

發明專利說明書

200407363

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： P1133302 ※IPC分類： C08J 3/22

※ 申請日期： P1. 11. 13

壹、發明名稱

(中文) 具有改質之原子轉移自由基聚合作用(ATRP)共聚物分散劑之色素組成物

(英文) PIGMENT COMPOSITIONS WITH MODIFIED ATRP COPOLYMER DISPERSANTS

貳、發明人(共 4 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 卡萊門斯·奧斯拉

(英文) Clemens AUSCHRA

住居所地址：(中文) 德國佛萊堡·理恩路7號

(英文) RENNWEG 7, 79106 FREIBURG, GERMANY

國籍：(中文) 德國 (英文) GERMANY

參、申請人(共 1 人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 瑞士裔·席巴特製品化學股份有限公司

(英文) CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.

住居所或營業所地址：(中文) 瑞士貝斯爾·克里貝克街141號

(英文) KLYBECKSTRASSE 141, 4057 BASEL,
SWITZERLAND

國籍：(中文) 瑞士 (英文) SWITZERLAND

代表人：(中文) (1)尼可利·柯克 (2)漢斯-彼得·威特林

(英文) (1) NICOLE KERKER (2) HANS-PETER WITTLIN

☒ 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 伊恩斯特·伊克史汀

(英文) Ernst ECKSTEIN

住居所地址：(中文) 德國海恩費爾登·希恩堤姆賀茲 18 號

(英文) HINTERM HOLZ 18, 79618 RHEINFELDEN, GERMANY

國籍：(中文) 德 國 (英文) GERMANY

發明人 3

姓名：(中文) 瑪理-歐德萊·席克

(英文) Marie-Odile ZINK

住居所地址：(中文) 法國史汀貝希·卡奈路 104 號

(英文) 104, RUE DE CERNAY, 68700 STEINBACH, FRANCE

國籍：(中文) 法 國 (英文) FRANCE

發明人 4

姓名：(中文) 安卓·穆理貝希

(英文) Andreas MÜHLEBACH

住居所地址：(中文) 瑞士費理克·凱希瑪特路 31 號

(英文) KIRCHMATTWEG 31, 5070 FRICK, SWITZERLAND

國籍：(中文) 瑞 士 (英文) SWITZERLAND

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 歐洲； 2001, 11, 29； 01811158.3

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

【發明所屬之技術領域】

本發明論及一種含有可分散的無機或有機色素粒子以及改質之ATPR共聚物或蜂巢類型分散劑之組成物、一種
5 用以製備該組成物的方法、一種含有可分散的無機或有機色素粒子以及改質之ATPR嵌段-或蜂巢-類型共聚物分散劑之色素分散、一種用以製備該色素分散之方法且論及用以製備塗覆、影像、噴漆以及其他之該色素分散的使用。

【先前技術】

10 含有色素以及聚合物添加劑的分散係被使用於幾乎不限數目的不同技術應用，例如作為用於印刷油墨、包括纖維、玻璃或陶瓷產品之賦色塑性材料；用於化妝品配方；或用於塗料系統的製備，特別是汽車、工業以及裝飾塗料之塗覆材料。

15 在色素分散中之聚合物的功能為多樣的。他們在給定的載體液體，例如水或有機溶劑，中可作用為助溶劑。合適的聚合物亦被需要作為安定劑以避免沈澱或凝絮[作用]。聚合物亦可改進色素分散的光澤或增進其流變學。視分散劑，例如水、有機溶劑或其等之混合物，的類型以及極
20 性而定，各種結構的聚合物係被選擇。鑒於生態學上的要求，特別地，水相色素分散的使用以及以具高固體含量之有機溶劑為基的分散為較佳。在水相系統中，疏水性以及親水性聚合物或含有疏水性以及親水性聚合物嵌段之稱之為A-B嵌段共聚物的嵌段共聚物之混合物可被使用。疏水

玖、發明說明

性“A”嵌段(丙烯酸甲酯單體的同元-或共聚物)與或色素或是乳態聚合物表面或二者結合。具親水性“B”嵌段(含有聚合物的中和酸或胺)，這些共聚物係有助於製備水基色素分散，參照H. J. Spinelli, Progress in Organic Coating 27
5 (1996), 255-260。

許多不同非常確實的方法為適用於用以製備被使用於色素分散的聚合物。大部分的方法具有起始劑自由基之不可控制的再化合反應可在具各種介於起始劑自由基間之比例的效應之其等形成之後立即發生且穩定自由基係被產生
10 的缺點。因此，在某些情形下，對該聚合作用方法具有一效率差的控制。

基轉移聚合作用(GTP)為一非常確定之用於從丙烯酸甲酯單體產生確定結構的A-B嵌段共聚物的方法。除了其廣泛的應用性及實用性，GTP方法仍然具有數個缺點。在
15 這個方法中所使用的聚合作用起始劑(諸如於美國專利第4,656,226號中所揭示的單矽烷基乙烯酮縮醛，如1-三甲基單矽烷基氧-1-異丁氧基-2-甲基丙烯)為高度地反應且難以於一多步驟合成中製備。此迫使精細地經乾燥且經純化之反應物的使用，而該使用限制這個方法在工業上大量操
20 作的應用。

鑒於幾乎不限範圍之不同技術上的應用，保有對改質之色素親和性以及流變學的色素分散之增長中的需要，如藉由在一給定的剪切速率之磨碾機基質的黏度以及改進之表面塗覆光澤所表現者。

玖、發明說明

WO 96/30421揭示一種藉由使用原子轉移自由基聚合作用(ATRP)方法之經乙烯地不飽和聚合物(諸如苯乙烯或丙烯酸(甲)酯)的受控或“活”聚合作用方法。這個方法產生確定低聚合同元聚合物以及包括嵌段共聚物之共聚物。在
5 提供“活”或受控自由基聚合作用之不同氧化[反應]狀態之過渡金屬，例如Cu(I)及Cu(II)，的一氧化還原系統的存在下，生成自由基原子(諸如 $\bullet\text{Cl}$)之起始劑係被應用。

WO 00/40630揭示含有藉由ATRP方法所製備之作為分散劑的嵌段共聚物之分散。該等嵌段共聚物由確定疏水性
10 以及親水性A與B聚合物嵌段所組成。在極性上的不同係藉由共聚合聚合物嵌段A與B所獲得，其中具親水性官能基之不同數量的單體單元(諸如胺基或烷化胺基)係存在。此改變嵌段共聚物分散劑的親水性/疏水性特性。在一個具體實施例中，以未帶電之丙烯酸(甲)酯或丙烯酸酯單體
15 的同元-或共聚物為基之個別的疏水性“A”嵌段在溶劑基塗覆配方中形成立體安定劑嵌段。

更多親水性“B”嵌段(諸如胺基官能性丙烯酸酯或丙烯酸(甲)酯)的存在為對某些有機或無機色素之色素親和性的基準。各種添加劑(諸如對甲苯磺酸)亦被揭示。
20 WO 01/51534揭示經藉由ATRP所製之巨單體所製備的蜂巢聚合物分散劑。某些像對甲苯磺酸的添加劑係被揭示。

【發明內容】

意外地發現到，在含有胺基的單體單元係存在於共聚物的一個嵌段中之結果中，特定鹽類成形化合物(諸如特

玖、發明說明

定單環磺酸或多環磺酸；或單-或多環羧酸及膦酸；或含有單環或多環基團之烷基鹵化物；或單環或多環磺酸酯)的加成產生已經對以上所提及的技術應用改良性質的色素分散。

5 本發明論及一種組成物，該組成物包含：

a) 0.1-99.9%以重量計之可分散的無機或有機色素粒子；以及

b) 0.1-99.9%以重量計之實質上由下列之一組成物組成的分散劑：

10 (i)下列化學式的一共聚物



其中

X代表一聚合作用起始劑之碎片，該碎片能夠藉由原子轉移自由基聚合作用(ATRP)在一能夠藉由ATRP活化受
15 控自由基聚合作用之催化劑的存在下起始經乙烯地不飽和單體的聚合作用；

Y代表一聚合物鏈<末>端基；

A和B代表由經乙烯地不飽和單體之非離子性重複單元所組成的聚合物嵌段；以及其中

20 至少聚合物嵌段A或B或鏈<末>端基Y中之一者額外地含有經鹼性殘基取代之經乙烯地不飽和單體的重複單元；

x和y中之一者代表0、1或一大於1的數字且另一者代表一大於1的數字；以及其中

x和y界定在聚合物嵌段A和B中之單體重複單元的數

玖、發明說明

目；

p和q中之一者代表1以及另一者代表1或一大於1的數字；以及其中

p界定被連接到聚合物鏈<末>端基Y之下列部分化學式之基團數目；以及



q界定每起始劑碎片X之下列部分化學式的基團數目；以及



10 (ii)一擇自於由一有機酸、一鹵烷基以及一磺酸酯所組成的群組之鹽類成形化合物，或，或者，

(i')一共聚物(I)，其中

X、Y、A、B、x、y、p以及q係如上所界定的；以及其中

15 至少聚合物嵌段A或B或鏈<末>端基Y中之一者額外地含有以酸性殘基所取代之經乙烯地不飽和單體之重複單元；以及

(ii')一以鹼性殘基所取代之鹽類成形化合物；

其限制條件為甲苯磺酸係被排除於鹽類成形化合物

20 (ii)之外。

本發明亦論及一種色素分散以及一包含水、有機溶劑以及其等之混合物的載體液體，該分散包含：

a')經分散色素粒子；以及

b')一種一聚合物(I)與一如上所定之鹽類成形化合物

玖、發明說明

(ii)或(ii')的組成物，其中該聚合物(I)之X、Y、A、B、x、y、p以及q係如上所界定的。

色素分散係有助於各種技術上的應用：例如對於油墨或印刷油漆在印刷方法(諸如彈性凸版、孔版、包裝、安全油墨、凹版或套版印刷)中的製備；對於預壓階段以及織物印刷；對於辦公室、家庭或繪圖應用；對於紙貨品、筆、氈端部、纖維端部、卡片、木材、(木)著色、金屬、供墨壁片或用於撞擊式印刷的油墨(具衝擊壓[力]油墨帶)；對於著色劑，例如塗料，的製備；對於織物裝飾以及工業記號；對於滾筒塗覆或粉末塗覆或對於用於高固體、用於低溶劑、含水或金屬塗覆材料或用於含水配方、含水塗料之汽車塗裝；或對於著色塑膠、纖維、母板或模型載體的製備；或對於著色輻射可固化的塗覆；或對於著色凝膠塗布、積層板、複合物、黏合劑以及塑製樹脂；或對於非撞擊式印刷材料；或對於數位印刷、熱蠟轉移印刷、噴墨印刷或熱轉移印刷；或對於可被使用於液晶顯示器(LCD)或電荷聯合裝置(CCD)生產之彩色濾波器，特別是於自400至700 nm範圍內之可見光，的製備；或對於化妝品、調色劑或用於調色劑的製備之聚合油墨粒子(諸如乾式或液體複印調色劑或電子照像調色劑)的製備。該等調色劑可被製備於母料中或者可被使用於用於著色粒子之製備的母料中。

在本發明說明書中所使用之名詞或定義較佳地具有下列意義：

玖、發明說明

組分 a)

- 合適的可分散有機色素為擇自於下列群組中之色素或珠光片：偶氮基、雙偶氮基、萘酚、苯并咪唑酮、偶氮縮合、金屬錯合物、異吲哚啉酮以及異吲哚啉色素、奎諾鄰
- 5 羧基苯乙酮色素、二噁吡啉色素以及由下列群組所組成的多環色素：靛藍、硫靛藍、喹吖啶酮、酞菁、al,bl-二苯并蔥、perionones、蔥醌(諸如胺基蔥醌或羥基蔥醌)、蔥嘧啶、陰丹酮、黃士酮、皮蔥酮、二苯并[cd,jk]芘-5,10-二酮、異宜和藍酮、二酮吡咯并吡咯以及吡啶(例如吡啶紫等等)
- 10 。有機色素的進一步實施例可被發現於下列專題論文中：
W. Herbst, K. Hunger "Industrielle Organische Pigmente"
2nd Edition, 1995, VCH Verlagsgesellschaft, ISBN: 3-527-28744-2。

- 合適的可分散無機色素為擇自於下列群組中：金屬片
- 15 (諸如鋁、氧化鋁、碳酸鈣、氧化矽以及矽酸鹽、氧化鐵(III)、氧化鉻(III)、氧化鈦(IV)、氧化鋯(IV)、氧化鋅、硫化鋅、磷酸鋅、混合金屬氧化物磷酸鹽、硫化鉬、硫化鎢、碳黑或石墨、釩酸鹽(諸如釩酸鈹)、鉻酸鹽(諸如鉻酸鉛(IV)以及鉬酸鹽(諸如鉬酸鉛(IV)以及其等之混合物、晶形
- 20 或改質(諸如金紅石、銳鈦礦、雲母、滑石或高嶺土)。

該組成物除了組分 a)-色素以及組分 b)-分散劑之外可含有用於製備塗覆組成物(例如塗料、填料以及其他慣用的添加劑)之慣用的黏結劑材料，特別是擇自於下列群組中的慣用添加劑：界面活性劑、光安定劑、UV-吸收劑、

玖、發明說明

防沫劑、染料、增塑劑、觸變劑、乾燥催化劑、防結皮劑以及均染劑。該組成物亦可含有慣用的添加劑(諸如氧化劑、流量控制劑、流變學控制劑(諸如發煙矽石)、微凝膠、篩分劑、驟冷劑或吸收劑)。這些添加劑可以一0.1至5 99.9%以重量計的量被個別地或呈混合物形式添加，較佳地為0.1至50.0%以重量計且更較佳地為1.0至30.0%以重量計。

組分b)

名詞分散劑係被界定於與其他類型的分散(諸如液/液(10 例如乳態)或液/氣(例如煙)分散)相對立之一所謂固/液分散的限制之內。在此應用之固/液分散由含有不可溶固體粒子或在一液體中之低可溶性的固體粒子之兩相系統所組成。分散劑使在即溶狀況下的色素粒子之固體粒子能夠被勻相分布於一液相，例如水或有機溶劑或二者的混合物，或15 一聚合物熔體中。勻相分布作用意指在任何液相體積分率中於液相內之固體粒子的濃度係相等或大約相等(固體粒子的平均分布作用)。

名詞共聚物包含由其中至少一個聚合反應步驟由 ATRP組成之方法可獲得的嵌段或蜂巢共聚物。

20 名詞嵌合共聚物包含隨機嵌段、多嵌段、星嵌段或梯度嵌段。聚合物嵌段A或B由至少二個可聚合的經乙烯地不飽和單體之重複單元所組成。

名詞蜂巢共聚物包含從藉由其中至少一個聚合反應步驟由 ATRP組成之方法可獲得的巨單體所製備之蜂巢類型

玖、發明說明

以及接枝共聚物。名詞巨單體包含同元共聚物、隨機共聚物、AB類型共聚物、梯度或標記共聚物。蜂巢共聚物可藉由巨單體與其他單體藉任何已知像是慣用的或受控或“活”自由基聚合作用，例如 ATRP，之聚合作用方法的共聚合作用獲得。

名詞可聚合的經乙烯地不飽和單體施加至在已知方法(諸如慣用的或受控或“活”聚合作用)中可聚合之特點在於存在有基團 $>C=C<$ 的單體化合物。受控或“活”聚合作用係被界定為一種其中聚合作用係從一起始碎片被起始的方法，該起始碎片藉由於抑制不欲的副反應(諸如自由基轉移至溶劑、雙分子終止[作用]或所謂的不均化[作用])的條件下之自由基加成聚合反應添加單體。這些副反應的抑制係被達到這樣的程度以致於使得一藉由接著發生之不同單體的加成或一<末>端基聚合的官能作用之嵌段共聚物的生成可以形成一巨單體。活聚合作用的方法係被描述於美國專利說明書第4,581,429號。

至少三種不同類型的共聚物(I)係存在於以上所界定的組成物中，其中

1) $-A_x-B_y$ 基團係被連接到一聚合物鏈<末>端基Y。在這個情形中，每起始劑碎片X具有一自由地可轉移的基團(諸如氯或溴)。各個P和q為1。其中各個p和q為1且其中該可轉移的基團已經為一可聚合的鏈<末>端基所取代之嵌合共聚物係所知為巨單體。

2) 不止一個的 A_x-B_y 基團係被連接到一聚合物鏈<末>

玖、發明說明

端基Y。在該具體實施例中，p為一大於1的數字，然而q為1。這個類型的共聚物係所知為蜂巢聚合物或接枝共聚物。他們係藉由任何已知的聚合作用方法由進一步的聚合或共聚合在巨單體中之該可聚合的鏈<末>端基Y所獲得。

- 5 3)不止一個的 A_x-B_y 基團係被連接到一起始碎片X。該指數p為1且該指數q為一大於1的數字。在這個情形下，至多為6，較佳地至多為4，可轉移的基團係被連接到該起始碎片X。這個類型的共聚物包含所謂的星狀類型或分枝的共聚物。p代表1且q代表2，結果 $Y(A_x-B_y)X(A_x-B_y)Y$ 類型的
- 10 的三嵌段共聚物係被組成。在鏈<末>端基Y為一不飽和基團的情形下，遠螯或多官能星狀類型巨單體係被組成，其中個別地聚合物“分枝”係在一起始碎片X被連接在一起。分枝蜂巢聚合物(I)係可從這些巨分子所獲得的。

- 在共聚物(I)中，基團X代表下列化學式之一聚合作用
- 15 起始劑的聚合作用起始碎片：



其中

- X代表能夠藉由原子轉移自由基聚合作用(ATRP)在能夠藉由ATRP活化受控自由基聚合作用之一催化劑的存在
- 20 下起始經乙烯地不飽和單體的聚合作用之一聚合作用起始劑的碎片；

 Y'代表一自由地可轉移的原子或基團；以及

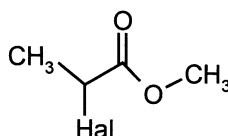
 q代表1或一大於1的數字。

 一合適的聚合作用起始劑係能夠起始碎片A和B的原

玖、發明說明

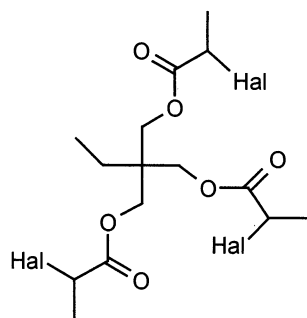
- 子轉移自由基聚合作用。該聚合作用係接著由在名詞 ATRP 或相關的方法下所知的一反應機制所進行。有一自由地可轉移的原子或基團 $\bullet Y'$ 之一合適的聚合作用起始劑係被描述於 WO 96/30421 以及 WO 98/01480 中。一較佳的
- 5 自由地可轉移的原子或基團 $\bullet Y'$ 為從起始劑分子被分解為一自由基的 $\bullet Cl$ 或 $\bullet Br$ 且在聚合作用之後可接著被取代而作為一具一可聚合的鏈<末>端基之脫離基者。若一基團 Y(例如氯或溴)係存在於起始分子(II)中，則指數 q 為 1。一其中 q 為 1 之代表性起始劑分子(II)為下列化學式的一化合物：

10



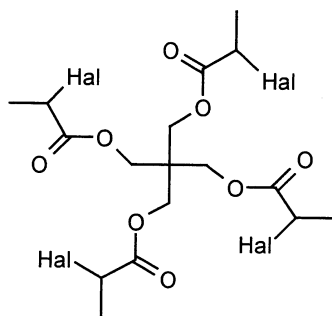
其中 Hal 代表氯或溴。

一其中 q 為 3 的數字之代表性起始分子為下列化學式之一“星形[狀]的”或“鳥類型”的化合物：

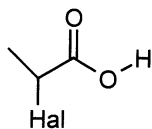


- 15 以及一其中 q 為至多為 4 的數字之代表性起始分子為下列化學式之一“星形[狀]的”化合物：

玖、發明說明



在以上化學式中，Hal代表氯或溴。這些起始劑分子係藉由下列化學式的 α -鹵素羧酸之一反應官能性衍生物的反應所製備：



5

例如具下列化學式之一醇的這個化合物之氯酸或溴酸：



其中HO-基團一起的 R_2 代表一分枝三羥基醇(例如1,1,1-(三-羥基甲基)丙烷)或代表一分枝四羥基醇(例如五赤
10 薊醇)。

其中q代表1且一可轉移的基團Y'係存在於每起始碎片X以及接下來具一可聚合的鏈<末>端基Y之Y'置換反應的起始劑(II)之使用生成線型巨分子(I)。其中q為大於1之聚合作用起始劑生成分枝巨單體(I)，其中個別聚合物“分枝”
15 係在一起始碎片X被連接在一起。分枝蜂巢聚合物(I)係可從這些巨分子獲得者，該等巨分子特別是來自以上化學式之“星形[狀]的”起始劑的分枝蜂巢聚合物。

生成線型聚合物、嵌段共聚物或巨單體之一較佳的聚合作用起始劑(II)係被擇自於下列群組中： C_1 - C_8 烷基鹵、

玖、發明說明

C₆-C₁₅芳烷基鹵、C₂-C₈鹵烷基酯、芳基磺醯鹵、 α -鹵烷腈、 α -鹵丙醯酸酯以及鹵內酯。

特定的起始劑(II)係被擇自於下列群組中： α,α' -二氯-或 α,α' -二溴二甲苯、對甲苯磺醯鹵(PTS)、六-(α -氯-或 α -
 5 溴甲基)-苯、1-苯乙基氯或溴、甲基或乙基2-氯-或2-溴丙
 酸酯、甲基或乙基-2-溴-或2-氯異丁酸酯；以及相對應的
 2-氯-或2-溴丙酸、2-氯-或2-溴異丁酸、氯-或溴乙腈、2-
 氯-或2-溴-丙腈、 α -溴苯甲基乙腈、 α -溴- γ -丁內酯(=2-溴-
 二氫-2(3H)-茚喃酮)；以及上述化學式之從1,1,1-(三-鹵基
 10 甲基)丙烷與季戊四醇所衍生的起始劑。

在共聚物(I)中，聚合物A和B之一者為由適合用於受
 控或活聚合作用的方法之經乙烯地不飽和單體之非離子性
 重複單元所組成的。代表性的單體係被擇自於下列群組中
 ：苯乙烯、丙烯以及C₁-C₄烷基丙烯酸-C₁-C₂₄烷基酯、丙
 15 烯以及C₁-C₄烷基丙烯酸-C₆-C₁₁芳基-C₁-C₄烷基酯、丙烯以
 及C₁-C₄烷基丙烯酸-C₆-C₁₁芳氧基-C₁-C₄烷基酯、丙烯以及
 C₁-C₄烷基丙烯酸-羥基-C₂-C₆烷基酯、丙烯以及C₁-C₄烷基
 丙烯酸-多羥基-C₃-C₆烷基酯、丙烯以及C₁-C₄烷基丙烯酸-
 (C₁-C₄烷基)₃矽氧基-C₂-C₄烷基酯、丙烯以及C₁-C₄烷基丙
 20 烯酸-(C₁-C₄烷基)₃矽基-C₁-C₄烷基酯、丙烯以及C₁-C₄烷基
 丙烯酸-雜環-C₂-C₄烷基酯、具有其中酯基團可為C₁-C₂₄烷
 氧基基團所取代之聚-C₂-C₄(亞烷基)二醇酯基團的丙烯以
 及C₁-C₄烷基丙烯酸酯、丙烯以及甲基丙烯酸醯胺、丙烯
 以及C₁-C₄烷基丙烯酸-(C₁-C₄烷基)₁₋₂醯胺、丙烯腈、順式

玖、發明說明

丁烯二酸或反式丁烯二酸酯、順丁烯二醯亞胺以及N-經取代的順丁烯二醯亞胺。

在本發明之一較佳的具體實施例中，聚合物A和B之一者係實質上為擇自於下列群組中之經乙烯地不飽和單體的重複單元所組成：苯乙烯、丙烯以及甲基丙烯酸-C₁-C₂₄烷基酯、丙烯以及甲基丙烯酸-羥基-C₂-C₆烷基酯、丙烯以及甲基丙烯酸-二羥基-C₃-C₄烷基酯以及具有其中酯基團可為C₁-C₂₄烷氧基基團所取代之聚-C₂-C₄(亞烷基)二醇酯基團的丙烯以及甲基丙烯酸酯。

合適苯乙烯可藉由擇自於下列群組之1至3額外的取代基在苯基處被取代：羥基、C₁-C₄烷氧基(例如甲氧基或乙氧基)、鹵素(例如氯)以及C₁-C₄烷基(例如甲基)。

合適的丙烯酸或甲基丙烯酸-C₁-C₂₄烷基酯為藉由甲基、乙基、正丁基、三級丁基、新戊基、2-乙基己基、異苈基、異癸基、正十二烷基、正十四(烷)基、正十六(烷)基或正十八(烷)基。

代表性的丙烯以及C₁-C₄烷基丙烯酸-C₆-C₁₁芳基-C₁-C₄烷基酯為藉由苯甲基、2-苯乙基、1-或2-萘基甲基或2-(1-或2-萘基)-乙基所酯化的丙烯酸或甲基丙烯酸酯。苯基或萘基基團額外地可以擇自於下列群組中之1或3個額外的取代基所取代：羥基、C₁-C₄烷氧基(例如甲氧基或乙氧基)、鹵素(例如氯)以及C₁-C₄烷基(例如甲基或甲基)。

代表性的丙烯以及C₁-C₄烷基丙烯酸-C₆-C₁₁芳氧基-C₁-C₄烷基酯為藉由2-苯氧基乙基或2-苯甲氧基乙基所酯化的

玖、發明說明

丙烯酸或甲基丙烯酸酯。

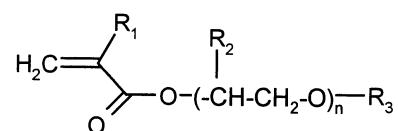
代表性的丙烯以及C₁-C₄烷基丙烯酸-羥基-C₂-C₄芳基酯為丙烯酸-或甲基丙烯酸-2-羥基乙基酯(HEA, HEMA)或丙烯酸-或甲基丙烯酸-2-羥基丙基酯(HPA, HPMA)。

- 5 代表性的丙烯以及C₁-C₄烷基丙烯酸-聚羥基-C₃-C₆芳基酯為藉由<1,2->乙二醇或甘油所酯化的丙烯酸-或甲基丙烯酸。

- 代表性的丙烯以及C₁-C₄烷基丙烯酸-矽氧基-C₂-C₄烷基酯為丙烯酸-或甲基丙烯酸-2-三甲基矽氧基乙基酯
10 (TMS-HEA, TMS-HEMA)。

代表性的丙烯以及C₁-C₄烷基丙烯酸-(C₁-C₄烷基)₃矽基-C₂-C₄烷基酯為丙烯酸-或甲基丙烯酸-2-三甲基矽基乙基酯或丙烯酸-或甲基丙烯酸-3-三甲基矽基正丙基酯。

- 具有聚-C₂-C₄(亞烷基)二醇酯基團之代表性的丙烯以
15 及C₁-C₄烷基丙烯酸酯，其中酯基團可為於下列所給化學式所描述的C₁-C₂₄烷氧基基團所取代：



n代表一從1至100的數字；

R₁和R₂相互無關地代表鹵素或甲基；以及

- 20 R₃代表C₁-C₂₄烷基(例如甲基；乙基；正-或異丙基；正-、異-或三級丁基；正-或新-戊基；正十二烷基；正十六(烷)基；正十八(烷)基)或代表芳基-C₁-C₂₄烷基(例如苯甲基或苯基-正壬基)以及C₁-C₂₄烷基芳基或C₁-C₂₄烷基芳基-

玖、發明說明

C_1-C_{24} 烷基。

代表性丙烯酸-以及 C_1-C_4 烷基丙烯酸-雜環- C_2-C_4 烷基
 酯為丙烯酸-或甲基丙烯酸-2-(N-嗎福啉基、2-吡啶基、1-
 咪唑基、2-氧代-1-吡咯啶基、4-甲基哌啶-1-基或2-氧代咪
 5 唑啶-1-基)-乙酯。

具有其中酯基團可為 C_1-C_{24} 烷氧基基團所取代之聚-
 C_2-C_4 (亞烷基)二醇酯基團的代表性 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯為
 乙氧基化癸醇或乙氧基化月桂基或十八烷醇，其中乙氧基
 化作用的程度如藉由以上化學式之指數n所表現者一般係
 10 在從5至30的範圍內。

代表性丙烯以及 C_1-C_4 烷基丙烯酸-(C_1-C_4 烷基)₁₋₂醯胺
 為丙烯酸-或甲基丙烯酸N-甲基、N,N-二甲基、N-乙基或
 N,N-二乙基醯胺。

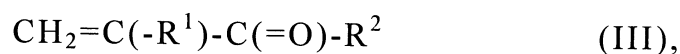
順式丁烯二酸或反式丁烯二酸的代表性酯為 C_1-C_{24} 烷
 15 基酯(例如甲基、乙基、正丁基、異丁基、三級丁基、新
 戊基、2-乙基己基、異苈基、異癸基、正十二烷基、正十
 四(烷)基、正十六(烷)基或正十八(烷)基)； C_6-C_{11} 芳基(例
 如苯基或萘基)酯或 C_6-C_{11} 芳基- C_1-C_4 烷基酯(例如苯甲基或
 2-苯乙基酯)。苯基或萘基基團可額外地為擇自於下列群組
 20 中之1至3個額外的取代基所取代：羥基、 C_1-C_4 烷氧基(例
 如甲氧基或乙氧基)、鹵素(例如氯)以及 C_1-C_4 烷基(例如甲
 基)。

代表性N-經取代的順丁烯二醯亞胺為N- C_1-C_4 烷基(例
 如N-甲基或N-乙基)或N-芳基(例如N-苯基)取代的順丁烯

玖、發明說明

二醯亞胺。

根據具體實施例(i)，聚合物嵌段A或B之一者或鏈<末>端基Y在共聚物(I)中額外地含有為鹼性基團所取代之經
 5 乙烯地不飽和單體的重複單元。存在於聚合物嵌段A和B
 之一者或鏈<末>端基Y中之一合適的為鹼性基團所取代之
 經乙烯地不飽和單體係由下列化學式所代表：



其中

R^1 代表鹵素或 C_1 - C_4 烷基；以及

10 R^2 代表一擇自於下列群組中之鹼性取代基：胺基- C_2 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_4 烷基胺基- C_2 - C_{18} 烷氧基、二- C_1 - C_4 烷基
 胺基- C_2 - C_{18} 烷氧基、羥基- C_2 - C_4 烷基胺基- C_2 - C_{18} 烷氧基以
 及 C_1 - C_4 烷基-(羥基- C_2 - C_4 烷基)胺基- C_2 - C_{18} 烷氧基；或其中

為一存在於聚合物嵌段A和B之一者或鏈<末>端基Y中
 15 之鹼性基團所取代之經乙烯地不飽和單體為一擇自於下列
 群組中之胺基單體：胺基經取代的苯乙烯、 $(\text{C}_1$ - C_4 烷基) $_{1-2}$
 胺基經取代的苯乙烯、N-一- $(\text{C}_1$ - C_4 烷基) $_{1-2}$ 胺基- C_2 - C_4 烷基
 (甲基)丙烯醯胺與N,N-二- $(\text{C}_1$ - C_4 烷基) $_{1-2}$ 胺基- C_2 - C_4 烷基(甲
 基)丙烯醯胺、乙烯基吡啶或 C_1 - C_4 烷基經取代的乙烯基吡
 20 啶、乙烯基咪唑以及 C_1 - C_4 烷基經取代的乙烯基咪唑。

根據另一個具體實施例(i')，聚合物嵌段A或B之一者
 或鏈<末>端基Y在共聚物(I)中額外地含有為酸性基團所取
 代之經乙烯地不飽和單體的重複單元。存在於聚合物嵌段
 A和B之一者或鏈<末>端基Y中之一合適的為酸性基團所取

玖、發明說明

代之經乙烯地不飽和單體係由化學式(III)之一化合物所代表，其中 R^1 代表鹵素或 C_1 - C_4 烷基；以及 R^2 代表經羧基、磺酸基、膦酸基取代之 C_1 - C_4 烷基。

代表性苯乙烯係在苯基基團以一或二個胺基基團或一
 5 或二個 $(C_1$ - C_4 烷基) $_{1-2}$ 胺基基團所取代，特別是在4-位置中的一胺基基團。額外的取代基係擇自於下列群組中：羥基、 C_1 - C_4 烷氧基(例如甲氧基或乙氧基)、鹵素(例如氯)或 C_1 - C_4 烷基(例如甲基或乙基)。

代表性N-一- $(C_1$ - C_4 烷基) $_{1-2}$ 胺基- C_2 - C_4 烷基(甲基)丙烯
 10 醯胺與N,N-二- $(C_1$ - C_4 烷基) $_{1-2}$ 胺基- C_2 - C_4 烷基(甲基)丙烯醯胺為2-N-三級丁基胺基-或2-N,N-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺。

在本發明之一特別較佳的具體實施例中，存在於聚合物嵌段A和B之一者中之為一鹼性基團所取代之一經乙烯
 15 地不飽和單體的重複單元係藉由化學式(III)之一化合物所代表，其中

R^1 代表鹵素或甲基；以及

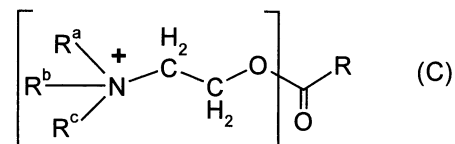
R^2 代表擇自於下列群組中之胺基經取代的 C_2 - C_{18} 烷氧基：
 20 胺基- C_2 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷基胺基- C_2 - C_4 烷氧基、二- C_1 - C_4 烷基胺基- C_2 - C_4 烷氧基、羥基- C_2 - C_4 烷基胺基- C_2 - C_{18} 烷氧基以及 C_1 - C_4 烷基-(羥基- C_2 - C_4 烷基)胺基- C_2 - C_4 烷氧基；

或為一胺基經取代的苯乙烯、 $(C_1$ - C_4 烷基) $_{1-2}$ 胺基經取代的苯乙烯，以及N,N-二- $(C_1$ - C_4 烷基) $_2$ 胺基- C_2 - C_4 烷基(甲基)丙烯醯胺。

玖、發明說明

一存在於如上所述聚合物嵌段A和B之一者中之鹼性基團所取代之經乙烯地不飽和單體的重複單元藉由酸鹼反應、酸加成或季銨化作用反應形成一具有鹽類成形化合物(iii)的鹽類。

- 5 在本發明之一特別較佳的具體實施例中，存在於聚合物嵌段A和B之一者中之為一鹼性基團所取代之一經乙烯地不飽和單體的重複單元係藉由下列化學式的一2-銨乙酯基團所代表：



- 10 其中

R^a 、 R^b 及 R^c 相互無關地代表鹵素或一擇自於下列群組中之取代基： C_1 - C_4 烷基、芳基- C_1 - C_4 烷基以及 $(C_1$ - C_4 烷基)₁₋₃芳基。

- 在本發明之一特別較佳的具體實施例中，為一鹼性基團所取代之一經乙烯地不飽和單體的重複單元係為下列所代表：擇自於4-胺基苯乙烯、4-二甲基胺基苯乙烯之群組所組成的一胺基單體；擇自於2-甲基胺基乙基丙烯酸酯(DMAEA)、2-甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯(DMAEMA)、2-乙基胺基乙基丙烯酸酯(DEAEA)、2-三級丁基胺基乙基丙烯酸酯(t-BAEA)、2-三級丁基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯(t-BAEMA)以及3-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯酸酯之群組所組成的一胺基烷基(甲基)丙烯酸酯；4-乙烯吡啶；2-乙
- 15
- 20

玖、發明說明

烯吡啶；以及1-乙烯咪唑。

指數數字x和y相互無關地界定存在於聚合物嵌段A和B中之單體單元的數目。x和y中之一者為0、1或一大於1的數字且另一者代表一大於1的數字。至少指數數字x和y中之一者代表一大於1的數字。結果，指數數字x和y之一者為0，共聚物(I)為一可被轉換成一蜂巢聚合物之巨單體。對x和y的總和，一自2至1000的範圍為較佳的。聚合物A和B二者之較佳的分子量範圍係從約1 000至100 000，較佳地為從約1 000至50 000。一特別較佳地分子量範圍為從約1 000至15 000。

聚合作用方法可在水或一有機溶劑或其等之混合物的存在下被進行。額外的助溶劑或界面活性劑(諸如乙二醇或脂肪酸的銨鹽)可被添加至反應混合物中。溶劑的量應被保持儘可能的低。反應混合物可含有以上所提及之呈一以存在於聚合產物中單體為基之1.0至99.9%以重量計的量的單體或寡聚物，較佳地為5.0至99.9%以重量計且特別較佳地為50.0至99.9%以重量計。

若有機溶劑係被使用，則合適的有機溶劑或溶劑的混合物為典型地純烷(己烷、庚烷、辛烷、異辛烷)；烴(苯、甲苯、二甲苯)；鏈烷醇(甲醇、乙醇、<1,2->乙二醇、<1,2->乙二醇一甲基醚)；酯(乙基、正丙基、正丁基或正己酸乙酯)；以及醚(二乙基或二丁基醚、<1,2->乙二醇二甲基醚、四氫芮喃)，或其等之混合物。

若水係作為一溶劑而被使用，則反應混合物可被補充

玖、發明說明

以一水互溶或親水性助溶劑。然後該反應混合物經過單體轉換作用仍保有在均勻單一相中。任何水可溶或水互溶助溶劑可被使用，只要水溶劑介質在提供一溶劑系統上為有效的，該溶劑系統避免反應物或聚合物產物的沈澱或相分離直至聚合作用完全的完成。有助於本方法之例示的助溶劑可被擇自於下列群組中：脂族醇、乙二醇、醚、乙二醇醚、吡咯啉、N-烷基吡咯啉酮、N-烷基吡咯啉酮、聚<1,2->乙二醇、聚丙二醇、醯胺、羧酸及其等之鹽類、酯、有機硫化物、亞砷、砷、醇之衍生物、羥基酯之衍生物（諸如二甘醇一丁醚、乙二醇一乙醚）、胺基醇、酮等等，以及其等之衍生物與混合物。特別的實施例包括甲醇、乙醇、丙醇、二噁烷、<1,2->乙二醇、丙二醇、二乙二醇、甘油、二丙二醇、四氫芮喃以及其他水溶性或水互溶的材料與基等之混合物。當水和水溶性或水互溶有機溶劑的混合物係被選擇用於此方法時，水對助溶劑的重量比例一般係落於約99：1至約10：90的範圍內。

當單體混合物或單體/寡聚物混合物係被使用時，mol%的計算係基於該混合物的一平均分子重量。聚合作用溫度可在從約50°C至約180°C的範圍內變化，較佳地係從約80°C至約150°C。在高於約180°C的溫度處，單體之成聚合物的受控轉換可被減少且像是熱起始聚合物之不想要的副產物係被形成或組分的分解可發生。

一合適能活化ATRP的催化劑為在一氧化還原系統的較低氧化[反應]狀態中呈一可氧化之錯合物離子的存在之

玖、發明說明

一過渡金屬錯合物催化劑鹽類。此等氧化還原系統的實施係擇自於下列群組中：V(B)、VI(B)、VIII、IB以及IIB元素（諸如 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 、 Cu^0/Cu^+ 、 $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 Ni^0/Ni^+ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、
5 $\text{Mn}^0/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 或 $\text{Zn}^+/\text{Zn}^{2+}$ ）。

離子電荷係藉由通常在過渡金屬的錯合物化學中所知的陰離子配位子所平衡，此等氫化物離子(H^-)或自無機或有機酸所得到的陰離子，實施例為鹵化物(例如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^-)；具過渡金屬的鹵素錯合物(諸如 Cu^+Br_2^-)； BF_4^- 、
10 BF_6^- 、 SbF_6^- 或 AsF_6^- 類型的鹵素錯合物離子；含氧酸、醇化物或乙炔化物的陰離子；或環戊二烯的陰離子。

含氧酸陰離子為，例如，硫酸鹽；磷酸鹽；過氯酸鹽；過溴酸鹽；過碘酸鹽；銻酸鹽；砷酸鹽；硝酸鹽；碳酸鹽；一下列之 C_1 - C_8 羧酸的陰離子：諸如甲酸鹽、乙酸鹽、丙酸鹽、丁酸鹽、苯甲酸鹽、苯乙酸鹽、一-、二-或
15 三氯-或-氟乙酸鹽；磺酸鹽(例如甲基-、乙基-、正丙基-或正丁基磺酸鹽)；三氯甲基磺酸鹽；未經取代的或 C_1 - C_4 烷基-、 C_1 - C_4 烷氧基-或鹵-(特別是氟-、氯-或溴-)經取代的苯基磺酸鹽或甲基苯基磺酸鹽(例如甲苯磺酸鹽、甲磺酸鹽、
20 對溴苯磺酸鹽、對甲氧基-或對乙氧基苯磺酸鹽、五氟苯基磺酸鹽或2,4,6-三異丙基磺酸鹽)；膦酸鹽(例如甲基膦酸鹽、乙基膦酸鹽、丙基膦酸鹽、丁基膦酸鹽、苯基膦酸鹽、對甲基苯基膦酸鹽或苯甲基膦酸鹽)；自一 C_1 - C_8 羧酸衍生而來的羧酸鹽(例如甲酸鹽、乙酸鹽、丙酸鹽、丁酸鹽

玖、發明說明

、苯甲酸鹽、苯基乙酸鹽、一-、二-或三氯-或-氟乙酸鹽)；以及亦C₁-C₁₂醇化物(諸如直鏈或分枝的C₁-C₁₂醇化物(例如甲醇鹽或乙醇鹽))。

陰離子配位子以及中性的亦可存在錯合物陽離子達到較佳的配位作用數目，特別是4、5或6。額外的負電荷係由陽離子所平衡，特別是單價陽離子(諸如Na⁺、K⁺、NH₄⁺或(C₁-C₄烷基)₄N⁺)。

合適的中性配位子為通常在過渡金屬的錯合物化學中已知的無機或有機中性配位子。他們經由一σ-、π-、μ-或η-類型鍵結或其等之任何組合配位金屬離子達到錯合物陽離子較佳的配位作用數目。合適的無機配位子係擇自於下列群組中：水合的(H₂O)、胺基、氮、一氧化碳以及亞硝鹽基。合適的有機配位子係擇自於下列群組中：膦基(例如(C₆H₅)₃P、(i-C₃H₇)₃P、(C₅H₉)₃P或(C₆H₁₁)₃P)；二-、三-、四-以及胍(諸如乙二胺、乙二胺四乙酸鹽(EDTA)、N,N-二甲基-N',N'-雙(2-二甲基胺基乙基)-乙二胺(Me₆TREN)、鄰苯二酚、N,N'-二甲基-1,2-苯二胺、2-(甲基胺基)酚、3-(甲基胺基)-2-丁醇或N,N'-雙(1,1-二甲基乙基)-1,2-乙烷二胺、N,N,N',N'',N''-五甲基二乙二胺(PMDETA)、C₁-C₈-二元醇或甘油酯(例如<1,2->乙二醇、丙二醇或其等之衍生物(例如二-、三-、或四甘醇二甲醚))以及一-或二齒雜環e⁻予體配位子)。

雜環e⁻予體配位子係自例如擇自於下列群組中之未經取代的或經取代的雜芳烴所衍生：茚喃、噻吩、吡咯、吡

玖、發明說明

啖、雙吡啖、吡啖甲基亞胺、 γ -哌喃、 γ -硫代哌喃、菲啉、
 嘧啖、雙嘧啖、吡咩、吲哚、苯并哌喃、硫茛、呋唑、
 二苯哌喃、二苯噻吩、吡唑、咪唑、苯并咪唑、噁唑、噻
 唑、雙噻唑、異噁唑、異噻唑、喹啉、雙喹啉、異喹啉、
 5 雙異喹啉、吡啖、苯并吡喃、啡咩、啡噁咩、啡噻咩、三
 咩、噻噁、噁吟、雙咪唑以及雙噁唑。

可氧化的過渡金屬錯合物催化劑可於一與其配位子分
 開的預反應步驟被形成或較佳地自其過渡金屬鹽類(例如
 Cu(I)Cl)原地被形成，然後藉由對應至存在於錯合物催化
 10 劑中之配位子的化合物的加成(例如藉由乙二胺、EDTA、
 Me₆TREN或PMDETA的加成)被轉化成錯合物化合物。

在可氧化的過渡金屬錯合物催化劑鹽類中之過渡金屬
 係從在以上所提及的氧化還原反應中之其較低氧化[反應]
 狀態所轉化成其較高氧化[反應]狀態。在本方法之一較佳
 15 的具體實施例中，一Cu(I)錯合物催化劑鹽類係被轉化成相
 對應的Cu(II)氧化[反應]狀態。

因為存在之藉由ATRP的聚合作用為一“活”聚合作用
 ，其可幾乎任意的被起始且被結束。如藉由該方法所得到的
 共聚物(I)具有一低的多分散性。較佳地，多分散性係從
 20 1.01至2.02，更佳地係從1.01至1.90且更佳地係從1.01至
 1.50。

這個允許大範圍聚合作用反應的類型之方法的各種優
 點係被描述於K. Matyjaszewski的ACS Symp. Ser. Vol. 685
 (1998), pg. 2-30。

玖、發明說明

在一嵌段共聚物(I)中，Y代表一聚合物鏈<末>端基。
一合適的鏈<末>端基為藉由一可聚合的鏈<末>端基的聚合作用或共聚合作用所形成之一自由地可轉移的基團、氫、一可聚合的鏈<末>端基或一經飽和的聚合物鏈<末>端基。

- 5 一自由地可轉移的基團為一自具以上所述化學式(II)之合適的起始劑之ATRP所造成的基團(諸如氯或溴)。

- 一另一個可供選擇的具體實施例論及包含共聚物(I)的組成物(例如巨單體)，其中Y為一可聚合的鏈<末>端基。此基團含有至少一個可聚合的、經乙烯地不飽和單體單元
10 相對於存在於一線型鏈<末>端基Y中之經聚合飽和的單體單元，該單體單元具有相同較佳的含意。

- 一較全的可聚合鏈<末>端基為一對應於擇自於下列群組之單體的經乙烯地不飽和基團：苯乙烯、丙烯酸、C₁-C₄烷基丙烯酸、醯胺、丙烯酸或C₁-C₄烷基丙烯酸的酞與
15 鹽類、丙烯酸-C₁-C₂₄烷基酯與C₁-C₄烷基丙烯酸-C₁-C₂₄烷基酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基經取代的雜環、苯乙烯磺酸與鹽類、乙烯基苯甲酸與鹽類、乙烯基甲醯胺以及胺磺酸衍生物。

- 巨單體由已知的方法(諸如在WO 01/51534中所描述者
20)所製備，例如藉由反應一由ATRP可獲得的共聚物(I)，其中Y為如上所述一具經乙烯地不飽和單體之自由地可轉移的原子或基團(例如鹵素)。

具可聚合的鏈<末>端基X之轉移基團Y(例如鹵素)的脫去[作用]係優勢地在下列方式中被進行：聚合產物係被溶

玖、發明說明

解於一溶劑中且相對應於X的單體化合物係在一非親核性鹼(諸如二氮雙環十一碳烯(DBU))或其他鹼的存在下在較高的溫度下被添加。為一慣用的酯化[作用]反應之反應在落在一從室溫至反應混合物之沸騰溫度的範圍內之一正規

5 酯化[作用]反應的條件下發生，較佳地係從室溫到100℃。

其中Y為經飽和的聚合物鏈<末>端基Y的共聚物(I)(例如蜂巢聚合物)係藉由以任何已知的聚合作用方法(諸如具腈類型(例如AIBN)或過氧化物(例如過氧化苯甲醯或二-三級丁基過氧化物)的起始劑之自由基聚合作用)進一步的聚

10 合以上具經乙烯地不飽和單體的巨單體所獲得。或者具共單體之單體的共聚合作用亦可藉由ATRP或任何受控自由基聚合作用(諸如像是經硝醯基調停之受控自由基聚合作用)的方法所進行。

一較佳的具體實施例論及一種包含化學式(I)之一共聚

15 物的組成物，其中

X代表擇自於下列群組中之來自一聚合作用起始劑的一聚合物鏈<末>端基： C_1-C_8 烷基鹵、 C_6-C_{15} 芳烷基鹵、 C_2-C_8 鹵烷基酯、芳基磺醯鹵、 α -鹵烷腈以及鹵內酯。

Y代表一自由地可轉移的基團、氫或一可聚合的鏈<末>端

20 基；以及

p和q代表1。

另一個較佳的具體實施例論及一種組成物，該組成物包含化學式(I)的一共聚物，其中

X代表擇自於下列群組中之來自一聚合作用起始劑的

玖、發明說明

一聚合物鏈<末>端基： C_1-C_8 烷基鹵、 C_6-C_{15} 芳烷基鹵、 C_2-C_8 鹵烷基酯、芳基磺鹼鹵、 α -鹵烷腈以及鹵內酯；

Y代表一經飽和的聚合物鏈<末>端基；

p代表一大於1的數字；以及

5 q代表1。

根據本發明之一組成物中，鹽類成形化合物(ii)或(ii')藉由酸鹼反應、酸加成或季銨化[作用]反應形成一具共聚物(I)的鹽類。

特別是，為存在於鹽類成形化合物(ii)中之酸性基團(10 諸如磺酸基、羧基或膦酸基基團；磺酸- C_1-C_4 烷基酯基團或 C_1-C_8 烷基鹵基團)藉由與一存在於共聚物組分(I)之聚合物嵌段A和B或鏈<末>端基Y中之鹼性基團(諸如自由胺基基團；或一第一、第二或第三胺基基團)的反應形成一鹽類。在本發明之一另一個可供選擇的具體實施例中，酸性15 基團(諸如磺酸基、羧基或膦酸基基團)係存在於共聚物組分(I)之聚合物嵌段A和B之一者或鏈<末>端基Y中。然後，鹽類成形化合物(ii')含有自由胺基基團或一第一、第二或第三胺基基團。

一合適的鹽類成形化合物(ii)為一擇自於下列群組中之有機酸：單環或多環磺酸、單-或多環羧酸或膦酸；以一-或多環基團所取代之脂肪族磺酸、羧酸或膦酸；以一-或多環基團所取代之 C_1-C_8 烷基鹵；以及單-或多環膦酸的 C_1-C_4 烷基酯，假定對甲苯磺酸係被排除於鹽類成形化合物(ii)之外。

玖、發明說明

在本發明之一較佳的具體實施例中，鹽類成形化合物 (ii) 為一擇自於下列群組中之有機酸：多環磺酸、單-或多環羧酸或膦酸；以一-或多環基團所取代之脂肪族磺酸、羧酸或膦酸；以一-或多環基團所取代之 C_1 - C_8 烷基鹵；以及單-或多環膦酸的 C_1 - C_4 烷基酯。

名詞單環界定一碳-或雜環脂肪族(例如 C_3 - C_8 環烷基)或一芳香族碳環或雜環基團(例如苯基)的存在。

名詞多環界定多於一個環的基團存在於一給定的分子結構中，特別是二或三個環的基團。該等環基團可為經飽和或未經飽和的碳環或雜環。多環磺酸具有至少二個環基團(例如，二個芳香族(如二個縮合芳香族基團)，或縮合二環脂肪族或二環脂肪族芳香族基團)。

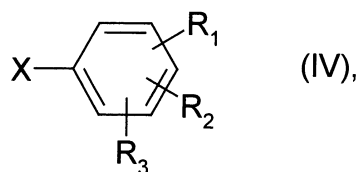
落在其等之所給定的分子結構內之一-或多環磺酸、羧酸或膦酸包含至少一個環基團(例如一或二個芳香族(如二個縮合芳香族基團)、或一或二個環脂肪族基團、縮合二環脂肪族或二環脂肪族芳香族基團)。

在一較佳的具體實施例中，存在於磺酸、羧酸以及膦酸中之一-或多環基團或脂肪族磺酸、羧酸或膦酸之一-或多環基團取代基係擇自於下列群組中：經飽和的或未經飽和的一-或多環脂肪族、雜一環脂肪族或雜二環脂肪族、碳一環或碳二環芳香族、部分地經飽和的碳二環芳香族、雜單環或雜二環芳香族以及部分地經飽和的雜二環芳香族基團。

一較佳的經一-或多環磺酸、羧酸以及膦酸取代之基

玖、發明說明

圖係由下列通式所代表：



其中

X代表磺酸基、羧基或 $P(=O)(OH)_2$ ；以及

- 5 R1、R2或R3相互無關地代表氫、或一擇自於由官能基或經衍生的官能基所組成之群組的取代基，該等官能基係由下列群組所組成：胺基、 C_1 - C_4 烷基胺基、 C_1 - C_4 二烷基胺基、羥基、氧基、硫基、 $-NO_2$ 、羧基、胺甲鹽基、磺酸基、胺磺鹽基、銨基、甲脒基、氰基、甲鹽胺基、甲鹽
- 10 胺基以及鹵素；或

- R1、R2或R3相互無關地代表經飽和的或未經飽和的脂肪族、環脂肪族或雜環脂肪族基團；碳環或雜環芳基基團；可被額外地與這些基團之一者結合或可被額外地為以上所提及之官能基或所衍生的官能基之一者所取代的縮合
- 15 碳環、雜環或碳環-雜環基團。

- 取代基可額外地為擇自於下列群組中之一或多個二價基團所間斷： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 、 $-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)-O-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-O-S(=O)-$ 、 $-O-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 、 $-S(=O)_2-N(C_1-C_4 \text{ 烷基})-$ 、 $-(C_1-C_4 \text{ 烷基})N-S(=O)-$ 、 $-(C_1-C_4 \text{ 烷基})N-S(=O)_2-$ 、 $-P(=O)-$ 、 $-P(=O)-O-$ 、 $-O-P(=O)-$ 以及 $-O-P(=O)-O-$ 。
- 20

玖、發明說明

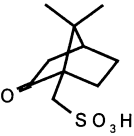
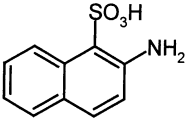
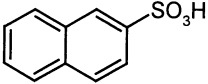
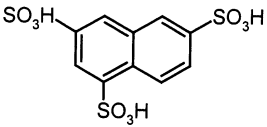
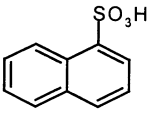
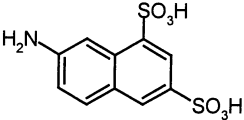
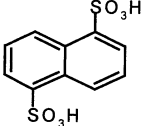
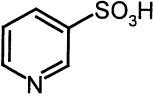
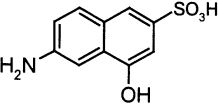
來自R₁和R₂基團的二個取代基亦可代表與以上所提及之環或二環基團所連接的二價、橋聯類型C₂-C₆亞烷基-、C₄-C₈烷基二亞基-或C₄-C₈烯基二亞基基團。

對甲苯磺酸(PTSA)係被排除於以上的界定之外。

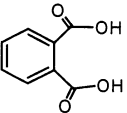
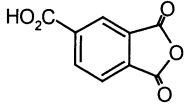
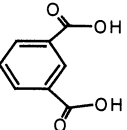
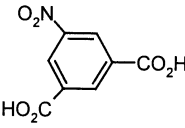
5 擇自於由一-或多環磺酸所組成的群組之特定的鹽類成形化合物(ii)係藉由下列所給定的結構式所描述：

3-硝基苯磺酸	4-磺基苯二甲酸
<chem>OS(=O)c1ccc(Cl)cc1</chem> 4-氯基苯磺酸	<chem>Oc1cc([N+](=O)[O-])cc(OS(=O)(=O)c2ccccc2)c1</chem> 4-羥基-3-硝基苯磺酸
4-乙醯磺酸	<chem>OS(=O)(=O)c1cc(O)cc(O)cc1</chem> 2,5-二羥基苯磺酸
<chem>OS(=O)c1ccc(N)cc1</chem> 對胺苯磺酸	<chem>O=C1CCCC1Nc2ccc(OS(=O)(=O))cc2</chem> 4-琥珀醯亞胺基苯磺酸
苯-1,3-二磺酸	<chem>O=C1C(=O)c2ccccc2N1c3ccc(OS(=O)(=O))cc3</chem> 4-苯二甲醯亞胺基苯磺酸
3-磺(酸基)苯甲酸	<chem>OS(=O)(=O)c1ccc2c(c1)cnc2O</chem> 8-羥基喹啉磺酸

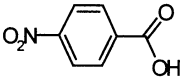
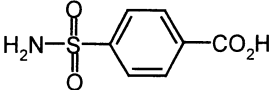
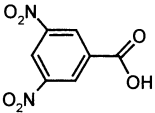
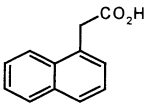
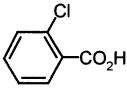
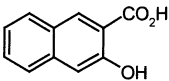
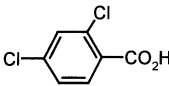
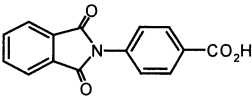
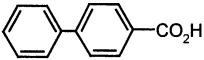
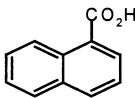
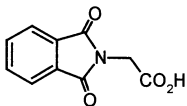
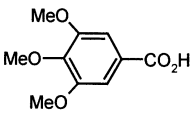
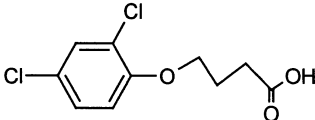
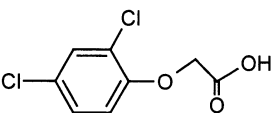
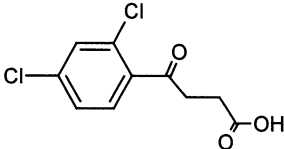
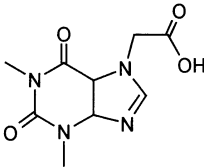
玖、發明說明

 (+)-樟腦-10-磺酸	 2-萘胺-1-磺酸以及異物
 萘-2-磺酸	 萘-三磺酸，異構物混合物 例如萘1,3,6-三磺酸
 萘-1-磺酸	 2-萘胺-6,8-二磺酸以及異構物
 萘-1,5-二磺酸以及異構物	 吡啶-3-磺酸
 7-胺基-1-萘酚-3-磺酸	

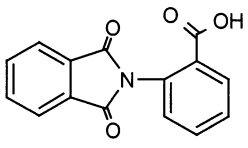
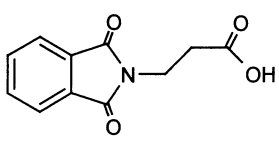
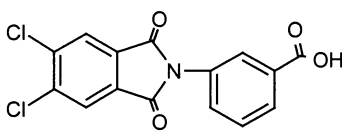
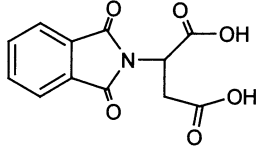
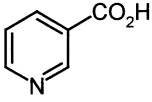
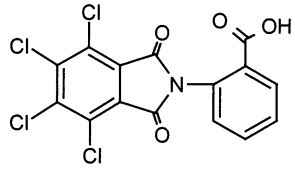
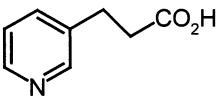
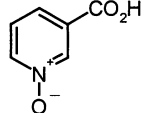
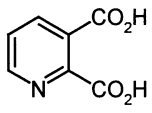
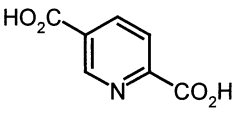
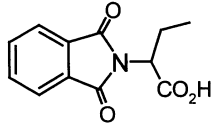
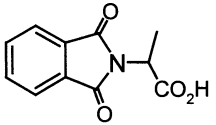
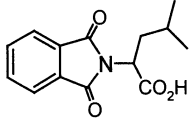
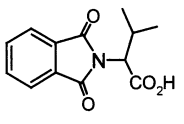
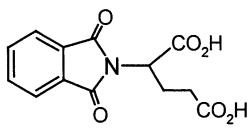
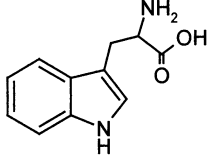
擇自於由一-或多環羧酸所組成的群組之特定的鹽類
成形化合物(ii)係藉由下列所給定的結構式所描述：

 酞酸	 偏苯三甲酸酐
 異酞酸	 5-硝基-異苯二甲酸

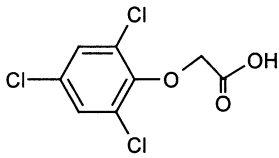
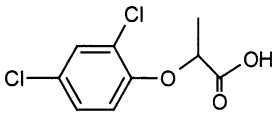
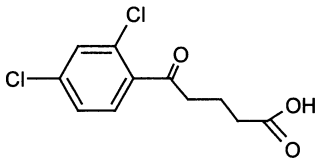
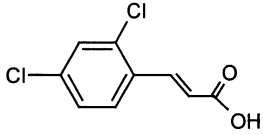
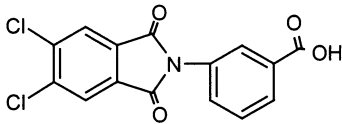
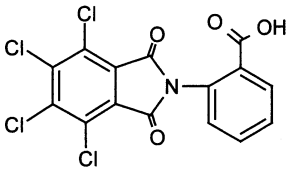
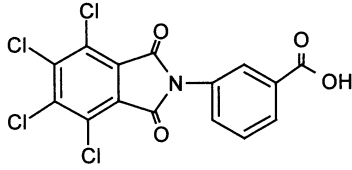
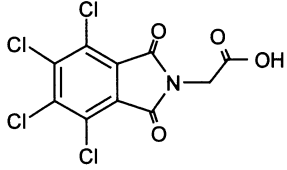
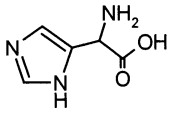
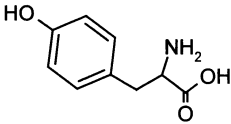
玖、發明說明

 4-硝苯甲酸以及異構物	 苯甲酸-4-磺醯二胺
 3,5-二硝苯甲酸以及異構物	 1-萘乙酸
 2-氯苯甲酸以及異構物	 3-羥基萘甲酸
 2,4-二氯苯甲酸以及異構物	 N-(4-羧苯)苯二甲醯亞胺
 4-苯基苯甲酸	 1-萘甲酸
 酞醯基甘胺酸	 3,4,5-三甲氧基苯甲酸
 3-(2,4-二氯苯氧基)丁酸	 2,4-二氯苯氧基乙酸
 3-氧代-3-(2,4-二氯苯基)丁酸	 苯蚘-7-乙酸

玖、發明說明

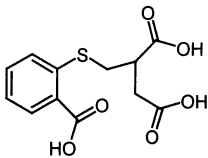
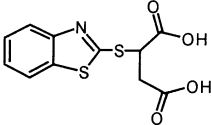
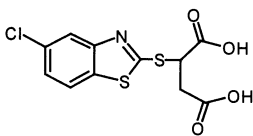
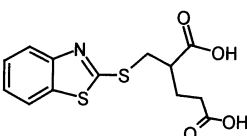
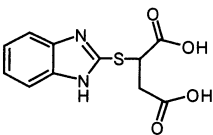
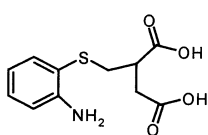
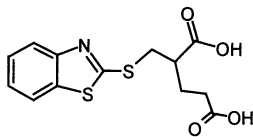
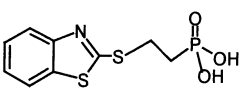
 2-苯二甲醯亞胺基苯甲酸	 2-苯二甲醯亞胺基丙酸
 3-(4,5-二氯醯亞胺基亞胺基)苯甲酸	 2-醯亞胺基亞胺基琥珀酸
 菸鹼酸	 2-(3,4,5,6-四氯醯亞胺基亞胺基)苯甲酸
 3-吡啶丙酸	 菸鹼酸 N-氧化物
 喹啉酸	 吡啶-2,5-二羧酸
 2-苯二甲醯亞胺基丁酸	 2-苯二甲醯亞胺基丙酸
 4-甲基-2-苯二甲醯亞胺基戊酸	 2-苯二甲醯亞胺基戊酸
 2-苯二甲醯亞胺基戊二酸	 色胺酸

玖、發明說明

 2,4,6-三氯苯氧基乙酸	 2(2,4-二氯苯氧基)-丙酸
 3(2,4-二氯苯甲醯基)-丁酸	 2,4-二氯苯丙烯酸
 3(4,5-二氯苯二甲醯亞胺基)-苯甲酸	 2-四氯苯二甲醯亞胺基苯甲酸
 3-四氯苯二甲醯亞胺基苯甲酸	 四氯酞醯基甘胺酸
 組胺酸	 酪胺酸

擇自於由一-或多環羧酸與膦酸所組成的群組之進一步特定的鹽類成形化合物(ii)係藉由下列所給定的結構式所描述：

玖、發明說明

 2-(2-羧苄硫基甲基)琥珀酸	 2-(2-苯并噻唑基硫基)琥珀酸
 2-[2-(5-氯苯并噻唑基硫基)]琥珀酸	 2-(2-苯并噻唑基硫基)琥珀酸
 2-(2-苯并咪唑基硫基)琥珀酸	 2-(2-胺基苯硫基甲基)琥珀酸
 2-(2-苯并咪唑基硫基)戊酸	 3-(2-苯并噻唑基硫基)丙烷膦酸

合適作為一鹽類成形化合物(ii)之較佳的磺酸- C_1 - C_4 烷基酯為對甲苯磺酸的甲基或乙基酯或以上所提及之磺酸的
5 甲基或乙基酯且為其等之結構式所描述。

經以上所提及之一-、二-或三環基團所取代之較佳的
 C_1 - C_4 烷基鹵為苯甲基氯、2-氯苯甲基氯、4-氯苯甲基氯、
2,4-二氯苯甲基氯。

在另一個較佳的具體實施例中，在共聚物上的鹽類基
10 團係藉由與有機磺酸的活性芳基- C_1 - C_4 烷基鹵或 C_1 - C_4 烷基
酯之季銨化作用自一化合物(III)的一甲結構所衍生。在這個情形下，較佳鹽類成形化合物(II)的實施例為苯甲基氯

玖、發明說明

、2-氯苯甲基氯、4-氯苯甲基氯、2,4-二氯苯甲基氯、對甲苯磺酸甲酯、對甲苯磺酸乙酯以及以上所描述之多環磺酸的甲基-或乙基酯。

根據本發明之另一個具體實施例，存在於鹽類成形化合物(ii)中之酸性基團，特別是磺酸基、羧基或膦酸基可被直接地或以一二價橋聯基團連接到任何來自一UV-吸收劑部分之脂肪族、環脂肪族、脂肪族環脂肪族、芳香族或芳香族脂肪族烴骨架。

較佳的二價基團係擇自於下列群組中：-O-、-O-C(=O)-、-C(=O)-O-、-O(C₁-C₈亞烷基)-以及C₁-C₈亞烷基。

名詞UV-吸收劑部分包含任何有效的作為一耐光的UV-濾波器之結構部分，該濾波器係自存在於化妝品以及藥物製備中用於保護人類表皮或人類毛髮免於UV-輻射之UV-光吸收劑化合物所衍生，該輻射特別是在自290至400 nm的範圍內。合適的UV-吸收劑部分之實施係被描述於美國專利發明說明書第6,132,703號中。一較佳的UV-吸收劑部分為一擇自於由下列群組所組成的取代基：2-(2'-羥基苯基)苯并三唑、2-羥基二苯甲酮、苯甲酸酯、N,N'-草酰二苯胺以及2-(2-羥基-苯基)-1,3,5-三吡。

特定的2-(2'-羥基苯基)苯并三唑為2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)-苯并三唑、2-(2',4'-二羥基苯基)-苯并三唑、2-[3'-三級丁基-2'-羥基-5-(1-羥基羰基-2-乙基)-苯基]-苯并三唑、2-[3'-三級丁基-2'-羥基-5-(1-羥基羰基-2-乙基)-苯基]-5-氯苯并三唑、2-(3',5'-二-三級丁基-2'-羥基苯基)-苯并三唑

玖、發明說明

- 、2-(5'-三級丁基-2'-羥基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二-三級丁基-2'-羥基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-三級丁基-2'-羥基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-二級丁基-5'-三級丁基-2'-羥基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二-三級戊基-2'-羥基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-雙(α,α -二甲基苯甲基)-2'-羥基苯基)苯并三唑、2-(3'-三級丁基-2'-羥基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-三級丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-羥基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-三級丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-三級丁基-2'-羥基-5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羥基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(3'-三級丁基-2'-羥基-5'-(2-異辛氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2,2'-亞甲基-雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基酚]；2-[3'-三級丁基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)-2'-羥基苯基]-苯并三唑與聚<1,2->乙二醇 300 的酯基轉移[作用]；
- $$\left[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2 \right]_2, \text{ 其中 } R \text{ 代表 } 3'-\text{三級丁基}-4'-\text{羥基}-5'-2H\text{-苯并三唑}-2\text{-基}-\text{苯基} ; 2-[2'-\text{羥基}-3'-(\alpha,\alpha\text{-二甲基苯甲基})-5'-(1,1,3,3\text{-四甲基丁基})\text{苯基}] \text{ 苯并三唑以及 } 2-[2'-\text{羥基}-3'-(1,1,3,3\text{-四甲基丁基})-5'-(\alpha,\alpha\text{-二甲基苯甲基})\text{苯基}] \text{ 苯并三唑。}$$

玖、發明說明

特定的2-羥基二苯甲酮為，例如，4-羥基、4-甲氧基、4-辛氧基、4-癸氧基、4-十二烷氧基、4-苯甲氧基、2,4-二羥基、4,2',4'-三羥基以及2'-羥基-4,4'-二甲氧基衍生物。

特定的苯甲酸鹽為，例如，4-三級丁基-苯基水楊酸鹽
 5 苯基水楊酸鹽、辛基苯基水楊酸鹽、二苯甲醯基間苯二酚、雙(4-三級丁基苯甲醯基)間苯二酚、苯甲醯基間苯二酚、2,4-二-三級丁基苯基3,5-二-三級丁基-4-羥基苯甲酸鹽、十六基3,5-二-三級丁基-4-羥基苯甲酸鹽、十八基3,5-二-三級丁基-4-羥基苯甲酸鹽、2-甲基-4,6-二-三級丁基苯基
 10 3,5-二-三級丁基-4-羥基苯甲酸鹽。

特定的N,N'-草醯二苯胺為，例如，2-乙基-2'-羥基N,N'-草醯二苯胺、4,4'-二辛氧基N,N'-草醯二苯胺、2,2'-二乙氧基N,N'-草醯二苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二-三級丁基N,N'-草醯二苯胺、2,2'-二-十二烷氧基-5,5'-二-三級丁基N,N'-草醯二苯胺、2-乙氧基-2'-乙基N,N'-草醯二苯胺、
 15 N,N'-雙(3-二甲基胺基丙基)草醯胺、2-乙氧基-5-三級丁基-2'-乙基N,N'-草醯二苯胺和其與2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二-三級丁基N,N'-草醯二苯胺的混合物以及鄰-與對-甲氧基和鄰-與對-乙氧基雙取代的N,N'-草醯二苯胺之混合物。

20 特定的2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三吡為，例如，2,4-雙(二苯基-4-基)-6-(2,6-二羥基)-1,3,5-三吡、2-(2,4-二羥基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三吡、2,4,6-三(2-羥基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三吡、2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-(2,4-二羥基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯

玖、發明說明

- 基)-1,3,5-三吡、2,4-雙(2-羥基-4-丙氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)-4,6-雙(4-甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-(2-羥基-4-十二烷氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-(2-羥基-4-十三烷氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-正丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-辛氧基丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-[4-(十二烷氧基/十三烷氧基-2-羥基-丙氧基)-2-羥基苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-十二烷氧基-丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-(2-羥基-4-己氧基)苯基]-4,6-雙苯基-1,3,5-三吡、2-(2-羥基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三吡、2,4,6-三[2-羥基-4-(3-丁氧基-2-羥基-丙氧基)苯基]-1,3,5-三吡、2-(2-羥基苯基)-4-(4-甲氧基)-6-苯基-1,3,5-三吡、2-{2-羥基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羥基丙氧基]苯基}-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡。

特別較佳地為擇自於下列群組中之UV-吸收劑：(2,4-二羥基苯基)-苯基亞甲基酮、4-苯并三唑-2-基苯-1,3-二元醇、3-[3-三級丁基-5-(5-氯苯并三唑-2-基)-4-羥基苯基]-丙酸、3-[5-(苯并三唑-2-基)-3-三級丁基-4-羥基苯基]-丙酸；4-(4,6-二苯基)-1,3,5-三吡-2-基苯-1,3-二元醇、4-[4,6-雙(二苯基-4-基)-1,3,5-三吡-2-基]-苯-1,3-二元醇、4-[4,6-雙(2,4-二-羥基苯基)-1,3,5-三吡-2-基]苯-1,3-二元醇以及N'-2-乙基苯基-N'-2-羥基苯基草醞胺。

玖、發明說明

該組成物可含有以上所及之呈一1.0至99.9%以重量計的量之聚合物組分b)，較佳地為0.1至50.0%以重量計且特別較佳地為1.0至30.0%以重量計。

5 本發明一較佳的具體實施例論及一組成物，組成物包含：

a) 0.1-99.9%以重量計之可分散的無機或有機色素粒子；以及

c) 0.1-99.9%以重量計之實質上由下列之一組成物組成的分散劑：

10 (i)一嵌段共聚物(I)，其中

X代表一聚合作用起始劑之碎片，該碎片能夠藉由原子轉移自由基聚合作用(ATRP)在一能夠藉由ATRP活化受控自由基聚合作用之催化劑的存在下起始經乙烯地不飽和單體的聚合作用；

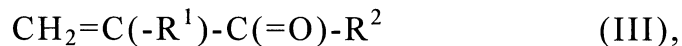
15 Y代表一自由地可轉換的基團、一可聚合的鏈<末>端基或一經飽和的聚合物鏈<末>端基；

A和B代表由經乙烯地不飽和單體之非離子性重複單元所組成的聚合物嵌段，該等單體係擇自於下列群組中：
 苯乙烯、丙烯以及(甲基)丙烯酸-C₁-C₂₄烷基酯、丙烯以及(20 甲基)丙烯酸-羥基-C₂-C₆烷基酯、丙烯以及(甲基)丙烯酸-二羥基-C₃-C₄烷基酯以及具有聚-C₂-C₄(亞烷基)二醇酯基團的丙烯以及(甲基)丙烯酸酯，其中酯基團可為C₁-C₂₄烷氧基基團所取代；

以及其中至少聚合物嵌段A或B或鏈<末>端基Y中之一

玖、發明說明

者額外地含有經鹼性殘基取代之經乙烯地不飽和單體的重複單元係由下列一化合物的化學式所代表；



其中

5 R^1 代表鹵素或甲基；以及

R^2 代表擇自於下列群組中之一鹼性殘基：胺基- C_2 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 烷基胺基- C_2 - C_4 烷氧基、二- C_1 - C_4 烷基胺基- C_2 - C_4 烷氧基、羥基- C_2 - C_4 烷基胺基- C_2 - C_{18} 烷氧基以及 C_1 - C_4 烷基-(羥基- C_2 - C_4 烷基)胺基- C_2 - C_4 烷氧基；

10 x和y中之一者代表0、1或一大於1的數字且另一者代表一大於1的數字；

p和q代表1；以及

(ii)一鹽類成形化合物(II)係擇自於下群組中：一-或多環磺酸、一-或多環羧酸或膦酸；經一-或多環基團取代之

15 脂肪族磺酸、羧酸或膦酸；經一-或多環基團取代之 C_1 - C_{18} 烷基鹵以及一-或多環磺酸之 C_1 - C_4 烷基酯；

假定

對甲苯磺酸係被排除於外。

本發明論及A色素分散的另一個具體實施例包含：

20 a')經分散的色素粒子；以及

b')一其中X、A、B、Y、x、y、p和q為如上所界定之共聚物(I)與一如上所界定之鹽類成形化合物(ii)或(ii')的一種組成物；

以及一載體液體，特別是水。

玖、發明說明

本發明的另一個具體實施例論及用於製備以上所提及之色素分散的方法，該方法包含藉由藉 ATRP 共聚合碎片 A 和 B 預備共聚物(I)且任擇地置換或進一步聚合鏈<末>端基 Y；以及

- 5 α)以鹽類成形化合物改質該共聚物、分離以及添加該改質的嵌段共聚物至可分散的色素粒子且任擇地至黏結劑材料、填料或其他慣用的添加劑；或

β)以存在於可分散色素粒子且任擇地黏結劑材料、填料或其他慣用的添加劑中之鹽類成形化合物改質共聚物。

- 10 根據本發明的一較佳的具體實施例，該方法包含分離色素與改質的共聚物及任擇地其他呈一固體產品形式實質上不含液體載體介質之慣用的添加劑。

- 根據本方法 α)的變化，共聚物(I)係藉由以上所界定之鹽類成形化合物(ii)或(ii')的加成而被改質且分離於純化型式或呈一溶液或在水或一有機溶劑或二者的一混合物中之分散的該改質嵌段共聚物(I)。然後，該改質的嵌段共聚物係於純化型式或呈一溶液或對可分散的色素以及任擇地黏結劑材料、填料或其他慣用的添加劑之分散被添加。
- 15

- 在本發明之一另一個可供選擇的具體實施例中，聚合物或共聚物可被進一步處理且被使用於大部分的情形中而無需任何進一步的純化步驟。當欲達到工業上的增加時，此為重要的優勢。根據方法 β)的變化，共聚物(I)在可分散色素粒子以及任擇地黏結劑材料、填料或其他慣用的添加劑的存在下係以鹽類成形化合物(ii)或(ii')被改質。共聚物
- 20

玖、發明說明

(I)係被添加之該鹽類成形化合物(ii)、可分散的色素粒子以及任擇的組分(諸如黏結劑材料、填料或其他慣用的添加劑(例如溶劑))的一分離混合物係被製備。

根據以上的方法，形成包含共聚物(I)、鹽類成形化合物(ii)或(ii')以及該組成物之任擇的組分之個別混合步驟的相繼順序為非關鍵性的。

色素係在改質的共聚物分散劑的存在下使用慣用的技術(諸如高速混合、球磨、砂研磨、超微磨碎機研磨或二或三個輥磨)被分散。生成的色素分散可具有為約0.1:100至1500:100之一色素對分散劑黏結劑的重量比例。

參照方法，如上所提及存在於該分散中之有機溶劑且較佳地為通常被使用於塗覆技術中之溶劑。對於水基塗覆應用，除了水之外，較佳地為極性、水互溶溶劑(諸如C₁-C₄醇類(例如甲醇、乙醇或異丙醇)；像是丁基乙二醇或甲氧基丙二醇的乙二醇醚；多元醇(例如甘油)；或乙二醇、一縮貳乙二醇、二縮三乙二醇或丙二醇)係被使用。對於溶劑基的塗覆系統，較佳地為像是脂肪族烴、像是乙酸丁酯的酯、或像是甲氧基丙二醇的乙二醇醚或像是乙酸甲氧基丙二醇的乙二醇醚酯之較少極性溶劑係被使用。

在本方法α)或β)的變化之另一個較佳的具體實施例中，細級色素分散係藉由下列步驟所製備：以一改質共聚物的溶液或一改質共聚物的水相乳態混合色素；藉由蒸出溶劑及/或水，較佳的至乾隆，濃縮生成的混合物；以及任擇地進一步把生成的濃縮物置於熱處理及/或機械性處理

玖、發明說明

之下以製備一包含色素及改質的共聚物之混合物，然後該混合物可被依序地被分散於水相及/或有機溶劑中。根據這個方法，色素和改質的共聚物之固體組成物係易於分散且並不需要時間以及能量密集的研磨以被摻到，例如一塗料配方裡。

或者，當製備該分散時，以上所提及用於製備該組成物的方法中，諸如高速混合、球磨、砂研磨、超微磨碎機研磨或二或三個輥磨可被應用。

本發明亦論及用於下列之以上所述色素分散的使用：

10 塗覆組成物、塗料、影像、油墨、噴漆、加色的塑膠、黏合劑、塑製樹脂、所填入的複合物、玻璃纖維加強性複合物、積層板、像是石膏的水泥基營建材料以及磁磚黏合劑。

同樣特別研究中者為上述所提及用以製備分散的方法之一特定具體實施例，其中塗覆組成物，例如塗料，係被製備。因此，本發明亦論及組成物，其中用於塗覆的膜成形黏結劑係被添加至以上所描述之包含組分a)及b)的組成物。

新的塗覆組成物較佳地在該組成物中包含0.01-100.0重量份之經組合的組分a)及b)，尤其是每100重量份的固體黏結劑0.05-50.0份，特別是0.1-20.0份。

合適的黏結劑為習慣上所使用者，例如那些在 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991, Germany* 中所描述者。一般而言，膜成形黏結劑係以一熱塑性或熱固性

玖、發明說明

樹脂為基，一熱固性樹脂具支配地位。其等之實施例為烷酸樹脂、丙烯酸酯樹脂、聚酯樹脂、酚樹脂、三聚氰胺樹脂、環氧樹脂以及聚胺甲酸酯樹脂以及其等之混合物。又，樹脂可藉輻射固化的樹脂或風乾樹脂可被使用。

- 5 可被使用的黏結劑為任何可冷固化或可熱固化的黏結劑；一固化催化劑的加成可為有利的。加速黏結劑固化之合適的催化劑被描述於，例如 *Ullmann's, Vol. A18, loc. Cit., p. 469* 中。

- 10 優先選擇包含一官能性丙烯酸酯樹脂以及一交連劑的塗覆組成物。含有特定黏結劑之塗覆組成物的實施例為如下：

- 以下列為基的塗料：冷或熱可交連的烷酸樹脂、丙烯酸酯樹脂、聚酯樹脂、環氧樹脂或三聚氰胺樹脂或此等樹脂之混合物，若希望的話，具一固化催化劑的加成；
- 15 • 以下列為基的雙組分聚胺甲酸酯塗料：含有羥基的丙烯酸酯、聚酯或聚醚樹脂以及脂肪族或芳香族異氰酸酯、異氰脲酸酯或聚異氰酸酯；
- 以下列為基的單組分聚胺甲酸酯塗料：在烘焙期間係被去嵌合之經嵌合的異氰酸酯、異氰脲酸酯或聚異氰酸
- 20 酯，若需要的話，具一三聚氰胺樹脂的加成；
- 以下列為基的單組分聚胺甲酸酯塗料：一三烷氧基羰基三吡交連劑以及一含有樹脂（諸如丙烯酸酯、聚酯或聚醚樹脂）的羥基基團；

- 以下列為基的單組分聚胺甲酸酯塗料：在胺甲酸乙

玖、發明說明

酯結構內具有自由胺基基團之脂肪族或芳香族胺甲酸乙酯丙烯酸酯或聚胺甲酸酯丙烯酸酯；以及三聚氰胺樹脂或聚醚樹脂，若需要的話，具固化催化劑；

- 以下列為基的雙組分塗料：(聚)酮亞胺以及脂肪族
5 或芳香族異氰酸酯、異氰脲酸酯或聚異氰酸酯；

- 以下列為基的雙組分塗料：(聚)酮亞胺以及一未經飽和的丙烯酸酯樹脂或一乙烯乙酸酯樹脂或一甲基丙烯醯胺甘醇酸酯甲基酯；

- 以下列為基的雙組分塗料：含有羧基或胺基的聚丙
10 烯酸酯以及聚環氧化物；

- 以下列為基的雙組分塗料：含有酞基團的丙烯酸酯樹脂以及一聚羥基或聚胺基組分；

- 以下列為基的雙組分塗料：含有酞基團的丙烯酸酯以及聚環氧化物；

- 以下列為基的雙組分塗料：含有酞基團的(聚)噁唑
15 啉以及丙烯酸酯、或未經飽和的丙烯酸酯樹脂、或脂肪族或芳香族異氰酸酯、異氰脲酸酯或聚異氰酸酯；

- 以下列為基的雙組分塗料：未經飽和的聚丙烯酸酯以及聚丙二酸酯；

- 以下列為基的熱塑性聚丙烯酸酯塗料：與經醚化三
20 聚氰胺樹脂配合的熱塑性聚丙烯酸酯樹脂或外部地交連的丙烯酸酯樹脂；以及

- 以下列為基的塗料系統：矽氧類改質或氟改質的丙烯酸酯樹脂。

玖、發明說明

除了以上所提及的組分之外，根據本發明之塗覆組成物較佳地包含下列之一光安定劑：(空間)位阻的胺類型、2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三吡及/或2-羥基苯基-2H-苯并三唑類型。有利地以被添加之進一步用於2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三吡類型的光安定劑之實施例可被發現於，例如下列已出版的專利文獻中：US-A-4,619,956、EP-A-434 608、US-A-5,198,498、US-A-5,322,868、US-A-5,369,140、US-A-5,2998,067、WO-94/18278、EP-A-704 437、GB-A-2 297 091、WO-96/28431。特別研究中的技術為2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三吡及/或2-羥基苯基-2H-苯并三唑的加成，特別是2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三吡。

除了以上所提及的組分之外，塗覆組成物亦可進一步包含例如下列組成物：溶劑、色素、染料、增塑劑、安定劑、觸變劑、乾燥催化劑及/或均染劑。可能之組分的實施例為那些被描述於 *Ullmann's, Vol. A18, pp. 429-471* 中者。

可能之乾燥催化劑或固化催化劑為，例如，有機金屬化合物、胺、含有胺基的樹脂及/或磷。有機金屬化合物的實施例為金屬羧酸鹽，特別是那些為Pb、Mn、Co、Zn、Zr或Cu的金屬；或金屬螯合物，特別是那些為Al、Ti或Zr的金屬；或有機金屬化合物(諸如有機錫化合物)。

金屬羧酸鹽的實施例為Pb、Mn或Zn的硬脂酸鹽；Co、Zn或Cu的辛酸鹽；Mn以及Co的環烷酸鹽；或相對應的亞油酸鹽、樹脂酸鹽或樹脂酸鹽。

金屬螯合物的實施例為乙醯丙酮、乙基乙醯乙酸鹽、

玖、發明說明

水楊醛、水楊醛肟、鄰羥苯乙酮或乙基三氟乙醯乙酸鹽的鋁、鈦或鉛螯合物以及這些金屬的醇鹽。

有機錫化合物的實施例為氧化(二丁基)錫、(二丁基)錫二月桂酸鹽或(二丁基)錫二辛酸鹽。

- 5 胺的實施例為，特別是，第三胺(例如三正丁基胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-二甲基乙醇胺、N-乙基嗎啉、N-甲基嗎啉或二氮雙環辛烷(三乙二胺))以及其等之鹽類。進一步的實施例為季銨鹽(例如三甲基苯甲基氯化銨)。

- 10 含有胺基的樹脂同時地作為黏結劑以及固化催化劑起作用。其等之實施例為含有胺基的丙烯酸酯共聚物。

所使用之固化催化劑亦可為一磷，例如三苯基磷。

- 15 新的塗覆組成物包括輻射可固化的塗覆組成物。在這個情形下，黏結劑實質地包含單體或寡聚物化合物，該等化合物含有在應用之後係藉由光化輻射所固化之經乙烯地不飽和鍵，即被轉化成一交連的；高分子量的形式。在系統為UV-固化之處，一般亦含有一光起始劑。相對應的系統係被描述於以上所提及的刊物之描述中：*Ullmann's, Vol. A18, pp. 451-453*。在輻射可固化的塗覆組成物中，新的安定劑亦可被應用而無需(空間)位阻的胺之加成。

- 20 根據本發明，塗覆組成物可被施加至任何所欲的基質上，例如至金屬、木材、塑膠或陶瓷材料上。他們較佳地係作為在汽車塗裝中之基底塗層而被使用。若外塗層包含二層，其之下層係被上色且上層係不被上色，新的組成物較佳地可被使用於下層。

玖、發明說明

新的塗覆組成物可藉由通常的方法被施加至基質，例如藉由刷、噴霧、澆注、浸或電泳，亦參照 *Ul lmann's, Vol. A18, pp. 491-500*。

視黏結劑的系統而定，塗覆可在室溫或藉由加熱而被
5 固化。塗覆較佳地為在50-150°C中被固化且在粉末塗覆或線圈塗膜的情形下，甚至在較高的溫度下。

塗覆組成物可包含一有機溶劑或溶劑混合物，其中黏結劑為可溶的。塗覆組成物又可為一水相溶液或分散。載體亦可為有機溶劑或水的一混合物。塗覆組成物可為固體
10 塗料或可為無溶劑者(例如一粉末塗覆材料)。粉末塗覆材料亦可具有一粉末漿體的形式(粉末較佳地在水中之分散)。

以上所提及的塗覆組成物或分散系統可額外地含有填料(諸如碳酸鈣、矽酸鹽、玻璃纖維、玻璃珠、滑石、高嶺土、雲母、硫酸鋇、金屬氧化物以及過氧化物、碳黑、
15 石墨、木材粉末、其他天然產物的粉末及纖維、合成纖維、塑化劑、潤滑劑、乳化劑、色素、流變學添加劑、催化劑、流動輔助、光學亮光劑、阻焰劑、或抗靜電劑或發泡劑)。

【實施方式】

20 較佳實施例之詳細說明

下列的實施例描述本發明。

實施例

縮寫：

玖、發明說明

PMDETA	N,N,N',N'',N'''-五甲基二乙二胺	TREN	三(2-胺基乙基)-胺
MBP	甲基-2-溴丙酸酯	RT	室溫
GPC	凝膠透過[作用]層析[法]	H	時數
Calc	計算	BA	正丁基丙烯酸酯
PDI	多分散性指數	DMAEA	2-甲基胺基乙基丙烯酸酯
M	單體	DMAEMA	2-甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯
MI	巨起始劑	DBU	1,8-二氮雙環[2.2.2]十一碳-7-烯
L	配位子形成劑	PTSA	對甲苯磺酸
Me ₆ TREN	N,N-二甲基-N',N'-雙(2-二甲基胺基乙基)-乙二胺 ¹⁾	AIBN	偶氮丁酸腈
		CAB	鯨蠟基溴化銨

¹⁾根據 *Beilstein E IV, Vol. 4, p. 1251* 藉由 TREN 與甲醛的甲基化[反應]所合成；
El. Anal. Calc C:62.55%, H:13.12%, N:24.32%；得到 C:62.22%, H:13.29%, N:24.54%。

5 1.1 聚合物的製備

1.1.1 藉 ATRP 方法之具<未>端基 Br-基團之聚正丁基丙烯酸酯而無溶劑([M]:[I]:[CuBr]:[L]=110:1:0.6:0.6)之加成。

600.00 g (4.68 mol) BA (BASF, techn. quality)以及3.65 g (25.5 mmol) CuBr (Fluka, 藉由以乙酸的處理經純化者)
10 係被添加至一1500 ml安裝有一機械性攪拌器的圓形燒杯中。空氣係從燒杯中藉由攪拌、抽真空且以氮沖洗3次而被移除。4.42 g (5.3 ml, 25.5 mmol) PMDETA係經由密封有橡膠的注射器而被添加。混合物係藉由攪拌而被均質化、被再度抽真空以及以氮被沖洗3次。在以一注射器之
15 7.10 g (4.7 ml, 42.5 mmol) MBP (起始劑)的添加且在油浴中加熱至90℃之後，放熱聚合作用反應係被開始。溫度快

玖、發明說明

速上升且係被控制在一100-105°C (冰浴)的位準。混合物係被聚合歷經2小時。在這個時間之後，單體的轉換如藉由¹H-NMR-分析(CDCl₃)所決定的達到90%。反應混合物係被冷卻室溫且500 ml乙酸乙酯以及400 g中性氧化鋁(用於層析[法]之Alox®，默克)係呈2部分被添加。在室溫下攪拌該混合物歷經1小時之後、過濾以及在旋轉蒸發器中於80°C乾燥且額外的以一真空泵乾燥，一489.9 g的黏性聚合物(90%)係被獲得。

GPC (THF，PS-標準)：M_n: 13780, M_w: 15640, PDI: 1.13 (M_n (calc): 12670)；

基本分析：

	C	H	Br
Calc	65.11	9.98	0.62
得到	65.14	9.39	0.48

1.1.2 藉 ATRP 方法之聚正丁基丙烯酸酯 DMAEA 的嵌段共聚物([M]:[I]:[CuBr]:[L]=14.4:1:0.5:0.5)。

如以上(1.1.1)所描述被製備的120.00 g聚正丁基丙烯酸酯以及0.62 g (4.35 mmol) CuBr (Fluka, 藉由以乙酸的處理經純化者)係被添加至一350 ml安裝有一機械性攪拌器的圓形燒杯中。空氣係從燒杯中藉由攪拌、抽真空且以氮沖洗3次而被移除。混合物係被攪拌且17.95 g (19.2 ml, 125 mmol) DMAEA (BASF, technical quality)以及1.0 g (1.18 ml, 4.35 mmol) Me₆TREN係經由一密封有橡膠的注射器而被添加。混合物係藉由攪拌而被均質化且輕微地放熱聚合

玖、發明說明

作用反應係於室溫下被開始。溫度快速上升且係被控制在一100-105℃(冰浴)的位準。混合物係被置於聚合作用之下歷經4 h且該轉換係藉由在CDCl₃中之¹H-NMR-分析所決定(90%)。在冷卻至室溫之後，120 ml乙酸乙酯以及25 g ALOX係被添加。於室溫下在歷經1 h攪拌之後、過濾以及在旋轉蒸發器中於80℃乾燥，接著以一真空泵乾燥，經純化的聚合物係被獲得。一139.8 g的黏性聚合物(98%)係被獲得。

GPC(THF/PS-標準)：M_n：15480，M_w：18700；PDI：1.21；

基本分析：

	C	H	N	Br
Calc	64.31	9.34	1.24	0.54
得到	65.14	9.52	1.16	0.18

純的黏性嵌合共聚物1.1.2係在一丁酸乙酯中於80%固體被溶解以產生一透明的溶液且係被使用於色素分散的製備中。

1.1.3 以PTSA改質的嵌段共聚物P(BA-b-DMAEA)

類似於1.1.2，一BA與DMAEA的嵌段共聚物係藉由ATRP所製備。

GPC (THF, PS-標準)：M_n：7050，M_w：8670，PDI：1.23 (M_n (calc): 7340)；

¹H-NMR (CDCl₃)：80 mol% BA，20 mol% DMAEA (把PBA-先質的GPC結果考慮進去)：~42.5個單元BA以及12個

玖、發明說明

單元DMAEA)。

基本分析：

	C	H	N	Br
Calc	63.31	9.28	2.44	1.14
得到	65.63	9.31	2.07	0.49

80 g以上所提及的嵌段共聚物(有118 mmol N)係以
39.1 ml丁酸乙酯溶液被稀釋且在室溫下於一350 ml安裝有
5 一機械性攪拌器的圓形燒杯中被攪拌。被溶解於30 ml熱
正丁酸乙酯(Fluka, purum)之11.26 g (59.2 mmol, 對應於
50%之胺的中和[作用]) PTSA (Fluka, purum)係緩慢地被添
加且反應混合物係被攪拌歷經1 h。一144 g的淡黃橘色黏
性溶液係被獲得。60%固體含量之改質的共聚物1.1.3溶液
10 係被使用而無需進一步純化。

改質聚合物的分析：

GPC (DMF, PS-標準)：M_n：9590, M_w：11500, PDI：
1.20 (M_n (calc)：8200)。

1.1.4 具<末>端甲基丙烯酸酯基團之聚正丁基丙烯酸酯巨
15 單體(M_n：13530)

1282 g (10.0 mol)正丁基丙烯酸酯(BASF, techn.)以及
9.7 g (68 mmol) CuBr (Fluka, 藉由以乙酸的處理經純化者)
係被添加至一2500 ml安裝有一機械性攪拌器的圓形燒杯
中。空氣係從燒杯中藉由攪拌、抽真空且以氮沖洗3次而
20 被移除。被溶解於143 ml DMF (Fluka, puriss p.a.)中之21.4
g (137 mmol)配位子先質2,2'-聯吡啶基(Fluka, puriss p.a.)

玖、發明說明

係被添加於氮之內。混合物係被抽真空以及以氮被沖洗3次且在藉由在50℃之攪拌而被均質化。在以一注射器之15.2 g (10.1 ml, 91 mmol) MBP (起始劑, Fluka purum)的添加且在油浴中加熱至110℃之後, 放熱聚合作用反應係被開始。溫度快速地上升且係被控制在一110-116℃(冰浴)的位準。混合物係被聚合歷經4 h。在這個時間之後, 單體的轉換如藉由在CDCl₃中之¹H-NMR-分析所決定的達到90%。反應混合物係被冷卻至80℃且400 ml乙酸乙酯係被添加。在冷卻至室溫且攪拌歷經1 h之後, 混合物係被過
5 濾以移除Cu-錯合物。經過濾的溶液係直接地被使用於甲
基丙烯酸酯官能作用: 9.38 g (9.24 ml, 109 mmol)甲基丙
烯酸(Fluka, purum)係被添加, 接著16.59 g (109 mmol)
DBU (Fluka, purum)且混合物在室溫下被攪拌歷經20 h。
混合物係被過濾、以200 g矽凝膠被攪拌且被再度過濾以
10 移除所有被形成的DBU-溴化氫。最終巨單體係在具一真
空泵之旋轉蒸發器中於100℃乾燥之後被獲得。一1130.3 g
的黃色黏性聚合物(97%, 把90%聚合物轉化考慮進去)係
被獲得。

GPC (THF, PS-標準): M_n: 13530, M_w: 16900, PDI:
20 1.25;

基本分析:

	C	H	Br
Calc	65.47	9.41	0.0
得到	65.73	9.04	<0.3

玖、發明說明

雙鍵的滴定(法)：計算：0.074 meq/g，得到：0.086 meq/g。

1.1.5 藉由具DMAEMA之實施例1.1.4的聚正丁基丙烯酸酯巨單體之共聚合作用的蜂巢共聚物

5 230 g (17 mol)巨單體 1.1.4、64.87 g (413 mmol) DMAEMA (Aldrich, 98%)、220.3 ml 丁酸乙酯(Fluka, purum)以及5.90 g (35.9 mmol) AIBN (Fluka, purum)係在一 1500 ml安裝有一機械性攪拌器的圓形燒杯中被混合。空氣係從燒杯中藉由攪拌、抽真空且以氮沖洗3次而被移除
10 。混合物係在油浴中被加熱至80℃且被共聚合歷經4 h。藉由在CDCl₃中之¹H-NMR-分析所決定之單體的轉換幾乎為定量的。在冷卻至室溫之後，具63.6%固體含量之一 484.2 g透明的、淡黃的黏性聚合物溶液係被獲得。共聚物 1.1.5的這個溶液係被使用而無需進一步的純化。
15 GPC (THF，PS-標準)：M_n: 21600, M_w: 46600, PDI: 2.16；

基本分析：

	C	H	Br
Calc	64.52	9.45	2.07
得到	64.26	9.03	2.14

1.1.5 藉由在共聚物1.1.5中之具PTSA的50 mol%胺基基團之中和[作用]改質的蜂巢共聚物

20 根據1.1.5的78.65 g共聚物溶液(對應於50 g純接枝共聚物)係於80℃在一350 ml安裝有一機械性攪拌器的圓形燒

玖、發明說明

杯中被攪拌。溶解32.5 ml丁酸乙酯(Fluka, purum)中之7.28 g (38.3 mmol, 0.5 equ.) PTSA (Fluka, purum)係緩慢地被添加。反應混合物係被攪拌歷經2 h。在冷卻至室溫之後，具50%固體含量之蜂巢共聚物 1.1.6的黃色黏性溶液係被使用而無需進一步的純化。

1.1.7 具<末>端甲基丙烯酸酯基團之分子量 M_n : 6930的聚正丁基丙烯酸酯巨單體

1000 g (7.8 mol) BA (BASF, techn.)、6.71 g (46.8 mmol) Cu(I) Br (Fluka, 藉由以乙酸的處理經純化者)、1.16 g (5.2 mmol) Cu(II) Br₂ (Fluka, puriss p.a.)以及275 ml 丙酮(Fluka, puriss p.a.)係被添加至一2500 ml安裝有一機械性攪拌器的圓形燒杯中。空氣係從燒杯中藉由攪拌、抽真空且以氮沖洗3次而被移除。9.01 g (10.9 ml, 52 mmol) PMDETA (Fluka, purum)係經由一密封有橡膠的注射器而被添加。在以一注射器之21.71 g (14.5 ml, 130 mmol) MBP (起始劑)的添加且在油浴中加熱至60°C之後，輕微地放熱聚合作用反應係被開始。溫度上升至65°C且係被控制在60-65°C(冰浴)的位準。混合物係聚合歷經6 h。在這個時間之後，單體的轉換如藉由在CDCl₃中之¹H-NMR-分析所決定的達到75%。混合物係被冷卻至室溫且200 ml乙酸乙酯以及200 g中性ALOX(用於層析[法]，默克)係被添加。混合物於室溫下係在室溫下歷經1 h被攪拌且被過濾。經過過濾的溶液係直接地被使用於甲基丙烯酸酯的官能作用：13.43 g (13.2 ml, 156 mmol)甲基丙烯酸(Fluka, purum)係被

玖、發明說明

添加，接著 23.75 g (156 mmol)DBU (Fluka, purum)。混合物在室溫下被攪拌歷經 20 h、被過濾、以 200 g 矽凝膠被攪拌且被再度過濾以移除所有被形成的 DBU-溴化氫。單體係在旋轉蒸發器中於 90℃ 歷經 1 h 乾燥之後而被獲得。一
5 763 g 的黃色黏性聚合物(99%，把 90% 聚合物轉化考慮進去)係被獲得。

GPC (THF，PS-標準)：M_n: 6930, M_w: 7650；PDI: 1.10；

基本分析：

	C	H	Br
Calc	65.35	9.38	0.0
得到	64.91	9.31	<0.3

10 雙鍵的滴定(法)：計算：0.140 meq/g，得到：0.144 meq/g。

1.1.8 具DMAEMA之聚正丁基丙烯酸酯巨單體 1.1.7 之共聚合作用的蜂巢共聚物

230 g (33.2 mol)巨單體 1.1.7、68.7 g (437 mmol)
15 DMAEMA (Aldrich, 98%)、230 ml 丁酸乙酯(Fluka, purum)以及 5.97 g (36.4 mmol) AIBN (Fluka, purum)係在 1500 ml 安裝有一機械性攪拌器的圓形燒杯中混合。空氣係從燒杯中藉由攪拌、抽真空且以氮沖洗 3 次而被移除。混合物係在油浴中被加熱至 80℃ 且被共聚合歷經 4 h。藉由在
20 CDCl₃ 中之 ¹H-NMR-分析所決定之單體的轉換幾乎為定量的。在冷卻至室溫之後，具 62.5% 固體含量之一 494 g 透明

玖、發明說明

的、淡黃的黏性聚合物溶液係被獲得。共聚物1.1.8的這個溶液係被使用而無需進一步的純化。

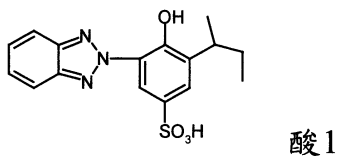
GPC(THF，PS-標準)：M_n: 18000, M_w: 52700；PDI: 2.92；

基本分析：

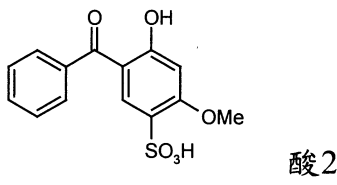
	C	H	Br
Calc	64.42	9.43	2.20
得到	63.55	9.04	2.09

5 1.2 根據方法α)或β)的變化作為鹽類成形化合物而被使用的改質劑

1.2.1 3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-二級丁基-4-羥基苯磺酸：

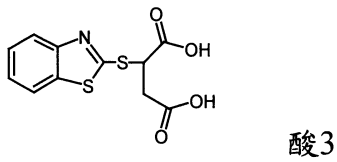


1.2.2 Uvinul® MS40：



10

1.2.3 1-(苯并三唑-2-基硫)-琥珀酸：



1.3 含有改質的嵌段共聚物或改質的蜂巢共聚物之色素分散的製備及試驗

15 以不同鹽類成形化合物改質的不同 ATRP 共聚物之性能係在磨碾基製備以及從其所製之對應塗覆配方中被評估。

玖、發明說明

1.3.1 磨礪基的製備及試驗

一聚酯磨礪基配方係根據下列處方而被製備：

Dynapol®H700-08	11.99 g
色素	9.60 g
分散劑(60%活性)	3.20 g
二甲苯/丁酸乙酯 40/60	55.21 g
總共	88.00 g

視所使用之不同分散劑的活性含量以及另擇的酸之加
成而定，配方係稍微由溶劑以及DYNAPOL樹脂所調整以
5 調整一為約1之色素黏結劑比例。該等組分係在一震動機
械(DIN 53238-13)上以玻璃珠被研磨歷經4 h。在研磨之後
，磨礪基的黏度係在不同的剪切速率以錐-板流變儀(Paar
Physica UDS 200)被測量。良好的分散劑效率可藉由特別
是在中至低剪切速率下(例如在一16的剪切速率下)之磨礪
10 基黏度的降低而被看見。兩種用於磨礪基之製備的不同的
方法亦可被使用。

方法α)

改質的共聚物分散劑係以一濃縮添加劑溶液的形式被
分別地製備。添加劑溶液係與磨礪基的其他組分一起被添
15 加且然後被研磨歷經4小時。

方法β)

甲酸嵌段共聚物或蜂巢共聚物以相對應的鹽類成形化
合物係被分別地添加至磨礪基的其他組分中且然後被研磨
歷經4小時。在這種情況下，改質的共聚物係在磨礪基的
20 研磨過程中就被形成。

玖、發明說明

1.3.2 一類型聚酯/蜜胺/CAB之全罩塗覆的製備及試驗

磨礮基	30.00 g
Dynapol®H700-08	12.42 g
CAB 531.1	18.97 g
Maprenal® MF650	2.12 g
O/S Zirkonium 6	0.36 g
二甲苯/丁酸乙酯 40/60	8.12 g
總共	72.00 g

全罩配方係被延伸於一玻璃板上、在室溫下被乾燥且在 130℃ 被固化歷經30分鐘。光澤度測量係在經固化的塗覆上被進行。高光澤度表示在最終塗覆中之色素的一良好分散。

5 2 結果

下表顯示分散劑的組成物以及在一典型的磨礮基配方與一從其所製成之全罩塗覆配方中應用試驗的結果。含有本發明改質共聚物的配方係與含有藉由受控自由聚合作用所成的其他色素分散劑之標準配方相比較。應用結果係基於在一塗覆系統聚酯/蜜胺/CAB中之市售的色素Iragazin® DPP Rubine TR。結果證明以本發明方法之不同鹽類成形化合物改質的分散劑具有超級的磨礮基流變學及/或全罩塗覆經改進的光澤度。

玖、發明說明

表(參照如下)

1) 以 wt% 表示的單體組成物；BA=丁基丙烯酸酯，
DMAEMA=二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯，DMAEA=二甲基
胺基乙基丙烯酸酯

5 2) 以未改質嵌段共聚物所決定的分子量；

3) 嵌段共聚物的濃度係和色素成比例；

4) 改質劑的濃度係和色素成比例；

5) 比較實施例；

6) 改質的嵌段共聚物

玖、發明說明

以IRGAZINE RUBINE TR在空氣系統聚縮/實際/CAB
中之應用結果

表

編號	分散劑 組成物 ¹⁾	分散劑			中和[作用]的 方法類型/ 分析程度	磨礫基		在剪切速率的 粘度磨礫基:				全厚 粘度
		經試驗的 聚合物	GPCC ²⁾ 分子量	改質劑		% 共聚物 ³⁾	% 改質物 ⁴⁾	1	16	128	1024	
1 ⁵⁾	P(BA-b- DMAEMA) 87-13	聚合物 1.1.2	Mw = 18700 Mn = 15480 PD = 1.21	-	α	20.0	-	13000	4170	698	116	37
2 ⁵⁾	P(BA-b-DMAEA) 78-22	聚合物 1.1.3	Mw = 8670 Mn = 7050 PD = 1.23	PTSA		17.7	2.3	23100	3540	547	96	55
3 ⁶⁾	P(BA-b- DMAEMA) 87-13	聚合物 1.1.2	Mw = 18700 Mn = 15480 PD = 1.21	硫 1	β $\approx 34\%$	16.0	4.0	6340	764	141	36	67
4 ⁶⁾	P(BA-b-DMAEA) 87-3	聚合物 1.1.2	Mw = 18700 Mn = 15480 PD = 1.21	硫 1	β $\approx 76\%$	13.0	7.0	7650	815	159	38	76

玖、發明說明

續表												
5 ⁹⁾	P(BA-b-DMAEA) 87-13	聚合物 1.1.2	Mw = 18700 Mn = 15480 PD = 1.21	酸 2	β $\approx 40\%$	16.0	4.0	17800	3040	468	85	74
6 ⁹⁾	P(BA-b-DMAEA) 87-13	聚合物 1.1.2	Mw = 18700 Mn = 15480 PD = 1.21	酸 2	β $\approx 89\%$	13.0	7.0	18600	2180	337	64	70
7 ⁹⁾	P(BA-b-DMAEA) 87-13	聚合物 1.1.2	Mw = 18700 Mn = 15480 PD = 1.21	酸 3	β $\approx 50\%$	18.8	1.2	16700	2220	353	69	78
8 ⁹⁾	P(BA-b-DMAEA) 87-13	聚合物 1.1.2	Mw = 18700 Mn = 15480 PD = 1.21	酸 3	β $\approx 100\%$	17.7	2.3	14500	1850	309	64	79
9 ⁹⁾	P(BA-g-DMAEMA) 78-22	聚合物 1.1.6	Mw = 46600 Mn = 21600 PD = 2.16	PTSA	α	17.5	2.5	33200	4020	607	111	59
10 ⁹⁾	P(BA-g-DMAEMA) 78-22	聚合物 1.1.5	Mw = 46600 Mn = 21600 PD = 2.16	酸 3	β $\approx 100\%$	16.6	3.4	25800	2970	455	87	66
11 ⁹⁾	P(BA-g-DMAEMA) 77-23	聚合物 1.1.8	Mw = 52700 Mn = 18000 PD = 2.92	酸 3	β $\approx 100\%$	16.5	3.5	20200	2710	420	77	69

玖、發明說明

【圖式簡單說明】

無

【圖式之主要元件代表符號表】

無

肆、中文發明摘要

本發明論及一種含有改質嵌段共聚物分散劑以及可分散的無機或有機色素的組成物。該等嵌段共聚物係藉由原子轉移自由基聚合作用(ATRP)所製備且以一鹽類成形基團所改質。該色素組成物係有助於製塗覆組成物、塗料、影像、油墨或噴漆以及其他分散系統。

伍、英文發明摘要

The present invention relates to a composition containing modified block copolymer dispersants and dispersible inorganic or organic pigments. The block copolymers are prepared by atom transfer radical polymersation (ATRP) and modified with a salt forming group. The pigment composition is useful for preparing composition coating compositions, prints, images, inks or lacquers and other disperse systems.

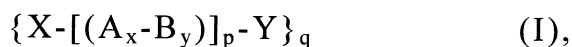
拾、申請專利範圍

1. 一種組成物，該組成物包含：

a) 0.1-99.9%以重量計之可分散的無機或有機色素
粒子；以及

b) 0.1-99.9%以重量計之實質上由下列之一組成物
5 組成的分散劑：

(i)下列化學式的一共聚物



其中

X代表一聚合作用起始劑之碎片，該碎片能夠藉由
10 原子轉移自由基聚合作用(ATRP)在一能夠藉由ATRP活
化受控自由基聚合作用之催化劑的存在下起始經乙烯
地不飽和單體的聚合作用；

Y代表一聚合物鏈<末>端基；

A和B代表由經乙烯地不飽和單體之非離子性重複
15 單元所組成的聚合物嵌段；以及其中

至少聚合物嵌段A或B或鏈<末>端基Y中之一者額
外地含有經鹼性殘基取代之經乙烯地不飽和單體的重
複單元；

x和y中之一者代表0、1或一大於1的數字且另一者
20 代表一大於1的數字；以及其中

x和y界定在聚合物嵌段A和B中之單體重複單元的
數目；

p和q中之一者代表1以及另一者代表1或一大於1的
數字；以及其中

拾、申請專利範圍

p 界定被連接到聚合物鏈<末>端基 Y 之下列部分化學式之基團數目；以及



q 界定每起始劑碎片 X 之下列部分化學式的基團數目；以及



(ii) 一擇自於由一有機酸、一鹵烷基以及一磺酸酯所組成的群組之鹽類成形化合物；或，或者，

(i') 一共聚物(I)，其中

X、Y、A、B、x、y、p 以及 q 係如上所界定的；以及其中

至少聚合物嵌段 A 或 B 或鏈<末>端基 Y 中之一者額外地含有以酸性殘基所取代之經乙烯地不飽和單體之重複單元；以及

(ii') 一以鹼性殘基所取代之鹽類成形化合物；

假定 對甲苯磺酸係被排除於鹽類成形化合物(ii)之外。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中組分a)的該等可分散有機色素或珠光片為擇自於下列之偶氮群組中：
偶氮基、雙偶氮基、萘酚、苯并咪唑酮、偶氮縮合、金屬錯合物、異吲哚啉酮以及異吲哚啉色素、奎諾鄰羧基苯乙酮色素、二嘮啡色素以及由下列群組所組成的多環色素：靛藍、硫靛藍、喹吖啶酮、酞菁、al,bl-二苯并蔥、perionones、蔥醌、蔥嘧啶、陰丹酮、黃士

拾、申請專利範圍

酮、皮蔥酮、二苯并[cd,jk]芘-5,10-二酮、異宜和藍酮、二酮吡咯并吡咯以及咔唑。

3. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中組分a)的該等可分散無機色素為擇自於下列群組中：鋁、氧化鋁、氧化矽以及矽酸鹽、氧化鐵(III)、氧化鉻(III)、氧化鈦(IV)、氧化鋇(IV)、氧化鋅、硫化鋅、磷酸鋅、混合金屬氧化物磷酸鹽、硫化鉬、硫化鎘、碳黑或石墨、鈳酸鹽、鉻酸鹽以及鉬酸鹽以及其等之混合物、晶形或改質。

4. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中

X代表擇自於下列群組中之來自一聚合作用起始劑的一聚合物鏈<末>端基：C₁-C₈烷基鹵、C₆-C₁₅芳烷基鹵、C₂-C₈鹵烷基酯、芳基磺鹵、 α -鹵烷腈、 α -鹵丙烯酸酯以及鹵內酯。

- Y代表一自由地可轉移的基團、氫或一可聚合的鏈<末>端基；以及

p和q代表1。

5. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中

X代表擇自於下列群組中之來自一聚合作用起始劑的一聚合物鏈<末>端基：C₁-C₈烷基鹵、C₆-C₁₅芳烷基鹵、C₂-C₈鹵烷基酯、芳基磺鹵、 α -鹵烷腈以及鹵內酯；

Y代表一經飽和的聚合物鏈<末>端基；

p代表一大於1的數字；以及

拾、申請專利範圍

q代表1。

6. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中

5 聚合物A和B之一者係實質上由擇自於下列群組中之經乙烯地不飽和單體之重複單元所組成：苯乙烯、
 5 丙烯以及C₁-C₄烷基丙烯酸-C₁-C₂₄烷基酯、丙烯以及C₁-
 C₄烷基丙烯酸-C₆-C₁₁芳基-C₁-C₄烷基酯、丙烯以及C₁-
 C₄烷基丙烯酸-C₆-C₁₁芳氧基-C₁-C₄烷基酯、丙烯以及
 C₁-C₄烷基丙烯酸-羥基-C₂-C₆烷基酯、丙烯以及C₁-C₄烷
 基丙烯酸-多羥基-C₃-C₆烷基酯、丙烯以及C₁-C₄烷基丙
 10 烯酸-(C₁-C₄烷基)₃矽氧基-C₂-C₄烷基酯、丙烯以及C₁-C₄
 烷基丙烯酸-(C₁-C₄烷基)₃矽基-C₁-C₄烷基酯、丙烯以及
 C₁-C₄烷基丙烯酸-雜環-C₂-C₄烷基酯、具有其中酯基團
 可為C₁-C₂₄烷氧基基團所取代之聚-C₂-C₄(亞烷基)二醇
 酯基團的丙烯以及C₁-C₄烷基丙烯酸酯、丙烯以及甲基
 15 丙烯酸醯胺、丙烯以及C₁-C₄烷基丙烯酸-(C₁-C₄烷基)₁₋₂
 醯胺、丙烯腈、順式丁烯二酸或反式丁烯二酸酯、順
 丁烯二醯亞胺以及N-經取代的順丁烯二醯亞胺。

7. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中

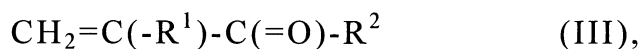
20 聚合物A和B之一者係實質上為擇自於下列群組中之經乙烯地不飽和單體的重複單元所組成：苯乙烯、
 丙烯以及甲基丙烯酸-C₁-C₂₄烷基酯、丙烯以及甲基丙
 烯酸-羥基-C₂-C₆烷基酯、丙烯以及甲基丙烯酸-二羥基-
 C₃-C₄烷基酯以及具有其中酯基團可為C₁-C₂₄烷氧基基
 團所取代之聚-C₂-C₄(亞烷基)二醇酯基團的丙烯以及甲

拾、申請專利範圍

基丙烯酸酯。

8. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中

存在於至少聚合物嵌段A或B之一者或鏈<末>端基Y中之為鹼性基團所取代之經乙烯地不飽和單體的重複單元係由下列化學式之一化合物所代表：



其中

R^1 代表鹵素或 C_1 - C_4 烷基；以及

R^2 代表一擇自於下列群組中之鹼性取代基：胺基- C_2 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_4 烷基胺基- C_2 - C_{18} 烷氧基、二- C_1 - C_4 烷基胺基- C_2 - C_{18} 烷氧基、羥基- C_2 - C_4 烷基胺基- C_2 - C_{18} 烷氧基以及 C_1 - C_4 烷基-(羥基- C_2 - C_4 烷基)胺基- C_2 - C_{18} 烷氧基；或其中

存在於聚合物嵌段A和B之一者或鏈<末>端基Y中之為一鹼性基團所取代之經乙烯地不飽和單體為一擇自於下列群組中之胺基單體：胺基經取代的苯乙烯、 $(\text{C}_1$ - C_4 烷基) $_{1-2}$ 胺基經取代的苯乙烯、N- $-(\text{C}_1$ - C_4 烷基) $_{1-2}$ 胺基- C_2 - C_4 烷基(甲基)丙烯醯胺與N,N-二- $(\text{C}_1$ - C_4 烷基) $_{1-2}$ 胺基- C_2 - C_4 烷基(甲基)丙烯醯胺、乙烯基吡啶或 C_1 - C_4 烷基經取代的乙烯基吡啶、乙烯基咪唑以及 C_1 - C_4 烷基經取代的乙烯基咪唑。

9. 如申請專利範圍第8項之組成物，其中存在於聚合物嵌段A和B之一者中之為一鹼性基團所取代之一經乙烯地不飽和單體的重複單元係藉由化學式(III)之一化合物

拾、申請專利範圍

所代表，其中

R^1 代表鹵素或甲基；以及

R^2 代表擇自於下列群組中之胺基經取代的 C_2-C_{18} 烷氧基：胺基- C_2-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷基胺基- C_2-C_4 烷氧基、
5 二- C_1-C_4 烷基胺基- C_2-C_4 烷氧基、羥基- C_2-C_4 烷基胺基- C_2-C_{18} 烷氧基以及 C_1-C_4 烷基-(羥基- C_2-C_4 烷基)胺基- C_2-C_4 烷氧基；

或為一胺基經取代的苯乙烯、 $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 胺基經取代的苯乙烯，以及N,N-二- $(C_1-C_4$ 烷基) $_2$ 胺基- C_2-C_4
10 烷基(甲基)丙烯醯胺。

10. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中存在於至少聚合物嵌段A或B之一者或鏈<末>端基Y中之為鹼性基團所取代之一經乙烯地不飽和單體的重複單元係擇自於下列群組中：4-胺基苯乙烯、4-二甲基胺基苯乙烯、2-甲
15 基胺基乙基丙烯酸酯(DMAEA)、2-甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯(DMAEMA)、2-乙基胺基乙基丙烯酸酯(DEAEA)、2-三級丁基胺基乙基丙烯酸酯(t-BAEA)、2-三級丁基胺基乙基(甲基)丙烯酸酯(t-BAEMA)以及3-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺、3-二甲基胺基丙基(甲
20 基)丙烯醯胺、4-乙烯吡啶、2-乙烯吡啶以及1-乙烯咪唑。

11. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚合物鏈<末>端基Y代表一自由地可轉移的基團、氫、一可聚合的鏈<末>端基或一係藉由一可聚合的鏈<末>端基之聚合作

拾、申請專利範圍

用或共聚合作用所形成之經飽和的聚合物鏈<末>端基。

12. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中組分(ii)藉由酸鹼反應、酸加成或季銨化[作用]反應形成一具共聚物(I)之鹽類。
- 5 13. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中存在於鹽類成形化合物(ii)中之一磺酸基、羧基或膦酸基基團、一磺酸-C₁-C₄烷基酯基團或一C₁-C₈烷基鹵基團藉由與存在於共聚物組分(i)之至少聚合物嵌段A或B之一者或鏈<末>端基Y中之一自由胺基基團；或一第一、第二或第三胺基基團的反應形成一鹽類。
- 10 14. 如申請專利範圍第12項之組成物，該鹽類成形化合物(ii)係擇自於下列群組中：單環或多環磺酸、單-或多環羧酸或膦酸；以一-或多環基團所取代之脂肪族磺酸、羧酸或膦酸；以一-或多環基團所取代之C₁-C₈烷基鹵；以及單-或多環膦酸的C₁-C₄烷基酯，假定對甲苯磺酸係被排除於外。
- 15 15. 如申請專利範圍第12項之組成物，該鹽類成形化合物(ii)係擇自於下列群組中：多環磺酸、單-或多環羧酸或膦酸；以一-或多環基團所取代之脂肪族磺酸、羧酸或膦酸；以一-或多環基團所取代之C₁-C₈烷基鹵；以及單-或多環膦酸的C₁-C₄烷基酯。
- 20 16. 如申請專利範圍第1項之組成物，其額外地含有擇自於下列群組中之黏結劑以及慣用添加劑：界面活性劑、光安定劑、UV-吸收劑、防沫劑、抗氧化劑、染料、增

拾、申請專利範圍

塑劑、觸變劑、乾燥催化劑、防結皮劑以及均染劑。

17. 一種色素分散，該分散包含：

a') 經分散的色素粒子；以及

b') 其中 X、A、B、Y、x、y、p 和 q 為如申請專利範圍第 1 項所界定之共聚物(I)與一如申請專利範圍第 1 項所界定之鹽類成形化合物(ii)或(ii')的一種組成物；以及一載體液體，特別是水。

18. 一種用於製備以上所提及的色素分散之方法，該方法包含藉由藉 ATRP 共聚合碎片 A 和 B 製備共聚物(I)以及任擇地置換或聚合鏈<末>端基 Y；以及

α) 以鹽類成形化合物改質該共聚物、分離以及添加該改質的嵌段共聚物至可分散的色素粒子且任擇地至黏結劑材料、填料或其他慣用的添加劑；或

β) 以存在於可分散色素粒子且任擇地黏結劑材料、填料或其他慣用的添加劑中之鹽類成形化合物改質共聚物。

19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，該方法包含以下額外的步驟：分離色素與改質的共聚物及任擇地其他呈一固體產品形式實質上不含液體載體介質之慣用的添加劑。

20. 一種色素分散的用途，該色素分散係根據申請專利範圍第 17 項用於製備塗覆組成物、塗料、影像、油墨、噴漆、加色的塑膠、黏合劑、塑製樹脂、所填入的複合物、玻璃纖維加強性複合物、積層板、像是石膏的水泥基營建材料以及磁磚黏合劑。

陸、(一)、本案指定代表圖爲：第____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

