



등록특허 10-2292565



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월20일
(11) 등록번호 10-2292565
(24) 등록일자 2021년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09B 67/46 (2006.01) *B01F 17/00* (2006.01)
C09D 11/326 (2014.01)
(52) CPC특허분류
C09B 67/009 (2013.01)
B01F 17/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7009018
(22) 출원일자(국제) 2014년09월05일
심사청구일자 2019년09월03일
(85) 번역문제출일자 2016년04월05일
(65) 공개번호 10-2016-0052693
(43) 공개일자 2016년05월12일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/054182
(87) 국제공개번호 WO 2015/035107
국제공개일자 2015년03월12일
(30) 우선권주장
61/874,384 2013년09월06일 미국(US)
(56) 선행기술조사문현
JP2009161621 A
WO2013063199 A1

(73) 특허권자
루브리콜 어드밴스드 머티어리얼스, 인코포레이티드
미국 오하이오 클리브랜드 브렉스빌 로드 9911 (우:44141-3247)
(72) 발명자
콜베크, 엘리엇
영국 엠9 8제트에스 블랙리 그레이터 맨체스터 헉
사곤 타워 피.오. 박스 42 루브리콜 엘티디.
쇼필드, 존 디.
영국 엠9 8제트에스 블랙리 그레이터 맨체스터 헉
사곤 타워 피.오. 박스 42 루브리콜 엘티디.
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 남엔남

전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 강영진

(54) 발명의 명칭 **다산 다염기 그래프트 공중합체 분산체**

(57) 요 약

미립자 고형물, 유기 매질 및 폴리에테르로 작용기화되어 아민계 다염기 종과 반응한 폴리아크릴 공중합체를 포함하는 분산체를 포함하는 조성물.

(52) CPC특허분류

C09D 11/326 (2013.01)

(72) 발명자

선덜랜드, 패트릭 제이.

영국 앰98제트에스 블랙리 그레이터 맨체스터 헥사
콘 타워 피.오. 박스 42 루브리콜 엘티디.

셋퍼드, 딘

영국 앰9 8제트에스 블랙리 그레이터 맨체스터 헥
사곤 타워 피.오. 박스 42 루브리콜 엘티디.

명세서

청구범위

청구항 1

유기 매질과 미립자 고형물 사이의 계면에 사용하기 위한 분산제로서, 상기 분산제는 아민계 다염기 종 및 이의 염과 반응한 폴리에테르 작용기화된 다산의 표면 활성 반응 생성물을 포함하며;

상기 폴리에테르 작용기화된 다산 종은 10 내지 500개 반복 단위체의 다산 부분을 포함하며, 상기 반복 단위체의 적어도 45 mole%은 하나 이상의 카르복실산 기를 지닌 자유 라디칼에 의해 중합가능한 불포화 단량체로부터 유래되고, 상기 다산 부분은 카르복실산, 카르복실산의 염, 디카르복실산의 무수물, 인으로부터의 산 및 황으로부터의 산으로 구성된 타입으로부터 선택된 적어도 2개의 자유 산 기를 포함하며, 상기 반복 단위체는 중합가능한 탄소-대-탄소 이중 결합을 함유한 자유-라디칼에 의해 중합되는 단량체로부터 유래되고,

상기 폴리에테르 작용기화된 다산은, 폴리에테르의 말단 근처에 산소 또는 아민 기 (J)를 가지며 에스테르, 아미드, 및/또는 이미드 결합을 통해 상기 다산 부분에 연결된 2개 이상의 폴리에테르 세그먼트를 포함하며, 상기 2개 이상의 폴리에테르 세그먼트는 화학식 $-J-(C_6H_{2\delta}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$ (여기에서, δ 는 3 및/또는 4이며, $-J-$ 는 $-O-$, $-N(H)-$, 또는 $>N-$ 이며, T 는 5 초과 내지 45개의 총 C_3 및 C_4 알킬렌 옥사이드 반복 단위체이며, X 는 세그먼트 당 45개 이하의 에틸렌 옥사이드의 반복 단위체이며, R_2 는 36개 이하의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌기임)를 갖는 Q' 타입의 폴리에테르 세그먼트 및/또는 화학식 $-J-(C_6H_{2\delta}-O)_L-(CH_2CH_2O)_M-R_1$ (여기에서, δ 는 3 및/또는 4이며, $-J-$ 는 $-O-$, $-N(H)-$, 또는 $>N-$ 이며, M 은 3 내지 60개 에틸렌 옥사이드 단위체이며, L 은 세그먼트 당 5개 이하의 총 C_3 및 C_4 알킬렌 옥사이드 단위체이며, R_1 은 36개 이하의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌기이며, 일 구체예에서, M 은 L 보다 커야 하며, 일 구체예에서, 소�数점 아래 두 자릿수에서 반올림한 후 $M:L$ 의 비는 적어도 1.50:1임)을 갖는 G' 타입의 폴리에테르 세그먼트를 포함하며,

상기 다산의 상기 산 기 대 G' 타입 폴리에테르 세그먼트로 작용기화된 에스테르, 아미드 또는 이미드 타입 형태의 카르보닐 기 대 Q' 타입 폴리에테르 세그먼트로 작용기화된 에스테르, 아미드 또는 이미드 타입 형태의 카르보닐의 수의 비는 20-90:0-35:5-80이며, 여기에서 Q'의 양은 변수의 합 $Q_a' + Q_b'$ 로서 추가로 규정되며, 여기에서 Q_a' 는 J가 $-N(H)-$ 또는 $>N-$ 인 Q의 부분이며, Q_b' 는 J가 $-O-$ 인 Q'의 부분이며, 단 a) $G' + Q_a'$ 의 합은 총 적어도 2.5이어야 하며, b) $Q_a' + Q_b' + G'$ 는 총 적어도 10이어야 하며;

상기 아민계 다염기 종은 140 내지 100,000 g/mole의 분자량을 갖는 선형 또는 분지형일 수 있는 폴리아민을 포함하며;

상기 반응 생성물은 상기 폴리에테르 작용기화된 다산과 상기 아민계 다염기 종 사이의 2개 이상의 이온성 및/또는 공유 결합을 포함하며, 폴리에테르 작용기화된 다산 대 아민계 다염기 종의 중량 비는 1:1 내지 35:1인 분산제.

청구항 2

제 1항에 있어서, 각각의 G' 타입 폴리에테르 세그먼트의 말단 기 R_1 및 Q' 타입 폴리에테르 세그먼트의 말단 기 R_2 가 C_{1-18} 선형, 분지형 또는 환형 알킬; 아릴; 알킬아릴; 또는 아릴알킬 말단을 포함하는 분산제.

청구항 3

제 1항에 있어서, 산 기 대 G' 타입 폴리에테르 세그먼트로 작용기화된 카르보닐 기 대 Q' 타입 폴리에테르 세그먼트로 작용기화된 카르보닐 기의 비가 60-90:0-35:5-40인 분산제.

청구항 4

제 1항에 있어서, G' 타입의 폴리에테르 세그먼트가 세그먼트 당 5 내지 25개의 에틸렌 옥사이드 반복 단위체 및 5개 이하의 총 C_3 및 C_4 알킬렌 옥사이드 반복 단위체를 가지며, 상기 Q' 타입의 폴리에테르 세그먼트는 폴리

에테르 세그먼트 당 5 초과 내지 30개의 총 C₃ 및 C₄ 알킬렌 옥사이드의 단위체 및 40개 이하의 에틸렌 옥사이드의 반복 단위체를 갖는 분산제.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 폴리에테르 작용기화된 다산의 상기 다산 부분이 산 기를 함유하는 10 내지 200개의 상기 반복 단위체를 갖는 분산제.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 아민계 다염기 종이 140 내지 75,000 g/mole의 분자량을 갖는 폴리알릴아민 또는 폴리에틸렌아민을 포함하며, 상기 폴리에테르 작용기화된 다산의 상기 다산 부분은 산 기 없이 자유 라디칼에 의해 중합가능한 단량체로부터의 반복 단위체를 다산을 기준으로 하여 5 mole% 이하로 선택적으로 포함하며, 상기 산기는 카르복실산 기, 황으로부터의 산 기, 및 인으로부터의 산 기로 구성된 군으로부터 선택되는 분산제.

청구항 7

제 1항에 있어서, 2개 이상의 하이드록실 작용기 및 200 내지 5000 g/mole의 분자량을 갖는 폴리올을 적어도 20 중량% 포함하는 유기 연속 매질을 추가로 포함하는 분산제.

청구항 8

제 1항에 있어서, 분산물로 포뮬레이팅된 분산제로서, 상기 분산물이 유기 연속 매질 및 분산된 미립자 물질을 추가로 포함하는 분산제.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 유기 연속 매질이 적어도 5000 g/mole의 수 평균 분자량의 폴리우레탄을 상기 매질의 중량을 기준으로 적어도 20 중량% 포함하며, 상기 폴리우레탄은 폴리에테르, 폴리에스테르, 및 폴리카보네이트 거대분자로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 거대분자와 하나 이상의 폴리이소시아네이트의 반응으로부터 유래된 반복 단위체를 포함하는, 분산물로 포뮬레이팅된 분산제.

청구항 10

제 8항에 있어서, 상기 분산된 미립자가 안료이며, 상기 분산물은 색상 농축물 (color concentrate) 또는 밀-베이스 (mill-base)로서 사용되며, 선택적으로 안료는 상기 반응 생성물과 상기 유기 연속 매질의 중량을 기준으로 적어도 10 중량%의 농도로 존재하는, 분산물로 포뮬레이팅된 분산제.

청구항 11

제 8항에 있어서, 상기 분산물이 잉크 또는 코팅 조성물로서 사용되는, 분산물로 포뮬레이팅된 분산제.

청구항 12

제 8항에 있어서, 상기 유기 연속 매질이 열경화성 수지 또는 용융 처리가능한 열가소성 수지를 포함하는, 분산물로 포뮬레이팅된 분산제.

청구항 13

아민계 다염기 종 및 이의 염과 반응한 폴리에테르 작용기화된 다산의 표면 활성 반응 생성물을 포함하는 분산제로서,

Σ 는 폴리에테르 작용기화된 다산에서 반복 단위체의 개수이고, Σ 는 10 내지 500이고, Σ_x 는 폴리에테르 작용기화된 다산에서 구조 $-[CH(A)-C(D)(B)]-$ 의 반복 단위체의 개수이며, Σ_x/Σ 는 적어도 95 mole%이고,

아민계 다염기 종은 폴리아민이며, 이는 선형 및/또는 분지형일 수 있으며, 150 내지 100,000g/mole의 수 평균 분자량을 가지며; 상기 반응 생성물은 상기 폴리에테르 작용기화된 다산과 상기 아민계 다염기 종 간의 하나 이상의 이온성 및/또는 공유 결합을 포함하며, 폴리에테르 작용기화된 다산 대 아민계 다염기 종의 중량 비는 1:1 내지 22:1인, 분산제:

상기 구조 $-[CH(A)-C(D)(B)]-$ 에서,

A는 H, C(=O)-OH, 근접한 J가 >N-인 경우 $-C(=O)-$, 또는 B 또는 이들의 혼합이며;

B는 독립적으로, E, G, 또는 Q이며;

E는 $-CO_2H$, $-W-P(=O)(OH)\varepsilon$ (여기에서, ε 는 1 또는 2임), 또는 $-W-S(=O)_2OH$ 이며; W는 a) 인 또는 황 원자와 백본 탄소 원자 간의 직접 연결, b) 선택적으로 에테르, 에스테르 또는 아미드 연결 기 및/또는 하이드록실 펜던트 기를 포함하도록 규정된 1-7개 탄소 원자의 하이드로카르빌렌 연결 기, 또는 c) 선택적으로 에테르, 에스테르 또는 아미드 연결 기를 포함하는 7개 이하의 반복 단위체의 폴리(C_{2-4} -알킬렌옥사이드)이며;

A가 H인 경우; D는 독립적으로, 각 반복 단위체에서 Y 또는 Z이며; Y는 H 또는 CH_3 이며; Z는 $-CH_2-C(=O)-OH$ 이고;

A가 C(=O)-OH인 경우; D는 Y이고; Y는 독립적으로 각 반복 단위체에서 H 또는 CH_3 이며; E는 단지 C(=O)-OH이며, 인 또는 황 함유 산일 수 없으며;

G는 $-C(=O)-J-(C_6H_{2\delta}-O)_L-(CH_2CH_2O)_M-R_1$ 를 갖는 G 타입 폴리에테르 세그먼트이며, 여기에서 δ 는 3 및/또는 4이며, 반복 단위체 $(C_6H_{2\delta}-O)_L$ 및 $(CH_2CH_2O)_M$ 은 랜덤 또는 블록 배열로 존재할 수 있으며;

J는 $-O-$, 근접한 B 또는 A가 $-C(=O)-$ 인 경우 $>N-$, 또는 $-N(H)-$ 이며;

L은 0-5이며;

M은 3-60이며;

M은 L 보다 커야 하며, 일 구체예에서, 소수점 아래 두자릿수에서 반올림한 후의 M:L의 비는 적어도 1.50:1이며, R_1 은 C_1-C_{36} 하이드로카르빌 기이며, 이러한 하이드로카르빌 기는 분지형, 환형, 비분지형의 알킬; 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬일 수 있으며;

Q는 $-C(=O)-J-(C_6H_{2\delta}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$ 를 갖는 Q 타입 폴리에테르 세그먼트이며, 여기에서, δ 는 3 및/또는 4이며, 반복 단위체 $(C_6H_{2\delta}-O)_T$ 및 $(CH_2CH_2O)_X$ 는 랜덤 또는 블록 배열로 존재할 수 있으며;

J는 상기 정의된 바와 같이 $-O-$, 근접한 B 또는 A가 $-C(=O)-$ 인 경우 $>N-$, 또는 NH이며;

T는 5 초과 내지 45이며;

X는 0-45이며;

T + X는 8 또는 그 초과이어야 하며;

R_2 는 C_1-C_{36} 하이드로카르빌 기이며, 이러한 하이드로카르빌 기는 분지형, 환형, 또는 비분지형 알킬; 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬일 수 있으며;

Q는 변수의 합 $Q_a + Q_b$ 로서 추가로 규정되며, 여기에서 Q_a 는 J가 $-N(H)-$ 또는 $>N-$ 인 Q의 부분이며, Q_b 는 J가 $-O-$ 인 Q의 부분이고 [예를 들어, $-C(=O)-O-(C_6H_{2\delta}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$];

단 a) G + Q_a 의 합은 함께 총 적어도 2.5이어야 하며, b) $Q_a + Q_b + G$ 의 합은 적어도 10이어야 하며;

E 대 G 대 Q의 비는 하기와 같으며:

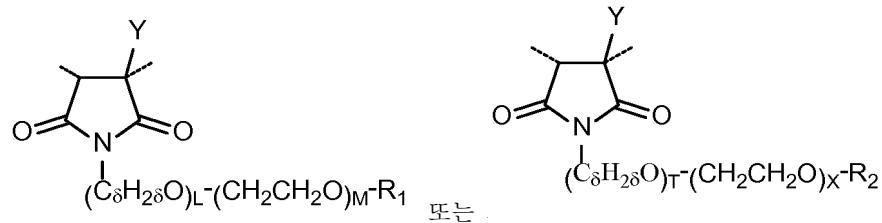
E는 전체 E+G+Q의 20 내지 90 수%일 수 있으며,

G는 0 내지 35 수%일 수 있으며,

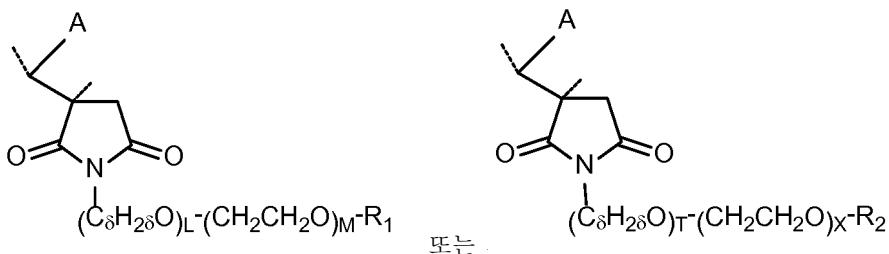
Q는 5 내지 80 수%일 수 있으며;

단 J가 $>N-$ 인 경우 $-[CH(A)-C(D)(B)]-$ 반복 단위체의 일부는 A 및 B 치환기 중 하나가 카르복실산이고 다른 하나는 아미드 결합인 단일 반복 단위체로부터 5원 고리로서 구성될 수 있고/거나 (반복 단위체는 하기의 구조를

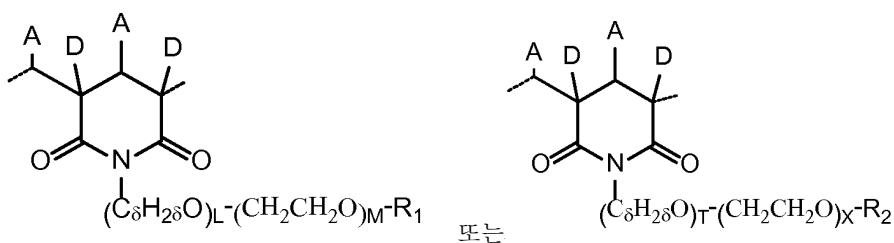
가짐);



D가 $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ 인 경우, 반복 단위체의 일부는 하기 도시된 바와 같은 5원 이미드를 제공하도록 구성될 수 있고/거나;



단위체 상의 하나의 B가 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 일 때 폴리카르복실산의 반복 단위체 중 2개가 단일 질소 기와 반응하는 경우, 인접한 단위체 상의 B가 아미드 결합이어서 하기 6원 고리를 형성한다:



청구항 14

제 13항에 있어서, 각각의 G 타입 폴리에테르 세그먼트의 말단 기 R_1 및 Q 타입 폴리에테르 세그먼트의 말단 기 R_2 가 독립적으로 C_{1-18} 선형, 분지형 또는 환형 알킬; 아릴; 알킬아릴; 또는 아릴알킬 말단을 포함하는 분산제.

청구항 15

제 13항에 있어서, 산 또는 염 형태의 비작용기화된 카르보닐 기 대 G 타입 폴리에테르 세그먼트로 작용기화된 카르보닐 기 대 Q 타입 폴리에테르 세그먼트로 작용기화된 카르보닐 기의 비가 20-90:0-35:5-80인 분산제.

청구항 16

제 13항에 있어서, G 타입의 폴리에테르 세그먼트가 세그먼트 당 5 내지 25개의 에틸렌 옥사이드 반복 단위체 및 5개 이하의 총 C_3 및 C_4 알킬렌 옥사이드 반복 단위체를 가지며, Q 타입의 상기 폴리에테르 세그먼트는 폴리에테르 세그먼트 당 5 초과 내지 30개의 총 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드의 단위체 및 40개 이하의 에틸렌 옥사이드의 반복 단위체를 갖는 분산제.

청구항 17

제 13항에 있어서, 상기 폴리에테르 작용기화된 다산이 산 기를 함유하는 10 내지 200개의 상기 반복 단위체를 갖는 분산제.

청구항 18

제 13항에 있어서, 상기 아민계 다염기 종이 140 내지 75,000 g/mole의 분자량을 갖는 폴리알릴아민 또는 폴리에틸렌이민을 포함하며, 상기 폴리에테르 작용기화된 다산은 산기 없이 자유 라디칼에 의해 중합가능한 단량체로부터의 반복 단위체를 다산을 기준으로 하여 5 mole% 이하로 선택적으로 포함하며, 상기 산기는 카르복실산기, 황으로부터의 산기, 및 인으로부터의 산기로 구성된 군으로부터 선택되는 분산제.

청구항 19

제 13항에 있어서, 2개 이상의 하이드록실 작용기 및 200 내지 5000 g/mole의 분자량을 갖는 폴리올을 적어도 20 중량% 포함하는 유기 연속 매질을 추가로 포함하는 분산제.

청구항 20

제 13항에 있어서, 분산물로 포뮬레이팅된 분산제로서, 상기 분산물이 유기 연속 매질 및 분산된 미립자 물질을 추가로 포함하는 분산제.

청구항 21

제 20항에 있어서, 상기 유기 연속 매질이 적어도 5000 g/mole의 수 평균 분자량의 폴리우레탄을 상기 매질의 중량을 기준으로 적어도 20 중량% 포함하며, 상기 폴리우레탄은 폴리에테르, 폴리에스테르, 및 폴리카보네이트 거대분자로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 거대분자와 하나 이상의 폴리이소시아네이트의 반응으로부터 유래된 반복 단위체를 포함하는, 분산제.

청구항 22

제 20항에 있어서, 상기 분산된 미립자가 안료이며, 상기 분산물은 색상 농축물 또는 밀-베이스로서 사용되며, 선택적으로, 안료는 상기 반응 생성물과 상기 유기 연속 매질의 중량을 기준으로 적어도 10 중량%의 농도로 존재하는, 분산제.

청구항 23

제 20항에 있어서, 상기 분산물이 잉크 또는 코팅 조성물로서 사용되는, 분산제.

청구항 24

제 20항에 있어서, 상기 유기 연속 매질이 열경화성 수지 또는 용융 처리가능한 열가소성 수지를 포함하는, 분산제.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

기재된 기법은 아민계 다염기 종과 반응한 폴리에테르 작용기화된 다산으로부터의 분산제에 관한 것이다. 다산은 주로 카르복실산 타입이다. 본 발명은 추가로 특정 폴리에테르로 작용기화되고, 아민계 다염기 종과 반응한 폴리카르복실산 공중합체의 유기 용매 및/또는 중합체 중의 미립자에 대한 분산제로서의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

종래 기술 특허는 폴리에스테르 사슬과 반응한 폴리에틸렌이민을 기술한다. 이들은 하이드록시스테아르산 또는 리시놀레산 반복 단위체를 갖는 폴리에스테르를 기술한 US 4,224,212를 포함한다. US 5,700,395는 카프로락톤, 하이드록시스테아르산 및/또는 리시놀레산 반복 단위체를 갖는 폴리에스테르를 기술한다. US 4,861,380은 카프로락톤으로부터의 폴리에스테르를 기술한다. US 6,197,877은 카프로락톤 및 발레로락톤 둘 모두로부터의 폴리에스테르를 기술한다.

[0003]

US 7,767,750은 미립자 고형물, 유기 매질 또는 물, 및 폴리아민 또는 폴리이민, 이염기산 및 아민 말단화된 폴리(알킬렌옥시)의 잔류물인 화합물의 조성물을 기술한다.

[0004]

WO2007/060070 및 US2006/0183815는 아민 반응성 기 예컨대, 포스페이트 또는 카르복실레이트 작용기를 가지며 하나 이상의 폴리에테르 사슬과 함께 조합되어 하나 이상의 폴리에스테르 중합체 사슬과 반응하여 분산제를 만드는 아민-작용성 중합체를 기재한다.

[0005] US 6,111,054는 아민 작용성 화합물과 산 화합물의 염 형성 및 더욱 특히, 적어도 3개의 아미노기를 갖는 폴리 아민을 인산 기, 황산 또는 술폰산 기를 함유하는 화합물과 조합시킴으로써 수득된 분산제를 기재하며, 여기에서 상기 산 기는 에스테르 작용기에 의해 라디칼에 부착되며, 라디칼은 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 폴리우레탄 또는 이의 혼합물로 구성되었다.

[0006] 2011년 11월 공개된 WO2011/139580은 분산제로서 사용된 폴리(알킬렌옥시) 세그먼트로 작용기화된 (메트)아크릴산 중합체에 관한 것이다. 2012년 3월 공개된 WO2012/125609는 모노-비닐 단량체를 하나 이상의 카르복실산 기와 중합시킴으로써 중합체를 형성시키고 그러한 중합체를와 일차 하이드로카르빌아민 및 폴리(옥시알킬렌) 일차 아민과 반응시킴으로부터의 중합체에 관한 것이다.

[0007] 문현 ["Physicochemical properties of pH-controlled polyion complex (PIC) micelles of poly(acrylic acid)-based double hydrophilic block copolymers and various polyamines" in Analytical and Bioanalytical Chemistry (year 2012), 403(5), page 1395-1404, by J. Warnat, N. Marcotte, J. Reboul, G. Layrac, A. Aqil, C. Jerome, D. A. Lerner and C. Gerardin]은 폴리(아크릴산)-b-폴리(아크릴레이트 메톡시 폴리(에틸렌 옥사이드))와 선형 폴리(에틸렌 이민)하이드로클로라이드의 중합체를 논의한다.

[0008] US2013/0018121 및 US2012/0029104는 Byk Chemie의 특허 공개문이다..

발명의 내용

발명의 요약

[0010] 분산된 미립자 고형물 (전형적으로 안료 또는 총전체), 유기 연속 매질 (전형적으로 유기 매질은 플라스틱 물질 또는 유기 액체일 수 있음) 및 아민계 다염기성 종과 반응한 폴리에테르 작용기화된 다산의 표면 활성 반응 생성물을 포함하는 분산물로서, 다산 종은 10 내지 500개 반복 단위체를 포함하며, 상기 다산은 카르복실산, 디카르복실산의 무수물, 황 또는 인으로부터의 산, 및 이의 염으로 구성된 타입으로부터 선택된 적어도 2개의 자유 산 기를 포함하며, 상기 반복 단위체는 중합가능한 탄소-대-탄소 이중 결합을 함유한 단량체를 상기 산기와 자유-라디칼에 의해 중합시킴으로써 유래되며, 자유 산기는 아민계 다염기 종의 아민기와 반응할 수 있는 형태의 산 기를 의미하며,

[0011] 상기 다산은 다산 종의 상기 카르보닐 기와 폴리에테르 세그먼트의 산소 또는 아민 기 간의 에스테르, 아미드 및/또는 이미드 연결을 통해 2개 이상의 폴리에테르 세그먼트로 작용기화되며, 상기 2개 이상의 폴리에테르 세그먼트는 화학식 $-J-(C_6H_{2\delta}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$ (상기 식에서, δ 는 3 및/또는 4이며, $-J-$ 는 $-O-$, $-N(H)-$, 또는 $>N-$ 이며, T 는 4 내지 45개의 총 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드 반복 단위체이며, X 는 세그먼트 당 45개 이하의 에틸렌 옥사이드의 반복 단위체이며, R_2 는 36개 이하의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기이며, $T+X$ 는 8 또는 그 초과여야 하며, 일 구체예에서, 소숫점 아래 두자릿수에서 반올림한 후의 $X:T$ 의 비는 1.50:1 및 더욱 바람직하게는, 1.40:1 미만임)를 갖는 Q' 타입의 폴리에테르 세그먼트 및/또는 화학식 $-J-(C_6H_{2\delta}-O)_L-(CH_2CH_2O)_M-R_1$ (상기 식에서, δ 는 3 및/또는 4이며, $-J-$ 는 $-O-$, $-N(H)-$, 또는 $>N-$ 이며, M 은 3 내지 60개 에틸렌 옥사이드 단위체이며, L 은 세그먼트 당 20개 이하의 총 프로필렌 옥사이드 및/또는 부틸렌 옥사이드 단위체이며, R_1 은 36개 이하의 탄소 원자를 갖는 하이드로카르빌 기이며, M 은 L 보다 커야 하며, 일 구체예에서, 소숫점 아래 두자릿수에서 반올림한 후의 $M:L$ 의 비는 적어도 1.50:1 또는 더욱 바람직하게는, 적어도 2.00:1임)을 갖는 G' 의 폴리에테르 세그먼트를 포함하며,

[0012] 다산 중의 전체 산 기 대 G' 타입 폴리에테르 세그먼트로 작용기화된 에스테르, 아미드 또는 이미드 타입 형태의 다산 중의 카르보닐 대 Q' 타입 폴리에테르 세그먼트로 작용기화된 에스테르, 아미드 또는 이미드 타입 형태의 다산 중의 카르보닐의 개수의 비는 20-90:0-35:5-80 (다산:G':Q')이며, 단 Q' 는 변수의 합 $Q_a' + Q_b'$ 로서 추가로 규정되며, 여기에서 Q_a' 는 J 가 $-N(H)-$ 또는 $>N-$ 인 Q' 의 부분이며 [예를 들어, $-C(=O)-N(H)-(C_6H_{2\delta}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$], Q_b' 는 J 가 $-O-$ 인 Q' 의 부분이며 [예를 들어, $-C(=O)-O-(C_6H_{2\delta}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$], 단 a) $G' + Q_a'$ 의 합은 총 적어도 2.5이며, 더욱 바람직하게는, 5여야 하며, [따라서, G' 는 약 0, 1, 2, 3, 4 또는 5일 수 있으며, Q_a' 는 전체 적어도 5에 대한 상보적인 양 (예를 들어, 적어도 5, 4, 3, 2, 1 또는 0)일 것임], b) $Q_a' + Q_b' + G'$ 의 합은 적어도 10이어야 하며;

- [0013] 상기 아민계 다염기 종은 폴리아민 예컨대, 약 140 내지 100,000 g/mole의 분자량을 갖는 선형 또는 분지형일 수 있는 타입을 포함하며; 폴리비닐아민, 알킬렌폴리아민, 폴리알릴아민 및/또는 C_{2-6} -알킬렌이민이 바람직하며; 폴리(C_{2-6} -알킬렌이민) 및 폴리에틸렌이민이 가장 바람직하며; 상기 아민계 다염기 종은 분자당 적어도 4개의 일차 및/또는 이차 아민 기를 포함하며;
- [0014] 상기 반응 생성물은 상기 폴리에테르 작용기화된 다산과 상기 아민계 다염기 종 사이의 2개 이상의 이온성 및/또는 공유 결합을 포함하며, 폴리에테르 작용기화된 다산 대 아민계 다염기 종의 중량 비는 1:1 내지 35:1 및 더욱 바람직하게는, 1:1 내지 30:1, 및 바람직하게는, 2:1 내지 30:1이다.
- [0015] 아민계 다염기 종과 반응한 폴리에테르 작용기화된 다산을 포함하는 중합성 분산제가 기술된다. 폴리에테르 작용기화된 다산은 구조 $-CH(A)-C(D)(B)-$ 의 하나 이상의 카르복실산 기 (예컨대, 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 메사콘산 또는 시트라콘산)를 지닌 자유 라디칼에 의해 중합가능한 불포화 단량체로부터의 (적어도 45 mole%, 더욱 바람직하게는 적어도 50 mole%, 및 더욱 바람직하게는 적어도 80 또는 95, 98 또는 99 mole%)의 반복 단위체 [퍼센트는 $(\Sigma_x \times 100) / \Sigma$ 임]; 선택적으로, 황 또는 인 기반 산을 함유하는 불포화된 단량체로부터 유래된 50 mole% 이하의 반복 단위체, 및 선택적으로, 카르복실산 또는 황 또는 인 기반 산을 갖는 단량체로부터 유래된 것들 이외의 기타 자유 라디칼에 의해 공중합가능한 단량체의 5, 2 또는 1 mole 퍼센트 이하의 반복 단위체를 포함하며, Σ 는 다산에서 반복 단위체의 평균 수를 나타내며, Σ_x 는 하기 화학식 $[CH(A)-C(D)(B)]$ 의 산, 에스테르, 아미드 또는 이미드 타입의 반복 단위체의 총 수이며, Σ_y 는 산이 아닌 반복 단위체 (화학식 $[CH(A)-C(D)(B)]$ 가 아닌 반복체)의 수이며; Σ_e 는 자유 산 또는 염 형태의 Σ_x 로부터의 즉, Q 또는 G를 갖는 에스테르화되거나, 아미드화되거나 이미드화되지 않은 반복 단위체의 수이며, Σ_q 는 Q를 갖는 에스테르화되거나, 아미드화되거나 이미드화된 반복 단위체의 수이며, Σ_g 는 G를 갖는 에스테르화되거나, 아미드화되거나 이미드화된 반복 단위체의 수이다. $\Sigma_g + \Sigma_q + \Sigma_e$ 는 Σ_x 이며;
- [0016] 일 구체예에서, 폴리에테르 작용기화된 다산은 적어도 95, 98 또는 99 중량%의 하기 화학식의 반복 단위체를 포함한다:
- [0017] $-[CH(A)-C(D)(B)] -$
- [0018] 상기 식에서,
- [0019] A는 H, 근접한 J가 $-N<in$ 경우 $-C(=O)-$, 또는 B 또는 이의 혼합이며;
- [0020] B는 독립적으로, E, G, 또는 Q이며;
- [0021] E는 $-CO_2H$, $-W-P(=O)-(OH)\varepsilon$ (여기에서, ε 는 1 또는 2임), 또는 $-W-S(=O)_2-OH$ 이며, 여기에서 W는 독립적으로 각 반복 단위체에서 a) 인 또는 황 원자와 백본 탄소 원자 간의 직접 연결, b) 선택적으로 에테르, 에스테르 또는 아미드 연결 기 및/또는 하이드록실 펜던트 기를 포함하도록 규정된 1-7개 탄소 원자의 하이드로카르빌렌 연결 기, 또는 c) 선택적으로 에테르, 에스테르 또는 아미드 연결 기를 포함하는 7개 이하의 반복 단위체의 폴리(C_{2-4} -알킬렌옥사이드)이며;
- [0022] A가 H인 경우; D는 독립적으로, 각 반복 단위체에서 Y 또는 Z이며; Y는 H 또는 CH_3 이며; Z는 $-CH_2-C(=O)-OH$, $-CH_2-G$, 또는 $-CH_2-Q$ 이고; .
- [0023] 바람직하게는, A가 $-C(=O)-OH$ 인 경우; D는 Y이고; Y는 독립적으로 각 반복 단위체에서 H 또는 CH_3 이며; E는 단지 $-C(=O)-OH$ 이며, 인 또는 황 함유 산일 수 없으며;
- [0024] G는 $-C(=O)-J-(C_6H_{2\delta}-O)_L-(CH_2CH_2O)_M-R_1$ 이며, 여기에서 δ 는 3 및/또는 4이며, 반복 단위체 ($C_6H_{2\delta}-O$) 및 (CH_2CH_2O)는 랜덤 또는 블록 배열로 존재할 수 있으며: G'는 $-CO-$ 기가 없는 G (카르복실산의 $-CO-$ 기가 없는 폴리에테르 반응물) 또는 $-J-(C_6H_{2\delta}-O)_L-(CH_2CH_2O)_M-R_1$ 이며;
- [0025] J는 $-O-$, 근접한 A 또는 B가 $-C(=O)-OH$ 이거나 D가 $-CH_2-C(=O)-OH$ 인 경우 $>N-$, 또는 $-N(H)-$ 이다. 명세서 또는 청구범위에서 A 또는 B가 $-C(=O)-OH$ 이거나 D가 $-C(=O)-OH$ 를 포함하도록 A, B 및 D를 규정하는 경우 의문을 피하기 위해, 본 발명자들은 카르보닐이 가까운 질소 원자에 연결되는 경우, 이들 구성요소 A 및 B가 산 형태, 이온

화된 형태 또는 $-C(=O)-$ 형태이거나 D의 경우 이를 각각을 포함할 수 있음을 의미하며;

[0026] L 은 0-20, 바람직하게는, 0-5이며;

[0027] M 은 3-60, 바람직하게는, 5-25이며;

[0028] M 은 L 보다 커야 하며, 일 구체예에서, 소숫점 아래 두 자릿수에서 반올림한 후의 $M:L$ 의 비는 적어도 1.50:1 또는 더욱 바람직하게는 적어도 2.00:1이며;

[0029] R_1 은 C_1-C_{36} 하이드로카르빌 기, 바람직하게는 C_1-C_{18} , 더욱 바람직하게는 C_1-C_7 하이드로카르빌 기이며, 이는 환형, 분지형 또는 비-분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬일 수 있으며;

[0030] Q 는 $CO-J-(C_{\delta}H_{2\delta}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$ 이며, δ 는 3 및/또는 4이며, 반복 단위체 ($C_{\delta}H_{2\delta}-O$) 및 (CH_2CH_2O)는 랜덤 또는 블록 배열로 존재할 수 있다. Q' 는 $-CO-$ 기가 없는 Q 기 (카르복실산의 $-CO-$ 기가 없는 폴리에테르 반응물) 또는 $-J-(C_{\delta}H_{2\delta}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$ 이며;

[0031] J 는 G 및 G' 에 대해 상기 규정된 바와 같으며;

[0032] T 는 4-45, 바람직하게는 5-30이며;

[0033] X 는 0-45, 바람직하게는 0-40이며;

[0034] $T+X$ 는 8 또는 그 초과여야 하며, 일 구체예에서, 소숫점 아래 두자릿수에서 반올림한 후의 $X:T$ 의 비는 1.50:1 미만 및 더욱 바람직하게는 1.40:1 미만이며;

[0035] R_2 는 C_1-C_{36} 하이드로카르빌 기, 더욱 바람직하게는 C_1-C_{18} 이며, 이러한 하이드로카르빌 기는 환형, 분지형 또는 비-분지형 알킬; 아릴; 알킬아릴 또는 아릴알킬일 수 있으며;

[0036] Q 의 양은 변수의 합 $Q_a + Q_b$ 으로서 추가로 규정되며, 여기에서 Q_a 는 J 가 $-N(H)-$ 또는 $>N-$ 인 Q 의 부분이며 [예를 들어, $CO-N(H)-(C_{\delta}H_{2\delta}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$], Q_b 는 J 가 $-O-$ 인 Q 의 부분이며 [예를 들어, $CO-O-(C_{\delta}H_{2\delta}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$]; 단 a) $G + Q_a$ 의 합은 함께 총 적어도 2.5 더욱 바람직하게는 5여야 하며 [따라서, G 는 약 0, 1, 2, 3, 4 또는 5일 수 있으며, Q_a 는 전체 적어도 5에 대한 상보적인 양 (예를 들어, 적어도 5, 4, 3, 2, 1 또는 0)일 것임], b) $Q_a + Q_b + G$ 의 합은 적어도 10이어야 하며;

[0037] Q' 의 양은 변수의 합 $Q_a' + Q_b'$ 으로서 추가로 규정되며, 여기에서 Q_a' 는 J 가 $-N(H)-$ 또는 $>N-$ 인 Q 의 부분이며, Q_b' 는 J 가 $-O-$ 인 Q' 의 부분이며; 단 a) $G' + Q_a'$ 의 합은 함께 총 적어도 2.5, 더욱 바람직하게는 5여야 하며, b) $Q_a' + Q_b' + G'$ 는 총 적어도 10이어야 하며;

[0038] 다산의 구조가 화학식으로 도시되거나 개수 비가 바람직하게는, 20-90:0-35:5-80 (단 $G+Q$ 또는 $G'+Q'$ 는 10이어야 함), 및 더욱 바람직하게는 60-90:0-35:5-40 및 바람직하게는 60-70:5-10:20-30인 반응 생성물 $E:G:Q$ 또는 $E:G':Q'$ 로서 기술되던지에 따라

[0039] E 는 $E+G+Q$ 또는 $E+G'+Q'$ 의 총 개수의 바람직하게는 20 내지 90수 %, 더욱 바람직하게는 60 내지 90 수%, 특히 60 내지 70 수%이며;

[0040] G 또는 G' 는 0 내지 35 수%, 바람직하게는, 5 내지 10 수%일 수 있으며,

[0041] Q 또는 Q' 는 5 내지 80 수%, 바람직하게는, 5 내지 40 수%, 바람직하게는 20 내지 30 수%일 수 있다.

[0042] 다산 (Σ)에서 반복 단위체의 수는 10-500, 바람직하게는, 10 내지 200, 및 특히 10 내지 100이다. 폴리에테르로의 작용기화 전에 다산의 수평균 분자량은 일반적으로, 약 700 내지 50,000g/mole, 더욱 바람직하게는 약 700 내지 28,000 및 바람직하게는, 약 700 내지 14,000g/mole이다.

[0043] 아민계 다염기 종은 폴리아민 예컨대, 폴리(비닐아민), 알킬렌폴리아민, 또는 폴리알릴아민 또는 폴리(C_{2-6} -알킬렌아민)일 수 있으며, 한 바람직한 구체예에서, 폴리에틸렌아민이다. 폴리아민 또는 폴리알킬렌아민은 선형 또는 분지형일 수 있다. 폴리아민 또는 폴리알킬렌아민은 140-100,000g/mole; 더욱 바람직하게는 140 내지

75,000; 또는 바람직하게는, 200 내지 10,000 또는 20,000의 수 평균 분자량일 수 있다. 바람직하게는, 아민계 다염기 종은 분자 당 총 적어도 4개의 일차 및/또는 이차 아민 기 및 더욱 바람직하게는, 적어도 6개의 일차 및/또는 이차 아민 기를 갖는다.

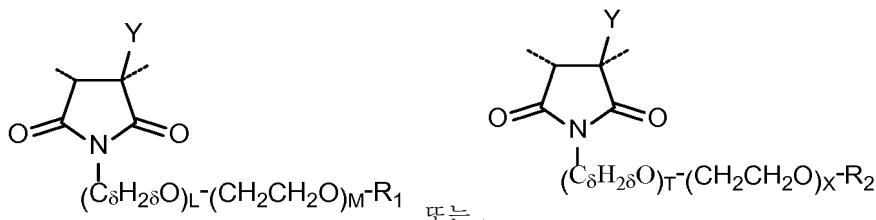
[0044] 폴리아민의 예는 비제한적으로 하기를 포함한다: 아미노-작용성 폴리아민 산 예컨대, Aldrich Chemical Co.로부터의 폴리(리신); Degussa AG로부터 상표명 Tegomer® ASi 2122로 입수가능한 아미노-작용성 실리콘; Aldrich Chemical Co.로부터 상표명 Polypox®, Aradur® 또는 "Starburst®" 텐드리머로 입수가능한 폴리아미도아민; Nitto Boseki로부터 상표명 PAA로 입수가능한 폴리알릴아민 및 폴리(N-알킬)알릴아민; BASF AG로부터 상표명 Lupamin®로 입수가능하고 Mitsubishi Kasei로부터 입수가능한 폴리비닐아민; 폴리알킬렌이민, 예컨대, 상표명 Epomin® (Nippon Shokubai Co., Ltd.) 및 Lupasol® (BASF AG)로 입수가능한 폴리에틸렌이민; 및 DSM AG로부터 상표명 Astramol®로 입수가능한 폴리프로필렌이민. 선형의 폴리에틸렌이민은 예를 들어, 문헌 [Takeo Saegusa et al in Macromolecules, 1972, Vol 5, page 4470]에 기술된 바와 같은 폴리(N-아실) 알킬렌이민의 가수분해에 의해 제조될 수 있다. 폴리프로필렌이민 텐드리머는 DSM Fine Chemicals로부터 시중에서 입수가능하며 폴리(아미도아민) 텐드리머는 Aldrich Chemical Company로부터 "Starburst" 텐드리머로서 입수가능하다. 알킬렌폴리아민은 약 200°C 미만에서 비등하는 1 (중량)% 미만의 물질을 일반적으로 2개 미만으로 가짐을 특징으로 할 수 있으며, 스틸 바텀 (still bottom) 예컨대, Dow Chemical Company (Freeport, Texas)로부터 획득한 에틸렌 폴리아민 스틸 바텀을 포함할 수 있다.

[0045] 아민계 다염기 종이 폴리아민인 경우, 바람직하게는, 폴리(C_{2-6} -알킬렌이민)이며, 특히 폴리에틸렌이민 (PEI)이다. 폴리아민은 선형 또는 특히 분지형일 수 있다.

[0046] 폴리에테르 작용기화된 다산 및 아민계 다염기 종은, $-CO_2H$ 또는 $-CO_2^-$ (B에 정의되고, 추가로 E로서 정의됨)가 다염기 종의 아민 기와 반응하여 이온성 염 결합 및/또는 공유 결합 또는 이온성 염 결합과 공유 결합의 혼합을 제공하도록 함께 반응한다. 폴리에테르 작용기화된 다산 대 아민계 다염기 종의 중량 비는 1:1 내지 35:1, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 30:1 및 바람직하게는, 2:1 내지 30:1이다. 폴리에테르 작용기화된 다산 중의 폴리에테르 (J 연결 기 포함) 대 다산 (C=O 기 포함)의 중량 비는 바람직하게는, 1.5:1 내지 1:20 및 더욱 바람직하게는 1:2 내지 1:10이다. 폴리에테르 작용성 다산과 아민계 다염기 종의 반응은 폴리에테르의 반응보다 낮은 온도 (예를 들어, 일반적으로 120°C 또는 그 미만)에서 일반적으로 수행되어 다산을 작용기화시킨다 (일반적으로 120°C 초과). 따라서, 다산과 폴리에테르 간의 화학적 결합 (예를 들어, 에스테르, 아미드, 및 이미드)은 더 높은 온도와 관련된 것일 수 있으며, 다산과 아민계 다염기 종 간의 화학적 연결 (염, 아미드, 및 이미드)은 더 낮은 반응 온도와 관련된다.

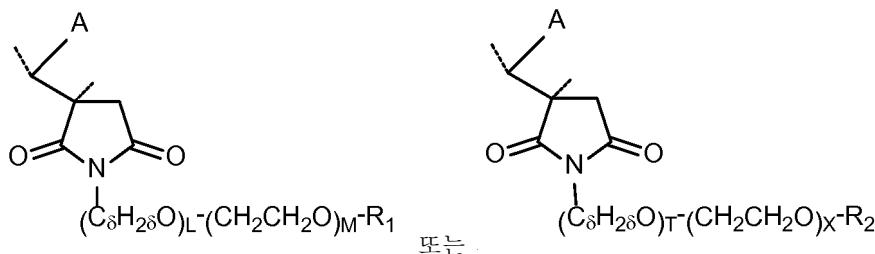
[0047] 폴리에테르 작용기화된 다산 및 아민계 다염기 종 둘 모두가 다중 공동-반응성 기를 갖기 때문에, 이들 사이에는 하나 초과의 결합 (상기 규정된 바와 같음)이 존재할 것으로 보인다. 또한, 하나 초과의 폴리에테르 작용기화된 다산이 단일의 아민계 다염기 종에 결합될 수 있음이 또한 인정된다. 유사하게는, 단일의 폴리에테르 작용기화된 다산에 화학적으로 결합된 아민계 다염기 종은 하나 초과일 수 있다.

[0048] J가 NH인 경우, NH의 0-100%가 근접 $-CO_2H$ 또는 $-C(=O)-O^-$ (A 또는 B에 의해 규정됨)와 반응하여 $-N<$ (하기 도시되 바와 같은 5원 이미드 고리 반복 단위체)를 제공할 수 있고/거나:

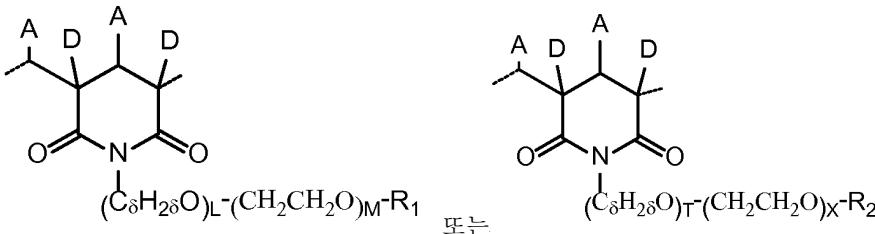


[0050] $-CH_2-CO_2H$ 또는 $-CH_2-C(=O)-O^-$ (Z에 의해 규정됨)와 반응하여 하기 도시된 바와 같은 5원 이미드를 제공할 수 있고/거나:

[0051] (반복 단위체는 하기 구조임)



[0053] 근접한 B가 $-CO_2H$ 또는 $-C(=O)-O^-$ 이고, J가 $-N(H)-$ 인 경우 다산으로부터의 근접한 반복 단위체 중 두 개는 하기 도시된 바와 같은 6원 이미드 고리를 형성할 수 있다:



[0055] 상기 식에서, Y, A, D, δ , L, M, T, X, R_1 및 R_2 는 상기된 바와 같이 규정되며, 짧은 점선은 나머지의 다산 분자가 반복 단위체에 부착되는 곳을 나타낸다.

발명의 상세한 설명

[0057] 정의. 이를 단순히 하기 위해, 본 발명자들은 "메트" 둘레에 괄호를 사용하여 청해진 문자가 메틸 치환기를 선택적으로 포함할 수 있음을 나타낼 것이며, 예컨대 (메트)아크릴산은 메트아크릴산 및/또는 아크릴산을 지칭할 것이며, 메틸(메트)아크릴레이트는 메타크릴레이트 및/또는 아크릴레이트를 지칭할 것이다. 폴리에테르 화학식에서, 본 발명자들은 더 큰 알킬렌 옥사이드 단위체가 선형 및 분지형을 포함하여 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드와 부틸렌 옥사이드의 조합물을 포함하게 하고자 한다. 본 발명자들은 또한 δ 가 3 및/또는 4인 $C_{\delta}H_{2\delta}O$ 를 사용하여 이러한 개념을 표현할 것이다. 본 발명자들은 폴리에테르가 랜덤 또는 블록형일 수 있는 것으로 의도하며, 이들에 있어서 폴리에테르를 단일 블록 또는 임의의 특정 반복 단위체의 블록으로 제한하고자 하지 않는다. 본 발명자들은 임의의 형태 예컨대, 산 형태, 염 형태의 카르복실산을 나타내기 위해 기호적 표현 $C(=O)-OH$ 를 사용할 것이거나, 2개의 카르복실산이 물리적으로 근접하고 무수물 고리를 형성할 수 있는 경우, 무수물이 형성된다. $C(=O)-OH$ 이 아미드 연결의 질소에 근접한 경우, 본 발명자들은 또한 이는 이미드의 일부로서 $C(=O)-$ 로 전환될 수 있음을 또한 예상할 것이다. 본 발명자들은 하나의 수소가 제거된 탄화수소 타입 기를 기술하는데 용어 하이드로카르빌을 사용할 것이다. 본 명세서에서 하이드로카르빌은 탄화수소 유사형을 의미할 것이며, 기에서 4개 탄소 원자 마다 1개 이하의 산소 또는 질소를 포함할 수 있으나, 바람직하게는 단지 탄소 및 수소 원자이다. 하이드로카르빌렌은 2개의 수소 원자가 제거된 탄화수소를 의미할 것이다. 하이드로카르빌렌은 또한 기에서 2개 탄소 원자 마다 1개 이하의 산소 또는 질소 원자를 선택적으로 포함할 것이나, 바람직하게는 단지 탄소 및 수소이다. 의혹을 피하기 위해, 본 발명자들은 카르복실산 또는 카르보닐 기를 카운팅 할 때, 본 발명자는 2개의 카르보닐 기를 갖는 것으로서 이미드 및 디카르복실산의 무수물을 카운팅할 것이다.

[0058] 다-산 공중합체 예컨대, 폴리아크릴산 공 아크릴레이트 에스테르/아미드/이미드와 아민계 다염기 종 예컨대, PEI와의 반응에 의해 제조된 분산체는 비-수성 매질 예컨대, 폴리올에서 우수한 분산 특성을 갖는다. 이들은 분산체로서 플라스틱 또는 엘라스토머 또는 밀-베이스 (mill-base), 페인트, 잉크, 플라스틱, 및 엘라스토머에 있어서 다양한 색 농도로 사용될 수 있다. 분산체는 아민계 다염기 종 및 이의 염과 반응한 폴리에테르 작용기화된 다산 (다산에서 Σ 반복 단위체를 가짐)의 반응 생성물인 것으로 기술될 수 있으며,

[0059] 여기에서 폴리에테르 작용기화된 다산은 적어도 95, 98, 또는 99 중량%의 하기 화학식의 반복 단위체를 포함한다;

[0060] $-[CH(A)-C(D)(B)]-$

- [0061] 상기 식에서,
- [0062] A는 H, 근접한 J가 $-N<$ 인 경우 $-C(=O)-$, 또는 B 또는 이의 혼합이며;
- [0063] B는 독립적으로, E, G, 또는 Q이며;
- [0064] E는 $-CO_2H$, $-W-P(=O)(OH)\varepsilon$ (여기에서, ε 는 1 또는 2임), 또는 $-W-S(=O)_2OH$ 이며, 여기에서 W는 a) 인 또는 황 원자와 백본 탄소 원자 간의 직접 연결, b) 선택적으로 에테르, 에스테르 또는 아미드 연결 기 및/또는 하이드록실 펜던트 기를 포함하도록 규정된 1-7개 탄소 원자의 하이드로카르빌렌 연결 기, 또는 c) 선택적으로 에테르, 에스테르 또는 아미드 연결 기를 포함하는 7개 이하의 반복 단위체의 폴리(C_{2-4} -알킬렌옥사이드)이며;
- [0065] A가 H인 경우; D는 독립적으로, 각 반복 단위체에서 Y 또는 Z이며; Y는 H 또는 CH_3 이며; Z는 $-CH_2-C(=O)-OH$, $-CH_2-G$, 또는 $-CH_2-Q$ 이고;
- [0066] 바람직하게는, A가 $-C(=O)-OH$ 인 경우; D는 Y이고; Y는 독립적으로 각 반복 단위체에서 H 또는 CH_3 이며; E는 단지 $-C(=O)-OH$ 이며, 인 또는 황 함유 산일 수 없으며;
- [0067] G는 $CO-J-(C_8H_{28}-O)_L-(CH_2CH_2O)_M-R_1$ 이며, 여기에서 δ 는 3 및/또는 4이며, 반복 단위체 ($C_8H_{28}-O$) 및 (CH_2CH_2O)는 랜덤 또는 블록 배열로 존재할 수 있으며: G'는 $-CO-$ 기가 없는 G (카르복실산의 $-CO-$ 기가 없는 폴리에테르 반응물) 또는 $-J-(C_8H_{28}-O)_L-(CH_2CH_2O)_M-R_1$ 이며;
- [0068] J는 $-O-$, 인접한 A 또는 B가 $-C(=O)-OH$ 이거나 D가 $-CH_2-C(=O)-OH$, 또는 $-N(H)-$ 인 경우 $>N-$ 이다. 명세서 또는 청구범위에서 A 또는 B가 $-C(=O)-OH$ 이거나 D가 $-C(=O)-OH$ 를 포함하도록 A, B 및 D를 규정하는 경우 의혹을 피하기 위해, 본 발명자들은 카르보닐이 근접한 질소 원자에 연결되는 경우, 이들 요소 A 및 B가 산 형태, 이온화된 형태 또는 $-C(=O)-$ 형태이거나 D의 경우 이들 각각을 포함할 수 있음을 의미하며;
- [0069] L은 0-20, 바람직하게는, 0-5이며;
- [0070] M은 3-60, 바람직하게는, 5-25이며;
- [0071] M은 L 보다 커야 하며, 한 구체예에서, 소�数 아래 두자릿수에서 반올림한 후의 M:L의 비는 적어도 1.50:1 또는 더욱 바람직하게는 적어도 2.00:1이며;
- [0072] R₁은 C_1-C_{36} 하이드로카르빌 기, 바람직하게는 C_1-C_{18} , 더욱 바람직하게는 C_1-C_7 하이드로카르빌 기이며, 이는 환형, 분지형 또는 비-분지형 알킬, 아릴, 알킬아릴, 또는 아릴알킬일 수 있으며;
- [0073] Q는 $-C(=O)-J-(C_8H_{28}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$ 이며, δ 는 3 및/또는 4이며, 반복 단위체 ($C_8H_{28}-O$) 및 (CH_2CH_2O)는 랜덤 또는 블록 배열로 존재할 수 있으며: Q'는 $-CO-$ 기가 없는 Q 기 (카르복실산의 $-CO-$ 기가 없는 폴리에테르 반응물) 또는 $-J-(C_8H_{28}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$ 이며;
- [0074] J는 상규 규정된 바와 같은 $-O-$, 근접한 B 또는 A가 $-C(=O)-$ 인 경우 $>N-$, 또는 $N(H)$ 이며;
- [0075] T는 4-45, 바람직하게는 5-30이며;
- [0076] X는 0-45, 바람직하게는 0-40이며;
- [0077] T+X는 8 또는 그 초과여야 하며, 한 구체예에서, 소�数 아래 두자릿수에서 반올림한 후의 X:T의 비는 1.50:1 미만 및 더욱 바람직하게는 1.40:1 미만이며;
- [0078] R₂는 C_1-C_{36} 하이드로카르빌 기, 더욱 바람직하게는 C_1-C_{18} 하이드로카르빌 기이며, 이는 환형, 분지형 또는 비-분지형 알킬; 아릴, 알킬아릴 또는 아릴알킬일 수 있으며;
- [0079] 단 Q는 변수의 합 $Q_a + Q_b$ 으로서 추가로 규정되며, 여기에서 Q_a 는 J가 $-N(H)-$ 또는 $>N-$ 인 Q의 부분이며 [예를 들어, $-C(=O)-N(H)-(C_8H_{28}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$], Q_b 는 J가 $-O-$ 인 Q의 부분이며 [예를 들어, $-C(=O)-O-(C_8H_{28}-O)_T-(CH_2CH_2O)_X-R_2$];

[0080] 단 a) $G + Q_a$ 의 합은 함께 총 적어도 2.5, 더욱 바람직하게는 5이며 [따라서, G 는 약 0, 1, 2, 3, 4 또는 5일 수 있으며, Q_a 는 전체 적어도 5에 대한 상보적인 양 (예를 들어, 적어도 5, 4, 3, 2, 1 또는 0)일 것임], b) $Q_a + Q_b + G$ 의 합은 적어도 10이어야 하며;

[0081] E 대 G 대 Q의 비는 하기와 같으며:

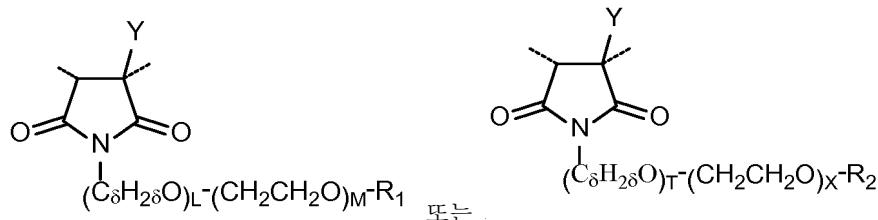
[0082] E는 $E+G+Q$ 의 총 수의 20 내지 90 수%, 바람직하게는, 60 내지 90 수%, 특히, 60 내지 70 수%일 수 있으며,

[0083] G는 0 내지 35 수%, 바람직하게는 5-10 수%일 수 있으며,

[0084] Q는 5 내지 80, 바람직하게는, 5 내지 40 수%, 특히 20 내지 30 수%일 수 있으며;

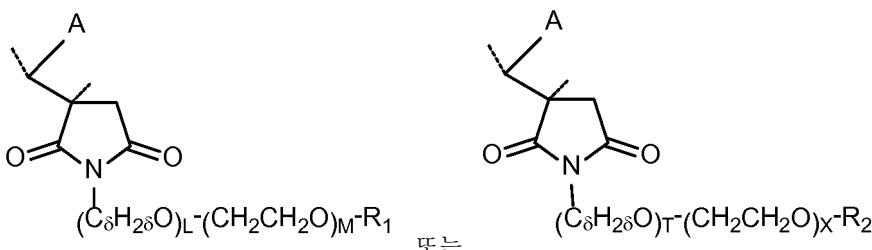
[0085] 폴리에테르 작용기화된 다산에서 화학식 $[-CH(A)-C(D)(B)-]$ 의 것 또는 Σ_x 을 포함하는 반복 단위체 (Σ)의 개수는 약 10-500, 특히 약 10-200, 또는 약 10-100이며;

[0086] 단 J가 $>N-$ 인 경우 $-[CH(A)-C(D)(B)]-$ 반복 단위체의 일부가 단일 반복 단위체로부터의 5원 고리로서 구성될 수 있으며, 여기에서 A 및 B 치환기 중 하나는 카르복실산이고, 다른 하나는 아미드 연결이며, 생성된 반복 단위체는 하기의 구조이고/거나:



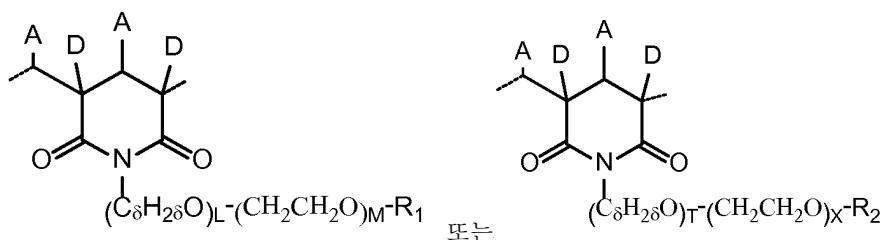
[0087]

[0088] D가 $-CH_2-CO_2H$ 또는 $-CH_2-C(=O)-O^-$ 인 경우, 하기 도시된 바와 같은 5원 이미드 반복 단위체를 제공하고/거나;



[0089]

[0090] 다산의 반복 단위체중 2개가 단일 질소와 반응하는 경우, 하나의 단위체상의 하나의 B가 $-C(=O)OH$ 이면, 근접한 단위체 상의 B가 아미드 연결이어서 하기 6원 고리를 형성하며,



[0091]

[0092] 상기에서, Y, A, D, δ, L, m, T, x, R₁ 및 R₂는 상기와 같이 정의된다.

[0093]

여기에서 아민계 다염기 종은 폴리아민이며, 이는 선형 및/또는 분지형일 수 있으며, 약 140 내지 약 100,000g/mole의 수 평균 분자량을 가지며; 상기 반응 생성물은 상기 폴리에테르 작용기화된 다산과 상기 아민계 다염기 종 간의 하나 이상의 이온성 및/또는 공유 결합을 포함하며, 폴리에테르 작용기화된 다산 대 아민계 다염기 종의 중량 비는 1:1 내지 22:1; 더욱 바람직하게는 2:1 내지 22:1 및 바람직하게는, 2:1 내지 15:1이다.

[0094]

한 구체예에서, 50 mole% 이하의 다산의 반복 단위체는 자유 산 형태 또는 염일 수 있는 셀忿산 기 및/또는 인산 기 및/또는 포스忿산 기를 함유하는 음이온성 모노에틸렌계 불포화 단량체일 수 있다. 본원에 사용된 바와

같이, 용어 반복 단위체를 함유하는 인의 "인산 기" 및 "포스폰산 기"는 수소 원자가 이온화가능한 PHO 모이어티를 갖는 포스포러스 옥소 산을 지칭한다. 또한, 용어 "인산 기" 및 "포스폰산 기"에는 포스포러스 옥소 산의 염이 포함된다. 이의 염 또는 염기 형태에서, 포스포러스 산 기는 적어도 하나의 산 부분을 대체하는 양이온 예컨대, 알칼리 토 또는 알칼리성 토 금속, 암모늄, 치환된 암모늄, 4차 암모늄 또는 피리디늄 이온을 갖는다. 이의 염 또는 염기 형태에서, 세포산 기는 적어도 하나의 산 부분을 대체하는 양이온 예컨대, 알칼리 토 또는 알칼리성 토 금속, 암모늄, 치환된 암모늄, 4차 암모늄 또는 피리디늄 이온을 갖는다.

[0095]

자유 산 형태 또는 염일 수 있는 세포산 기를 함유하는 음이온성 모노에틸렌계 불포화 단량체의 예는 알릴세포산, 메트알릴세포산, 스티렌세포산, 비닐세포산, 비닐 벤질세포산, 알릴옥시벤젠세포산, 2-아크릴아미도-2-메틸에탄세포산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판세포산, 2-아크릴아미도-2-메틸부탄세포산, 2-메타크릴아미도-2-메틸에탄세포산, 2-메타크릴아미도-2-메틸프로판세포산, 2-메타크릴아미도-2-메틸부탄세포산, 아크릴로일옥시메틸세포산, 2-(아크릴로일)옥시에틸세포산, 3-(아크릴로일)옥시프로필세포산, 4-(아크릴로일)옥시부틸세포산, 메타크릴로일옥시메틸세포산, 2-(메타크릴로일)옥시에틸세포산, 3-(메타크릴로일)옥시프로필세포산, 4-(메타크릴로일)옥시부틸세포산, 및 이의 염을 포함한다.

[0096]

자유 산 형태 또는 염으로 존재할 수 있는 인산 또는 세포산 기를 함유하는 음이온성 모노에틸렌계 불포화 단량체의 예는 모노비닐 포스페이트, 모노알릴 포스페이트, 3-부테닐포스포산, 모노-3-부테닐 포스페이트, 모노(4-비닐옥시부틸) 포스페이트, 분자량 Mn 150-700의 [하이드록시알킬(메트)아크릴레이트, 하이드록시알킬(메트)아크릴아미드 또는 이들의 폴리알콕실레이트 유도체 예컨대, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트 및 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, N-하이드록시에틸아크릴아미드, N-하이드록시에틸메타크릴아미드 하이드록시폴리(에틸렌옥사이드)(메트)아크릴레이트, 및 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트]의 포스페이트 에스테르, 모노(2-하이드록시-3-비닐옥시프로필) 포스페이트, 모노(1-포스포온옥시메틸-2-비닐옥시에틸) 포스페이트, 모노(3-알릴옥시-2-하이드록시프로필) 포스페이트, 모노(2-알릴옥시-1-포스포온옥시메틸에틸) 포스페이트, 이들의 염 및/또는 에스테르, 특히, 인산 및/또는 세포산 기를 함유하는 단량체의 C₁ 내지 C₈ 모노알킬, 디알킬 및, 적절한 경우, 트리알킬 에스테르를 포함한다. 기타 적합한 세포산 단량체는 WO 99/25780 A1에 기재되어 있으며, 비닐 세포산, 알릴 세포산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판세포산, α-포스포노스티렌, 2-메틸아크릴아미도-2-메틸프로판세포산을 포함한다. 추가의 적합한 인 작용성 단량체는 US 4,733,005에 기재된 1,2-에틸렌계 불포화(하이드록시)포스피닐알킬(메트)아크릴레이트 단량체이며, (하이드록시)포스피닐메틸 메타크릴레이트를 포함한다. 한 바람직한 단량체는 비닐세포산, 또는 이의 가수분해성 에스테르이다.

[0097]

한 구체예에서, 5 mole% 이하 (더욱 바람직하게는 2 mole% 이하 내지 1 mole % 이하)의 다산 구성요소의 반복 단위체는 탄소-대-탄소 이중 결합을 함유하는 자유 라디칼에 의해 중합가능한 단량체로부터 유래될 수 있으며, 황 또는 인으로부터의 카르복실 기 또는 산 없이, 이러한 반복 단위체는 (메트)아크릴산 및 C₁-C₁₈ 알콜의 스티렌, 에틸렌, 프로펜, 부텐, (메트)아크릴레이트 에스테르, 및 (메트)아크릴레이트 하이드록실 에스테르 예컨대, 하이드록실 에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록실 부틸(메트)아크릴레이트, 비닐 아세테이트, (메트)아크릴아미드, 비닐 치환된 헤테로시클릭 예컨대, 비닐 피롤리디논, 비닐 이미다졸, 비닐 카르바졸, 2-비닐피리딘, 및 4-비닐피리딘으로부터 기인될 것이다. 본 발명자가 폴리에테르 종으로의 작용기화 전에 다산 구성요소를 기술하는 경우, 본 발명자는 5, 2, 또는 1 mole% 이하가 폴리에테르로의 작용기화 전의 다산 구성요소의 종량을 기준으로 (다양한 단량체의) 대략 5, 2, 또는 1 중량% 이하라고 말할 수 있다.

[0098]

한 구체예에서, 아민계 다염기 종과 반응하지 않은 다산 구성요소의 임의의 산 종은 3개 또는 그 미만의 일차 또는 이차 아민 기를 갖는 모노 또는 폴리아민과 반응할 수 있다.

[0099]

한 구체예에서, 다산, 폴리에테르 작용기화된 다산, 또는 다산과 아민계 다염기 종의 반응 생성물의 E기는 -CO₂H 형태 또는 -CO₂⁻ 형태가 100% 이하일 수 있다. -CO₂⁻ 형태는 일반적으로 반대이온 예컨대, 일가 알칼리 금속 (Li, Na, K, Rb, Cs, 및 Fr) 또는 이가 알칼리성 토 금속 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, 및 Ra)을 수반할 것이다. 리튬, 소듐 및 포타슘의 바람직한 반대이온이다. 이들은 하기 구조를 제공한다: -CO₂⁻Li⁺, -CO₂⁻Na⁺ 또는 -CO₂⁻K⁺. 다산 구성요소가 황 또는 인으로부터의 산을 포함하는 경우 또는 E가 -W-P(=O)-(OH)ε (여기에서 ε는 1 또는 2임) 또는 -W-S(=O)₂-OH인 경우, 그러면 선택적으로 황 또는 인을 포함하는 산은 상기 반대이온을 갖는 염의 형태로 존재할 수 있다. 우선적으로, 20, 10, 5, 또는 2 mole% (바람직하게는, 2 mole % 미만) 미만의 산

기가 금속으로 중화된다.

[0100] 상기 주지된 바와 같이, 분산제는 염 형태로 존재할 수 있다. 분산제가 카르복실산 기를 함유하는 경우, 염은 알칼리 금속 예컨대, 리튬, 포타슘 또는 소듐의 염일 수 있다. 대안적으로, 염은 암모니아, 아민, 4차 암모늄 또는 피리디늄 양이온으로 형성될 수 있다. 아민의 예는 메틸아민, 디메틸아민, 에탄올아민, 디에탄올아민, 헥실아민, 2-에틸헥실아민 및 옥타데실아민이다. 4차 암모늄 양이온은 4차 암모늄 양이온 또는 벤즈알코늄 양이온일 수 있다. 4차 암모늄 양이온은 6 내지 20개 탄소 원자를 함유하는 1 또는 2개의 알킬 기를 함유할 수 있다. 4차 암모늄 양이온의 예는 테트라에틸 암모늄, N-옥타데실-N,N,N-트리메틸 암모늄; N,N-디도데실-N,N-디메틸 암모늄, N-벤질-N,N,N-트리메틸 암모늄 및 N-벤질-N-옥타데실-N,N-디메틸 암모늄 양이온이다.

[0101] 한 구체예에서, 폴리에테르 작용기화된 다산과 다염기 종의 반응으로부터의 반응 생성물 또는 공중합체 생성물은 유기 용매 중의 순수 중합체 또는 중합체로서 제공될 수 있다. 이는 순수 반응 생성물 또는 공중합체 생성물을 용매중에서 용해시킴으로써 또는 용매 중의 반응 생성물 또는 공중합체 생성물의 합성을 수행함으로써 달성될 수 있다.

[0102] 한 구체예에서, 폴리에테르 작용기화된 다산과 다염기 종의 반응으로부터의 반응 생성물은 이들의 특성 및 적용 성능을 특정 요건에 적합하게 하도록 추가로 작용기화될 수 있다. 하기 변형 반응들은 필요에 따라 조합되어 다중의 변형된 다산 다염기 부가 화합물을 제공할 수 있다. 2개 이상의 변경 반응이 계속해서 수행되어야 하는 경우, 문자에서 하나 이상의 후속 반응에 대해 반응성인 충분한 기가 이용가능함이 보장되어야 한다.

[0103] 언급된 변형은 본 발명의 유리한 구체예이며, 하기에 의해 실행될 수 있다:

[0104] a) 아민계 다염기 종의 남은 자유 아미노 기 중 하나 이상과 이소시아네이트, 락톤, 무수물, 에폭사이드, 시클릭 카보네이트, 또는 (메트)아크릴레이트의 반응;

[0105] b) 아민계 다염기 종의 남은 자유 아미노 기 중 하나 이상과 모노 또는 폴리카르복실산, 무기 산, 인 및 폴리옥소메탈레이트 함유 산 또는 강 산의 염화 및/또는 반응;

[0106] c) 아민계 다염기 종의 남은 자유 아미노 기 중 하나 이상의 산화 질소로의 산화;

[0107] d) 아민계 다염기 종의 남은 자유 아미노 기 중 하나 이상의 4차화; 또는

[0108] e) 아민계 다염기 종의 남은 자유 아미노 기 중 하나 이상과 MW 150 – 3000의 하나 이상의 모노 아미노-반응성 기 말단화된 중합체(들)의 반응.

[0109] 임의의 남은 아미노 기의 변형은 당업자에게 공지된 방식으로 발생할 수 있다. 예를 들어, 아미노 질소 원자의 염화 및 4차화는 무기 산, 강 산, 알킬 설페이트, 알킬 또는 아르알킬 할라이드, 할로카르복실릭 에스테르, 알킬 옥살레이트 또는 에폭사이드를 사용하여 달성될 수 있다. 이러한 4차화는 예를 들어, 아미노기가 안료 페이스트가 혼입되는 결합제 시스템과 반응하여 응집을 초래하는 경우 바람직하다. 이러한 목적에 적합한 시약은 염산, 아세트산, 황산, 알킬 설폰산, 알킬 하이드로겐 설페이트 또는 아릴 설폰산을 포함한다. 4차화제는 산, 및 프로판 (또는 부탄) 설탄의 존재하에 디메틸 설페이트, 벤질 클로라이드, 메틸 할라이드 예컨대, 염소, 브롬 및 요오드, 디메틸 옥살레이트, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 스티렌 옥사이드를 포함한다.

[0110] 모노 또는 폴리카르복실산 또는 인 함유 산으로의 아민계 다염기 종의 남은 자유 아미노 기 중 하나 이상의 염화 및/또는 반응이 JP 9 157 374, US 2010/0017973 및 US2013/0126804에 기재되어 있다. 적합한 모노 카르복실산의 특정 예는 선택적으로 치환된 C₁₋₅₀ 지방족 모노카르복실산 예컨대, 아세트산, 프로피온산, 카프로산, 카프릴산, 2-에틸헥산산, 노난산, 데칸산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 올레산, 리놀레산, 스테아르산, 아라키드산, 에루크산, 베렌산, 메톡시아세트산, 자연 발생 공급원으로부터의 오일 예컨대, 해바라기 오일, 평자씨 오일, 피마자유 및 올리브유로부터 유래된 지방산의 혼합물, Baker Hughes으로부터 시중에서 입수 가능한 선형 C₂₅₋₅₀ 합성 일차 산인 상표명 Isocarb™ (ex Sasol), Unicid™ 산으로 입수 가능한 분지된 알킬 카르복실산 및 방향족 카르복실산 예컨대, 벤조산, 살리실산 및 나프토산을 포함한다. 적합한 폴리카르복실산의 특정 예는 숙신산, 말론산, 아디프산, 세바스산, 말산, 푸마르산, 시트르산 및 타르타르산을 포함한다. 적합한 인 함유 산의 특정 예는 인산 및 아인산을 포함한다. 적합한 폴리옥소메탈레이트 함유 산의 특정 예는 포스포몰리브덴산, 포스포텅스텐산 및 실리코몰리브덴산을 포함한다.

[0111] 아민계 다염기 종의 남은 자유 아미노 기 중 하나 이상과 무수물과의 반응은 US 6 878 799 및 7 767 750에 기재되어 있다. 적합한 무수물의 특정 예로는 말레산 무수물, 숙신산 무수물, 프탈산 무수물, 테트라히드로프탈산

무수물, 메틸테트라히드로프탈산 무수물, 헥사히드로프탈산 무수물, 메틸헥사히드로프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, C_{1-20} 알케닐 및 알킬 숙신산 무수물을 포함한다.

[0112] 아민계 다염기 종의 남은 자유 아미노 기 중 하나 이상의 반응이 JP 4 031 471에 기재되어 있다. 적합한 에폭사이드의 특정 예는 스티렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드를 포함한다.

[0113] 아민계 다염기 종 카르복실산, 셀폰산, 황산, 포스폰산, 인산, 이소시아네이트, 에폭사이드, (메트)아크릴레이트, 아세토아세톡시 또는 시클로카르보네이트 말단화된 중합체의 남은 자유 아미노 기 중 하나 이상의 반응. 반응 생성물은 아미드 형태 및/또는 카르복실산 말단화된 중합체가 사용되는 경우 상용하는 염의 형태, 셀폰산, 황산, 포스폰산 및 인산 말단화된 중합체가 사용되는 경우 염의 형태로 존재할 수 있으며, 아미노 기의 NH 작용기는 i) 이소시아네이트 말단화된 중합체와 공유 결합을 형성하여 우레아를 제공하고, ii) 에폭사이드 말단화된 중합체와 공유 결합을 형성하여 에폭시 기를 고리 개방하여 아미노 알콜을 제공하고, iii) 이중 결합을 가로지르는 마이클 첨가를 통해 (메트)아크릴레이트 말단화된 중합체와 공유 결합을 형성한다. 이들 모노-반응성 말단화된 중합체는 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리에테르/폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에스테르아미드, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄 및 이의 혼합물을 기반으로 할 수 있다. 특히 유용한 모노-반응성 중합체는 다양한 특허 문헌에 기재되어 있다.

[0114] 카르복실산 말단화된 폴리에스테르, 폴리에스테르아미드 및 폴리아미드 중합체의 적합한 예가 US 4 224 212, 4 861 380, 5 700 395, 5 760 257, 6 197 877, 8 202 935, JP 4 866 255, JP 8 010 601, JP 9 157 361, WO 2006/113258 및 WO 2007/039605에 기재되어 있으며, 여기에서;

a) 폴리에스테르는

[0116] 선택적으로 카르복실산 또는 에스테르 작용기를 함유하는 개시제 분자의 존재하에 하이드록시카르복실산 및/또는 락톤 중 하나 이상의 중합화; 또는

[0117] 선택적으로 카르복실산 또는 에스테르 작용기를 함유하는 개시제 분자의 존재하에 이염기 산/무수물 중 하나 이상과 디올 중 하나 이상의 중합화로부터 유래되며;

[0118] b) 폴리에스테르아미드는 선택적으로 카르복실산 또는 에스테르 작용기를 함유하는 개시제 분자의 존재하에 하이드록시카르복실산 및/또는 락톤 중 하나 이상과 아미노카르복실산 및/또는 락탐 중 하나 이상의 중합화로부터 유래되며;

[0119] c) 폴리아미드는 선택적으로 카르복실산 또는 에스테르 작용기를 함유하는 개시제 분자의 존재하에 아미노카르복실산 및/또는 락탐 중 하나 이상의 중합화; 또는

[0120] 선택적으로 카르복실산 또는 에스테르 작용기를 함유하는 개시제 분자의 존재하에 이염기 산/무수물 중 하나 이상과 디아민 중 하나 이상의 중합화로부터 유래된다.

[0121] 적합한 하이드록시카르복실산 및 락톤의 특정 예는 리시놀레산, 12-하이드록시스테아르산, 6-하이드록시 카프로산, 5-하이드록시 발레르산, 12-하이드록시 도데칸산, 5-하이드록시 도데칸산, 5-하이드록시 데칸산, 4-하이드록시 데칸산, 10-하이드록시 운데칸산, 락트산, 글리콜산, β -프로페오락톤, β -부티로락톤, 선택적으로 C_{1-6} -알킬 치환된 ε -카프로락톤 및 선택적으로 C_{1-6} -알킬 치환된 6-발레로락톤 예컨대, ε -카프로락톤 및 7-메틸-, 3-메틸-, 5-메틸-, 6-메틸-, 4-메틸-, 5-테트라-부틸-, 4,4,6-트리메틸- 및 4,6,6-트리메틸- ε -카프로락톤, 6-발레로락톤, β -메틸-6-발레로락톤 또는 이의 혼합물을 포함한다.

[0122] 적합한 디올의 특정 예는 알킬렌 글리콜 예컨대, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 에테르 결합을 갖는 디올 예컨대, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜 및 트리에틸렌 글리콜을 포함한다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜의 예는 1000 미만의 MW를 갖는 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜과 폴리프로필렌 글리콜의 혼합된 블록 및 랜덤 공중합체 혼합물 (Pluronic and reverse pluronic ex BASF)을 포함한다.

[0123] 적합한 이염기산 및 무수물의 특정 예는 말레산 무수물, 숙신산 무수물, 글루타르산 무수물, 푸마르산, 말론산, 아디프산, 세巴斯산, 프탈산 무수물, 및 시클로헥산 디카르복실산 무수물을 포함한다.

[0124] 적합한 아미노카르복실산의 특정 예는 사르코신, 베타-알라닌, 4-아미노부티르산, 6-아미노카프로산 및 11-아미노운데칸산을 포함한다.

- [0125] 적합한 락탐의 특정 예는 라우로락탐 및 카프로락탐을 포함한다.
- [0126] 적합한 디아민의 특정 예는 알킬렌 디아민 예컨대, 에틸렌디아민, 1,2-프로필렌디아민, 1,3-프로필렌 디아민, 이성체 부틸렌디아민, 웬탄디아민, 헥산디아민, 햅탄디아민, 1,12-디아미노도데칸, 디아미노시클로헥산, 및 에테르 결합을 갖는 디아민 예컨대, 1,2-비스(2-아미노에톡시)에탄을 포함한다. 적합한 폴리에테르디아민의 예는 Huntsman으로부터 시중에서 입수 가능한 제파민 디아민 예컨대, D230, D400, ED600을 포함한다.
- [0127] 카르복실산 또는 에스테르 기를 함유하는 적합한 개시제 분자의 예는 상기 기술된 바와 같은 선택적으로 치환된 C_{1-50} 지방족 모노카르복실산 및 이들의 메틸 또는 에틸 에스테르를 포함한다.
- [0128] 포스페이트, 설페이트 및 설포네이트 말단화된 폴리에스테르 중합체의 적합한 예는 US 4 861 380 및 6 197 877에 기술되어 있으며, 여기에서 폴리에스테르는 하이드록실 또는 아미노 작용기를 함유하는 개시제 분자를 사용하여 상기 기술된 바와 같이 하이드록시카르복실산 및/또는 락تون의 중합화로부터 유래된다. 하이드록실 작용기를 함유하는 적합한 개시제의 특정 예는 선택적으로 치환된 C_{1-50} 하이드로카르빌렌 기를 갖는 알콜 예컨대, 메탄올, 에탄올, 프로판-1-올, 프로판-2-올, 부탄올, 이소부탄올, 네오펜틸 알콜, 헥사놀, 옥탄-1-올, 2-에틸헥사놀, 테카놀, 도데카놀, 올레일 알콜, 스테아릴 알콜, 베헤닐 알콜, 시클로헥사놀, 벤질 알콜, 페놀, 옥틸페놀, 노닐페놀, 페닐에탄올, 폴루오르화된 알콜 예컨대, 1H,1H,2H,2H-페플루오로-1-데카놀, 상표명 Isofol™ (ex Sasol)로 입수 가능한 C8-36 분지된 알콜, Baker Hughes로부터 시중에서 입수 가능한 선형 C_{25-50} 합성 일차 알콜인 Unilin™ 알콜을 포함한다. 아미노 작용기를 함유하는 적합한 개시제 분자의 특정 예는 아민 예컨대, 부틸아민, 도데실아민, 스테아릴아민을 포함한다.
- [0129] (메트)아크릴레이트 말단화된 폴리에스테르, 폴리에스테르아미드 및 폴리아미드 중합체의 적합한 예는 EP 713 894, JP 3 488 001, JP2010222522 및 US 8 202 935에 기재되어 있으며, 여기에서 폴리에스테르는
- [0130] i. 개시제 분자 예컨대, 2-하이드록시에틸아크릴레이트를 사용하여 직접적으로 상기 기술된 바와 같은 하이드록시카르복실산 및/또는 락تون의 중합화로부터;
- [0131] ii. 하이드록실 작용기 함유 개시제 분자를 사용한 상기 기술된 바와 같은 하이드록시카르복실산 및/또는 락تون의 중합화 이어서 (메트)아크릴레이트 에스테르와의 후속 트랜스에스테르화 반응으로부터;
- [0132] iii. 상기 기술된 바와 같은 카르복실산 또는 에스테르 작용기 함유 개시제 분자를 사용한 상기 기술된 바와 같은 하이드록시카르복실산 및/또는 락تون의 중합화 이어서 2-하이드록시에틸아크릴레이트와 같은 하이드록실 작용기 함유 또는 글리시딜 메타크릴레이트와 같은 에폭시 작용기 함유 (메트)아크릴레이트 에스테르와의 후속 반응으로부터 유래된다.
- [0133] 포스페이트, 설페이트 및 설포네이트 말단화된 폴리에테르, 폴리에테르/폴리에스테르, 폴리에테르/폴리우레탄 및 폴리에테르/폴리에스테르/폴리우레탄 중합체의 적합한 예는 US 5 130 463, 5 151 218, 6 111 054, 6 310 123, 7 595 416 및 8 202 935에 기술되어 있으며, 여기에서 폴리에테르는 상기 기술된 바와 같은 하이드록실 또는 아미노 작용기 함유 개시제 분자를 사용하여 알킬렌과 알크아릴렌 옥사이드 예컨대, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드 및 스티렌 옥사이드의 중합화로부터 유래된다. 이를 폴리에테르 모노 알콜은 상기 기술된 바와 같은 하나 이상의 하이드록시카르복실산 또는 상기 기술된 바와 같은 락تون 또는 상기 기술된 바와 같은 디올 및 이산과 추가로 반응하여, US 5 130 463에 기재된 바와 같이 후에 포스페이트화될 수 있는 알콜 기 함유 폴리에테르 폴리에스테르 중합체를 제공할 수 있다. 폴리에테르 모노 알콜 및 폴리에테르 폴리에스테르 모노알콜은 디이소시아네이트와 함께 상기 기재될 바와 같이 디올과 추가로 반응하여, US 5 130 463에 기재된 바와 같이 후에 포스페이트화될 수 있는 알콜 기를 각각 함유하는 폴리에테르 폴리우레탄 및 폴리에테르 폴리에스테르 폴리우레탄 중합체를 제공할 수 있다. 적합한 디이소시아네이트의 특정 예는 헥사메틸렌디이소시아네이트 (HDI), 2,4- 및 2,6-톨루엔디이소시아네이트 (TDI), 이소포론디이소시아네이트 (IPDI), α, α -테트라메틸자일렌 디이소시아네이트 (TMXDI), 디페닐메탄-4,4'-디이소시아네이트 (4,4'-MDI), 디페닐메탄-2,4'-디이소시아네이트 (2,4'-MDI) 및 디시클로헥실메탄-4,4'-디이소시아네이트 (HMDI)를 포함한다.
- [0134] (메트)아크릴레이트 말단화된 폴리에테르 중합체의 적합한 예는 US 7 923 474 및 JP2010222522에 기재되어 있다.
- [0135] 카르복실산 말단화된 폴리에테르 중합체의 적합한 예는 JP 4 248 207, US 7 767 750, 7 671 119, 7 872 070, 8 076 409 및 8 168 713에 기재되어 있으며, 여기에서 중합체는 i) 폴리알킬렌글리콜 모노 치환된 에테르와 할로카르복실레이트 염 예컨대, 소듐 모노클로로아세테이트의 반응 및 이어서 염산을 이용한 산성화; ii) 폴리알킬

렌글리콜 모노 치환된 에테르와 아크릴로니트릴의 반응 및 이어서 산 예컨대, 염산의 존재하의 가수분해; 및
iii) 폴리에테르아민과 무수물의 반응으로부터 유래된다.

[0136] 이소시아네이트 말단화된 폴리에스테르 및 폴리에테르 중합체의 적합한 예는 JP 4 031 471, JP 7 149 855 및 WO2007/039605에 기재되어 있다. 에폭사이드 또는 아세토아세톡시 또는 시클로카르보네이트 말단화된 폴리아크릴레이트 중합체의 적합한 예는 US 5 100 969에 기재되어 있다.

[0137] 한 구체예에서, 이러한 반응 생성물 또는 공-중합체 생성물은 적절한 γ 중합체와의 혼합물로서 제시될 수 있다. 이는 순수한 분산제 반응 생성물 또는 공-중합체 생성물을 반응성 단량체 또는 중합체를 혼합함으로써 또는 전구체 단량체 또는 중합체의 존재하에 분산제 반응 생성물 또는 공-중합체 생성물의 요망되는 중합체로의 합성을 수행함으로써 달성될 수 있다. 한 구체예에서, 폴리올 희석제가 사용될 것이며, 분산제 반응 생성물 또는 공중합체의 형성 후 미립자 (예컨대 안료)는 중합체 중에 분산될 것이며, 이어서 폴리올은 폴리이소시아네이트와 반응함으로써 우레탄 예비중합체 또는 중합체로 전환될 것이다.

[0138] 본 발명의 발명자들은 본원에 기재된 조성물이 유기 매질중 감소된 점도하에 증가된 분산물 형성 및/또는 미립자 고형물 부하 증가 중 적어도 하나를 달성할 수 있음을 발견하였다.

[0139] 하기 기재된 바와 같은 분산제는 유기 매질 중에서 높은 분산제 활성을 가지며, 따라서 믹스 점도의 효율적인 감소로 인해 유기 매질에 첨가될 수 있는 미립자 물질 (예컨대, 충전제 또는 안료)의 증가를 허용한다. 게다가, 분산제는 유기 매질 중의 미립자의 입자 크기 감소를 촉진하여 감소되거나 더욱 균일한 입자 크기를 갖는 분산물을 형성한다. 분산제는 새로 형성된 입자 표면을 콜로이드에 의해 안정화시키는 작용을 하여 응집을 최소화시키고 입자 크기 감소를 촉진한다.

[0140] 한 구체예에서, 본 발명은 용이하게 변형된 중합성 분산제를 제공하며, 여기에서 앵커링 종은 문자 크기 및 염기도에 있어서 변경되어 다양한 미립자 물질로 앵커링될 수 있으며, 폴리에테르 변형된 다산은 다양한 상이한 연속 상 및 최종 용도를 위한 분산제의 가용화 부분을 최적화하도록 더 많은 또는 더 적은 극성, 더 큰 또는 더 적은 문자량, 더 많은 또는 더 적은 분지형 등으로 제조될 수 있다.

[0141] 한 구체예에서, 본 발명은 미립자 고형물 (전형적으로 안료 또는 충전제), 분산제 물질, 유기 매질 (전형적으로, 유기 매질은 플라스틱 물질, 엘라스토머 물질, 플라스틱 또는 엘라스토머 물질에 대한 전구체 또는 유기 액체일 수 있음) 및 연속상에서 분산되고 분산제 물질에 의해 콜로이드 안정화된 미세하게 분할된 미립자 고형물을 포함하는 조성물을 제공한다.

[0142] 한 구체예에서, 본 발명은 미립자 고형물, 분산제 및 색소 농축물, 밀-베이스, 잉크 또는 코팅으로서의 매질의 상기 분산물을 포함하는 조성물을 제공한다. 코팅의 경우에, 분산물을 결합제 수지 및 요망되는 타입의 코팅에 유용한 선택적인 포플레이팅 첨가제를 추가로 포함할 것이다.

[0143] 카본 블랙 안료를 폴리우레탄 플라스틱 적용에 사용하여 색상을 부여하고, 이를 플라스틱은 카 대시 보드 인테리어 (car dash board interior) 및 구둣창 (shoe soles)을 포함하는 다양한 제품에 사용된다. 폴리우레탄 플라스틱으로 혼입될 카본 블랙 안료에 있어서, 이는 바람직하게는, 폴리올로 먼저 분산되어 블랙 슬러리를 제공한다. 이어서 이러한 슬러리는 디-이소시아네이트와 혼합되어 폴리우레탄 플라스틱을 형성할 수 있다. 따라서, 카본 블랙 슬러리의 입자 크기, 고형물 부하, 콜로이드 안정성 및 점성은 회색 또는 검정 폴리우레탄 플라스틱의 제작에 매우 중요하다. 더 높은 안료 농축물을 갖는 더 낮은 점도의 카본 블랙 슬러리가 바람직하다.

[0144] 한 구체예에서, 다산은 주로 폴리아크릴산일 것이다 (예를 들어, 반복 단위체의 $> 50\%$ 는 중합화 아크릴산으로부터의 통상적인 반복 단위체일 것임). 한 구체예에서, 다산은 말레산 또는 말레산 무수물로부터의 5 내지 50 수 %의 반복 단위체를 포함할 것이다.

[0145] 다양한 바람직한 특징 및 구체예가 비제한적 예시에 의해 하기 기술될 것이다.

[0146] J가 $-NH-$ 또는 $-N<in$ 경우, G, G', Q, 또는 Q' 기는 폴리(알킬렌옥사이드) 모노알킬 에테르 모노아민으로부터 유래될 수 있다. 이러한 타입의 모노아민 화합물은 Huntsman Corporation으로부터 Surfonamine[®] 또는 JeffamineTM 아민으로서 시중에서 입수 가능하다. Surfonamine[®] 아민의 특정 예는 B-60 (9:1의 프로필렌 옥사이드 대 에틸렌 옥사이드 몰 비), L-100 (3:19의 프로필렌 옥사이드 대 에틸렌 옥사이드 몰 비), B-200 (29:6의 프로필렌 옥사이드 대 에틸렌 옥사이드 몰 비) 및 L 207 (10:32의 프로필렌 옥사이드 대 에틸렌 옥사이드 몰 비)

비), L-200 (3:41의 프로필렌 옥사이드 대 에틸렌 옥사이드 몰 비), L-300 (8:58의 프로필렌 옥사이드 대 에틸렌 옥사이드 몰 비)이다.

[0147] J가 산소인 경우, G, G', Q, 또는 Q' 기는 폴리(알킬렌옥사이드) 모노알킬 에테르로부터 유래될 수 있다. 이들 모노-알킬 에테르는 Sigma-Aldrich, Croda, BASF 및 Ineos와 같은 다양한 공급업체로부터 입수가능하다.

[0148] 다산은 당업자에게 공지된 공정에 의해 제조되고 당해 기술에 공지된 임의의 방법에 의해 폴리에테르 종으로 작용기화될 수 있다. 예를 들어, 다산은 폴리(메트)아크릴산 또는 폴리(메트)아크릴산/말레산 공중합체의 에스테르화 또는 아미드화, 또는 임의의 공지된 중합화 기법 또는 벌크, 용액, 혼탁액 또는 에멀젼 공정을 사용한 중합화 기법의 조합에 의한 (메트)아크릴산과 (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 아미드의 중합화 또는 (메트)아크릴산과 말레산 (또는 말레산 무수물), (메트)아크릴산 에스테르 및/또는 아미드 및 말레산 에스테르 및/또는 아미드의 중합화에 의해 제조될 수 있다. 중합화는 라디칼, 음이온, 양이온, 원자 전달 또는 기 전달 중합화 공정 또는 이의 조합을 포함할 수 있다.

[0149] 한 구체예에서, 본 발명은 미립자 고형물 (전형적으로 안료 또는 충전제), 분산제, 및 유기 매질 (전형적으로, 유기 매질은 플라스틱 물질, 엘라스토머 물질, 플라스틱 또는 엘라스토머 물질에 대한 전구체, 또는 유기 액체일 수 있음)을 포함하는 조성물을 추가로 제공한다.

[0150] 한 구체예에서, 본 발명은 수용액 또는 고형물로서 다산 (전형적으로 700 내지 50,000, 또는 700 내지 28,000의 수평균 분자량을 가짐)을 본원에 규정된 바와 같은 Q'-H 및 G'-H와 선택적으로 촉매 전형적으로 산 또는 염기 촉매의 존재하에 120 내지 200 섭씨의 온도에서 불활성 대기하에 2 내지 72시간의 기간 동안 1:1.5 내지 1:20 및 더욱 바람직하게는 1:2 내지 1:10의 폴리에테르 (G'-H 및 Q'-H) 대 다산의 중량 비로 반응시켜 반응에 존재하거나 반응 동안 발생한 물의 제거를 확실히함으로써 수득되거나 수득가능한 화합물을 제공한다. 이는 중간체를 발생시키고 이는 후속하여 1:1 내지 22:1의 폴리에테르 작용기화된 다산 (상기 형성됨) 대 아민계 다염기 종의 중량 비로 30 내지 130°C의 온도에서 0.25 내지 24 시간의 기간 동안 불활성 대기 하에 물의 부재하에 아민계 다염기 종과 반응한다. 때때로, 이는 적절한 용매 또는 중합성 담체에서 수행되는 반면, 그 밖의 환경에서 반응물은 선택적으로 용융물로서 순수하게 (용매 없이) 처리된다.

[0151] 본원에 사용된 바와 같이, 실질적으로 물이 부재한다는 표현은 반응이 소량의 물 예를 들어, 일반적인 처리에서 제거되지 않은 오염물 또는 미량을 함유함을 나타낸다.

[0152] 폴리에테르 작용기화된 다산과 아민계 다염기 종의 반응 생성물은 1000 내지 300,000, 또는 더욱 바람직하게는 2000 또는 5000 내지 75,000 또는 150,000 g/mole의 수평균 분자량을 가질 수 있다.

[0153] 한 구체예에서, 상기 공정은 폴리(메트)아크릴산 대신에 다양한 공중합체 예컨대, 폴리(메트)아크릴-co-말레산; 폴리아크릴-co-이타콘 산; 폴리아크릴-co-AMPS 산, 폴리이타콘-co-아크릴레이트 산; 폴리이타콘-co-아크릴아미드 산; 등을 사용하여 당업자에 의해 수행될 수 있다.

[0154] 미세하게 분할된 미립자 고형물 (전형적으로 안료 또는 충전제)은 10 나노미터 내지 10 마이크론, 또는 바람직하게는, 10 나노미터 내지 1, 2, 3, 또는 5 마이크론, 또는 바람직하게는, 20 나노미터 내지 1, 2, 3, 또는 5 마이크론의 직경으로 광 산란 기법에 의해 측정된 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 입자 크기 범위는 상당히 광범위한데, 왜냐하면 일부 구체예에서, 더 큰 입자 크기가 초기에 존재하며 그 후 입자 크기는 본 명세서의 분산제의 존재하에 추가로 감소된다.

산업적 적용

[0155] 한 구체예에서, 본원에 기재된 반응 생성물 또는 공중합체는 미립자 고형물 물질을 분산시키는데 전형적으로 사용된 분산제이다.

[0156] 상이한 구체예에서 본원에 기재된 반응 생성물 또는 공중합체는 유기 매질 중의 미립자의 분산물의 중량을 기준으로 0.1 내지 50 wt%, 또는 0.25 내지 35 wt%, 및 0.5 내지 30 wt%로부터 선택된 범위로 본 발명의 조성물중에 존재한다.

[0157] 본 조성물에 존재하는 미립자 고형물은 해당 온도에서 유기 매질에 실질적으로 불용성이며 그러한 조성물 내에서 미세하게 분할된 형태로 안정화되는 것이 요망되는 임의의 무기 또는 유기 고형 물질일 수 있다. 미립자 고형물은 과립 물질, 섬유, 판형의 형태로 또는 분말, 흔히 블로운 분말(blown powder)의 형태로 존재할 수 있다. 한 구체예에서, 미립자 고형물은 충전제 또는 안료이다.

[0159] 적합한 고형물의 예로는 플라스틱 물질을 위한 안료, 중량제, 충전제, 발포제, 및 방염제; 금속; 세라믹, 세라믹 안료, 연마제, 커패시터 (capacitor), 또는 연료 전지를 위한 미립자 세라믹 물질 및 자성 물질; 유기 및 무기 나노분산 고형물; 복합 물질을 위한 섬유, 예컨대, 목재, 종이, 유리, 스틸, 또는 탄소 및 봉소가 있다.

[0160] 한 구체예에서, 고형물은 예를 들어, 문헌 [Third Edition of the Colour Index (1971)] 및 이의 후속 수정판 및 이의 보충판에 "안료"라는 제목의 챕터에 기술된 공지된 임의의 부류의 안료로부터의 유기 안료이다. 유기 안료의 예로는 아조, 디스아조, 트리스아조, 응축된 아조, 아조 레이크, 나프톨 안료, 안탄트론, 안트라피리미딘, 안트라퀴논, 벤즈이미다졸론, 카르바졸, 디케토피롤로피롤, 플라반트론, 인디고이드 안료, 인단트론, 이소디벤즈안트론, 이소인단트론, 이소인돌리논, 이소인돌린, 이소비올란트론, 금속 착물 안료, 옥사진, 페릴린, 페리논, 피란트론, 피라졸로퀴나졸론, 퀴나크리돈, 퀴노프탈론, 티오인디고, 트리아릴카르보늄 안료, 트리펜디옥사진, 잔텐 및 프탈로시아닌 시리즈, 특히 구리 프탈로시아닌 및 이의 핵 할로겐화된 유도체, 및 또한, 산성, 염기성 및 매염 염료의 레이크 (lake)로부터 안료들이 있다. 카본 블랙은 염밀하게는 무기물이지만, 이의 분산 특성에서는 오히려 유기 안료에 가깝게 작용한다. 한 구체예에서, 유기 안료는 프탈로시아닌, 특히 구리 프탈로시아닌, 모노아조, 디스아조, 인단트론, 안트란트론, 퀴나크리돈, 디케토피롤로피롤, 페릴렌 및 카본 블록이다.

[0161] 무기 안료의 예로는 금속성 옥사이드, 예컨대, 티타늄 디옥사이드, 루틸 티타늄 디옥사이드 및 표면 코팅된 티타늄 디옥사이드, 상이한 색상 예컨대, 황색 및 흑색의 티타늄 옥사이드, 상이한 색상 예컨대, 황색, 적색, 갈색 및 흑색의 철 옥사이드, 징크 옥사이드, 지르코늄 옥사이드, 알루미늄 옥사이드, 옥시-금속성 화합물, 예컨대, 비스무트 바나레이트, 코발트 알루미네이트, 코발트 스태네이트, 코발트 징케이트, 징크 크로메이트, 및 망간, 니켈, 티타늄, 크롬, 안티몬, 마그네슘, 코발트, 철 또는 알루미늄 중 둘 이상의 혼합된 금속 옥사이드, 프러시안 블루(Prussian blue), 베밀리언(vermillion), 울트라마린(ultramarine), 징크 포스페이트, 징크 설파이드, 칼슘 및 징크의 몰리브네이트 및 크로메이트, 금속 이펙트 안료 예컨대, 알루미늄 플레이크, 구리, 및 구리/징크 합금, 진주광택 플레이크(pearlescent flake) 예컨대, 납 카보네이트 및 비스무트 옥시클로라이드를 포함한다.

[0162] 무기 고형물은 중량제 및 충전제, 예컨대, 중질(ground) 및 침강성(precipitated) 칼슘 카보네이트, 칼슘 설페이트, 칼슘 옥사이드, 칼슘 옥살레이트, 칼슘 포스페이트, 칼슘 포스포네이트, 바륨 설페이트, 바륨 카보네이트, 마그네슘 옥사이드, 마그네슘 하이드록사이드, 천연 마그네슘 하이드록사이드 또는 수활석 (brucite), 침강성 마그네슘 하이드록사이드, 마그네슘 카보네이트, 돌로마이트, 알루미늄 트리하이드록사이드, 알루미늄 하이드로페옥사이드 또는 베마이트 (boehmite), 칼슘 및 마그네슘 실리케이트, 나노클레이(nanoclay)를 포함한 알루미노실리케이트, 카올린, 벤토나이트, 헥토라이트 및 사포나이트를 포함한 몬모릴로나이트, 운모(mica), 백운모(muscovite), 금운모(phlogopite), 레피도라이트(lepidolite) 및 클로라이트(chlorite)를 포함한 탈크(talc), 츄크(chalk), 합성 및 침강성 실리카, 품드(fumed) 실리카, 금속 섬유 및 분말, 징크, 알루미늄, 유리 섬유, 내화성 섬유(refractory fibre), 단일- 및 다중-벽 탄소 나노튜브를 포함한 카본 블랙, 보강(reinforcing) 및 비보강(non-reinforcing) 카본 블랙, 그라파이트, 베크민스터풀러렌 (Buckminsterfullerene), 아스팔텐, 그라펜, 다이아몬드, 알루미나, 석영, 실리카겔, 목재 분말, 연질 및 경질 목재를 포함한 목재 플레이크, 톱밥, 분말화된 종이/섬유, 셀룰로오스 섬유, 예컨대, 케나프(kenaf), 대마(hemp), 사이잘(sisal), 아마(flax), 목화, 무명 린터(cotton linter), 주트(jute), 라미(ramie), 왕겨(rice husk or hull), 라피아(raffia), 타이파 리드(typha reed), 코코넛 섬유, 야자(coir), 팜 오일 섬유(oil palm fibre), 케이폭(kapok), 바나나 잎, 카로(caro), 쿠라우아(curaua), 헤네켄 잎(henequen leaf), 하라케케 잎(harakeke leaf), 아바카(abaca), 사탕수수 바가스(sugar cane bagasse), 짚(straw), 대나무 스트립(bamboo strip), 밀가루, 및 MDF 등, 질석(vermiculite), 제올라이트(zeolite), 하이드로탈사이트(hydrotalcite), 벌전 소로부터의 플라이 애쉬(fly ash), 소각된 하수 슬러지 애쉬, 포зол란(pozzolane), 고로 슬래그(blast furnace slag), 석면(asbestos), 크리소타일(chrysotile), 앤토필라이트(anthophyllite), 청석면(crocidolite), 규화석 (wollastonite), 및 애터펄자이트(attapulgite) 등, 미립자 세라믹 물질, 예컨대, 알루미나, 지르코니아, 티타니아, 세리아, 실리콘 니트라이드, 알루미늄 니트라이드, 보론 니트라이드, 실리콘 카바이드, 보론 카바이드, 혼합된 실리콘-알루미늄 니트라이드 및 금속 티타네이트; 미립자 자성 물질, 예컨대, 전이금속, 혼히 철 및 크롬의 자성 옥사이드, 예를 들어, 감마- Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , 및 코발트-도핑된 철 옥사이드, 페라이트(ferrite), 예를 들어, 바륨 페라이트; 및 금속 입자, 예를 들어, 금속성 알루미늄, 철, 니켈, 코발트, 구리, 은, 금, 팔라듐 및 백금 및 이들의 합금을 포함한다.

[0163] 다른 유용한 고형 물질은 방염제, 예컨대, 펜타브로모디페닐 에테르, 옥타브로모디페닐 에테르, 데카브로모디페

닐 에테르, 헥사브로모사이클로도데칸, 암모늄 폴리포스페이트, 멜라민, 멜라민 시아누레이트, 안티몬 옥사이드 및 보레이트를 포함한다.

[0164] 본 발명의 조성물에 존재하는 유기 매질은 한 구체예에서는 플라스틱 또는 엘라스토머 물질 또는 플라스틱 또는 엘라스토머 물질에 대한 전구체이며, 또 다른 구체예에서는 유기 액체이다. 극성 유기 액체가 전형적으로 사용되지만, 유기 액체는 비극성 또는 극성 유기 액체일 수 있다. 유기 액체와 관련된 용어 "극성"은 유기 액체가 ["A Three Dimensional Approach to Solubility" by Crowley et al. in Journal of Paint Technology, Vol. 38, 1966, at page 269]을 제목으로 하는 논문에 기재된 바와 같이 중간 정도 내지 강한 정도의 결합을 형성시킬 수 있음을 의미한다. 그러한 유기 액체는 일반적으로 상기 언급된 논문에 정의된 바와 같이 5개 이상의 수소결합 수를 지닌다.

[0165] 적합한 극성 유기 액체의 예는 아민, 에테르, 특히, 저급 알킬 에테르, 유기산, 에스테르, 케톤, 글리콜, 알콜 및 아미드이다. 그러한 중간 정도로 강한 수소 결합 액체의 다양한 특정 예는 ["Compatibility and Solubility" by Ibert Mellan (published in 1968 by Noyes Development Corporation) in Table 2.14 on pages 39-40]을 제목으로 하는 도서에 제공되어 있으며, 이들 액체 모두는 본원에서 사용되는 바와 같은 용어인 극성 유기 액체의 범위에 속한다.

[0166] 한 구체예에서, 극성 유기 액체는 디알킬 케톤, 알칸 카르복실산과 알칸올의 알킬 에스테르, 특히 전체 6 또는 8개의 탄소 원자를 함유하고 이를 포함하는 그러한 액체를 포함한다. 극성 유기 액체의 예는 디알킬 및 사이클로알킬 케톤, 예컨대, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디에틸 케톤, 디-이소프로필 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 디-이소부틸 케톤, 메틸 이소아밀 케톤, 메틸 n-아밀 케톤 및 사이클로헥사논; 알킬 에스테르, 예컨대, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 에틸 포르메이트, 메틸 프로피오네이트, 메톡시프로필 아세테이트 및 에틸 부티레이트; 글리콜 및 글리콜 에스테르 및 에테르, 예컨대, 에틸렌 글리콜, 2-에톡시에탄올, 3-메톡시프로필프로판올, 3-에톡시프로필프로판올, 2-부톡시에틸 아세테이트, 3-메톡시프로필 아세테이트, 3-에톡시프로필 아세테이트 및 2-에톡시에틸 아세테이트; 알칸올, 예컨대, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올 및 이소부탄올 및 디알킬 및 사이클릭 에테르, 예컨대, 디에틸 에테르 및 테트라하이드로푸란을 포함한다. 한 구체예에서, 용매는 알칸올, 알칸 카르복실산 및 알칸 카르복실산의 에스테르이다.

[0167] 극성 유기 액체로서 사용될 수 있는 유기 액체의 예는 필름-형성 수지이다. 그러한 수지의 예는 폴리아미드, 예컨대, Versamid™ 및 Wolfamid™, 및 셀룰로오스 에테르, 예컨대, 에틸 셀룰로오스 및 에틸 하이드록시에틸 셀룰로오스, 니트로셀룰로오스 및 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 수지, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 수지의 예는 단유(short oil) 알키드/멜라민-포름알데하이드, 폴리에스테르/멜라민-포름알데하이드, 열경화성 아크릴/멜라민-포름알데하이드, 장유(long oil) 알키드, 폴리에테르 폴리올 및 다중-매질 수지(multi-media resin), 예컨대, 아크릴 및 우레아/알데하이드를 포함한다.

[0168] 유기 액체는 폴리올, 즉, 둘 이상의 하이드록시 기를 지니는 유기 액체일 수 있다. 한 구체예에서, 폴리올은 알파-오메가 디올 또는 알파-오메가 디올 에톡실레이트를 포함한다.

[0169] 한 구체예에서, 비-극성 유기 액체는 지방족 기, 방향족 기 또는 이들의 혼합물을 함유하는 화합물이다. 비-극성 유기 액체는 할로겐화되지 않은 방향족 탄화수소(예를 들어, 톨루엔 및 자일렌), 할로겐화 방향족 탄화수소(예를 들어, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 클로로톨루엔), 할로겐화되지 않은 지방족 탄화수소(예를 들어, 완전히 및 부분적으로 포화된 6 또는 그 초과의 탄소 원자를 함유하는 선형 및 분지형 지방족 탄화수소), 할로겐화 지방족 탄화수소(예를 들어, 디클로로메탄, 카본 테트라클로라이드, 클로로포름, 트리클로로에탄) 및 자연 비-극성 유기물(예를 들어, 식물성 오일, 해바라기유, 아마인유, 테르펜 및 글리세라이드)을 포함한다.

[0170] 한 구체예에서, 유기 액체는 전체 유기 액체를 기준으로 하여 적어도 0.1 중량%, 또는 1 중량% 또는 그 초과의 극성 유기 액체를 포함한다.

[0171] 한 구체예에서, 유기 액체는 물을 함유하지 않는다. 한 구체예에서, 유기 연속 매질은 유기 연속 매질의 중량을 기준으로 하여 5 중량% 미만의 물, 더욱 바람직하게는 2 또는 1 중량% 미만의 물, 및 또 다른 구체예에서, 0.5 중량% 미만의 물을 갖는다.

[0172] 플라스틱 물질은 열경화성 수지 또는 열가소성 수지일 수 있다. 본 발명에 유용한 열경화성 수지는 가열되거나, 촉매작용되거나, 자외선, 레이저 광, 적외선, 양이온, 전자 빔 또는 마이크로파 방사선으로 처리되는 경우 화학 반응이 진행되어 비교적 불용해성이 되는 수지를 포함한다. 열경화성 수지에서의 전형적인 반응은 불포화 이중결합의 산화, 에폭시/아민, 에폭시/카르보닐, 에폭시/하이드록실과 관련된 반응, 에폭시와 루이

스산 또는 루이스 염기, 폴리이소시아네이트/하이드록시, 아미노 수지/하이드록시 모이어티(moiety)의 반응, 폴리아크릴레이트의 자유 라디칼 반응, 에폭시 수지와 비닐 에테르의 양이온 중합 및 실라놀의 축합을 포함한다. 불포화 수지의 예는 하나 이상의 디올과의 하나 이상의 이산(diacid) 또는 무수물의 반응에 의해서 제조된 폴리에스테르 수지를 포함한다. 그러한 수지는 일반적으로 반응성 단량체, 예컨대, 스티렌 또는 비닐톨루엔과의 혼합물로서 공급되고, 흔히 오르토프탈릭 수지 및 이소프탈릭 수지로 일컬어진다. 추가의 예는 폴리에스테르 사슬에 공-반응물로서 디사이클로펜타디엔(DCPD)을 사용하는 수지를 포함한다. 추가의 예는 또한, 일반적으로 비닐 에스테르 수지로 일컬어지는, 스티렌 중의 용액으로서 후속 공급되는, 불포화 카르복실산, 예컨대, 메타크릴산과의 비스페놀 A 디글리시딜 에테르의 반응 생성물을 포함한다.

[0173]

하이드록시 작용기를 지니는 중합체(흔히, 폴리올)가 열경화 시스템에서 광범위하게 사용되어 아미노 수지 또는 폴리이소시아네이트와 가교된다. 폴리올은 아크릴 폴리올, 알키드 폴리올, 폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올 및 폴리우레탄 폴리올을 포함한다. 전형적인 아미노 수지는 멜라민 포름알데하이드 수지, 벤조구안아민 포름알데하이드 수지, 우레아 포름알데하이드 수지 및 글리콜우릴 포름알데하이드 수지를 포함한다. 폴리이소시아네이트는 단량체 지방족 디이소시아네이트 및 단량체 방향족 디이소시아네이트뿐만 아니라 이들의 중합체를 포함하는 둘 또는 그 초과의 이소시아네이트 기를 지니는 수지이다. 전형적인 지방족 디이소시아네이트는 핵소메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 수소화된 디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함한다. 전형적인 방향족 이소시아네이트는 툴루엔 디이소시아네이트 및 디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함한다.

[0174]

플라스틱 물질 예컨대, 열경화성 수지는 보트 선체의 부품, 육조, 샤워 트레이, 시트, 도관 및 기차, 트램, 배, 비행기용 격벽, 자동 차량용 바디 패널 및 트럭 베드에 유용할 수 있다.

[0175]

요망되는 경우, 플라스틱 물질을 함유하는 조성물은 다른 성분, 예를 들어, 본 발명의 화합물 이외의 분산제, 무적제(antifogging agent), 핵형성제(nucleator), 발포제, 방염제, 공정 보조제, 계면활성제, 가소제, 열 안정화제, UV 흡수제, 산화방지제, 향료, 모울드 이형 보조제, 정전기방지제, 항미생물제, 살생제, 커플링제, 윤활제(외부 및 내부), 충격 보강제, 슬립제(slip agent), 공기 방출제(air release agent) 및 점도 저하제(viscosity depressant)를 함유할 수 있다.

[0176]

조성물은 전형적으로 1 내지 95중량%의 미립자 고형물을 함유하며, 정확한 양은 고형물의 특성에 좌우되고, 그러한 양은 고형물의 특성 및 고형물 및 극성 유기 액체의 상대적인 밀도에 좌우된다. 예를 들어, 고형물이 유기 물질, 예컨대, 한 구체예로 유기 안료인 조성물은 15 내지 60중량%의 고형물을 함유하는 반면, 고형물이 무기 물질, 예컨대, 한 구체예로 무기 안료, 충전제 또는 중량제인 조성물은 조성물의 전체 중량을 기준으로 하여 40 내지 90중량%의 고형물을 함유한다.

[0177]

조성물은 분산액을 제조하도록 공지된 임의의 통상의 방법에 의해서 제조될 수 있다. 따라서, 고형물, 유기 매질 및 분산제는 임의의 순서로 혼합될 수 있고, 그 후, 혼합물은 기계적 처리로 처리되어 분산액이 형성될 때까지 예를 들어, 볼 밀링(ball milling), 비드 밀링, 그레벌 밀링(gravel milling), 고전단 혼합 또는 플라스틱 밀링에 의해서 고형물의 입자를 적절한 크기로 감소시킨다. 대안적으로, 고형물은 독립적으로 또는 유기 매질 또는 분산제와의 혼합물로 그 입자 크기가 감소되도록 처리될 수 있으며, 이어서, 나머지 성분 또는 성분들이 첨가되고, 혼합물이 진탕되어 조성물을 제공한다.

[0178]

한 구체예에서, 본 발명의 조성물은 액체 분산액에 적합하다. 한 구체예에서, 그러한 분산액 조성물은 (a) 0.5 내지 40 부의 미립자 고형물, (b) 본원에 기재된 공중합체로서 또한 공지된 아민계 다염기 화합물과 폴리에테르 작용기화된 다산의 0.5 내지 30 부의 반응 생성물, 및 (c) 30 내지 99 부의 유기 매질을 포함하며, 여기서, 모든 부는 중량부이고, 양 (a) +(b) +(c) = 100이다.

[0179]

한 구체예에서, 성분 a)는 0.5 내지 40 부의 안료를 포함하고, 그러한 분산물은 밀-베이스로서 유용하다.

[0180]

상기 본원에서 개시된 바와 같이, 본 발명의 조성물은 미립자 고형물이 본원에 기재된 공중합체로서 또한 공지된 아민 다염기 종 또는 이의 염과 폴리에테르 작용기화된 다산의 반응 생성물의 존재하에 유기 액체 중에서 밀링되는 밀-베이스를 제조하기에 적합하다.

[0181]

따라서, 본 발명의 또한 추가의 구체예에 따르면, 미립자 고형물, 유기 액체 및 본원에 기재된 공중합체로서 또한 공지된 아민 다염기 종 또는 이의 염과 폴리에테르 작용기화된 다산의 반응 생성물을 포함하는 밀-베이스가 제공된다.

[0182]

전형적으로, 밀-베이스는 밀-베이스의 전체 중량을 기준으로 하여 20 내지 70 중량%의 미립자 고형물을 함유한다. 한 구체예에서, 미립자 고형물은 밀-베이스의 10 중량% 이상, 또는 20 중량% 이상이다. 그러한 밀-베이스

는 밀링 전 또는 후에 첨가되는 결합제를 선택적으로 함유할 수 있다. 결합제는 유기 액체의 휘발 시에 조성물을 결합시킬 수 있는 중합체 물질이다.

[0183] 결합제는 천연 및 합성 물질을 포함하는 중합체 물질이다. 한 구체예에서, 결합제는 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리스티렌(polystyrenic), 폴리에스테르, 폴리우레탄, 알카드, 폴리사카라이드, 예컨대, 셀룰로오스 및 천연 단백질, 예컨대, 카제인을 포함한다. 한 구체예에서, 결합제는 미립자 고형물의 양을 기준으로 하여 100% 초과, 200% 초과, 300% 초과 또는 400% 초과로 조성물에 존재한다.

[0184] 밀-베이스에서의 선택적 결합제의 양은 넓은 한계에 걸쳐서 다양할 수 있지만, 전형적으로는 밀-베이스의 연속/액체 상의 10 중량% 이상, 및 흔히 20 중량% 이상이다. 한 구체예에서, 결합제의 양은 밀-베이스의 연속/액체 상의 50 중량% 이하 또는 40 중량% 이하이다.

[0185] 밀-베이스 중의 분산제의 양은 미립자 고형물의 양에 좌우되지만, 전형적으로는 밀-베이스의 0.5 내지 20 중량% 이다. 더 높은 농도가 일부 카본 블랙 및 나노-입자와 같은 높은 표면적 물질에 바람직하다.

[0186] 본 발명의 조성물로부터 제조된 분산물 및 밀베이스는 비-수성 및 무용매 포뮬레이션으로서, 에너지 경화성 시스템(자외선, 레이저 광, 적외선, 양이온성, 전자 빔, 마이크로파)이 단량체, 올리고머 등, 또는 그러한 포뮬레이션에 존재하는 조합물과 함께 사용되는, 비-수성 및 무용매 포뮬레이션에 사용하기에 특히 접합하다. 이들은 플라스틱; 폴리올 및 플라스티콜 분산물; 비-수성 세라믹 공정, 특히, 테이프-캐스팅(tape-casting), 젤-캐스팅, 닉터-블레이드(doctor-blade), 피에조세라믹 프린팅 (piezoceramic printing), 압출 및 사출 성형 유형의 공정에 사용하기에 특히 적합하다. 추가의 예는 등압 압축을 위한 건조 세라믹 분말; 복합물, 예컨대, 시트 성형(sheet moulding) 및 벌크 성형 화합물, 수지 전달 성형, 인발성형(pultrusion), 핸드-레이-업 및 스프레이-레이-업 공정, 매칭된 다이 성형(matched die moulding); 캐스팅 수지와 같은 건설 재료, 및 플라스틱 물질의 제조에 존재할 것이다. 이들은 안료 및 충전제의 표면 개질에 유용하여 상기 적용에 사용되는 건조 분말의 분산성을 개선시킨다. 코팅 물질의 추가의 예는 문헌[Bodo Muller, Ulrich Poth, Lackformulierung und Lackrezeptur, Lehrbuch fr Ausbildung und Praxis, Vincentz Verlag, Hanover (2003) and in P.G.Garrat, Strahlenhartung, Vincentz Verlag, Hanover (1996)]에 제공되어 있다. 인쇄 잉크 포뮬레이션의 예는 문헌[E.W.Flick, Printing Ink and Overprint Varnish Formulations - Recent Developments, Noyes Publications, Park Ridge NJ, (1990)] 및 그 후속 판에 제공되어 있다.

[0187] 한 구체예에서, 본 발명의 조성물은 하나 이상의 추가의 공지된 분산제를 추가로 포함한다.

[0188] 하기 실시예는 본 발명의 예시를 제공한다. 이들 실시예는 총 망라하는 것이 아니며, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것이 아니다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0189] 실시예

[0190] 성분 목록

[0191] CarbosperseTM K752, 물에서 63 wt% 활성으로 Lubrizol로부터 입수가능한 중량 평균 분자량 2000g/mole인 폴리아크릴산.

[0192] Carbosperse K732, 물에서 50 wt% 활성으로 Lubrizol로부터 입수가능한 중량 평균 분자량 6000g/mole인 폴리아크릴산.

[0193] 물에서 50 wt% 활성으로 Sigma-Aldrich로부터 입수가능한 분자량 3000g/mole의 폴리(아크릴-co-말레산).

[0194] SurfonamineTM L-100, Huntsman으로부터 입수가능한 폴리에테르아민.

[0195] Surfonamine B-200, Huntsman으로부터 입수가능한 폴리에테르아민.

[0196] Sigma-Aldrich로부터 입수가능한 폴리(에틸렌 글리콜-ran-프로필렌 글리콜) 모노부틸 에테르, 분자량 970 g/mole

[0197] Sigma-Aldrich로부터 입수가능한 폴리(에틸렌 글리콜-ran-프로필렌 글리콜) 모노부틸 에테르, 분자량 1700 g/mole

[0198] C12-15 알콜을 폴리프로필렌 옥사이드 (MW 1660)와 반응시키고 이어서 생성된 폴리에테르알콜의 아크릴로니트릴

로의 염기 촉매된 첨가 및 후속한 수소화에 의한 아민 (85% 활성) 제공으로 이루어진 Lubrizol로부터 입수 가능한 폴리에테르 아민.

- [0199] C12-15 알콜을 폴리부틸렌 옥사이드 (MW 1700)와 반응시키고 이어서 생성된 폴리에테르알콜의 아크릴로니트릴로의 염기 촉매된 첨가 및 후속한 수소화에 의한 아민 (80% 활성) 제공으로 이루어진 폴리에테르 아민 (ex Lubrizol).
- [0200] Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르, 분자량 750g/mole.
- [0201] Ineos로부터 입수 가능한 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르, 분자량 500 g/mole.
- [0202] Ineos로부터 입수 가능한 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르, 분자량 350 g/mole.
- [0203] Croda로부터 입수 가능한 SynperonicTM A11 (폴리에테르 알콜, 에틸렌 옥사이드와 반응시킨 50% 선형 및 50% 모노분지형인 C13/15 알콜 혼합물로 이루어짐 (MW 484)).
- [0204] Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 폴리(프로필렌 글리콜) 모노부틸 에테르 분자량 1000g/mole.
- [0205] Fisher로부터 입수 가능한 톨루엔.
- [0206] Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 폴리프로필렌 글리콜 분자량 1000g/mole.
- [0207] Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 테트라에틸렌펜타민.
- [0208] Nippon Shokubai로부터 입수 가능한 EpominTM SP-006 분자량 600g/mole.
- [0209] Nippon Shokubai로부터 입수 가능한 Epomin SP-018 분자량 1800g/mole.
- [0210] Nippon Shokubai로부터 입수 가능한 Epomin P-1050 분자량 70,000g/mole.
- [0211] 물 중의 85% 용액으로서 Fisher로부터 입수 가능한 오르토 인산.
- [0212] Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 숙신산 무수물.
- [0213] Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 디메틸 설페이트.
- [0214] US6051627의 실시예 9에 따라 합성된 포스페이트 폴리알킬렌글리콜 모노알킬에테르.
- [0215] Evonik으로부터 입수 가능한 PrintexTM 60.
- [0216] 물에서 46% 활성인 Lubrizol로부터 입수 가능한 폴리(이타콘산) 분자량 30,000 g/mole.
- [0217] Fisher로부터 입수 가능한 이소프로필 알콜.
- [0218] Albritect CP-30, 물에서 20 % 활성이며 중량 평균 분자량이 30,000-90,000 g/mole인 Rhodia로부터 입수 가능한 폴리아크릴-코-비닐 포스폰 산.
- [0219] CarbosperseTM K-775, 물에서 50 % 활성이며 중량 평균 분자량이 15,000 g/mole인 Lubrizol로부터 입수 가능한 설폰산 기를 함유하는 폴리아크릴산 공중합체.
- [0220] 물에서 35.37 % 활성이며 분자량 3,000 g/mole인 Lubrizol로부터 입수 가능한 폴리(메타크릴산).
- [0221] Surfonamine B-100, Huntsman로부터 입수 가능한 폴리에테르아민.
- [0222] Surfonamine L-207, Huntsman로부터 입수 가능한 폴리에테르아민.
- [0223] Nittobo로부터 PAA-01로서 입수 가능한 물에서 15% 활성인 폴리알릴아민.
- [0224] Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 디메틸아미노프로필아민.
- [0225] Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 과산화수소.
- [0226] Sigma-Aldrich로부터 입수 가능한 폐닐 이소시아네이트.
- [0227] 중간체 실시예
- [0228] 실시예_1: Carbosperse K752 (26.52 부) 및 Surfonamine L-100 (23.20 부) 및 폴리(에틸렌 글리콜-ran-프로필

렌 글리콜) 모노부틸 에테르 (MW 970, 69.62 부)를 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 트랩과 질소 블랭킷 하에 120°C로 가열하고 3시간 동안 교반하고, 이어서 140°C로 가열하고 1½ 시간 동안 교반하고, 이어서 180°C로 가열하고 24시간 동안 교반하여, 투명한 갈색 액체를 제공하였다. 이는 중간체 1이다.

[0229] 실시예 2: Carbosperse K752 (20.75 부) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (MW 750, 13.62 부) 및 오르토 인산 (0.24 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 트랩과 질소 블랭킷 하에 120°C로 가열하고 2시간 동안 교반하고, 이어서 폴리(에틸렌 글리콜-ran-프로필렌 글리콜) 모노부틸 에테르 (MW 970, 52.83 부)를 충전시키고 180°C로 가열하고 24시간 동안 교반하여, 액체를 제공하였다. 이는 중간체 2이다.

[0230] 실시예 3: Carbosperse K752 (151.73 부) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (MW 500, 66.38 부) 및 폴리(에틸렌 글리콜-ran-프로필렌 글리콜) 모노부틸 에테르 (MW 970, 398.29 부)를 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 트랩과 질소 블랭킷 하에 120°C로 가열하고 2시간 동안 교반하고, 이어서 140°C로 가열하고 3시간 동안 교반하고, 이어서 180°C로 가열하고 24시간 동안 교반하여, 투명한 액체를 제공하였다. 이는 중간체 3이다.

[0231] 실시예 4: Carbosperse K752 (27.05 부) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (MW 500, 5.92 부) 및 폴리(에틸렌 글리콜-ran-프로필렌 글리콜) 모노부틸 에테르 (MW 970, 71.00 부)를 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 트랩과 질소 블랭킷 하에 120°C로 가열하고 1시간 동안 교반하고, 이어서 140°C로 가열하고 1½ 시간 동안 교반하고, 이어서 180°C로 가열하고 24시간 동안 교반하여, 탁한 황색 액체를 제공하였다. 이는 중간체 4이다.

[0232] 실시예 5: Carbosperse K752 (51.14 부) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (MW 500, 22.38 부) 및 오르토 인산 (0.84 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 트랩과 질소 블랭킷 하에 120°C로 가열하고 4시간 동안 교반하고, 이어서 폴리(에틸렌 글리콜-ran-프로필렌 글리콜) 모노부틸 에테르 (MW 1700, 228.21 부)로 충전시키고 180°C로 가열하고 24시간 동안 교반하여, 주황색 액체를 제공하였다. 이는 중간체 5이다.

[0233] 실시예 6: Carbosperse K752 (11.73 부) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (MW 500, 5.13 부) 및 Surfonamine B-200 (61.56 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 트랩과 질소 블랭킷 하에 120°C로 가열하고 3시간 동안 교반하고, 이어서 140°C로 가열하고 2½ 시간 동안 교반하고, 이어서 160°C로 가열하고 18½ 시간 동안 교반하여, 투명한 주황색 액체를 제공하였다. 이는 중간체 6이다.

[0234] 실시예 7: Carbosperse K752 (39.66 부) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (MW 500, 17.35 부) 및 폴리(프로필렌 글리콜) 모노부틸 에테르 (MW 1000, 104.10 부)를 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 트랩과 질소 블랭킷 하에 120°C로 가열하고 3시간 동안 교반하고, 이어서 140°C로 가열하고 2시간 동안 교반하고, 이어서 180°C로 가열하고 30시간 동안 교반하여, 투명한 액체를 제공하였다. 이는 중간체 7이다.

[0235] 실시예 8: Carbosperse K732 (21.91 부) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (MW 500, 7.61 부) 및 폴리(에틸렌 글리콜-ran-프로필렌 글리콜) 모노부틸 에테르 (MW 970, 45.64 부)를 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 트랩과 질소 블랭킷 하에 120°C로 가열하고 2시간 동안 교반하고, 이어서 140°C로 가열하고 1½ 시간 동안 교반하고, 이어서 180°C로 가열하고 24시간 동안 교반하여, 투명한 황색 액체를 제공하였다. 이는 중간체 8이다.

[0236] 실시예 9: 폴리(아크릴-co-말레산) (46.10 부) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (MW 500, 18.38 부) 및 오르토 인산 (0.45 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 트랩과 질소 블랭킷 하에서 150°C로 가열하고 2½ 시간 동안 교반하고, 이어서 폴리(에틸렌 글리콜-ran-프로필렌 글리콜) 모노부틸 에테르 (MW 970, 106.98 부)로 충전시키고 180°C로 가열하고 30시간 동안 교반하여, 액체를 제공하였다. 이는 중간체 9이다.

[0237] 실시예 10: Carbosperse K752 (70.55 부) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (MW 500, 30.87 부) 및 폴리에테르 아민 (C12-15 알콜을 프로필렌 옥사이드 (MW 1660)와 반응시키고, 이어서 생성된 폴리에테르알콜의 아크릴로니트릴로의 염기 촉매된 침가 및 후속 수소화에 의해 아민 (85% 활성)을 제공하는 것으로 이루어짐) (MW 2000, ex Lubrizol, 450.79 부)를 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 트랩과 질소 블랭킷 하에 120°C로 가열하고 2시간 동안 교반하고, 이어서 140°C로 가열하고 3시간 동안 교반하고, 이어서 160°C로 가열하고 17시간 동안 교반하고, 이어서 180°C로 가열하고 24시간 동안 교반하여 갈색 액체를 제공하였다. 이는 중간체 10이다.

[0238] 실시예 11: Carbosperse K752 (27.04 부) 및 Synperonic A11 (15.97 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 트랩과 질소 블랭킷 하에 120°C로 가열하고 1.5시간 동안 교반하고, 이어서 140°C로 가열하고 18시간 동안 교반하고, 온도를 160°C로 증가시키고 따뜻한 (70°C) 폴리(에틸렌 글리콜-ran-프로필렌 글리콜) 모노부틸 에테르 (MW 970, 15.89 부)로 충전시키고 1시간 동안 교반하고 30분에 걸쳐 폴리(에틸렌 글리콜-ran-프로필렌 글리콜) 모노부틸 에테르 (MW 970, 55.09 부)로 충전시키고 이어서 반응 혼합물을 추가로 30분 동안 교반하고, 180°C로

온도를 증가시키고 19시간 동안 교반하여 투명한 황색 액체를 제공하였다. 이는 중간체 11이다.

[0239] 실시예 12: Carbosperse K752 (13.32 부) 및 폴리에테르 아민 (C12-15 알콜을 부틸렌 옥사이드 (MW 1700)와 반응시키고, 이어서 생성된 폴리에테르알콜의 아크릴로니트릴로의 염기 촉매된 첨가 및 후속 수소화에 의해 아민 (80% 활성)을 제공하는 것으로 이루어짐) (MW 2300, ex Lubrizol, 81.00 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 80°C로 가열하고 2시간 동안 교반하고, 트랩용 응축기를 교체하고 120°C로 가열하고 1시간 동안 교반하고, 이어서 140°C로 가열하고 16시간 동안 교반하여 갈색 액체를 제공하였다. 이는 중간체 12이다.

[0240] 실시예 13: Carbosperse K752 (11.46 부) 및 폴리에테르 아민 (C12-15 알콜을 프로필렌 옥사이드 (MW 1660)와 반응시키고, 이어서 생성된 폴리에테르알콜의 아크릴로니트릴로의 염기 촉매된 첨가 및 후속 수소화에 의해 아민 (85% 활성)을 제공하는 것으로 이루어짐) (MW 2100, ex Lubrizol, 64.64 부)를 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 80°C로 가열하고 2.5 시간 동안 교반하고, 이어서 트랩용 응축기를 교체하고 120°C로 가열하고 16시간 동안 교반하고, 이어서 160°C로 가열하고 6시간 동안 교반하여 갈색 액체를 제공하였다. 이는 중간체 13이다.

[0241] 실시예 14: Carbosperse K752 (3.67 부) 및 Surfonamine B-200 (60.35 부)를 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 80°C로 가열하고 1시간 동안 교반하고, 이어서 트랩용 응축기를 교체하고 120°C로 가열하고 3.5시간 동안 교반하고, 이어서 140°C로 가열하고 2시간 동안 교반하고, 이어서 160°C로 가열하고 19시간 동안 교반하여 갈색 액체를 제공하였다. 이는 중간체 14이다.

[0242] 실시예 15: Carbosperse K752 (17.45 부) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (MW 750, 2.86 부) 및 폴리(에틸렌 글리콜-ran-프로필렌 글리콜) 모노부틸 에테르 (MW 970, 45.81 부)를 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 80°C로 가열하고 1시간 동안 교반하고, 이어서 트랩이 구비된 응축기를 교체하고 120°C로 가열하고 2.5 시간 동안 교반하고, 이어서 140°C로 가열하고 1시간 동안 교반하고, 이어서 180°C로 가열하고 17시간 동안 교반하여, 투명한 액체를 제공하였다. 이는 중간체 15이다.

[0243] 실시예 16: Carbosperse K752 (44.15 부) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 메틸 에테르 (MW 350, 47.32 부) 및 Surfonamine B-200 (45.31 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 80°C로 가열하고 2시간 동안 교반하고, 이어서 트랩이 구비된 응축기를 교체하고 120°C로 가열하고 2시간 동안 교반하고, 이어서 140°C로 가열하고 1.5시간 동안 교반하고, 이어서 160°C로 가열하고 21시간 동안 교반하여, 투명한 액체를 제공하였다. 이는 중간체 16이다.

[0244] 실시예 17: 폴리이타콘산 (11.88 부)을 반응 플라스크에서 이소프로필 알콜 (39.25 부) 및 증류수 (50 부)에 용해시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 70°C로 가열시키고 Surfonamine B-200 (30.25 부)으로 충전시켰다. 이를 2시간 동안 70°C에서 가열하였다. 트랩을 첨가하고 110°C로 가열하고 4시간 동안 교반하고, 이어서 130°C로 가열하고 3시간 동안 교반하였다. 트랩과 응축기를 제거하고 160°C로 가열하고 16시간 동안 교반하여, 매우 점성인 갈색 액체를 제공하였다. 이는 중간체 17이다.

[0245] 실시예 18: 폴리이타콘산 (9.37 부)를 반응 플라스크에서 이소프로필 알콜 (39.25 부) 및 증류수 (50 부)에 용해시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 70°C로 가열시키고 Surfonamine B-200 (47.71 부)으로 충전시켰다. 이를 2시간 동안 70°C에서 가열하였다. 트랩을 첨가하고 110°C로 가열하고 3시간 동안 교반하고, 이어서 130°C로 가열하고 2.5시간 동안 교반하였다. 트랩과 응축기를 제거하고 160°C로 가열하고 30시간 동안 교반하여, 점성의 갈색 액체를 제공하였다. 이는 중간체 18이다.

[0246] 실시예 19: Albritec CP 30 (13.93 부), 이소프로필 알콜 (39.25 부), 증류수 (50 부) 및 Surfonamine B-200 (24.75 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 트랩 및 응축기와 질소 블랭킷 하에서 100°C로 가열하고 3시간 동안 교반하고, 이어서 130°C로 가열하고 2시간 동안 교반하였다. 트랩과 응축기를 제거하고 130°C에서 3시간 동안 가열하였다. 식으면 혼합물을 톤투엔 (27 부)에 용해시키고 장착된 톤투엔 함유 딘 앤 스타크 트랩 (dean and stark trap)으로 115°C로 가열하고 3.5시간 동안 교반하고, 이어서 120°C로 가열하고 40시간 동안 교반하여 투명한 주황색 액체를 제공하였다. 이는 중간체 19이다.

[0247] 실시예 20: Carbosperse K-775 (23.04 부), Surfonamine B-200 (56.90 부) 및 이소프로필 알콜 (12 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 50°C로 가열하고 1시간 동안 교반하고, 이어서 70°C로 가열하고 1.5 시간 동안 교반하였다. 트랩을 첨가하고 120°C로 가열하고 3시간 동안 교반하였다. 트랩과 응축기를 제거하고 120°C로 가열하고 17시간 동안 교반하고, 이어서 160°C로 가열하고 24시간 동안 교반하여,

투명한 주황색 액체를 제공하였다. 이는 중간체 20이다.

- [0248] 실시예 21: Carbosperse K-752 (19.12 부) 및 Surfonamine B-200 (120.46 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소의 블랭킷 하에 80°C로 가열하였다. 트랩을 첨가하고 130°C로 가열하고 4시간 동안 교반하였다. 트랩과 응축기를 제거하고 150°C로 가열하고 34시간 동안 교반하여 호박색 점성 액체를 제공하였다. 이는 중간체 21이다.
- [0249] 실시예 22: Surfonamine B-200 (120.46 부) 및 이소프로필 알콜 (11.10 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소의 블랭킷 하에 50°C로 가열하였다. 폴리메타크릴산 (17.05 부)으로 서서히 충전시키고 0.5시간 동안 50°C에서 교반한 후 70°C로 가열하고 1시간 동안 교반하였다. 트랩을 첨가하고 120°C로 가열하고 3.5시간 동안 교반하였다. 트랩과 응축기를 제거하고 160°C로 가열하고 16시간 동안 교반하여 암갈색의 점성 액체를 제공하였다. 이는 중간체 22이다.
- [0250] 실시예 23: Surfonamine B-100 (18.55 부), Surfonamine L-207 (37.33 부) 및 이소프로필 알콜 (7.00 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소의 블랭킷 하에 50°C로 가열하였다. Carbosperse K-752 (10.05 부)로 서서히 충전시키고 0.5시간 동안 50°C에서 교반한 후 70°C로 가열하고 1시간 동안 교반하였다. 트랩을 첨가하고 120°C로 가열하고 3.5시간 동안 교반하였다. 트랩과 응축기를 제거하고 160°C로 가열하고 16시간 동안 교반하여 암적색 액체를 제공하였다. 이는 중간체 23이다.
- [0251] 분산제 실시예
- [0252] 실시예 24: 중간체 1 (25.58 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 120°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (1.97 부)로 충전시키고 6시간 동안 교반하여, 주황색 젤을 제공하였다. 이는 분산제 1 (D1)이다.
- [0253] 실시예 25: 중간체 2 (38.61 부) 및 Epomin SP-006 (2.97 부) 및 폴리프로필렌글리콜 (MW 1000, 41.58 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 70°C로 가열하고 6시간 동안 교반하여, 액체를 제공하였다. 이는 분산제 2 (D2)이다.
- [0254] 실시예 26: 중간체 3 (45.49 부) 및 Epomin SP-006 (3.50 부) 및 폴리프로필렌글리콜 (MW 1000, 48.99 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 70°C로 가열하고 ½ 시간 동안 교반하여, 액체를 제공하였다. 이는 분산제 3 (D3)이다.
- [0255] 실시예 27: 중간체 3 (35.10 부) 및 Epomin SP-006 (4.15 부) 및 폴리프로필렌글리콜 (MW 1000, 39.25 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 70°C로 가열하고 6시간 동안 교반하여, 액체를 제공하였다. 이는 분산제 4 (D4)이다.
- [0256] 실시예 28: 중간체 3 (51.84 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 120°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (3.99 부)로 충전시키고 5시간 동안 교반하고, 70°C로 냉각하고 예열된 (50°C) 폴리프로필렌글리콜 (MW 1000, 55.83 부)로 충전시키고 2시간 동안 교반하여, 투명한 주황색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 5 (D5)이다.
- [0257] 실시예 29: 중간체 3 (25.58 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 120°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (1.71 부)로 충전시키고 5시간 동안 교반하고, 70°C로 냉각하고 폴리프로필렌글리콜 (MW 1000, 27.29 부)을 충전시키고 1시간 동안 교반하여, 황색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 6 (D6)이다.
- [0258] 실시예 30: 중간체 3 (16.55 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 120°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (0.83 부)으로 충전하고 5시간 동안 교반하고, 70°C로 냉각하고 폴리프로필렌글리콜 (MW 1000, 17.38 부)로 충전하고 1시간 동안 교반하여, 황색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 7 (D7)이다.
- [0259] 실시예 31: 중간체 3 (48.36 부) 및 Epomin SP-018 (3.72 부) 및 폴리프로필렌글리콜 (MW 1000, 50.08 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 70°C로 가열하고 6시간 동안 교반하여, 액체를 제공하였다. 이는 분산제 8 (D8)이다.
- [0260] 실시예 32: 중간체 3 (10.55 부) 및 Epomin P-1050 (1.62 부) 및 폴리프로필렌글리콜 (MW 1000, 11.36 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 120°C로 가열하고 6시간 동안 교반하여, 투명한 황색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 9 (D9)이다.
- [0261] 실시예 33: 중간체 4 (23.88 부)를 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 120°C로 가열하고, 예열된 (70°C)

Epomin SP-006 (1.84 부)로 충전시키고 6시간 동안 교반하여, 주황색 젤을 제공하였다. 이는 분산제 10 (D10)이다.

[0262] 실시예 34: 중간체 5 (43.58 부) 및 Epomin SP-006 (3.35 부) 및 폴리프로필렌글리콜 (MW 1000, 46.93 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 70°C로 가열하고 6시간 동안 교반하여, 액체를 제공하였다. 이는 분산제 11 (D11)이다.

[0263] 실시예 35: 중간체 6 (25.74 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 120°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (1.98 부)로 충전시키고 5시간 동안 교반하고, 주황색 젤을 제공하였다. 이는 분산제 12 (D12)이다.

[0264] 실시예 36: 중간체 7 (38.37 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 120°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (2.95 부)로 충전시키고 6시간 동안 교반하여, 주황색 젤을 제공하였다. 이는 분산제 13 (D13)이다.

[0265] 실시예 37: 중간체 8 (22.66 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 120°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (1.74 부)으로 충전시키고 6시간 동안 교반하여, 주황색 젤을 제공하였다. 이는 분산제 14 (D14)이다.

[0266] 실시예 38: 중간체 9 (9.93 부) 및 폴리프로필렌글리콜 (MW 1000, 10.69 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 120°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (0.76 부)으로 충전시키고 6시간 동안 교반하여, 갈색의 투명한 액체를 제공하였다. 이는 분산제 15 (D15)이다.

[0267] 실시예 39: 중간체 3 (10.66 부) 및 톨루엔 (11.77 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 플라스크 상에 장착된 응축기와 질소하에 70°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (0.89 부)로 충전하고 온도를 111°C로 증가시키고 2시간 동안 교반하였다. 반응 온도를 70°C로 저하시키고 이어서 숙신산 무수물 (0.22 부)을 첨가하고 온도를 111°C로 증가시키고 1.5시간 동안 교반하고, 황색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 16 (D16)이다.

[0268] 실시예 40: 중간체 3 (18.49 부) 및 톨루엔 (20.42 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 플라스크 상에 장착된 응축기와 질소하에 70°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (1.54 부)로 충전하고 온도를 111°C로 증가시키고 2.5시간 동안 교반하였다. 반응 온도를 70°C로 저하시키고 이어서 디메틸 셀레이트 (0.39 부)를 첨가하고 온도를 111°C로 증가시키고 2시간 동안 교반하고, 황색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 17 (D17)이다.

[0269] 실시예 41: 중간체 3 (18.14 부) 및 톨루엔 (21.16 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 플라스크 상에 장착된 응축기와 질소하에 70°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (1.51 부)로 충전하고 온도를 111°C로 증가시키고 2.5시간 동안 교반하였다. 반응 온도를 70°C로 저하시키고 이어서 US6051627의 실시예 9 (ex Lubrizol, 1.51 부)를 첨가하고 2시간 동안 교반하고, 황색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 18 (D18)이다.

[0270] 실시예 42: 중간체 3 (310.19 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 120°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (23.92 부)로 충전하고 6시간 동안 교반하였다. 주황색 점성 액체를 제공하였다. 이는 분산제 19 (D19)이다.

[0271] 실시예 43: 중간체 10 (46.94 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 120°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (1.77 부)로 충전하고 6시간 동안 교반였다. 암갈색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 20 (D20)이다.

[0272] 실시예 44: 중간체 11 (36.12 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 120°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (2.78 부)로 충전하고 6시간 동안 교반하였다. 투명한 주황색의 매우 점성인 액체를 제공하였다. 이는 분산제 21 (D21)이다.

[0273] 실시예 45: 중간체 12 (37.69 부)를 반응 플라스크에 충전시키고 질소 하에 70°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (2.90 부)로 충전하고 120°C로 가열하고 6시간 동안 교반하였다. 점성 액체를 제공하였다. 이는 분산제 22 (D22)이다.

[0274] 실시예 46: 중간체 13 (21.52 부) 및 톨루엔 (23.18 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소하에 80°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (1.66 부)로 충전시키고 111°C로 가열하고 4시간 동안 교반하였다. 갈색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 23 (D23)이다.

[0275] 실시예 47: 중간체 14 (21.52 부)를 반응 플라스크에 충전시키고 질소하에 70°C로 가열하고, 예열된 (70°C)

Epomin SP-006 (2.53 부)로 충전하고 120°C로 가열하고 6시간 동안 교반하였다. 갈색의 점색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 24 (D24)이다.

[0276] 실시예 48: 중간체 15 (22.36 부) 및 툴루엔 (24.08 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 플라스크 상에 장착된 응축기와 질소하에 70°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (1.72 부)로 충전시키고 온도를 111°C로 가열하고 3시간 동안 교반하고, 주황색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 25 (D25)이다.

[0277] 실시예 49: 중간체 16 (33.83 부) 및 툴루엔 (36.43 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 플라스크 상에 장착된 응축기와 질소하에 70°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (2.60 부)로 충전하고 온도를 111°C로 증가시키고 6시간 동안 교반하여, 점성 액체를 제공하였다. 이는 분산제 26 (D26)이다.

[0278] 실시예 50: 중간체 3 (40.47 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 질소하에 70°C로 가열하고, 테트라에틸렌펜타민 (2.76 부)으로 충전하고 120°C로 가열하고 5시간 동안 교반하고, 70°C로 냉각시키고 폴리프로필렌글리콜 (MW 1000, 43.23 부)로 충전하고 1시간 동안 교반하여, 액체를 제공하였다. 이는 분산제 27 (D27)이다.

[0279] 실시예 51: 중간체 3 (30.23 부) 및 툴루엔 (45.35 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 플라스크 상에 장착된 응축기와 질소하에 70°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (15.11 부)로 충전하고 온도를 105°C로 증가시키고 5시간 동안 교반하여, 액체를 제공하였다. 이는 분산제 28 (D28)이다.

[0280] 실시예 52: 중간체 17 (5.24 부) 및 툴루엔 (22.56 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 100°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (0.40 부)로 충전하고 100°C에서 4시간 동안 교반하여 주황색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 29 (D29)이다.

[0281] 실시예 53: 중간체 18 (6.43 부) 및 툴루엔 (6.93 부) 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 100°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (0.50 부)으로 충전하고 100°C에서 4시간 동안 교반하여 주황색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 30 (D30)이다.

[0282] 실시예 54: 중간체 19 (툴루엔 중의 49% 활성, 5.24 부) 및 툴루엔 (0.18 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 100°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (0.31 부)로 충전하고 100°C에서 2.5시간 동안 교반하여 황색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 31 (D31)이다.

[0283] 실시예 55: 중간체 20 (6.71 부) 및 툴루엔 (14.46 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 100°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (0.52 부)으로 충전하고 100°C에서 2.5시간 동안 교반하여 호박색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 32 (D32)이다.

[0284] 실시예 56: 중간체 21 (4.39 부) 및 툴루엔 (4.73 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 100°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (0.34 부)로 충전하고 6시간 동안 교반하여 호박색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 33 (D33)이다.

[0285] 실시예 57: 중간체 21 (6.46 부) 및 이소프로필 알콜 (6.46 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 50°C로 가열하였다. 폴리알릴아민 (3.31 부)을 충전하고 50°C에서 3시간 동안 교반하였다. 응축기를 제거하고 혼합물을 70°C로 가열하고 1.5시간 동안 교반하고, 이어서 100°C로 가열하고 0.5시간 동안 교반하였다. 툴루엔 (7 부)으로 충전하고 툴루엔을 함유하는 딘 앤 스타크 트랩을 플라스크에 장착시켰다. 혼합물을 100°C에서 1.5시간 동안 교반하고, 이어서 115°C로 가열하고 9.5 시간 동안 교반하여 호박색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 34 (D34)이다.

[0286] 실시예 58: 중간체 22 (12.47 부) 및 툴루엔 (13.50 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 70°C로 가열하고 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (0.96 부)으로 충전하였다. 온도를 100°C로 증가시키고 3.5시간 동안 교반하여 어두운 주황색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 35 (D35)이다.

[0287] 실시예 59: 중간체 21 (95.05 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 70°C로 가열하고, 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (13.58 부)으로 충전하였다. 툴루엔 (36.15 부)으로 또한 충전시키고, 0.5시간 동안 교반하였다. 온도를 100°C로 증가시키고 3시간 동안 교반하여 갈색의 점성 액체를 제공하였다. 이는 분산제 36 (D36)이다.

[0288] 실시예 60: 중간체 21 (11.93 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 50°C로 가열하고 디메틸아미노프로필아민 (0.16 부)으로 충전하고 3시간 동안 교반하였다. 툴루엔 (13.00 부)을 충전하고 1시간 동안 교반하였다. 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (0.92 부)을 충전하고 2시간 동안 교반하여 갈색 액

체를 제공하였다. 이는 분산제 37 (D37)이다.

- [0289] 실시예 61: 중간체 22 (12.15 부) 및 폴리카프로락톤-co-발레로락톤 폴리에스테르 (US 특허 6,197,877의 실시예 19에서와 같이 제조됨; 1.26 부)를 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 80°C로 가열하고 1시간 동안 교반하였다. 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (1.03 부)으로 충전하였다. 온도를 120°C로 증가시키고 5 시간 동안 교반하여 극도로 점성인 황색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 38 (D38)이다.
- [0290] 실시예 62: 중간체 21 (109.91 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 70°C로 가열하고 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (7.31 부) 및 톨루엔 (39.16 부)으로 충전하였다. 온도를 90°C로 증가시키고 0.5 시간 동안 교반하고 이어서 100°C로 가열하고 5 시간 동안 교반하여 갈색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 39 (D39)이다.
- [0291] 실시예 63: 분산제 39 (19.43 부, 톨루엔 중 75% 활성)를 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 80°C로 가열하고 과산화수소 (0.54 부)를 적가하여 충전하고 6시간 동안 교반하여 극도로 점성인 주황색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 40 (D40)이다.
- [0292] 실시예 64: 분산제 39 (13.71 부, 톨루엔 중 75% 활성)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 80°C로 가열하고 페닐 이소시아네이트 (0.51 부) 및 톨루엔 (8.65 부)을 적가하여 충전하고 4 시간 동안 교반하여 황색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 41 (D41)이다.
- [0293] 실시예 65: 중간체 23 (11.55 부)을 반응 플라스크에 충전시키고 장착된 응축기와 질소 블랭킷 하에 70°C로 가열하고 예열된 (70°C) Epomin SP-006 (0.89 부)으로 충전하였다. 온도를 120°C로 증가시키고 2.5 시간 동안 교반하여 점성의 갈색 액체를 제공하였다. 이는 분산제 42 (D42)이다.
- [0294] 트리텐트 바이알 제분 검사 (Trident vial milling test)
- [0295] 각 분산제 (0.5 부)를 톨루엔 (7.5 부) 중에 별도로 용해시키고 (필요에 따라 가온시킴으로써), 3mm 유리 비드 (16 부) 및 흑색 안료 (2 부, Printex 60 ex Evonik)를 첨가하였다. 생성 혼합물을 수평 쉐이커 상에서 16시간 동안 분쇄하였다. 이어서 생성 분산물의 점도를 표 1에 도시된 바와 같이 A 내지 E의 임의의 등급을 이용하여 평가하였다 (A는 매우 유통성 액체이며, E는 점성의 부동의 결임).
- [0296] 폴리프로필렌글리콜 또는 톨루엔이 분산제에 존재하는 경우, 추가의 분산제가 사용되어 0.5 부의 활성 분산제가 여전히 사용되며, 동일한 양의 톨루엔은 시스템으로부터 제거된다. 예를 들어, 50% 폴리프로필렌글리콜을 함유하는 분산제 9 (D9)에서, 1 부의 분산제 9가 사용되며, 7 부의 톨루엔이 사용된다.

[0297]

표 1; 트리텐트 바이알 밀링 평가

제제	점도 순위		제제	점도 순위
CEx A	D/E		D20	A
CEx A*	D/E		D21	A
CEx B	E		D22	A
CEx B*	E		D23	A
D1	B		D24	A
D2	A		D25	A
D3	B		D26	B
D4	A		D27	C
D5	A		D28	A
D6	B		D29	A
D7	D		D30	A
D8	B		D31	A/B
D9	B		D32	A
D10	B		D33	A*
D11	A		D34	A
D12	A		D35	A
D13	A		D36	A
D14	A		D37	A
D15	A/B		D38	A
D16	C/D		D39	A
D17	B		D40	A
D18	B		D41	A
D19	A		D42	A

[0298]

* 이들 샘플에 있어서, 추가적인 0.5부의 폴리프로필렌 글리콜이 틀루엔에 용해되고, 단지 7부의 틀루엔이 사용되었음을 주지하시오.

[0300]

분산 평가:

[0301]

폴리프로필렌 글리콜 (MW 1000, ex Sigma-Aldrich, 69.54 부) 및 각 실시예 분산제 (7.16부의 활성 내용물, 실시예 단계로부터의 샘플중 임의의 폴리프로필렌글리콜은 활성 내용물로 간주되지 않음)를 Dispermat 포트에 충전시키고 30초 동안 1000rpm에서 톱니형 임펠러 (saw tooth impellor)로 혼합하였다. 속도는 800rpm으로 설정하고, Printex 60 (Ex Evonik, 25.56 부)로 1분에 걸쳐 충전시켰다. 10분 동안 속도를 1000rpm으로 설정하였다. 톱니형 임펠러를 세줄 임펠러 (three tier impellor)로 교체하고 3mm 유리 비드 (190 부)로 충전하였다. 입자 크기가 Hegman Gauge 측정에 의해 5 마이크론 미만이 될 때까지 3000rpm에서 30 내지 60분 동안 밀링하였다. 생성 슬러리를 400 마이크론 체를 통해 걸러 평가 샘플을 제공하였다.

[0302]

각 평가 샘플을 250 마이크론 캡을 갖는 40mm 스테인레스 강철 플레이트를 이용하여 유동 측정 모드로 TA Instruments AR500 Controlled Stress Rheometer 상에서 측정하였다. 실험은 25°C에서의 연속 램프 측정이다. 샘플을 0.1 s^{-1} 내지 5000 s^{-1} 의 속도로 전단시켰다. 수득된 점도 데이터 (Pas)는 하기 표2에서와 같다.

[0303]

표 2; TA Instruments AR 500에서의 점도

전단 속도 s^{-1}	점도 (Pas)					
	CEx A	D2	D4	D7	D8	D11
0.1	-	4.495	6.258	26.58	4.594	3.328
1.0	-	6.772	7.835	52.87	5.671	2.929
10	-	4.32	5.101	11.75	4.048	2.053
100	-	1.972	2.043	2.839	2.058	1.063
1000	-	1.372	1.273	1.719	1.628	1.378

[0304]

주석: CEx A는 너무 점성이기 때문에 밀링되지 않을 것이며, 이는 CEx A가 두배로 평가에 사용되었을 때 또한 발생하였다.

[0306]

상기 특정하게 기록되었던지의 여부에 상관없이 우선권이 청구된 임의의 종래 출원을 포함하는 상기 언급된 문헌 각각은 본원에 참조로서 통합된다. 임의의 문헌의 언급은 이러한 문헌이 종래 기술로서 수식되거나 임의의 판단으로 당업자의 일반적 지식을 구성한다는 것을 허용하는 것은 아니다. 실시예 또는 달리 명백히 표시되는 경우를 제외하고, 물질의 양, 반응 조건, 분자량, 탄소 원자의 수 및 기타 등등을 특정하는 본 설명 내의 모든 숫자상의 양은 용어 "약"에 의해 변형되는 것으로 이해되어야 한다. 본원에 기재된 상한 및 하한 양, 범위, 및 비율 한도가 독립적으로 조합될 수 있음이 이해되어야 한다. 유사하게, 본 발명의 각각의 성분의 범위 및 양은 임의의 다른 성분에 대한 범위 또는 양과 함께 사용될 수 있다.

[0307]

본원에서 사용되는 통상적인 용어 "포함하는(including)", "함유하는(containing)" 또는 "특정으로 하는"과 동의어인 "포함하는(comprising)"은 포괄적이거나 조정 가능하며, 추가의 비인용된 요소 또는 방법 단계를 배제하지 않는다. 그러나, 본원에서 "포함하는"에 대한 각각의 설명에서, 그 용어는 또한 대안의 더 좁은 구체예로서 어구 "필수적으로 ~를 포함하는" 및 "~로 구성된"을 포함하는 것으로 의도되며, 여기서 "~로 구성된"은 특정되지 않은 어떠한 요소 또는 단계를 배제하는 것이고, "필수적으로 ~를 포함하는"은 고려되는 조성을 또는 방법의 기본적 및 신규의 특징들에 실질적으로 영향을 미치지 않는, 인용되지 않은 추가의 요소 또는 단계를 포함함을 허용하는 것으로 의도된다.

[0308]

특정 대표적인 구체예 및 상세 내용이 본 발명을 설명하기 위한 목적으로 제시되었으나, 다양한 변화 및 변경이 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있음이 당업자에게 자명할 것이다. 이와 관련하여, 본 발명의 범위는 하기 청구범위에 의해서만 제한되어야 한다.