



(10) 授权公告号 CN 113795534 B

(45) 授权公告日 2024.01.05

(21) 申请号 202080033601.6

(22) 申请日 2020.03.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113795534 A

(43) 申请公布日 2021.12.14

(30) 优先权数据
62/818,300 2019.03.14 US
62/898,035 2019.09.10 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.11.04

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2020/022538 2020.03.13

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/186133 EN 2020.09.17

(73) 专利权人 路博润先进材料公司
地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 E·库尔贝克 D·德福特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

专利代理师 徐国栋 唐秀玲

(51) Int.Cl.
C08G 63/08 (2006.01)
C09K 23/16 (2022.01)
C09K 23/36 (2022.01)
C08G 63/672 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)
C09B 67/46 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 108779340 A, 2018.11.09
CN 1437504 A, 2003.08.20
CN 1531457 A, 2004.09.22
CN 101087644 A, 2007.12.12
US 2018028994 A1, 2018.02.01

审查员 张素蕴

权利要求书3页 说明书33页

(54) 发明名称

经由酸酐中间体制得的多胺分散剂

(57) 摘要

本发明涉及由醇封端的聚合物并且经由酸酐中间体衍生的分散剂。酸酐官能化聚酯然后与多胺物种反应,形成酰胺和盐键。

1. 一种制备分散剂的方法,其中,所述方法包括以下步骤:

(a) 提供醇封端的聚合物;

(b) 使所述醇封端的聚合物与环状酸酐反应以提供酸封端聚合物;

(c) 使所述酸封端聚合物与非环状酸酐反应以提供酸酐混合物;

(d) 使所述酸酐混合物与多胺物种反应以形成分散剂分子,其中,所述多胺物种具有300至20,000的数均分子量,

其中所述醇封端的聚合物由式R-OH表示,和其中R-OH是 $A-[B]_n-[C]_m-H$,其中,A是单官能醇或胺的残基,B是环氧化物或氧杂环丁烷的残基,C是内酯或羟基酸的残基,n是0至70,m是0至50,其条件是n+m至少为3,并且其中,n和m可以是嵌段或无规构型。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述醇封端的聚合物具有300至5000g/mol的数均分子量。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述醇封端的聚合物不含酸官能团。

4. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述醇封端的聚合物不含酸官能团。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述醇封端的聚合物不含伯胺和仲胺官能团。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,A是具有1至50个碳原子的单官能醇的残基。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,A是具有1至50个碳原子的胺、环状仲胺或聚醚胺的残基。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,B是环氧化物的残基。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中,B是氧杂环丁烷的残基。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中,C是内酯的残基。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中,C是羟基酸的残基。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述羟基酸选自乙醇酸和乳酸、6-羟基己酸、5-羟基戊酸、5-羟基癸酸、10-羟基十一酸、4-羟基癸酸或它们的混合物。

13. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述羟基酸包括乙醇酸和乳酸的环状二聚体,即乙交酯和丙交酯。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中,所述羟基酸包括丙交酯。

15. 根据权利要求1至14中任一项所述的方法,其中,所述环状酸酐选自由以下组成的组:戊二酸酐、1,2-环己烷二羧酸酐、高邻苯二甲酸酐、二甘醇酸酐、琥珀酸酐、聚异丁烯琥珀酸酐、2-苯基琥珀酸酐、烷(烯)基琥珀酸酐或它们的混合物。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述环状酸酐包括琥珀酸酐。

17. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述环状酸酐包括戊二酸酐。

18. 根据权利要求1至14中任一项所述的方法,其中,所述非环状酸酐包括丙酸酐。

19. 根据权利要求1至14中任一项所述的方法,其中,所述非环状酸酐包括乙酸酐。

20. 根据权利要求1至14中任一项所述的方法,其中,所述多胺物种包括至少4个胺基。

21. 根据权利要求1至14中任一项所述的方法,其中,所述酸酐混合物和所述多胺物种以1:1至25:1之间的重量比反应。

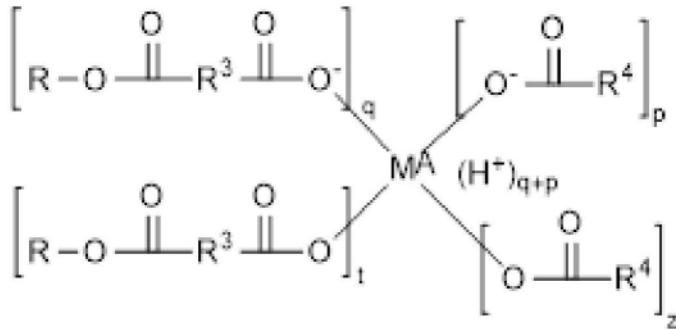
22. 根据权利要求1至14中任一项所述的方法,进一步包括步骤(e):

使所述分散剂分子与以下物质反应:(a) 异氰酸酯、内酯、环氧树脂、酸酐、环状碳酸酯、(甲基)丙烯酸酯经由迈克尔加成反应,和/或具有与伯胺或仲胺反应以形成盐或共价键

的基团的聚合物种, (b) 可将所述胺基转变成一氧化氮的氧化性物种, (c) 盐化剂, 或 (d) 所述多胺物种的叔胺基或含有所述多胺物种的所述分散剂与季铵化剂反应以形成季铵化胺基。

23. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述醇封端的聚合物具有500至3000g/mol的数均分子量。

24. 一种具有以下结构的分散剂:



其中, R-O- 衍生自不含酸官能团并且不含伯胺及仲胺官能团的具有300至5,000g/mol的分子量的醇封端的聚合物;

R³是含有2至80个碳之间的烃;

q和t各自至少为1;

MA是具有300至20,000g/mol的数均分子量的多胺物种;

R⁴是含有1至4个碳之间的碳链; 并且

p+z是1至200之间的任一整数,

其中所述醇封端的聚合物由式R-OH表示, 和其中R-OH是A-[B]_n-[C]_m-H, 其中, A是单官能醇或胺的残基, B是环氧化物或氧杂环丁烷的残基, C是内酯或羟基酸的残基, n是0至70, m是0至50, 其条件是n+m至少为3, 并且其中, n和m可以是嵌段或无规构型。

25. 根据权利要求24所述的分散剂, 其中, A是具有1至50个碳原子的单官能醇的残基。

26. 根据权利要求24所述的分散剂, 其中, A是具有1至50个碳原子的胺、环状仲胺或聚醚胺的残基。

27. 根据权利要求24至26中任一项所述的分散剂, 其中, B是环氧化物的残基。

28. 根据权利要求24至26中任一项所述的分散剂, 其中, B是氧杂环丁烷的残基。

29. 根据权利要求24至26中任一项所述的分散剂, 其中, C是内酯的残基。

30. 根据权利要求24至26中任一项所述的分散剂, 其中, C是羟基酸的残基。

31. 根据权利要求30所述的分散剂, 其中, 所述羟基酸选自乙醇酸和乳酸、6-羟基己酸、5-羟基戊酸、5-羟基癸酸、10-羟基十一酸、4-羟基癸酸或它们的混合物。

32. 根据权利要求30所述的分散剂, 其中, 所述羟基酸包括乙醇酸和乳酸的环状二聚体, 即乙交酯和丙交酯。

33. 根据权利要求32所述的分散剂, 其中, 所述羟基酸包括丙交酯。

34. 根据权利要求24至26中任一项所述的分散剂, 其中, n是0。

35. 根据权利要求24至26中任一项所述的分散剂, 其中, m是0。

36. 根据权利要求24至26中任一项所述的分散剂, 其中, m+n是3至65。

37. 根据权利要求24至26中任一项所述的分散剂, 其中, R³是含有2至20个碳原子的支链

或直链、饱和或不饱和烃链。

38. 根据权利要求24至26中任一项所述的分散剂,其中,MA具有600至10,000g/mol的数均分子量。

39. 根据权利要求24至26中任一项所述的分散剂,其中,MA具有至少有4个胺基。

40. 根据权利要求24至26中任一项所述的分散剂,其中,MA包括聚乙烯亚胺或改性的聚乙烯亚胺。

41. 根据权利要求40所述的分散剂,其中,通过使所述分散剂与以下物质反应来改性所述分散剂:(a) 异氰酸酯、内酯、环氧树脂、酸酐、环状碳酸酯、(甲基)丙烯酸酯经由迈克尔加成反应,和/或具有与伯胺或仲胺反应以形成盐或共价键的基团的聚合物种,(b) 可将所述胺基转变成一氧化氮的氧化物种,(c) 盐化剂,或(d) 所述多胺物种的叔胺基或含有所述多胺物种的所述分散剂与季铵化剂反应以形成季铵化胺基。

42. 根据权利要求24至26中任一项所述的分散剂,其中, R^4 含有1或2个碳原子。

43. 根据权利要求24至26中任一项所述的分散剂,其中, $m+n$ 是5至30。

44. 根据权利要求24所述的分散剂,其中, R^4 是含有1至2个碳之间的碳链。

45. 根据权利要求24至26中任一项所述的分散剂,其中, $q+t$ 是从2至200的任一整数。

46. 根据权利要求24至26中任一项所述的分散剂,其中, $q+t$ 是从2至150的任一整数。

47. 根据权利要求24至26中任一项所述的分散剂,其中, q 大于或等于 t 。

48. 根据权利要求24至26中任一项所述的分散剂,其中, $p+z$ 是从2至200的任一整数。

经由酸酐中间体制得的多胺分散剂

技术领域

[0001] 本发明涉及由醇封端的聚合物衍生的多胺物种(如聚乙烯亚胺等聚胺)的分散剂,以及经由酸酐中间体制备该分散剂的方法。

背景技术

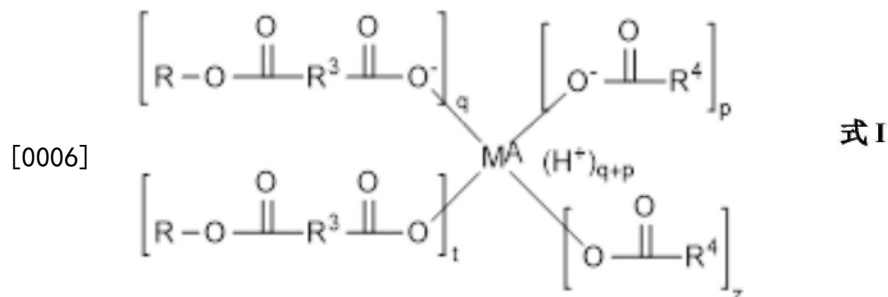
[0002] 通常认为聚胺衍生的分散剂作为颜料分散剂是有效的。这些分散剂的空间稳定链的组成和分子量对于有效地将固体分散在极性和非极性的连续介质中很重要。如油墨材料、油漆材料、研磨碱基材料和塑料材料等许多调配物,需要分散剂以将颗粒固体均匀地分布在有机介质中。因此,期望颜料分散体与不同的油墨或涂料调配物相容。

[0003] 还发现,具有盐键和酰胺键混合物的多胺基分散剂提供了更有效的分散剂。然而,使用醇封端的聚合物可能很难制得这些分散剂。期望具有包括内盐和酰胺键两者的分散剂,但是可以方便地由醇封端的聚醚和/或聚酯基聚合物制备。

发明内容

[0004] 本发明提供了一种用于制得多胺分散剂的新方法,其中,所述方法包括(a)提供醇封端的聚合物、(b)使所述醇聚合物与环状酸酐反应以提供酸封端聚合物、(c)使所述酸封端聚合物与非环状酸酐反应以提供酸酐混合物、以及(d)使所述酸酐混合物与多胺物种反应,其中,所述多胺物种具有300至20,000的数均分子量以形成分散剂分子。

[0005] 本发明提供了一种制备具有以下式的分散剂的方法:



[0007] 形成醇封端的聚合物。制备式I的分散剂的方法包括(a)提供式R-OH(式II)的醇封端的聚合物、(b)使所述醇端聚合物与环状酸酐反应以提供酸封端聚合物、(c)使所述酸封端聚合物与非环状酸酐反应以提供酸酐混合物、以及(d)使所述酸酐混合物与多胺物种反应以形成分散剂分子,其中,所述多胺物种具有300至20,000的数均分子量,其中,q和t各自至少为1,使得分散剂含有酰胺键和盐键。R-OH可以是不含或基本上不含酸官能团并且不含或基本上不含伯胺及仲胺官能团的具有300至5,000g/mol的数均分子量的醇封端的聚合物。在一个实施例中,R-OH代表单官能醇。在式II的一个实施例中,R-OH是可以选自A-[B]_n-[C]_m-H(式III),其中,A是用于引发聚合的单官能醇或胺的残基,B是环氧化物或氧杂环丁烷的残基,C是内酯或羟基酸的残基,n是0至70的任一整数,并且m是0至50的任一整数,其条件是n+m至少为3,并且其中,n和m可以是嵌段或无规构型。在式II的另一个实施例中,R-OH可以选自I-[M]_y-X-H(式IV),其中,I是自由基聚合引发物种的残基,M是烯键式不饱和单体

的残基,并且X是自由基链增长控制剂的残基,并且y是3至50。

[0008] 本发明还提供了具有式I结构的分散剂,其中,R-O-衍生自醇封端的聚合物。在一个实施例中,R-O-衍生自不含或基本上不含酸官能团并且不含或基本上不含伯胺及仲胺官能团的具有300至5,000g/mol的数均分子量的醇封端的聚合物。例如,在式I中,R-O-可以选自 $A-[B]_n-[C]_m$ -or $I-[M]_yX-$ 。在实施例中,其中,R-O-是 $A-[B]_n-[C]_m$ -,A是单官能醇或胺的残基,B是环氧化物或氧杂环丁烷的残基,C是内酯或羟基酸的残基,n是0至70的任一整数,并且m是0至50的任一整数,其条件是n+m至少为3,并且其中,n和m可以是嵌段或无规构型。在实施例中,其中R-O-是 $I-[M]_yX-$,I是自由基聚合引发物种的残基,M是烯键式不饱和单体的残基,并且X是自由基链增长控制剂的残基,并且y是3至50。在式I的实施例中, R^3 选自含有2至80个碳之间的直链或支链、饱和或不饱和烃链。在式I的实施例中,变量q和t各自至少为1,而q+t可以是2至150的任一整数。MA是具有300至20,000g/mol数均分子量的多胺物种。同样在式I中,变量p或z可以各自为0,或p+z可以为0,或从1或2至200的任一整数。 R^4 选自含有1至4个碳之间,例如,1至3个之间的直链或支链饱和碳链。

具体实施方式

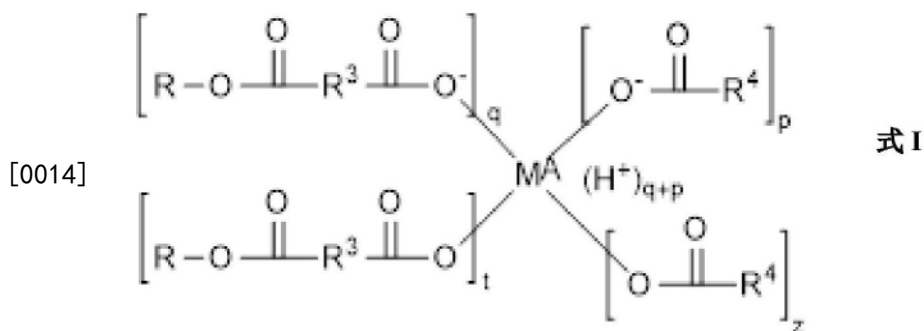
[0009] 在以下具体实施方式中和在权利要求中,术语“烃基”将指单价烃基,该单价烃基可以任选地包括常规量或指定量的其它杂原子(如O和N),如基团中每两个碳原子或每十个碳原子一个氧原子和/或一个氮原子,但优选仅碳和氢。当在本文中广泛使用时,术语“烃链”将指包括碳和氢的化合物,其包括支链、直链、饱和、不饱和或环状结构的变体。烃链可以任选地包括其它原子,如杂原子,包括醚基形式的氧或酰胺基形式的氮。

[0010] 本发明涉及用于制得多胺分散剂的方法,其中,所述方法包括(a)提供醇封端的聚合物(R-OH)、(b)使所述醇端聚合物与环状酸酐反应以提供酸封端聚合物、(c)使所述酸封端聚合物与非环状酸酐反应以提供酸酐混合物、以及(d)使所述酸酐混合物与多胺物种反应,其中,所述多胺物种具有300至20,000的数均分子量以形成分散剂分子。

[0011] 可以在本发明的方法中使用的醇封端的聚合物(R-OH)没有过多的限制,并且可以包括数均分子量在300至5000范围内的任何醇封端的聚合物。在一个实施例中,醇封端的聚合物含有单个醇单元,该单个醇单元可以选自伯醇基团、仲醇基团或叔醇基团。醇封端的聚合物可以含有选自酯、醚、酰胺、聚氨酯、脲、叔胺、碳酸盐或它们的混合物的一个或多个官能团。在一个实施例中,在本发明中使用的醇封端的聚合物不含或基本不含任何形式的酸官能团。在另一个实施例中,在本发明中使用的醇封端的聚合物不含或基本不含伯胺基和仲胺基。关于可以在本发明中使用的醇端聚合物的附加细节包括在以下的本发明的具体实施方式中。

[0012] 可用于本发明的环状酸酐、非环状酸酐和多胺物种的附加细节和描述包括在本发明的具体实施方式中。

[0013] 本发明还涉及以下结构的分散剂:



[0015] 其中,R-O-衍生自不含或基本上不含酸官能团并且不含或基本上不含伯胺及仲胺官能团的具有300至5,000g/mol的数均分子量的醇封端的聚合物。

[0016] 在式I的一个实例中,R-O-可以是A-[B]_n-[C]_m- (式III)或I-[M]_yX- (式IV)。其中,R-O-是A-[B]_n-[C]_m-,A是单官能醇或胺的残基,B是环氧化物或氧杂环丁烷的残基,C是内酯或羟基酸的残基,n是0至70的任一整数,并且m是0至50的任一整数,其条件是n+m至少为3,并且其中,n和m可以是嵌段或无规构型。在式I的另一个实例中,R-O-可以是I-[M]_yX-。在本实例中,I是自由基聚合引发物种的残基,M是烯键式不饱和单体的残基,并且X是自由基链增长控制剂的残基,并且y是3至50。在式I的实施例中,R³选自含有2至80个碳之间的直链或支链、饱和或不饱和烃链。变量q和t各自至少为1,而q+t可以是2至150的任一整数。MA是具有300至20,000g/mol数均分子量的多胺物种。变量p或z可以各自为0,或p+z可以为0,或1或2至200的任一整数,并且R⁴选自含有1至4个碳之间,例如,1至3个之间的直链或支链饱和和碳链。

[0017] 在R-O- (式I)或R-OH (式II)衍生自A-[B]_n-[C]_m-H的示例性实施例中,式I的分散剂分子可以含有聚醚链、聚酯链、聚酯酰胺链或每种类型的链的组合,如聚醚-共聚酯、聚醚-共聚酯酰胺、聚醚-共聚酯-共聚酯酰胺或其聚醚-共聚酯酰胺链。例如,式I中的R-O-代表A-[B]_n-[C]_m-,n和m可以是嵌段或随机构型,这意指由B和C代表的残基可以包括在各种组合中。例如但不限于,在n+m等于3的实施例中,R-O-可以是A-[B]₂-[C]-、A-[C]₂-[B]-、A-[B]-[C]-[B]-、A-[C]-[B]-[C]-、A-[B]₃-、或A-[C]₃-。应当理解,嵌段或随机构型的任何可能的组合都被本发明考虑并包括在本发明的范围内,即使本文没有通过实例的方式具体列出。

[0018] 在本发明的一个实施例中,其中,R-O- (式I)衍生自或R-OH (式II)是A-[B]_n-[C]_m-H,A是单官能醇或胺的残基,并且代表含有1至50个碳原子,例如,1至30个碳原子的饱和或不饱和烃链。在一个实施例中,A可以任选地包括如Cl或F等卤素或如N原子或O原子等杂原子,它们以叔胺基或醚基或它们的混合物的形式存在。在一些实施例中,烃链可以选自烷基链、芳基链、芳烷基链或烷基芳基烃链。在一个实施例中,A是芳基,包括萘基、苯基或联苯基。在一个实施例中,A是芳烷基,包括2-苯基乙基或苄基。在一个实施例中,A可以是烷芳基,包括辛基苯基或壬基苯基。在另一个实施例中,A是环烷基,包括C₃₋₈-环烷基,如环丙基或环己基。在仍另一个实施例中,A可以任选地含有醚官能团、酯官能团或酰胺官能团,或卤化物取代基。

[0019] 在另一个实施例中,A衍生自醇或胺或它们的混合物。有用的醇包括但不限于甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、新戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正癸醇、正十二烷醇、正十四醇、正十六醇、油醇、正十八醇、异丙醇、异丁醇、叔丁醇、2-乙基丁醇、2-乙基己醇、3-庚醇、3,5,5-三甲基己醇、3,7-二甲基辛醇、环己醇、环戊醇、环戊甲醇、环己甲醇、4-环己基-1-丁醇、

4-乙基环己醇、环庚醇、笨酚、邻甲酚、2-乙基笨酚、2-丙基笨酚、4-乙基笨酚、辛基笨酚、壬基笨酚、十二烷笨酚、2和3笨乙炔基笨酚、苜醇、2-笨基乙醇、1-萘酚、2-萘酚、2-笨基笨酚、4-笨基笨酚、聚异丁炔笨酚、仲笨乙醇、4-对乙基笨甲醇、4-叔丁基笨甲醇、2-萘甲醇、3-笨基-1-丙醇、4-笨基-1-丁醇、肉桂醇和4-邻丙氧基笨酚、2-二甲氨基乙醇、2-二乙氨基乙醇、2-二丁氨基乙醇、2-丙烯-1-醇、烯丙醇、4-戊烯-1-醇、2-己烯-1-醇、3-壬烯-1-醇、7-十二碳烯-1-醇、2-烯丙氧基乙醇、2-烯丙基笨酚、2-乙二醇单乙炔基醚、2-甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲丙烯酰胺羟基丁酯、以商品名Unilin(可从贝克休斯(Baker Hughes)公司获得)商购获得的饱和直链醇和以商品名Isofol(可从沙索德国有限责任公司(Sasol GmbH)获得)的饱和支链醇,如“格尔伯特”醇,包括它们的混合物。可商购获得的格尔伯特醇的具体实例是Isofol 12、14T、16、18T、18E、20、24、28、32、32T和36。变量A也可以代表胺的残基。有用的胺包括但不限于伯胺:甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十一胺、十二胺、十三胺、1-十四胺、十五胺、1-十六胺、十八胺、异丙胺、仲丁胺、异丁胺、叔丁胺、1-甲基丁胺、1,3-二甲基丁胺、3,3-二甲基丁胺、2-乙基己胺、3-二甲基氨基丙胺、N-甲基乙二胺、N,N'-二甲基乙炔基二胺、环戊胺、环己胺、环己甲胺、环庚烷胺、烯丙胺和油胺、笨胺、2-乙基笨胺、4-正丁基笨胺、4-环己基笨胺、4-笨基笨胺、1-萘胺、2-萘胺、苜胺、笨乙胺、3-笨基-1-丙胺、3-氨基丙基咪唑、4-笨基丁胺、间氨基笨甲醚和对乙氧基笨胺、以及仲胺:二甲胺、N-乙基乙二胺、二乙胺、二丙胺、二异丙胺、N-异戊胺、N-甲基-叔丁胺、二丁胺、二己胺、二-(2-乙基己基)胺、二异丁胺、二-壬胺、二戊胺、二-十二烷胺、二辛胺、双十二烷基胺、N-甲基十八烷基氨基、N-甲基环己胺、N-乙基环己胺、二环己基胺、双(2-甲氧乙基)胺、N-甲基烯丙基胺、二烯丙胺、N-甲基笨胺、N-乙基笨胺、N-正丁基笨胺、二笨胺、N-乙基-1-萘胺、N-甲基苜胺、二苜胺、N-乙基苜胺、和N-甲基笨胺,包括它们的混合物的。

[0020] A也可以是环胺。当A是环胺时,它衍生自环仲胺。有用的环仲胺包括但不限于哌啶、吗啉、4-甲基哌啶、4-笨基哌啶、硫代吗啉、氮杂环丁烷、1-甲基哌啶、2-甲基哌啶和吡咯烷,包括它们的混合物。

[0021] A也可以包括聚醚胺,例如,聚环氧烷单烷基或芳基醚单胺。聚醚胺可以通过本领域技术人员已知的任何方法合成,包括但不限于在一元醇引发剂存在下烯化氧,如环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷或它们的混合物的开环反应以形成醇端聚醚链,随后在金属催化剂如US 3,654,370、US 4,618,717、US 4,960,942和US 5,457,147中所描述的催化剂存在下,使用如氨等已知的胺化反应条件,将醇端聚醚链转化为胺。在一个实施例中,聚醚胺可以通过氨基醇的烷氧化获得,如US 5,879,445(特别是第2栏第50行至第7栏第50行的公开内容)中所描述的。在另一个实施例中,聚醚胺可以通过将醇端聚醚链碱催化加成至丙烯腈上,并且随后氢化以得到胺端聚醚链来获得。聚醚胺从亨斯迈公司(Huntsman Corporation)以商品名为Jeffamine™ M-系列或Surfonamine™ B和L系列的单胺商购获得。Jeffamine™ 胺的具体实例是M-600(9,1,600)、M-1000(3,19,1000)、M-2005(29,6,2000)、M2095(4,41,2000)以及M-2070(10,31,2000)。Surfonamine™ 胺的具体实例是B-60(9,1,600)、L-100(3,19,1000)、B-200(29,6,2000)、B100(12.5,0,1000)、L200(4,41,2000)、L207(10,31,2000)以及L300(8,58,3000)。括号中的数字分别是环氧丙烷、环氧乙烷和数均分子量的近似重复单元。可商购获得的聚醚胺,如此处列出的那些,可以通过本领域技术人员理解的方式掺入式II的醇封端的聚合物中。

[0022] 在本发明的实例中,其中R-O- (式I) 衍生自或R-OH(式II) 是A- $[B]_n$ - $[C]_m$ -H,B代表环氧化物或氧杂环丁烷的残基。例如,B可以衍生自环氧官能单体,例如,脂族、脂环族、芳族和/或芳脂族缩水甘油醚、缩水甘油酯和烯炔氧化物,如C1-C20-烷基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲基缩水甘油醚、萘基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、对叔丁基缩水甘油醚、2-乙基-己基缩水甘油醚、C12-C14-缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、2,3-环氧丙基新癸酸酯(可从分辨性能产品公司(Resolution Performance Products)以Cardura®E 10的形式商购获得)、C4-C20-烯炔氧化物,如1,2-辛烯氧化物、1,2-壬烯氧化物、1,2-十一烯氧化物、1,2-十二烯氧化物、1,2-十八烯氧化物、4-甲基-1,2-戊烯氧化物、1,2-丁烯氧化物、环氧丙烷、环氧乙烷、氧化苯乙烯、单氧化异戊二烯、环戊烯氧化物和/或2-乙基-1,2-丁烯氧化物。其中B是如以上所描述的环境氧化物的残基,B,链段可以通过本领域技术人员已知的任何方法合成,包括但不限于在单醇或仲胺存在下氧化烯的聚合,以引发聚醚链的延伸。聚合可以在如氢氧化钾或氢氧化钠等碱催化剂的存在下,在50°C至150°C或70°C至140°C的温度下,优选的在防止挥发性烯化氧损失的压力下,方便地进行。在一些实施例中,式III的聚醚单醇化合物是可商购获得的,其中n为3或更大,并且m为0。实例包括但不限于奥德里奇(Aldrich)公司的或陶氏(Dow)公司的商品名Synalox或科莱恩(Clariant)公司的Polyglykol的各种分子量的聚丙烯乙二醇单丁醚、聚环氧乙烷聚环氧丙烷单丁基醚或聚乙二醇单甲醚。Synalox™的具体实例是100-D20、100-40B、100-50B、100-D95和100-150B。Polyglykol™的具体实例是B01/20、B01/40、B01/80、B01/120和B01/240。聚丙二醇单异十三烷基醚可从科莱恩公司以商品名为Polyglykol™获得,具体实例是T01/35。聚环氧乙烷的其它单取代烷基醚、环烷基醚或芳基醚也可从各种来源获得,如西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)、禾大公司(Croda)、科莱恩公司、巴斯夫公司(BASF)、陶氏公司和英力士(Ineos)公司。

[0023] 在另一个实施例中,B可以衍生自氧杂环丁烷单体,例如,未取代的氧杂环丁烷及其脂族、脂环族、芳族和/或芳脂族衍生物,如3-乙基-3-(苯氧甲基)氧杂环丁烷和,3-乙基-3-(2-乙基己基氧甲基)氧杂环丁烷、3,3-二丙基氧杂环丁烷、3,3-二乙基氧杂环丁烷、3-乙基-3-丁基氧杂环丁烷、3-丁基-3-甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-甲基氧杂环丁烷和乙基己基氧杂环丁烷。

[0024] 在本发明的一些实施例中,其中R-O-衍生自或R-OH是A- $[B]_n$ - $[C]_m$ -H,n可以是0至70的任一整数,例如,1至70的任一整数,进一步例如,1至65,甚至进一步例如至少2、3、4,或甚至进一步例如5至30。在仍另一个实施例中,n是0。

[0025] 在本发明的实例中,其中R-O- (式I) 衍生自并且R-OH(式II) 是A- $[B]_n$ - $[C]_m$ -H,C代表聚酯或聚酯酰胺链段,其是内酯或羟基酸的残基。用于本发明的聚酯可以通过本领域技术人员已知的任何方法合成,包括但不限于(i) 内酯和/或羟基羧酸在一元醇或胺存在下的聚合以引发聚酯链的延伸,或(ii) 二醇与二元酸或其衍生物如酰氯、酸酐或二烷基酯在化学计量的一元醇或胺存在下的聚合反应以控制分子量并且抑制二羧酸聚酯的形成;并且可以方便地在50°C至250°C或70°C至200°C的温度下进行,任选地在酯化催化剂的存在下和惰性气氛中进行。惰性气氛可以由元素周期表中的任何惰性气体提供,但优选的为氮气。酯化催化剂可以是本领域任何先前已知的并且包括但不限于钛酸四烷基酯,例如,钛酸四丁酯,有机酸的锌盐,例如,乙酸锌,脂肪醇的锆盐,例如,异丙醇锆或丁醇锆,甲磺酸,甲苯磺酸,磷酸,磷酸二苯酯,或如三氟乙酸等强有机酸。

[0026] 在另一个实施例中, 聚酯链段C的合成可以通过任何已知的或以后开发的方法完成, 而不脱离本发明的范围。例如, 聚酯链段可以通过羟基羧酸和/或内酯在单醇或胺的存在下聚合来合成, 以引发聚酯链的延伸。所使用的原材料也可以包括现在已知的或以后开发的那些原材料。合适的羟基羧酸的具体实例是乙醇酸和乳酸, 包括它们的环状二聚体、乙交酯和丙交酯、6-羟基己酸、5-羟基戊酸、5-羟基癸酸、10-羟基十一酸和4-羟基癸酸或它们的混合物。在一个实施例中, 羟基羧酸是乙交酯或丙交酯。内酯的实例包括C1-4烷基取代的 ϵ -己内酯或任选取代的C1-4烷基 δ -戊内酯和 β -丙内酯或它们的混合物。 ϵ -己内酯和 δ -戊内酯中的烷基取代基可以是C1-4烷基并且可以是直链或支链的。合适的内酯的实例是 ϵ -己内酯和7-甲基-、2-甲基-、3-甲基-、5-甲基-、6-甲基-、4-甲基-、5-叔丁基-、4,4,6-三甲基-和4,6,6-三甲基-类似物和 δ -戊内酯及其 β -甲基- δ -戊内酯类似物。

[0027] 在另一个实施例中, 聚酯链段C可以通过二醇与二元酸或其衍生物, 如酰氯、酸酐或二烷基酯在化学计量的单醇或胺存在下的聚合反应来合成, 以控制分子量并抑制二羧酸聚酯的形成。以上所描述的合适的二醇的具体实例包括亚烷基二醇, 如乙二醇、丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、顺式和反式1,2-和1,4-环己烷二甲醇、具有醚键合的二醇(如二甘醇、二丙二醇、三丙烯乙二醇醚和三甘醇)、聚二醇(如聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇)、数均分子量(MW)小于1000的聚乙二醇和聚丙烯乙二醇的混合嵌段和随机共聚物(PluronicTM和反向PluronicTM ex BASF)。以上所描述的合适的二元酸、二酯和酸酐的具体实例包括马来酸酐、琥珀酸酐、戊二酸、富马酸、丙二酸、己二酸、癸二酸、邻苯二甲酸酐、庚二酸、二聚脂肪酸和其氢化版本, 以及环己烷二羧酸酐。用于引发聚酯链段聚合的醇和胺的具体实例在前面已经公开。

[0028] 在本发明的实施例中, 其中, C代表聚酯酰胺链段, 聚酯酰胺链段可以通过本领域技术人员已知的任何方法合成, 包括但不限于(i)内酯与氨基羧酸在一元醇或胺存在下的聚合, 以引发聚酯酰胺链的延伸, 或(ii)氨基醇与二元酸或其衍生物如酰氯、酸酐或二烷基酯在化学计量的一元醇或胺存在下的聚合反应, 以控制分子量和抑制二羧酸聚酯的形成。

[0029] 聚酯酰胺链段的合成可以通过任何已知的或以后开发的方法来完成, 而不脱离本发明的范围。例如, 聚酯酰胺链段可以通过内酯与氨基羧酸在一元醇或胺存在下的聚合来合成, 以引发聚酯酰胺链的延伸, 并且可以方便地在50°C至250°C或70°C至200°C的温度下进行, 任选的在酯化催化剂存在下和惰性气氛中进行。惰性气氛和酯化催化剂可以是本领域任何已知的, 包括但不限于先前公开的那些。所使用的原材料也可以包括现在已知的或以后开发的那些原材料。合适的氨基羧酸(或氨基酸)的具体实例包括11-氨基十一酸、12-氨基十二酸、6-氨基己酸、4-氨基丁酸、 β -丙氨酸、甘氨酸和肌氨酸。可以使用氨基羧酸的混合物。合适的内酯、醇和胺的具体实例在前面已经公开。

[0030] 在另一个实施例中, 聚酯酰胺链段的合成可以通过氨基醇与二元酸或其衍生物如酰氯、酸酐或二烷基酯在化学计量的单醇或胺存在下的聚合反应来完成, 以控制分子量并抑制二羧酸聚酯的形成。氨基醇可以是C2-10-氨基醇, 并且也可以包括杂原子, 如以醚基团存在的氧。合适的氨基醇的具体实例包括乙醇胺、3-氨基-1-丙醇、4-氨基丁醇、2-氨基丁醇、2-氨基-2-甲基-1-丙醇、5-氨基-1-戊醇、5-氨基-2-戊醇、2-氨基-3-甲基-1-丁醇、6-氨基-1-己醇、2-氨基-1-己醇、丝氨酸醇、4-氨基环己醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇或它们的混合物。合适的二元酸、二酯和酸酐、醇和胺的具体实例在前面已经公开。

[0031] 在本发明的另一个示例性实施例中, R-O- (在式I中) 可以衍生自或R-OH (式II) 可以是I- $[M]_y$ X-H (式iv), 其中, I是自由基聚合引发物种的残基, M是烯键式不饱和单体的残基, X是自由基链生长控制剂的残基, 并且y是3至50。

[0032] 在其中R-O- (式I) 衍生自或R-OH (式II) 是I- $[M]_y$ X-H的实施例中, M代表烯键式不饱和单体的残基。“烯键式不饱和单体”包括具有碳-碳双键的单体。在本发明中可能有用的此类单体的实例包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸三甲基环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、或其它(甲基)丙烯酸烷基酯; (甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧二乙二醇酯、或其它芳香(甲基)丙烯酸酯; 四氢糠(甲基)丙烯酸酯、氧杂环丁烷(甲基)丙烯酸酯、或其它杂环(甲基)丙烯酸酯; 甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、或其它烷氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯; (甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、丙烯酰吗啉、或其它N取代的(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、或其它含有羧基的(甲基)丙烯酸酯; 或(甲基)丙烯腈、或其它腈; 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、或其它苯乙烯类; 乙烯基乙醚、乙烯基正丙醚、异丙基乙烯醚、乙烯基正丁醚、乙烯基异丁醚、或其它乙烯醚; 或乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、或其它脂肪酸乙烯基。

[0033] 在其中R-O- (式I) 衍生自或R-OH (式II) 是I- $[M]_y$ X-H的实施例中, I代表自由基聚合引发物种的残基。适用于本发明方法的自由基引发剂包括本领域已知的任何常规自由基引发剂。这些引发剂可以包括氧、氢过氧化物、过酸酯、过碳酸盐、过氧化物、过硫酸盐和偶氮引发剂。一些合适的引发剂的具体实例包括过氧化氢、叔丁基过氧化氢、二叔丁基过氧化氢、叔戊基过氧化氢、2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈) (AIBN)、过氧化二苯甲酰、过硫酸钾和过氧化甲乙酮。也可以使用氧化还原引发剂, 并且包括亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、异抗坏血酸、甲醛合次硫酸氢钠等, 与合适的氧化剂如上述热引发剂一起使用。

[0034] 在其中R-O- (式I) 衍生自或R-OH (式II) 是I- $[M]_y$ X-H的实施例中, X代表自由基链生长控制剂或链转移剂的残基。此类自由基链生长控制剂或链转移剂的实例是含硫化合物, 如硫醇, 例如, 正十二烷硫醇和叔十二烷硫醇, 2-巯基乙醇, 和巯基羧酸酯, 例如, 3-巯基丙酸甲酯。有用的链转移剂含有最多20个碳原子, 特别是最多15个碳原子, 并且更优选的最多12个碳原子, 并且含有至少1个氧原子。

[0035] 在式I中, R³包括含有2至80个碳原子的支链或直链、饱和或不饱和烃链。在一个实施例中, R³是含有20个碳的线性饱和碳链。在另一个实施例中, R³衍生自环状酸酐。

[0036] 在式I中, 变量q和t各自至少为1, 因此每个分散剂分子含有盐键和酰胺键两者的混合物。在一个实施例中, q+t是从2至200的任一整数, 例如, 2至150, 其中q大于或等于t。

[0037] 在式I中, MA代表多胺物种。在一个实施例中, 本发明中使用的多胺物种通过沸点升高法分析测量的数均分子量(Mn)可在300与20,000g/mol之间, 例如, 300到10,000g/mol。在另一个实施例中, MA包括至少四种胺。在一个实施例中, MA是聚胺, 并且选自聚乙烯亚胺、改性聚乙烯亚胺、聚烯丙胺、改性聚烯丙胺、聚乙胺、改性聚乙胺或它们的混合物。在一个实施例中, 至少70重量%、80重量%、90重量%或95重量%的多胺物种为聚乙烯亚胺。

[0038] MA可为直链或支链。直链聚乙烯亚胺可通过水解聚(N-酰基)亚烷基亚胺来制备,例如Takeo Saegusa等人在《大分子(Macromolecules)》,1972,第5卷,第4470页中所描述。分子量不同的支链聚乙烯亚胺可从巴斯夫公司和日本触媒公司商购获得。不同分子量的聚烯丙胺和聚(N-烷基)烯丙胺可从日东纺织(Nitto Boseki)商购获得。不同分子量的聚乙烯胺可从三菱开赛公司(Mitsubishi Kasai)获得。聚(丙烯亚胺)树枝状大分子可从DSM精细化工公司(DSM Fine Chemicals)商购获得,并且聚(酰氨基胺)树枝状大分子可从奥德里奇化学(Aldrich Chemical)公司以“Starburst”树枝状大分子获得。在一个实施例中,MA为聚(C2-6-亚烷基亚胺)和/或聚乙烯亚胺。

[0039] 在另一个实施例中,MA可以通过使其一部分伯和/或仲氨基与酯(如乙酸乙酯或乙酸丁酯)、异氰酸酯(如异氰酸苯酯)、内酯(如 ϵ -己内酯和 δ -戊内酯)、酸酐(如琥珀酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、异位酸酐、1,2-萘二甲酸酐、1,8-萘二甲酸酐或1,2,4-苯三羧酸酐)、环状碳酸酯(如碳酸亚乙酯)、(甲基)丙烯酸酯(如丙烯酸乙酯或丙烯酸2-羟乙酯)或环氧化物(如苯基缩水甘油基醚)反应来改性,同时确保改性的聚胺中仍存在未改性的伯氨基和/或仲氨基,并因此仍处于胺形式。

[0040] 在另一个实施例中,MA可以是聚乙烯亚胺。聚乙烯亚胺可以通过用C2-4亚烷基氧基单元取代一个或多个NH单元的质子来改性。聚乙烯亚胺可使用C2-4环氧烷烃(如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或它们的混合物)通过烷氧基化来改性。烷氧基化聚乙烯亚胺的实例可从巴斯夫和日本触媒公司商购获得。在此实施例中,如此改性的MA将仍含有未改性且仍处于胺形式的伯和/或仲氨基,以形成本文该分散剂聚合物。

[0041] MA的改性可以在本领域技术人员通常理解的反应条件下进行,无论是现有的还是以后开发的。应当理解,在添加链以产生分散剂之前,可以在分散剂分子形成后可能不可行的反应条件下(如更高的温度)对MA进行改性。

[0042] 在式I中, H^+ 代表当酸酐与多胺MA反应以生成酰胺键和盐键时生成的质子物种。 H^+ 物种附着在MA胺基的一个氮原子上以生成铵阳离子。在一个实施例中, H^+ 物种的数量等于 $q+p$ 的总和,因此,总的来说,式I的分散剂分子没有电荷。

[0043] 在式I中,变量 p 和 z 可以是0,或1或更多。在一个实施例中, $p+z$ 是从1至200的任一整数。在另一个实施例中, $p+z$ 是从2至200的任一整数。

[0044] 在式I中, R^4 可以是含有1至4个碳原子,例如,1或2的直链或支链饱和碳链。在一个实施例中, R^4 衍生自非环状酸酐。

[0045] 本发明的分散剂(例如式I)是使用包括以下步骤的新方法制得的:(a)提供式R-OH(式II)的醇封端的聚合物、(b)使所述醇端聚合物与环状酸酐反应以提供酸封端聚合物、(c)使所述酸封端聚合物与非环状酸酐反应以提供酸酐混合物、以及(d)使所述酸酐混合物与多胺物种反应以形成分散剂分子,其中,所述多胺物种具有300至20,000的数均分子量,其中, q 和 t 各自至少为1,使得分散剂含有酰胺键和盐键。产生式I中的R-O-基团的醇封端的聚合物可以是不含或基本不含酸官能团,并且不含或基本不含伯胺和仲胺官能团的具有300至5,000g/mol的数均分子量的醇封端聚合物。在一些实施例中,R-OH是单官能醇。本文描述中包括了R-O-和R-OH的非限制性实例。在一个实施例中,醇端聚合物和环状酸酐以近似1:1的摩尔比混合,并在足够高以溶解环状酸酐的温度下反应。例如,在一个实施例中,大约130°C的温度可能是合适的。在一个实施例中,反应可以进行2小时至48小时,并且可以在

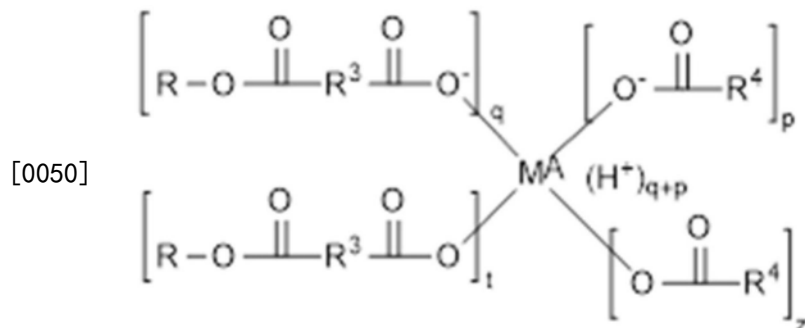
惰性气氛下,任选的在如磷酸等催化剂的存在下,在50至150℃或70至140℃的温度下方便地进行。合适的环状酸酐的实例包括例如,戊二酸酐、1,2-环己烷二羧酸酐、高邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、二甘醇酸酐、聚异丁烯琥珀酸酐、2-苯基琥珀酸酐或烷(烯)基琥珀酸酐。

[0046] 然后酸封端聚合物与非环状酸酐反应。合适的非环状酸酐包括丁酸酐、异丁酸酐、丙酸酐和乙酸酐或它们的混合物。在一个实施例中,该反应提供了杂酸酐产物和均酸酐产物的混合物,其中杂酸酐是酸酐,其中一半来自聚合物,并且另一半来自非环状酸酐,并且其中均酸酐或是酸酐,其中两部分都由聚合物制成,或是残留的非环状酸酐。在一个实施例中,酸封端聚合物和非环状酸酐以1:0.5与1:2之间的摩尔比结合。

[0047] 以上反应步骤使用允许过量酸酐和酸副产物从反应容器中去除的装置来完成。在一个实施例中,该反应在高于生成的酸的沸点但低于非环状酸酐的沸点的反应温度下进行2小时至10小时。例如,当使用乙酸酐时,大约120℃的温度是合适的。然后,将反应温度升高至高于非环状酸酐沸点的温度(例如,当使用乙酸酐时,约为150℃),并且反应再进行1-72小时。此处描述的反应可以在大气压下进行。本领域技术人员应该理解的是,反应可以在减压下进行,如在真空下,这可以降低反应温度和反应时间两者。

[0048] 所得到的酸酐混合物然后与本文所描述的多胺物种反应。酸酐和多胺组分的混合物以1:1至25:1,例如,3:1至18:1的重量比混合。该反应在低于100℃,优选的低于80℃的温度下,在惰性气氛下进行1/4至6小时。

[0049] 用于制得本发明的分散剂的方法包括以下步骤:(a)提供式R-OH(式II)的醇封端的聚合物、(b)使所述醇端聚合物与环状酸酐反应以提供酸封端聚合物、(c)使所述酸封端聚合物与非环状酸酐反应以提供酸酐混合物、以及(d)使所述酸酐混合物与多胺物种反应以形成式I的分散剂分子,其中,所述多胺物种具有300至20,000的数均分子量:



[0051] 以上式和方法中的R、R³、R⁴和变量q、t、p和z如本文详细描述。产生式I中的R-O-基团的醇封端的聚合物可以是不含或基本不含酸官能团,并且不含或基本不含伯胺和仲胺官能团的具有300至5,000g/mol的数均分子量的醇封端聚合物。在一些实施例中,R-OH是单官能醇。本文描述中包括了R-O-和R-OH的非限制性实例。

[0052] 在一个实施例中,本发明的分散剂可以进一步官能化以使其特性和应用性能适应特定要求。以下描述的这些改性反应可以在以下列出的各种试剂与还没有与上面详述的聚醚基团和/或聚酯基团和/或聚酯酰胺基团反应的多胺物种的胺之间进行。任何剩余氨基的改性可以所属领域的技术人员已知的任何方式进行。例如,当氨基将与掺入至颜料分散体或糊剂中的粘结剂体系反应并引起絮凝时,此类改性是期望的。此类改性可以在本领域技术人员通常理解的反应条件下进行,无论是现有的还是以后开发的。如本文所描述的,对于在多胺(MA)物种已经掺入至分散剂分子中之后进行的胺的改性,应当理解,此类改性可能

需要在受控的温度下进行,例如100℃或更低。

[0053] 所陈述的改性是本发明的有利实施例,并且可以通过以下方式实现:

[0054] a) 使聚胺物质的一个或多个剩余的游离伯氨基和仲氨基与异氰酸酯、内酯、酸酐、环氧化物、环状碳酸酯或(甲基)丙烯酸酯反应。合适的异氰酸酯的具体实例包括异氰酸苯酯。合适的内酯的具体实例包括己内酯和戊内酯。在US 6,878,799和7,767,750中公开了聚胺物种的一个或多个剩余的游离伯氨基和仲氨基与酸酐的反应。合适的酸酐的具体实例包括马来酸酐、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、1,8-萘二甲酸酐,其任选地被硝基或卤素取代基(如Cl和Br)、蒽红酸酐、偏苯三酸酐、C₁₋₂₀烯基和烷基琥珀酸酐取代。JP4031471中公开了聚胺物种的一个或多个剩余的游离伯氨基和仲氨基与环氧化物的反应。合适的环氧化物的具体实例包括氧化苯乙烯、环氧丙烷和环氧乙烷。合适的环状碳酸酯的具体实例包括碳酸亚乙酯和碳酸2,2-二甲基三亚甲基酯。合适的(甲基)丙烯酸酯的具体实例包括丙烯酸乙酯和丙烯酸2-羟乙酯;

[0055] b) 聚胺物种的一个或多个剩余的游离伯氨基、仲氨基或叔氨基与单或多羧酸、无机酸、含有磷和多金属氧酸盐的酸或强酸的成盐作用和/或反应。用于此目的的合适的试剂包括盐酸、乙酸、硫酸、烷基磺酸、烷基硫酸氢盐或芳基磺酸。JP9157374、US 2010/0017973和US2013/0126804中公开了胺基聚胺物种的一个或多个剩余的游离氨基与单或多羧酸或含有磷的酸的成盐作用和/或反应。合适的一元羧酸的具体实例包括任选取代的C1-50脂族一元羧酸(如乙酸、丙酸、己酸、辛酸、2-乙基己酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、硬脂酸、花生酸、芥酸、二十二烷酸、甲氧基乙酸)、天然来源油(如葵花籽油、菜籽油、蓖麻油和橄榄油)衍生的脂肪酸混合物、以商标Isocarbtm(ex Sasol)获得的支链烷基羧酸、Unicidtm酸(其是从贝克休斯公司(Baker Hughes)商购的线性C25-50合成伯酸)以及芳族羧酸(如苯甲酸、水杨酸和萘甲酸)。合适的多元羧酸的具体实例包括琥珀酸、丙二酸、己二酸、癸二酸、苹果酸、富马酸、柠檬酸和酒石酸。合适的含有磷的酸的具体实例包括磷酸和亚磷酸。合适的含有多金属氧酸盐的酸的具体实例包括磷钼酸、磷钨酸和硅钼酸;

[0056] c) 将聚胺物种的一个或多个剩余的游离伯氨基、仲氨基或叔氨基氧化为氮氧化物;

[0057] d) 将聚胺物种的一个或多个剩余的游离叔氨基季铵化。这可以使用烷基硫酸盐、烷基或芳烷基卤化物、卤代羧酸酯、草酸烷基酯或环氧化物来实现。用于此目的的合适的试剂包括硫酸二甲酯、苜基氯、甲基卤化物(如氯、溴和碘)、草酸二甲酯、环氧乙烷、环氧丙烷和在酸的存在下的氧化苯乙烯,以及丙烷(或丁烷)磺内酯;以及

[0058] e) 使聚胺物种的一个或多个剩余的游离伯氨基、仲氨基或叔氨基与一个或多个MW 150至3000的单氨基反应性基团封端的聚合物反应。在US 4,224,212、4,861,380、5,700,395、5,760,257、6,197,877、8,202,935、JP4866255、JP8010601、JP9157361、W0 2006/113258和W02007/039605中公开了羧酸封端聚酯、聚酯酰胺和聚酰胺聚合物的合适的实例。在JP4248207、US 7,767,750、7,671,119、7,872,070、8,076,409和8,168,713中公开了羧酸封端聚醚聚合物的合适的实例。在US 4,861,380和6,197,877中公开了磷酸盐、硫酸盐和磺酸盐封端的聚酯聚合物的合适的实例。在EP713894、JP3488001、JP2010-222522和US 8,202,935中公开了(甲基)丙烯酸酯封端的聚酯、聚酯酰胺和聚酰胺聚合物的合适的实例。在

US 7,923,474和JP2010-222522中公开了(甲基)丙烯酸酯封端的聚醚聚合物的合适的实例。在US 5,130,463、5,151,218、6,111,054、6,310,123、7,595,416和8,202,935中公开了磷酸盐、硫酸盐和磺酸盐封端的聚醚、聚醚/聚酯、聚醚/聚氨酯和聚醚/聚酯/聚氨酯聚合物的合适的实例。在JP4031471、JP7149855和WO 2007/039605中公开了异氰酸酯封端的聚酯和聚醚聚合物的合适的实例。在US5,100,969中公开了环氧化物或乙酰乙酰氧基或环碳酸酯封端的聚丙烯酸酯聚合物的合适的实例。

[0059] 本发明的一个目的是提供能够改善色强度或其它着色性能、增加颗粒状固体负荷和/或形成改善的分散体,并具有改善的最终组合物亮度的化合物。在达到此目的的同时,还制备了具有降低的粘度、良好的分散稳定性、降低的粒度和降低的粒度分布、降低的雾度,改善的光泽度和增加的喷射性的组合物(特别是当组合物为黑色时)。本发明的一种或多种组合物在环境储存条件和高温储存条件下也可以是稳定的,并且还降低了最终涂层的变色/变黄。

[0060] 本文的本发明聚合物可用作各种小颗粒分散体的分散剂,例如各种极性和非极性介质中的可悬浮颜料和颗粒。各种颗粒、分散剂和连续相的组合物可用作油墨、涂层、涂料和用于对油墨、涂层和涂料着色的碾磨浆。

[0061] 工业应用

[0062] 存在于组合物中的颗粒状固体可以是任何无机或有机固体材料,其在相关温度下基本上不溶于有机介质,并且期望以细碎形式稳定在其中。颗粒固体可以是粒状材料、纤维、薄片的形式,或者是粉末的形式,该粉末的形式通常是吹制粉末。在一个实施例中,颗粒固体是颜料。

[0063] 通过光散射测量,颗粒固体(通常是颜料或填料)可以具有10纳米至10微米,或10纳米至1、2、3或5微米或20纳米至1、2、3或5微米的平均粒度。

[0064] 合适的固体的实例是用于溶剂型油墨的颜料;用于涂料和塑料材料的颜料、增量剂、填料、发泡剂和阻燃剂;染料,特别是分散染料;用于溶剂型染浴的光学增白剂和纺织助剂;用于油墨、墨粉和其它溶剂型应用体系的颜料;用于油基和反相乳液钻井泥浆的固体;干洗液中的灰尘和固体颗粒;金属;用于陶瓷、压电陶瓷印刷、耐火材料、研磨剂、铸造、电容器、燃料电池、铁液、导电油墨、磁记录介质,水处理和碳氢化合物土壤修复的颗粒陶瓷材料和磁性材料;有机和无机单分散固体;用于电池电极的金属、金属氧化物和碳,用于复合材料纤维(如木材、纸张、玻璃、钢、碳和硼);以及在有机介质中用作分散剂的杀生物剂、农药和药物。

[0065] 在一个实施例中,固体是来自任何公认的颜料类别的有机颜料,该颜料类别例如在《比色指数(Colour Index)》(1971)的第三版中及其后续修订版和补充版中在标题为“颜料(Pigments)”的一章中描述。有机颜料的实例是来自偶氮、双偶氮、三偶氮、缩合偶氮、偶氮色淀、萘酚颜料、葱嵌葱醌、葱素啉啉、葱醌、苯并咪唑酮、咪唑、吡咯并吡咯二酮、黄烷士林、靛蓝颜料、靛葱醌、异葱酮紫、异茛满葱酮、异吲哚啉酮、异吲哚啉酮、异葱酮紫、金属络合物颜料、喹、二萘嵌苯、环酮、皮葱酮染料、吡唑并喹啉酮、喹吡啉酮、喹啉黄、硫靛、三芳基碳(triarylcarbonium)颜料、三苯基二恶嗪(triphenyldioxazine)、氧杂葱和酞化青染料系列,特别是铜酞菁及其核卤代衍生物,以及酸性、碱性和媒染染料色淀。尽管严格地说炭黑是无机的,但在其分散性能上却更像有机颜料。在一个实施例中,有机颜料是酞菁,特别是

铜酞菁、单偶氮、双偶氮、靛葱醌、葱蒺葱酮、喹吡啶酮、吡咯并吡咯二酮、二萘嵌苯和炭黑。

[0066] 无机颜料的实例包括金属氧化物,如二氧化钛、金红石二氧化钛和表面涂覆的二氧化钛、不同颜色的氧化钛(如黄色和黑色)、不同颜色的氧化铁(如黄色、红色、棕色和黑色)、氧化锌、氧化锆、氧化铝、含氧金属化合物(如钒酸铋、铝酸钴、锡酸钴、锌酸钴、铬酸锌和锰、镍、钛、铬、铋、镁、镓、钴、铁或铝中两种或多种的混合金属氧化物)、普鲁士蓝、朱砂、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(如薄铝片、铜和铜/锌合金、如碳酸铅和氯化铋的珠光薄片)。

[0067] 无机固体包括增量剂和填料,如研磨和沉淀的碳酸钙、硫酸钙、氧化钙、草酸钙、磷酸钙、钙磷酸酯、硫酸钡、碳酸钡、氧化镁、氢氧化镁、天然氢氧化镁或水镁石、沉淀的氢氧化镁、碳酸镁、白云石、氢氧化铝、氢过氧化铝或勃姆石、硅酸钙和硅酸镁、铝硅酸盐,其包括纳米粘土、高岭土、蒙脱石(包括膨润土、水辉石和皂石)、球形粘土(包括天然、合成和可膨胀的云母)、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、耐火纤维、炭黑(包括单壁和多壁碳纳米管)、增强和非增强炭黑、石墨、富勒烯、沥青质、石墨烯、金刚石、氧化铝、石英、珍珠岩、伟晶石、硅胶、木粉、包括软木和硬木的木薄片、锯末、粉状纸/纤维、纤维素纤维(如洋麻、麻、剑麻、亚麻、棉、棉短绒、黄麻、苧麻、稻壳或果壳、酒椰叶、伤寒芦苇、椰子纤维、椰壳纤维、油棕纤维、木棉、香蕉叶、卡罗、curaua、龙舌兰纤维叶、亚麻叶、蕉麻、蔗渣、甘蔗渣、秸秆、竹条、小麦粉、MDF等)、蛭石、沸石、水滑石、发电厂的粉煤灰、焚化的污水污泥灰、火山灰、高炉矿渣、石棉、温石棉、直闪石、青石棉、硅灰石、凹凸棒石等、颗粒陶瓷材料如氧化铝、氧化锆、二氧化钛、二氧化铈、氮化硅、氮化铝、氮化硼、碳化硅、碳化硼、硅铝氮化物和金属钛酸盐的混合物;颗粒磁性材料,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 和钴掺杂的氧化铁、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)。

[0068] 其它可用的固体材料包括阻燃剂(如五溴二苯醚、八溴二苯醚、十溴二苯醚、六溴环十二烷、聚磷酸铵、三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺、氧化铋和硼酸盐);杀生物剂或工业微生物制剂,如《柯克-奥斯特默化学技术百科全书(Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology)》第13卷,1981,第3版“工业微生物制剂(Industrial Microbial Agents)”一章中表2、3、4、5、6、7、8和9中提及的微生物制剂,以及农用化学品(如杀真菌剂 flutriafen、多菌灵、百菌清和代森锰锌)。

[0069] 在一个实施例中,本发明的组合物中存在的有机介质是塑料材料,在另一实施例中是有机液体。有机液体可以是非极性或极性有机液体。相对于有机液体,术语“极性”是指有机液体能够形成中等至强键,如Crowley等人在《涂料技术杂志(Journal of Paint Technology)》第38卷,1966,第269页题为“三维溶解度方法(A Three Dimensional Approach to Solubility)”中所描述。如以上提及的文章中所定义,此类有机液体通常具有5个或更多的氢键数。

[0070] 合适的极性有机液体的实例是胺、醚,特别是较低的烷基醚、有机酸、酯、酮、二醇、二醇醚、二醇酯、醇和酰胺。Ibert Mellan在题为“兼容性和溶解度(Compatibility and Solubility)”的书(由诺伊斯发展公司(Noyes Development Corporation)于1968年出版)中在第39-40页的表2.14中给出了这种中强氢键液体的多个具体实例,并且这些液体全都

落入本文使用的术语极性有机液体的范围内。

[0071] 在一个实施例中,极性有机液体是二烷基酮、烷烃羧酸的烷基酯和链烯醇,尤其是含有最多且包括总共6个碳原子的这类液体。作为极性有机液体的实例,其包括二烷基和环烷基酮,如丙酮、甲乙酮、二乙基甲酮、二异丙基甲酮、甲基异丁基甲酮、二异丁基甲酮、甲基异戊基甲酮、甲基正戊基酮和环己酮;烷基酯,如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、甲酸乙酯、丙酸甲酯、乙酸甲氧基丙酯和丁酸乙酯;乙二醇和乙二醇酯以及醚,如乙二醇、2-乙氧基乙醇、3-甲氧基丙基丙醇、3-乙氧基丙基丙醇、2-丁氧基乙酸乙酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、3-乙氧基丙基乙酸酯和2-乙氧基乙酸乙酯;链烯醇,如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇和异丁醇(也称为2-甲基丙醇)、松油醇和二烷基,以及环醚,如乙醚和四氢呋喃。在一个实施例中,溶剂是链烯醇、链烷羧酸和链烷羧酸的酯。在一个实施例中,本发明适用于基本上不可溶于水性介质的有机液体。此外,本领域的技术人员将认识到,只要整体有机液体基本上不溶于水性介质,则有机液体中可以存在少量的水性介质(如乙二醇、乙二醇醚、乙二醇酯和醇)。

[0072] 可用作极性有机液体的有机液体的实例是成膜树脂,如适合于制备用于各种应用的油墨、油漆和碎屑,如油漆和油墨。这种树脂的实例包括聚酰胺,如Versamid™和Wolfamid™以及纤维素醚,如乙基纤维素和乙基羟乙基纤维素、硝化纤维素和乙酸丁酸纤维素树脂,包括它们的混合物。涂料树脂的实例包括短油醇酸/三聚氰胺-甲醛、聚酯/三聚氰胺-甲醛、热固性丙烯酸/三聚氰胺-甲醛、长油醇酸、中油醇酸、短油醇酸、聚醚多元醇和多媒体树脂(如丙烯酸和脲/醛)。

[0073] 有机液体可以是多元醇,即具有两个或更多个羟基的有机液体。在一个实施例中,多元醇包括 α - Ω 二醇或 α - Ω 二醇乙氧基化物。

[0074] 在一个实施例中,非极性有机液体是含有脂族基团、芳族基团或它们的混合物的化合物。非极性有机液体包括非卤代芳族烃(例如甲苯和二甲苯)、卤代芳族烃(例如氯苯、二氯苯、氯甲苯)、非卤代脂族烃(例如含六个或更多个碳原子的完全或部分饱和的直链和支链脂族烃)、卤代脂肪烃(例如二氯甲烷、四氯化碳、氯仿、三氯乙烷)以及天然非极性有机物(例如植物油、葵花籽油、菜籽油、亚麻籽油、萜烯和甘油酯)。

[0075] 在一个实施例中,以全部有机液体计,有机液体包括至少0.1重量%或1重量%或更多的极性有机液体。在一个实施例中,有机液体不含水。

[0076] 该塑料材料可以是热固性树脂。可用于本发明的热固性树脂包括在加热、催化或经受紫外线、激光、红外线、阳离子、电子束或微波辐射时发生化学反应并变得相对不熔的树脂。热固性树脂中的典型反应包括不饱和双键的氧化、涉及环氧树脂/胺、环氧树脂/羰基、环氧树脂/羟基的反应、环氧树脂与路易斯酸(Lewis acid)或路易斯碱(Lewis base)、聚异氰酸酯/羟基、氨基树脂/羟基部分的反应、自由基反应或聚丙烯酸酯、环氧树脂和乙烯基醚的阳离子聚合以及硅烷醇的缩合。不饱和树脂的实例包括通过一种或多种二酸或酸酐与一种或多种二醇反应制得的聚酯树脂。这种树脂通常以与反应性单体(如苯乙烯或乙烯基甲苯)的混合物形式提供并且通常被称为邻苯二甲酸树脂和间苯二甲酸树脂。另外的实例包括在聚酯链中使用二环戊二烯(DCPD)作为共反应剂的树脂。另外的实例还包括双酚A二缩水甘油醚与不饱和羧酸如甲基丙烯酸酯的反应产物,随后以在苯乙烯中的溶液形式提供,通常称为乙烯基酯树脂。

[0077] 在一个实施例中,热固性复合材料或热固性塑料可以是聚酯、聚乙酸乙烯酯、苯乙烯中的聚酯树脂、聚苯乙烯或它们的混合物。

[0078] 具有羟基官能团的聚合物(通常是多元醇)广泛用于热固性体系中,以与氨基树脂或聚异氰酸酯交联。多元醇包括丙烯酸多元醇、醇酸多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇和聚氨酯多元醇。典型的氨基树脂包括三聚氰胺甲醛树脂、苯代三聚氰胺甲醛树脂、脲甲醛树脂和甘脲甲醛树脂。聚异氰酸酯是具有两个或更多个异氰酸酯基团的树脂,包括单体脂肪族二异氰酸酯、单体芳香族二异氰酸酯以及其聚合物。典型的脂肪族二异氰酸酯包括己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和氢化二苯基甲烷二异氰酸酯。典型的芳香族二异氰酸酯包括甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0079] 如果需要,本发明的组合物可以含有其它成分,例如树脂(其中这些树脂尚未构成有机介质)、粘合剂、共溶剂、交联剂、流化剂、润湿剂、抗沉淀剂、增塑剂、表面活性剂、除本发明化合物以外的分散剂、保湿剂、消泡剂、抗缩孔剂、流变改性剂、热稳定剂、抗光剂、UV吸收剂、抗氧化剂、匀染剂、光泽改性剂、杀生物剂和防腐剂。

[0080] 组合物通常含有1至95重量%的颗粒状固体,精确量取决于固体的性质,并且数量取决于固体的性质以及固体和极性有机液体的相对密度。例如,其中固体是有机材料的组合物,如有机颜料,在一个实施例中含有按重量计15%至60%的固体,而其中固体是无机材料的组合物,如无机颜料、填料或增量剂,在一个实施例中含有按组合物的总重量计40%到90%的固体。

[0081] 可以通过已知用于制备分散体的任何常规方法来制备含有有机液体的组合物。因此,固体、有机介质和分散剂可以以任何顺序混合,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,例如通过高速混合、球磨、篮式碾磨、玻璃珠碾磨、砾石碾磨、砂磨、摩擦碾磨、两辊或三辊碾磨、塑料碾磨直至形成分散体。可选地,可以单独或与有机介质或分散剂混合处理固体以减小其粒度,然后加入其它一种或多种成分,并搅拌混合物以提供组合物。组合物还可通过将干燥的固体与分散剂一起研磨或碾磨,然后添加液体介质或在颜料冲洗过程中将固体与分散剂在液体介质中混合来制得。

[0082] 本发明的组合物尤其适合于液体分散体。在一个实施例中,此类分散体组合物包括:

[0083] a) 0.5份至80份的颗粒固体;

[0084] b) 0.1份至79.6份的式I的聚合物/分散剂;和

[0085] c) 19.9份至99.4份的有机液体。

[0086] 其中,所有相对份数均按重量计并且量(a)+(b)+(c)=100。

[0087] 在一个实施例中,组分a)包括0.5至30份的颜料,并且此类分散体可用作(液体)油墨、涂料和碾磨浆。

[0088] 如果需要包括干燥形式的颗粒状固体和式I的分散剂的组合物,则有机液体通常是挥发性的,因此可以通过简单的分离手段(如蒸发)将其容易地从颗粒状固体中去除。在一个实施例中,组合物包括有机液体。

[0089] 如果干燥组合物基本上由式(1)的分散剂和颗粒状固体组成,则按颗粒状固体的重量计,其通常含有至少0.2%、至少0.5%或至少1.0%的式I的分散剂。在一个实施例中,干燥组合物含有按颗粒固体的重量计不大于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的分散剂。

[0090] 如本文所公开的,本发明的组合物适合于制备碾磨浆,其中将颗粒状固体在式1的化合物存在下在有机液体中碾磨。

[0091] 因此,根据本发明的另一方面,提供一种碾磨浆,其包括颗粒状固体、有机液体和式(1)的聚合物。

[0092] 通常,按碾磨浆的总重量计,碾磨浆含有20至70重量%的颗粒状固体。在一个实施例中,颗粒固体不少于碾磨浆的10重量%或不少于20重量%。此类碾磨浆可任选地含有在碾磨之前或碾磨之后添加的粘结剂。

[0093] 在一个实施例中,粘结剂是能够在有机液体挥发时结合组合物的聚合物材料。

[0094] 粘结剂是包括天然和合成材料的聚合材料。在一个实施例中,粘结剂包括聚(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯、聚酯、聚氨酯、醇酸树脂、多糖,如纤维素、硝化纤维素和天然蛋白质(如酪蛋白)。粘结剂可以是硝化纤维素。在一个实施例中,以颗粒状固体的量计,粘结剂以大于100%、大于200%、大于300%或大于400%的量存在于组合物中。

[0095] 在碾磨浆中任选的粘结剂的量可在宽限值内变化,通常不小于10重量%,并且通常不小于20重量%的碾磨浆的连续/液相。在一个实施例中,粘结剂的量不大于50重量%或不大于40重量%的碾磨浆的连续/液相。

[0096] 在碾磨浆中的分散剂的量取决于颗粒固体的量,但是通常为0.5重量%到5重量%的碾磨浆。

[0097] 由本发明的组合物制备的分散体和碾磨浆特别适合用于非水和无溶剂配制物,其中能量可固化系统(紫外线、激光、红外、阳离子、电子束、微波)与存在于配制物中的单体、低聚物等或组合物一起采用。它们尤其适用于涂料,如油漆、清漆、油墨、其它涂料材料和塑料。合适的实例包括其在低、中和高固体涂料中使用,包括烘烤的一般工业涂料,两种组分和金属涂层,如线圈和罐头涂层、粉末涂层、可紫外线固化涂层、木器清漆;油墨,如弹性印刷、凹版印刷、胶印、平版印刷、凸版印刷或浮雕、丝网印刷和用于包装印刷的印刷用油墨、非冲击油墨,如包括连续喷墨的喷墨油墨和包括热、压电和静电的按需喷墨,相变油墨和热熔蜡油墨,用于喷墨打印机的油墨和印刷清漆,如复印清漆;多元醇和增塑溶胶分散体;非水相陶瓷工艺,特别是流延法、凝胶注模、刮刀法、挤压和注塑成型工艺,进一步实例是制备用于等静压制的干陶瓷粉末;复合材料,如片状模塑料和块状模塑料、树脂传递模塑、挤压成型、手糊成型和喷涂工艺、匹配的合模模塑;建筑材料,比如铸模树脂,化妆品、个人护理,比如指甲油、防晒霜,粘结剂,调色剂,比如液体调色剂,塑料材料和电子材料,如用于包括有机发光二极管(OLED)装置的显示器中的彩色滤光片体系的涂料配制物、液晶显示器和电泳显示器,玻璃涂层,其包括光纤涂层、反射涂层或抗反射涂层、导电和磁性油墨及涂层。它们可用于颜料和填料的表面改性,以改善上述应用中使用的干粉的分散性。涂料材料的另外的实例在Bodo Muller,Ulrich Poth,Lackformulierung und Lackrezeptur,Lehrbuch für Ausbildung und Praxis,Vincentz Verlag,汉诺威(Hanover)(2003)和P.G.Garrat,Strahlenhartung,Vincentz Verlag,汉诺威(1996)中给出。印刷油墨配制物的实例在E.W.Flick《印刷油墨和叠印清漆配制物-最新进展(Printing Ink and Overprint Varnish Formulations-Recent Developments)》,诺伊斯出版物,帕克里奇新泽西州,(1990)和后续版本中给出。

[0098] 在一个实施例中,本发明的组合物进一步包括一种或多种额外已知的分散剂。

[0099] 以下实施例提供了本发明的说明。这些实施例不是穷举性的,并不旨在限制本发明的范围。

[0100] 所使用的试剂

[0101] 1-十二烷醇-来自西格玛奥德里奇公司

[0102] Isofol™-36-来自康迪雅应用化学股份有限公司(Condea Chemie GmbH)

[0103] ε-己内酯-来自柏仕德公司(Perstorp)

[0104] 磷酸二苯酯-来自西格玛奥德里奇公司

[0105] 1-丁醇来自飞世尔科技(Fisher Scientific)

[0106] mPEG 750-聚(乙二醇)甲醚-来自西格玛奥德里奇公司,MW 750

[0107] 丁氧化锆(IV)溶液-来自西格玛奥德里奇公司,1-丁醇中的80%wt

[0108] mPEG 500-聚(乙二醇)甲醚-来自西格玛奥德里奇公司,MW 500

[0109] δ-戊内酯-来自巴斯夫公司

[0110] BuO PPG 1000-聚丙二醇丁醚-来自西格玛奥德里奇公司,MW 1000

[0111] L-丙交酯-麦拉乳酸级B3-来自科尔宾公司(Corbion)

[0112] Surfonamine™ B60-来自亨斯迈公司

[0113] Surfonamine L100-来自亨斯迈公司

[0114] 琥珀酸酐-来自西格玛奥德里奇公司

[0115] 戊二酸酐-来自TCI公司

[0116] 十六琥珀酸酐-来自凡特鲁斯公司(Vertellus)

[0117] 十八琥珀酸酐-来自凡特鲁斯公司

[0118] 高邻苯二甲酸酐-来自阿克罗斯有机物公司(Acros Organics)

[0119] 甲苯-来自飞世尔科技

[0120] mPEG 1000-聚(乙二醇)甲醚-来自英力士公司,MW 1000

[0121] mPEG350-聚(乙二醇)甲醚-来自西格玛奥德里奇公司,Mw 350

[0122] Synalox™ 50-30B-聚环氧乙烷聚环氧丙烷单丁基醚MW 1000-来自陶氏公司,

[0123] 正磷酸溶液-f来自西格玛奥德里奇公司,水中的85%wt

[0124] 丙氧基化的醇1-24摩尔当量的环氧丙烷,用C12-C15醇引发,MW1600,来自路博润公司(Lubrizol)

[0125] 丁氧基化的醇1-20摩尔当量的环氧丁烷,用C12-C15醇引发,MW1700,来自路博润公司

[0126] 乙酸酐-来自西格玛奥德里奇公司

[0127] Epomin™ SP200聚乙烯亚胺-来自日本触媒公司,MW 10000

[0128] Epomin™ SP018聚乙烯亚胺-来自日本触媒公司,MW 1800

[0129] Epomin™ SP006聚乙烯亚胺-来自日本触媒公司,MW 600

[0130] 己二酸-来自西格玛奥德里奇公司

[0131] 1,4-丁二醇-来自西格玛奥德里奇公司

[0132] 6-氨基己酸-来自西格玛奥德里奇公司

[0133] 正磷酸-来自西格玛奥德里奇公司

[0134] 硫酸二甲酯-来自西格玛奥德里奇公司

[0135] 聚异丁烯基琥珀酰酐550来自路博润公司MW550

[0136] 步骤1-醇端聚合物的合成

[0137] 醇端聚合物1:将1-十二醇(100.85份)和 ϵ -己内酯(802.98份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。当在室温下,加入磷酸二苯酯(2.71份)。4小时后,反应停止,以产生白色蜡状固体。此为醇端聚合物1。

[0138] 醇端聚合物2:将 ϵ -己内酯(410.01份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至110℃。1小时后,将温度降至70℃。一旦达到温度,加入1-丁醇(88.75份)和磷酸二苯酯(1.50份)。3小时后,反应停止,以产生透明无色液体。此为醇端聚合物2。

[0139] 醇端聚合物3:将mPEG 750(111.80份)和 ϵ -己内酯(141.23份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至120℃。11/2小时后,加入丁醇锆溶液(0.95份),并将温度升至180℃。20小时后,反应停止,以产生黄色糊状物。此为醇端聚合物3。

[0140] 醇端聚合物4:将mPEG 500(60.00份)和 ϵ -己内酯(46.62份)、 δ -戊内酯(48.10份)、以及L-丙交酯(51.89份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至120℃。11/2小时后,加入丁醇锆溶液(0.77份),并将温度升至180℃。19小时后,反应停止,以产生透明棕色液体。此为醇端聚合物4。

[0141] 醇端聚合物5:将BuO PPG 1000(431.04份)和L-丙交酯(310.63份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至120℃。11/2小时后,加入丁醇锆溶液(2.23份),并将温度升至180℃。19小时后,反应停止,以产生棕色糊状物。此为醇端聚合物5。

[0142] 醇端聚合物6:将mPEG 500(65.02份)和 ϵ -己内酯(81.61份)、和 δ -戊内酯(78.10份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。加入正磷酸溶液(0.68份),并将温度升至120℃。8小时后,反应停止,以产生透明无色液体。此为醇端聚合物6。

[0143] 醇端聚合物7:将1-十二烷醇(25.41份)和 ϵ -己内酯(70.00份)、 δ -戊内酯(68.22份)、以及L-丙交酯(68.75份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至120℃。11/2小时后,加入丁醇锆溶液(0.87份),并将温度升至180℃。8小时后,反应停止,以产生朦胧的黄色液体。此为醇端聚合物7。

[0144] 醇端聚合物8:将Isofol™ -36(70.04份)和 ϵ -己内酯(152.81份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。当反应温度达到70℃时,加入正磷酸(0.72份)并将温度升至120℃。8小时后,反应停止,以在室温下产生灰白色固体。此为醇端聚合物8。

[0145] 将醇端聚合物9:Surfonamine™ B60(60份)、 ϵ -己内酯(99.4份)和正磷酸(0.1g)加入至反应容器中,并在氮气气氛下于120℃下搅拌数小时。获得淡黄色液体(157份)。此为醇端聚合物9。

[0146] 醇端聚合物10:将Surfonamine™ L100(60份)和 ϵ -己内酯(12.8份)加入至反应容器中,并加热至120℃在氮气下搅拌。加入o-磷酸(0.1份),并在120℃下搅拌8小时。反应停止,以产生淡黄色糊状物。此为醇端聚合物10。

[0147] 醇端聚合物11:将mPEG350(100份)和 ϵ -己内酯(63.6份)、 δ -戊内酯(38.6份)、以及o-磷酸(0.2份)加入至反应容器中,并加热至120℃在氮气气氛下搅拌16小时。反应停止,以产生无色液体。此为醇端聚合物11。

[0148] 醇端聚合物12:重复US 4 518 435中试剂J的步骤以制备聚醚加合物,该加合物是

通过将2-二乙氨基乙醇与10摩尔的环氧乙烷缩合,随后与20摩尔环氧丙烷缩合而制备的。此为醇端聚合物12。

[0149] 醇端聚合物13:将己二酸(81.09份)、正癸醇(12.56份)和1,4-丁二醇(150.15份)加入至反应容器中,并加热至130°C在氮气下搅拌。加入o-磷酸(0.42份),并在130°C下搅拌49.5小时。反应停止,以产生白色固体。此为醇端聚合物13。

[0150] 醇端聚合物14:将辛胺(11.32份)和 ϵ -己内酯(140份)加入至反应容器中,并加热至90°C在氮气下搅拌。3.5小时后,温度升至120°C,搅拌30分钟。加入丁醇锆(0.46份),并且温度升至180°C。将反应在180°C下搅拌18小时。反应停止,以产生白色固体。此为醇端聚合物14。

[0151] 醇端聚合物15:将由2-萘酚和10摩尔环氧乙烷(69.42份)和 ϵ -己内酯(134.75份)形成的聚醚加入至反应容器中,并在氮气下搅拌加热至70°C。加入o-磷酸(0.61份),并且温度升至120°C。将反应在120°C下搅拌18.5小时。反应停止,以产生乳状蜡状固体。此为醇端聚合物15。

[0152] 醇端聚合物16:将6-氨基己酸(70.13份)和 ϵ -己内酯(127.02份)加入至反应容器中,并加热至180°C在氮气下搅拌1.5小时。在此时间后,将温度降到120°C并且保持0.75小时。然后加入癸醇(20.77),并且5分钟后加入丁醇(0.43份)。将温度升高到180°C并且在此温度下搅拌17.5小时。反应停止以产生米色固体。此为醇端聚合物16。

[0153] 步骤2-醇端聚合物与环状酸酐反应以生成酸封端聚合物

[0154] 酸封端聚合物1:将醇端聚合物1(843.81份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70°C。在此温度下,加入琥珀酰酐(50.53份),并将温度升至130°C。20小时后,反应停止,以产生酸值为34mg KOH/g的白色蜡状固体。此为酸封端聚合物1。

[0155] 酸封端聚合物2:将醇端聚合物2(450.00份)和甲苯(22.37份)加入至配备有冷凝器的反应容器中,并在氮气下加热至70°C。在此温度下,加入琥珀酰酐(108.13份),并将温度升至130°C。18小时后,反应停止并冷却至60°C。使用旋转蒸发器去除甲苯,以产生酸值为116mg KOH/g的稍微朦胧的淡黄色液体。此为酸封端聚合物2。

[0156] 酸封端聚合物3:将醇端聚合物3(211.77份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70°C。在此温度下,加入琥珀酰酐(12.46份),并将温度升至130°C。71/2小时后,反应停止,以产生酸值为34mg KOH/g的淡黄色糊状物。此为酸封端聚合物3。

[0157] 酸封端聚合物4:将醇端聚合物4(180.00份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70°C。在此温度下,加入琥珀酰酐(10.44份),并将温度升至130°C。121/2小时后,反应停止,以产生酸值为44mg KOH/g的透明的棕色液体。此为酸封端聚合物4。

[0158] 酸封端聚合物5:将醇端聚合物5(180.00份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70°C。在此温度下,加入琥珀酰酐(10.52份),并将温度升至130°C。31小时后,反应停止,以产生酸值为34mg KOH/g的粘性的琥珀色液体。此为酸封端聚合物5。

[0159] 酸封端聚合物6:将mPEG 1000(300.00份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70°C。在此温度下,加入琥珀酰酐(30.01份),并将温度升至130°C。5小时后,反应停止,以产生酸值为54mg KOH/g的白色蜡状糊状物。此为酸封端聚合物6。

[0160] 酸封端聚合物7:将BuO PPG 1000(100.00份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70°C。在此温度下,加入琥珀酰酐(10.04份),并将温度升至130°C。18小时后,反应停止,

以产生酸值为45mg KOH/g的透明的无色液体。此为酸封端聚合物7。

[0161] 醇端聚合物8:将Synalox™ 30-50B(245.03份)和正磷酸溶液(0.97份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。在此温度下,加入琥珀酰酐(24.52份),并将温度升至130℃。9小时后,反应停止,以产生酸值为61mg KOH/g的透明的无色液体。此为酸封端聚合物8。

[0162] 酸封端聚合物9:将丙氧基化的醇1(300.00份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。在此温度下,加入琥珀酰酐(18.76份),并将温度升至130℃。26小时后,反应停止,以产生酸值为36mg KOH/g的透明的黄色液体。此为酸封端聚合物9。

[0163] 酸封端聚合物10:将醇端聚合物6(200.00份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。在此温度下,加入琥珀酰酐(11.57份),并将温度升至130℃。41/2小时后,反应停止,以产生酸值为42mg KOH/g的透明的无色液体。此为酸封端聚合物10。

[0164] 酸封端聚合物11:将醇端聚合物7(200.00份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。在此温度下,加入琥珀酰酐(11.74份),并将温度升至130℃。16小时后,反应停止,以产生酸值为41mg KOH/g的朦胧的黄色液体。此为酸封端聚合物11。

[0165] 酸封端聚合物12:将醇端聚合物8(188.10份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。在此温度下,加入琥珀酰酐(11.40份),并将温度升至130℃。8.5小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为40mg KOH/g的灰白色固体。此为酸封端聚合物12。

[0166] 酸封端聚合物13:将醇端丙氧基化的醇1(140.60份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。在此温度下,加入戊二酸酐(9.40份),并将温度升至130℃。18小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为36.10mg KOH/g的透明液体。此为酸封端聚合物13。

[0167] 酸封端聚合物14:将醇端丙氧基化的醇1(150.08份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。在此温度下,加入等重量的十六碳烯基琥珀酸酐和十八碳烯基琥珀酸酐的混合物(30.54份),并将温度升至130℃。21.5小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为41.09mg KOH/g的淡黄色透明液体。此为酸封端聚合物14。

[0168] 酸封端聚合物15:将醇端丙氧基化的醇1(119.98份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。在此温度下,加入高邻苯二甲酸酐(10.79份),并将温度升至130℃。23小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为39.88mg KOH/g的透明液体。此为酸封端聚合物15。

[0169] 酸封端聚合物16:将醇端9(150.06份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。在此温度下,加入琥珀酰酐(9.12份),并将温度升至130℃。4.5小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为46.45mg KOH/g的灰白色蜡。此为酸封端聚合物16。

[0170] 酸封端聚合物17:将丁氧基化的醇1(283份)加入至反应容器中,并加热至70℃在氮气气氛下搅拌。在此温度下,加入琥珀酰酐(13.4份),并将温度升至120℃。20小时后,反应停止,以产生酸值为25.3mg KOH/g的无色液体。此为酸封端聚合物17。

[0171] 酸封端聚合物18:将醇端聚合物10(72.8份)加入至反应容器中,并在氮气气氛下加热至80℃。在此温度下,加入琥珀酰酐(5.6份),并将温度升至120℃。8小时后,反应停止,以产生酸值为46.1mg KOH/g的淡黄色蜡状固体。此为酸封端聚合物18。

[0172] 酸封端聚合物19:将醇端聚合物11(202.2份)加入至反应容器中,并在氮气气氛下加热至80℃。在此温度下,加入琥珀酰酐(28.5份),并于80℃搅拌12小时。反应停止,以产生酸值为72.3mg KOH/g的淡黄色液体。此为酸封端聚合物19。

[0173] 酸封端聚合物20:将丙氧基化的醇1(200份)加入至反应容器中,并在氮气下加热

至70℃。在此温度下,加入琥珀酰酐(11.1份),并将温度升至120℃。20小时后,反应停止,以产生酸值为34mg KOH/g的无色液体。此为酸封端聚合物20。

[0174] 酸封端聚合物21:将醇端聚合物12(153份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。在此温度下,加入琥珀酰酐(8.7份),并将温度升至120℃。10小时后,反应停止,以产生酸值为31.9mg KOH/g的淡黄色朦胧液体。此为酸封端聚合物21。

[0175] 酸封端聚合物22:将丙氧基化的醇1(59.5份)和聚异丁烯基琥珀酰酐550(36.06份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。在此温度下,加入o-磷酸(0.84份),并将温度升至130℃。50小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为31.25mg KOH/g的透明黄色液体。此为酸封端聚合物22。

[0176] 酸封端聚合物23:将醇端聚合物13(55.1份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。在此温度下,加入琥珀酰酐(3.1份),并将温度升至130℃。4.5小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为38.38mg KOH/g的白色固体。此为酸封端聚合物23。

[0177] 酸封端聚合物24:将醇端聚合物14(140.13份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。在此温度下,加入琥珀酰酐(8.11份),并将温度升至130℃。2.5小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为32.58mg KOH/g的透明液体。此为酸封端聚合物24。

[0178] 酸封端聚合物25:将醇端聚合物15(185.04份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。在此温度下,加入琥珀酰酐(10.80份),并将温度升至130℃。20小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为35.74mg KOH/g的乳状固体。此为酸封端聚合物25。

[0179] 酸封端聚合物26:将醇端聚合物16(115.26份)加入至反应容器中,并在氮气下加热至70℃。在此温度下,加入琥珀酰酐(7.04份),并将温度升至130℃。3.75小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为35.15mg KOH/g的乳状固体。此为酸封端聚合物26。

[0180] 步骤3-酸封端聚合物与非环状酸酐反应以生成聚合酸酐

[0181] 聚合酸酐1:将酸封端聚合物1(420.00份)和乙酸酐(30.94份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的4小时后,反应停止,以产生白色蜡状固体。此为聚合酸酐1。

[0182] 聚合酸酐2:将酸封端聚合物2(120.00份)和乙酸酐(30.30份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的16小时后,移除了分水器,留下了开放的端口。另外的1小时后,反应停止,以产生透明的淡黄色液体。此为聚合酸酐2。

[0183] 聚合酸酐3:将酸封端聚合物3(140.00份)和乙酸酐(9.53份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的18小时后,移除了分水器,留下了开放的端口。另外的1小时后,反应停止,以产生淡棕色糊状物。此为聚合酸酐3。

[0184] 聚合酸酐4:将酸封端聚合物4(99.99份)和乙酸酐(6.73份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的19小时后,移除了分水器,留下了开放的端口。另外的1小时后,反应停止,以产生透明的深棕色液体。此为聚合酸酐4。

[0185] 聚合酸酐5:将酸封端聚合物5(99.97份)和乙酸酐(6.73份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的19小时后,

反应停止,以产生黏稠的棕色液体。此为聚合酸酐5。

[0186] 聚合酸酐6:将酸封端聚合物6(90.00份)和乙酸酐(10.02份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的171/2小时后,移除了分水器,留下了开放的端口。另外的1小时后,反应停止,以产生深棕色蜡状固体。此为聚合酸酐6。

[0187] 聚合酸酐7:将酸封端聚合物7(40.00份)和乙酸酐(3.94份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的16小时后,移除了分水器,留下了开放的端口。另外的1小时后,反应停止,以产生透明的淡黄色液体。此为聚合酸酐7。

[0188] 聚合酸酐8:将酸封端聚合物8(150.00份)和乙酸酐(16.71份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的16小时后,移除了分水器,留下了开放的端口。另外的1小时后,反应停止,以产生深棕色液体。此为聚合酸酐8。

[0189] 聚合酸酐9:将酸封端聚合物9(90.00份)和乙酸酐(6.49份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的171/2小时后,移除了分水器,留下了开放的端口。另外的1小时后,反应停止,以产生透明的棕色液体。此为聚合酸酐9。

[0190] 聚合酸酐10:将酸封端聚合物10(120.00份)和乙酸酐(8.03份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的23小时后,反应停止,以产生透明的深棕色液体。此为聚合酸酐10。

[0191] 聚合酸酐11:将酸封端聚合物11(120.01份)和乙酸酐(8.15份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的20小时后,移除了分水器,留下了开放的端口。另外的1小时后,反应停止,以产生透明的橙色液体。此为聚合酸酐11。

[0192] 聚合酸酐12:将酸封端聚合物12(100.18份)和乙酸酐(6.96份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的9小时后,移除了分水器,留下了开放的端口。另外的1小时后,反应停止,以在室温下产生浅棕色固体。此为聚合酸酐12。

[0193] 聚合酸酐13:将酸封端聚合物13(69.98份)和乙酸酐(4.73份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的12.75小时后,移除了分水器,留下了开放的端口。另外的1小时后,反应停止,以在室温下产生透明液体。此为聚合酸酐13。

[0194] 聚合酸酐14:将酸封端聚合物14(86.04份)和乙酸酐(5.19份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的16小时后,移除了分水器,留下了开放的端口。另外的1小时后,反应停止,以在室温下产生浅黄色的透明液体。此为聚合酸酐14。

[0195] 聚合酸酐15:将酸封端聚合物15(65.01份)和乙酸酐(4.02份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的16.5小时后,移除了分水器,留下了开放的端口。另外的1小时后,反应停止,以在室温下产生黄色的

透明液体。此为聚合酸酐15。

[0196] 聚合酸酐16:将酸封端聚合物16(60.00份)和乙酸酐(4.26份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的15小时后,移除了分水器,留下了开放的端口。另外的1小时后,反应停止,以在室温下产生金黄色的透明液体。此为聚合酸酐16。

[0197] 聚合酸酐17:将酸封端聚合物17(102份)和乙酸酐(12份)加入至装配有分水器的反应容器中,并加热至120℃在氮气气氛下搅拌。10小时后,将温度升高至150℃。另外的4小时后,反应停止,以产生淡黄色液体。此为聚合酸酐17。

[0198] 聚合酸酐18:将酸封端聚合物18(78份)和乙酸酐(10份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升至150℃以去除过量的乙酸酐和残留的乙酸。另外的4小时后,反应停止,以产生琥珀色蜡状固体。此为聚合酸酐18。

[0199] 聚合酸酐19:将酸封端聚合物18(230份)和乙酸酐(35份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升至150℃以去除过量的乙酸酐和残留的乙酸。另外的4小时后,反应停止,以产生淡黄色液体。此为聚合酸酐19。

[0200] 聚合酸酐20:将酸封端聚合物20(101份)和乙酸酐(10份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。10小时后,将温度升高至150℃。另外的10小时后,反应停止,以产生淡黄色液体。此为聚合酸酐20。

[0201] 聚合酸酐21:将酸封端聚合物21(52份)和乙酸酐(6份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升至150℃以去除过量的乙酸酐和残留的乙酸。另外的4小时后,反应停止,以产生深琥珀色液体。此为聚合酸酐21。

[0202] 聚合酸酐22:将酸封端聚合物22(85.04份)和乙酸酐(3.87份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的7小时后,反应停止,以产生棕色粘稠液体。此为聚合酸酐22。

[0203] 聚合酸酐23:将酸封端聚合物23(50.03份)和乙酸酐(3.2份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的13.25小时后,反应停止,以产生棕色固体。此为聚合酸酐23。

[0204] 聚合酸酐24:将酸封端聚合物24(130.05份)和乙酸酐(8.72份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的12.75小时后,反应停止,以产生淡乳状固体。此为聚合酸酐24。

[0205] 聚合酸酐25:将酸封端聚合物25(60.04份)和乙酸酐(4.04份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的9小时后,反应停止,以产生乳状蜡状固体。此为聚合酸酐25。

[0206] 聚合酸酐26:将酸封端聚合物26(60.08份)和乙酸酐(4.33份)加入至装配有分水器的反应容器中,并在氮气下加热至120℃。6小时后,将温度升高至150℃。另外的26.5小时后,反应停止,以产生棕色固体。此为聚合酸酐26。

[0207] 步骤4-聚合酸酐与多胺反应以生成分散剂。

[0208] 分散剂1:将聚酯酸酐1(50.01份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(3.86份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为44mg KOH/g并且碱基当量为1060的淡黄色蜡状固体。此为分散剂1。

[0209] 分散剂2:将聚酯酸酐1(45.01份)和聚酯酸酐2(15.03份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(4.61份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为56mg KOH/g并且碱基当量为1221的呈褐色的黄色蜡状固体。此为分散剂2。

[0210] 分散剂3:将聚酯酸酐3(129.75份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(10.00份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为16mg KOH/g并且碱基当量为1053的棕色糊状物。此为分散剂3。

[0211] 分散剂4:将聚酯酸酐4(40.02份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(3.08份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为27mg KOH/g并且碱基当量为1246的朦胧的深棕色液体。此为分散剂4。

[0212] 分散剂5:将聚酯酸酐5(40.00份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(3.09份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为14mg KOH/g并且碱基当量为1228的朦胧的粘稠淡棕色液体。此为分散剂5。

[0213] 分散剂6:将聚酯酸酐6(50.01份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(3.86份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为26mg KOH/g并且碱基当量为993的深棕色蜡状固体。此为分散剂6。

[0214] 分散剂7:将聚酯酸酐7(34.98份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(2.69份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为18mg KOH/g并且碱基当量为958的透明的淡黄色液体。此为分散剂7。

[0215] 分散剂8:将聚酯酸酐8(130.01份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(10.01份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为32mg KOH/g并且碱基当量为1008的深棕色液体。此为分散剂8。

[0216] 分散剂9:将聚酯酸酐9(50.00份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(3.85份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为16mg KOH/g并且碱基当量为1071的透明的棕色液体。此为分散剂9。

[0217] 分散剂10:将聚酯酸酐1(70.04份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(3.93份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为49mg KOH/g并且碱基当量为1946的呈褐色的黄色蜡状固体。此为分散剂10。

[0218] 分散剂11:将聚酯酸酐1(50.00份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(5.56份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为50mg KOH/g并且碱基当量为634的淡黄色蜡状固体。此为分散剂11。

[0219] 分散剂12:将聚酯酸酐1(60.00份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP006(4.61份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为43mg KOH/g并且碱基当量为1145的淡黄色固体。此为分散剂12。

[0220] 分散剂13:将聚酯酸酐10(60.00份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(4.62份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为28mg KOH/g并且碱基当量为1119的透明的深棕色黏稠液体。此为分散剂13。

[0221] 分散剂14:将聚酯酸酐11(60.01份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(4.63份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为19mg KOH/g并且碱基当量为1221的朦胧的粘稠棕色液体。此为分散剂14。

[0222] 分散剂15:将聚酯酸酐9(60.00份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的琥珀酰酐(0.94份)和Epomin™ SP018(4.62份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为24mg KOH/g并且碱基当量为1104的朦胧的棕色液体。此为分散剂15。

[0223] 分散剂16:将聚酯酸酐12(70.01份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(5.37份)。1小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为32mg KOH/g并且碱基当量为910的深棕色固体。此为分散剂16。

[0224] 分散剂17:将聚酯酸酐13(50.02份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(3.83份)。1小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为18.25mg KOH/g并且碱基当量为1152.11的朦胧的黄色液体。此为分散剂17。

[0225] 分散剂18:将聚酯酸酐14(70.05份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(5.37份)。1小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为28.27mg KOH/g并且碱基当量为1013.35的金黄色液体。此为分散剂18。

[0226] 分散剂19:将聚酯酸酐15(43.98份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(3.38份)。1小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为29.89mg KOH/g并且碱基当量为1068.52的棕色液体。此为分散剂19。

[0227] 分散剂20:将聚酯酸酐16(49.99份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(3.84份)。1小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为30.64mg KOH/g并且碱基当量为1158.4的橙色的黏稠透明液体。此为分散剂20。

[0228] 分散剂21:将聚酯酸酐17(51份)加入反应容器中,并加热至70℃在氮气气氛下搅拌,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(3份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为12.6mg KOH/g并且碱基当量为1516的淡黄色固体。此为分散剂21。

[0229] 分散剂22:将聚酯酸酐18(75份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(6.5份)。1小时后,停止反应,以产生酸值为22.7mg KOH/g并且碱基当量为1083的浅棕色蜡状固体。此为分散剂22。

[0230] 分散剂23:将聚酯酸酐19(50份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP200(5份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为44.5mg KOH/g并且碱基当量为930的琥珀色液体。此为分散剂23。

[0231] 分散剂24:将聚酯酸酐19(50份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(5份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为43.1mg KOH/g并且碱基当量为962的琥珀色液体。此为分散剂24。

[0232] 分散剂25:将聚酯酸酐20(51份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP200(4份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为19.2mg KOH/g并且碱基当量为1203的淡琥珀色液体。此为分散剂25。

[0233] 分散剂26:将聚酯酸酐20(45份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP200(5份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为25mg KOH/g并且碱基当量为753的淡琥珀色液体。此为分散剂26。

[0234] 分散剂27:向反应容器中加入分散剂18(39.99份),并在氮气下加热至70℃,然后加入己内酯(0.81份)。1小时后,停止反应,以产生酸值为27.45mgKOH/g并且碱基当量为1257.93的黏稠的液体/糊状物。此为分散剂27。

[0235] 分散剂28:向反应容器中加入分散剂16(40.17份),并在氮气下加热至70℃,然后加入正磷酸(85%w/w 0.82份)以及己内酯(40.96份)。1小时后,停止反应,以产生酸值为24.13mgKOH/g并且碱基当量为1174.43的黏稠的液体/糊状物。此为分散剂28。

[0236] 分散剂29:向反应容器中加入分散剂19(30.24份),并在氮气下加热至70℃,然后加入丁酯(0.57份)。1小时后,停止反应,以产生酸值为25.79mgKOH/g并且碱基当量为1384.03的黏稠的液体/糊状物。此为分散剂29。

[0237] 分散剂30:向反应容器中加入分散剂1(35.09份),并在氮气下加热至70℃,然后加入硫酸二甲酯(0.7份)。1小时后,停止反应,以产生酸值为49.56mgKOH/g并且碱基当量为1535.18的黏稠的液体/糊状物。此为分散剂30。

[0238] 分散剂31:将分散剂3(50.03份)加入反应容器中,并在氮气下加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的US 6197877(1.00份)的实例198。1小时后,停止反应,以产生酸值为16.13mgKOH/g并且碱基当量为1240.25的黏稠的液体/糊状物。此为分散剂31。

[0239] 分散剂32:将聚酯酸酐21(52份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(3.8份)。1小时后,反应停止,以产生酸值为15.9mg KOH/g并且碱基当量为679的深琥珀色液体。此为分散剂32。

[0240] 分散剂33:将聚酯酸酐22(70.02份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(5.42份)。1小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为25.23mg KOH/g并且碱基当量为1025.32的棕色黏稠的液体。此为分散剂33。

[0241] 分散剂34:将聚酯酸酐23(40.03份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(3.08份)。1小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为24.95mg KOH/g并且碱基当量为990.76的棕色固体。此为分散剂34。

[0242] 分散剂35:将聚酯酸酐24(100.14份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(7.66份)。1小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为18.85mg KOH/g并且碱基当量为1184.82的乳状固体。此为分散剂35。

[0243] 分散剂36:将聚酯酸酐25(50.03份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(3.87份)。1小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为22.75mg KOH/g并且碱基当量为1123.03的米色固体。此为分散剂36。

[0244] 分散剂37:将聚酯酸酐26(40.01份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(3.11份)。1小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为22.58mg KOH/g并且碱基当量为899.5的棕色固体。此为分散剂37。

[0245] 分散剂38:将聚酯酸酐9(47.09份)和聚酯酸酐1(47份)加入反应容器中,并加热至70℃,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(7.27份)。1小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为46.21mg KOH/g并且碱基当量为1064.50的棕色液体。此为分散剂38。

[0246] 比较实例

[0247] 以下实例基于文献中的教导,即酸封端聚合物可以容易地与多官能多胺(尤其是PEI)反应,并且因此在每个对比实施例中,我们采用相同的酸封端聚合物作为中间体,以在每种情况下产生可能的对比实施例。

[0248] 所使用的反应条件是在120℃下将酸封端聚合物与多官能聚胺(尤其是PEI)搅拌6小时,因为这些是在制备聚酯基PEI分散剂的US 6,197,877分散剂1至29(实例30至59)中所

用的反应条件。并且与US 7 767 750 (W02005/010109A2) 分散剂1至28中使用的反应条件相同,其中制备了PEI分散剂。

[0249] 比较实例1:将酸封端聚合物1 (30.05份) 加入至反应容器中并加热至70℃,然后加入Epomin™ SP018 (2.31份,已经预热至70℃),并将温度升高至120℃。6小时后,反应停止,以产生酸值为26mg KOH/g并且碱基当量为1392的呈褐色的橘色蜡状固体。此为比较实例1。

[0250] 比较实例2:将酸封端聚合物3 (60.01份) 加入至反应容器中并加热至70℃,然后加入Epomin™ SP018 (4.62份,已经预热至70℃),并将温度升高至120℃。6小时后,反应停止,以产生酸值为19mg KOH/g并且碱基当量为1505的棕色糊状物。此为比较实例2。

[0251] 比较实例3:将酸封端聚合物4 (60.02份) 加入至反应容器中并加热至70℃,然后加入Epomin™ SP018 (4.62份,已经预热至70℃),并将温度升高至120℃。6小时后,反应停止,以产生酸值为31mg KOH/g并且碱基当量为1882的朦胧的深棕色液体。此为比较实例3。

[0252] 比较实例4:将酸封端聚合物5 (60.01份) 加入至反应容器中并加热至70℃,然后加入Epomin™ SP018 (4.64份,已经预热至70℃),并将温度升高至120℃。6小时后,反应停止,以产生酸值为30mg KOH/g并且碱基当量为1791的朦胧的粘稠淡棕色液体。此为比较实例4。

[0253] 比较实例5:将酸封端聚合物6 (50.00份) 加入至反应容器中并加热至70℃,然后加入Epomin™ SP018 (3.87份,已经预热至70℃),并将温度升高至120℃。6小时后,反应停止,以产生酸值为20mg KOH/g并且碱基当量为1745的固体和朦胧液体的非均匀混合物。此为比较实例5。

[0254] 比较实例6:将酸封端聚合物7 (50.02份) 加入至反应容器中并加热至70℃,然后加入Epomin™ SP018 (3.85份,已经预热至70℃),并将温度升高至120℃。6小时后,反应停止,以产生酸值为26mg KOH/g并且碱基当量为1369的朦胧的棕色液体。此为比较实例6。

[0255] 比较实例7:将酸封端聚合物8 (80.00份) 加入至反应容器中并加热至70℃,然后加入Epomin™ SP018 (6.15份,已经预热至70℃),并将温度升高至120℃。6小时后,反应停止,以产生酸值为35mg KOH/g并且碱基当量为1502的奶黄色的液体。此为比较实例7。

[0256] 比较实例8:将酸封端聚合物9 (50.01份) 加入至反应容器中并加热至70℃,然后加入Epomin™ SP018 (3.85份,已经预热至70℃),并将温度升高至120℃。6小时后,反应停止,以产生酸值为15mg KOH/g并且碱基当量为1452的透明的橙色液体。此为比较实例8。

[0257] 比较实例9:将酸封端聚合物10 (60.01份) 加入至反应容器中并加热至70℃,然后加入Epomin™ SP018 (4.62份,已经预热至70℃),并将温度升高至120℃。6小时后,反应停止,以产生酸值为25mg KOH/g并且碱基当量为1558的透明的橙色液体。此为比较实例9。

[0258] 比较实例10:将酸封端聚合物11 (60.00份) 加入至反应容器中并加热至70℃,然后加入Epomin™ SP018 (4.64份,已经预热至70℃),并将温度升高至120℃。6小时后,反应停止,以产生酸值为30mg KOH/g并且碱基当量为1900的黏稠的棕色液体。此为比较实例10。

[0259] 比较实例11:将酸封端聚合物12 (50.00份) 加入至反应容器中并加热至70℃,然后加入Epomin™ SP018 (3.87份,已经预热至70℃),并将温度升高至120℃。6小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为24mg KOH/g并且碱基当量为1409的黄色固体。此为比较实例11。

[0260] 比较实例12:将酸封端聚合物13 (50.51份) 加入至反应容器中并加热至70℃,然后加入Epomin™ SP018 (3.98份,已经预热至70℃),并将温度升高至120℃。6小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为27.01mg KOH/g并且碱基当量为1298.10的浑浊的橙色粘稠液体。此为比较实例12。

[0261] 比较实例13:将酸封端聚合物14(65.98份)加入至反应容器中并加热至70℃,然后加入Epomin™ SP018(5.06份,已经预热至70℃),并将温度升高至120℃。6小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为20.89mg KOH/g并且碱基当量为1131.20的透明的棕色液体。此为比较实例13。

[0262] 比较实例14:将酸封端聚合物15(45.13份)加入至反应容器中并加热至70℃,然后加入Epomin™ SP018(3.59份,已经预热至70℃),并将温度升高至120℃。6小时后,反应停止,以在室温下产生酸值为18.71mg KOH/g并且碱基当量为2690.50的不透明的浅棕色液体。此为比较实例14。

[0263] 比较实例15:将酸封端聚合物17(51份)加入反应容器中,并加热至70℃在氮气气氛下搅拌,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(3份)。在氮气气氛下搅拌加热至120℃。10小时后,反应停止,以产生酸值为9.2mg KOH/g并且碱基当量为1998的淡黄色朦胧液体。此为比较实例15。

[0264] 比较实例16:将酸封端聚合物20(39份)加入反应容器中,并加热至70℃在氮气气氛下搅拌,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP200(3份)。在氮气气氛下搅拌加热至120℃。6小时后,反应停止,以产生酸值9.8mg KOH/g并且碱基当量1586的深琥珀色液体。此为比较实例16。

[0265] 比较实例17:将酸封端聚合物21(52份)加入反应容器中,并加热至70℃在氮气气氛下搅拌,然后加入已经预热至70℃的Epomin™ SP018(4份)。在氮气气氛下搅拌加热至120℃。6小时后,反应停止,以产生酸值12.3mg KOH/g并且碱基当量789的黄色液体。此为比较实例17。

[0266] 应用测试

[0267] 应用测试试剂

[0268] Dowanol MPA-来自西格玛奥德里奇公司

[0269] 甲苯-来自飞世尔科技

[0270] 乙醇-来自飞世尔科技

[0271] 乙酸乙酯-来自飞世尔科技

[0272] Exxol D140-来自埃克森美孚(ExxonMobil)公司

[0273] Heliogen BlueL7101F-来自巴斯夫公司

[0274] Irgalite Rubine D4240-来自巴斯夫公司

[0275] Symular Carmine 6B400s-来自太阳化学公司(Sun Chemicals)

[0276] Bayferrox 130M-来自朗盛公司

[0277] 3mm玻璃珠粒-来自犀利玻璃珠公司(Sigmund Lindner)

[0278] 应用结果

[0279] 将下表2至5中指示的每种分散剂(0.25份)添加至中8打兰小瓶,并且添加溶剂(8.25份)。然后根据需要通过振荡和加热使分散剂溶解。一旦分散剂溶解,添加3mm玻璃珠粒(17份),随后添加Heliogen Blue L7101F(1.50份)。然后将小瓶密封并在水平振荡器上振荡16小时。然后使用视觉表征等级A至E(流体至粘性)评估所得分散体的流动性:

[0280] A-玻璃珠粒自由移动(流体)

[0281] B-振荡后移动1分钟

[0282] C-振荡后移动10秒

[0283] D-振荡期间移动

[0284] E-不移动(胶凝)

[0285] 表1.颜料分散结果。溶剂:Dowanol MPA

分散剂	流动性等级	分散剂	流动性等级
比较实例6	D	分散剂7	B
比较实例7	D	分散剂8	C/B

[0287] 表2.颜料分散结果。溶剂:甲苯

分散剂	流动性等级	分散剂	流动性等级
比较实例 1	C/D	分散剂 1	B/A
		分散剂 2	B/A
		分散剂 10	B
		分散剂 11	B/A
		分散剂 12	B/A
		分散剂 38	A
比较实例 2	C	分散剂 3	B/A
比较实例 3	D/C	分散剂 4	C/B
比较实例 4	D/C	分散剂 5	C/D
比较实例 5	C	分散剂 6	B/A
比较实例 6	C	分散剂 7	A/B
比较实例 8	D/C	分散剂 9	B/A
比较实例 9	B	分散剂 13	B/A
比较实例 11	C	分散剂 16	B
		分散剂 28	C/B

[0289] 表3.颜料分散结果。溶剂:1:1乙醇/乙酸乙酯

分散剂	流动性等级	分散剂	流动性等级
比较实例5	D	分散剂6	A
比较实例8	D	分散剂9	A

[0291] 表4.颜料分散结果。溶剂:4:1乙醇/乙酸乙酯

分散剂	流动性等级	分散剂	流动性等级
比较实例5	D	分散剂6	A
比较实例8	D	分散剂9	A

[0293] 将下表6至9中指示的每种分散剂(0.40份)添加至中8打兰小瓶,并且添加溶剂(7.60份)。然后根据需要通过振荡和加热使分散剂溶解。一旦分散剂溶解,添加3mm玻璃珠粒(17份),随后添加Irgalite Rubine D4240(2.00份)。然后将小瓶密封并在水平振荡器上振荡16小时。然后使用视觉表征等级A至E(流体至粘性)评估所得分散体的流动性:

[0294] A-玻璃珠粒自由移动(流体)

[0295] B-振荡后移动1分钟

[0296] C-振荡后移动10秒

[0297] D-振荡期间移动

[0298] E-不移动(胶凝)

[0299] 表5.颜料分散结果。溶剂:乙醇

分散剂	流动性等级	分散剂	流动性等级
比较实例 6	D/C	分散剂 7	A
比较实例 8	D	分散剂 9	B/A
		分散剂 15	B/A
比较实例 13	D	分散剂 18	C

[0301] 表6.颜料分散结果。溶剂:甲苯

分散剂	流动性等级	分散剂	流动性等级
比较实例3	C	分散剂4	B/A
比较实例8	D	分散剂9	B/A
比较实例9	C	分散剂13	A

[0303] 表7.颜料分散结果。溶剂:Exxol D140

分散剂	流动性等级	分散剂	流动性等级
比较实例 13	B/C	分散剂 18	A/B
		分散剂 27	B
		分散剂 33	A

[0305] 表8.颜料分散结果。溶剂:2.5:1二甲苯/丁醇

分散剂	流动性等级	分散剂	流动性等级
比较实例1	D/E	分散剂34	A
比较实例11	D	分散剂35	A

[0307] 将下表10中指示的每种分散剂(0.40份)添加至中8打兰小瓶,并且添加溶剂(7.60份)。然后根据需要通过振荡和加热使分散剂溶解。一旦分散剂溶解,添加3mm玻璃珠粒自由移动粒(17份),随后添加Symuler Carmine 6B400s(2.00份)。然后将小瓶密封并在水平振荡器上振荡16小时。然后使用视觉表征等级A至E(流体至粘性)评估所得分散体的流动性:

[0308] A-玻璃珠粒自由移动(流体)

[0309] B-振荡后移动1分钟

[0310] C-振荡后移动10秒

[0311] D-振荡期间移动

[0312] E-不移动(胶凝)

[0313] 表9。颜料分散结果。溶剂:4:1乙醇/乙酸乙酯

	分散剂	流动性等级	分散剂	流动性等级
[0314]	比较实例 14	D/C	分散剂 19	A/B
			分散剂 29	A

[0315] 将下表11中指示的每种分散剂(0.40份)添加至中8打兰小瓶,并且添加溶剂(7.60份)。然后根据需要通过振荡和加热使分散剂溶解。一旦分散剂溶解,添加3mm玻璃珠粒(17份),随后添加Irgalite Rubine(2.00份)。然后将小瓶密封并在水平振荡器上振荡16小时。然后使用视觉表征等级A至E(流体至粘性)评估所得分散体的流动性。

[0316] A-玻璃珠粒自由移动(流体)

[0317] B-振荡后移动1分钟

[0318] C-振荡后移动10秒

[0319] D-振荡期间移动

[0320] E-不移动(胶凝)

[0321] 表10:颜料分散体结果。溶剂:1:1乙醇/乙酸乙酯

	分散剂	流动性等级	分散剂	流动性等级
[0322]	比较实例12	C	分散剂17	A

[0323] 将下表12中指示的每种分散剂(0.10份)添加至中8打兰小瓶,并且添加溶剂(4.90份)。然后根据需要通过振荡和加热使分散剂溶解。一旦分散剂溶解,添加3mm玻璃珠粒(17份),随后添加Bayferrox 130M(5.00份)。然后将小瓶密封并在水平振荡器上振荡16小时。然后使用视觉表征等级A至E(流体至粘性)评估所得分散体的流动性:

[0324] A-玻璃珠粒自由移动(流体)

[0325] B-振荡后移动1分钟

[0326] C-振荡后移动10秒

[0327] D-振荡期间移动

[0328] E-不移动(胶凝)

[0329] 表11。颜料分散结果。溶剂:甲苯

	分散剂	流动性等级	分散剂	流动性等级
[0330]	比较实例 1	D/C	分散剂 1	C/B
	比较实例 3	D/C	分散剂 4	B/C
	比较实例 6	C	分散剂 7	A
	比较实例 8	D	分散剂 9	A/B
分散剂 36			A	

[0332] 通过将实例21和25以及比较实例16和17中的每一种分散剂分别(0.4份)溶解在4:

1乙醇:乙酸乙酯(v:v) (7.6份) 中来制备分散体。然后将3mm玻璃珠粒(17份) 和Irgalite Rubine D4240颜料(2.0份, 颜料红57.1exBASF) 添加至每个溶液中, 并将内容物在水平摇动器上碾磨16小时。粘度通过测定玻璃珠粒在整个磨机底座上移动的自由度来评估。在所有情况下, 除了不存在试剂的情况之外, 颜料都被润湿并形成均匀的分散体。所得到的分散体的粘度使用视觉表征等级A到E(好到差) 进行评估。以下给出的结果清楚地说明了本发明的分散剂产生了更优异的流体分散体。通过取碾磨分散体的样品(0.04份) 并在4:1乙醇:乙酸乙酯(v:v) (8份) 中稀释, 并在纳米跟踪DLS粒度分析仪上测量粒度, 获得每个分散体的粒度。获得的结果是:

[0333] 表12. Irgalite Rubine上的分散体结果

实例	粘度速率	粒度nm D ₅₀ /D ₉₀
控制(无分散剂)	E	胶凝
比较实例15	D	497/1351
分散剂实例21	B	308/419
比较实例16	D	329/451
分散剂实例25	B	213/345
比较实例17	D	330/582
分散剂实例32	A	163/289

[0335] 粒度分析: 将以上表2至12中选定的分散体在适当的溶剂中稀释(大约1:50按体积计算)。对以下9至10中所示的每种分散体进行粒度分析。D50和D90值从基于强度的分布获得。

[0336] 表13. 粒度分析结果。颜料: Heliogen Blue L7101F。溶剂: 甲苯

分散剂	D50/nm	D90/nm	分散剂	D50/nm	D90/nm
比较实例 3	1732	2470	分散剂 4	908	1357
比较实例 10	1578 ; 1065	2690 ; 3930	分散剂 14	685; 643	1059 ; 1078
比较实例 11	4130	5520	分散剂 16	1047	1618

[0338] 表14. 粒度分析结果。颜料: Irgalite Rubine D4240。溶剂: 甲苯

分散剂	D50/nm	D90/nm	分散剂	D50/nm	D90/nm
比较实例 3	1578 ; 2307	2049 ; 3530	分散剂 4	561; 643	1264 ; 1168
比较实例 9	445	761	分散剂 13	225	348

[0340] 表15. 粒度分析结果。颜料: Irgalite Rubine D4240。溶剂: 乙醇

分散剂	D50/nm	D90/nm	分散剂	D50/nm	D90/nm
比较实例13	479	706	分散剂18	304	498

[0342] 表16. 粒度分析结果。颜料: Irgalite Rubine D4240。溶剂: Exxol D140

	分散剂	D50/nm	D90/nm	分散剂	D50/nm	D90/nm
[0343]	比较实例 13	372	533	分散剂 18	284	444
				分散剂 27	262.2	509.0
				分散剂 33	195	367

[0344] 表17.粒度分析结果。颜料:Irgalite Rubine D4240。溶剂:1:1乙醇:乙酸乙酯

	分散剂	D50/nm	D90/nm	分散剂	D50/nm	D90/nm
[0345]	比较实例12	331	557	分散剂17	242	327

[0346] 表18.粒度分析结果。颜料:Irgalite Rubine D4240。溶剂:2.5:1二甲苯/丁醇

	分散剂	D50/nm	D90/nm	分散剂	D50/nm	D90/nm
[0347]	比较实例 11	1278	2654	分散剂 34	321	512
				分散剂 35	249	375

[0348] 粘度测量:使用流变仪测量以上表2至12中选定分散体的粘度。选择两种剪切速率进行数据比较- 40s^{-1} 以及 100s^{-1} 。

[0349] 表19.黏度数据。颜料:Heliogen Blue L7101F。溶剂:甲苯

	分散剂	$40\text{s}^{-1}/\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的黏度	$100\text{s}^{-1}/\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的黏度	分散剂	$40\text{s}^{-1}/\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的黏度	$100\text{s}^{-1}/\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的黏度
[0350]	比较实例 1	0.638	0.285	分散剂 1	0.421	0.198
	比较实例 3	0.763	0.376	分散剂 4	0.605	0.283

[0351] 表20.黏度数据。颜料:Irgalite Rubine D4240。溶剂:甲苯

	分散剂	$40\text{s}^{-1}/\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的黏度	$100\text{s}^{-1}/\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的黏度	分散剂	$40\text{s}^{-1}/\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的黏度	$100\text{s}^{-1}/\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的黏度
[0352]	比较实例 9	0.391	0.171	分散剂 13	0.00835	0.00784

[0353] 如本文所使用的,与“包括(including)”、“含有(containing)”或“特征在于(characterized by)”同义的过渡术语“包括(comprising)”是包括性的或开放式的,并且不排除另外的、未叙述的要素或方法步骤。然而,在本文中对“包括”的每一次叙述中,该术语也旨在作为替代实施例包括短语“基本上由……组成”和“由……组成”,其中“由……组成”排除了未指定的任何要素或步骤,而“基本上由……组成”允许包括不实质性影响所考虑的组合物或方法的基本和新颖特征的其它未叙述的要素或步骤。术语“基本上不含”也意指该化合物不含或仅含无意添加至组合物中的痕量。当在此提及数均分子量(MW)时,数均分子量应被认为是通过沸点法分析来测量的。

[0354] 尽管已经针对本发明的优选实施例对本发明进行了说明,但是应当理解,对所属领域的技术人员而言,在阅读说明书后,其各种修改将变得显而易见。因此,应当理解,本文

公开的发明旨在覆盖落入所附权利要求的范围内的这种修改。