

發明專利說明書

200400203

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92115100

※ 申請日期：92.6.3

※IPC 分類：C07F 283/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

做為顏料分散劑之具有胺基甲酸乙酯/尿素基團的接枝共聚物

GRAFT COPOLYMER WITH A URETHANE/UREA GROUP AS A
PIGMENT DISPERSANT

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MIRIAM D. MECONNAHEY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街 1007 號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898,
U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

馬碩華

SHEAU-HWA MA

住居所地址：(中文/英文)

美國賓州西徹斯特市泰德爾路 1235 號

1235 TWADDELL DRIVE, WEST CHESTER, PENNSYLVANIA

19382, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

肆、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： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1. 美國；2002 年 06 月 03 日；10/162,186
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國；2002 年 06 月 03 日；10/162,186
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 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】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種聚合的顏料分散劑；更特別的是，係關於一種具有胺基甲酸乙酯/尿素基團作為顏料錨定基團之接枝共聚物顏料分散劑。

【先前技術】

可於有機液體中有效地分散顏料之聚合的顏料分散劑已在技藝中熟知，且已使用來形成能使用在多種含有溶劑的塗佈組成物中之顏料分散液。現今，此些顏料分散劑已廣泛使用在例如經著色的外部塗料中，其含有溶劑而可用於汽車及卡車上。

先前，大多的聚合分散劑都集中在無規共聚物，但是這些相當無效率的材料已由經結構化的顏料分散劑(諸如接枝共聚物)取代。過去已使用的接枝共聚物分散劑則描述在例如懷布雷趣次(Huybrechts) 1998年12月22日所主張的美國專利案號5,852,123中。此些接枝共聚物包括一聚合物骨架及一接枝到該骨架上之大單體側鏈，且已將一已熟知作為顏料錨定基團的極性基團(其設計來吸附在該顏料粒子的表面)附接到該大單體或骨架上，並將該共聚物分散劑附接至該顏料表面。

如描述在上述之懷布雷趣次的美國專利案號5,852,123中，尿素基團為一極有用的顏料錨定基團。此些基團高度不溶於有機溶劑中，但可由廣泛範圍的顏料選擇性地吸收，而不容易由極性溶劑或其它存在於該塗料系統中的極

性官能基團(其會對在該些顏料表面上的吸附產生競爭)將其從顏料表面置換掉。因此，其可容易形成穩定且無凝聚的分散劑，而使製造出的塗料具有好的噴灑流變學和優良的顏色均勻性。雖然過去的操作顯示出包含尿素的接枝共聚物為一重要的分散劑，但它們亦遇到一些明顯的缺點。例如，該些尿素錨定基團習慣上會藉由將包含尿素官能基團的單體共聚合到該骨架、大單體或二者上而引進該接枝共聚物。但是，商業上可購得的尿素官能性單體昂貴且少數，並且通常不提供純的形式，而此會導致品質問題。

因此，對新型的化學物質及方便的方法仍然有需求，以擴大可使用的尿素基團之選擇型式，且可最佳化上述描述的顏料分散劑之製造及性能。

【發明內容】

本發明提供一種合適於使用作為顏料分散劑的組成物，其包含一種接枝共聚物(較佳為丙烯酸接枝共聚物)，其中該接枝共聚物之重量平均分子量約為3,000-150,000，且包含約10-90重量%的聚合骨架和相符合約90-10重量%而附接至該骨架的大單體側鏈，其中

(1)該聚合骨架可從已聚合的乙烯基化不飽和單體形成；及

(2)該些側鏈為在單一末端位置處附接至該骨架的大單體，其可從已聚合的乙烯基化不飽和單體形成，且具有約1,000-30,000的重量平均分子量；

其中該接枝共聚物已在骨架、側鏈或二者上附接上該胺

基甲酸乙酯/尿素顏料錨定基團。

該胺基甲酸乙酯/尿素錨定基團較佳地藉由與在骨架、側鏈或二者上的官能基團反應而附接至該接枝共聚物。

在一個較佳的具體實施例中，該接枝共聚物包含約2至70重量%(以該接枝共聚物的總重量為準)之聚合的乙烯基化不飽和單體(其包含已聚合至骨架、側鏈或二者之羥基官能基)，其中該些羥基會與一載有至少二個異氰酸酯基團的聚異氰酸酯化合物反應，且該聚異氰酸酯化合物可進一步與氨或一載有一級或二級胺的化合物反應，以在該接枝共聚物上形成該胺基甲酸乙酯/尿素顏料錨定基團。名稱"胺基甲酸乙酯/尿素錨定基團"意謂著一尿素官能基團其經由胺基甲酸乙酯鏈結附接至該接枝共聚物結構。

本發明亦提供一種穩定且無凝聚的顏料分散液，其可藉由將本發明之顏料分散劑與任何數量之可商業購得的顏料和適當的有機液體載劑結合而形成。這些分散劑在含有溶劑的塗佈物中(特別是汽車塗料)特別有用，其中它們可授予該塗料有均勻的顏色，同時可提供改善的顏料使用效率、較低的塗料黏度且可減低放出揮發性有機溶劑。

【實施方式】

本發明之新穎的顏料分散劑包含一具有胺基甲酸乙酯/尿素官能基團的接枝共聚物。該接枝共聚物可於大單體之存在下，藉由共聚合乙烯基化不飽和骨架單體而形成。該大單體較佳地僅具有一個末端乙烯基化不飽和基團、可形成該接枝共聚物的側鏈且可首先製備。然後，其可與選擇

用做骨架組成物的乙烯基化不飽和單體共聚合而形成該接枝結構。然後，該胺基甲酸乙酯/尿素基團藉由與在骨架、側鏈或二者上之官能基團反應而附接至該共聚物。

該接枝共聚物包含約10-90重量% (較佳為約20-80重量%) 的聚合骨架及相符合約90-10重量% (較佳為約80-20重量%) 的側鏈。該接枝共聚物之重量平均分子量約3,000-150,000及較佳為約10,000-100,000。該接枝共聚物的側鏈可從具有重量平均分子量約1,000-30,000 (較佳為約2,000至15,000) 的大單體形成。於本文中所指出的全部分子量皆利用GPC (凝膠滲透層析法) 使用聚甲基丙烯酸甲酯標準物來測量。

如上述指出，在本發明中有用的大單體包含一單一末端的乙烯基化不飽和基團，其將與該骨架單體聚合而形成該接枝共聚物。該大單體較佳地從聚合的丙烯酸及甲基丙烯酸單體形成。最佳的是，該大單體主要包含甲基丙烯酸、其酯類之聚合的單體或這些單體的混合物。較佳的單體包括甲基丙烯酸烷酯類、甲基丙烯酸環脂酯類及甲基丙醯酸芳酯類。典型可使用的甲基丙烯酸烷酯類在其烷基中具有1-18個碳原子，諸如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸三級丁酯、甲基丙烯酸戊酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸壬酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、甲基丙烯酸乙氧基三甘醇酯及其類似物。亦可使用甲基丙烯酸環脂酯類，諸如甲基丙

烯酸三甲基環己酯、甲基丙烯酸三級丁基環己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸異苄酯及其類似物。亦可使用甲基丙醯酸芳酯類，諸如甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯酯及其類似物。

亦可使用其它乙烯基化不飽和單體來形成該大單體，諸如丙烯酸、丙烯酸烷酯類、丙烯酸環脂酯類及丙烯酸芳酯類。較佳的丙烯酸烷酯類在其烷基中具有1-18個碳原子，諸如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸三級丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯及其類似物。可使用丙烯酸環脂酯類，諸如丙烯酸環己酯、丙烯酸三甲基環己酯、丙烯酸三級丁基環己酯及其類似物。亦可使用丙烯酸芳酯類，諸如丙烯酸苄酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯及其類似物。除了丙烯酸單體外，可使用其它可聚合的單體來形成大單體，包括乙烯基芳香族類，諸如苯乙烯、三級丁基苯乙烯及乙烯基甲苯及其類似物。亦可使用異丁烯腈及丙烯腈單體。

為了保證所產生的大單體僅具有一個將與該骨架單體聚合而形成該接枝共聚物之末端乙烯基化不飽和基團，該些大單體最方便的是利用自由基聚合反應方法來製備，其中所選擇用做大單體組成物的乙烯基化不飽和單體，於一包含 Co^{+2} 基團、 Co^{+3} 基團或二者之混合物的催化銻鏈轉移劑存在下聚合。該大單體聚合反應可在有機溶劑或溶劑混合物

中使用習知的聚合反應起始劑進行。在用來製備該大單體的典型第一製程步驟中，將該些單體與一惰性有機溶劑及一鈷鏈轉移劑混合，且加熱至該反應混合物的迴流溫度。在隨後的步驟中，加入其它單體、鈷鏈轉移劑及習知的偶氮或過氧化氫型式聚合反應起始劑，且在迴流下持續該聚合反應，直到形成想要的大單體分子量。

較佳的鈷鏈轉移劑則描述在珍諾維克日(Janowicz)等人的美國專利案號4,680,352及珍諾維克日的4,722,984中，其全文以參考方式併入本文。最佳的鈷鏈轉移劑有五氟鈷酸鹽(II)、二水雙(硼二氟二甲基乙二醛二肟)鈷酸鹽(II)、及二水雙(硼二氟苯基乙二醛二肟)鈷酸鹽(II)。這些鏈轉移劑的使用濃度典型為約2-5000 ppm (以該些單體的總重量為準)，且依欲聚合的特別單體和想要的分子量而定。藉由使用此些濃度，可方便地製備具有想要的分子量之大單體。

在形成如上所述之大單體後，可選擇性地汽提該溶劑，且將該些骨架單體与其它溶劑及聚合反應起始劑一起加入至該大單體，以利用習知的自由基聚合反應來製備該接枝共聚物結構。該骨架單體可使用如上所述之任何習知的偶氮或過氧化氫型式起始劑及有機溶劑，經由該大單體的單一末端不飽和基團來與該大單體共聚合。通常將此聚合反應持續在該反應混合物的迴流溫度下，直到形成具有想要的分子量之接枝共聚物。該骨架(如大單體)可從聚合的乙烯基化不飽和單體形成，亦可在骨架中使用上述列出之任何使用在大單體中的單體。較佳地，該骨架可從聚合的丙烯

酸及甲基丙烯酸單體形成，特別是主要從如上文編列之聚合的丙烯酸、丙烯酸烷酯、丙烯酸環脂酯及丙烯酸芳酯單體形成。其它較佳的單體包括如上文編列之甲基丙烯酸、甲基丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸環脂酯或芳基甲基丙烯酸酯單體。亦可使用如上文編列之乙烯基芳香族及丙烯腈單體。

可使用來形成大單體及接枝聚合物二者的典型聚合反應起始劑有任何商業上可購得之過氧或偶氮起始劑，其限制為需在該些溶劑及該單體混合物之溶液中具有溶解度，且在聚合反應溫度下具有適當的半生期。如使用於本文，"適當的半生期"指為約10分鐘至4小時的半生期。最佳的為偶氮型式起始劑，諸如2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(甲基丁腈)及1,1'-偶氮雙(氰基環己烷)。該過氧系起始劑的實例有過氧化苯甲醯基、過氧化月桂醯基、過氧特戊酸三級丁酯，亦可使用過辛酸三級丁酯，只要它們在大單體之反應條件下不會相反地與該些鏈轉移劑反應。

可使用來形成大單體與接枝共聚物二者之典型溶劑有醇類，諸如甲醇、乙醇、正丙醇及異丙醇；酮類，諸如丙酮、丁酮、戊酮、己酮及甲基乙基酮；醋酸、丙酸及丁酸類之烷基酯類，諸如醋酸乙酯、醋酸丁酯及醋酸戊酯；醚類，諸如四氫呋喃、二乙基醚；乙二醇、聚乙二醇單烷基及二烷基醚類，諸如乙二醇乙醚類及卡必醇類；及二醇類，諸如乙二醇及丙二醇；及其混合物。在該些大單體或接枝共聚物之合成時使用具有活性氫之溶劑(諸如醇類)的實例

中，則需將它們從系統中移除，以避免干擾隨後使用來在上面形成顏料錨定基團的化學物質。此可經由汽提而容易地達成。

本發明之接枝共聚物亦包含一附接至該骨架或大單體側鏈任一種或二者之極性胺基甲酸乙酯/尿素顏料錨定基團。較佳是，該顏料錨定基團縮合在該接枝共聚物的骨架上。使用在本發明中的顏料錨定基團更特別為一種經由胺基甲酸乙酯鍵結而附接至接枝共聚物的尿素基團，此於本文中亦指為胺基甲酸乙酯/尿素基團。此附接化學物乾淨且極容易使用，而此為本發明的主要優勢。

該些胺基甲酸乙酯/尿素顏料錨定基團可較佳地利用下列方法加入：藉由在其合成期間將羥基官能基嵌入該接枝共聚物結構之骨架或側鏈或二者，然後讓該已嵌入接枝共聚物結構的羥基官能基團與一載有至少二個異氰酸酯基團的化合物反應，進一步讓該異氰酸酯化合物與氨或一包含一級或二級胺的化合物反應，以在該接枝共聚物結構上形成至少一個經由胺基甲酸乙酯鍵結附接至該接枝共聚物的尿素基團。

該些羥基官能基團可藉由在該大單體、骨架或二者的聚合期間，加入一合適的乙烯基化不飽和羥基官能基單體而嵌入該接枝共聚物結構。通常使用一包含一級或二級羥基的羥基官能基單體或這些單體之混合物。一級羥基對異氰酸酯基團具有相對較高的反應性而有較快的反應。二級羥基與異氰酸酯基團之反應較慢，但是可提供更多控制。因

此，羥基的型式及其相對的量將逐例依想要的反應程度及控制性而變化。包含此些羥基的較佳單體有丙烯酸及甲基丙烯酸羥基烷酯類，其在烷基上具有1-10 (較佳為1-4)個碳原子。包含一級羥基的單體實例包括丙烯酸羥基甲酯、甲基丙烯酸羥基甲酯、丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸3-羥基丙酯、甲基丙烯酸3-羥基丙酯、丙烯酸4-羥基丁酯、甲基丙烯酸4-羥基丁酯及其類似物。包含二級羥基的單體實例包括丙烯酸2-羥基丙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯、丙烯酸2-羥基丁酯、甲基丙烯酸2-羥基丁酯及其類似物。

所需的羥基官能基單體量亦將逐例依最後特別的應用用途所需之想要的顏料錨定程度而變化。通常來說，可使用來形成該些在接枝共聚物中的顏料錨定基團之羥基官能基單體的濃度應該至少約1重量% (以該接枝共聚物的總重量為準)，以授予該接枝共聚物適當的顏料錨定官能基。在較低的濃度下，與顏料的交互作用會不足而避免凝聚，特別是在更大極性的溶劑中。使用來形成該顏料錨定基團的這些單體之較佳濃度為約2至約70重量% (更佳為約5-20重量%)，以該接枝共聚物的總重量為準。

上述所提及的官能性羥基一旦嵌入該骨架、側鏈或二者，則隨後會與每分子平均具有至少二個異氰酸酯基團之聚異氰酸酯化合物反應，以在該接枝共聚物上形成一胺基甲酸乙酯鍵結。在此反應期間會發生一些交聯而產生一較高的分子量聚合物部分，但是較佳的是選擇反應條件使得

該交聯反應最小化，且有至少一個未反應的異氰酸酯基團餘留在該接枝共聚物中。亦可如進一步描述於下列般選擇反應條件，使得部分羥基在該塗佈物中仍然未反應或無進行交聯反應。該些使用在前述反應中的聚異氰酸酯較佳為有機聚異氰酸酯類。這些可為任何合適的脂肪族、環脂族或芳香族聚異氰酸酯類。二異氰酸酯類通常較佳，然而亦可使用較高的聚異氰酸酯類，諸如三異氰酸酯類。在該些異氰酸酯基團間具有不同反應性的異氰酸酯化合物最佳。

合適的脂肪族二異氰酸酯之實例有直鏈二異氰酸脂肪酯，諸如二異氰酸1,4-四亞甲酯及二異氰酸1,6-六亞甲酯及其類似物。同樣地，可使用二異氰酸環脂酯。其實例包括二異氰酸異佛爾酮酯及4,4'-亞甲基-雙-(異氰酸環己酯)及其類似物。合適的二異氰酸芳香酯之實例有二異氰酸對-亞苯基酯、二異氰酸亞甲基二苯基酯、聚合的二異氰酸亞甲基二苯基酯及二異氰酸2,4-或2,6-甲苯酯及其類似物。某些較高的聚異氰酸酯類(諸如三異氰酸酯類)之實例有三異氰酸亞甲基三苯基酯、三異氰酸1,3,5-苯酯、三異氰酸2,4,6-甲苯酯及其類似物。亦可使用其它較高的聚異氰酸酯類，諸如異氰酸酯預聚物類。這些可從一有機聚異氰酸酯及一多元醇來形成。可使用任何先前提及的聚異氰酸酯與多元醇來形成一預聚物。可使用諸如三甲醇烷烴的多元醇，如三甲醇丙烷或乙烷。亦可使用聚合的多元醇，諸如聚己內酯雙醇類及三醇類。二異氰酸芳香酯類(諸如二異氰酸2,4-甲苯酯)通常最佳。

在此反應期間亦較佳的是使用觸媒，以最佳化在羥基與異氰酸酯基團間之反應。典型有用的觸媒有月桂酸烷基錫類(諸如二月桂酸二丁基錫)、乙醯乙酸二丁基錫、三級胺類(諸如三乙烯二胺)及其類似物。

為了完成錨定基團之形成，則讓殘餘在該接枝共聚物上未反應的異氰酸酯末端基團與氨或含一級或二級胺的化合物反應(即，罩端)，以提供該接枝共聚物具有一懸吊的胺基甲酸乙酯/尿素錨定基團。較佳地選擇該些反應條件，使得殘餘未反應的異氰酸酯基團可100%反應(或如可合理獲得接近100%)，而在該分散劑分子中基本上無遺留有未反應的異氰酸酯基團。

可有用地用來形成該些尿素錨定基團的一級胺實例有芳香族胺類、脂肪族胺類及包含雜環基團的一級胺類。它們可未經取代或可包含下列取代基：諸如例如羥基、酯、醯氧基、醯胺、腈、鹵素、鹵烷基、烷氧基及其類似物。可使用的芳香族胺類包括N-苄胺、苄乙胺、4-苯基丁基胺、2,2-二苯基丁基胺及其類似物。亦可使用的脂肪族胺類有諸如丙胺、丁胺、胺基乙醇、2-胺基-1-丁醇、N,N-二甲基胺基丙胺及其類似物。亦可有利地使用包含雜環基團的一級胺類，因為在該些雜環基團與顏料表面間額外的交互作用可進一步提高該分散物的穩定性。該雜環基團可為單或雙核之5至7員環，其可包含一個或多個氮原子作為環部分及選擇性地一氧及/或硫原子。有用的實例包括4-(胺基乙基)嗎福啉、2-(2-胺基乙基)-1-甲基吡咯烷、1-(2-胺基乙基)吡

咯烷、2-(2-胺基乙基)吡啶、1-(2-胺基乙基)哌啶、1-(2-胺基乙基)哌啶、1-(3-胺基丙基)咪唑、4-(3-胺基丙基)嗎福啉、1-(3-胺基丙基)-2-哌可啉、1-(3-胺基丙基)-2-吡咯烷酮及其類似物。包含雜環咪唑基團的一級胺特別佳。

可有用地用來形成尿素錨定基團之二級胺實例有芳香族胺類、脂肪族胺類及包含雜環基團的二級胺類。它們可未經取代或可包含下列取代基：諸如例如羥基、酯、鹽氧基、鹽胺、腈、鹵素、鹵烷基、烷氧基及其類似物。較佳之二級芳香族胺類包括N-苄基甲胺、N-苄基乙醇胺、N,N-二苄基胺及其類似物。亦可使用脂肪族胺類，諸如N,N-二甲基胺、N,N-二乙胺、N,N-二丁基胺、N,N-二乙醇胺及其類似物。亦可有利地使用包含雜環基團的二級胺類。該雜環基團可為單或雙核之5至7員環，其可包含一個或多個氮原子作為部分環，及選擇性地一氧及/或硫原子。有用的實例包括2-(2-甲基胺基乙基)吡啶、1-苄基哌啶、1-苄基哌啶、3-(3-吡啶基甲基胺)丙腈及其類似物。

在形成胺基甲酸乙酯/尿素錨定基團的較佳方法中，在形成上述描述的接枝共聚物後，需要移除全部具有活性氫的溶劑(包括水)，以不干擾在該接枝共聚物上的羥基與聚異氰酸酯間之反應。此可容易藉由汽提來達成，該些溶劑與水的共沸混合物(諸如甲苯/水混合物)可有利地使用於此目的。然後，將聚異氰酸酯與其它惰性溶劑加入至該聚合物溶液，持續該反應直到全部想要的異氰酸酯基團已反應，然後讓氮氣通過該聚合物溶液或將一具有一級或二級胺的

化合物加入至該聚合物溶液，且持續該反應直到殘餘未反應的異氰酸酯基團全部反應，而形成該懸吊的尿素錨定基團。另一種將此些尿素錨定基團引進該接枝共聚物的方法為首先將該些聚異氰酸酯化合物與一級或二級胺反應，然後讓該反應產物與該些在骨架、側鏈或二者上的羥基官能基團反應。

除了上述提及的胺基甲酸乙酯/尿素顏料錨定基團外，該接枝共聚物亦可在所選擇的錨定部分中包含一個或多個額外的錨定基團。在與上述描述的胺基甲酸乙酯/尿素錨定基團有關而可良好操作之特別有用的錨定基團有開鏈式或環狀醯胺基團。這些錨定基團可(及較佳為)藉由在其聚合期間將包含開鏈式或環狀醯胺官能基的乙烯基化不飽和單體共聚合至想要的部分中而獲得。丙烯酸、甲基丙烯酸及其它乙烯基醯胺單體通常較佳。

可使用來引進開鏈式醯胺基團的有用單體實例包括甲基丙烯醯胺類，諸如N-甲基甲基丙烯醯胺、N-乙基甲基丙烯醯胺、N-辛基甲基丙烯醯胺、N-十二烷基甲基丙烯醯胺、N-(異丁氧基甲基)甲基丙烯醯胺、N-苯基甲基丙烯醯胺、N-苄基甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺及其類似物；及丙烯醯胺類，諸如N-甲基丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺、N-三級丁基丙烯醯胺、N-(異丁氧基甲基)丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺、N,N-二丁基丙烯醯胺及其類似物。其它可使用來引進環狀醯胺基團的單體包括載有環狀醯胺基團的甲基丙烯酸、丙烯酸及其它

乙烯基單體，特別是N-乙烯基-2-吡咯烷酮及其類似物。亦可使用N-乙烯基己內鹽胺。通常來說，該些接枝共聚物可包含最高20重量% (以該共聚物的總重量為準)之此些鹽胺官能性單體。

除了上述描述的錨定基團外，該接枝共聚物亦可(及較佳地)包含最高約30重量% (以該接枝共聚物的總重量為準)之乙烯基化不飽和單體，該單體包含一些將與存在於該塗料組成物中之薄膜形成組分反應的未反應羥基，此羥基依次可使該分散劑變成該最後網狀物的永久部分。如若發生該分散劑殘存一未反應的組分時，此結構可提高薄膜黏附力、一般可改善該塗料的整體機械性質及可防止該薄膜在老化後損壞或層離。例如，該些未反應的羥基可放置在該骨架中或在該大單體分枝中或二者，且可藉由僅將一部分的羥基轉換成胺基甲酸乙酯/尿素錨定基團而獲得。

本發明之特別有用的接枝共聚物則例證在下列所提供的實例中。

雖然不意欲由任何特別的理論所限制，當將這些接枝聚合物使用作為顏料分散劑時，其認為可藉由錨定到該顏料粒子上環繞該顏料粒子形成一聚合物層而操作，該層具有一可溶解在其中且延伸進入該環繞的有機溶劑媒質之個別部分，以提供該些顏料粒子的空間穩定性。然後，該些顏料粒子彼此不足夠接近而難以凝聚，除非在該分散劑聚合物與該些顏料表面之間有不足的交互作用。已發現使用於本文的顏料錨定基團可與更寬範圍的顏料有效地互相作

用，此可使本發明之接枝共聚物由較寬範圍的顏料選擇性地吸收，且不會由極性溶劑或其它存在於該塗料系統中的極性官能基團(其會對在該些顏料表面上的吸附產生競爭)從該顏料表面取代。因此，可容易地從本發明之接枝共聚物形成穩定且無凝聚的分散液或色漿。

為了形成一顏料分散液或色漿，典型地會將顏料加入至該在常用的有機溶劑或混合物中之接枝共聚物，且使用習知的技術來分散，諸如高速度混合、球磨研磨、砂磨、引導磨碎機(attritor guiding)或二個或三個輥磨。該接枝共聚物分散劑的量需要足以覆蓋該些顏料粒子的表面積。通常來說，所產生的顏料分散液具有約2/100至200/100之分散劑與顏料重量的比率。

可使用任何使用在塗料中的習知顏料來形成該顏料分散液。合適的顏料實例包括金屬氧化物類，諸如二氧化鈦、不同顏色的氧化鐵類及氧化鋅；碳黑；充填劑顏料類，諸如滑石、瓷土、重晶石、碳酸鹽類及矽酸鹽類；廣泛多種的有機顏料，諸如二氫呋吡啶二酮類、酞腈類、二萘嵌苯類、偶氮顏料及陰丹酮類；吡唑類，諸如吡唑紫、異吡啶酮類、異吡啶酮類、硫靛紅及苯并咪唑啉酮類；及金屬薄片諸如鋁薄片、有珍珠光彩的薄片及其類似物。

可想要的是將其它可選擇的原料加入至該顏料分散液，諸如抗氧化劑類、流量控制劑類、UV安定劑類、光淬滅劑類及吸收劑類和流變學控制劑類，諸如煙燻二氧化矽及微凝膠體類。亦可加入其它薄膜形成聚合物，諸如丙烯酸類、

丙烯酸胺基甲酸乙酯類、聚酯胺基甲酸乙酯類、聚酯類、醇酸樹脂類、聚醚類及其類似物。

可將本發明之顏料分散劑加入至多種含有溶劑的塗佈物或塗料組成物，諸如底塗類(primers)、底塗表面劑類(primer surfacers)、表面塗佈物類(topcoats)(其可為單塗層類(monocoats)或透明塗料的底漆(basecoats)/底漆清漆(basecoat finish))。這些組成物可包含薄膜形成黏著劑聚合物類，諸如羥基官能基的丙烯酸及聚酯樹脂；及交聯劑類，諸如受保護的異氰酸酯類、烷基化的三聚氰胺類、聚異氰酸酯類、環氧樹脂類及其類似物。該接枝共聚物較佳地包含一些官能基團，其在該塗佈組成物硬化後將與其它薄膜形成組分反應而變成最後薄膜的網狀物部分。亦因為該接枝共聚物為一種優良的分散劑，聚合物與顏料或使用來分散之聚合物的比率少於習知使用的分散劑。再者，本發明之接枝聚合物允許該塗佈物使用較高分子量的黏著劑聚合物來改善該塗佈物的薄膜性質，此由於於此所獲得的分散液已改善其流變性(即，較低的黏度)。最近，因為於本文所使用之尿素錨定基團型式較易且更方便使用，故可形成一種更耐用的分散液。

下列實例闡明本發明。除非其它方面有指出，否則全部的份及百分比皆以重量為基礎。全部的分子量皆利用(GPC)凝膠滲透層析法，使用聚甲基丙烯酸甲酯標準物來測量。Mn代表數均分子量及Mw代表重量平均分子量。全部的黏度測量則使用加德納-侯茲(Gardner-Holtz)尺度報導。

實例

製備一大單體且將其配製成一接枝共聚物分散劑，然後將這些聚合的分散劑配製成一顏料分散液而評估其性能。

實例 1BMA/MMA大單體之製造，50/50重量%

此實例闡明可使用來形成本發明之接枝共聚物的大單體之製備。12升的燒瓶配備有溫度計、攪拌器、添加漏斗、加熱罩、迴流冷凝器及將氮維持覆蓋在反應物上方的設備。將該燒瓶保持在正的氮氣壓力下並使用下列原料。

<u>部分 1</u>	<u>重量(克)</u>
甲基乙基酮	1320
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	518.4
甲基丙烯酸丁酯(BMA)	518.4
<u>部分 2</u>	
二水雙(硼二氟二苯基乙二醛二肟)鈷酸鹽(II)，Co (DPG-BF ₂)	0.128
甲基乙基酮	167.9
<u>部分 3</u>	
2,2'-偶氮雙(甲基丁腈)(伐若(Vazo)® 67 由杜邦(DuPont)公司，威明頓(Wilmington)，DE)	8.49
甲基乙基酮	110
<u>部分 4</u>	
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	2073.6
甲基丙烯酸丁酯(BMA)	2073.6
<u>部分 5</u>	
2,2'-偶氮雙(甲基丁腈)(伐若® 67 由杜邦公司，威明頓，DE)	84.9
甲基乙基酮	<u>1100</u>
總共	7975.392

將部分1的混合物充入該燒瓶，將該混合物加熱至迴流溫度並迴流約20分鐘。然後，將部分2的溶液加入至該燒瓶超過5分鐘並迴流該反應混合物10分鐘。然後，加入部分3超過5分鐘，同時將該反應混合物保持在迴流溫度。然後，將部分4及部分5同步進料至該反應器超過240分鐘，同時遍及整個加入程序將該反應混合物保持在迴流溫度。持續迴流另一2小時，將該溶液冷卻至室溫及填滿。所產生的大單體溶液為一種亮黃色透明的聚合物溶液，具有約62.0%的固體含量。該大單體具有5,288 Mw及3,367 Mn。

實例2

在骨架上含有胺基甲酸乙酯/尿素基團的接枝共聚物之製備

此實例顯示出從上述製備之大單體來製備本發明在骨架上包含胺基甲酸乙酯/尿素基團的接枝共聚物，特別是丙烯酸甲酯-共-丙烯酸羥基丙酯(2,4-二異氰酸甲苯酯/氨)-g-甲基丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸甲酯，12.87/5.51(7.38/0.72)//36.76/36.76重量%。

2升的燒瓶如實例1般配備。將該燒瓶保持在正的氮氣壓力下並使用下列原料。

<u>部分 1</u>	<u>重量(克)</u>
實例 1 之大單體	787.7
醋酸乙酯	5.0
<u>部分 2</u>	
丙烯酸甲酯	89.6
丙烯酸羥基丙酯	38.4

部分 3

過辛酸三級丁酯(北美愛而富阿托化學有限公司
(Elf Atochem North America, Inc.)，費城(Philadelphia)，PA) 10.0

醋酸乙酯 90.0

部分 4

醋酸乙酯 200.0

部分 5

2,4-二異氰酸甲苯酯(拜耳公司(Bayer Corp.)， 52.4

匹茲堡(Pittsburgh)，PA)

二月桂酸二丁基錫(亞得富化學公司(Aldrich Chemical Co.)， 0.128

密爾瓦基市(Milwaukee)，WI)

部分 6

氮(無水) 5.23

部分 7

醋酸戊酯 300.0

部分 8

醋酸戊酯 304.4

總共 1882.9

將部分1的混合物充入該燒瓶，且將該混合物加熱至迴流溫度並迴流約10分鐘。同步地加入部分2及3超過3小時，同時將該反應混合物保持在迴流溫度。讓該反應混合物迴流另一小時。在冷卻後，利用GPC分析樣品。該接枝共聚物具有13,300 Mw及6,067 Mn。加入部分4，且蒸餾掉50克的水/醋酸乙酯共沸混合物。加入部分5並迴流該混合物約2小時。分析NCO含量以保證約50%的NCO基團已與在該聚合物上的羥基反應。將該反應混合物冷卻至低於迴流溫度。將部分6吹泡通過該反應混合物，直到殘餘的NCO基團轉換成尿素基團(根據IR)。加入部分7，及蒸餾掉440克的揮發性溶

劑。加入部分8。在冷卻後，填滿該聚合物溶液以產生50.3%的乳狀聚合物溶液。此接枝共聚物在骨架中包含丙烯酸甲酯、丙烯酸羥基丙酯(與2,4-二異氰酸甲苯酯/氨添加劑耦合)之共聚物，且在分枝中為甲基丙烯酸丁酯與甲基丙烯酸甲酯的無規共聚物。該接枝共聚物具有22,770 Mw及7,144 Mn及S的加德納-侯茲黏度。

實例3

在骨架上含有胺基甲酸乙酯/尿素基團的接枝共聚物之製備

此實例顯示出從上述製備的大單體來製備本發明在骨架上包含胺基甲酸乙酯/尿素基團的接枝共聚物，特別是丙烯酸丁酯-共-丙烯酸羥基丙酯(2,4-二異氰酸甲苯酯/氨)-g-甲基丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸甲酯，16.54/9.19(7.38/0.72)//33.08/33.08重量%。

2升的燒瓶如實例1般配備。將該燒瓶保持在正的氮氣壓力下並使用下列原料。

<u>部分1</u>	<u>重量(克)</u>
實例1的大單體	708.9
醋酸乙酯	22.0
<u>部分2</u>	
丙烯酸丁酯	115.2
丙烯酸羥基丙酯	64.0
<u>部分3</u>	
過辛酸三級丁酯(北美愛而富阿托化學有限公司，費城，PA)	10.0
醋酸乙酯	100.0
<u>部分4</u>	

醋酸乙酯	200.0
<u>部分 5</u>	
2,4-二異氰酸甲苯酯(拜耳公司，匹茲堡，PA)	52.4
二月桂酸二丁基錫(亞得富化學公司，密爾瓦基市，WI)	0.128
<u>部分 6</u>	
氨(無水)	5.23
<u>部分 7</u>	
醋酸戊酯	300
<u>部分 8</u>	
醋酸戊酯	304.9
總共	1882.8

重覆實例2的程序。該預聚物(在與2,4-二異氰酸甲苯酯反應之前)具有14,124 Mw及6,892 Mn。在最後冷卻後，填滿該聚合物溶液以產生51.1%的乳狀聚合物溶液。此接枝共聚物在骨架中包含丙烯酸丁酯、丙烯酸羥基丙酯(約60%與2,4-二異氰酸甲苯酯/氨添加劑耦合)的共聚物，且在分枝中為甲基丙烯酸丁酯與甲基丙烯酸甲酯之無規共聚物。同樣地，在該塗佈物中仍然有約40%可用於交聯反應的自由羥基。該接枝共聚物具有33,248 Mw及88,701 Mn及W的加德納-侯茲黏度。

實例 4

在骨架上含有胺基甲酸乙酯/尿素基團的接枝共聚物之製備

此實例顯示出從上述製備的大單體來製備本發明在骨架上包含胺基甲酸乙酯/尿素基團之接枝共聚物，特別是丙烯酸甲酯-共-丙烯酸羥丙酯(2,4-二異氰酸甲苯酯/N-丁基

胺)-g-甲基丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸甲酯，12.57/8.98
(7.21/3.03)//34.11/34.11重量%。

2升的燒瓶如實例1般配備。將該燒瓶保持在正的氮氣壓力下並使用下列原料。

<u>部分 1</u>	<u>重量(克)</u>
實例 1 的大單體	748.3
醋酸乙酯	8.0
<u>部分 2</u>	
丙烯酸甲酯	89.6
丙烯酸羥基丙酯	64.0
<u>部分 3</u>	
過辛酸三級丁酯(北美愛而富阿托化學有限公司，費城，PA)	10.0
醋酸乙酯	100.0
<u>部分 4</u>	
醋酸乙酯	200.0
<u>部分 5</u>	
2,4-二異氰酸甲苯酯(拜耳公司，匹茲堡，PA)	51.4
二月桂酸二丁基錫(亞得富化學公司，密爾瓦基市，WI)	0.128
<u>部分 6</u>	
N-丁基胺(亞得富化學公司，密爾瓦基市，WI)	22.0
<u>部分 7</u>	
醋酸戊酯	330
<u>部分 8</u>	
醋酸戊酯	<u>292.5</u>
總共	1915.9

重覆實例2的程序，除了部分6透過添加漏斗非常慢地加入來取代如實例2中吹泡通過該反應混合物，因為此反應放熱。該預聚物(在與2,4-二異氰酸甲苯酯反應之前)具有

17,529 Mw及7,269 Mn。在最後冷卻後，填滿該聚合物溶液以產生53.2%的乳狀聚合物溶液。此接枝共聚物在骨架中包含丙烯酸甲酯、丙烯酸羥基丙酯(與2,4-二異氰酸甲苯酯/N-丁基胺添加劑耦合)的共聚物，且在分枝中為甲基丙烯酸丁酯與甲基丙烯酸甲酯之無規共聚物。最後的接枝共聚物具有45,717 Mw及10,273 Mn。在最後冷卻後，該接枝共聚物溶液變成極黏及蠟狀。

實例 5

在骨架上含有胺基甲酸乙酯/尿素基團的接枝共聚物之製備

此實例顯示出從上述製備的大單體來製備本發明在骨架上包含胺基甲酸乙酯/尿素基團的接枝共聚物，特別是丙烯酸甲酯-共-丙烯酸2-羥乙酯(二異氰酸異佛爾酮酯/氨)-g-甲基丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸甲酯，14.24/5.34(10.22/0.78)//34.71/34.71重量%。

2升的燒瓶如實例1般配備。將該燒瓶保持在正的氮氣壓力下並使用下列原料。

<u>部分 1</u>	<u>重量(克)</u>
實例 1 的大單體	768.0
醋酸乙酯	12.0
<u>部分 2</u>	
丙烯酸甲酯	102.4
丙烯酸 2-羥乙酯	38.4
<u>部分 3</u>	
過辛酸三級丁酯(北美愛而富阿托化學有限公司，費城，PA)	10.0

醋酸乙酯	90.0
<u>部分 4</u>	
醋酸乙酯	200.0
<u>部分 5</u>	
二異氰酸異佛爾酮酯(拜耳公司，匹茲堡，PA)	74.3
二月桂酸二丁基錫(亞得富化學公司，密爾瓦基市，WI)	0.128
<u>部分 6</u>	
氨(無水)	5.13
<u>部分 7</u>	
醋酸戊酯	300.0
<u>部分 8</u>	
醋酸戊酯	<u>326.8</u>
總共	1922.0

重覆實例 2 的程序。該預聚物(在與二異氰酸異佛爾酮酯反應之前)具有 15,935 Mw 及 6,941 Mn。在最後冷卻後，填滿該聚合物溶液以產生 51.7% 的乳狀聚合物溶液。此接枝共聚物在骨架中包含丙烯酸甲酯、丙烯酸 2-羥乙酯(與二異氰酸異佛爾酮酯/氨添加劑耦合)的共聚物，且在分枝中為甲基丙烯酸丁酯與甲基丙烯酸甲酯的無規共聚物。該接枝共聚物具有 37,182 Mw 及 9,022 Mn 及 W 的加德納-侯茲黏度。

實例 6

在骨架上含有胺基甲酸乙酯/尿素基團的接枝共聚物之製備

此實例顯示出從上述製備的大單體來製備本發明在骨架上包含胺基甲酸乙酯/尿素基團的接枝共聚物，特別是丙烯酸丁酯-共-丙烯酸 2-羥乙酯(2,4-二異氰酸甲苯酯/氨)-g-甲基丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸甲酯，21.84/5.46(8.19/0.80)//

31.85/31.85重量%。

2升的燒瓶如實例1般配備。將該燒瓶保持在正的氮氣壓力下並使用下列原料。

<u>部分 1</u>	<u>重量(克)</u>
實例 1 的大單體	689.2
醋酸乙酯	30.0
<u>部分 2</u>	
丙烯酸丁酯	153.6
丙烯酸 2-羥乙酯	38.4
<u>部分 3</u>	
過辛酸三級丁酯(北美愛而富阿托化學有限公司，費城，PA)	10.0
醋酸乙酯	100.0
<u>部分 4</u>	
醋酸乙酯	200.0
<u>部分 5</u>	
2,4-二異氰酸甲苯酯(拜耳公司，匹茲堡，PA)	58.2
二月桂酸二丁基錫(亞得富化學公司，密爾瓦基市，WI)	0.0128
<u>部分 6</u>	
氮(無水)	5.75
<u>部分 7</u>	
醋酸戊酯	300.0
<u>部分 8</u>	
醋酸戊酯	<u>311.2</u>
總共	1896.4

重覆實例2的程序。該預聚物(在與2,4-二異氰酸甲苯酯反應之前)具有15,693 Mw及7,030 Mn。在最後冷卻後，填滿該聚合物溶液以產生51.0%的乳狀聚合物溶液。此接枝共聚物在骨架上包含丙烯酸丁酯、丙烯酸2-羥乙酯(與2,4-二異氰

酸甲苯酯/氨添加劑耦合)的共聚物，且在分枝上為甲基丙烯酸丁酯與甲基丙烯酸甲酯的無規共聚物。該接枝共聚物具有 33,787 Mw 及 8,557 Mn 及 W 的加德納-侯茲黏度。

實例 7

在骨架上含有胺基甲酸乙酯/尿素基團的接枝共聚物之製備

此實例顯示出從上述製備的大單體來製備本發明在骨架上包含胺基甲酸乙酯/尿素基團的接枝共聚物，特別是丙烯酸甲酯-共-丙烯酸羥丙酯(2,4-二異氰酸甲苯酯/1-(3-胺基丙基)咪唑)-g-甲基丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸甲酯，12.30/8.79(7.06/5.07)//33.39/33.39 重量%。

2 升的燒瓶如實例 1 般配備。將該燒瓶保持在正的氮氣壓力下及使用下列原料。

<u>部分 1</u>	<u>重量(克)</u>
實例 1 的大單體	748.3
醋酸乙酯	8.0
<u>部分 2</u>	
丙烯酸甲酯	89.6
丙烯酸羥基丙酯	64.0
<u>部分 3</u>	
過辛酸三級丁酯(北美愛而富阿托化學有限公司，費城，PA)	10.0
醋酸乙酯	100.0
<u>部分 4</u>	
醋酸丁酯	300.0
<u>部分 5</u>	
2,4-二異氰酸甲苯酯(拜耳公司，匹茲堡，PA)	52.4

二月桂酸二丁基錫(亞得富化學公司，密爾瓦基市，WI)	0.0128
<u>部分 6</u>	
1-(3-胺基丙基)咪唑(亞得富化學公司，密爾瓦基市，WI)	37.7
<u>部分 7</u>	
醋酸戊酯	200.0
<u>部分 8</u>	
醋酸戊酯	<u>158.6</u>
總共	1768.6

重覆實例2的程序，下列例外：將部分6經由添加漏斗非常慢地加入，取代如實例2般之吹泡通過該反應混合物，因為該反應放熱；及在加入部分7後，僅有260克的揮發性溶劑蒸發掉。該預聚物(在與2,4-二異氰酸甲苯酯反應之前)具有21,503 Mw及8,142 Mn。在最後冷卻後，填滿該聚合物溶液以產生51.2%的乳狀聚合物溶液。此接枝共聚物在骨架中包含丙烯酸甲酯、丙烯酸羥基丙酯(約60%與2,4-二異氰酸甲苯酯/1-(3-胺基丙基)咪唑添加劑耦合)的共聚物，且在分枝中為甲基丙烯酸丁酯與甲基丙烯酸甲酯的無規共聚物。在該塗佈物中該已聚合的丙烯酸羥基丙酯有約40%保持自由態而可用於交聯反應。該接枝共聚物具有85,601 Mw及7,364 Mn及X的加德納-侯茲黏度。

實例 8

在骨架上含有胺基甲酸乙酯/尿素基團與環狀醯胺基團二者之接枝共聚物的製備

此實例顯示出從上述製備的大單體來製備本發明在骨架上包含胺基甲酸乙酯/尿素基團與環狀醯胺基團的接枝共聚物，特別是1-乙基-2-吡咯烷酮-共-丙烯酸甲酯-共-丙烯

酸羥基丙酯(2,4-二異氰酸甲苯酯/氨)-g-甲基丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸甲酯，5.51/9.19(9.19(7.38/0.72)//34.00/34.00重量%。

2升的燒瓶如實例1般配備。將該燒瓶保持在正的氮氣壓力下並使用下列原料。

<u>部分 1</u>	<u>重量(克)</u>
實例 1 的大單體	748.3
醋酸乙酯	8.4
<u>部分 2</u>	
1-乙基-2-吡咯烷酮(亞得富化學公司，密爾瓦基市，WI)	38.4
丙烯酸甲酯	51.2
丙烯酸羥基丙酯	64.0
<u>部分 3</u>	
過辛酸三級丁酯(北美愛而富阿托化學有限公司，費城，PA)	10.0
醋酸乙酯	100.0
<u>部分 4</u>	
醋酸丁酯	400.0
<u>部分 5</u>	
2,4-二異氰酸甲苯酯(拜耳公司，匹茲堡，PA)	52.4
<u>部分 6</u>	
氨(無水)	5.13
<u>部分 7</u>	
醋酸戊酯	200.0
<u>部分 8</u>	
醋酸戊酯	<u>292.9</u>
總共	1970.7

重覆實例2的程序，除了在加入部分7後僅有蒸發掉260克的揮發性溶劑。該預聚物(在與2,4-二異氰酸甲苯酯反應

之前)具有 24,403 Mw 及 8,192 Mn。在最後冷卻之後，填滿該聚合物溶液以產生 51.7% 的乳狀聚合物溶液。此接枝共聚物在骨架中包含 1-乙基-2-吡咯烷酮、丙烯酸甲酯及丙烯酸羥基丙酯(約 60% 與 2,4-二異氰酸甲苯酯/氨添加劑耦合)的共聚物，且在分枝中為甲基丙烯酸丁酯與甲基丙烯酸甲酯之無規共聚物。在該塗佈物中，該經聚合的丙烯酸羥基丙酯有約 40% 保持自由態而可用於交聯反應。該接枝共聚物具有 109,549 Mw 及 12,270 Mn 及 W 的加德納-侯茲黏度。

比較例 1

此顯示出從大單體使用下列原料來製備一包含無特定的顏料錨定基團之接枝共聚物(用於比較的目的)，特別是丙烯酸甲酯-共-丙烯酸 2-羥乙酯-g-甲基丙烯酸丁酯-共-甲基丙烯酸甲酯，17/8//37.5/37.5 重量%。

<u>部分 1</u>	<u>重量(克)</u>
實例 1 的大單體	830.8
醋酸乙酯	10.0
<u>部分 2</u>	
丙烯酸甲酯	122.4
丙烯酸 2-羥乙酯	57.6
<u>部分 3</u>	
過辛酸三級丁酯(北美愛而富阿托化學有限公司，費城，PA)	9.0
醋酸乙酯	90.0
<u>部分 4</u>	
醋酸丙二醇單甲基醚酯	<u>480.2</u>
總共	1600.00

重覆實例 2 之預聚物(在與 2,4-二異氰酸甲苯酯反應之前)

程序，以產生49.1%的透明聚合物溶液。此接枝共聚物在骨架中包含丙烯酸甲酯與丙烯酸2-羥乙酯的共聚物，且在分枝中為甲基丙烯酸丁酯與甲基丙烯酸甲酯的無規共聚物。該接枝共聚物具有52,927 Mw及12,000 Mn及P的加德納-侯茲黏度。

實例 9

分散劑性質之評估

該分散劑效率可藉由沙磨一顏料、溶劑及分散劑的混合物而測量，並在40X的奧林帕斯(Olympus)顯微鏡下觀察該分散劑的品質。該已良好分散的系統中將具有均勻的外觀，且該些顏料粒子將顯示出強的布朗尼恩(Brownian)運動。在縮小時，該經凝聚的系統將會有凝聚的顏料島塊散佈在相當透明的溶劑區域中。

該分散樣品可利用下列程序製備。將15 gm的沙、20 gm的醋酸丁酯、2 gm的顏料及1 gm的接枝共聚物分散劑溶液加入至2盎司的玻璃瓶。密封該瓶子，且在紅色戴維爾(Red Devil)搖動器設備上攪拌15分鐘。

結果

顏料	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6	實例 7	實例 8	比較例 1
1	D	D	F	F	D	F	D	F
2	SF	D	D	D	D	D	SF	F
3	D	D	D	D	D	D	D	D
4	D	D	D	D	D	D	D	F
5	D	D	D	D	D	D	D	D
6	F	D	F	F	D	D	SF	F
7	D	D	D	D	D	D	D	D

8	D	D	D	D	D	D	D	D
9	D	D	D	D	D	D	D	F
10	SF	D	F	F	SF	F	D	F
11	D	D	D	SF	D	D	D	D
12	D	D	D	D	D	D	D	F
13	D	D	D	D	D	D	D	D
14	D	D	D	D	D	D	D	D
15	D	D	D	D	D	D	D	D

D：散凝的或分散的

SF：稍微凝聚的

F：凝聚的

1. 俄加忍(Irgazin) DDP紅色BO(西巴-傑吉公司(Ciba-Geigy Corp.)，顏料Div.，紐波特(Newport)，DE)
2. 蕊文(Raven) 5000碳黑(扣輪彼安化學公司(Columbian Chemicals Co.)，亞特蘭大(Atlanta)，GA))
3. 二氧化鈦R706(杜邦公司，威明頓，DE)
4. 孫費斯特(Sunfast)綠色7(孫化學公司(Sun Chemical Corp.)，辛辛那提市(Cincinnati)，OH))
5. 安朵羅梭(Endurophthal)藍色BT-617D(克萊里安特公司(Clariant Corp.)，考文垂(Coventry)，RI)
6. 俄加忍藍色ATC(西巴-傑吉公司，顏料Div.，紐波特，DE)
7. 紅色RT-355D(西巴-傑吉公司，顏料Div.，紐波特，DE)
8. 二萘嵌苯栗色R-6436(拜耳公司，匹茲堡，PA)
9. 西扣純斯(Sicotrans)紅色(貝斯拂公司(BASF Corp.)，著色劑分配，忙特奧麗弗(Mount Olive)，NJ))
10. 厚斯塔苯(Hostaperm)黃色H-3G(克萊里安特公司，考文

垂，RI)

- 11.俄加顏色(Irgacolor)黃色(西巴-傑吉公司，顏料Div.，紐玻特，DE)
- 12.俄加忍藍色X-3367(西巴-傑吉公司，顏料Div.，紐玻特，DE)
- 13.紫色RT-101D(西巴-傑吉公司，顏料Div.，紐玻特，DE)
- 14.拜非羅克斯(Bayferrox) 3920(拜耳公司，匹茲堡，PA)
- 15.蒙那斯錯(Monastral)紅色RT-143D(西巴傑吉公司，顏料Div.，紐玻特，DE)

以這些試驗結果為準，該接枝結構及該些極性基團(諸如羥基)已對該聚合物提供某些分散能力，如在比較例1中般。但是，該些顏料錨定基團分割自穩定基團且具有胺基甲酸乙酯及尿素官能基團作為本發明之顏料錨定基團的接枝結構則對較寬範圍的顏料型式更有效。

本發明之組成物的組分之多種改質、改變、加成或取代將由熟知此技藝之人士明瞭而沒有離開本發明之精神及範圍。本發明不由於此提出的闡明具體實施例所限制，而是由下列申請專利範圍所限定。

伍、中文發明摘要：

一種以接枝共聚物為主之顏料用聚合物分散劑，其包含一新型的尿素官能基團作為該顏料的錨定基團。該些尿素基團可利用一方便的方法附接至該接枝共聚物，該方法包括讓已嵌入該接枝共聚物中的羥基官能基團與在一末端罩有氮或一級或二級胺之二異氰酸酯反應。該反應方便且乾淨。可藉由明智地選擇適當的原料及製程條件而容易地避免該聚合物之實質交聯或凝膠化。這些材料可在以溶劑為基礎的系統中有效地分散且可穩定大範圍的顏料，其可特別有用地用來形成多種使用於汽車及卡車之含有溶劑的塗佈組成物之顏料分散液，其中它們可提供改善的顏料使用效率、較低的塗料黏度及減低放出揮發性有機溶劑。

陸、英文發明摘要：

A polymer dispersant for pigments based on a graft copolymer which contains a new type of urea functional group as the pigment anchoring group. The urea groups are attached to the graft copolymer by a convenient method which involves reaction of hydroxyl functional groups built in the graft copolymer with a diisocyanate that is capped at one end with ammonia or a primary or secondary amine. The reaction is convenient and clean. Substantial crosslinking or gelling of the polymer can be easily avoided by judicious selection of appropriate ingredients and processing conditions. These materials are effective in dispersing and stabilizing a wide range of pigments in solvent based systems and are particularly useful in forming pigment dispersions that are used in a variety of solvent borne coating compositions for automobiles and trucks, where they provide improved efficiency of pigment use, lower paint viscosity, and reduced emission of volatile organic solvent.

拾、申請專利範圍：

1. 一種合適於使用作為顏料分散劑之組成物，其包含一具有聚合骨架及附接至該骨架的大單體側鏈之接枝共聚物，其中
 - (1)該聚合骨架基本上由聚合的乙烯基化不飽和單體所組成；及
 - (2)該側鏈為在單一末端位置處附接至骨架的大單體，且其基本上由聚合的乙烯基化不飽和單體組成；其中該接枝共聚物已在骨架、側鏈或二者上附接有一胺基甲酸乙酯/尿素基團作為顏料錨定基團。
2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該接枝共聚物主要從聚合的丙烯酸及/或甲基丙烯酸單體形成。
3. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該顏料錨定基團可藉由將乙烯基化不飽和羥基官能基單體共聚合至骨架、側鏈或二者，隨後該已嵌入共聚物的羥基與載有至少二個異氰酸酯基團的聚異氰酸酯化合物反應，及該聚異氰酸酯化合物進一步會與氨或包含一級或二級胺的化合物反應而形成。
4. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該顏料錨定基團可藉由將一級或二級丙烯酸或甲基丙烯酸羥基烷酯單體或其混合物共聚合至骨架、側鏈或二者，隨後該已嵌入共聚物的羥基會與二異氰酸酯反應，該二異氰酸酯會進一步與氨或一級或二級胺反應而形成。
5. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該使用來形成顏料

錨定基團的一級及二級胺選自於由包含脂肪族、芳香族及雜環基團的胺類所組成之群。

6. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該接枝共聚物包含10-90重量%的聚合骨架及相符合90-10重量%的大單體側鏈。
7. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該接枝共聚物之重量平均分子量為3,000-150,000。
8. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該錨定基團位於該骨架上。
9. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該錨定基團位於該側鏈上。
10. 如申請專利範圍第3項之組成物，其中該使用來形成胺基甲酸乙酯/尿素錨定基團的羥基官能基單體至少為該接枝共聚物的1重量%。
11. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該接枝共聚物在包含胺基甲酸乙酯/尿素錨定基團的相同部分上更包含開鏈式或環狀醯胺基團作為額外的錨定基團。
12. 如申請專利範圍第11項之組成物，其中該額外的錨定基團為乙烯基吡咯烷酮。
13. 如申請專利範圍第3項之組成物，其中該接枝共聚物在骨架或大單體任一種或二者上更包含一些未反應的羥基。
14. 一種合適於使用作為顏料分散劑的組成物，其包含一接枝共聚物，其中該接枝共聚物之重量平均分子量為3,000-150,000，且包含10-90重量%的聚合骨架及相符合

90-10重量%附接至該骨架的大單體側鏈，其中

- (1)該聚合骨架從聚合的乙烯基化不飽和單體形成；及
- (2)該側鏈為在單一末端位置處附接至該骨架的大單體，且其從聚合的乙烯基化不飽和單體形成而具有1,000-30,000的重量平均分子量；

其中該接枝共聚物包含2至70重量%(以該接枝共聚物的總重量為基礎)之聚合的乙烯基化不飽和單體(其包括已聚合至該骨架、側鏈或二者的羥基官能基)，其中該共聚物的羥基會與一載有至少二個異氰酸酯基團的化合物反應，該異氰酸酯化合物會進一步與氨或一載有一級或二級胺的化合物反應，以形成至少一個經由胺基甲酸乙酯鍵結附接至該接枝共聚物的尿素基團。

15. 如申請專利範圍第14項之組成物，其中該接枝共聚物主要從聚合的甲基丙烯酸及/或丙烯酸單體形成。
16. 如申請專利範圍第15項之組成物，其中該接枝共聚物在該骨架或大單體任一種或二者上更包含最高30重量%(以該接枝共聚物的總重量為準)之未反應的羥基。
17. 如申請專利範圍第16項之組成物，其中該接枝共聚物在含有胺基甲酸乙酯/尿素錨定基團的相同部分上更包含最高20重量%(以該接枝共聚物的總重量為準)之開鏈式或環狀鹽胺基團。
18. 如申請專利範圍第14項之組成物，其中該錨定基團位於該骨架上。
19. 如申請專利範圍第14項之組成物，其中該錨定基團位於

該大單體側鏈上。

20. 一種顏料分散液，其在一有機溶劑中包含一由申請專利範圍第1或14項之組成物所分散之顏料。
21. 一種以溶劑為基底的塗佈組成物，其包含一如申請專利範圍第20項之顏料分散液。
22. 一種用來製造一顏料分散劑的方法，其包括：
 - (a)於銡鏈轉移劑的存在下聚合一大單體，使得該大單體包含一乙烯基化不飽和基團末端；
 - (b)將該大單體接枝到一包含乙烯基化不飽和單體的聚合骨架上；及
 - (c)將一胺基甲酸乙酯/尿素基團加入至該接枝共聚物，其可藉由於觸媒存在下，讓該些已嵌入大單體、骨架或二者的羥基官能基與一載有至少二個異氰酸酯基團的聚異氰酸酯化合物反應，使得在該接枝共聚物與聚異氰酸酯之間形成一胺基甲酸乙酯鍵結，且在該聚異氰酸酯上有至少一個異氰酸酯基團仍然未反應，隨後讓該些殘餘未反應的異氰酸酯基團實質上全部與氨或包含一級或二級胺的化合物反應，而形成一尿素官能基團作為一懸吊在上面的基團。
23. 如申請專利範圍第22項之方法，其中該聚合反應在有機溶劑中進行。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：