

發明專利說明書 200427747

(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：93105276

※ 申請日期：93.3.1.

※IPC 分類：(08k3/00

壹、發明名稱：(中文/英文)

用於奈米複合物的分散劑 / Dispersing agents in nanocomposites

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

澳大利亞聚合物有限公司 / POLYMERS AUSTRALIA PTY. LIMITED

代表人：(中文/英文)(簽章)

伊恩 戴格利 / DAGLEY, IAN

住居所或營業所地址：(中文/英文)

澳大利亞 維多利亞州 3168 納汀市 商業園路 32 號

32 Business Park Drive, Notting Hill, Victoria 3168, Australia

國 籍：(中文/英文)

澳大利亞 / Australia

參、發明人：(共 7 人)

1. 姓 名：(中文/英文)

葛萊米 摩德 / MOAD, GRAEME

住居所地址：(中文/英文)

澳大利亞 維多利亞區 3787 莎薩費斯市 克拉克蒙特路 9 號

9 Clarkmont Road, Sassafras, Victoria 3787, Australia

國 籍：(中文/英文)

澳大利亞 / Australia

2. 姓 名 : (中文/英文)

喬治 菲利浦 賽門 / SIMON, GEORGE PHILIP

住居所地址 : (中文/英文)

澳大利亞 維多利亞區 3163 蓋倫杭特市 蓋倫杭特路 1275 號
1275 Glenhuntly Road, Glenhuntly, Victoria 3163, Australia

國 籍 : (中文/英文)

澳大利亞 / Australia

3. 姓 名 : (中文/英文)

凱薩琳 梅琳 汀恩 / DEAN, KATHERINE MAREE

住居所地址 : (中文/英文)

澳大利亞 維多利亞區 3066 柯林木市 約翰斯頓街 96 號
96 Johnston Street, Collingwood, Victoria 3066, Australia

國 籍 : (中文/英文)

澳大利亞 / Australia

4. 姓 名 : (中文/英文)

李高新 / LI, GUOXIN

住居所地址 : (中文/英文)

澳大利亞 維多利亞區 3170 莫奎夫市 魯波特路 17 號
17 Rupert Drive, Mulgrave, Victoria 3170, Australia

國 籍 : (中文/英文)

中國大陸 / China

5. 姓 名 : (中文/英文)

盧珊 泰芮 安東 瑪亞唐恩 / MAYADUNNE, ROSHAN TYRREL ANTON

住居所地址 : (中文/英文)

澳大利亞 維多利亞區 3150 威勒斯市 安桐力路 16 號
16 Entally Drive, Wheelers Hill, Victoria 3150, Australia

國 籍 : (中文/英文)

澳大利亞 / Australia

6. 姓 名：(中文/英文)

漢卓克 沃姆特 / WERMTER, HENDRIK

住居所地址：(中文/英文)

德國 64625 班璇市 費哈摩街 8 號

Fehlheimerstrasse 8, 64625 Bensheim, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國 / Germany

7. 姓 名：(中文/英文)

魯道夫 匹夫安德諾 / PFAENDNER, RUDOLF

住居所地址：(中文/英文)

德國 64668 雷巴哈市 薩該斯路 3 號

Sackgasse 3, 64668 Rimbach, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國 / Germany

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 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 歐洲專利；2003.03.03；03405141.7

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】

本發明關於一種組成物，較佳地一種奈米複合物質，包括 (a) 一合成聚合物，尤其是一種聚烯烴，(b) 一種填充劑，尤其是一種天然或合成頁矽酸鹽或頁矽酸鹽的混合物，較佳地其為奈米粒子，和 (c) 一種得自控制游離基聚合化反應(CFRP)的分散劑。本發明也關於一種製備合成聚合物之奈米複合物質的方法，包括熔融混合 a)一合成聚合物，b) 一種填充劑，和 c) 一種得自控制游離基聚合化反應(CFRP)的分散劑的混合物，和關於後者插入和剝除填充劑及分散此填充劑於一合成聚合物母質中形成一種奈米複合物質的應用。

【先前技術】

將填充劑加入至有機物質中，尤其是聚合物中，是習知的，且描述於例如 Hans Zweifel (editor), *Plastics Additives Handbook*, 5th Edition, pages 901 – 948, Hanser Publishers, Munich 2001。於聚合物中使用填充劑具有改善，例如機械性質，尤其是密度，硬度，剛性(模數)或降低聚合物收縮的優點。

使用極小填充劑粒子 (尺寸 < 200 nm)，即所謂的奈米級填充劑，能以極低的濃度改善聚合物的機械性質，熱扭曲穩定性或阻燃性，基本上是 2 至 10%重量，而一般毫米級填充劑粒子需 20 至 50%重量。含有奈米級填充劑的聚合物結合了優異的機械性質，像強度、模數及衝擊性，且

顯示改善的表面性質，像光澤，加工時較低的工具損耗和較佳的回收條件。含有奈米級填充劑的塗覆物和薄膜顯示改善的安定性，阻燃性，氣屏性和抗括性。

奈米級填充劑具有高表面能量的極大表面積。因此，奈米級填充劑表面能量的失活及其和聚合物基質的相容性比傳統一般毫米級填充劑更重要，以避免加工時的凝結，或填充聚合物的轉變，達到奈米級填充劑在最終物品中優異的分散。

最近有重要文獻關於以黏土或層狀矽酸鹽為基礎的有機－無機奈米複合物，像蒙脫土和合成聚合物。聚烯烴奈米複合物一直以來是由有機改質黏土製得。所使用黏土一般是以烷基或二烷基銨離子或胺類改質，或在少數情況下，以其它鎘離子改質，像例如鎘離子。銨離子/胺添加劑一般是以不同溶液之添加步驟加入至黏土結構中。

這些傳統有機改質黏土在用於製備聚烯烴奈米複合物時有許多缺點。銨鹽在聚烯烴的加工溫度下是不安定的，或在加工條件下是活潑的。這些不安定性除了形成揮發性副產品外，另外會導致不良的加工安定性，不佳的機械性質，褪色，形成臭味和降低長期安定性。

為了改善熔融加工改善聚烯烴奈米複合物的形成，建議使用其它相容劑，其中最常使用的是順丁烯二酸酐接枝的聚丙烯，其在實例中是最終產品的主要成份。

M. Kawasumi et al. , Macromolecules 1997 , 30 , 6333 - 6338 或 U.S. 5, 973, 053 揭示一種聚丙烯奈米複

合物，其是得自一預先以十八碳烷基銨鹽改質的黏土，在一含有極性官能基的聚烯烴寡聚物存在下，例如順丁烯二酸酐接枝的聚丙烯存在下，和聚丙烯化合製得。

雖然相容劑能夠改善奈米複合物的安定性，即主要是避免填充劑的凝結，但其它奈米複合物的缺點並沒有獲得改善。

【發明內容】

現在發現具有較佳長期熱安定性及減少臭味和減少不欲褪色(改質劑分解的結果)的改良合成聚合物質能由使用經受控制游離基聚合化反應製得的分散劑製備而得。

因此，本發明提供一種組成物，包括

- a)一合成聚合物，
- b)一種填充劑，及
- c)一得自游離基聚合化反應(CFRP)的分散劑。

較佳地，成份 (b)是一種奈米粒子填充劑。

也是有利的組成物為成份(b)是一種奈米粒子填充劑或者是一種在加工條件下由奈米粒子填充劑製得的物質。

成份(c)適於插入或剝除填充劑和分散填充劑於合成聚合物母質中，尤其是熱塑性聚合物中，形成一種奈米複合物質。

這些合成聚合物的例子為：

1. 單烯烴和二烯烴的聚合物，例如，聚丙烯，聚異丁烯，聚丁-1-烯，聚-4-甲基戊-1-烯，聚異戊二烯或聚丁二烯，及環烯烴的聚合物，例如環戊烯或原冰

片烯 (norbornene)，聚乙烯 (其可是選擇性交聯的)，例如高密度聚乙烯 (HDPE)，高密度和高分子量聚乙烯 (HDPE-HMW)，高密度和超高分子量聚乙烯 (HDPE-UHMW)，中密度聚乙烯 (MDPE)，低密度聚乙烯 (LDPE)，線性低密度聚乙烯 (LLDPE)，(VLDPE) 和 (ULDPE)。

聚烯烴，亦即，單烯烴的聚合物，像前述一段中所舉例之單烯烴聚合物，較佳地是聚乙烯和聚丙烯能由不同的方法製備而得，特別是下述的方法：

- a) 游離反應基聚合化 (通常是在高壓和高溫下)。
- b) 使用一觸媒之觸媒聚合反應，此觸媒通常包含一種或超過一種週期表上 I V b，V b，V I b 或 V I I I 族的金屬，這些金屬通常具有一種或多種型式，典型的為氧化物，鹵化物，醇酯，酯，醚，胺，烷基化物，烯基化物及／或芳基化物，其可是 π -或 σ -共價的。這些金屬複合物可是游離狀態或固定在基質上，典型上是在活化氯化鎂，氯化鈦 (I I I)，鋁或矽氧化物。這些觸媒可溶於或不溶於聚合界質中，且這些觸媒可其自己在聚合反應中使用，或可使用活化劑，典型的為金屬烷基化物，金屬氫化物，金屬烷基鹵化物，金屬烷基氧化物或金屬烷基噁烷，該金屬可是週期表之 I a，I I a，和／或 I I I A 族的元素，活化劑可進一步用酯，醚，胺或矽烷基醚方便的改質，這些觸媒系統通常稱作 Phillips，Standard Oil Indiana，Ziegler (- Natta)，TNZ (DuPont)，

metallocene 或單邊觸媒 (S S C) 。

2 . 在 1) 中所提聚合物的混合物，例如，聚丙烯和聚異丁烯的混合物，聚丙烯和聚乙烯的混合物（例如，P P / H D P E，P P / L D P P E），和不同型式聚乙烯混合物（例如 L D P E / H D P E）。

3 . 單烯烴和二烯烴彼此間的共聚物，或和其他乙烯單體之共聚物，例如，乙烯／丙烯共聚物，線性低密度聚乙烯（L L D P E）和其混合物及低強度聚乙烯（L D P E），丙烯／丁－1－烯共聚物，丙烯／異丁烯共聚物，乙烯／丁－1－烯共聚物，乙烯／己烯共聚物，乙烯／甲基戊烯共聚物，乙烯／庚烯共聚物，乙烯／辛烯共聚物，丙烯／丁二烯共聚物，異丁烯／異戊間二烯共聚物，乙烯／烷基丙烯酸酯共聚物，及其和碳單氧化物形成的共聚物，或乙烯／丙烯酸共聚物，及其鹽類（離子化物）及乙烯和丙烯和一二烯所形成的三聚物，像己二烯，二環戊二烯或乙二烯－原冰片烯；及該共聚物間的混合物及上述 1) 所提聚合物的混合物，例如，聚丙烯／乙烯／丙烯共聚物，L D P E / 乙烯－乙烯醋酸酯共聚物（E V A），L D P E / 乙烯－丙烯酸共聚物（E A A），L L D P E / E V A，L L D P E / E A A 及具有一交錯或散亂結構之聚烷撐－一氧化碳共聚物，及和其它聚合物之混合物，例如聚醯胺。

4 . 碳氫化合物樹脂（例如 C₅－C₉）包括其氫化改質物（如稠化劑）和聚烷和澱粉的混合物。

上述 1) - 4) 的均聚物和共聚物可具有任何的立體結構，包括間同立構，全同立構，半-全同立構或無規立構；其中無規立構聚合物是較佳的。也包括立體嵌段聚合物。

5 . 聚苯乙烯，聚 (p- 甲基苯乙烯) ，聚 (α - 甲基苯乙烯) 。

6 . 芳香系的均聚物和共聚物，衍生自乙烯基芳香系的單體，包括苯乙烯， α - 甲基苯乙烯，乙烯甲苯的所有異構物，尤其是 p- 乙烯基甲苯，乙基苯乙烯，丙基苯乙烯，乙烯基雙苯基，乙烯基萘，和乙烯基蒽的所有異構物，和其混合物。均聚物和共聚物可包括任何立體結構，包括間同立構，全同立構，半-全同立構或無規立構；其中無規立構聚合物是較佳的。也包括立體嵌段聚合物。

6a. 包括前述乙烯基芳香系單體和選自下述共單體的共聚物：乙烯，丙烯，二烯，腈類，酸類，順丁烯二酸酐，順丁烯二醯亞胺，乙烯基乙酸酯和乙烯基氯化物或丙烯酸衍生物和其混合物，例如苯乙烯/丁二烯，苯乙烯/丙烯腈，苯乙烯/乙撐（共聚體），苯乙烯/烷基丙烯酸酯，苯乙烯/丁二烯/烷基丙烯酸酯，苯乙烯/丁二烯/烷基丙烯酸酯，苯乙烯/順丁烯二酸酐，苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸酯；高衝擊強度苯乙烯共聚物和其它聚合物的混合物，例如聚丙烯酸酯，二烯聚合物或乙烯／丙烯／二烯三聚物；和苯乙烯的嵌段共聚物，像苯乙烯/丁二烯/苯乙烯，苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯，苯乙烯/乙烯／丁烯／苯乙烯或苯乙烯/

乙烯／丙烯／苯乙烯。

6b. 氫化芳香系的聚合物，衍生自前述 6.) 聚合物的氫化，尤其是包括聚環己基乙撐 (PCHE)，得自無規立構聚苯乙烯的氫化，通常稱作聚乙烯基環己烷 (PVCH)。

6c. 氫化芳香系的聚合物，衍生自前述 6a.) 聚合物的氫化反應。

均聚物和共聚物可包括任何立體結構，包括間同立構，全同立構，半-全同立構，或無規立構體；其中無規立構聚合物是較佳的，也包括立體嵌段聚合物。

7. 乙烯基芳香系單體的接枝共聚物，像苯乙烯或 α -甲基苯乙烯的接枝共聚物，例如苯乙烯接至聚丁二烯上，苯乙烯接至聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物上；苯乙烯和丙烯腈（或甲丙烯腈）接至聚丁二烯上；苯乙烯，丙腈和甲基甲丙烯酸酯接至聚丁二烯上；苯乙烯和順丁烯二酸酐接至聚丁二烯上；苯乙烯，丙烯腈和順丁烯二酸酐或順丁烯亞胺接至聚丁二烯上；苯乙烯和順丁烯亞胺接至聚丁二烯上；苯乙烯和烷基丙烯酸酯或甲丙烯酸酯接至聚丁二烯上；苯乙烯和丙烯腈接至乙烯/丙烯/二烯三聚物上；苯乙烯和丙烯腈接至聚烷基丙烯酸酯或聚烷基甲丙烯酸酯上，苯乙烯和丙烯腈接至丙烯酸酯/丁二烯共聚物上，以及其和前述第 6) 項共聚物的混合物，例如習知的共聚物 ABS，MBS，ASA 或 AES 聚合物。

8. 含鹵素聚合物，像聚氯戊間二烯，氯化橡膠，異丁烯異戊二烯的氯化和溴化共聚物（鹵化丁基橡膠），氯

化或硫氯化聚乙烯，乙烯和氯化乙烯共聚物，表氯醇均一及共聚物，特別是含鹵素乙烯化合物的聚合物，例如，聚乙烯氯化物，聚乙二烯氯化物，聚乙烯氯化物，聚乙二烯氯化物，及其共聚物，像乙烯氯化物／乙二烯氯化物，乙烯氯化物／乙烯醋酸酯或乙二烯氯化物／乙烯乙酸酯共聚物。

9．由 α ， β －未飽和酸和其衍生物製備而得的聚合物，像聚丙烯酸酯和聚甲丙烯酸酯；聚甲基甲丙烯酸酯，聚丙醯胺和聚丙烯腈，以丙烯酸丁酯成衝擊改質者。

10．上述9)之單體之間和其他未飽和單體所形成的共聚物，例如丙烯腈／丁二烯共聚物，丙烯腈／烷基丙烯酸酯共聚物，丙烯腈／烷氧烷基丙烯酸酯或丙烯腈／乙烯鹵化物之共聚物或丙烯腈／烷基甲丙烯酸酯／丁二烯三聚物共聚物。

11．由未飽和醇和胺衍生而得的聚合物或其醯化衍生物或其縮醛，例如，聚乙烯醇，聚乙烯乙酸酯，聚乙烯硬脂酸酯，聚乙烯苯甲酸酯，聚乙烯順丁烯二酸酯，聚乙丁縮醛，聚烯丙基酞酸酯或聚烯丙基密胺；及其和上述第1)點中所提之烯烴的共聚物。

12．環醚的均聚物和共聚物，像聚(烷二醇)，聚(乙撐氧化物)，聚(丙撐氧化物)或其和雙氧丙環基醚的共聚物。

13．聚縮醛，像聚氧甲撐和那些聚氧甲撐類，其包含乙撐氧化物當作共單體，以熱塑性聚尿烷，丙烯酸酯或

M B S 改質的聚縮醛。

1 4 · 聚苯撐氧化物和硫化物，及聚苯撐氧化物和苯乙烯聚合物或聚醯胺的混合物。

1 5 · 由羥基終端的聚醚衍生而得的聚氨基甲酸乙酯，聚酯或聚丁二烯在一邊，且脂肪族或芳香族聚異氰酸酯在另一邊，及其先質。

1 6 · 聚醯胺和由二胺和二羧酸及／或由胺基羧酸或對等內醯胺衍生而得的共聚物，例如，聚醯胺 4，聚醯胺 6，聚醯胺 6／6，6／10，6／9，6／12，4／6，12／12，聚醯胺 11，聚醯胺 12，由 m-二甲苯二胺和己二酸起始的芳香族聚醯胺；由六甲撐二胺和異酞酸或／及對酞酸衍生而得的聚醯胺，其具有或不具有彈性體當作改質劑，例如，聚-2,4,4-三甲基六甲撐對酞醯胺或聚-m-苯烯異酞醯胺；及上述聚醯胺和聚烯烴，烯烴共聚物，離子化物，或化學鍵結或接枝彈性體；或和聚醚，如和聚乙二醇，聚丙二醇或聚四甲撐二醇的嵌段共聚物；及以 EPDM 或 ABS 改質的聚醯胺或共聚醯胺；及在製備過程（RIM 聚醯胺系統）中濃縮的聚醯胺。

1 7 · 聚尿素，聚醯亞胺，聚醯胺-醯亞胺及聚苯咪唑。

1 8 · 由二羧酸和二醇及／或由羥基羧酸或對等的內酯衍生而得的聚酯，例如，聚乙烯對酞酸酯，聚丁烯對酞酸酯，聚-1,4-二甲醇環己烷對酞酸酯，聚烷撐萘酸

酯（PAN）及聚羥基苯甲酸酯，及由羥基—終端之聚醚衍生而得的嵌段共聚醚酯；和以聚碳酸酯改質或MBS改質之聚酯。

19．聚碳酸酯和聚酯碳酸酯。

20．聚酮。

21．聚醚，聚醚醚和聚醚酮。

22．一邊由醛，另一邊由酚，尿素及蜜胺衍生而得的交聯像酚／甲醛樹脂，尿素／甲醛樹脂及蜜胺／甲醛樹脂。

23．乾燥及非乾燥的醇酸樹脂。

24．飽和及不飽和二羧酸和多氫醇的共聚酯，及以乙烯基化合物當作交聯劑衍生而得的不飽和聚酯樹脂，包括其低可燃性之含鹵素改質物。

25．衍生自經取代丙烯酸酯的可交聯丙烯酸樹脂，例如環氧丙烯酸酯，氨基甲酸乙酯丙烯酸酯，或聚酯丙烯酸酯。

26．以蜜胺樹脂，尿素樹脂，異氰酸酯，異氰尿酸酯，聚異氰酸酯或環氧樹脂交聯的醇酸樹脂，聚酯樹脂及丙烯酸酯樹脂。

27．衍生自脂肪系、環脂系、雜環或芳香系縮水甘油基化合物衍生而得的交聯樹脂，如雙酚A和雙酚F二縮水甘油基醚的產物，其是以一般硬化劑交聯，像酞類或胺類（可使用加速劑或不使用）。

28．上述聚合物的混合物（聚混成物），例如

PP/EPDM，聚醯胺/EPDM 或 ABS，PVC/EVA，PVC/ABS，PVC/MBS，PC/ABS，PBTP/ABS，PC/ASA，PC/PBT，PVC/CPE，PVC/丙烯酸酯，POM/熱塑性 PUR，PC/熱塑性 PUR，POM/丙烯酸酯，POM/MBS，PPO/HIPS，PPO/PA 6.6 及，PA/HDPE，PA/PP，PA/PPO，PBT/PC/ABS 或 PBT/PET/PC 的共聚物。

可被保護的合成聚合物較佳地是熱塑性聚合物，尤其是聚烯烴，聚苯乙烯，聚醯胺，聚酯，聚丙烯酸酯，最佳地是聚烯烴，特別是聚乙烯和聚丙烯或其和單一和二烯烴的共聚物。

較佳的填充劑為例如天然或合成的頁矽酸鹽或這些頁矽酸鹽的混合物。

有利的組成物為其中成份(b)是一天然或合成的頁矽酸鹽或這些頁矽酸鹽的混合物，其中成份(b)能以一改質劑改質或不改質，像，例如，銨，胺或磷化合物。

有利的填充劑為例如層狀矽酸鹽黏土，特別有利的組成物為成份(b)是一蒙脫石，膨潤土，貝石(beidellites)，雲母(mica)，黑可石(hectorites)，皂石(saponite)，綠脫石(nontronite)，鉍蒙脫石(sauconite)，蛭石(vermiculite)，伊利石(ledikite)，碼伽石(magadite)，肯亞石(kenyaite)，史帝文石(stevensites)，鉻嶺石(volkonskoite)，氫化滑石或其混合物。

成份(b)能是未經改質的或經一改質劑改質的像，例如，一銨，一胺或磷化合物。

適用於奈米級黏土的改質劑為例如：

1. 胺及銨化合物，例如，二硬脂基二甲基銨氯化物，硬脂基苯甲基二甲基銨氯化物，硬脂基胺，硬脂基二乙氧基胺或胺基十二碳酸 [Nanofil (RTM)，得自 Südchemie，Germany 商品化產品]；二甲基妥爾銨，三辛基甲基銨，二聚氧乙撐烷基甲基銨或聚氧丙烯甲基二乙基銨 [改質 Somas 假使 (RTM)，得自 CO-OP Chemical 的商品化產物]；十八碳烷胺，三乙氧矽烷基-丙基胺 [Nanomer (RTM)，得自 Nanocor 的商品化產物]，聚烷氧銨化合物，像例如十八碳烷雙（聚氧乙撐 [15] 胺 [Ethomeen (RTM)，得自 Eastman 的商品化產物]，或十八碳烷甲基雙（聚氧乙撐 [15] 銨氯化物 [Etoquad (RTM)，得自 Eastman 的商品化產物] 或相對等的游離胺。

2. 磷化合物，例如四丁基磷或十八碳烷三苯基磷 [得自 Eastman 的商品化產物]。

3. 其它物質，例如，三乙氧基辛基矽烷 [Nanomer (RTM)，得自 Nanocor 的商品化產物]，銨，銻或吡錠化合物，如揭示於 WO-A-01/04050 或 WO-A-99/67790；嵌段接枝共聚物，像例如 PEO-b-PS 或聚-4-乙烯基吡啶-b-PS；或膨脹溶劑，像例如 γ -丁內酯，2-吡咯烷酮，二甲基亞砜，二乙二醇二甲醚，四氫呋喃或糠基醇。

有利的組成物包括那些當作成份(c)之由受控制游離基聚合化反應製得的散亂，嵌段，星狀或梳狀共聚物。

這些由受控制游離基聚合化反應製得的分散劑是習知的，其製備揭示於例如 C. Auschra et al., Progress in

Organic Coatings 45, 83 - 93 (2002)。

以受控制的聚合化反應(CFRP)製備分散劑較佳的路徑有四種：

a1)在烷氧基胺起始劑/規則劑化合物存在下的聚合化反應；

a2)在安定硝鹽游離基及一反應基起始劑(游離基來源)存在下的聚合化反應；

a3)在原子轉移基聚合化反應(ATRP)條件下的聚合化反應；或

a4)RAFT 聚合化反應，其是一種使用一反轉加成反應一片段鏈轉移反應的鏈轉移劑合成聚合物的反應基聚合化反應。

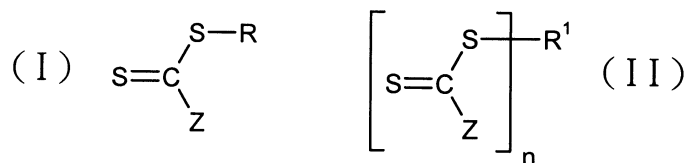
例如 U.S. 4, 581, 429 或 EP-A-0 621 878 揭示以方法 a1)製備嵌段共聚物。

例如 EP-A-0 621 878 揭示以方法 a2)製備嵌段共聚物。

例如 WO-A-01/51534 揭示以 ATRP 方法 a3)製備梳狀共聚物。

例如 WO-A-99/31144 揭示以方法 a4)製備嵌段共聚物。

較佳的鏈轉移劑包括式 I, II 和 III 的硫代羰基硫鏈轉移劑，和式 IV 的巨單體和其組合物，



其中 R, R¹ 和 P 是游離離去基；和其中，

R 是選自未經取代的或經取代的 C₁—C₁₈ 烷基，未經取代的或經取代的 C₂—C₁₈ 烯基，未經取代的或經取代的 C₂—C₁₈ 炔基，未經取代的或經取代的飽和碳環，未經取代的或經取代的不飽和碳環，未經取代的或經取代的芳香系碳環，未經取代的或經取代的飽和雜環，未經取代的或經取代的不飽和雜環，未經取代的或經取代的芳香系雜環，未經取代的或經取代的烷基硫基，和一第一聚合物鏈（具有聚合化數目平均範圍 5 至 1000）；

Z 是選自氫，氯，未經取代的或經取代的 C₁—C₁₈ 烷基，未經取代的或經取代的芳基，未經取代的或經取代的 C₃—C₁₈ 雜環，未經取代的或經取代的 C₁—C₁₈ 烷基硫，SR，未經取代的或經取代的芳基硫，未經取代的或經取代的 C₁—C₁₈ 烷氧基，未經取代的或經取代的芳氧基，未經取代的或經取代的胺基，未經取代的或經取代的 C₁—C₁₈ 烷氧基羰基，未經取代的或經取代的芳氧基羰基，羧基，未經取代的或經取代的 C₁—C₁₈ 醯氧基，未經取代的或經取代的芳醯

氧基，未經取代的或經取代的氨基甲醯，氰基， C_2-C_{18} -二烷基-膦酸基，二芳基-膦酸基， C_1-C_{18} -二烷基-次膦酸基，二芳基-次膦酸基和一第二聚合物鏈（具有平均聚合化數目 5 至 1000）；

R^1 是一衍生自 R 的 n -價基團；

Z^1 是一 m -價基團，衍生自未經取代的或經取代的 C_1-C_{18} 烷基，未經取代的或經取代的芳基和一第三聚合物鏈（具有平均聚合化數目 5 至 1000），其中在該聚合物鏈中的連結基是選自 C_1-C_{18} -脂肪系碳，芳香系碳，氧，硫和其組合物；

P 是一寡聚物或聚合物（具有平均聚合化數目 2 至 1000），或該第一聚合物鏈；

X 是選自未經取代的或經取代的芳基， C_1-C_{18} -烷氧基羰基，未經取代的或經取代的芳氧基碳醯基，羧基，未經取代的或經取代的芳氧基羰基， C_1 至 C_{18} 羧基，和氰基；

n 和 m 是一 1 至 6 的整數；及

其中經取代 R ， R^1 ， Z ， Z^1 和 X 的取代基互不相關的分別是選自羥基，第三=胺基，鹵素，氰基，環氧基，羧酸，烷氧基，具有 1 至 32 個碳原子之烷基，芳基，具有 2 至 32 個碳原子之烯基，具有 2 至 32 個碳原子之炔基，具有 3 至 14 個碳原子之飽和碳環基，具有 4 至 14 個碳原子之不飽和碳環基，具有 6 至 14 個碳原子之芳香系碳環基，具有 3 至 14 個碳原子之飽和雜環基，具有 3 至 14 個碳原子之

不飽和雜環基和具有 6 至 14 個碳原子之芳香系碳環基。

上述關於 R ， R^1 ， Z ， Z^1 和 P 之“聚合物鏈”意指傳統凝縮聚合物，像聚酯類 [例如，聚己內酯，聚(對苯二甲酸乙二酯)，聚(乳酸)]，聚碳酸酯，聚(烷撐氧化物) [例如，聚(乙撐氧化物)，聚(四甲撐氧化物)]，尼龍，聚氨基甲酸乙酯或鏈聚合物，像那些由配位聚合化反應製得的(例如聚乙烯，聚丙烯)，自由基聚合化反應製得的(例如，聚(甲)丙烯酸酯和聚苯乙烯)，陰離子聚合化反應製得的(例如，聚苯乙烯，聚丁二烯)，陽離子聚合化反應製得的(例如，聚異丁烯)和基團轉移聚合化反應 (例如，聚(甲)丙烯酸酯)。

基團 R ， R^1 ， Z 和 Z^1 的選擇較佳地是適於所欲的單體或單體組合物，和聚合化反應方法揭示於 WO-A-98/01478，WO-A-99/05099 和 WO-A-99/31144，所有這些資料在此併入本發明作為參考。

經由 RAFT 聚合化反應合成嵌段共聚物能在乳液、溶液或懸浮液中，以批次，半批次，連續或餵料模式進行。為了獲得最低聚分散度的嵌段共聚物，此 RAFT 試劑基本上是在聚合化反應開始前加入，例如，當此反應在溶液中以批次方式進行時，基本上反應器先裝入一 RAFT 試劑和一單體，或一聚合化反應界質加上單體。具有較寬聚分散度或具有多重分子量分佈之尚未控制嵌段共聚物能由在聚合化反應過程中控制加入 RAFT 試劑而製得。

在乳液或懸浮液聚合化反應的情況下，聚合化反應界

質主要通常是水，且可加入傳統穩定劑，分散劑及其它添加劑。

在溶液聚合化反應情況下，適合聚合化反應界質的單體範圍很廣，例如，芳香系碳氫化合物，像，石油腦或二甲苯類；酮類，像，甲基戊基酮，甲基異丁基酮，甲基乙基酮或丙酮；酯類，像，丁基乙酸酯或己基乙酸酯；和二醇醚酯類，像，丙二醇單甲基醚乙酸酯。

進料聚合化反應條件的使用使得 RAFT 試劑可是較低鏈轉移常數，且可合成使用批次聚合化反應方法不易合成的嵌段共聚物。假使此 RAFT 聚合化反應是以一進料系統進行，則此反應可以如下的方式進行：

反應器中裝入聚合化反應界質，RAFT 試劑和選擇性的一部份單體混合物。在另一容器中裝入剩餘的單體混合物。接著於一不同容器中將游離基起始劑溶於或懸浮於聚合化反應界質中。加熱和攪拌反應器中的界質，同時間導入單體混合物及界質，和起始劑及界質，例如以注射針泵或其它泵裝置導入。進料的速率和時間主要是依據溶液的量，所欲單體/RAFT 試劑/起始劑比例及聚合化反應的速率而定。當進料完成後，可持續加熱另一段時間。

完成聚合化反應後，嵌段共聚物能由汽提出反應界質和未反應單體，或以一非溶劑沈澱而分離出。另一方面，假使適當的話，聚合物溶液/乳液也能以其既有的形態應用。

嵌段和多嵌段和梯度共聚物可由調整單體添加比例及/

或由調整單體加至聚合化反應中界質的順序製備而得。梯度嵌段也可以一單步驟方法，使用各個單體間反應性的不同而製得。對於梯度嵌段共聚物，通常是挑選具有不同反應性比例的共單體，例如，順丁烯二酸酐和苯乙烯或(甲)丙烯酸酯。

經由適當選擇上述式 I-IV 之 RAFT 鏈轉移劑的基團 R， R^1 ，Z， Z^1 ，P 和 X，則可輕易的製得具有特定終端官能基的嵌段共聚物。嵌段共聚物可以下述方式製得：由既有不是 RAFT 聚合化反應製得的聚合物鏈起始，經改質其終端或其它官能基，如此該聚合物鏈可加入至式 I-IV 化合物中，產生一能由 RAFT 聚合化反應鏈延伸的巨分子 RAFT 試劑。

適用於本發明之“游離基來源”或“起始劑”包括那些可提供起始基的化合物，且此起始基可加入至單體中繼續產生游離基。

所使用起始劑的量是依據所欲結果聚合物的聚分散度，分子量和聚合物結構而決定。然而，一般是少於 10 重量百分比(依據所使用單體混合物的總共量計算)。較佳地，所使用起始劑的量是在 0.001 至 5.0 重量百分比間。

起始游離基的來源包括一適當起始劑的熱導致均系剪切作用(homolytic scission)，像過氧化物，過氧酯類，或偶氮化合物；由單體自發性產生的，像苯乙烯；氧化還原系統；光化學起始系統或高能輻射來源，像電子束，X- 或 γ - 輻射或這些方法組合所產生的。這些起始系統的

選擇是在反應條件下不會對起始劑產生實質交互作用的系統，或者在反應條件下起始反應基不會和 RAFT 試劑反應。起始劑在反應界質或單體混合物中應具有所需的穩定性。

適於此方法的恰當游離反應基來源的例子包括偶氮化合物和過氧化物像例如 2, 2'-偶氮雙(異丁腈), 2, 2'-偶氮雙(2-氰基-2-丁烷), 二甲基 2, 2'-偶氮雙(甲基異丁酸酯), 4, 4'-偶氮雙(4-氰基戊酸), 4, 4'-偶氮雙(4-氰基戊-1-醇), 1, 1'-偶氮雙(環己烷腈), 2-(t-丁基偶氮)-2-氰基丙烷, 2, 2'-偶氮雙[2-甲基-N-(1, 1)-雙(羥基甲基)-2-羥基乙基]丙醯胺, 2, 2'-偶氮雙[2-甲基-N-羥基乙基]-丙醯胺, 2, 2'-偶氮雙(N, N'-二甲撐異丁腈)二氫氯化物, 2, 2'-偶氮雙(2-腈基丙烷)二氫氯化物, 2, 2'-偶氮雙(N, N'-二甲撐異丁胺), 2, 2'-偶氮雙(2-甲基-N-[1, 1-雙(羥基甲基)-2-羥基乙基]丙醯胺), 2, 2'-偶氮雙(2-甲基-N-[1, 1-雙(羥基甲基)乙基]丙醯胺), 2, 2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥基乙基)丙醯胺], 2, 2'-偶氮雙(異丁醯胺)二水合物, 2, 2'-偶氮雙(2, 2, 4-三甲基戊烷), 2, 2'-偶氮雙(2-甲基丙烷), 第三-丁基過氧乙酸酯, 第三-丁基過氧苯甲酸酯, t-丁基過氧辛酸酯, 第三-丁基過氧癸酸酯, 第三-丁基過氧異丁酸酯, 第三-戊基過氧特戊酸酯, 第三-丁基過氧特戊酸酯, 二-異丙基過氧二碳酸酯, 二環己基過氧二碳酸酯, 二枯基過氧化物, 二苯甲醯過氧化物, 二月桂醯過氧化物,

過氧二硫酸鉀，過氧二硫酸銨，二-*t*-丁基次亞硝酸酯，或二枯基次亞硝酸酯。

光化學起始劑系統的選擇是必須在反應界質或單體混合物中具有所需的安定性，且在聚合化反應條件下具有適當游離基產量的系統。例子包括苯偶姻衍生物，苯並苯酮，醯基磷氧化物，和光-氧化還原系統。游離基也可衍生自式 I-III 化合物的直接光解反應。

氧化還原起始劑系統的選擇必須是在反應界質或單體混合物中具有所需的溶解性，且在聚合化反應條件下具有適當游離基產生速率；這些起始劑系統能夠包括下述氧化劑和還原劑的組合物：氧化劑：過氧二硫酸鉀，過氧化氫，和第三-丁基過氧化氫。還原劑：硫代亞硫酸鐵(II)，鈦(III)，鉀，和亞硫酸氫鉀。

其它適合的起始劑系統是描述於最近的文獻中，參考例如，Moad 和 Solomon 之 "The Chemistry of Free Radical Polymerization"，Pergamon，London，1995，pp 53-95。

有利的組成物包括那些成份(c)為一嵌段或梳狀共聚物之組成物，其具有至少一由游離基聚合化反應製得的黏土可共容嵌段和至少一母體聚合物可共容的嵌段。

較佳地，黏土可共容的嵌段是一種親水性或“親土性”單體為基礎的嵌段，其包含有一適當鄰近之極性基團，像例如醚 $[-O-]$ ，醯胺 $[-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}<]$ ，硫代醯胺 $[-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}<]$

，腈，酐，羥基，胺，吡啶，銨和磷。

較佳的親水性或“親土性”單體為例如 PEO 丙烯酸酯，1-乙基-2-吡咯烷酮，N，N-二甲基丙烯醯胺，丙烯腈，順丁烯二酸酐，羥基乙基丙烯酸酯，羥基丙基丙烯酸酯，第三-丁基 α -羥基甲丙烯酸酯，N，N'-二甲基胺基乙基丙烯酸酯，4-乙基苯甲基二羥基乙基胺，4-乙基吡啶或 4-乙基苯甲基三丁基氯化磷。

丙烯酸共聚物的分子量較佳地是在 1000 和 100000 之間，和聚分散度是在 1.05 和 3.0 之間。更佳地，分子量是在 2000 和 20000 間，和聚分散度是在 1.05 和 2.0 間。

上述聚合物和其它單體的共聚物也可使用。

極性（親水性）或“親土性”鏈段也可衍生自一極性凝縮或其它聚合物，像例如聚（乙撐氧化物）。

因此，較佳的組成物為成份(c)是一得自經控制游離基聚合化反應之嵌段或梳狀丙烯酸共聚物。

由經控制游離基聚合化反應製得的嵌段或梳狀共聚物也能描述成具有兩親性的聚合分散劑或溶解劑。它們在相同分子中具有極性或非極性基團，且其為例如，以聚乙二醇（PEG），聚丙烯酸酯，聚矽氧烷，聚乙基乙酸酯為基礎的分散劑或溶解劑，或以含有至少一以丙烯酸酯，丙烯酸或甲丙烯酸酯為基礎的嵌段共聚物為基礎的嵌段共聚物所形成的分散劑或溶解劑。

嵌段共聚物為例如，二嵌段共聚物（A-B 型式）或三嵌段共聚物（A-B-A 或 A-B-C 型式）和所謂的組成遞變結構（tapered structures）。

二嵌段共聚物(A-B 型式)為例如，聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸酯)，聚(苯乙烯-b-第三-丁基丙烯酸酯)，聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸酯)，聚(苯乙烯-b-n-丁基丙烯酸酯)，聚(苯乙烯-b-第三-丁基丙烯酸酯)，聚(苯乙烯-b-丁二烯)，聚(苯乙烯-b-異戊間二烯[1, 4-加成])，組成遞變嵌段共聚物 聚(苯乙烯-b-丁二烯)，組成遞變嵌段共聚物聚(苯乙烯-b-乙撐)，聚(苯乙烯-b-2-乙烯基吡啶)，聚(苯乙烯-b-4-乙烯基吡啶)，聚(苯乙烯-雙-第三-丁基苯乙烯)，聚(苯乙烯-b-二甲基矽氧烷)，聚(丁二烯-b-二甲基矽氧烷)，聚(丁二烯[1, 4-加成]-b-甲基丙烯酸酯)，聚(異戊間二烯[1-4-加成]-b-甲基丙烯酸酯)，聚(丁二烯-b-第三-丁基丙烯酸酯)，聚(丁二烯-b-第三-丁基丙烯酸酯)，聚(異戊間二烯-b-2-乙烯基吡啶)，聚(丁二烯-b-4-乙烯基吡啶)，聚(苯乙烯-b-甲基丙烯酸酯)，聚(甲基丙烯酸酯-b-第三-丁基丙烯酸酯)，聚(甲基丙烯酸酯-b-第三-丁基丙烯酸酯)，聚(第三-丁基丙烯酸酯-b-甲基丙烯酸酯)，聚(n-丁基丙烯酸酯-b-甲基丙烯酸酯)，聚(2-乙烯基吡啶-b-甲基丙烯酸酯)，聚(第三-丁基丙烯酸酯-b-第三-丁基丙烯酸酯)，聚(第三-丁基丙烯酸酯-b-2-乙烯基吡啶)，聚(第三-丁基丙烯酸酯-b-4-乙烯基吡啶)，聚(第三-丁基丙烯酸酯-b-2-乙烯基吡啶)，聚(2-乙烯基吡啶-b-4-乙烯基吡啶)，聚(乙撐-b-甲基丙烯酸酯)，聚(乙撐-

b-2-乙烯基吡啶)或聚(乙撑-b-4-乙烯基吡啶)。

A-B-A 型式的三嵌段共聚物為例如，聚(甲基丙烯酸酯-b-苯乙烯-b-甲基丙烯酸酯)，聚(第三-丁基丙烯酸酯-b-苯乙烯-b-第三-丁基丙烯酸酯)，聚(第三-丁基丙烯酸酯-b-苯乙烯-b-第三-丁基丙烯酸酯)，聚(2-乙烯基吡啶-b-苯乙烯-b-第三-丁基丙烯酸酯)，聚(4-乙烯基吡啶-b-苯乙烯-b-4-乙烯基吡啶)，聚(丁二烯[1,2-加成]-b-苯乙烯-b-丁二烯[1,2-加成])，聚(丁二烯[1,4-加成]-b-苯乙烯-b-丁二烯[1,4-加成])，聚(苯乙烯-b-丁二烯[1,4-和1,2-加成]-b-苯乙烯)，聚(甲基丙烯酸酯-b-丁二烯[1,4-或1,2-加成]-b-甲基丙烯酸酯)，聚(第三-丁基丙烯酸酯-b-甲基丙烯酸酯-b-第三-丁基丙烯酸酯)，聚(第三-丁基丙烯酸酯-b-甲基丙烯酸酯-b-第三-丁基丙烯酸酯)，聚(甲基丙烯酸酯-b-2-乙烯基吡啶-b-甲基丙烯酸酯)，聚(4-乙烯基吡啶-b-甲基丙烯酸酯-b-4-乙烯基吡啶)，聚(甲基丙烯酸酯-b-第三-丁基丙烯酸酯-b-甲基丙烯酸酯)，聚(甲基丙烯酸酯-b-n-丁基丙烯酸酯-b-甲基丙烯酸酯)，聚(第三-丁基丙烯酸酯-b-第三-丁基丙烯酸酯-b-第三-丁基丙烯酸酯)，聚(2-乙烯基-b-第三-丁基丙烯酸酯-b-2-乙烯基吡啶)，聚(4-乙烯基吡啶-b-第三-丁基丙烯酸酯-b-4-乙烯基吡啶)，聚(苯乙烯-b-n-丁基丙烯酸酯-b-苯乙烯)，聚(苯乙烯-

b-乙基丙烯酸酯-b-苯乙烯), 聚(苯乙烯-b-乙撐-b-苯乙烯), 聚(苯乙烯-b-丁撐-b-苯乙烯), 聚(乙撐氧化物-b-苯乙烯-b-乙撐氧化物), 聚(苯乙烯-b-乙撐氧化物-b-苯乙烯)或聚(苯乙烯-b-丙烯酸-b-苯乙烯)。

A-B-C 型式三嵌段共聚物為例如, 聚(苯乙烯-b-丁二烯-b-2-乙烯基吡啶), 聚(苯乙烯-b-丁二烯-b-4-乙烯基吡啶), 聚(苯乙烯-b-第三-丁基丙烯酸酯-b-2-乙烯基吡啶), 聚(苯乙烯-b-第三-丁基丙烯酸酯-b-4-乙烯基吡啶), 聚(苯乙烯-b-2-乙烯基吡啶-b-4-乙烯基吡啶), 聚(丁二烯-b-苯乙烯-b-甲基丙烯酸酯), 聚(苯乙烯-b-丁二烯-b-甲基丙烯酸酯), 聚(苯乙烯-b-2-乙烯基吡啶-b-乙基氧化物), 聚(苯乙烯-b-第三-丁基丙烯酸酯-b-甲基丙烯酸酯), 聚(苯乙烯-b-丙烯酸-b-甲基丙烯酸酯), 聚(苯乙烯-b-a-甲基苯乙烯-b-甲基丙烯酸酯)或聚(苯乙烯-b-a-甲基苯乙烯-b-第三-丁基丙烯酸酯)。

具有兩親性之特別適合的分散劑或溶解劑為例如, 聚(丁二烯-b-甲基丙烯酸酯), 聚(異戊間二烯-b-甲基丙烯酸酯), 聚(乙撐-b-甲基丙烯酸酯), 聚(苯乙烯-b-4-乙烯基吡啶), 聚(苯乙烯-2-b-乙烯基吡啶), 聚(苯乙烯-b-n-丁基丙烯酸酯), 聚(苯乙烯-b-第三-丁基丙烯酸酯), 聚(苯乙烯-b-丙烯酸鈉), 聚(苯乙烯-b-丙烯酸), 聚(甲基丙烯酸酯-b-丙烯酸鈉), 聚(

甲基丙烯酸酯-b-丙烯酸鈉)，聚(乙撐氧化物-b-ε-己內酯)，聚(2-乙烯基吡啶-b-乙撐氧化物)，聚(丁二烯-b-乙撐氧化物)，聚(丁二烯-b-丙烯酸鈉)，聚(乙撐-b-乙撐氧化物)，聚(乙撐-b-丙撐氧化物)，聚(苯乙烯-b-乙基丙烯酸酯-b-苯乙烯)，聚(乙撐氧化物-b-苯乙烯-b-乙撐氧化物)，聚(苯乙烯-b-丙烯酸-b-苯乙烯)，聚(苯乙烯-b-丁二烯-b-甲基丙烯酸酯)，聚(苯乙烯-b-乙烯基吡啶-b-乙撐氧化物)，聚(苯乙烯-b-4-乙烯基苯甲酸)，聚(苯乙烯-b-聚環氧丙基-甲基丙烯酸酯)，聚(乙撐-b-環氧丙基甲基丙烯酸酯)，聚(丙撐-b-丙烯酸)，聚(乙撐-b-丙烯酸)，聚(丙撐-b-順丁烯二酸酐)，聚(乙撐-b-順丁烯二酸酐)，聚(苯乙烯-b-順丁烯二酸酐)，聚(甲基丙烯酸)-聚(烷撐氧化物) 嵌段共聚物，例如如 EP-A-0 859 028 中所示者，聚矽氧烷-聚氧烷撐，順丁烯二酸酯和苯乙烯或苯乙烯衍生物的共聚物，例如 EP-A-0 791 024 中所示者，聚苯乙烯-聚矽氧烷嵌段共聚物，聚丙烯酸酯-聚矽氧烷嵌段共聚物和環矽氧烷-徑向共聚物(得自，例如使用 EP-A-0 870 774 的 ATRP 技藝)，甲基丙烯酸酯-苯乙烯共聚物，甲基丙烯酸酯-苯乙烯，聚丁二烯-甲基丙烯酸酯(得自 EP-A-0 135 280 的硝鹽一起始的游離基聚合化反應)。

此聚烷撐氧化物較佳地是聚乙烯氧化物，聚丙烯氧化物和聚丁撐氧化物。

適合的嵌段共聚物為例如，聚丙烯酸酯/聚苯乙烯，聚

甲丙烯酸酯/聚乙炔氧化物，聚丙烯酸酯/聚乙炔氧化物，聚丙烯酸酯/聚乙炔，聚乙炔基乙酸酯/聚乙炔，聚苯乙烯/聚丁二烯，聚丙烯酸酯/聚丁二烯，聚丙烯酸酯/聚異戊間二烯，聚異戊間二烯/聚甲基甲丙烯酸酯，聚乙炔/聚甲基甲丙烯酸酯，聚乙炔/聚乙炔氧化物或聚乙炔/聚丙炔氧化物。

特別適合之具有兩親性質的分散劑或溶解劑為，例如，聚(苯乙烯-雙-丙烯酸鈉)，聚(苯乙烯-雙-丙烯酸)，聚(苯乙烯-雙-甲丙烯酸鈉)，聚(苯乙烯-雙-N-甲基-4-乙炔基吡啶碘化物)，聚(異戊間二烯-雙-N-甲基-2-乙炔基吡啶碘化物)，聚(苯乙烯-雙-乙撐氧化物)，聚(甲基甲丙烯酸酯-雙-丙烯酸鈉)，聚(甲基甲丙烯酸酯-雙-甲丙烯酸鈉)，聚(甲基甲丙烯酸酯-雙-乙撐氧化物)，聚(第三-丁基甲丙烯酸酯-雙-乙撐氧化物)，聚(甲基甲丙烯酸酯-雙-N-甲基-4-乙炔基吡啶碘化物)，聚(乙撐氧化物-雙-乳酸酯)，聚(2-乙炔基吡啶-雙-乙撐氧化物)，聚(丁二烯-雙-丙烯酸鈉)，聚(丁二烯-雙-甲丙烯酸鈉)，聚(丁二烯-雙-N-甲基-4-乙炔基吡啶碘化物)，聚(丁二烯-雙-乙撐氧化物)，聚(乙撐-雙-乙撐氧化物)或聚(乙撐-雙-丙撐氧化物)。

其它同樣以聚丙烯酸酯為基礎的較佳分散劑或溶解劑描述於 U.S. 5, 133, 898。

較佳地，成份(b)在此組成物中的存在量是從 0.1 至 40 %，更佳地 0.5 至 20 %，最佳地從 1 至 10 % (依據合成

聚合物 [成份(a)]的重量而定)。

較佳地，成份(c)在此組成物中的量是從 0.1 至 20 %，更佳地 0.1 至 15 %，最佳地從 0.1 至 10 % (依據合成聚合物 [成份(a)]的重量計算)。

除了成份 (a)，(b)和(c)外，此新穎的組成物可包括其它添加劑，像例如，以下所列者：

1. 抗氧化劑

1.1. 烷基化的單酚，例如 2，6-二-第三-丁基-4-甲基酚，2-丁基-4，6-二甲基酚，2，6-二-第三-丁基-4-乙基酚，2，6-二-第三-丁基-4-n-丁基酚，2，6-二-第三-丁基-4-異丁基酚，2，6-二環戊基-4-甲基酚，2-(α -甲基環己基)-4，6-二甲基酚，2，6-二十八碳烷基-4-甲基酚，2，4，6-三環己基酚，2，6-二-第三-丁基-4-甲氧基甲基酚，直鏈壬基酚或壬基酚（其在側邊具分枝的），如 2，6-二壬基-4-甲基酚，2，4-二甲基-6-(1'-甲基十一碳-1'-基)-酚，2，4-二甲基-6-(1'-甲基十七碳-1'-基)-酚，2，4-二甲基-6-(1'-甲基十三碳-1'-基)-酚和其混合物。

1.2. 烷基硫代甲基酚，例如 2，4-二辛基硫代甲基-6-第三-丁基酚，2，4-二辛基硫代甲基-6-甲基酚，2，4-二辛基硫代甲基-6-乙基酚，2，6-二-十二碳烷基硫代甲基-4-壬基酚。

1.3. 氫醌和烷基化的氫醌，例如 2，6-二-第三-

丁基-4-甲氧基酚，2，5-二-第三-丁基氫醌，2，5-二-第三-戊基氫醌，2，6-二苯基-4-十八碳烷氧基酚，2，6-二-第三-丁基氫醌，2，5-二-第三-丁基-4-羥基茴香醚，3，5-二-第三-丁基-4-羥基茴香醚，3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基硬脂酸酯，雙(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)己二酸酯。

1.4. 生育酚，例如 α -生育酚， β -生育酚， γ -生育酚， δ -生育酚和其混合物（維生素 E）。

1.5. 羥基化的硫代二苯基醚類，例如 2，2'-硫代雙(6-第三-丁基-4-甲基酚)，2，2'-硫代雙(4-辛基酚)，4，4'-硫代雙(6-第三-丁基-3-甲基酚)，4，4'-硫代雙(6-第三-丁基-2-甲基酚)，4，4'-硫代雙(3，6-二-第二-戊基酚)，4，4'-雙(2，6-二甲基-4-羥基苯基)二硫化物。

1.6. 烷叉雙酚類，例如 2，2'-甲撐雙(6-第三-丁基-4-甲基酚)，2，2'-甲撐雙(6-第三-丁基-4-乙基酚)，2，2'-甲撐雙[4-甲基-6-(α -甲基環己基)酚]，2，2'-甲撐雙(4-甲基-6-環己基酚)，2，2'-甲撐雙(6-壬基-4-甲基酚)，2，2'-甲撐雙(4，6-二-第三-丁基酚)，2，2'-乙叉雙(4，6-二-第三-丁基酚)，2，2'-乙叉雙(6-第三-丁基-4-異丁基酚)，2，2'-甲撐雙[6-(α -甲基苯甲基)-4-壬基酚]，2，2'-甲撐雙[6-(α ， α -二甲基苯甲基)-4-壬基酚]，4，4'-甲撐雙(2，6-二-第三-丁基酚)，4，4'-甲撐雙(6-第

三-丁基-2-甲基酚)，1，1-雙(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)丁烷，2，6-雙(3-第三-丁基-5-甲基-2-羥基苯基)-4-甲基酚，1，1，3-三(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)丁烷，1，1-雙(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-3-n-十二碳烷基巰基丁烷，乙二醇雙[3，3-雙(3'-第三-丁基-4'-羥基苯基)丁酸酯]，雙(3-第三-丁基-4-羥基-5-甲基-苯基)二環戊二烯，雙[2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-甲基苯基)-6-第三-丁基-4-甲基苯基]對酞酸酯，1，1-雙-(3，5-二甲基-2-羥基苯基)丁烷，2，2-雙(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙烷，2，2-雙-(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)-4-n-十二碳烷基巰基丁烷，1，1，5，5-四(5-第三-丁基-4-羥基-2-甲基苯基)戊烷。

1.7. 0-，N-和 S-苯甲基化合物，例如 3，5，3'，5'-四-第三-丁基-4，4'-二羥基二苯甲基醚，十八碳烷基-4-羥基-3，5-二甲基苯基巰基乙酸酯，十三碳烷基-4-羥基-3，5-二-第三-丁基苯基巰基乙酸酯，三(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)胺，雙(4-第三-丁基-3-羥基-2，6-二甲基苯基)二硫對酞酸酯，雙(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)硫化物，異辛基-3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基巰基乙酸酯。

1.8. 羥基苯甲基化丙二酸酯，例如二-十八碳烷基

—2, 2—雙(3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲基)丙二酸酯, 二—十八碳烷基—2—(3—第三—丁基—4—羥基—5—甲基苯甲基)丙二酸酯, 二—十二碳烷基巰基乙基—2, 2—雙(3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲基)丙二酸酯, 雙[4—(1, 1, 3, 3—四甲基丁基)苯基]—2, 2—雙(3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲基)丙二酸酯。

1.9. 芳香系羥基苯甲基化合物, 例如 1, 3, 5—三(3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲基)—2, 4, 6—三甲基苯, 1, 4—雙(3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲基)—2, 3, 5, 6—四甲基苯, 2, 4, 6—三(3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲基)酚。

1.10. 三嗪化合物, 例如 2, 4—雙(辛基巰基)—6—(3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯胺基)—1, 3, 5—三嗪, 2—辛基巰基—4, 6—雙(3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯胺基)—1, 3, 5—三嗪, 2—辛基巰基—4, 6—雙(3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯氧基)—1, 3, 5—三嗪, 2, 4, 6—三(3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯氧基)—1, 2, 3—三嗪, 1, 3, 5—三(3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯甲基)異氰尿酸酯, 1, 3, 5—三(4—第三—丁基—3—羥基—2, 6—二甲基苯甲基)異氰尿酸酯, 2, 4, 6—三(3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯基乙基)—1, 3, 5—三嗪, 1, 3, 5—三(3, 5—二—第三—丁基—4—羥基苯基丙醯基)—六氫—1, 3, 5—三嗪, 1, 3, 5—三(3, 5—二環己基—4—羥基苯甲基)異氰尿酸酯。

1.11. 苯甲基膦酸酯類，例如二甲基-2,5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基膦酸酯，二乙基-3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基膦酸酯，二-十八碳烷基，5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基膦酸酯，二-十八碳烷基-5-第三-丁基-4-羥基-3-甲基苯甲基膦酸酯，3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基膦酸單乙酯的鈣鹽。

1.12. 鹽基胺基酚，例如 4-羥基月桂酸鹽替苯胺，4-羥基硬脂鹽替苯胺，N-(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)氨基甲酸辛基酯。

1.13. β -(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸和單一或多-氫醇類的酯，例如和甲醇，乙醇，n-辛醇，異辛醇，十八碳醇，1,6-己烷二醇，1,9-壬烷二醇，乙二醇，1,2-丙烷二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N,N'-雙(羥基乙基)乙二酸二鹽胺，3-噻十一碳醇，3-噻十五碳醇，三甲基己烷二醇，三甲醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2,6,7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷。

1.14. β -(5-第三-丁基-4-羥基-3-甲基苯基)丙酸和單一或多-氫醇類的酯，例如和甲醇，乙醇，n-辛醇，異辛醇，十八碳醇，1,6-己烷二醇，1,9-壬烷二醇，乙二醇，1,2-丙烷二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N,N'-雙(羥基乙基)乙二酸二鹽胺，3-噻十一碳醇，3-噻十五碳醇，三甲基己烷二醇，三甲醇丙烷

，4-羥基甲基-1-磷-2，6，7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷；3，9-雙[2-{3-(3-第三-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基}-1，1-二甲基乙基]-2，4，8，10-四-氧雜螺[5.5]十一碳烷。

1.15. β -(3，5-二環己基-4-羥基苯基)丙酸和單-或多-氫醇類的酯，例如和甲醇，乙醇，辛醇，十八碳醇，1，6-己烷二醇，1，9-壬烷二醇，乙二醇，1，2-丙烷二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N，N'-雙(羥基乙基)乙二酸二醯胺，3-噻十一碳醇，3-噻十五碳醇，三甲基己烷二醇，三甲醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2，6，7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷。

1.16. 3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基乙酸和單-或多-氫醇類的酯，例如和甲醇，乙醇，辛醇，十八碳醇，1，6-己烷二醇，1，9-壬烷二醇，乙二醇，1，2-丙烷二醇，新戊二醇，硫代二乙二醇，二乙二醇，三乙二醇，季戊四醇，三(羥基乙基)異氰尿酸酯，N，N'-雙(羥基乙基)乙二酸二醯胺，3-噻十一碳醇，3-噻十五碳醇，三甲基己烷二醇，三甲醇丙烷，4-羥基甲基-1-磷-2，6，7-三氧雜雙環[2.2.2]辛烷。

1.17. β -(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸的醯胺，例如 N，N'-雙(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基丙醯基)六甲撐二醯胺，N，N'-雙(3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯基丙醯基)三甲撐二醯胺，N，N'-雙

(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基丙醯基)醯肼), N, N'-雙[2-(3-[3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基]-丙醯氧基)乙基]乙二醯二胺 (Naugard®XL-1, 得自 Uniroyal)。

1.18. 抗壞血酸 (維生素 C)。

1.19. 胺型式的抗氧化劑, 例如 N, N'-二-異丙基-p-苯撐二胺, N, N'-二-第二-丁基-p-苯撐二胺, N, N'-雙(1, 4-二甲基戊基)-p-苯撐二胺, N, N'-雙(1-乙基-3-甲基戊基)-p-苯撐二胺, N, N'-雙(1-甲基庚基)-p-苯撐二胺, N, N'-二環己基-p-苯撐二胺, N, N'-二苯基-p-苯撐二胺, N, N'-二(2-萘基)-p-苯撐二胺, N-異丙基-N'-苯基-p-苯撐二胺, N-(1, 3-二甲基丁基)-N'-苯基-p-苯撐二胺, N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-p-苯撐二胺, N-環己基-N'-苯基-p-苯撐二胺, 4-(p-甲苯磺胺基)-二苯基胺, N, N'-二甲基-N, N'-二-第二-丁基-p-苯撐二胺, 二苯基胺, N-烯丙基二苯基胺, 4-異丙氧基二苯基胺, N-苯基-1-萘基胺, N-(4-第三-辛基苯基)-1-萘基胺, N-苯基-2-萘基胺, 辛基化的二苯基胺, 例如 p, p'-二-第三-辛基二苯基胺, 4-n-丁基胺基酚, 4-丁醯胺基酚, 4-壬醯胺基酚, 4-十二碳醯胺基酚, 4-十八碳醯胺基酚, 二(4-甲氧基苯基)胺, 2, 6-二-第三-丁基-4-二甲基胺基甲基酚, 2, 4'-二胺基二苯基甲烷, 4, 4'-二胺基二苯基甲烷, N, N, N', N'-四甲基-4, 4'

—二胺基二苯基甲烷，1，2—二 [(2—甲基苯基)胺基]乙烷，1，2—二(苯基胺基)丙烷，(o—甲苯基)—雙胍，二 [4—(1'，3'—二甲基丁基)苯基]胺，第三—辛基化的 N—苯基—1—萘基胺，單—和二—烷基化的第三—丁基—/第三—辛基—二苯基胺的混合物，單—和二—烷基化的壬基二苯基胺的混合物，單—和二—烷基化的十二碳烷基二苯基胺的混合物，單—和二—烷基化的異丙基—/異己基—二苯基胺的混合物，單—和二—烷基化的第三—丁基二苯基胺的混合物，2，3—二氫—3，3—二甲基—4H—1，4—苯噻嗪，吩噻嗪，單—和二—烷基化的第三—丁基—/第三—辛基—吩噻嗪的混合物，單—和二—烷基化的第三—辛基吩噻嗪的混合物，N—烯丙基吩噻嗪或 N，N，N'，N'—四苯基—1，4—二胺基丁—2—烯。

2. UV 吸收劑和光穩定劑

2.1. 2—(2'—羥基苯基)—苯並三唑，例如 2—(2'—羥基—5'—甲基苯基)—苯並三唑，2—(3'，5'—二—第三—丁基—2'—羥基苯基)—苯並三唑，2—(5'—第三—丁基—2'—羥基苯基)—苯並三唑，2—(2'—羥基—5'—(1，1，3，3—四甲基丁基)—苯基)—苯並三唑，2—(3'，5'—二—第三—丁基—2'—羥基苯基)—5—氯苯並三唑，2—(3'—第三—丁基—2'—羥基—5'—甲基苯基)—5—氯苯並三唑，2—(3'—第二—丁基—5'—第三—丁基—2'—羥基—苯基)—苯並三唑，2—(2'—羥基—4'—辛氧基苯基)—苯並三唑，2—(3'，5'—二—第三—戊基—2'—羥基苯基)—

苯並三唑，2-(3', 5'-雙(α , α -二甲基苯甲基)-2'-
 羥基苯基)-苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-
 5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯並三唑，2-(3'-
 第三-丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-
 羥基苯基)-5-氯苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-
 羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯並三唑
 ，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基
 乙基)苯基)-苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥基
 -5'-(2-辛氧基羰基乙基)苯基)-苯並三唑，2-(3'-
 第三-丁基-5'-[2-(2-乙基己氧基)羰基乙基]-2'-
 羥基苯基)-苯並三唑，2-(3'-十二碳烷基-2'-羥基-
 5'-甲基苯基)-苯並三唑，2-(3'-第三-丁基-2'-羥
 基-5'-(2-異辛氧基羰基乙基)-苯基)-苯並三唑，2，
 2'-甲撐雙[4-(1, 1, 3, 3-四甲基丁基)-6-苯並三唑
 -2-基-酚]；2-[3'-第三-丁基-5'-(2-甲氧基羰
 基乙基)-2'-羥基苯基]-苯並三唑和聚乙二醇 300 的酯
 化產物； $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ 其中 $R = 3'$ -第三-丁
 基-4'-羥基-5'-2H-苯並三唑-2-基-苯基；2-[2'-
 羥基-3'-(α , α -二甲基苯甲基)-5'-(1, 1, 3, 3
 -四甲基丁基)-苯基]-苯並三唑；2-[2'-羥基-3'-
 (1, 1, 3, 3-四甲基丁基)-5'-(α , α -二甲基苯甲基)
 -苯基]-苯並三唑。

2.2. 2-羥基苯並苯酮，例如 4-羥基，4-甲氧基，
 4-辛氧基，4-癸氧基，4-十二碳氧基，4-苯甲氧基，4

，2'，4'-三羥基和2'-羥基-4，4'-二甲氧基衍生物。

2.3. 未經取代的或經取代的苯甲酸的酯類，例如4-第三-丁基-苯基水楊酸酯，苯基水楊酸酯，辛基苯基水楊酸酯，二苯甲醯間苯二酚，雙(4-第三-丁基苯甲醯)間苯二酚，苯甲醯間苯二酚，3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲酸2，4-二-第三-丁基苯基酯，3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲酸十六碳基酯，3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲酸十八碳基酯，3，5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲酸2-甲基-4，6-二-第三-丁基苯基酯。

2.4. 丙烯酸酯類，例如 α -氰基- β ， β -二苯基丙烯酸乙酯或 α -氰基- β ， β -二苯基丙烯酸異辛酯， α -甲氧基羰基肉桂酸甲酯， α -氰基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸甲酯或 α -氰基- β -甲基-p-甲氧基肉桂酸丁酯， α -甲氧基羰基-p-甲氧基肉桂酸甲酯，N-(β -羰甲氧基- β -氰基乙烯基)-2-甲基吡啶。

2.5. 鎳化合物，例如2，2'-硫代-雙[4-(1，1，3，3-四-甲基丁基)酚]的鎳複合物，像1：1或1：2複合物，具有或不具有其它配位基，像n-丁基胺，三乙醇胺或N-環己基二乙醇胺，二丁基二硫代氨基甲酸乙鎳，單烷基酯的鎳鹽，如4-羥基-3，5-二-第三-丁基苯甲基膦酸單烷基酯的甲基或乙基酯，酮肟的鎳複合物，像2-羥基-4-甲基苯基十一碳烷基酮肟的鎳複合物，1-苯基-4-月桂醯-5-羥基吡啶的鎳複合物(選擇性的具有其它配位基)。

2.6. 立體位阻胺類，例如雙(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 癸二酸酯，雙(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 丁二酸酯，雙(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶-4-基) 癸二酸酯，雙(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 癸二酸酯，n-丁基-3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯甲基丙二酸雙(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)酯，1-羥基乙基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-羥基哌啶和丁二酸的凝縮產物，N, N'-雙(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六甲撐二胺和 4-第三-辛基胺基-2, 6-二氯-1, 3, 5-s-三嗪的線性或環型凝縮產物，三(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)氮川三乙酸酯，四(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-1, 2, 3, 4-丁烷四酸酯，1, 1'-(1, 2-乙烷二基)雙(3, 3, 5, 5-四甲基哌嗪酮)，4-苯甲醯-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶，4-stearyloxy-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶，雙(1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶基)-2-n-丁基-2-(2-羥基-3, 5-二-第三-丁基苯甲基)丙二酸酯，3-n-辛基-7, 7, 9, 9-四甲基-1, 3, 8-三吡螺 [4.5]癸烷-2, 4-二酮，雙(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基) 癸二酸酯，雙(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基) 丁二酸酯，N, N'-雙(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)六甲撐二胺和 4-嗎啉基-2, 6-二氯-1, 3, 5-三嗪的線性或環型凝縮產物，2-氯-4, 6-二(4-n-丁基胺基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶基)-1, 3, 5-三嗪和 1, 2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷的凝縮

產物，2-氯-4，6-二(4-n-丁基胺基-1，2，2，6，6-五甲基哌啶基)-1，3，5-三嗪和 1，2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷的凝縮產物，8-乙醯基-3-十二碳烷基-7，7，9，9-四甲基-1，3，8-三吡螺 [4.5]癸烷-2，4-二酮，3-十二碳烷基-1-(2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2，5-二酮，3-十二碳烷基-1-(1，2，2，6，6-五甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2，5-二酮，4-十六碳氧基-和 4-十八碳氧基-2，2，6，6-四甲基哌啶的混合物，N，N'-雙(2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基)六甲撐二胺和 4-環己基胺基-2，6-二氯-1，3，5-三嗪的凝縮產物，1，2-雙(3-胺基丙基胺基)乙烷和 2，4，6-三氯-1，3，5-三嗪和 4-丁基胺基-2，2，6，6-四甲基哌啶 (CAS Reg. No. [136504-96-6]) 的凝縮產物；1，6-二胺基己烷和 2，4，6-三氯-1，3，5-三嗪和 N，N-二丁基胺和 4-丁基胺基-2，2，6，6-四甲基哌啶的凝縮產物 (CAS Reg. No. [192268-64-7])；N-(2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基)-n-十二碳烷基丁二醯亞胺，N-(1，2，2，6，6-五甲基-4-哌啶基)-n-十二碳烷基丁二醯亞胺，2-十一碳烷基-7，7，9，9-四甲基-1-氧雜-3，8-二吡-4-氧-螺 [4.5]癸烷，7，7，9，9-四甲基-2-環十一碳烷基-1-氧雜-3，8-二吡-4-氧螺 [4.5]癸烷和表氯醇的反應產物，1，1-雙(1，2，2，6，6-五甲基-4-哌啶氧基羰基)-2-(4-甲氧基苯基)乙烯，N，N'-雙-甲醯-N，N'-雙(2，2

，6，6-四甲基-4-哌啶基)六甲撐二胺，4-甲氧基甲撐丙二酸和 1，2，2，6，6-五甲基-4-羥基哌啶的二酯，聚[甲基丙基-3-氧基-4-(2，2，6，6-四甲基-4-哌啶基)]矽氧烷，順丁烯二酸酐 α -烯烴共聚物和 2，2，6，6-四甲基-4-胺基哌啶或 1，2，2，6，6-五甲基-4-胺基哌啶的反應產物。

2.7. 乙二酸二醯胺，例如 4，4'-二辛氧基草醯替苯胺，2，2'-二乙氧基草醯替苯胺，2，2'-二辛氧基-5，5'-二-第三-丁醯替苯胺，2，2'-二-十二碳烷氧基-5，5'-二-第三-丁醯替苯胺，2-乙氧基-2'-乙基草醯替苯胺，N，N'-雙(3-二甲基胺基丙基)乙二醯胺，2-乙氧基-5-第三-丁基-2'-乙醯替苯胺，和其和 2-乙氧基-2'-乙基-5，4'-二-第三-丁醯替苯胺的混合物，及 o-和 p-甲氧基-二取代的草醯替苯胺的混合物，及 o-和 p-乙氧基-二-取代的草醯替苯胺的混合物。

2.8. 2-(2-羥基苯基)-1，3，5-三嗪，例如 2，4，6-三(2-羥基-4-辛氧基苯基)-1，3，5-三嗪，2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)-4，6-雙(2，4-二甲基苯基)-1，3，5-三嗪，2-(2，4-二羥基苯基)-4，6-雙(2，4-二甲基苯基)-1，3，5-三嗪，2，4-雙(2-羥基-4-丙氧基苯基)-6-(2，4-二甲基苯基)-1，3，5-三嗪，2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)-4，6-雙(4-甲基苯基)-1，3，5-三嗪，2-(2-羥基-4-十二碳烷氧基苯基)-4，6-雙(2，4-二甲基苯基)-1，3，5-三嗪，2-

(2-羥基-4-十三碳烷氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪, 2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-丁氧基丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪, 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)-1,3,5-三嗪, 2-[4-(十二碳烷氧基/十三碳烷氧基-2-羥基丙氧基)-2-羥基苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪, 2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-十二碳烷氧基丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪, 2-(2-羥基-4-己氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪, 2-(2-羥基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪, 2,4,6-三[2-羥基-4-(3-丁氧基-2-羥基丙氧基)苯基]-1,3,5-三嗪, 2-(2-羥基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三嗪, 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)-1,3,5-三嗪。

3. 金屬去活性劑, 例如 N, N'-二苯基乙二酸二醯胺, N-水楊醛-N'-水楊醯肼, N, N'-雙(水楊醯)肼, N, N'-雙(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基丙醯基)肼, 3-水楊醯胺基-1,2,4-三唑, 雙(苯甲叉)乙二酸二醯肼, 草醯替苯胺, 異酞酸二醯肼, 癸二酸雙-苯基醯肼, N, N'-二乙醯基己二酸二醯肼, N, N'-雙-(水楊醯)乙二醯二醯肼, N, N'-雙-(水楊醯)硫代丙醯二醯肼。

4. 亞磷酸酯和亞膦酸酯，例如三苯基亞磷酸酯，二苯基烷基亞磷酸酯，苯基二烷基亞磷酸酯，三(壬基苯基)亞磷酸酯，三月桂基亞磷酸酯，三-十八碳烷基亞磷酸酯，二硬脂基季戊四醇二亞磷酸酯，三(2，4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸酯，二異癸基季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2，4-二-第三-丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2，4-二-枯基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2，6-二-第三-丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，二異癸氧基季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2，4-二-第三-丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，雙(2，4，6-三(第三-丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯，三硬脂基山梨糖醇三亞磷酸酯，四(2，4-二-第三-丁基苯基)4，4'-二苯撐二亞膦酸酯，6-異辛氧基-2，4，8，10-四-第三-丁基-12H-二苯[d，g]-1，3，2-二氧雜磷辛(dioxaphosphocin)，雙(2，4-二-第三-丁基-6-甲基苯基)甲基亞磷酸酯，雙(2，4-二-第三-丁基-6-甲基苯基)乙基亞磷酸酯，6-氟-2，4，8，10-四-第三-丁基-12-甲基-二苯[d，g]-1，3，2-二氧雜磷辛，2，2'，2''-氮川[三乙基三(3，3'，5，5'-四-第三-丁基-1，1'-二苯基-2，2'-二基)亞磷酸酯]，2-乙基己基(3，3'，5，5'-四-第三-丁基-1，1'-二苯基-2，2'-二基)亞磷酸酯，5-丁基-5-乙基-2-(2，4，6-三-第三-丁基苯氧基)-1，3，2-二氧雜磷烷(dioxaphosphirane)。

5. 羥基胺，例如 N，N-二苯甲基羥基胺，N，N-二乙基羥基胺，N，N-二辛基羥基胺，N，N-二月桂基羥基胺，N，N-二-十四碳烷基羥基胺，N，N-二-十六碳烷基羥基胺，N，N-二-十八碳烷基羥基胺，N-十六碳烷基-N-十八碳烷基羥基胺，N-十七碳烷基-N-十八碳烷基羥基胺，由氫化動脂肪胺製得的 N，N-二烷基羥基胺。

6. 硝酮，例如 N-苯甲基- α -苯基硝酮，N-乙基- α -甲基硝酮，N-辛基- α -庚基硝酮，N-月桂基- α -十一碳烷基硝酮，N-十四碳烷基- α -十三碳烷基硝酮，N-十六碳烷基- α -十五碳烷基硝酮，N-十八碳烷基- α -十七碳烷基硝酮，N-十六碳烷基- α -十七碳烷基硝酮，N-十八碳烷基- α -十五碳烷基硝酮，N-十七碳烷基- α -十七碳烷基硝酮，N-十八碳烷基- α -十六碳烷基硝酮，由氫化動物脂肪胺製得的 N，N-二烷基羥基胺衍生而得的硝酮。

7. 硫代協乘劑，例如硫代二丙酸二月桂基酯或硫代二丙酸二硬脂基酯。

8. 過氧化物-清潔化合物，例如 β -硫代-二丙酸的酯類，例如月桂基，硬脂基，十四碳烷基或十三碳烷基酯，巰基苯咪唑，2-巰基苯咪唑的鋅鹽，二丁基二硫代氨基甲酸乙鋅，二-十八碳烷基二硫化物，季戊四醇四-(β -十二碳烷基巰基)丙酸酯。

9. 聚醯胺穩定劑，例如銅鹽和碘化物及／或磷化合物的組合物，和二價錳鹽。

10. 鹼性共一穩定劑，例如蜜胺，聚乙炔基吡咯烷酮，二氰二醯胺，三烯丙基氰尿酸酯，尿素衍生物，胍衍生物，胺，聚醯胺，聚氨基甲酸乙酯類，較高碳數脂肪酸的鹼金屬和鹼土族金屬鹽，例如硬脂酸鈣，硬脂酸鋅，廿二酸鎂，硬脂酸鎂，蓖麻酸鈉，棕櫚酸鉀，焦兒茶酸銻或焦兒茶酸鋅。

11. 核晶劑，例如無機物質，像滑石粉，金屬氧化物，像二氧化鈦或氧化鎂，磷酸鹽，碳酸鹽或硫酸鹽，較佳地是鹼土族金屬；有機化合物，像單一或聚羧酸和其酯，如4-第三-丁基苯甲酸，己二酸，二苯基乙酸，丁二酸鈉或苯甲酸鈉；聚合化合物，像離子共聚物（離子體）。特別佳的是1, 3: 2, 4-雙(3', 4'-二甲基苯甲叉)山梨糖醇，1, 3: 2, 4-二(對甲基二苯甲叉)山梨糖醇，和1, 3: 2, 4-二(苯甲叉)山梨糖醇。

12. 填充劑和補強劑，例如碳酸鈣，矽酸鹽，玻璃纖維，玻璃珠，滑石，高嶺土，雲母，硫酸鋇，金屬氧化物和氮氧化物，碳黑，石墨，木粉，和其它天然產物的粉末和纖維，合成纖維。

13. 其它添加劑，例如增塑劑，潤滑劑，乳化劑，顏料，流變添加劑，催化劑，流動改善劑，光學增亮劑，防火劑，抗靜電劑，發泡劑(blowing agents)。

14. 苯並呋喃酮和吡咯滿酮，例如描述於 U.S. 4 325 863 ； U.S. 4 338 244 ； U.S. 5 175 312 ， U.S. 5 216 052 ； U.S. 5 252 643 ； DE-A-4 316 611 ； DE-A-

4 316 622 ; DE-A-4 316 876 ; EP-A-0 589 839 或 EP-A-0 591 102 的化合物，或 3-[4-(2-乙醯氧基乙氧基)苯基]-5,7-二-第三-丁基-苯並呋喃-2-酮，5,7-二-第三-丁基-3-[4-(2-硬脂醯氧基乙氧基)苯基]苯並呋喃-2-酮，3,3'-雙[5,7-二-第三-丁基-3-(4-[2-羥基乙氧基]苯基)-苯並呋喃-2-酮]，5,7-二-第三-丁基-3-(4-乙氧基苯基)苯並呋喃-2-酮，3-(4-乙醯氧基-3,5-二甲基苯基)-5,7-二-第三-丁基-苯並呋喃-2-酮，3-(3,5-二甲基-4-特戊醯氧基-苯基)-5,7-二-第三-丁基-苯並呋喃-2-酮，3-(3,4-二甲基苯基)-5,7-二-第三-丁基-苯並呋喃-2-酮，3-(2,3-二甲基苯基)-5,7-二-第三-丁基-苯並呋喃-2-酮。

這些共同穩定劑加入的濃度為例如 0.01 至 10%(相對於被穩定合成聚合物的總共重量計算)。

較佳的其它添加劑是酚抗氧化劑，光-穩定劑，加工穩定劑，溶劑，顏料，染料，增塑劑，相容劑，增韌劑及/或觸變劑。

除了奈米填充劑外，也可使用其它填充劑當作補強劑(上述第 12 項物質)，例如滑石，碳酸鈣，氫化滑石，雲母，高嶺土，金屬氫氧化物，尤其是氫氧化鋁或氫氧化鎂。這些加至合成聚合物中的濃度為例如，從 0.01 至 40 %(依據被穩定合成聚合物的總共重量而定)。

當填充劑為碳黑時，其加入至合成聚合物中的濃度方

便地為從 0.01 至 5 % (依據被穩定合成聚合物的總共重量計算)。

當補強劑為玻璃纖維時，其加至合成聚合物中的濃度方地為從 0.01 至 20 % (依據被穩定合成聚合物的總共重量計算)。

其它較佳的組成物除了成份 (a)，(b)和(c)外，另外包括其它添加劑，尤其是較高碳數脂肪酸的鹼土族金屬鹽，例如硬脂酸鈣。

作為加工合成聚合物，例如聚烯烴的傳統穩定劑組合物，以形成相對應的模製物時，則建議使用酚抗氧化劑和一以一有機亞磷酸酯或亞磷酸酯為基礎的第二抗氧化劑的組合物。

加入成份(b)和(c)，及其它假使必要的添加劑至合成聚合物中可以習知的方法進行，例如在模製前或模製時，或另外施用溶解或分散的化合物至合成聚合物中，接著需要的話緩慢蒸發溶劑。

本發明也關於一種母料或濃縮型式的奈米複合物質，包括從 5 至 90%重量的成份(a)，從 5 至 80%重量的成份(b)，和從 0.5 至 50%重量的成份(c)。

成份(b)和(c)，及其它必要的添加劑也能在聚合化反應前或聚合化時加入，或在交聯前加入。

成份(b)和(c)(可含有或不含有其它添加劑)能以純物質型式，或以包覆於蠟，油或聚合物中的型式加入至合成聚合物中。

成份(b)和(c)(可含有或不含有其它添加劑)也能噴覆在合成聚合物上。其能夠稀釋其它添加劑(例如前述傳統添加劑),或其它熔融物,如此其也能和這些添加劑一起噴覆至聚合物上。在聚合化反應觸媒失活期間噴覆加入是特別有利的,其亦可能使用例如,用於失活反應用的蒸氣進行噴覆。

在球狀聚合化聚烯烴的情況下,例如,有利的其可以噴覆方式施與成份(b)和(c)(可含有或不含有其它添加劑)。

以此方式製得合成聚合物的應用型式非常廣,例如發泡體、薄膜、纖維、帶狀物、模製組成物、輪廓物或塗覆物質的黏著劑,尤其是粉末狀塗覆物,黏附劑或油灰或特別是長期和萃取界質接觸的厚層聚烯烴模製物,像,例如,液體或氣體用的管子,薄膜,纖維,地表膜,帶狀物,輪廓物或容器。

較佳的厚層聚烯烴模製物具有厚度從 1 至 50 mm,特別是從 1 至 30 mm,例如從 2 至 10 mm。

有利地,本發明的組成物能用於製備各種成型物品,例子為:

I-1) 漂浮裝置,船的應用,浮橋,浮筒,甲板,碼頭,船,皮船,槳,和海灘補強物用的塑膠板。

I-2) 汽車應用,特別是保險桿,儀表板,電池,前後內裝,引擎蓋底下的模製元件,置帽櫃,行李箱內裡,內部裝潢,安全氣囊覆蓋物,用於固定電器(燈光)的模具,儀表板玻璃,頭燈玻璃,儀器顯示板,外部裝潢,地氈

，汽車燈光，頭燈，駐車燈，後燈，停車燈，內部和外部飾板；門板；汽油桶；鑲玻璃前側邊；後窗；椅背，外部飾板，電線絕緣物，密封，封裝用的輪廓擠出物，頭枕覆蓋物，底盤部件，廢氣系統，燃料過濾器/填充劑，燃料泵，燃料箱，車身側邊模製物，可折疊式車頂，外部後視鏡，外部飾條，固著/固定裝置，前端模組，玻璃，絞鏈，鎖系統，行李/車頂支架，衝壓/模壓部件，密封物，側邊撞擊保護，消音材料/阻隔器和天窗。

I-3) 道路交通裝置，特別是標示板，道路標示板，汽車輔助設施，警告三角架，急救箱，安全帽，輪胎。

I-4) 用於飛機，鐵路，機動車輛(汽車，機車)的裝置，包括內裝。

I-5) 太空應用的裝置，特別是火箭和衛星，如重回大氣層保護蓋。

I-6) 用於建築及設計的裝置，礦場應用，靜音系統，街道避難所，和庇護所。

II-1) 應用物品，箱子和一般覆蓋物和電氣/電子裝置(個人電腦，電話，攜帶式印表機，電視機，影音裝置)，花瓶，衛星TV碟線，和平板裝置。

II-2) 其它物質的保護物，像鋼材或織物。

II-3) 用於電子工業的裝置，特別是接頭的絕緣器，尤其是電腦接頭，電氣和電子部件的機殼，印刷板，和用於電子資料貯存的物質，像晶片，檢查卡或信用卡。

II-4) 電氣應用，特別是洗衣機，滾筒洗衣機，烤

箱（微波爐），洗碗機，混合器，和熨斗。

II-5) 燈光覆蓋物(如街燈，燈罩)。

II-6) 電線和電纜的應用（半導體，絕緣體和電纜保護物）。

II-7) 用於冷凝器，冰箱，加熱裝置，空調的箔片，電子元件及半導體，咖啡機，和真空吸塵器的包覆物。

III-1) 技術物品，像木齒鐵輪（齒輪），滑動固定物，間隔器，螺絲，螺帽，握把，和把手。

III-2) 馬達葉片，通風機和風車翼板，太陽能裝置，游泳池，游泳池覆蓋物，池內裡，池塘襯裡，衣櫃，衣櫥，分隔牆，金屬牆，折疊式隔牆，屋頂，百葉窗(如滾動式百葉窗)，固定物，管子間的連結裝置，套管，和輸送帶。

III-3) 衛生物品，特別是淋浴間，馬桶座墊，馬桶蓋，和洗臉盆。

III-4) 衛生物品，特別是尿布（嬰兒，成人尿失禁），女性衛生物品，淋浴簾布，刷子，墊子，水管，移動廁所，牙刷，和便盆。

III-5) 水，廢水和化學物的輸送管(斷面連結或沒有)，電線和電纜保護的管子，氣體，油，和污水的輸送管，排水溝，下水管，和排水系統。

III-6) 任何幾何形狀的輪廓物(玻璃板)和側板。

III-7) 玻璃取代物，特別是突出玻璃板，用於建築物(單層，雙層或多層牆)，航空器，學校的表面亮釉物，

擠出層板，用於建築亮釉物，火車，運輸，衛生物品，和溫室的窗戶膜。

III-8) 板狀物（外牆，切割板），擠出塗覆物（相紙，樂利包及吸管的保覆物），筒倉，木材取代物，塑膠板，木材複合物，牆，表面，家具，裝飾箔片，地板覆蓋物（內部和外部應用），地板，甲板，和瓷磚。

III-9) 輸入和排出歧管。

III-10) 水泥－，混凝土－，複合物－應用和覆蓋物，外牆和封裝，扶手，欄桿，廚房器具，屋頂，屋頂層板，磁磚，和帆布。

IV-1) 層板（牆和切割板），盤子，人工草皮，奧斯卓托夫(astroturf)，運動場的人工覆蓋物（運動），運動場的人工地板（運動），和帶狀物。

IV-2) 連續編織物和棉狀纖維，纖維（地毯／衛生物品／地表織物／單絲；過濾器；抹布／窗簾（遮蔭）／醫療應用），膨鬆纖維（像罩衫／保護衣的應用），網狀物，繩索，纜繩，細繩，繩索，線，座椅安全帶，衣物，內衣，手套；長統靴；橡膠鞋，貼身內衣，外套，游泳衣，運動衣，雨傘（陽傘，海灘傘），降落傘，滑翔傘，風帆，“氣球網”，露營物品，帳篷，空氣床，日光浴用床，散裝袋，和袋子。

IV-3) 用於屋頂，隧道，垃圾場，池塘的薄膜，絕緣物，覆蓋物和密封物，垃圾場，外牆屋頂防水膜，地表膜，游泳池，窗簾（遮蔭板）／遮陽板，布篷，雨篷，壁

紙，食物包裝和包紮（可撓性和固態），醫療包裝（可撓性及固體），安全氣囊/安全帶，肘一和頭枕，地氈，中控台，儀表板，駕駛艙，門，上懸式控制模組(overhead console module)，門飾板，車頭標誌，內部燈光，內部後視鏡，包裹架，後行李箱覆蓋物，座椅，轉向機柱，方向盤，織物，和行李箱飾板。

V) 薄膜（包裝，垃圾，積層，農業和園藝，溫室，樹根護蓋物，隧道，秣草），捆包帶，游泳池，廢物袋，壁紙，拉伸膜，酒椰纖維(raffia)，除鹽膜，電池，和連結器。

VI-1) 食物包裝和包紮（可撓性和固態），BOPP，BOPET，瓶子。

VI-2) 貯存系統，像箱子(板條箱)，行李箱，匣，家用箱子，平板架，架子，導軌，螺絲箱，包裝物，和罐。

VI-3) 捲筒，注射器，醫療應用產品，任何輸送物的容器，廢物簍和垃圾箱，廢物袋，貯藏桶，廢土箱，貯藏桶標誌，轉動貯藏桶，一般容器，貯存使用過的水/化學物/氣體/油/汽油/柴油的容器；容器內裡，箱子，板條箱，電池外殼，飼料槽，醫療裝置，像活塞，眼科應用，診斷裝置，和用於藥物顆粒的包裝。

VII-1) 擠出塗覆物（相紙，樂利包，管子塗覆物），任何類型的家用物品（如應用物品，熱水瓶/衣架），固定系統，像栓塞，電線和電纜夾，拉鍊，閉鎖，鎖，和鎖扣。

VII-2) 支持裝置，休閒時用的物品，像運動和健身裝置，體育用墊，滑雪靴，直排式滑輪，雪屐，大腳(big foot)，運動場表面(如網球場)；螺旋蓋，蓋子和瓶子和罐子的止滑器。

VII-3) 一般家具，發泡物品(緩衝物，撞擊吸收物)，發泡體，海棉，擦碗盤布，墊子，花園用座椅，體育館座椅，桌子，沙發，玩具，建築套件(板/幾何形狀物/球)，遊戲物，溜滑梯，和玩具車。

VII-4) 光學和磁性資料貯存物質。

VII-5) 廚房用具(吃，喝，煮，貯存)。

VII-6) CD，錄音帶和錄影帶的包裝盒；DVD 電子物品，任何型式的辦公室用品(原子筆，戳記和印台，滑鼠，書架，導軌)，任何體積和內容物的瓶子(飲料，清潔劑，化妝品，包括香水)，和膠帶。

VII-7) 鞋襪(鞋子/履帶板)，鞋內軟墊，鞋套，黏著劑，結構黏著劑，食物保存盒(水果，蔬菜，肉品，魚類)，合成紙，瓶子的標籤，長沙發，人工關節(人類)，印刷板(橡膠板)，印刷電路板，和顯示器材。

VII-8) 填充聚合物(滑石，白堊，磁土(高嶺土)，矽灰石，顏料，碳黑， TiO_2 ，雲母，奈米複合物，白雲石，矽酸鹽，玻璃，石棉)的裝置。

因此，本發明的另一較佳具體實例為關於一種含有上述組成物的成型物品，特別是一薄膜、管子、輪廓物，瓶子，容器或貯存器，纖維。

本發明的另一具體實例為關於一含有上述組成物的模製品。此模製品特別是由射出模製，吹氣模製，壓縮模製，旋轉模製或冷凝模製或擠出模製而得。

本發明也關於一種製備一合成聚合物奈米複合物質的方法，包括熔融混合一含 a) 一合成聚合物，b) 一種填充劑，和 c) 一種由經控制游離基聚合化反應 (CFRP) 製得的分散劑之混合物。

熔融混合可在任何裝置有一攪拌器的可加熱容器中進行，例如在一密閉裝置中，像一壓延器，混合器或攪拌容器。加入時較佳地是在一擠出器或在一壓延器中進行。加入程序是否在一惰性氣體中或在氧氣存在下是不重要的。

成份 (a)，(b) 和 (c) 能以所有傳統混合機械加入，其中聚合物是熔融的，且和添加劑熔融混合的。適當的機械對於一個熟悉此項技藝的人來說是熟知的。這些主要是混合器，壓延器和擠出器。此程序較佳地是在一擠出器中進行，將添加劑在加工期間導入。特別佳的加工機械是單輥擠出器，反向旋轉及同向旋轉雙輥擠出器，行星-齒輪式擠出器，環型擠出器或共同壓延機。也可能使用裝置有至少一氣體排除室的加工機械，如此可施與真空環境。適合的擠出器和壓延機為描述於，例如 *Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3-7, ISBN : 3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7)*。例如，螺桿長度為螺桿直徑的

1 - 60 倍，較佳地 35-48 倍的螺桿直徑。螺桿的旋轉速度較佳地是 10 - 600 轉/分鐘 (rpm)，特別佳地為 25 - 300 rpm。最大的產出是依據螺桿的直徑，旋轉速度及驅動力而定。本發明的程序也能藉由改變前述參數，或使用一採用輸送單位劑量的取重計而在低於最大產出的水平下操作。假使加入的成份多於一種，其可預先混合或各別加入。

也是有利的製備合成聚合物奈米複合物質的方法為其中該所有成份(合成聚合物，填充劑和由游離基聚合化反應製得的分散劑)的熔融混合是發生在 120 和 290°C 間，較佳地在 140 和 250°C 間，例如在 170 和 230°C 間。

本發明也關於一種由上述方法製得的合成聚合物奈米複合物。

在此製備合成聚合物奈米複合物質的方法中，較佳的成份(b)和(c)，和其它選擇性添加劑是相同於前述關於組成物中所敘述者。

本發明的一個較佳具體實例也是關於一種由經控制游離基聚合化反應製得分散劑插入及剝除填充劑和分散該填充劑於合成聚合物母料中形成一種奈米複合物質的應用。

適合此一應用之較佳分散劑，填充劑和合成聚合物，和其它選擇性添加劑相同於前述關於組成物中所敘述者。

【實施方式】

以下實例進一步說明本發明，其中份數或百分比是以重量計算。

實例 1：以經控制游離基聚合化反應製備分散劑。

游離基聚合化反應製得嵌段或梳狀共聚物的製備方法和特徵揭示於例如 C. Auschra 等人，Progress in Organic Coatings 45，83 – 93 (2002)。依據這些步驟，可製得具有以下表 1 揭示性質的嵌段共聚。

表 1：

分散劑 (實例)	嵌段 1	嵌段 1 長度 ¹⁾	嵌段 2	嵌段 2 長度 ²⁾	M _n ³⁾	M _w /M _n ⁴⁾
1a	PBA ⁵⁾	58	PDMAEA ⁶⁾	16	7400	1.44
1b	PBA ⁵⁾	100	PDMAEA ⁶⁾	30	11200	1.55
1c	PBMA ⁷⁾	66	PDMAEA ⁶⁾	25	n. d. ⁸⁾	n. d. ⁸⁾

1) 第一嵌段單體單元的平均數目。

2) 第二嵌段的平均單體單元數目。

3) 得自 ¹HNMR 積分的分子量。

4) 得自 GPC，及以 THF 為溶劑所得聚合物的聚分散度。

5) PBA 是聚(丁基丙烯酸酯)。

6) PDMAEA 是聚(二甲基胺基乙基丙烯酸酯)。

7) PBMA 是聚(丁基甲丙烯酸酯)。

8) n. d. 意指"未測定"。

實例 2：基於蒙脫石鈉，在一批次混合器中製備聚丙烯奈米複合物。

於一塑膠杯中，50 克的聚丙烯 [Basell KY 6100 (RTM)] 和 0.25 % 的 Irganox 1010 (RTM) (季戊四醇四[3-(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]) 和 0.25

%的 Irgafos 168 (RTM) (三(2, 4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸酯)混合，然後加入 5 %的蒙脫石黏土 [Cloisite (Na⁺) (RTM)，得自 Southern Clay Industries]和 2.5 %依據表 1 之經控制游離基聚合化反應(CFRP)製得的分散劑，然後加至一批次混合中，及以 25 rpm 和 180°C 操作，然後調整至 50 rpm 持續 10 分鐘。以 CS-183 MMX Minimax 模製機進行小規模射出模製，混合室預先加熱至 230°C，及將模具放置烤箱中以溫度 120°C 加熱 1 小時，接著射出模製。將大約 5 克的物質放在混合室中，和加熱 4 至 5 分鐘。模具就定位前先使用一 CS-183MMX Minimax 模製器進行小規模射出模製。製得 6 根尺寸為 18mm x 5mm x 0.85mm 的張力棒，其中每一個是 5 克。

張力測試是依據 ASTM D 638 規範，以一 Rheometrics 迷你物質張力測試計 [Minimat 2000 (RTM)](裝置有一 1000 N 的荷重計(40 mm/分鐘))進行。結果列於表 2。

表 2：

實例	分散劑	d-001 (Å ^{c)})	彈性 ^{d)} 規度化 模數	斷裂時的延長 (%) ^{e)}
2a ^{a)}	無 (及沒有填充劑)	—	1.00	1.00
2b ^{a)}	無	10	1.12	0.97
2c ^{b)}	實例 1a	13	1.32	1.30
2d ^{b)}	實例 1b	13	1.04	1.26
2e ^{b)}	實例 1c	n. d. ^{f)}	n. d. ^{f)}	n. d. ^{f)}

a) 比較實例。

b) 本發明的實例。

c) X-射線繞射測得結構層間的距離。

d) 在類似條件下 (=1.0) 加工製得聚丙烯的彈性規度化模數。

e) 在類似條件下 (=1.0) 製得聚丙烯斷裂時的規度化延長。

f) n.d. 意指 "沒有測定"。

X-射線繞射 (XRD) 光譜顯示所有經表 2 之 CFRP 合成的共聚物在批次混合器的直接熔融混合試驗中皆插入至所使用的黏土。這可由 d-間隔距離由 10 Å (比較實例 2b) 增加至 13 Å (本發明的實例 2c 和 2d) 證明。樣品的彈性模數增加 4 - 32 % (相對於沒有分散劑及/或填充劑的聚丙烯)。另人驚訝的，斷裂延長也提昇了 26 - 30 %。

實例 3：經由 RAFT 聚合化反應製備丙烯酸嵌段或梯度共聚物。

a) 聚(丁基丙烯酸酯) (PBA) 的製備。

一溶液，含有 200 克 (1.56 莫耳) 的丁基丙烯酸酯，21.3 克 (0.056 莫耳) 的 S-十二碳烷基 S'-苯基乙基三硫碳酸酯) 和 915 毫克 (0.0056 莫耳) 的 AIBN 溶於 200 毫升的無水甲苯中，以氫氣沖洗 3 小時消除氣體。聚合化反應是在 70 °C 及氫氣氣氛下攪拌 20 小時進行 (¹H NMR：轉化率 95%；GPC：Mn 3700，Mw/Mn 1.16)。

b) 聚(丁基丙烯酸酯)-嵌段-聚(PEGMEA) (PBA-b-

PPEGMEA)的製備。

一溶液，含有 78.7 克(0.173 莫耳)的甲基(聚乙二醇)單丙烯酸酯 (平均 DP=3.1)和 915 毫克(0.0056 莫耳)的 AIBN 溶於 100 毫升的無水甲苯中，通入氫氣 3 小時消除氣體。將此溶液以注射管加至上述溶液中 [實例 3a]。在氫氣氣氛及 60°C 下攪拌混合物 22 小時。接著在真空下移去溶劑。(黏稠黃色油狀物；¹H NMR：總共轉化率~100%；GPC：Mn 4400，Mw/Mn 1.15)。

c)聚(丁基丙烯酸酯)－嵌段－聚(DEGEEA) (PBA－b－PDEGEEA)的製備。

一溶液，含有 39.2 克(0.208 莫耳)的二(乙二醇)乙基醚丙烯酸酯和 916 毫克(0.0056 莫耳)的 AIBN 溶於 100 毫升的無水甲苯中，以氫氣沖洗 3 小時消除氣體。接著以注射器將此溶液加至上述溶液[實例 3a]中，及在氫氣及溫度 60°C 下攪拌混合物 48 小時。溶液於真空下移除。(黏稠黃色油狀物；¹H NMR：總共轉化率~100%；GPC：不可測得，因於 THF 中不完全溶解之故)。

d)聚(MMA－梯度－ PEGMEA)的製備。

一溶液，含有 240.0 克(2.392 莫耳)的甲基甲丙烯酸酯，60.0 克(0.132 莫耳)聚(乙二醇)甲基醚丙烯酸酯，22.9 克(0.060 莫耳)的 S－十二碳烷基 S'－苯基乙基三硫碳酸酯)和 1.47 克(0.0090 莫耳)的 AIBN 溶於 300 毫升的無水甲苯，通入氫氣 3 小時以消除氣體。混合物在 70°C 及氫氣氣氛下攪拌 48 小時，接著於甲醇中沈澱收集聚合

物。(黃色固體； ^1H NMR：總共轉化率 $\sim 100\%$ ；GPC： M_n 7100， M_w/M_n 1.47)。

e)聚(MMA-梯度-DEGEEA)的製備。

一溶液，含有 240.0 克(2.392 莫耳)的甲基甲丙烯酸酯，60.0 克(0.319 莫耳)二(乙二醇)乙基醚丙烯酸酯，22.9 克(0.060 莫耳)的 S-十二碳烷基 S'-苯基乙基三硫碳酸酯)和 985 毫克(0.0060 莫耳)的 AIBN 溶於 300 毫升的無水甲苯中，通入氫氣 3 小時消除氣體。混合物在氫氣及 70°C 下攪拌 48 小時。接著於甲醇中沈澱收集得聚合物。(黏稠黃色狀物； ^1H NMR：總共轉化率 $\sim 99\%$ ；GPC： M_n 5100， M_w/M_n 1.50)。

表 3：

分散劑 (實例)	嵌段 1	嵌段 1 長度 ¹⁾	嵌段 2	嵌段 2 長度 ²⁾	M_n ³⁾	M_w/M_n ⁴⁾
3b	PBA ⁵⁾	25.2	PPEGMEA ⁶⁾	2.8	4400	1.15
3c	PBA ⁵⁾	28	PDEGEEA ⁷⁾	3.1	4600	—
3d	PMMA-grad-PEGMEA ⁹⁾	56.6	—		7100	1.47
3e	PMMA-grad-DEGEEA ⁸⁾	42.5	—		5100	1.50

1)第一嵌段單體單元的平均數目。

2)第二嵌段單體單元的平均數目。

3)得自 ^1H NMR 積分的分子量。

4)得自 GPC，及以 THF 為溶劑所得聚合物的聚分散度。

5)PBA 是聚(丁基丙烯酸酯)。

6)PPEGMEA 是聚(聚(乙二醇) 甲基丙烯酸酯)。

7)PDEGEEA 是聚(二乙二醇乙基丙烯酸酯)。

8)PMMA－梯度－DEGEEA 是聚(甲基甲丙烯酸酯－梯度－二乙二醇乙基丙烯酸酯) 梯度共聚物 (重量比例 MMA：DEGEEA 4：1)。

9)PMMA－梯度－PEGMEA 是聚(甲基甲丙烯酸酯－梯度－[聚(乙二醇) 甲基丙烯酸酯]))梯度共聚物 (重量比例 MMA：PEGMEA 4：1)。

實例 4：於一雙輥擠出器中製備聚丙烯奈米複合物。

加工是在一 Japan Steel Works 30 毫米直徑的雙輥擠出器(L/D 比例 42 (JSW TEX 30))中進行，該擠出器包括 10 個溫控桶區，且每一個的 L/D 比例為 3.5，3 個不加熱的樣品區(L/D 值 1.167)，和一個冷卻餵料段(L/D 值 3.5J)。螺槓的構型包括一習於此項技術者熟知的混合、壓延和輸送單元的組合。材料是經由一 JSW TTF20 重力餵料機(餵料 1)和一 K-Tron KQX 重力餵料機(餵料 2)餵入擠出器中。JSW TEX 30 是以同向旋轉 (相互交叉，自我擦拭)的模式操作，產出為 10 公斤/小時，及螺槓速度為 200 rpm。最後一個桶區施與真空，擠出物於一充滿水的股浴(strand bath)中冷卻及粒化。

在第一步驟中，製備 10 wt%的黏土母料。餵料 1 包含一乾燥聚丙烯 [Basell HP400N (RTM)]和一穩定劑的混合物，該穩定劑含有 0.25 wt%的 Irganox 1010 (RTM) (季戊四醇四 [3-(3, 5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸

酯])和 0.25 wt%的 Irgafos 168 (RTM) (三(2, 4-二-第三-丁基苯基)亞磷酸酯)。餵料 2 包括黏土 [Cloisite (Na^+) (RTM), 得自 Southern Clay Industries] 和非離子界面活性劑的混合物(比例為如表 4 中所定義者)。所有反應區皆加熱至 170°C 。

在第二步驟中，混合母料(餵料 2)及其它聚丙烯加上穩定劑(餵料 1)，使得母料下降至所需黏土濃度(參考表 4)。第一反應桶區在溫度 180°C 下加熱，其餘的反應桶區在 200°C 下加熱。

擠出樣品的射出模製是以一 Cincinnati Milacron VS55 28 mm 直徑射出模製機(包含四個溫控區，L/D 23/1)進行。此機器是在夾持力 50 噸和最大射出壓力 2005 bar 下操作。

張力強度是依據 ISO 521，使用一 Instron 5500R 材料張力測試計測量。奈米複合物(共聚物：黏土為 1:5 的比例製備而得)的張力性質(對應聚丙烯)列於表 4 和 5。

表 4：

實例	Cloisite 的數量	共聚物	張力強度 (MPa)	彈性模數 (MPa) ^{d)}	延長時的斷裂 (%)
4a ^{a)}	無	無	26.3	1470	>800
4b ^{b)}	5%	1% 實例 3b	26.9	1560	106
4c ^{b)}	5%	1% 實例 3c	26.8	1540	141
4d ^{b)}	5%	1% 實例 3d	26.3	1530	34
4e ^{b)}	5%	1% 實例 3e	26.5	1590	31
4f ^{b)}	5%	1% 實例 1a	26.8	1520	180
4g ^{b)}	5%	1% 實例 1c	26.6	1510	140

表 5：

實例	Cloisite 的數量	共聚物	張力強度 (MPa)	彈性模數 (MPa) ^{d)}	延長時的斷裂 (%)
5a ^{a)}	無	無	25.5	1470	>800
5b ^{b)}	1%	1% 實例 1a	25.5	1826	49

a) 比較實例。

b) 本發明的實例。

所有表 4 的實例說明了使用依據本發明經控制游離基聚合化反應製得的共聚物可改善機械性質(相對於聚丙烯)

。

【圖式簡單說明】

無

伍、中文發明摘要：

本發明揭示一種組成物，較佳地一種奈米複合物質，包括(a)一種合成聚合物，(b)一種填充劑，像例如天然或合成頁矽酸鹽或這些矽酸鹽的混合物，較佳地是奈米粒子等級的，和(c)一種得自游離基聚合化反應(CFRP)的分散劑。

陸、英文發明摘要：

The instant invention discloses a composition, preferably a nanocomposite material, comprising (a) a synthetic polymer, (b) a filler such as for example a natural or synthetic phyllosilicate or a mixture of such phyllosilicates, preferably in nanoparticles, and (c) a dispersing agent prepared by controlled free radical polymerization (CFRP).

拾、申請專利範圍：

1. 一種組成物，包括
 - a) 一種合成聚合物，
 - b) 一種填充劑，及
 - c) 一種由經控制游離基聚合化反應(CFRP)製得的分散劑。
2. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中成份(a)是聚烯烴。
3. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中成份(b)是一種奈米粒子填充劑。
4. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中成份(b)是天然或合成頁矽酸鹽或這些頁矽酸鹽的混合物。
5. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中成份(b)是層狀矽酸鹽黏土。
6. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中成份(b)是一蒙脫石，膨潤土，貝石(beidellites)，雲母(mica)，黑可石(hectorites)，皂石(saponite)，綠脫石(nontronite)，鉍蒙脫石(sauconite)，蛭石(vermiculite)，伊利石(ledikite)，碼伽石(magadite)，肯亞石(kenyaite)，史帝文石(stevensites)，鉻嶺石(volkonskoite)，氫化滑石或其混合物。
7. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中成份(c)是一散亂，嵌段，星狀或梳狀共聚物，得自經控制游離基聚合化反應。

8. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中成份(c)是一嵌段或梳狀丙烯酸共聚物，得自經控制游離基聚合化反應。

9. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中成份(b)的存在量為從 0.1 至 40 %(依據成份(a)的重量計算)。

10. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中成份(c)的存在量為從 0.1 至 20 %(依據成份(a)的重量計算)。

11. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，除了成份(a)，(b)和(c)外，另外包括其它添加劑。

12. 如申請專利範圍第 11 項之組成物，包括酚抗氧化劑，光一穩定劑，加工穩定劑，溶劑，顏料，染料，增塑劑，共容劑，增韌劑及/或觸變劑為其它添加劑。

13. 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其為母料或濃縮物型式，包含從 5 至 90%重量的成份(a)，5 至 80%重量的成份(b)，和 0.5 至 50%重量的成份(c)。

14. 一種製備合成聚合物奈米複合物質的方法，包括熔融混合一含有 a)合成聚合物，b) 一種填充劑，和 c) 一種由經控制游離基聚合化反應(CFRP)製得的分散劑之混合物。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該熔融混合的溫度為從 120 和 290°C。

16. 一種合成聚合物奈米複合物，得自如申請專利範圍第 14 項之方法。

17. 一種得自游離基聚合化反應的分散劑，其是用

於插入及剝除一種填充劑，及分散該填充劑於一合成聚合物母料中，形成一種奈米複合物質。

拾壹、圖式：

無。

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：

無