



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202021663 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：108132529

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 10 日

(51)Int. Cl.：

**B01F17/52 (2006.01)****C08G63/685 (2006.01)****C08G63/78 (2006.01)****C09D7/45 (2018.01)**

(30)優先權：2018/09/10

美國

62/729,009

2019/02/07

美國

62/802,356

(71)申請人：美商盧伯利索先進材料有限公司 (美國) LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.  
(US)

美國

(72)發明人：庫貝克 艾略特 COULBECK, ELLIOT (GB)；席特福 迪恩 THETFORD, DEAN  
(GB)；格林 撒沙 GREEN, SASA (GB)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：29 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱

多胺聚酯分散劑及製造方法

(57)摘要

本發明關於一種分散劑聚合物及一種含有該分散劑聚合物之分散液。該分散劑聚合物係衍生自被以兩種不同的聚酯鏈反應之多胺物種，該兩種不同的聚酯鏈之一包括衍生自乳酸交酯、乙交酯、乳酸、或羥乙酸單體之聚酯化反應的單體重複單元。該技術包括在低溫製備該分散劑聚合物而可較廣泛地選擇聚酯重複單元。

The present invention relates to a dispersant polymer and a dispersion containing the dispersant polymer. The dispersant polymer is derived from a polyamine species reacted with two different polyester chains, one of which includes a monomeric repeat unit derived from the polyesterification reaction of lactide, glycolide, lactic acid, or glycolic acid monomers. The technology includes preparing the dispersant polymer at lower temperature to allow the use of a broader selection of polyester repeat units.



202021663

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

多胺聚酯分散劑及製造方法

### 【英文發明名稱】

MULTI-AMINE POLYESTER DISPERSANT AND METHOD OF MAKING

### 【中文】

本發明關於一種分散劑聚合物及一種含有該分散劑聚合物之分散液。該分散劑聚合物係衍生自被以兩種不同的聚酯鏈反應之多胺物種，該兩種不同的聚酯鏈之一包括衍生自乳酸交酯、乙交酯、乳酸、或羥乙酸單體之聚酯化反應的單體重複單元。該技術包括在低溫製備該分散劑聚合物而可較廣泛地選擇聚酯重複單元。

### 【英文】

The present invention relates to a dispersant polymer and a dispersion containing the dispersant polymer. The dispersant polymer is derived from a polyamine species reacted with two different polyester chains, one of which includes a monomeric repeat unit derived from the polyesterification reaction of lactide, glycolide, lactic acid, or glycolic acid monomers. The technology includes preparing the dispersant polymer at lower temperature to allow the use of a broader selection of polyester repeat units.

### 【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

多胺聚酯分散劑及製造方法

### 【英文發明名稱】

MULTI-AMINE POLYESTER DISPERSANT AND METHOD OF MAKING

### 【技術領域】

【0001】本發明關於一種被以兩種不同的聚酯反應之多胺物種(如聚乙亞胺之多胺)之分散劑，及一種製造該分散劑之方法。

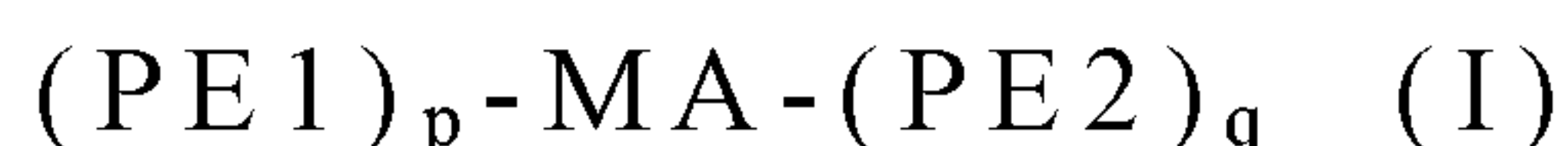
### 【先前技術】

【0002】多胺衍生分散劑通常被認為有效作為顏料分散劑。這些分散劑之立體安定鏈的組成物及分子量對於將固體有效分散於連續介質(極性及非極性)中為重要的。許多種調配物，如墨水、塗漆、研磨基料、及塑膠材料，均需要分散劑以將微粒固體均勻分布在有機介質中。已知基於聚酯聚合物之分散劑提供如在各種溶劑介質中的較寬廣的溶解度、及改良流體性和光學性質的益處。現在希望顏料分散液與不同的墨水或塗料調配物相容。

【0003】現已發現，將多胺以包括特定單體單元(如乳酸交酯)之聚酯鏈接枝為困難的。使用製造此聚合物之傳統方法無法製造含有聚酯鏈以鹽與醯胺鍵聯的混合物鍵聯之多胺分散劑聚合物，因為副反應產生不欲的產物。納入這些單體物種及具有鹽與醯胺鍵聯的混合物之分散劑可利於分散劑性能，因此及包括這些分散劑之調配物的光學性質。

【發明內容】

【0004】本發明提供一種含有聚酯鏈之新穎分散劑聚合物，該聚酯鏈包括衍生自乳酸交酯、乙交酯、乳酸、或羥乙酸單體的聚酯化反應之單體。這些分散劑聚合物出乎意料地將固體有效分散於連續介質中。本發明之分散劑具有以下結構：



MA 為數量平均分子量為 300 至 100,000 克/莫耳之多胺物種。PE1 為式  $R_1-(Q)_b-[OR_3-C(=O)]_n-(X)_z$  之聚酯鏈，其中  $R_1$  為 H、 $R_2C(=O)-$ 、或  $R_2-O(C=O)-R_5-(C=O)-$ 。 $R_2$  可為含有 1 至 25 個碳原子之分支或線形，飽和或不飽和烴鏈。 $R_5$  可為含有 1 至 20 個碳原子之分支或線形，飽和或不飽和烴鏈。其中 Q 可衍生自具有 4 至 7 個碳原子之二羥基單羧酸，且在聚酯鏈中形成分支點，及 b 為 0、1、或 2。 $R_3$  可為含有 3 至 25 個碳原子之分支或線形，飽和或不飽和烴鏈，或  $-R_4-OC(=O)R_5-$ ，其中  $R_4$  為含有 2 至 30 個碳原子之分支或線形，飽和或不飽和烴鏈，及  $R_5$  可如上所定義。變數 n 可為 3 至 43。變數 z 可為 0 或 1，其中當 z 為 1 時 X 為  $O^-$  且 PE1 以鹽鍵聯附接 MA，及當 z 為 0 時 PE1 以醯胺鍵附接 MA。在一具體實施例中，PE1 以至少 10 莫耳百分比之醯胺鍵，例如至少 50 莫耳百分比之醯胺鍵，或又例如 90 莫耳百分比之醯胺鍵附接 MA。在式 I 中，PE2 為式  $R_6-(T)_m-(Q)_b-(V)_r-(Z)_y-O^-$  之聚酯鏈。在 PE2 中，y 可為 0 或 1。當 y 為 0 時， $R_6$  為 H-或  $R_2C(=O)-$ 。當 y 為 1 時， $R_6$  為  $R_2O-$ 或  $R_2O-(CH_2CHR_7O)_s-$ ，s 為 1 至 45，及  $R_7$  為 H 或  $CH_3$  或  $CH_2CH_3$ 。Q 可衍生自具有 4 至 7 個碳原子之二羥基單羧酸，且在聚酯鏈中形成分支點，及 b 為 0、1、或 2。Z 衍生自多磷酸、五氧化磷、或 5 或 6 員環狀酐，且可為例如

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}- \\ | \end{array}$ ，其中 Z 連接兩個  $\text{R}_6-(\text{T})_m-(\text{Q})_b-(\text{V})_r$  鏈，及第三鍵附接  $\text{O}^-$ 、 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}- \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  或  $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ -\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{P}- \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ 、或  $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{R}_8- \end{array}$ ，其中  $\text{R}_8$  為具有選用 C1-20 鏈取代基之 C2 或 C3 烷基碳鏈，或具有來自羧酸、鹵化物、C1-4 碳鏈、或硝基的選用取代基之 C6 或 C10 芳香族結構。T 可為衍生自乳酸交酯、乙交酯、乳酸、或羥乙酸單體之聚酯化反應的單體重複單元，及 m 可為 1 至 50，例如 2 至 14。V 可為衍生自具有 4 至 12 個碳原子之內酯單體或具有 4 至 20 個碳原子之羥基羧酸單體之聚酯化反應的重複單元。變數 r 可為 0 至 30，例如 1 至 30，或甚至又例如 4 至 15。PE2 以鹽鍵聯附接 MA。

【0005】在式 I 中，p 與 q 均為至少 1，p+q 為 2 至 800，及 p 對 q 的相對比例為 90:10 至 10:90。

【0006】PE1 與 PE2 均可具有嵌段或無規架構，其條件為 PE1 以必要量的醯胺鍵聯附接 MA，及 PE2 以鹽鍵聯附接 MA。

【0007】製造本發明分散劑之方法包括將兩種不同的聚酯以多胺物種反應。該方法的步驟包括提供多胺物種(MA)，提供第一聚酯(上述的 PE1)，其中第一聚酯不含衍生自乳酸交酯、乙交酯、乳酸、或羥乙酸之單體，然後在高於 100°C 的溫度將 PE1 以 MA 反應，其中第一聚酯以至少 10 莫耳百分比之醯胺鍵附接多胺物種而形成  $(\text{PE1})_p\text{-MA}$ 。將  $(\text{PE1})_p\text{-MA}$  冷卻到低於 100°C 的溫度。然後提供含有衍生自乳酸交酯、乙交酯、乳酸、或羥乙酸單體之聚酯化反應的單體重複單元之第二聚酯(上述的 PE2)，且在低於 100°C 的溫度以  $(\text{PE1})_p\text{-MA}$  反應，而在 PE2 與  $(\text{PE1})_p\text{-MA}$  之間形成鹽鍵聯而形成  $(\text{PE1})_p\text{-MA-(PE2)}_q$ 。

【0008】為了形成分散液，可將該分散劑聚合物在連續介質中混合微粒固體材料，以形成分散液，其然後可被用於如塗料、墨水、塗漆、複合橡膠或塑膠等材料。

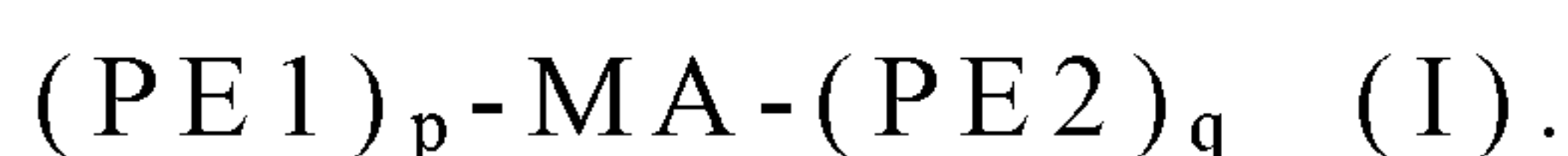
【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0009】在以下本發明之詳細說明中，術語烴基指單價烴基，其可視情況包括習知或指定量的其他雜原子(如 O 與 N)，如該基中每 2 個或每 10 個碳原子有 1 個氧及/或氮，但是較佳為僅有碳與氫。術語伸烴基指二價烴基，其可視情況包括其他雜原子，如 O 與 N，如烴基所定義。

【0010】本發明提供一種具有以下結構之分散劑：



以下詳述該分散劑之各成分。

【0011】MA 表示多胺物種。在一具體實施例中，用於本發明之多胺物種的數量平均分子量(Mn)，藉沸點上升法分析測量，在 300 至 100,000 克/莫耳之間，例如 500 至 100,000 克/莫耳，又例如 1,000 至 50,000 克/莫耳。在一具體實施例中，該多胺具有 3 個或以上的氮原子，例如 5 個或以上的氮原子。在一具體實施例中，MA 為多胺且希望數量平均分子量在 300 至 100,000 克/莫耳之間，且選自聚乙亞胺、經修改聚乙亞胺、聚烯丙胺、經修改聚烯丙胺、聚乙烯胺、經修改聚乙烯胺、或其混合物。在一具體實施例中，該多胺物種之至少 70、80、90、或 95 重量百分比為聚乙亞胺。

【0012】MA 可為線形或分支。線形聚乙亞胺可藉聚(N-鹼基)烷亞胺之水解而製備，如例如 Takeo Saegusa 等人在 *Macromolecules*, 1972, 第 5 卷, 第 4470 頁所揭述。分子量不同的分支聚乙亞胺由 BASF 及 Nihon Shokubai 市售。分子量不同的聚烯丙胺與聚(N-烷基)烯丙胺由 Nitto Boseki 市售。分子量不同的聚乙烯胺由 Mitsubishi Kasai 市售。聚(丙亞胺)樹枝狀聚合物由 DSM Fine Chemicals 市售，及聚(鹼胺基胺)樹枝狀聚合物為得自 Aldrich Chemical Co.之“Starburst”樹枝狀聚合物。在一具體實施例中，MA 為聚(C2-6-烷亞胺)及/或聚乙亞胺。

【0013】在一具體實施例中，MA 可藉由以下而被修改：將其部分的一級及/或二級胺基以酯類(如乙酸乙酯或丁酯)、異氰酸酯類(如苯基異氰酸酯)、內酯類(如己內酯與戊內酯)、酞類(如琥珀酞或順丁烯二酞或苯二甲酞)、環狀碳酸酯類(如碳酸仲乙酯)、(甲基)丙烯酸酯類(如丙烯酸乙酯或丙烯酸 2-羥基乙酯)、或環氧化物類(如苯基環氧丙基醚)反應，同時確保經修改多胺仍有未修改的一級及/或二級胺基，因此仍為胺形式。

【0014】在另一具體實施例中，MA 可為聚乙亞胺。聚乙亞胺可藉由將 NH 單元之一個或以上的質子以 C2-4 伸烷氧基單元取代而修改。聚乙亞胺可藉烷氧化反應使用 C2-4 環氧烷(如環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、或其混合物)修改。烷氧化聚乙亞胺之實例由 BASF 及 Nihon Shokubai 市售。在此具體實施例中，為了形成在此揭述的分散劑聚合物，如此修改的 MA 仍含有未修改且仍為胺形式的一級及/或二級胺基。

【0015】經由至少 10 莫耳百分比(例如至少 50 莫耳百分比之醯胺鍵，或甚至至少 90 莫耳百分比之醯胺鍵)之醯胺鍵附接多胺物種(MA)之 PE1 為聚酯鏈，其數量平均分子量( $M_n$ )在 500 至 4,000 克/莫耳之間，係藉由氫氧化四乙銨之滴定而測量。

【0016】在本發明中，PE1 具有式  $R_1-(Q)_b-[OR_3-C(=O)]_n-(X)_z$ 。 $R_1$  可為 H、 $R_2C(=O)-$ 、或  $R_2-O(C=O)-R_5-(C=O)-$ 。在這些具體實施例中， $R_2$  可為含有 1 至 25 個碳原子之分支或線形，飽和或不飽和烴鏈。 $R_5$  可為含有 1 至 20 個碳原子之分支或線形，飽和或不飽和烴鏈。 $R_3$  可為含有 3 至 25 個碳原子之分支或線形，飽和或不飽和烴鏈，或  $-R_4-OC(=O)R_5-$ ，其中  $R_4$  為含有 2 至 30 個碳原子之分支或線形，飽和或不飽和烴鏈，及  $R_5$  可如上所定義。變數  $n$  可為 3 至 43。 $Q$  衍生自具有 4 至 7 個碳原子之二羥基單羧酸，且在聚酯鏈中形成分支點，及  $b$  為 0、1、或 2。變數  $z$  可為 0 或 1，其中當  $z$  為 1 時  $X$  為  $O^-$  且 PE1 以鹽鍵聯附接 MA，及當  $z$  為 0 時 PE1 以醯胺鍵附接 MA。為了提供所欲量的醯胺鍵，如 PE1 之至少 10 莫耳百分比、或至少 50 莫耳百分比、或甚至至少 90 莫耳百分比， $z$  為 0。

【0017】在一具體實施例中，PE1 實質上無或完全無衍生自乳酸交酯、乙交酯、乳酸、或羥乙酸單體的單元。PE1 可具有嵌段或無規架構，其條件為 PE1 以至少 10 莫耳百分比之醯胺鍵聯附接 MA。

【0018】經由鹽鍵聯附接多胺物種(MA)之 PE2 為聚酯鏈，其數量平均分子量( $M_n$ )在 500 至 4,000 克/莫耳之間，係藉由氫氧化四乙銨之滴定而測量。

【0019】在本發明中，PE2 為式  $R_6-(T)_m-(Q)_b-(V)_r-(Z)_y-O^-$  之聚酯鏈。在 PE2 中，y 可為 0 或 1。當 y 為 0 時， $R_6$  為 H-或  $R_2C(=O)-$ 。當 y 為 1 時， $R_6$  為  $R_2O-$ 或  $R_2O-(CH_2CHR_7O)_s-$ ，s 為 1 至 45，及  $R_7$  為 H 或  $CH_3$  或  $CH_2CH_3$ 。當變數 y 為 1 時，Z 可衍生自多磷酸、五氧化磷、或 5 或 6 員環狀酐。例如在一具體實施例中，Z 可衍生自多磷酸或五氧化磷，且可為例如：

$\begin{array}{c} O \\ || \\ -P- \\ | \\ OH \end{array}$  或  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -P-O-P- \\ | \quad | \\ OH \quad OH \end{array}$ 。在另一具體實施例中，Z 可為： $\begin{array}{c} O \\ || \\ -P- \\ | \end{array}$ ，其中兩個  $R_6-(T)_m-(Q)_b-(V)_r$  鏈以 Z 連接，及第三鏈附接  $O^-$ 。在另一具體實施例中，Z 可衍生自 5 或 6 員環狀酐。在此具體實施例中，Z 可具有結構： $\begin{array}{c} O \quad O \\ || \quad || \\ -R_8- \end{array}$ ，其中  $R_8$  為具有選用 C1-20 鏈取代基之 C2 或 C3 烷基碳鏈，或具有諸如羧酸、鹵化物、C1-4 碳鏈、或硝基的選用取代基之 C6 或 C10 芳香族結構。T 可為衍生自乳酸交酯、乙交酯、乳酸、或羥乙酸單體之聚酯化反應的單體重複單元，及 m 可為 1 至 50，例如在一具體實施例中為 2 至 14。Q 衍生自具有 4 至 7 個碳原子之二羥基單羧酸，且在聚酯鏈中形成分支點，及 b 為 0、1、或 2。V 可為衍生自具有 4 至 12 個碳原子之內酯單體或具有 4 至 20 個碳原子之羥基羧酸單體之聚酯化反應的重複單元，及 r 為 0 至 30，例如在一具體實施例中 m 為 4 至 15。PE2 可具有嵌段或無規架構，其條件為 PE2 以鹽鏈聯附接 MA。

【0020】PE1 可藉所屬技術領域者已知的任何方法合成，其包括但不限於 a)視情況在單羧酸存在下的內酯及/或羥基羧酸的聚合，而引發聚酯鏈延長，或 b)在化學計量之量的單羧酸存在下的二醇與二元酸或其衍生物(如酸氯、酸酐、或二烷酯)的聚合反應，而控制分子量及抑制二羥基聚酯之形成。

【0021】PE2 可藉所屬技術領域者已知的任何方法合成，其包括但不限於 a)視情況在單羧酸存在下的乳酸交酯及/或乙交酯及/或乳酸及/或羥乙酸單體，視情況與羥基羧酸及/或內酯的聚合，而引發聚酯鏈延長導致  $y$  為 0 之 PE2，或 b)在單醇或具有單一醇基之聚醚存在下的乳酸交酯及/或乙交酯及/或乳酸及/或羥乙酸單體，視情況與內酯的聚合，而引發聚酯鏈延長產生醇封端聚酯，其經由終端羥基與多磷酸、五氧化磷、或 5 或 6 員環狀酐的反應被轉化成酸封端聚合物。

【0022】PE1 及 PE2 之合成亦可藉已知或未來發展的任何方法完成而不背離本發明之範圍。

【0023】合適的羥基羧酸之指定實例為蓖麻油酸、12-羥基硬脂酸、6-羥基己酸、5-羥基戊酸、12-羥基十二碳酸、5-羥基十二碳酸、5-羥基癸酸、4-羥基癸酸、10 羥基十一碳酸。

【0024】可用於本發明之二羥基單羧酸的指定實例包括 2,2-貳(羥基甲基)丁酸與 2,2-貳(羥基甲基)丙酸。

【0025】內酯之實例較佳為視情況經 C1-4 烷基取代  $\epsilon$ -己內酯、視情況經 C1-4 烷基取代  $\delta$ -戊內酯、與  $\beta$ -丙內酯。

【0026】合適的二醇之指定實例包括伸烷二醇，如乙二醇、丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、順與反 1,2-與 1,4-環己烷二甲醇；具有醚鍵聯之二醇，如二乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、與三乙二醇；聚伸烷二醇，如聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、MW 小於 1,000 之聚乙二醇與聚丙二醇的混合嵌段及無規共聚物(得自 BASF 之 Pluronic™與 reverse Pluronic™)。

【0027】合適的二元酸、二酯、及酐之指定實例包括順丁烯二酐、琥珀酐、戊二酸、反丁烯二酸、丙二酸、己二酸、癸二酸、

苯二甲酐、庚二酸、二聚物脂肪酸及其氫化版本，和環己烷二羧酸酐。

【0028】用以合成 PE1 或 PE2 之單羧酸的實例包括 C1-25 羧酸，其可為飽和、不飽和、分支、烷基、或芳基，且可經 C1-4 烷氧基或鹵素取代。指定實例包括丙酸、油酸、棕櫚酸、硬脂酸、芥酸、月桂酸、2-乙基己酸、9,11-與 9,12-亞麻油酸、9,12,15-亞麻仁油酸、松脂酸、甲氧基乙酸、2,2-二甲基丁酸、及己酸。

【0029】用以合成 PE1 或 PE2 之單醇的實例包括 C1-25 醇，其可為飽和、不飽和、分支、烷基、或芳基，且可經 C1-4 烷氧基或鹵素取代。指定實例包括丁醇、己醇、及由 Sasol 以商標名 ISOFOL™ 市售之醇。

【0030】合適的聚醚之指定實例包括聚(乙二醇)甲基醚、聚(丙二醇)丁基醚。

【0031】在式 I 中，p 及 q 均為至少 1 且 p+q 在 2 至 800 之間，例如 4 至 200。p 對 q 的相對比例為 90:10 至 10:90，例如在 50:50 至 20:80 之間。

【0032】本發明之分散劑係使用新穎的方法製造，其包含以下步驟：

(1) 提供在此揭述的多胺物種(MA)。

(2) 提供第一聚酯(PE1)，其中第一聚酯不含有衍生自乳酸交酯、乙交酯、乳酸、或羥乙酸之單體。

(3) 在高於 100℃ 的溫度將 PE1 以 MA 反應，其中 PE1 以至少 10 莫耳百分比之醯胺鍵附接 MA 而形成 PE1-MA。

(4) 提供含有衍生自乳酸交酯、乙交酯、乳酸、或羥乙酸單體之聚酯化反應的單體重複單元之第二聚酯(PE2)。

(5)在低於 100°C的溫度將 PE2 以 PE1-MA 反應，而在 PE2 與 PE1-MA 之間形成鹽鍵聯而形成 PE1-MA-PE2。

【0033】本發明之分散劑聚合物亦可藉以下方法形成：

(1)提供在此揭述的多胺物種(MA)。

(2)提供第一聚酯(PE1)，其中 PE1 為式  $R_1-(Q)_b-[OR_3-C(=O)]_n-(X)_z$  之聚酯鏈，其中  $R_1$  為 H、 $R_2C(=O)-$ 、或  $R_2-O(C=O)-R_5-(C=O)-$ ，其中  $R_2$  為含有 1 至 25 個碳原子之分支或線形，飽和或不飽和烴鏈，及  $R_5$  為含有 1 至 20 個碳原子之分支或線形，飽和或不飽和烴鏈；Q 衍生自具有 4 至 15 個碳原子，例如 4 至 7 個碳原子之二羥基單羧酸，且在聚酯鏈中形成分支點，及 b 為 0、1、或 2； $R_3$  為含有 3 至 25 個碳原子之分支或線形，飽和或不飽和烴鏈，或  $-R_4-OC(=O)R_5-$ ，其中  $R_4$  為含有 2 至 30 個碳原子之分支或線形，飽和或不飽和烴鏈，及  $R_5$  可如上所定義；變數 n 為 3 至 43；變數 z 為 0 或 1，其中當 z 為 1 時 X 為  $O^-$ ，且 PE1 以鹽鍵聯附接 MA，及當 z 為 0 時 PE1 以醯胺鍵附接 MA。

(3)在高於 100°C的溫度將 PE1 以 MA 反應，其中 PE1 以至少 10 莫耳百分比，例如至少 50 莫耳百分比，又例如至少 90 莫耳百分比之醯胺鍵附接 MA 而形成 PE1-MA。

(4)提供第二聚酯(PE2)，其中 PE2 具有式  $R_6-(T)_m-(Q)_b-(V)_r-(Z)_y-O^-$ ，其中 y 可為 0 或 1，其中當 y 為 0 時， $R_6$  為 H-或  $R_2C(=O)-$ ，或者當 y 為 1 時， $R_6$  為  $R_2O-$ 或  $R_2O-(CH_2CHR_7O)_s-$ ，s 為 1 至 45，及  $R_7$  為 H 或  $CH_3$  或  $CH_2CH_3$ ；當變數 y 為 1 時，Z 衍生自多磷酸、五氧化磷、或 5 或 6 員環狀

酐，且選自  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}- \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  或  $\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ -\text{P}- & \text{O}- & \text{P}- \\ | & & | \\ \text{OH} & & \text{OH} \end{array}$  或  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}- \\ | \end{array}$ ，其中兩個  $\text{R}_6-(\text{T})_m-(\text{Q})_b-(\text{V})_r$  以 Z 連接，及第三鍵附接  $\text{O}^-$ ，或  $\begin{array}{c} \text{O} & & \text{O} \\ \parallel & & \parallel \\ - & \text{R}_8 & - \end{array}$ ，其中  $\text{R}_8$  為具有選用 C1-20 鏈取代基之 C2 或 C3 烷基碳鏈，或具有諸如羧酸、鹵化物、C1-4 碳鏈、或硝基的選用取代基之 C6 或 C10 芳香族結構；T 為衍生自乳酸交酯、乙交酯、乳酸、或羥乙酸單體的聚酯化反應之單體重複單元，及 m 可為 1 至 50 或 2 至 14；Q 衍生自具有 4 至 15 個碳原子，例如 4 至 7 個碳原子之二羥基單羧酸，且在聚酯鏈中形成分支點，及 b 為 0、1、或 2；V 為衍生自具有 4 至 12 個碳原子之內酯單體或具有 4 至 20 個碳原子之羥基羧酸單體之聚酯化反應的重複單元，及 r 為 0 至 30 或 4 至 15。

(5) 在低於 100°C 的溫度將 PE2 以 PE1-MA 反應，而在 PE2 與 PE1-MA 之間形成鹽鍵聯而形成 PE1-MA-PE2。

【0034】在一具體實施例中，式 I 之分散劑可進一步被官能化而對指定要求調適其性質及應用性能。下述這些修改反應可在下列各種試劑與多胺物種在以上詳述中尚未被聚酯基(PE1 及 PE2)反應的胺之間發生。任何剩餘胺基之修改可以所屬技術領域者已知的方式發生。當例如胺基會與其中併有顏料分散液或糊體且造成絮凝的黏合劑系統反應時，希望有此種修改。

【0035】上述修改為本發明之有利具體實施例，且可如下實現：

a) 多胺物種之一個或以上的剩餘自由一級及二級胺基與異氰酸酯類、內酯類、酐類、環氧化物類、環狀碳酸酯類、或(甲基)丙烯酸酯類的反應。合適的異氰酸酯之指定實例包括苯基異氰酸酯。合適的內酯之指定實例包括己內酯與戊內酯。多胺物種之一

個或以上的剩餘自由一級及二級胺基與酐類的反應揭示於 US 6,878,799 與 7,767,750 號專利。合適的酐之指定實例包括順丁烯二酐、琥珀酐、苯二甲酐、四氫苯二甲酐、甲基四氫苯二甲酐、六氫苯二甲酐、甲基六氫苯二甲酐、1,8-萘二甲酐(其視情況經硝基或鹵素取代基取代，如 Cl 與 Br)、鄰羧苯胺甲酐、1,2,4-苯三甲酐、C<sub>1-20</sub> 伸烷基與烷基琥珀酐。多胺物種之一個或以上的剩餘自由一級及二級胺基與環氧化物類的反應揭示於 JP4031471 號專利。合適的環氧化物之指定實例包括苯基環氧乙烷、環氧丙烷、與環氧乙烷。合適的環狀碳酸酯之指定實例包括碳酸伸乙酯與碳酸 2,2-二甲基三亞甲酯。合適的(甲基)丙烯酸酯之指定實例包括丙烯酸乙酯與丙烯酸 2-羥基乙酯；

b)多胺物種之一個或以上的剩餘自由一級、二級、或三級胺基與單或多羧酸、礦物酸、磷、及含多金屬氧酸鹽之酸或強酸的鹽化及/或反應。適合用於此目的之試劑包括氫氯酸、乙酸、硫酸、烷基磺酸、硫酸氫烷酯、或芳基磺酸。胺系多胺物種之一個或以上的剩餘自由胺基與單或多羧酸或含磷之酸的鹽化及/或反應揭示於 JP9157374、US 2010/0017973、及 US2013/0126804 號專利。合適的單羧酸之指定實例包括視情況經取代 C<sub>1-50</sub> 脂肪族單羧酸，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、棕櫚酸、油酸、亞麻油酸、硬脂酸、花生酸、芥酸、蘿酸、甲氧基乙酸、衍生自天然來源之油(如葵花油、菜籽油、蓖麻油、與橄欖油)之脂肪酸的混合物、以商標名 Isocarb™(由 Sasol)市售之分支烷基羧酸、由 Baker Hughes 市售的 Unacid™酸(其為線形 C<sub>25-50</sub> 合成一級酸)；及芳香族羧酸，如苯甲酸、柳酸、與萘甲酸。合適的多羧酸之指定實例包括

琥珀酸、丙二酸、己二酸、癸二酸、羥丁二酸、反丁烯二酸、檸檬酸、與酒石酸。合適的含磷之酸之指定實例包括磷酸與亞磷酸。合適的含多金屬氧酸鹽之酸之指定實例包括磷鉬酸、磷鎢酸、與矽鉬酸；

c) 多胺物種之一個或以上的剩餘自由一級、二級、或三級胺基的氧化成氮氧化物；

d) 多胺物種之一個或以上的剩餘自由三級胺基的四級化。其可使用硫酸烷酯、烷基或芳烷基鹵、鹵羧酸酯、草酸烷酯、或環氧化物完成。適合用於此目的之試劑包括硫酸二甲酯、氯化苯、甲基鹵(如氯、溴、與碘)、草酸二甲酯；在酸存在下的環氧乙烷、環氧丙烷、與苯基環氧乙烷；和丙(或丁)磺內酯；及

e) 多胺物種之一個或以上的剩餘自由一級、二級、或三級胺基與一種或以上的 MW 150-3,000 之單胺基反應性基封端聚合物的反應。合適的羧酸封端聚酯、聚酯醯胺、與聚醯胺聚合物之實例揭示於 US 4,224,212、4,861,380、5,700,395、5,760,257、6,197,877、8,202,935、JP4866255、JP8010601、JP9157361、WO 2006/113258、及 WO 2007/039605 號專利。羧酸封端聚醚聚合物之合適實例揭示於 JP4248207、US 7,767,750、7,671,119、7,872,070、8,076,409、及 8,168,713 號專利。磷酸酯、硫酸酯、與磺酸酯封端聚酯聚合物之合適實例揭示於 US 4,861,380 及 6,197,877 號專利。(甲基)丙烯酸酯封端聚酯、聚酯醯胺、與聚醯胺聚合物之合適實例揭示於 EP713894、JP3488001、JP2010-222522、及 US 8,202,935 號專利。(甲基)丙烯酸酯封端聚醚聚合物之合適實例揭示於 US 7,923,474 及 JP2010-222522 號專利。磷酸酯、硫酸酯、與磺酸酯封端聚

醚、聚醚/聚酯、聚醚/聚胺基甲酸酯、與聚醚/聚酯/聚胺基甲酸酯聚合物之合適實例揭示於 US 5,130,463、5,151,218、6,111,054、6,310,123、7,595,416、及 8,202,935 號專利。異氰酸酯封端聚酯與聚醚聚合物之合適實例揭示於 JP4031471、JP7149855、及 WO 2007/039605 號專利。環氧化物或乙醯乙醯氧基或環碳酸酯封端聚丙烯酸酯聚合物之合適實例揭示於 US 5,100,969 號專利。

【0036】在本發明之另一具體實施例中可獨立使用聚酯鏈(如在此揭述的 PE2 中間物)作為分散劑。此分散劑具有式  $R_6-(T)_m-(Q)_b-(V)_r-(Z)_y-OH$ 。在此具體實施例中  $y$  為 1。當  $y$  為 1 時  $R_6$  為  $R_2O-$ 或  $R_2O-(CH_2CHR_7O)_s-$ ， $s$  為 1 至 45，及  $R_7$  為 H 或  $CH_3$  或  $CH_2CH_3$ 。Z 衍生自多磷酸或五氧化磷。例如在一具體實施例中，Z 可衍生自多磷酸或五氧化磷，且可為例如下：

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -P- \\ | \\ OH \end{array} \text{ 或 } \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -P-O-P- \\ | \quad | \\ OH \quad OH \end{array}$$
。在另一具體實施例中，Z 可為：
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -P- \\ | \end{array}$$
，其中其中兩個  $R_6-(T)_m-(Q)_b-(V)_r$  鏈以 Z 連接，及第三鏈附接 O。T 可為衍生自乳酸交酯、乙交酯、乳酸、或羥乙酸單體的聚酯化反應的單體重複單元，及  $m$  可為 1 至 50，例如在一具體實施例中  $m$  為 2 至 14。Q 衍生自具有 4 至 7 個碳原子之二羥基單羧酸，且在聚酯鏈中形成分支點，及  $b$  為 0、1、或 2。V 可為衍生自具有 4 至 12 個碳原子之內酯單體或具有 4 至 20 個碳原子之羥基羧酸單體之聚酯化反應的重複單元，及  $r$  為 0 至 30，例如在一具體實施例中  $m$  為 4 至 15。此分散劑可具有嵌段或無規架構。基於 PE2 鏈之分散劑可藉所屬技術領域者已知的任何方法合成，其包括但不限於 a)視情況在單羧酸存在下的乳酸交酯及/或乙交

酯及/或乳酸及/或羥乙酸單體、視情況與羥基羧酸及/或內酯的聚合，而引發聚酯鏈延長導致  $y$  為 0 之聚酯鏈，或 b) 在單醇或具有單一醇基之聚醚存在下的乳酸交酯及/或乙交酯及/或乳酸及/或羥乙酸單體，視情況與內酯的聚合，而引發聚酯鏈延長產生醇封端聚酯，其經由終端羥基與多磷酸或五氧化磷的反應被轉化成酸封端聚合物。如此段所揭述的聚酯分散劑用於無機顏料、無機填料、及阻燃劑為最佳。以下揭述該無機顏料、無機填料、及阻燃劑。

【0037】本發明之一目的為提供可改良色度或其他的著色性質，增加微粒固體負載，及/或形成改良最終組成物的亮度之分散液之化合物。其係同時亦產生黏度降低，分散液安定性良好，粒度減小且粒度分布減小，霧值降低，光澤改良，及噴射性提高(尤其是當組成物為黑色時)之組成物而完成。本發明之組成物亦可在周圍儲存及高溫儲存條件下安定，而降低最終塗料之變色/黃化。

【0038】本發明之聚合物在此可作為用於各種小粒子(如可懸浮顏料及微粒)於各種極性及非極性介質的分散液之分散劑。該各種微粒、分散劑、與連續相的組成物可作為墨水、塗料、塗漆，及著色墨水、塗料、與塗漆用之研磨基料。因此，本發明亦包括含有在此揭述的本發明分散劑聚合物之顏料分散液或塗料、塗漆、墨水、複合橡膠、或複合塑膠。

【0039】因此，當使用分散劑將微粒固體分散於非極性介質時，較佳為使用一種或以上的含  $C_{7-17}$ -(伸)烷基之羥基羧酸。當希望使用分散劑將微粒固體分散於極性介質時，較佳為一種或以上且尤其是所有的羥基羧酸或其內酯均含  $C_{1-6}$ -伸烷基。

[產業上之利用可能性]

【0040】存在於該組成物中的微粒固體可為在相關溫度實質上不溶於有機介質且希望其以細微分割形式安定於其中之任何無機或有機固態材料。該微粒固體可為顆粒材料、纖維、板之形式，或粉末形式，經常為吹製粉末。在一具體實施例中，該微粒固體為顏料。

【0041】該微粒固體(一般為顏料或填料)的平均粒度藉光散射測量法測量為直徑 10 奈米至 10 微米，或 10 奈米至 1、2、3、或 5 微米，或 20 奈米至 1、2、3、或 5 微米。

【0042】合適的固體之實例為溶劑墨水用之顏料；塗漆和塑膠材料用之顏料、增量劑、填料、發泡劑、與阻燃劑；染料，尤其是分散染料；溶劑染浴用之光學亮光劑與紡織輔劑；墨水、調色劑、及其他溶劑應用系統用之顏料；油系及反乳化鑽泥用之固體；乾洗液中的污垢及固態粒子；金屬；陶瓷、壓電陶瓷印刷、耐火材料、磨料、翻砂、電容器、燃料電池、磁性流體、導電性墨水、磁性記錄介質、水處理、及烴質土壤復育用之微粒陶瓷材料與磁性材料；有機與無機單分散固體；電池組中的電極用之金屬、金屬氧化物、與碳；纖維，如木材、紙材、玻璃、鋼；複合材料用之碳與硼；和以於有機介質中的分散液而應用的殺生物劑、農業化學品、與醫藥品。

【0043】在一具體實施例中，該固體為得自例如 Third Edition of the Colour Index (1971)及後續版本和其增刊在標題為“Pigments”之章節所述的任何認可之顏料種類的有機顏料。有機顏料之實例為得自偶氮、雙偶氮、三偶氮、縮合偶氮、偶氮色澱、萘酚顏料、蔥嵌蔥醌、蔥嘧啶、蔥醌、苯并咪唑酮、

卞啞、二酮基吡咯并吡咯、黃土酮、靛顏料、陰丹士林、異二苯并蔥酮、異陰丹士林、異吲哚啉酮、異吲哚啉、異紫蔥酮、金屬錯合物顏料、喹啉、茈、迫位酮(perinone)、皮蔥酮、吡啞并喹啞酮、喹吡酮、喹啉黃、硫靛、三芳族顏料、三苯并二喹啉、吡啞、及酞花青系列(尤其是銅酞花青與其核經鹵化的衍生物)、和酸、鹼、與媒染劑染料之色澱者。碳黑雖然狹義而言為無機性，但因其分散性質而表現較似有機顏料。在一具體實施例中，該有機顏料為酞花青(尤其是銅酞花青)、單偶氮、雙偶氮、陰丹士林、蔥嵌蔥醌、喹吡酮、二酮基吡咯并吡咯、茈、及碳黑。

【0044】無機顏料之實例包括金屬氧化物，如二氧化鈦、金紅石二氧化鈦、與表面塗覆二氧化鈦；不同顏色的鈦氧化物，如黃色與黑色；不同顏色的鐵氧化物，如黃色、紅色、棕色、與黑色；鋅氧化物、銨氧化物、鋁氧化物；氧基金屬化合物，如釩酸鉍、鋁酸鈷、錫酸鈷、鋅酸鈷、鉻酸鋅；及兩種或以上的錳、鎳、鈦、鉻、銻、鎂、鎳、鈷、鐵、或鋁之混合金屬氧化物；波斯藍；鉛丹；群青；磷酸鋅、硫化鋅；鈣與鋅之鉬酸鹽與鉻酸鹽；金屬效果顏料，如薄鋁片、銅、及銅/鋅合金；薄珠光片，如碳酸鉛與氧氯化鉍。

【0045】無機固體包括增量劑與填料，如研磨與沈澱碳酸鈣、硫酸鈣、氧化鈣、草酸鈣、磷酸鈣、磷酸鈣、硫酸鋇、碳酸鋇、氧化鎂、氫氧化鎂、天然氫氧化鎂或氫氧鎂石、沈澱氫氧化鎂、碳酸鎂、白雲石、三氫氧化鋁、過氧化鋁或水鋁石、矽酸鈣與鎂、鋁矽酸鹽(包括奈米黏土)、高嶺土、蒙脫石類(包括皂土、水輝石、與皂石)、球黏土(包括天然、合成、與可膨脹)、雲母、滑石(包括白雲母、金雲母、鋰雲母、與綠泥石)、白堊、合成與沈澱二氧

化矽、煙製二氧化矽、金屬纖維與粉末、鋅、鋁、玻璃纖維、耐火纖維、碳黑(包括單與多壁式碳奈米管)、強化與非強化碳黑、石墨、巴克明思特富勒烯(Buckminsterfullerene)、瀝青稀、石墨烯、鑽石、氧化鋁、石英、珍珠岩、偉晶岩、矽膠、木粉、木屑(包括軟與硬木)、鋸屑、粉化紙/纖維、纖維素纖維(如洋麻、大麻、瓊麻、亞麻、棉花、棉絨、黃麻、苧麻、稻殼或粗糠、拉菲亞樹(raffia)、香蒲、椰子纖維、椰鬚、油棕櫚纖維、木棉、香蕉葉、卡羅(caro)、橙皮(curaua)、龍舌蘭葉、紐西蘭亞麻(harakeke)葉、蕉麻、甘蔗渣、麥桿、竹片、麵粉、MDF 等)、蛭石、沸石、水滑石、得自發電廠之飛灰、焚化污泥灰、火山灰、鼓風爐熔渣、石綿、白石綿、直閃石(anthophyllite)、青石綿、矽灰石、鎂鋁海泡石等；微粒陶瓷材料，如氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦、氧化鈾、氮化矽、氮化鋁、氮化硼、碳化矽、碳化硼、混合氮化矽-氮化鋁、與金屬鈦酸鹽；微粒磁性材料，如過渡金屬(經常為鐵與鉻)之磁性氧化物，例如  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、與摻鈷氧化鐵；亞鐵酸鹽，例如亞鐵酸鋇；及金屬粒子，例如金屬鋁、鐵、鎳、鈷、銅、銀、金、鈮、與鉑、及其合金。

【0046】其他可使用的固態材料包括阻燃劑，如五溴二苯基醚、八溴二苯基醚、十溴二苯基醚、六溴環十二烷、多磷酸銨、三聚氰胺、三聚氰胺三聚氰酸酯、氧化銻與硼酸銻；殺生物劑或工業用殺微生物劑，如 Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology，第 13 卷，1981，第 3 版中，標題為“Industrial Microbial Agents”之章節中的表 2、3、4、5、6、7、8、與 9 所述者；及農業化學品，如殺真菌劑粉唑醇(flutriafen)、貝芬替(carbendazim)、百菌清(chlorothalonil)、與鋅錳乃浦(mancozeb)。

【0047】在一具體實施例中，存在於本發明分散液中的有機介質為塑膠材料，及在另一具體實施例中為有機液體。該有機液體可為非極性或極性有機液體。術語「極性」關於有機液體表示有機液體可形成中至強鍵，如 Crowley 等人在 *Journal of Paint Technology*，第 38 卷，1966，第 269 頁，標題為“A Three Dimensional Approach to Solubility”之文章所述。此有機液體通常氫鍵數為 5 或以上，如上述文章所定義。

【0048】合適的極性有機液體之實例為胺、醚(尤其是低碳烷基醚)、有機酸、酯、酮、二醇、二醇醚、二醇酯、醇、及醯胺。許多此種適當強度氫鍵液體之指定實例示於 Ibert Mellan 之標題為“Compatibility and Solubility”之書(在 1968 年由 Noyes Development Corporation 出版)中第 39-40 頁之表 2.14，且這些液體均為在此使用的術語極性有機液體之範圍內。

【0049】在一具體實施例中，該極性有機液體為二烷基酮、烷屬羧酸與醇之烷酯，尤其是含至多且包括總共 6 個碳原子之液體。該極性有機液體之實例包括二烷基與環烷基酮，如丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、二異丙基酮、甲基異丁基酮、二異丁基酮、甲基異戊基酮、甲基正戊基酮、與環己酮；烷酯，如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯、甲酸乙酯、丙酸甲酯、乙酸甲氧基丙酯、與丁酸乙酯；二醇及二醇酯與醚，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、乙酸 2-丁氧基乙酯、乙酸 3-甲氧基丙酯、乙酸 3-乙氧基丙酯、與乙酸 2-乙氧基乙酯；烷醇，如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、與異丁醇(亦已知為 2-甲基丙醇)、萆品醇；及二烷基與環狀醚，如二乙醚與四氫呋喃。在一具體實施例中，該溶劑為烷醇、烷屬羧

酸、及烷屬羧酸之酯。在一具體實施例中，本發明適合實質上不溶於水性介質之有機液體。此外，所屬技術領域者應了解，少量水性介質(如二醇、二醇醚、二醇酯、與醇)可存在於該有機液體，其條件為整體有機液體實質上不溶於水性介質。

【0050】可作為極性有機液體之有機液體的實例為膜形成樹脂，如適合用於製備墨水、塗漆，及用於如塗漆與墨水之各種塗佈的碎片。此樹脂之實例包括聚醯胺，如 Versamid™與 Wolfamid™，及纖維素醚，如乙基纖維素與乙基羥乙基纖維素、硝基纖維素、與纖維素乙酸酯丁酸酯樹脂，包括其混合物。塗漆樹脂之實例包括但不限於短油醇酸/三聚氰胺-甲醛、聚酯/三聚氰胺-甲醛、熱固性丙烯酸系/三聚氰胺-甲醛、長油醇酸、中油醇酸、短油醇酸、聚醚多元醇，及多介質樹脂，如丙烯酸系與脲/醛。

【0051】該有機液體可為多元醇，即具有兩個或以上的羥基之有機液體。在一具體實施例中，該多元醇包括  $\alpha$ - $\omega$  二元醇或  $\alpha$ - $\omega$  二元醇乙氧化物。

【0052】在一具體實施例中，該非極性有機液體為含有脂肪族基、芳香族基之化合物、或其混合物。該非極性有機液體包括未鹵化芳香族烴(例如甲苯與二甲苯)、鹵化芳香族烴(例如氯苯、二氯苯、氯甲苯)、未鹵化脂肪族烴(例如含有六個或以上的碳原子之完全及部分飽和線形與分支脂肪族烴)、鹵化脂肪族烴(例如二氯甲烷、四氯化碳、氯仿、三氯乙烷)、及天然非極性有機物(例如植物油、葵花油、菜子油、亞麻仁油、萜烯、與甘油酯)。

【0053】在一具體實施例中，按全部有機液體計，該有機液體包含至少 0.1 重量百分比、或 1 重量百分比或以上之極性有機液體。在一具體實施例中，該有機液體無水。

【0054】在本發明之一具體實施例中，本發明之分散劑聚合物可用於塑膠材料。在一具體實施例中，該塑膠材料可為熱固性樹脂。可用於本發明之熱固性樹脂包括當加熱、催化、或接受紫外線、雷射、紅外線、陽離子、電子束、或微波照射時進行化學反應，且變成相當難熔之樹脂。熱固性樹脂中的典型反應包括不飽和雙鍵之氧化，涉及環氧基/胺、環氧基/羰基、環氧基/羥基之反應，環氧基與路易士酸或路易士鹼、多異氰酸酯/羥基、胺基樹脂/羥基部分之反應，聚丙烯酸酯之自由基反應，環氧樹脂與乙烯基醚之陽離子性聚合，及矽醇縮合。不飽和樹脂之實例包括由一種或以上的二元酸或酐與一種或以上的二元醇之反應所製造的聚酯樹脂。此樹脂以反應性單體(如苯乙烯或乙烯基甲苯)的混合物而市售，且經常稱為鄰苯二甲酸系樹脂及間苯二甲酸系樹脂。進一步實例包括使用二環戊二烯(DCPD)作為聚酯鏈中的共反應物之樹脂。進一步實例亦包括雙酚 A 二環氧丙基醚與不飽和羧酸(如甲基丙烯酸)的反應產物，繼而以在苯乙烯中的溶液供應，通常稱為乙烯酯樹脂。

【0055】在一具體實施例中，該熱固性複合物或熱固性塑膠可為聚酯、聚乙酸乙烯酯、聚酯樹脂於苯乙烯、聚苯乙烯、或其混合物中。

【0056】具有羥基官能性(經常為多元醇)之聚合物被廣泛用於熱固性系統，以與胺基樹脂或多異氰酸酯交聯。該多元醇包括丙烯酸系多元醇、醇酸多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇、與聚胺基甲酸酯多元醇。典型胺基樹脂包括三聚氰胺甲醛樹脂、苯胍胺甲醛樹脂、脲甲醛樹脂、與乙炔脲甲醛樹脂。多異氰酸酯為具有兩個或以上的異氰酸酯基之樹脂，包括單體脂肪族二異氰酸

酯、單體芳香族二異氰酸酯、及其聚合物。典型脂肪族二異氰酸酯包括六亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、與氫化二苯基甲烷二異氰酸酯。典型芳香族異氰酸酯包括甲苯二異氰酸酯與二苯基甲烷二異氰酸酯。

【0057】如果需要，則本發明之分散液可含有其他成分，例如樹脂(非構成該有機介質者)、黏合劑、共溶劑、交聯劑、流體化劑、潤濕劑、抗沈積劑、塑化劑、界面活性劑、本發明化合物以外的分散劑、保濕劑、消泡劑、防堵孔劑、流變調節劑、熱安定劑、光安定劑、UV 吸收劑、抗氧化劑、調平劑、光澤調節劑、殺生物劑、及防腐劑。

【0058】該組成物一般含有 1 至 95 重量百分比之微粒固體，精確量依固體本性而定，且該量依固體本性、及固體與極性有機液體的相對密度而定。例如按組成物總重量計，其中固體為有機材料(如有機顏料)之組成物在一具體實施例中含有 15 至 60 重量百分比之該固體，而其中固體為無機材料(如無機顏料、填料、或增量劑)之組成物在一具體實施例中含有 40 至 90 重量百分比之該固體。

【0059】該含有有機液體之組成物可藉任何用以製備分散液之習知方法製備。因此可將固體、有機介質、與分散劑聚合物以任何次序混合，然後將混合物進行機械處理而將固體粒子縮小成合適尺寸，例如藉高速混合、球磨、籃式研磨、粒磨、石磨、砂磨、磨耗研磨、二或三輥研磨、塑磨，直到形成分散液。或者可獨立或與有機介質或分散劑一起處理固體而縮小其粒度，然後添加其他成分，及將混合物攪動而提供組成物。該組成物亦可藉由研磨乾燥固體與分散劑然後添加液態介質，或者在顏料沖洗法中在液態介質中混合固體與分散劑而製造。

【0060】本發明之組成物特別適合液態分散液。在一具體實施例中，此分散液組成物包含：

- a) 0.5 至 80 份之微粒固體；
- b) 0.1 至 79.6 份之式 I 之聚合物/分散劑；及
- c) 19.9 至 99.4 份之有機液體，

其中所有的相對份均為重量比，且該量(a)+(b)+(c)=100。

【0061】如果需要包含微粒固體及乾燥形式的式 1 之分散劑的組成物，則該有機液體一般為揮發性，使得其可易於藉簡單的分離手段(如蒸發)從微粒固體移除。在一具體實施例中，該組成物包含有機液體。

【0062】如果乾燥組成物本質上由式 1 之分散劑及微粒固體組成，則其一般含有按微粒固體重量計為至少 0.2%、至少 0.5%、或至少 1.0%之式 1 之分散劑。在一具體實施例中，該乾燥組成物含有按微粒固體重量計為不大於 100%、不大於 50%、不大於 20%、或不大於 10 重量百分比之式 1 之分散劑。

【0063】如在此所揭示，本發明之組成物適合用於製備研磨基料，其中將微粒固體於有機液體中在式 1 之化合物存在下研磨。

【0064】因此，本發明之一又進一步態樣提供包含微粒固體、有機液體、及式 I 之聚合物的研磨基料。

【0065】一般而言，按研磨基料總重量計，該研磨基料含有 20 至 70 重量百分比之微粒固體。在一具體實施例中，該微粒固體不少於研磨基料之 10 或不少於 20 重量百分比。此研磨基料可視情況含有在研磨之前或之後添加的黏合劑。

【0066】在一具體實施例中，該黏合劑為在有機液體揮發時可黏合該組成物之聚合材料。

【0067】該黏合劑為包括天然及合成材料之聚合材料。在一具體實施例中，該黏合劑包括聚(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯系、聚酯、聚胺基甲酸酯、醇酸、多醣(如纖維素、硝基纖維素)、及天然蛋白質(如酪蛋白)。該黏合劑可為硝基纖維素。在一具體實施例中，按微粒固體之量計，該黏合劑以超過 100%，超過 200%，超過 300%，或超過 400%存在於組成物中。

【0068】選用黏合劑在研磨基料中之量可在寬廣限值內改變，但是一般為不少於研磨基料的連續/液相之 10%，且經常為不少於 20 重量百分比。在一具體實施例中，該黏合劑之量為不大於研磨基料的連續/液相之 50%或不大於 40 重量百分比。

【0069】分散劑在研磨基料中之量依微粒固體之量而定，但是一般為研磨基料之 0.5 至 5 重量百分比。

【0070】由本發明之組成物所製造的分散液及研磨基料特別適合用於其中使用能量固化系統(紫外線、雷射光、紅外線、陽離子、電子束、微波)之非水性及無溶劑調配物，且調配物中有單體、寡聚物等、或其組合。其特別適合用於塗料，如塗漆、亮光漆、墨水，其他的塗覆材料及塑膠。合適的實例包括其在以下的用途：低、中、及高固體塗漆，通用工業塗漆，包括烤漆，二成分及金屬塗料塗漆(如線圈與罐裝塗料)、粉末塗料、UV 可硬化塗料、木材亮光漆；墨水，如柔版、凹版、膠版、平版、凸版或活版、網版印刷，及包裝印刷用之印刷墨水，非撞擊式墨水，如噴墨墨水，包括連續噴墨及隨選滴落噴墨，其包括熱、壓電式及靜電式，相變化墨水及熱熔蠟墨水，噴墨印表機用之墨水，及印刷亮光漆，

如套印亮光漆；多元醇和塑性溶膠分散液；非水性陶瓷法，尤其是帶式流延、凝膠流延、刮刀片、擠壓與噴射模塑型方法。進一步實例為製備等壓壓製用之乾燥陶瓷粉；複合物，如片式模塑與增積模塑化合物、樹脂轉移模塑、拉擠、手工疊層與噴灑疊層法、匹配模式模塑；建築材料，如流延樹脂，化妝品，個人保養，如指甲油、防曬油，黏著劑，調色劑，如液態調色劑，塑膠材料及電子材料，如顯示器(包括有機發光二極體(OLED)裝置、液晶裝置、與電泳顯示器)中彩色濾光片系統用之塗料調配物，玻璃塗料(包括光纖塗料)，反射塗料或抗反射塗料，導電性及磁性墨水與塗料。其可用於顏料與填料之表面修改而改良用於以上應用之乾粉之分散力。塗覆材料之進一步實例示於 Bodo Muller、Ulrich Poth、Lackformulierung、與 Lackrezeptur 之 Lehrbuch für Ausbildung und Praxis, Vincentz Verlag, Hanover (2003)，及 P. G. Garrat、Strahlenhartung 之 Vincentz Verlag, Hanover (1996)。印刷墨水調配物之實例示於 E. W. Flick 之 Printing Ink and Overprint Varnish Formulations - Recent Developments, Noyes Publications, Park Ridge NJ, (1990)，及後續版本。

【0071】在一些具體實施例中，本發明之組成物進一步包括一種或以上的額外已知分散劑。

【0072】以下實施例提供本發明之例證。這些實施例非為窮盡且不意圖限制本發明之範圍。

實施例

試劑

【0073】得自 Sigma Aldrich 之月桂酸；得自 Perstorp 之  $\epsilon$ -己內酯；得自 Nature works 之乳酸交酯，M3002 級，>35% 之 D-乳酸當量；得自 Sigma Aldrich 之丁氧化鋯(IV)溶液；得自 Fisher Scientific 之 1-丁醇中 80 重量百分比之乙酐；得自 Nippon Shokubai 之 Epomin SP018 聚乙亞胺，MW 1800；得自 Sigma Aldrich 之  $\delta$ -戊內酯；得自 Sigma Aldrich 之 2,2-貳(羥基甲基)丁酸；得自 Sigma Aldrich 之 2,2-貳(羥基甲基)丙酸；得自 Sigma Aldrich 之 1,2,4-苯三羧酸酐；得自 Sigma Aldrich 之聚(乙二醇)一甲基醚，MW 500；得自 Nippon Shokubai 之 Epomin SP200 聚乙亞胺，MW 10000；得自 BASF 之 Lupasol PEI-98 聚乙亞胺，MW 20000；得自 Sigma Aldrich 之苯二甲酐；得自 Sigma Aldrich 之硫酸二甲酯；得自 Sigma Aldrich 之丙烯酸乙酯；US6,197,877 號專利實施例 198-其係依照美國專利號 6,197,877 號實施例 198 製造，除了未添加二乙醇胺，因此該材料以其酸形式存在；得自 Sigma Aldrich 之正磷酸，水中 85%。全部的聚酯中間物反應均以凝膠滲透層析術觀察全部單體之消耗而監測。

#### 【0074】

#### 聚酯中間物 1

**PE1-1**：如美國專利第 6,197,877 號，實施例 19 所述而製備聚酯中間物。

**PE1-2**：如歐洲專利第 0208041 號中間物 3 所述而製備聚酯中間物。

**PE1-3**：如歐洲專利第 0240160 號分散劑 1 所述而製備聚酯中間物。

**PE1-4**：將己內酯(46.22 份)、戊內酯(40.55 份)、月桂酸(27.04 份)、與 2,2-貳(羥基甲基)丁酸(10.00 份)裝載到反應容器及加熱到 120℃。在 120℃經過 1 小時後，裝載丁氧化鋅(IV)溶液(0.37 份)及將溫度提高到 180℃。在 54 小時後停止反應而產生酸值為 22.66 毫克 KOH/克之黃色液體。

### 【0075】

#### 聚酯中間物 2

**PE2-1**：將己內酯(3560 份)、乳酸交酯(1746 份)、與月桂酸(694 份)裝載到反應容器，及在氮下攪拌加熱到 100℃。裝載丁氧化鋅(IV)溶液(42 份)及將溫度提高到 180℃。在 7 小時後停止反應而產生棕色液體。

**PE2-2**：將己內酯(441.80 份)、乳酸交酯(216.89 份)、與月桂酸(86.07 份)裝載到反應容器，及在氮下攪拌加熱到 120℃。在 120℃經過 1 小時後，裝載丁氧化鋅(IV)溶液(6.74 份)及將溫度提高到 180℃。在 18 小時後停止反應而產生棕色液體。

**PE2-3**：將十二碳醇(90.64 份)、己內酯(500 份)、與乳酸交酯(245.61 份)裝載到反應容器，及在氮下攪拌加熱到 120℃。在 120℃經過 ½ 小時後，裝載丁氧化鋅(IV)溶液(2.51 份)及將溫度提高到 180℃。在 14 小時後停止反應且倒光。將 353.4 份之此材料裝載到新的反應容器及在氮下加熱到 90℃，將多磷酸(16.33 份，預熱到 70℃)裝載到反應容器及攪拌 9 小時。

**PE2-4**：將十二碳醇(90.64 份)、己內酯(500 份)、與乳酸交酯(245.61 份)裝載到反應容器，及在氮下攪拌加熱到 120℃。在 120℃經過 ½ 小時後，裝載丁氧化鋅(IV)溶液(2.51 份)及將溫度提高到 180℃。在 14 小時後停止反應且倒光。將 354.54 份之此

材料裝載到新的反應容器及在氮下加熱到 90℃，將多磷酸(17.68 份，預熱到 70℃)裝載到反應容器及攪拌 9 小時。

【0076】應注意，PE2-3 及 PE2-4 可各獨立作為分散劑，特別是用於無機顏料。

**PE2-5：**將己內酯(140.31 份)、乳酸交酯(46.77 份)、與月桂酸(25.00 份)裝載到反應容器，及在氮下攪拌加熱到 120℃。在 120℃經過 1 小時後，裝載丁氧化鋅(IV)溶液(0.64 份)及將溫度提高到 180℃。在 18 小時後停止反應而產生棕色蠟。

**PE2-6：**將己內酯(79.61 份)、乳酸交酯(100.53 份)、與聚(乙二醇)一甲基醚(75.00 份)裝載到反應容器，及在氮下攪拌加熱到 120℃。在 120℃經過 1 小時後，裝載丁氧化鋅(IV)溶液(0.77 份)及將溫度提高到 180℃。在 20 又 ½ 小時後停止反應且倒光。將 79.00 份之此材料裝載到新的反應容器及在氮下加熱到 70℃，將 1,2,4-三羧酸酐(9.27 份)裝載到反應容器及將溫度提高到 120℃。在 34 小時後停止反應而產生橙色液體。

**PE2-7：**將己內酯(51.06 份)、乳酸交酯(64.47 份)、月桂酸(29.87 份)、與 2,2-貳(羥基甲基)丙酸(10.00 份)裝載到反應容器，及在氮下攪拌加熱到 120℃。在 120℃經過 1 小時後，裝載丁氧化鋅(IV)溶液(0.47 份)及將溫度提高到 180℃。在 21 小時後停止反應而產生黃色液體。

【0077】

**(PE1)<sub>p</sub>-MA 中間物**

**(PE1)<sub>p</sub>-MA-1：**將 PE1 中間物 1(450.28 份)裝載到反應容器及在氮下攪拌加熱到 70℃。裝載 Epomin SP018(115.56 份，其已預熱到 70℃)及將溫度提高到 150℃，在 18 小時後降低溫

度且裝載二月桂酸二丁錫(1.35 份)，及將溫度提高到 150℃經過 18 小時。如此產生酸值為 12.15 毫克 KOH/克及鹼當量為 689.36 之棕色固體。

**(PE1)<sub>p</sub>-MA-2**：將 PE1 中間物 1(600 份)裝載到反應容器及在氮下攪拌加熱到 70℃。裝載 Epomin SP200(141.18 份，其已預熱到 70℃)及將溫度提高到 140℃。如此產生鹼當量為 645 之棕色固體。

**(PE1)<sub>p</sub>-MA-3**：將 PE1-2(79.36 份)裝載到反應容器及在氮下攪拌加熱到 70℃。裝載 Epomin SP018(20.34 份，其已預熱到 70℃)及將溫度提高到 150℃。在 22 又½小時後停止反應。如此產生酸值為 8.18 毫克 KOH/克及鹼當量為 467.97 毫克之棕色液體。

**(PE1)<sub>p</sub>-MA-4**：將 PE1-3(40.00 份)裝載到反應容器及在氮下攪拌加熱到 70℃。裝載 Lupasol PEI-98(10.00 份，其已預熱到 70℃)及將溫度提高到 150℃。在 20 小時後停止反應。如此產生酸值為 9.06 毫克 KOH/克及鹼當量為 472.35 毫克之黏性棕色液態糊體。

**(PE1)<sub>p</sub>-MA-5**：將 PE1-4(32.00 份)裝載到反應容器及在氮下攪拌加熱到 70℃。裝載 Epomin SP018(8.00 份，其已預熱到 70℃)及將溫度提高到 150℃。在 28 小時後停止反應。如此產生酸值為 19.05 毫克 KOH/克及鹼當量為 640.15 毫克之棕色液體。

【0078】

分散劑實施例

【0079】比較例 1：使用美國專利第 6,197,877 號之實施例 30 揭述的方法：將 PE2-1(77.47 份)裝載到反應容器及在氮下攪拌加熱到 70℃，然後裝載 Epomin SP018(5.95 份，其已預熱到 70℃)。在 120℃攪拌 6 小時。如此產生酸值為 42.2 毫克 KOH/克及鹼當量為 2013.9 之棕色糊體。

【0080】比較例 2：使用美國專利第 6,197,877 號之實施例 30 揭述的方法：將 PE2-1(81.65 份)裝載到反應容器及在氮下攪拌加熱到 70℃，然後裝載 Epomin SP200(6.28 份，其已預熱到 70℃)。在 120℃攪拌 6 小時。如此產生酸值為 37.55 毫克 KOH/克及鹼當量為 1874.06 之棕色糊體。

【0081】比較例 3：使用美國專利第 6,197,877 號之實施例 30 揭述的方法：將 PE2-5(70.00 份)裝載到反應容器及在氮下攪拌加熱到 70℃，然後裝載 Epomin SP200(5.38 份，其已預熱到 70℃)。在 120℃攪拌 6 小時。如此產生酸值為 39.74 毫克 KOH/克及鹼當量為 1948.29 毫克之棕色蠟。

【0082】發明例 1：將(PE1)<sub>p</sub>-MA-1(312.81 份)裝載到反應容器及在氮下攪拌加熱到 70℃，然後裝載 PE2-2(581.44 份)及將溫度提高到 90℃。在 1 小時後停止反應而產生酸值為 22.66 毫克 KOH/克及鹼當量為 1794.69 之棕色糊體。

【0083】發明例 2：將(PE1)<sub>p</sub>-MA-2(113.84 份)裝載到反應容器及在氮下攪拌加熱到 70℃，然後裝載 PE2 中間物 3(363.22 份，其已預熱到 70℃)。在 1 又½小時後停止反應而產生酸值為 65.36 毫克 KOH/克及鹼當量為 3334.68 之棕色糊體。

【0084】發明例 3：將(PE1)<sub>p</sub>-MA-2(115.88 份)裝載到反應容器及在氮下攪拌加熱到 70℃，然後裝載 PE2 中間物 4(369.72

份，其已預熱到 70℃)。在 1 又 ½ 小時後停止反應而產生酸值為 50.31 毫克 KOH/克及鹼當量為 3250.30 之棕色糊體。

【0085】發明例 4：將發明例 1(50.00 份)裝載到反應容器及在氮下加熱到 70℃，然後裝載已預熱到 70℃之苯二甲酐(1.00 份)及 Dowanol MPA(51.00 份)。在 1 小時後停止反應而產生酸值為 16.33 毫克 KOH/克及鹼當量為 4671.71 毫克之棕色溶液。

【0086】發明例 5：將發明例 1(50.00 份)及 Dowanol MPA(51.00 份)裝載到反應容器及在氮下加熱到 70℃，然後裝載硫酸二甲酯(1.00 份)。在 1 小時後停止反應而產生酸值為 15.20 毫克 KOH/克及鹼當量為 7258.91 毫克之棕色溶液。

【0087】發明例 6：將發明例 1(50.00 份)裝載到反應容器及在氮下加熱到 70℃，然後裝載丙烯酸乙酯(1.00 份)。在 1 小時後停止反應而產生酸值為 28.50 毫克 KOH/克及鹼當量為 2304.69 毫克之棕色糊體。

【0088】發明例 7：將發明例 1(50.00 份)及 Dowanol MPA(51.00 份)裝載到反應容器及在氮下加熱到 70℃，然後裝載己內酯(1.00 份)。在 1 小時後停止反應而產生酸值為 14.12 毫克 KOH/克及鹼當量為 4587.28 毫克之棕色糊體。

【0089】發明例 8：將發明例 1(50.00 份)裝載到反應容器及在氮下加熱到 70℃，然後裝載已預熱到 70℃之 US6197877 號專利實施例 198(1.00 份)。在 1 小時後停止反應而產生酸值為 26.25 毫克 KOH/克及鹼當量為 2073.38 毫克之棕色糊體。

【0090】發明例 9：將發明例 1(50.00 份)裝載到反應容器及在氮下加熱到 70℃，然後裝載正磷酸(85% w/w，1.00 份)。在 1 小時後停止反應而產生酸值為 31.39 毫克 KOH/克及鹼當量為 2287.33 毫克之棕色糊體。

【0091】發明例 10：將 $(PE1)_p$ -MA-3(26.25 份)裝載到反應容器及在氮下攪拌加熱到 70℃，然後裝載 PE2-5(48.75 份)及將溫度提高到 90℃。在 1 小時後停止反應而產生酸值為 24.46 毫克 KOH/克及鹼當量為 1565.88 毫克之黃色固態糊體。

【0092】發明例 11：將 $(PE1)_p$ -MA-3(26.25 份)裝載到反應容器及在氮下攪拌加熱到 70℃，然後裝載 PE2-6(48.75 份)。在 2 小時後將溫度提高到 90℃。在 1 小時後停止反應而產生酸值為 52.93 毫克 KOH/克及鹼當量為 2175.09 毫克之黏性棕色液態糊體。

【0093】發明例 12：將 $(PE1)_p$ -MA-4(18.27 份)裝載到反應容器及在氮下加熱到 90℃，然後攪拌裝載 PE2-7(33.93 份)。在 2 又 1/2 小時後停止反應而產生酸值為 43.98 毫克 KOH/克及鹼當量為 1842.30 毫克之黏性棕色液態糊體。

【0094】發明例 13：將 $(PE1)_p$ -MA-5(16.40 份)裝載到反應容器及在氮下攪拌加熱到 70℃，然後裝載 PE2-1(30.46 份)及將溫度提高到 90℃。在 1 小時後停止反應而產生酸值為 29.67 毫克 KOH/克及鹼當量為 1961.54 毫克之黏性棕色液態糊體。

[應用測試]

【0095】應用測試試劑：Dowanol MPA-得自 Sigma Aldrich；得自 Fisher Scientific 之二甲苯：丁-1-醇(2.5:1)混合物；Regal Black 400R-得自 Cabot；得自 BASF 之 Heliogen Blue L7101F；3 毫米玻璃珠-得自 Sigmund Lindner。

應用結果

【0096】將以下表 1 所示的各分散劑(0.6 份)加入 8 打蘭(dram)小瓶及添加 Dowanol MPA(6.40 份)。然後搖動且如所

需加熱而將分散劑溶解。當分散劑溶解時添加 3 毫米玻璃珠(17 份)，繼而為 Regal Black 400R(3 份)。然後將小瓶密封及在水平搖動機上搖動 16 小時。然後使用 A 至 E(佳至差)之任選尺度評估生成分散液的流動性。

表 1.顏料分散液結果

| 分散劑   | 流動性等級 |
|-------|-------|
| 發明例 1 | A     |
| 比較例 1 | D     |
| 發明例 4 | A     |
| 發明例 5 | A     |
| 發明例 6 | A     |
| 發明例 7 | A     |
| 發明例 8 | A     |
| 發明例 9 | A     |

【0097】將表 1 所示的 Dowanol MPA(4.67 份)及各研磨基料(0.02 份)加入 1.75 打蘭小瓶及完全混合。然後使用 Nanotrac Wave 粒度分析儀對表 1 所示的各分散液進行粒度分析。其由強度分布得到 D50 及 D90 值。

表 2.粒度分析結果

| 分散劑   | 粒度 D50/奈米 | 粒度 D90/奈米 |
|-------|-----------|-----------|
| 比較例 1 | 212.3     | 405.0     |
| 發明例 1 | 131.4     | 185.7     |
| 發明例 4 | 129.5     | 180.6     |
| 發明例 5 | 136.6     | 205.8     |
| 發明例 6 | 136.2     | 193.7     |
| 發明例 7 | 127.0     | 204.6     |
| 發明例 8 | 129.6     | 174.7     |
| 發明例 9 | 160.9     | 160.9     |

【0098】將下表所示的各分散劑(0.2 份)加入 8 打蘭小瓶及添加 Dowanol MPA(8.25 份)。然後搖動且如所需加熱而將分散劑溶解。當分散劑溶解時添加 3 毫米玻璃珠(17 份)，繼而為 Heliogen Blue L7101F(1.55 份)。然後將小瓶密封及在水平搖動機上搖動 16 小時。然後使用 A 至 E(佳至差)之任選尺度評估生成分散液的流動性。

表 3.顏料分散液結果

| 分散劑   | 流動性等級 |
|-------|-------|
| 比較例 2 | D     |
| 發明例 2 | B/C   |
| 發明例 3 | B     |

【0099】將以下表 4 所示的各分散劑(0.6 份)加入 8 打蘭小瓶及添加二甲苯：丁-1-醇(6.40 份)。然後搖動且如所需加熱而將分散劑溶解。當分散劑溶解時添加 3 毫米玻璃珠(17 份)，繼而為 Regal Black 400R(3 份)。然後將小瓶密封及在水平搖動機上搖動 16 小時。然後使用 Nanotracs Wave 粒度分析儀對表 4 所示的各分散液進行粒度分析。其由強度分布得到 D50 及 D90 值。

表 4.顏料分散液結果

| 分散劑    | 粒度 D50/奈米 | 粒度 D90/奈米 |
|--------|-----------|-----------|
| 比較例 1  | 1100      | 2253      |
| 比較例 3  | 1515      | 2249      |
| 發明例 1  | 142.5     | 224.6     |
| 發明例 10 | 149.4     | 241.3     |
| 發明例 11 | 616.0     | 866.0     |
| 發明例 12 | 208.2     | 347.0     |
| 發明例 13 | 567.0     | 679.0     |

【0100】在此使用的連接詞「包含(comprising)」，其與「包括(including)」、「含有(containing)」、或「特徵為(characterized by)」同義，為包容性或開放式，且不排除額外的未陳述要素或方法步驟。然而，在此每次詳述「包含(comprising)」意圖為該術語亦包含片語「本質上由…組成(consisting essentially of)」及「由…組成(consisting of)」作為替代性具體實施例，其中「由…組成」排除任何未指定的要素或步驟，及「本質上由…組成」可包含實際上不影響所考量的組成物或方法之基本及新穎特徵之額外的未陳述要素或步驟。當在此指稱數量平均分子量( $M_n$ )時，數量平均分子量應被視為藉沸點上升法分析測量。

【0101】雖然本發明已關於其較佳具體實施例而說明，但應了解，所屬技術領域者閱讀本說明書則其各種修改將變得明白。因此應了解，在此揭示的本發明意圖涵蓋此種落在所附申請專利範圍之範圍內的修改。

#### 【符號說明】

無。

## 【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種具有以下結構之分散劑：

$(PE1)_p-MA-(PE2)_q$ ，其中

(a) MA 為數量平均分子量為 300 至 100,000 克/莫耳之多胺物種；

(b) PE1 為式  $R_1-(Q)_b-[OR_3-C(=O)]_n-(X)_z$  之聚酯鏈，其中

(i)  $R_1$  為 H-、 $R_2C(=O)-$ 、或  $R_2-O(C=O)-R_5-(C=O)-$ ，其中  $R_2$  為含有 1 至 25 個碳原子之烴鏈，及  $R_5$  為含有 1 至 20 個碳原子之烴鏈，

(ii) Q 衍生自具有 4 至 7 個碳原子之二羥基單羧酸，且在聚酯鏈中形成分支點，及 b 為 0、1、或 2，

(iii)  $R_3$  為含有 3 至 25 個碳原子之烴鏈，或  $-R_4-OC(=O)R_5-$ ，其中  $R_4$  為含有 2 至 30 個碳原子之烴鏈，及  $R_5$  為含有 1 至 20 個碳原子之烴鏈，

(iv) n 為 3 至 43，及

(v) z 為 0 或 1，其中當 z 為 1 時 X 為  $O^-$  且 PE1 以鹽鍵聯附接 MA，及當 z 為 0 時 PE1 以醯胺鍵附接 MA；  
其中 PE1 以至少 10 莫耳百分比之醯胺鍵附接 MA；

(c) PE2 為式  $R_6-(T)_m-(Q)_b-(V)_r-(Z)_y-O^-$  之聚酯鏈，其中

(i) y 為 0 或 1，其中當 y 為 0 時， $R_6$  為 H-或  $R_2C(=O)-$ ，當 y 為 1 時， $R_6$  為  $R_2O-$ 或  $R_2O-(CH_2CHR_7O)_s-$ ，及 s 為 1 至 45，且 Z 衍生自多磷酸、五氧化磷、或 5 或 6 員環狀酐，及  $R_7$  為 H 或  $CH_3$  或  $CH_2CH_3$ ；

(ii) Q 衍生自具有 4 至 15 個碳原子之二羥基單羧酸，且在聚酯鏈中形成分支點，及 b 為 0、1、或 2，

(iii) T 為衍生自乳酸交酯、乙交酯、乳酸、或經乙酸單體之聚酯化反應的單體重複單元，及 m 為 1 至 50，

(iv) V 為衍生自具有 4 至 12 個碳原子之內酯單體或具有 4 至 20 個碳原子之羥基羧酸單體之聚酯化反應的重複單元，

(v) r 為 0 至 30，

其中 PE2 以鹽鍵聯附接 MA，及其中 p 與 q 均為至少 1， $p+q$  為 2 至 800，及 p 對 q 的相對比例為 90:10 至 10:90。

【第 2 項】如請求項 1 之分散劑，其中 PE1 以至少 50 莫耳百分比之醯胺鍵附接 MA。

【第 3 項】如請求項 1 或 2 之分散劑，其中 PE1 以至少 90 莫耳百分比之醯胺鍵附接 MA。

【第 4 項】如請求項 1 至 3 中任一項之分散劑，其中  $R_7$  為 H。

【第 5 項】如請求項 1 至 4 中任一項之分散劑，其中 MA 的數量平均分子量為 600 至 50,000 克/莫耳。

【第 6 項】如請求項 1 至 5 中任一項之分散劑，其中 MA 選自於由具有 6 個以上的胺基之多胺、聚乙烯胺、或聚烯丙胺所組成的群組。

【第 7 項】如請求項 1 至 6 中任一項之分散劑，其中 MA 包含聚乙亞胺或經修改聚乙亞胺。

【第 8 項】如請求項 1 至 7 中任一項之分散劑，其中  $p+q$  為平均 4 至 200。

【第 9 項】如請求項 1 至 7 中任一項之分散劑，其中 p 對 q 的相對比例為 50:50 至 20:80。

【第 10 項】如請求項 1 至 9 中任一項之分散劑，其中 PE1 不含衍生自乳酸交酯、乙交酯、乳酸、或羥乙酸之單體。

【第 11 項】如請求項 10 之分散劑，其中 Z 選自  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}- \\ | \end{array}$ ，其中 Z 連接兩個  $\text{R}_6-(\text{T})_m-(\text{Q})_b-(\text{V})_r$  鏈，及第三鍵附接  $\text{O}^-$ 、 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}- \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ -\text{P}-\text{O}-\text{P}- \\ | \quad \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ 、或  $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{R}_8-\text{C}- \\ \parallel \quad \parallel \end{array}$ ，其中  $\text{R}_8$  為具有選用 C1-20 鏈取代基之 C2 或 C3 烷基碳鏈，或具有來自羧酸、鹵化物、C1-4 碳鏈、或硝基的選用取代基之 C6 或 C10 芳香族結構。

【第 12 項】如請求項 1 至 11 中任一項之分散劑，其中 Q 衍生自選自 2,2-貳(羥基甲基)丁酸、2,2-貳(羥基甲基)丙酸、或其混合物之二羥基單羧酸。

【第 13 項】一種藉由將兩種不同的聚酯以多胺物種反應而製備聚酯分散劑之方法，其中該方法的步驟包含：

- (a) 提供數量平均分子量為 300 至 100,000 克/莫耳之多胺物種 (MA)；
- (b) 提供第一聚酯(PE1)，其中第一聚酯不含衍生自乳酸交酯、乙交酯、乳酸、或羥乙酸之單體單元；
- (c) 在高於 100°C 的溫度將 PE1 以 MA 反應，其中第一聚酯以至少 10 莫耳百分比之醯胺鍵附接多胺物種而形成  $(\text{PE}1)_p\text{-MA}$ ；
- (d) 提供含有衍生自乳酸交酯、乙交酯、乳酸、或羥乙酸單體之聚酯化反應的單體重複單元之第二聚酯(PE2)；
- (e) 在低於 100°C 的溫度將 PE2 以  $(\text{PE}1)_p\text{-MA}$  反應，而在 PE2 與  $(\text{PE}1)_p\text{-MA}$  之間形成鹽鍵聯而形成  $(\text{PE}1)_p\text{-MA}-(\text{PE}2)_q$ 。

【第 14 項】如請求項 13 之方法，其中  $p$  與  $q$  均為至少 1， $p+q$  為 2 至 800 之間，及  $p$  對  $q$  的相對比例為 50:50 至 20:80。

【第 15 項】如請求項 13 或 14 之方法，其中 PE1 具有式  $R_1-(Q)_b-[OR_3-C(=O)]_n-(X)_z$ ，其中

- (i)  $R_1$  為 H-或  $R_2C(=O)-$ ，其中  $R_2$  為含有 1 至 25 個碳原子之烴鏈，
- (ii)  $Q$  衍生自具有 4 至 15 個碳原子之二羥基單羧酸，且在聚酯鏈中形成分支點，及  $b$  為 0、1、或 2，
- (iii)  $R_3$  為含有 3 至 25 個碳原子之烴鏈，或  $-R_4-OC(=O)R_5-$ ，其中  $R_4$  為含有 2 至 30 個碳原子之烴鏈，及  $R_5$  為含有 1 至 20 個碳原子之烴鏈，
- (iv)  $n$  為 3 至 43，及
- (v)  $z$  為 0 或 1，其中當  $z$  為 1 時  $X$  為  $O^-$  且 PE1 以鹽鍵聯附接 MA，及當  $z$  為 0 時 PE1 以醯胺鍵附接 MA。

【第 16 項】如請求項 13 至 15 中任一項之方法，其中 PE2 為式  $R_6-(T)_m-(Q)_b-(V)_r-(Z)_y-O-$  之聚酯鏈，其中

- (i)  $y$  為 0 或 1，其中當  $y$  為 0 時， $R_6$  為 H-或  $R_2C(=O)-$ ，當  $y$  為 1 時， $R_6$  為  $R_2O-$ 或  $R_2O-(CH_2CHR_7O)_s-$ ，及  $s$  為 1 至 45，且  $Z$  衍生自多磷酸，及  $R_7$  為 H 或  $CH_3$  或  $CH_2CH_3$ ；
- (ii)  $Q$  衍生自具有 4 至 15 個碳原子之二羥基單羧酸，且在聚酯鏈中形成分支點，及  $b$  為 0、1、或 2，
- (iii)  $T$  為衍生自乳酸交酯、乙交酯、乳酸、或羥乙酸單體之聚酯化反應的單體重複單元，及  $m$  為 1 至 50，
- (iv)  $V$  為衍生自具有 4 至 12 個碳原子之內酯單體或具有 4 至 20 個碳原子之羥基羧酸單體之聚酯化反應的重複單元，
- (v)  $r$  為 0 至 30。

【第 17 項】如請求項 13 至 16 中任一項之方法，其中步驟(c)包含將 PE1 以 MA 反應 2 至 72 小時。

【第 18 項】如請求項 13 至 17 中任一項之方法，其中步驟(e)包含將 PE2 以 $(PE1)_p$ -MA 反應 1 至 24 小時。

【第 19 項】如請求項 13 至 18 中任一項之方法，其進一步包含在實行步驟(d)之前將步驟(c)的反應產物 $[(PE1)_p$ -MA]冷卻到低於 100°C。

【第 20 項】如請求項 13 至 19 中任一項之方法，其中 PE1 以至少 50 莫耳百分比之醯胺鍵附接 MA。

【第 21 項】如請求項 13 至 20 中任一項之方法，其中 PE1 以 90 莫耳百分比之醯胺鍵附接 MA。

【第 22 項】如請求項 13 至 21 中任一項之方法，其中 MA 的數量平均分子量為 600 至 50,000 克/莫耳。

【第 23 項】如請求項 13 至 22 中任一項之方法，其中 MA 選自於由具有 3 個以上的氮原子之非聚合烷胺、聚乙烯胺、或聚烯丙胺所組成的群組。

【第 24 項】如請求項 13 至 23 中任一項之方法，其中 MA 包含聚乙亞胺或經修改聚乙亞胺。

【第 25 項】如請求項 13 至 24 中任一項之方法，其進一步包含步驟(f)：

將 $(PE1)_p$ -MA- $(PE2)_q$ 以(a)異氰酸酯、內酯、環氧基、酐、環狀碳酸酯、(甲基)丙烯酸酯經由麥可(Michael)加成反應，及/或具有與一級或二級胺反應形成鹽或共價鍵之基之聚合物種，(b)可將胺基轉化成氧化氮之氧化物種，(c)鹽化劑進行反應，或者(d)將該多胺物種或含該多胺物種之分散劑之三級胺基以四級化試劑進行反應，而形成四級化胺基。

【第 26 項】如請求項 13 至 25 中任一項之方法，其中 Q 衍生自選自 2,2-貳(羥基甲基)丁酸、2,2-貳(羥基甲基)丙酸、或其混合物之二羥基單羧酸。

【第 27 項】一種如請求項 13 至 26 中任一項之方法的反應產物之用途，其係作為分散劑。

【第 28 項】一種塗料、塗漆、墨水、或複合橡膠或塑膠，其包含分散的微粒固體、連續介質、及分散劑化合物，其中該分散劑包含如請求項 1 至 12 中任一項之分散劑。

【第 29 項】一種塗料、塗漆、墨水、或複合橡膠或塑膠，其包含分散的微粒固體、連續介質、及分散劑化合物，其中該分散劑係/可藉如請求項 13 至 26 中任一項之方法得到。