



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102575112 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 30

(21) 申请号 201080030422. 3

W0 99/49963 A1, 1999. 10. 07, 说明书第

(22) 申请日 2010. 07. 07

1-4, 13 页.

(30) 优先权数据

JP 特开 2006-273981 A, 2006. 10. 12, 全文.

61/223, 545 2009. 07. 07 US

EP 1911813 A1, 2008. 04. 16, 全文.

EP 1911816 A1, 2008. 04. 16, 全文.

EP 1911815 A1, 2008. 04. 16, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 01. 06

审查员 原悦

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/041147 2010. 07. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/005819 EN 2011. 01. 13

(73) 专利权人 路博润高级材料公司

地址 美国俄亥俄

(72) 发明人 D·塞特福特

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈宙

(51) Int. Cl.

C09B 67/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 3778287 A, 1973. 12. 11, 全文.

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

热塑性组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种组合物,其包含颗粒固体、塑性材料和通过包括以下步骤的方法得到/能够得到的化合物:(i)在120℃或更低,或者100℃或更低的温度下使羟基羧酸和内酯反应;和(ii)任选地使(i)的产物与C₁₋₅₀羧酸反应。本发明进一步涉及化合物和所述化合物在塑性材料中作为分散剂的用途。

1. 一种组合物,其包含

颗粒固体,其中所述颗粒固体是颜料、填料或增量剂,

塑性材料,其中所述塑性材料是热固性树脂或热塑性树脂,和

通过包括以下步骤的方法得到/能够得到的化合物:(i) 在 120℃或更低的温度下使羟基羧酸和内酯反应;和(ii) 任选地使(i)的产物与 C₁₋₅₀ 羧酸反应,

其中所述羟基羧酸选自 2,2-双(羟基甲基)丙酸、2,2-双(羟基甲基)丁酸、2,2,2-三(羟基甲基)乙酸、乙醇酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、4-羟基苯甲酸、和 3,5-二羟基苯甲酸,

所述 C₁₋₅₀ 羧酸选自硬脂酸、蓖麻油酸、油酸、棕榈酸、芥酸、山萘酸、月桂酸、肉豆蔻酸或亚油酸、来自氢化或不饱和形式的葵花油、橄榄油、菜籽油、蓖麻油、棕榈油、椰子油、亚麻子油、豆油、鱼油的脂肪酸混合物、和从 Baker Petrolite Polymer Division 商购获得的 **Unicid®** 酸即线型合成伯羧酸,以及

其中所述内酯是己内酯、或 δ -戊内酯、或者其混合物。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述颗粒固体是颜料。

3. 权利要求 1 的组合物,其中在 100℃或更低的温度下使羟基羧酸和内酯反应。

4. 权利要求 1 的组合物,其中所述颗粒固体以所述组合物的 1-95 重量 % 存在。

5. 任一项前述权利要求 1-4 的组合物,其中所述化合物以所述组合物的 0.25-35wt. % 存在。

6. 任一项前述权利要求 1-4 的组合物,其中至少 10wt. % 的所述组合物具有 50nm-1mm 的粒度级分。

7. 权利要求 6 的组合物,其中至少 10wt. % 的所述组合物具有 100nm-0.05mm 的粒度级分。

8. 通过包括以下步骤的方法得到/能够得到的化合物在进一步包含颗粒固体、塑性材料的组合物中作为分散剂的用途:(i) 在 120℃或更低的温度下使羟基羧酸和内酯反应;和(ii) 任选地使(i)的产物与 C₁₋₅₀ 羧酸反应,其中所述颗粒固体是颜料、填料或增量剂,和所述塑性材料为热塑性聚合物,

其中所述羟基羧酸选自 2,2-双(羟基甲基)丙酸、2,2-双(羟基甲基)丁酸、2,2,2-三(羟基甲基)乙酸、乙醇酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、4-羟基苯甲酸、和 3,5-二羟基苯甲酸,

所述 C₁₋₅₀ 羧酸选自硬脂酸、蓖麻油酸、油酸、棕榈酸、芥酸、山萘酸、月桂酸、肉豆蔻酸或亚油酸、来自氢化或不饱和形式的葵花油、橄榄油、菜籽油、蓖麻油、棕榈油、椰子油、亚麻子油、豆油、鱼油的脂肪酸混合物、和从 Baker Petrolite Polymer Division 商购获得的 **Unicid®** 酸即线型合成伯羧酸,以及

其中所述内酯是己内酯、或 δ -戊内酯、或者其混合物。

9. 权利要求 8 的用途,其中在 100℃或更低的温度下使羟基羧酸和内酯反应。

热塑性组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及包含颗粒固体、塑性材料（例如热塑性聚合物）和能够作为分散剂的化合物的组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 热塑性材料例如 PP（聚丙烯）、PE（聚乙烯）等通常使用通常称为母料或配混物的颜料浓缩物来着色。这些浓缩物通过将成分一起混合并且使它们经历通常用于在热塑性聚合物中分散颗粒固体的任一种工艺而制备。在双螺杆挤出机中配混或混合是这些工艺的一种。这些母料中的颜料浓度可以为 20-70% 并且可以存在其他添加剂，例如蜡、分散剂、润滑剂和 UV 稳定剂。

[0004] 母料的制备需要将颜料最佳地分散在热塑性聚合物中，即具有很少聚集体的细粒。如果存在聚集体则在母料的制备中可能出现的问题，因为这将导致挤出机的过滤器堵塞。颜料浓缩物被用于着色热塑性膜、纤维和固体制品。对于这些最终制品的质量需要特别的要求，例如在固体制品中还要求颜料的良好分散以使颜色显现最大化、着色力和减少的斑点水平。对于膜，颜料的不完全分散可能导致裂化、不希望的光散射效应和斑点。在纤维中，颜料的不完全分散将导致挤出机的过滤器堵塞和纤维断裂。

[0005] 蜡被用于使颗粒固体分散在热塑性聚合物中。然而，蜡仅仅润湿颜料而不使它们分散成稳定的分散体。另外，蜡易于迁移到热塑性制品的表面，从而造成起霜和附着问题。

[0006] U. S. 专利 3, 778, 287 公开了聚 12- 羟基硬脂酸 (PHS) 和聚蓖麻油酸 (PRA) 的结构，以及它们在脂族 / 芳族墨 / 漆料体系中作为用于有机和无机颜料的分散剂的用途。

[0007] U. S. 专利 4, 797, 400 公开了在颗粒固体、润滑剂和热塑性聚合物的存在下包含羧酸官能团的聚合物例如聚（12- 羟基硬脂酸）或聚蓖麻油酸作为分散剂的用途。

[0008] 英国专利 2 056 461 尝试通过使用聚 12- 羟基硬脂酸或聚蓖麻油酸将分散剂引入到填料上。

[0009] U. S. 专利 3, 748, 308 公开了包含羧基的聚酯以及所述聚酯被用作有机液体中的分散剂。这些化合物包含芳族二酸或酸酐以产生羧基，和二醇 / 三醇用于多重性 (multiplicity)。

[0010] 国际公开 WO 05/097872 公开了包含羧基的聚酯以及所述聚酯用于着色热塑性塑料的颜料浓缩物的分散剂。这些分散剂包含二酸或酸酐以产生羧基，和单、二或三醇。

[0011] 在 U. S. 专利 4, 645, 611 和 4, 861, 380 中公开了脂肪酸引发的聚己内酯聚合物作为聚乙烯亚胺分散剂的中间体。其中公开的脂肪酸未被用作分散剂。

[0012] 在 JP 3 696 222 和 W02008/037612 中也公开了包含一元羧酸的具有两个或更多个羟基的己内酯的聚合物作为多聚胺分散剂的中间体，并且其未被要求作为分散剂。

[0013] 发明概述

[0014] 上述任一问题可能导致在昂贵的挤出机型设备中较低有效性的加工，即生产成本增加。因此，减少聚集体和斑点、得到较细的分散状态、较高的着色力、改进的亮度或较快的分散速率的分散剂将是一个优势。母料中较高的着色力允许在最终塑性组合物中使用较低

量的母料。分散剂典型地在 60°C 以下为固体,这允许更容易引入母料中。固体分散剂也可以允许颜料颗粒更均匀地混合在热塑性塑料中,避免 / 减少颜料颗粒的聚集。

[0015] 本申请的发明人已发现了能够分散颜料的化合物,所述化合物允许热塑性材料具有以下特征的至少一种:(i) 减少的过滤器堵塞,(ii) 改进的着色,(iii) 对于等同粘度的母料而言较高的颜料加载量,和 (iv) 减少的斑点水平。本发明提供了这种化合物和其组合物。

[0016] 在一个实施方案中,本发明提供了一种组合物,其包含颗粒固体(例如颜料、填料或增量剂)、塑性材料(典型地为热塑性聚合物)和通过包括以下步骤的方法得到 / 能够得到的化合物:(i) 在 120°C 或更低、或者 100°C 或更低的温度下使羟基羧酸(例如单、二或三羟基羧酸,或者单、二或三羟基二元或三元羧酸,或者在下面段落 [0029] 和 [0030] 中对于组分 Z 所述的)和内酯(典型地为己内酯、或 δ -戊内酯、或其混合物)反应;和 (ii) 任选地使 (i) 的产物与 C_{1-50} 羧酸反应。

[0017] 典型地,步骤 (i) 可以在 70°C -120°C 或者 80°C -100°C 的反应温度下进行。据信以 120°C 或更低的反应温度进行上述方法允许在所述内酯与所述羟基羧酸的羟基之间的选择性缩合反应。Xie 等在《高分子学报》(2000), (5), 532-537 (ISSN:1000-3304) 中的出版物公开了类似的有机反应。本领域技术人员将理解步骤 (i) 可以在高于 120°C (例如最高可达 140°C) 的反应温度下进行。然而,在这些更高的反应温度下在所述内酯与所述羟基羧酸的羧酸基之间会出现竞争的酯化反应。

[0018] 在一个实施方案中,所述组合物包含至少 40wt. %、或至少 50wt. %、或者至少 70wt. % 源自所述内酯与所述羟基羧酸的羟基之间的选择性缩合反应的化合物的分子。

[0019] 所述方法可以任选地包括用于步骤 (i) 的催化剂。所述催化剂可以包括磷酸、多聚磷酸、甲磺酸或硫酸。在一个实施方案中,所述方法进一步包括用于步骤 (i) 的催化剂。

[0020] 在一个实施方案中,所述方法进一步包括步骤 (ii)。步骤 (ii) 可以在 120°C -200°C 或者 150°C -200°C 的反应温度下进行。用于步骤 (ii) 的催化剂可与对于步骤 (i) 描述的那些相同。

[0021] 在一个实施方案中,本发明提供了一种通过使用由包括以下步骤的方法得到 / 能够得到的化合物使颗粒固体(例如颜料、填料或增量剂)分散在塑性材料(典型地为热塑性聚合物)中的方法:(i) 在 120°C 或更低、或者 100°C 或更低的温度下使羟基羧酸和内酯(典型地为己内酯或 δ -戊内酯)反应。

[0022] 在一个实施方案中,本发明提供了通过包括以下步骤的方法得到 / 能够得到的化合物在进一步包含颗粒固体(例如颜料、填料或增量剂)和塑性材料(典型地为热塑性聚合物)的组合物中作为分散剂的用途:(i) 在 120°C 或更低、或者 100°C 或更低的温度下使羟基羧酸和内酯(典型地为己内酯或 δ -戊内酯)反应;和 (ii) 任选地使 (i) 的产物与 C_{1-50} 羧酸反应。

[0023] 发明详述

[0024] 本发明提供了一种如上文公开的组合物。

[0025] 在一个实施方案中,本发明提供了一种组合物,其包含颗粒固体(例如颜料、填料或增量剂)、塑性材料(典型地为热塑性聚合物)和通过包括以下步骤的方法得到 / 能够得到的化合物:(i) 在 120°C 或更低、或者 100°C 或更低的温度下使内酯(典型地为己内酯或

δ-戊内酯)和由式(1)表示的羟基羧酸反应:

[0026] $[D-(OACO)_n-O]_p-Z-(CO_2-M)_x$

[0027] 式(1)

[0028] 其中:

[0029] D可以是氢或R-CO,典型地为R-CO;

[0030] 每一R可以是H或者包含1-50个碳原子的烷(烯)基(R可以相同或不同);

[0031] A可以是C₄₋₅亚烷基或其混合物;

[0032] Z可以是C₁₋₇或C₂₋₇或C₃₋₇亚烷基或者C₆₋₇亚芳基;

[0033] p可以为1或更大,2或更大,典型地为1-3,或2-3;

[0034] n可以为1-25,条件是nxp可以为3或更大(即-(OACO)-基团的数目可以为3或更大);

[0035] M可以是H、碱金属或碱土金属、胺、烷醇胺或季铵盐;和

[0036] x可以为1-5,或1-3,或者1-2。

[0037] 式(1)中的CO₂基团可以被转化成盐。所述盐可以通过用碱金属无机盐或者碱土金属无机盐、胺、烷醇胺或季铵盐中和得到。无机盐可以得自于例如氢氧化物、碳酸盐或硫酸盐。

[0038] 一般而言,本文公开的组合物使用式(1)的化合物。

[0039] -(CO₂-M)_x基团可以在CO₂与M之间具有共价键或离子键。-(CO₂-M)_x基团可以在CO-与M之间具有共价键(典型地当M可以等于氢时)。-(CO₂-M)_x基团可以在CO₂与M之间是离子键,典型地当M可以是碱金属或碱土金属、胺、烷醇胺或季铵盐时。

[0040] R-CO-(OACO)_n基团的数均分子量可以为250-7500,或者400-3500。R-CO-(OACO)_n的数均分子量可以为400-3500。

[0041] 可由其得到式(1)的A或O-A-CO的羟基羧酸来自羟基-C₄₋₅-亚烷基羧酸或内酯。合适的羟基羧酸的实例包括5-羟基戊酸和6-羟基己酸。合适的内酯的具体实例包括己内酯和戊内酯。

[0042] 在一个实施方案中,R可以包含10或更多个碳原子或者12或更多个碳原子。

[0043] 可由其得到式(1)的Z或[-O]_p-Z-C(O)-的羟基羧酸来自具有至少一个羟基的C₁₋₇亚烷基羧酸,其选自2,2-双(羟基甲基)丙酸、2,2-双(羟基甲基)丁酸、2,2,2-三(羟基甲基)乙酸、乙醇酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸,或者来自具有至少一个羟基的C₆₋₇亚芳基羧酸,例如3,5-二羟基苯甲酸或4-羟基苯甲酸。

[0044] 可由其得到Z的羟基羧酸可以包括具有至少两个羟基的C₃₋₇亚烷基羧酸,其选自2,2-双(羟基甲基)丙酸、2,2-双(羟基甲基)丁酸、2,2,2-三(羟基甲基)乙酸,或者具有至少两个羟基的C₆₋₇亚芳基羧酸,例如3,5-二羟基苯甲酸。

[0045] 一般而言,式(1)的R-CO-基团可以得自于包含10-50或者10-35个碳原子的脂肪酸。合适的脂肪酸的实例包括硬脂酸、蓖麻油酸、油酸、棕榈酸、芥酸、山萘酸、月桂酸、肉豆蔻酸或亚油酸(例如9,11-亚油酸、9,12-亚油酸或者9,12,15-亚油酸)。合适的脂肪酸混合物的实例包括可作为Isocarbs™从Condea获得的C₁₂₋₂₄-支链脂肪酸。

[0046] 脂肪酸的其他实例包括衍生自来自天然来源的油例如氢化(饱和)或不饱和形式的葵花油、橄榄油、菜籽油、蓖麻油、棕榈油、椰子油、亚麻子油、豆油、鱼油等的脂肪酸混

合物。脂肪酸的另一些实例包括可从 Baker Petrolite Polymer Division 商购获得的 **Unicid®** 酸（线型合成伯羧酸）。

[0047] 由 M 表示的合适金属的实例包括锂、钠、钾、钙、镁和锌。

[0048] 在一个实施方案中，式 (1) 的 M 可以为质子化胺。质子化胺可以包括伯胺，所述伯胺选自其烷基可以被 $N(C_1-C_4\text{-烷基})$ 基团取代的单 $-C_1-C_8\text{-烷基胺}$ 。伯胺的实例包括甲胺、乙胺、丙胺、丁胺或戊胺。

[0049] 质子化胺可以包括仲胺，所述仲胺选自其烷基可以被 $N(C_1-C_4\text{-烷基})_2$ 基团取代的二 $-C_1-C_8\text{-烷基胺}$ ，和环胺，其具有 4-6 个碳原子并且其环状结构可以被 0 和 / 或 $N-C_1-C_4\text{-烷基}$ 间隔。仲胺的实例包括二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺或二戊胺。

[0050] 质子化烷醇胺可以包括乙醇胺、异丙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N, N-二乙基乙醇胺、N, N-二甲基乙醇胺、N, N-二丁基乙醇胺、3-氨基-1,2-丙二醇、丝氨酸、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、三（羟基甲基）-氨基甲烷、二异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、2-(2-氨基乙基氨基)乙醇、或其混合物。

[0051] 质子化胺可以包括叔胺。叔胺可以包括三乙醇胺、三乙胺、三丁胺、三戊胺、三己胺、三庚胺、或其混合物。

[0052] 由 M 表示的合适的胺和烷醇胺的实例包括丁胺、二丁胺、二乙醇胺、三乙醇胺和 2-氨基-2-甲基-1-丙醇。

[0053] 在式 (1) 中，M 可以是季胺盐。衍生自 M 的季胺盐的实例可以包括四乙铵、三甲基十二烷基铵、二甲基二-十八烷基铵、二甲基二癸基铵、或其混合物。

[0054] 本文公开的化合物可以是分散剂并且用于制备粉末颗粒和 / 或纤维颗粒形式的可分散固体，特别是可分散颜料或聚合物填料，其中所述颗粒涂覆有分散剂。有机固体和无机固体的这类涂覆以描述于例如 EP-A-0 270 126 中的已知方式进行。具体地，在颜料的情形中可以在颜料合成期间或之后涂覆颜料表面，通过例如将本文公开的化合物添加至颜料悬浮体，或者在颜料整理 (finish) 操作期间或之后涂覆颜料表面。

[0055] 如果干组合物基本由本文公开的化合物和颗粒固体组成，则基于颗粒固体的重量，其通常包含至少 0.2%，至少 0.5% 或至少 1.0% 的式 (1) 的分散体。在一个实施方案中，基于颗粒固体的重量，干组合物包含不大于 100 重量%，不大于 50 重量%，不大于 20 重量% 或不大于 10 重量% 的式 (1) 的分散体。

[0056] 工业应用

[0057] 在一个实施方案中，本文所述的化合物是加工助剂或分散剂。

[0058] 在不同实施方案中的化合物可以选自 0.1-50wt. %、或 0.25-35wt. % 和 0.5-30wt. % 的范围存在于本发明的组合物中。

[0059] 存在于所述组合物中的颗粒固体可以是任何无机或有机固体材料。在一个实施方案中，颗粒固体可以是颜料、填料或增量剂，典型地为颜料。

[0060] 存在于所述组合物中的颗粒固体可以是在所关心的温度下基本上不溶于热塑性材料并且希望以高度分散的形式稳定在其中的任何无机或有机固体材料。颗粒固体可以为粒状材料、纤维、片晶形式或者粉末形成，常常为吹制粉末的形式。在一个实施方案中，颗粒固体可以为颜料、填料或增量剂。

[0061] 合适的固体的实例是用于溶剂墨的颜料；用于漆料和塑性材料的颜料、增量剂、填

料、发泡剂和阻燃剂；染料，尤其是分散染料；用于溶剂染浴、墨和其他溶剂应用体系的荧光增白剂和织物助剂；用于油基和反相乳液钻探泥浆的固体；干洗流体中的污物和固体颗粒；金属；用于陶瓷、压电陶瓷印刷、磨料、电容器、燃料电池、铁磁流体、导电墨、磁性记录介质、水处理和烃土壤修复的颗粒陶瓷材料和磁性材料；有机和无机纳米分散固体；用于复合材料的纤维，例如木材、纸、玻璃、钢、碳和硼；和作为有机介质中的分散体应用的杀生物剂、农用化学品和药物。

[0062] 在一个实施方案中，所述固体可以是来自在例如颜色指数第3版(1971)以及随后其修订版和增刊中于题为“颜料”的章节下描述的任何公认类型颜料的有机颜料。有机颜料的实例是选自以下的那些：偶氮、双偶氮、三偶氮、缩合偶氮、偶氮色淀、萘酚颜料、蒽嵌蒽醌、蒽素嘧啶、蒽醌、苯并咪唑酮、咪唑、二酮吡咯并吡咯、黄烷酮、酞类颜料、酞蒽醌、异二苯并蒽酮、异酞蒽醌、异吲哚酮、异二氢吲哚、异蒽酮紫、金属配合物颜料、噁嗪、茛、紫环酮、皮蒽酮、吡唑并喹啉酮、喹吖啶酮、喹酞酮、硫蒽、三芳基碳鎗颜料、三苯并二噁嗪、咕吨和酞菁系列，尤其是酞菁铜和其核卤代衍生物，以及酸性、碱性和媒介染料的色淀。尽管严格来讲是无机的，但炭黑的分散性质表现得更像有机颜料。在一个实施方案中，有机颜料是酞菁，尤其是酞菁铜，单偶氮，双偶氮，酞蒽醌，蒽嵌蒽醌、喹吖啶酮、二酮吡咯并吡咯、茛和炭黑。

[0063] 无机颜料的实例包括金属氧化物，例如二氧化钛、金红石二氧化钛和表面涂覆的二氧化钛，不同颜色例如黄色和黑色的钛氧化物，不同颜色例如黄色、红色、褐色和黑色的铁氧化物，氧化锌，锆氧化物，氧化铝，含氧金属化合物例如钒酸铋、铝酸钴、锡酸钴、锌酸钴、铬酸锌以及锰、镍、钛、铬、锑、镁、钴、铁和铝的混合金属氧化物，普鲁士蓝，朱红(vermilion)，群青，磷酸锌，硫化锌，钙和锌的钼酸盐和铬酸盐，金属效果颜料例如铝片、铜、和铜/锌合金，珠光片例如碳酸铅和氯化铋。

[0064] 无机固体包括增量剂和填料，例如研磨和沉淀碳酸钙，硫酸钙，氧化钙，草酸钙，磷酸钙，磷酸钡，硫酸钡，碳酸钡，氧化镁，氢氧化镁，天然氢氧化镁或水镁石，沉淀氢氧化镁，碳酸镁，白云石，三氢氧化铝，氢过氧化铝或勃姆石，钙和镁硅酸盐，铝硅酸盐包括纳米粘土，高岭土，蒙脱土包括膨润土、锂蒙脱石和皂石，云母，滑石包括白云母、金云母、锂云母和绿泥石，白垩，合成和沉淀二氧化硅，气相法二氧化硅，金属纤维和粉末，锌，铝，玻璃纤维，难熔纤维，炭黑包括单壁和多壁碳纳米管，增强和非增强炭黑，石墨，Buckminster 富勒烯，金刚石，氧化铝，石英，硅胶，木粉，粉末状纸/纤维，纤维素纤维例如大麻、剑麻、亚麻、椰子纤维、香蕉叶等，蛭石，沸石，水滑石，来自发电厂的飞灰，下水污泥灰(incinerated sewage sludge ash)，火山灰，高炉炉渣(blast furnace slag)，石棉，温石棉，直闪石，青石棉，硅灰石，绿坡缕石等，颗粒陶瓷材料例如氧化铝、氧化锆、氧化钛、氮化硅、氮化铝、氮化硼、碳化硅、碳化硼、混合的硅-铝氮化物和金属钛酸盐；颗粒磁性材料例如过渡金属(通常是铁和铬)的磁性氧化物，例如 γ - Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和掺钴的铁氧化物，铁氧体例如钡铁氧体；和金属颗粒，例如金属铝、铁、镍、钴、铜、银、金、钯和铂、及其合金。

[0065] 其他有用的固体材料包括阻燃剂，例如五溴二苯醚、八溴二苯醚、十溴二苯醚、六溴环十二烷、多聚磷酸铵、三聚氰胺、三聚氰胺氰脲酸酯和硼酸盐；杀生物剂或工业微生物剂，例如在Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 13卷, 1981, 3rd版中题为“工业微生物剂”的章节的表2、3、4、5、6、7、8和9中提及的那些。

[0066] 在一个实施方案中,热塑性树脂包括聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚氨酯、聚苯乙烯、聚(甲基)丙烯酸酯、纤维素和纤维素衍生物。所述组合物可以以许多方式制备,但熔融混合和干固体共混是典型的方法。合适的热塑性材料的实例包括(低密度或线型低密度或高密度)聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、尼龙6、尼龙6/6、尼龙4/6、尼龙6/12、尼龙11和尼龙12、聚甲基丙烯酸甲酯、聚醚砜、聚砜、聚碳酸酯、聚氯乙烯(PVC)、热塑性聚氨酯、乙烯乙酸乙烯酯(EVA)、Victrex PEEK™ 聚合物(例如氧基-1,4-亚苯基氧基-1,4-亚苯基-羰基-1,4-亚苯基聚合物)和丙烯腈丁二烯苯乙烯聚合物(ABS);和各种其他聚合物共混物或合金。

[0067] 如果希望的话,包含塑性材料的组合物可以包含其他成分,例如不同于本发明化合物的分散剂、防雾剂、成核剂、发泡剂、阻燃剂、加工助剂、表面活性剂、增塑剂、热稳定剂、UV吸收剂、抗氧剂、香料、脱模助剂、抗静电剂、抗微生物剂、杀生物剂、偶联剂、润滑剂(外部和内部)、冲击改性剂、滑爽剂、脱泡剂和粘度抑制剂。

[0068] 所述组合物典型地包含1-95重量%的颗粒固体,该量取决于固体的性质以及固体和极性有机或液体的相对密度。例如,在一个实施方案中其中固体可以是有机材料例如有机颜料的组合物包含15-60重量%的固体,而在一个实施方案中其中固体可以是无机材料例如有机颜料、填料或增量剂的组合物包含40-90重量%的固体,基于所述组合物的总重量。

[0069] 包含塑性材料的组合物可以通过已知用于制备热塑性配混物的任何常规方法制备。因此,可以将固体、热塑性聚合物和分散剂以任何顺序混合,然后对混合物进行机械处理以将固体颗粒减小至合适的尺寸,例如通过Banbury混合、带状共混、双螺杆挤出、双辊研磨、在Buss共捏合机或类似的设备中配混。

[0070] 在一个实施方案中,本发明的组合物进一步包括一种或多种附加的已知分散剂。

[0071] 在一个实施方案中,本发明提供了如本文所述的微粒化组合物。在一个实施方案中,进一步包含(i)无定形聚- α -烯烃或(ii)聚烯烃蜡的至少一种的组合物具有至少10wt.%的直径为1mm或更小、或0.5mm或更小、或0.1mm或更小、或者0.05mm或更小的粒度级分。在一个实施方案中,粒度级分可以为50nm-1mm、或100nm-0.5mm。

[0072] 在一个实施方案中,本发明提供了本文所述的组合物与蜡载体或加工助剂的混合物或共混物。这类蜡的实例包括石蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、亚乙基双硬脂酰胺蜡、氢化蓖麻油蜡、巴西棕榈蜡、褐煤酯蜡等。

[0073] 以下实施例提供了本发明的解释性说明。这些实施例非穷举并且不意在限制本发明的范围。

实施例

[0074] 实施例1(EX1):在氮气氛下于80℃将2,2-双(羟基甲基)丙酸(得自Aldrich Chemical,35.7份)和 ϵ -己内酯(得自Aldrich Chemical,364.3份)一起搅拌。在反应温度增至120℃之前,加入正磷酸(1.2份)。在这些条件下继续搅拌6小时。将熔融的固体倒入钢盘并且使其冷却至环境温度。将所得的灰白膏状蜡用液氮冷冻并且破碎成块。将所得的块研磨成细得足以通过1mm筛的粉末。

[0075] 实施例2(EX2):在氮气氛下于120℃将实施例1的产物(87.47份)和山萘酸(得

自 Aldrich Chemical, 39.6 份) 一起搅拌。在反应温度增至 180℃ 之前, 加入丁醇锆 (IV) (0.38 份)。在这些条件下继续搅拌 20 小时。将熔融的固体倒入钢盘并且使其冷却至环境温度。将所得的淡黄色蜡用液氮冷冻并且破碎成块。将所得的块研磨成细得足以通过 1mm 筛的粉末。酸值测量为 34.2mg KOH/g。

[0076] 实施例 3(EX3): 在氮气氛下于 120℃ 将实施例 1 的产物 (92.3 份) 和山萘酸 (得自 Aldrich Chemical, 34.9 份) 一起搅拌。在反应温度增至 180℃ 之前, 加入丁醇锆 (IV) (0.38 份)。在这些条件下继续搅拌 20 小时。将熔融的固体倒入钢盘并且使其冷却至环境温度。将所得的淡黄色蜡用液氮冷冻并且破碎成块。将所得的块研磨成细得足以通过 1mm 筛的粉末。酸值测量为 33.5mg KOH/g。

[0077] 实施例 4 & 5(EX4 & EX5): 反应条件和反应时间如 EX1 中概述的, 同时伴随以下的试剂变化:

[0078]

	2, 2-双(羟基甲基)丙酸 份数	ϵ -己内酯 份数	正磷酸 份数
EX4	22.2	377.8	1.2
EX5	15.4	392.8	1.2

[0079] 将两种熔融的固体单独倒入钢盘并且使其冷却至环境温度。将所得的灰白膏状蜡用液氮冷冻并且破碎成块。将所得的块研磨成细得足以通过 1mm 筛的粉末。

[0080] 实施例 6-8(EX6-EX8): 在下面所述的量下, 在氮气氛下于 80℃ 将 2, 2-双(羟基甲基)丁酸 (得自 Aldrich Chemical) 和 ϵ -己内酯 (得自 Aldrich Chemical) 一起搅拌。在反应温度增至 120℃ 之前, 加入正磷酸 (1.2 份)。在这些条件下继续搅拌 6 小时。将熔融的固体倒入钢盘并且使其冷却至环境温度。将所得的灰白膏状蜡用液氮冷冻并且破碎成块。将所得的块研磨成细得足以通过 1mm 筛的粉末。

	2, 2-双(羟基甲基)丁酸 份数	ϵ -己内酯 份数	正磷酸 份数
[0081] EX6	39.0	361.0	1.2
EX7	24.4	375.6	1.2
EX8	16.6	383.4	1.2

[0082] 比较分散剂 A(比较 A): 将聚羟基硬脂酸 (Mn 约 850) 在容器中加热直到熔融。然后将 Sasol C105 费托蜡 (650 份, 得自 Sasol Wax GmbH, 固化点: 104-110℃; 平均分子量: 1262; 平均分子式: $C_{90}H_{182}$) 逐份加入聚羟基硬脂酸, 保持可搅拌的物料以形成混合物。伴随着加热搅拌混合物直到得到均匀液体。将均匀液体倒入第二容器并且使其冷却。一旦凝固, 在破碎成约 2cm 的单份之前使材料冷却至 -10℃ 2 小时。然后将材料在 Glen Creston 旋转销棒粉碎机上在无筛网的情况下研磨, 制得细粒。

[0083] 母料制备: 将每一分散剂 (60 份) 与 Heuco Green 600703K (颜料绿 7, 200 份)

和 LDPE 粒料 (Exxon Mobil LD600 粉末, 240 份) 装入 Henschel 混合机。将所述材料一起共混 60 秒形成预混物。通过具有 400/60 目的过滤网组合形式的 Thermo Prism TSE16TC 双螺杆挤出机配混该预混物。从进料器到模头, 挤出机区的温度分布特征为 60/130/140/160/160℃。用数字记录过滤网组合后面的以巴计的压力, 并且 900 秒后的压力示于下表中。为了得到用于着色力测量的材料, 停止挤出机螺杆、完全取出过滤网器组件并且重新启动螺杆, 由此允许收集具有全部颜料进料的材料。

[0084] 排料 (Letdown) 准备: 由此制备的母料的评价在装有抛光的铬辊的 Polymix 110L 双辊研磨机上进行。辊温度为前辊 115℃ 和后辊 85℃。将 Exxon Mobil LD605BA 粒料 (96 份) 放入研磨机的“辊隙”并且使其加热 1 分钟。在 5rpm 下开始辊旋转, 通过将速度增至 10rpm 并且将辊隙设置减小至 0.75mm 而使聚合物形成带。将 Plaswhite PE7024 白色 LDPE 母料 (60% TiO₂, 3.33 份) 加入辊隙, 将辊速增至 20rpm 并且通过从一端到另一端人工操纵材料而混合到基质聚合物中, 混合约 1 分钟。将上段中制备的每一母料 (0.5 份) 加入辊隙, 辊速增至 30rpm, 并且以相同方式混合 3 分钟。然后将聚合物从辊上剥离、滚成球并且通过 0.75mm 的辊隙。这样重复 10 次得到高水平的分散。

[0085] 将由此制备的片材 (或“板坯”), 10 份放入 Bridge 液压机内的钢网 (stencil)。在 160℃ 温度下将材料预热 3 分钟并且然后在加热下在 1600psi 压力下压制 30 秒。然后启动冷却水以允许样品冷却至 60℃。取出材料并且在 DataColour 分光光度计上测量色彩性质。这作为与设置为 100 的标准物 (比较样品 A) 相比以 % 计的着色力 (colouristic strength) 提供。

[0086] 由上述试验得到的结果示于下表中。典型地, 得到更好的结果, 例如更高百分比的着色力和更低的最大过滤器压力:

[0087]

样品名	最大过滤器压力, 巴	着色力, %
EX1	95	122.8
EX2	65	116.3
EX 3	95	121.0
比较	77	100

[0088] 实施例 4-8 以与实施例 1-3 类似的方式试验。

[0089]

样品名	最大过滤器压力, 巴	着色力, %
EX 4	76	121.2
EX 5	83	122.3
EX 6	85	118.7

EX 6	75	125.7
EX 8	78	120.9
比较	80	100

[0090] 由试验得到的数据表明本发明的组合物在超过 1000 秒后具有可接受的性能。因此,本发明的组合物能够分散颜料,这也允许热塑性材料具有减少的聚集体和斑点中的至少一种,提供了更细的分散状态,具有可接受的着色力,并且具有改进的亮度和更快的分散速率。

[0091] 上文提及的每篇文献通过引用并入本文。除了在实施例或另有明确说明时以外,本说明书中描述物料的量、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数量应当理解为由措辞“约”修饰。除非另有说明,本文提及的每种化学物质或组合物应当解释为商品级材料,它们可能含有异构体、副产物、衍生物和通常被理解为存在于商品级中的其他那些材料。然而,在排除通常存在于商业材料中的任何溶剂或稀释油的情况下,给出每种化学组分的量,除非另有说明。应当理解的是,本文给出的量、范围和比率的上限和下限可以独立地组合。类似地,本发明的每种要素的范围和量可以与任何其他要素的范围或量一起使用。

[0092] 虽然已经根据本发明的优选实施方案对其进行了说明,但是应当理解的是,本发明的各种变换方式对本领域技术人员来说在阅读说明书之后将是显而易见的。因此,应当理解的是,本文公开的发明旨在涵盖落入所附权利要求书范围内的那些变换方式。