 7.0 | 24500 | 3380 | 540 | 98 | 68 |
| 16 | P(BA-b-DMAEA) 74 - 26 | Polymer 2 | Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5 | Acid 13 | β » 66% | 20.0 | 3.4 | 23500 | 3340 | 517 | 92 | 61 |
| 17 | P(BA-b-DMAEA) 74 - 26 | Polymer 2 | Mw = 1320/ Mn = 8800/ PD = 1.5 | Acid 14 | β » 66% | 20.0 | 3.7 | 26600 | 4480 | 704 | 123 | 71 |

表3（续）

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 18 | P(BA-b-DMAEA) 74 - 26 | Polymer 2 | Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5 | Acid 3 | β » 66% | 20.0 | 3.7 | 17800 | 2110 | 341 | 67 | 76 |
| 25 | P(BA-b-DMAEA) 65 - 35 | Polymer 3 | Mw = 12320/ Mn = 7700/ PD = 1.6 | Acid 2 | α » 100% | 14.9 | 5.2 | 22500 | 2710 | 397 | 76 | 44 |
| 26 | P(BA-b-DMAEA) 65 - 35 | Polymer 3 | Mw = 12320/ Mn = 7700/ PD = 1.6 | Acid 1 | α » 75% | 12.2 | 7.8 | 14300 | 1360 | 209 | 50 | 55 |

1)以重量%给出的单体组成；BA = 丙烯酸丁酯，DMAEMA =甲基丙烯酸2-(二甲胺基)乙酯，DMAEA =丙烯酸2-(二甲胺基)乙酯，

2)对非改性嵌段共聚物测定的分子量

3)嵌段共聚物和改性剂的浓度是相对于颜料而言的。

实施例 5～26 中的“改性嵌段共聚物“，与用受控自由基聚合法制作的先进嵌段共聚物分散剂相比，显示出更好性能。与比较例相比，光泽更高和/或粘度（特别是剪切速度为 16 的粘度）更低。

表 4

在醇酸/蜜胺涂料体系中的施用结果

| 实施例 | 分散剂组成 | 分散剂 | | | | 研磨料 | | 各剪切速度下的研磨料粘度 | | | | 饱和色涂料光泽 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 试验的聚合物 | GPC 法分子量 2) | 改性剂 | 工艺类型 | % 嵌段共聚物 3) | % 改性剂 3) | 1 | 16 | 128 | 1024 | |
| 27 | without dispersant | | | - | - | - | - | 23200 | 3780 | 694 | 122 | 53 |
| 28 4) | P(BA-b-DMAEA) 76－24 | 聚合物 4 | Mw=11750/ Mn=9037/ PD=1.3 | - | - | 20.0 | - | 13100 | 1980 | 341 | 72 | 65 |
| 29 | P(BA-b-DMAEA) 76－24 | 聚合物 4 | Mw=11750/ Mn=9037/ PD=1.3 | Acid 15 | β | 17.0 | 3.1 | 743 | 550 | 148 | 44 | 105 |
| 30 | P(BA-b-DMAEA) 76－24 | 聚合物 4 | Mw=11750/ Mn=9037/ PD=1.3 | Acid 15 | β | 15.9 | 4.3 | 860 | 506 | 141 | 43 | 106 |

表4（续）

| | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 31 | P(BA-b-DMAEA) 76 - 24 | Polymer 4 | Mw = 11750/ Mn = 9037/ PD = 1.3 | Acid 15 | β | 14.6 | 5.5 | 1590 | 642 | 152 | 44 | 107 |
| 32[4)] | P(BA-b-DMAEA) 89 - 11 | Polymer 5 | | - | - | 20.0 | - | 14900 | 2220 | 391 | 84 | 62 |
| 33 | P(BA-b-DMAEA) 89 - 11 | Polymer 5 | | Acid 15 | β | 17.0 | 3.1 | 543 | 473 | 145 | 51 | 101 |
| 34 | P(BA-b-DMAEA) 89 - 11 | Polymer 5 | | Acid 15 | β | 16.4 | 3.6 | 427 | 266 | 115 | 41 | 104 |
| 35 | P(BA-b-DMAEA) 76 - 24 | Polymer 4 | Mw = 11750/ Mn = 9037/ PD = 1.3 | Acid 16 | β | 16.0 | 3.9 | 780 | 535 | 164 | 49 | 101 |
| 36 | P(BA-b-DMAEA) 76 - 24 | Polymer 4 | Mw = 11750/ Mn = 9037/ PD = 1.3 | Acid 16 | β | 15.0 | 5 | 693 | 378 | 138 | 45 | 98 |
| 37 | P(BA-b-DMAEA) 76 - 24 | Polymer 4 | Mw = 11750/ Mn = 9037/ PD = 1.3 | Acid 17 | β | 18.0 | 5 | 1070 | 400 | 123 | 43 | 94 |

表 4（续）

1) 用重量％给出的单体组成；BA = 丙烯酸丁酯，DMAEA = 丙烯酸 2 - （二甲胺基）乙酯

2) 对非改性嵌段共聚物测定的分子量

3) 有效嵌段共聚物和改性剂相对于该颜料而言的浓度

4) 比较例