

發明專利說明書

FP14491D

96年9月8日修正
補充

(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： 94145512

※ 申請日期： 94.12.21

※IPC 分類：

B01F 17/00, C08G 63/08

C09D 17/00, C09B 67/46

一、發明名稱：(中文/英文)

分散劑

DISPERSANTS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

盧伯利索有限公司

LUBRIZOL LIMITED.

代表人：(中文/英文)

飛利浦 R.修爾/Philip R. Shore

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國 DE56 4AN 德貝郡海柔伍德德貝尼德巷璫爾

The Knowle, Nether Lane, Hazelwood Derby, Derbyshire DE56 4AN,

United Kingdom

國 籍：(中文/英文)

英國/United Kingdom

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

迪恩席特福

THETFORD, DEAN

國 籍：(中文/英文)

英國

United Kingdom

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國; 2004.12.23; 60/638,634

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

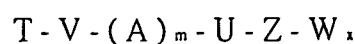
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種式(1)分散劑：



式(1)

其中，

T 為聚合終結基；

V 為直接鍵或二價鍵聯基；

A 為一個或多個不同的羥基羧酸或其內酯之殘基；

U 為直接鍵或二價鍵聯基；

Z 為聚胺或聚亞胺之殘基；

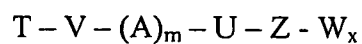
W 為氧化物或尿素之殘基；

m 為 2 至 2000；及

x 為從 1 至未載有 T-V-(A)_m-U-基團的 Z 中可用之胺基及/或可用之亞胺基的最大數目。

六、英文發明摘要：

The present invention provides a dispersant of formula (1):



Formula (1)

wherein,

T is a polymerisation terminating group;

V is a direct bond or divalent linking group;

A is the residue of one or more different hydroxy carboxylic acids or lactones thereof;

U is a direct bond or a divalent linkage;

Z is the residue of a polyamine or polyimine;

W is the residue of an oxide or urea;

m is from 2 to 2000; and

x is from 1 up to the maximum number of available amino and/or imino groups in Z which do not carry the group T-V-(A)_m-U-.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

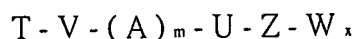
本發明係有關用來將微粒狀固體分散於有機介質之分散劑；以及有關研磨基劑、塗料及墨水，包括噴墨列印墨水。

【先前技術】

專利參考文獻中有多個公告案揭示從聚(C₂₋₄-伸烷基亞胺)(後文稱作為 PAI)諸如聚伸乙基亞胺(後文稱作為 PEI)附接有聚酯鏈衍生而得的聚酯胺分散劑。聚酯鏈可衍生自如 US 4,224,212 揭示之 12-羥基硬脂酸，或聚酯鏈可衍生自兩種或兩種以上不同的羥基羧酸或其內酯，如 US 5,700,395 及 US 6,197,877 之揭示。今日發現可做進一步改良，藉此讓聚伸烷基亞胺中的任何胺基及/或亞胺基與氧或尿素反應。改良部分包括顏料分散液之流動性優異；可用於酸催化劑方法、環氧樹脂塗覆法及異氰酸酯塗覆法等用途；以及當曝露於紫外光時具有耐變色性等中之至少一者。

【發明內容】

如此，根據本發明，提供一種式(1)分散劑：



式(1)

其中

T 為聚合終結基；

V 為直接鍵或二價鍵聯基；

A 為一個或多個不同的羥基羧酸或其內酯之殘基；

U 為直接鍵或二價鍵聯基；

Z 為聚胺或聚亞胺之殘基；

W 為氧化物或尿素之殘基；

m 為 2 至 2000；及

x 為從 1 至未載有 T-V-(A)_m-U-基團的 Z (Z 之未經取代價數)中可用之胺基及/或可用之亞胺基的最大數目。

【實施方式】

本發明提供一種如前文說明之組成物。

於一個實施例中，至少有兩個附接至 Z 的 T-V-(A)_m-基團，此等基團可相同或相異。

當 V 為二價鍵聯基時，於一個實施例中，V 為 -CO-。

當 T 為聚合終結基時，T 包括羧酸 R-COOH 或醇 R-OH 殘基，此處 R 為選擇性經取代之 C₁₋₅₀-烴基。

於一個實施例中，R 含有不多於 40 個碳原子，或不多於 30 個碳原子，或不多於 20 個碳原子。

R 可為芳基、芳烷基、雜芳基、環烷基或烷基(烯基)其可為線性或分支。於一個實施例中，R 為烷基。

當 R 為芳基時，R 包括苯基或萘基，其係選擇性經以 C₁₋₂₀ 烷基、C₁₋₂₀ 烷氧基、鹵素、腈或苯氧基取代。R-COOH 之特例為苯甲酸或萘 2-羧酸。R-OH 之特例為酚、2-萘酚、4-辛基酚及 4-壬基酚。

當 R 為芳烷基時，R 包括苯基乙酸、萘氧基乙酸、苄醇或 2-羥基乙基苯基。

當 R 為雜芳基時，R 可為噻吩基。

當 R 為環烷基時，R 包括 C₃₋₈-環烷基，其適當實例為環丙基或環己基，其係選擇性經以一或多個 C₁₋₆ 烷基取代。

如前文說明，R 為選擇性經取代之烷基，例如含有一個或

多個醚基之烷基。R-COOH 之適當實例為甲氧基乙酸、丙酸、丁酸、己酸、辛酸、月桂酸、十二烷酸、硬脂酸、2-乙基丁酸、2-乙基己酸、2-丁基辛酸、2-己基癸酸、2-辛基十二烷酸及 2-癸基十四烷酸。此類型之分支烷基羧酸可以商品名艾索卡(Isocarb)(得自康地亞公司(Condea GmbH))，其特例為艾索卡 12、16、20、28、32、34T 及 36。多種羧酸於市面上可呈混合物形式獲得。

當 R 為經取代時，R 可於 R-COOH 含有一個或多個醚基或至少兩個醚基。醚基可組成含丙氧基、乙氧基或丁氧基基團包括其混合物之聚 C₁₋₄ 伸烷基氧化物鏈。於一個實施例中，混合物包括丙氧基/乙氧基聚醚鏈。當聚醚鏈含有多於一個不同的伸烷基氧化物單元時，常見環氧乙烷之含量占聚醚鏈不低於 50%，不低於 70% 或不低於 90% 重量比。於一個實施例中，聚醚鏈整個係由環氧乙烷單元所組成。

當 R-COOH 含有聚醚鏈時，R-COOH 包括聚伸烷基氧基一 C₁₋₂₄-烷基醚。於一個實施例中，聚伸乙基氧基一烷基醚之重量平均分子量不大於 2000，不大於 1000 或不大於 600。式 R'-O-(CH₂CH₂O)_qCH₂COOH 之一烷基醚羧酸可以商品名亞奇伯(Akypo)(花王公司(Kao Chemicals GmbH)製造)購得。特例為亞奇伯 LF1 (R' 為 C₈，q=5)，亞奇伯 LF2 (R' 為 C₈，q=8)，亞奇伯 RLM 25 (R' 為 C₁₂/C₁₄，q=2.5)，亞奇伯 RLM 45 CA (R' 為 C₁₂/C₁₄，q=4.5)，亞奇伯 RO 20 VG (R' 為 C₁₆/C₁₈，q=2) 及亞奇伯 RO 50 VG (R' 為 C₁₆/C₁₈，q=5)。

R-OH 之實例為甲醇、乙醇、正丁醇、正己醇、正辛醇、正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八

烷醇、油醇、異丙醇、異丁醇、第三丁醇、2-乙基丁醇、3-庚醇、2-乙基己醇、3,5,5-三甲基己醇、3,7-二甲基辛醇和所謂之葛貝醇(Guerbet alcohols)諸如市面以商品名艾索芙(Isofol)(得自康地亞公司)製造購得之醇，包括其混合物。葛貝醇之特例為艾索芙 12、14T、16、18T、18E、20、24、28、32、32T 及 36。

於一個實施例中， $R-OH$ 中之 R 為經取代之烷基， R 含有一個或多個醚基，於另一個實施例中， R 含有不少於兩個醚基。醚基可組成含丙氧基、伸乙基氧基或伸丁基氧基重複單元的聚 C_{1-4} 伸烷基氧基鏈，包括其混合基團。若聚醚鏈含有多於一個不同的伸烷基氧基重複單元，則一個實施例中，伸烷基氧基單元之存在量不低於 50%，另一個實施例中，不低於 70%，以及另一個實施例中，存在量不低於聚醚鏈的 90% 重量比。於一個實施例中，聚醚鏈只含有伸乙基氧基單元。於一個實施例中，此型醇類為聚伸乙基氧基一 C_{1-24} -烷基醚類，諸如 C_{1-12} -一烷基醚類或 C_{1-6} -一烷基醚類。典型地，因一甲基醚類方便易得故使用一甲基醚類。於一個實施例中，聚伸烷基氧基一烷基醚類之重量平均分子量不大於 2000，於另一個實施例中，重量平均分子量不大於 1000。聚伸乙基氧基一甲基醚類之特例具有重量平均分子量為 350、550 或 750。其它聚醚一烷基醚類之實例為葛貝醇(Guerbet alcohol)類，其與環氧乙烷反應，包括具有重量平均分子量為 250 至 750 之醚類。

可衍生 A 的羥基羧酸常見為羥基- C_{2-20} -伸烯基羧酸類或羥基- C_{1-20} -伸烷基羧酸。伸烷基(伸烯基)可為線性或分支。

羧基羧酸類之實例為蓖麻油酸、12-羧基硬脂酸、6-羧基己酸、5-羧基戊酸、12-羧基十二烷酸、5-羧基十二烷酸、5-羧基癸酸、4-羧基癸酸、10-羧基十一烷酸、乳酸及乙醇酸。

如前文說明，A 可衍生自內酯。適當內酯之實例為 β -丙內酯，選擇性經烷基取代之 ϵ -己內酯、及選擇性經烷基取代之 δ -戊內酯。於一個實施例中， ϵ -己內酯和 δ -戊內酯的烷基取代基包括 C_{1-6} -烷基或 C_{1-4} -烷基且可為線性或分支。適當內酯之實例為 ϵ -己內酯及其 7-甲基-、3-甲基-、5-甲基-、6-甲基-、4-甲基-、5-第三丁基-、4,4,6-三甲基-及 4,6,6-三甲基-類似物。

可使用羧基羧酸及 / 或內酯之混合物。

當 A 係衍生自選擇性經取代之 ϵ -己內酯以及一種或多種其它內酯時，於一個實施例中，該 ϵ -己內酯係以占內酯總量不低於 50%，不低於 70%，或不低於 90% 重量比存在。於一個實施例中，A 係衍生自 ϵ -己內酯本身。

$R-COOH$ 和羧基羧酸或內酯的選擇可於寬廣極限範圍內改變，且依據微粒狀和微粒狀有機介質之本質決定。當有機介質為非極性時，除羧基以外，羧基羧酸經常含有不少於 8 個碳原子。非極性有機介質的有用分散劑係得自於 12-羧基十二烷酸、5-羧基十二烷酸、5-羧基癸酸、4-羧基癸酸。於一個實施例中，非極性有機介質之分散劑係從 12-羧基硬脂酸或蓖麻油酸獲得。以非極性有機介質為例，含有 8 個或 8 個以上碳原子之此等羧基羧酸也可混合除了羧基或其內酯之外，含有至多 6 個碳原子之羧基羧酸。於一個實施例中，此種混合物中含有至多 6 個碳原子之羧基

羧酸含量，以羥基羧酸或內酯總量為基準係不大於 50% 或不大於 30%。含有羥基羧酸混合物之非極性有機介質的有用分散劑為其中 A 係衍生自 12-羥基硬脂酸與 ϵ -己內酯之混合物，以及 A 係衍生自蓖麻油酸與 ϵ -己內酯之混合物。

當有機介質為極性複合物或樹脂複合物時，於一個實施例中，A 係衍生自除了羧酸基或其內酯外，含有至多 6 個碳原子之羥基羧酸。如此，極性有機介質和樹脂複合物之一項重要分散劑類別為其中 A 係衍生自 ϵ -己內酯，該 ϵ -己內酯可混合經 C₁₋₆-烷基取代之 ϵ -己內酯、經 C₁₋₆-烷基取代之 δ -戊內酯或 δ -戊內酯本身。於一個實施例中，以羥基羧酸或內酯總量為基準， ϵ -己內酯之含量係不低於 50% 或不低於 70%。

於另一個實施例中，該類別分散劑，亦即由 T-V-(A)_m-U- 所表現的不同聚酯鏈可附接至 Z，此處一個聚酯鏈為得自除了羧酸基團之外含有不少於 8 個碳原子之羥基羧酸的衍生物，第二個聚酯鏈為除了羧酸基團或其內酯外，含有至多 6 個碳原子之羥基羧酸衍生物。此種分散劑於極性有機介質和非極性有機介質可提供較高用途，但比特別設計用於個別有機介質的分散劑較為無效。

當 U 為二價鍵結時，U 包括 Z 為鹼性基團或含鹼性基團部分的乙烯性不飽和基團的殘基。於一個實施例中，含有乙烯性不飽和基團之殘基含羥基，且係衍生自(甲基)丙烯酸[申請人使用 (xxxx) 來指示取代基之存在為選擇性(本例中，甲基係於丙烯酸酯基的 β 碳)]。含有乙烯性不飽和基團和羥基之化合物實例為(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯

酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸羥基丁酯、聚乙烯-(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇-(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇聚四亞甲基二醇-(甲基)丙烯酸酯及聚丙二醇聚四亞甲基二醇-(甲基)丙烯酸酯(例如布雷莫(Blemmer)PE、布雷莫 PP、得自日本油脂公司(Nihon Yushi Co Ltd.))。於一個實施例中，該乙烯性不飽和基團為(甲基)丙烯酸羥基乙酯的衍生物。

熟諳技藝人士了解也可從式 3 之 TPOAC 酸製造分散劑，始於醇 ROH，經由與二元酸或二元酸酐反應而轉換成為以羧酸為端基的聚合物，其隨後可與胺、聚胺或聚亞胺反應。此等分散劑為其中 V 或 U 為二元酸或二元酸酐殘基的式 1 分散劑。

Z 表示之聚胺實例為聚乙烯基胺及聚烯丙基胺。

於一個實施例中，該聚亞胺為聚(C₂₋₆-伸烷基亞胺)及/或聚伸乙基亞胺(後文稱作 PEI)。聚亞胺可為線性或分支。線性聚伸乙基亞胺可經由聚(N-醯基)伸烷基亞胺水解而製備，例如說明於 Takeo Saegusa 等人，巨分子，1972 年，第 5 期，4470 頁。具有不同分子量之分支聚伸乙基亞胺可得自 BASF 公司和日本觸媒公司(Nihon Shokubai)。具有不同分子量之聚烯丙基胺和聚-(N-烷基)烯丙基胺於市面上可購自日東(Nitto) Boseki。具有不同分子量之聚乙烯基胺可得自三菱化成公司(Mitsubishi Kasai)。聚(伸丙基亞胺)樹狀體於市面上可得自 DSM 精密化學公司，聚(醯胺基胺)樹狀體可以「樹狀體(Starburst)」之名得自亞利希化學公司(Aldrich Chemical Co)。

於一個實施例中，聚胺或聚亞胺之數目平均分子量係於

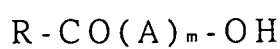
500 至 600,000，或 1,000 至 200,000，或 1,000 至 100,000，或 1200 至約 20,000 或 100,000 之範圍。

於一個實施例中， m 不大於 1000，或不大於 100，例如不大於 50 或不大於 20。

當 Q 為尿素殘基時， Z 與尿素反應時， Z 的游離亞胺基或胺基數目可能限於不會載有 $T-V-(A)_m-U$ 基團的最大可用氮原子數。

當 Q 為氧化物殘基時，未載有 $T-V-(A)_m-U$ 基團的 Z 中之任何胺基或亞胺基，可經由與氧(包括空氣)或過氧化物(諸如過氧化氫或過硫酸銨)反應而被轉成 N -氧化物。

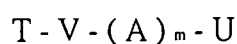
當 T 為酸 $R-COOH$ 之殘基， V 為直接鍵時，於一個實施例中的分散劑為衍生自式 2 之酸：



式 (2)

於後文稱作 TPOAC 酸。

根據本發明之分散劑典型有兩個或更多個式 (3) 鏈附接至聚胺或聚亞胺：



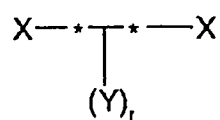
式 (3)

其中 T 、 V 、 A 、 U 及 m 係如前文定義。

式 (3) 表示之各個鏈可經由下列鍵聯而鍵聯至聚胺或聚亞胺：經由形成於 TPOCA 酸之端末羰基與聚胺或聚亞胺之第一氮原子或第二氮原子間之共價醯胺鍵聯 $-CON<$ ；或經由 TPOAC 酸之端末 $-COOH$ 基團與聚胺或聚亞胺之經取代的銨基的帶正電的氮原子間所形成的彼此鍵聯 $-COO^+NH^+=$ 。因分

散劑含有兩個或兩個以上 T-V-(A)_m-U 鍵，故依據製備上使用反應條件而定，可含有醯胺鍵聯和鹽鍵聯之混合。

本發明之第一態樣之分散劑可方便地以式(4)表示：



式(4)

其中，

X-*-*-X 表示聚胺或聚亞胺；

Y 表示 T-V-(A)_m-U 鍵，其可相同或相異，且係透過醯胺鍵聯及/或鹽鍵聯而鍵聯；以及

r 為 2 至 2000；以及

T、A、B 及 m 係如前文定義。

於一個實施例中，r 為不小於 10。於另一個實施例中，r 為不大於 1000 或不大於 500。

於一個實施例中，Y 對 X-*-*-X 之重量比係由 30:1 至 1:1，或由 20:1 至 2:1。

於一個實施例中，X-*-*-X 表示聚(C₂₋₄-伸烷基亞胺)(PAI)或聚伸乙基亞胺(PEI)。

於一個實施例中，PAI 具有數目平均分子量由 500 至 600,000，或由 1,000 至 200,000，或由 1,000 至 100,000，例如由 1,200 至 70,000。

本發明之第一態樣之分散劑典型係經由預先形成之 TPOAC 酸與聚烯丙基胺、聚乙烯基胺或 PAI 於 100°C 至 150°C 之溫度，經常於惰性氣氛下反應而製備。

於一個實施例中，TPOAC 酸之製法係經由(a)羥基羧酸，

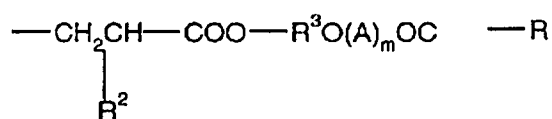
(b)內酯，(c)胺基羧酸或(d)其混合物中之一者或多者反應而製備。於一個實施例中，TPOAC 酸為(a)-(c)中之二者或更多者之混合物。

Y 表示之鏈為相同或相異。

於一個實施例中，TPOAC 酸係於 50°C 至 250°C 之溫度，選擇性地於羧酸 R-COOH 存在下，且選擇性地於酯化催化劑存在下而製備。於一個實施例中，溫度係不低於 100°C，或不低於 150°C。為了減少終產物的焦化，溫度通常係不高於 200°C。惰性氣氛可由週期表之任一種惰性氣體提供，但通常為氮氣。

酯化催化劑可為先前技藝界已知之任一種酯化催化劑，且包括鈦酸四烷酯，例如鈦酸四丁酯、有機酸之鋅鹽例如乙酸鋅、脂肪醇之鋅鹽例如異丙氧化鋅、甲苯磺酸或強有機酸如三氟乙酸。

於本發明之另一個實施例中，提供式(4)分散劑，其中 U 表示式(5)之鏈殘基：



式(5)

其中

A、R 及 m 係如前文定義；

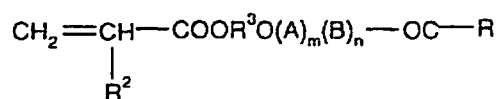
R² 為氫或 C₁₋₄-烷基；以及

R³ 為含至多 10 個碳原子之脂肪族殘基或芳香族殘基，其可選擇性含有衍生自環氧丙烷及/或環氧乙烷之聚醚殘基。

當 R^2 為 C_{1-4} 烷基時；於一個實施例中， R^2 為甲基。

R^3 為 C_{2-6} -伸烷基；且於一個實施例中， R^3 為 C_{2-4} -伸烷基。

含有式(6)之鏈殘基之分散劑可方便地經由聚胺或聚亞胺進行加成至式(6)化合物的麥可氏(Michael)加成反應而製備：



式(6)

其中 A、R、 R^2 、 R^3 及 m 係如前文定義。

式(6)化合物可方便地經由含羥基之(烷基)丙烯酸衍生物與預先形成的式 2 TPOAC 酸於 50°C 至 150°C ，或 80°C 至 120°C 溫度，於空氣或氧存在下反應而製備。於一個實施例中，該反應係於酯化催化劑存在下進行，該酯化催化劑諸如鈦酸四烷酯例如鈦酸四丁酯、金屬烷氧化物諸如鈦酸四異丙酯、錫催化劑如氯化亞錫、辛酸亞錫或一丁基氧化錫或酸催化劑諸如甲苯磺酸或三氟乙酸。於一個實施例中，反應係於聚合抑制劑存在下進行，來抑制式 8 化合物或(烷基)丙烯酸衍生物的自我聚合反應。聚合抑制劑之實例為(甲基)氫醌和啡噻吡。氧氣也可用作為聚合抑制劑。

聚胺或聚亞胺與式 7 化合物間之反應可經由加熱至 10°C 至 130°C ，或 20°C 至 100°C 之溫度進行。

式(5)化合物與聚胺或聚亞胺間之反應可選擇性於對反應物呈惰性之溶劑存在下進行。適當溶劑之實例為烴類如甲苯、二甲苯及沙維索(solvesso)，酮類如丙酮、異丁酮及甲基異丁基甲酮、烷醇類如正丁醇或異丙醇、及酯類如乙酸丁酯、己二酸二甲酯、丁二酸二甲酯及戊二酸二甲酯。

如前文揭示，於分散劑之游離胺基及/或亞胺基隨後與氧化劑或尿素反應。

如前文說明，分散劑特別可用來將微粒狀固體分散於有機介質或極性有機介質。

根據本發明之又一態樣，提供一種包含微粒狀固體和式 1 分散劑之組成物。

根據本發明之又另一態樣，提供一種包含式 1 分散劑、微粒狀固體和有機介質之分散液。

存在於分散液之固體可為任一種於相關溫度實質上不可溶於有機介質，且期望呈細分形式穩定的任一種無機固體材料或有機固體材料。

適當固體的實例為溶劑墨水用之顏料；塗料和塑膠材料用之顏料、增量劑和填充劑；染料例如分散染料；溶劑染料浴、墨水及其它溶劑施用系統之光學增艷劑和紡織輔劑；基於油且為反相相液之鑽孔泥用之固體；乾式清潔流體用之灰和實心粒子；微粒狀陶瓷材料；磁性材料和磁性記錄媒體、阻燃劑諸如用於塑膠材料之阻燃劑，以及呈於有機介質之分散液應用的殺生物劑、農用化學品和醫藥品。

於一個實施例中，固體為得自所述任一類顏料之顏料，例如述於色彩指標第三版(1971 年)及隨後之修訂版及補遺，標題「顏料」之章節。無機顏料之實例為二氧化鈦、氧化鋅、普魯士藍、硫化鎘、鐵氧化物、弗米利亞(vermilion)、超海藍及鉻顏料包括鉻酸鹽、鉬酸鹽及鉛、鋅、鋇、鈣及其混合物之鉻酸鹽與硫酸鹽之混合物、及其修改例，於市面上可以櫻草鉻、檸檬鉻、中間鉻、橙鉻、猩紅

鉻和紅鉻等名稱，呈綠-黃色鉻至紅色鉻，而於市面上購得。有機顏料之實例為得自偶氮、重氮、縮合偶氮、硫靛青、陰丹松(indanthrone)、異陰丹松、噁松(anthanthrone)、噁醌、異二苳松(isodibenzanthrone)、三苳二噁吡(triphendioxazine)、喹吡啶酮及吡花青(phthalocyanine)系列之顏料，例如銅吡花青及其核鹵化衍生物，同時也包括酸、鹼性染料和腐蝕性染料等色澱。碳黑雖然嚴格言之為無機，但碳黑的分散性質較為類似有機顏料。於一個實施例中，有機顏料為吡花青類，例如銅吡花青、一偶氮類、重氮類、陰丹松類、噁松類、喹吡啶酮類和碳黑類。

其它適當固體包括：增量劑和填充劑諸如滑石、高嶺土、矽氧、重晶石(barytes)及白堊；微粒狀陶瓷材料例如鋁氧、矽氧、鋯氧、鈦氧、氮化矽、氮化硼、碳化矽、碳化硼、混合矽-鋁氮化物及金屬鈦酸鹽類；微粒狀磁性材料諸如磁性過渡金屬氧化物如鐵和鉻之氧化物例如 γ - Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、及攪鈷-鐵氧化物、氧化鈣、鐵氧體及鋇鐵氧體；及金屬粒子諸如金屬鐵、鎳、鈷及其合金；農用化學品例如殺真菌劑富路菜芬(flutriafen)、卡本達金(carbendazim)、克洛沙洛尼(chlorothalonil)及曼可奇(mancozeb)；及阻燃劑諸如鋁三水合物及氫氧化鎂。

於一個實施例中，存在於本發明之分散液之有機介質為極性有機介質、或實質上非極性芳香族烴或鹵化烴。有關有機介質的「極性」一詞表示可形成中等鍵結至強鍵結的有機液體或樹脂，述於文章名稱「溶解度之三維手段」，作者 Crowley 等人，塗料技術期刊，第 38 期，1966 年，269

頁。此種有機介質如前文定義，通常具有 5 個或 5 個以上的氫鍵數目。

適當極性有機液體之實例為胺類、醚類，例如低碳烷基醚類、有機酸類、酯類、酮類、甘醇類、醇類及醯胺類。多個此種中強氫鍵液體之特例列舉於書籍名稱「相容性及溶解度」，作者 Ibert Mellan (1968 年諾葉斯發展公司出版 (Noyes Development Corporation))，第 39-40 頁，表 2.14；此等液體皆係落入如此處使用之極性有機液體一詞的範圍內。

於一個實施例中，極性有機液體為二烷基酮類、烷羧酸與烷醇之烷基酯類，諸如含有至多(含)共 6 個碳原子之此種液體。有機液體之適當實例包括二烷基甲酮類及環烷基甲酮類，諸如丙酮、異丁酮、二乙基甲酮、二異丙基甲酮、甲基異丁基甲酮、二異丁基甲酮、甲基異戊基甲酮、甲基正戊基甲酮及環己酮；烷基酯類如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯、甲酸乙酯、丙酸甲酯、乙酸甲氧基丙酯及丁酸乙酯；甘醇類及甘醇酯類及甘醇醚類諸如乙二醇、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-乙氧基丙酯及乙酸 2-乙氧基乙酯；烷醇類諸如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇及異丁醇；及二烷基醚類及環狀醚類諸如乙醚及四氫呋喃。

實質上非極性有機液體可單獨使用，或混合前述極性溶劑使用之有機液體為芳香族烴類如甲苯和二甲苯、脂肪族烴類如己烷、庚烷、辛醇、癸烷、石油餾出物如石油醚、

礦油類、植物油類及鹵化脂肪族烴和鹵化芳香族烴，諸如三氯乙烯、全氯乙烯及氯苯。

至於本發明之分散液形式之介質，適當極性樹脂之實例為成膜樹脂，諸如適合用於製備墨水、塗料和晶片來用於諸如塗料和墨水等多項用途的成膜樹脂。此等樹脂之實例包括聚醯胺類如維沙蜜(Versamid)TM及渥法蜜(Wolfamid)TM及纖維素醚類如乙基纖維素和乙基羥基乙基纖維素。塗料樹脂之實例包括短油醇酸樹脂/蜜胺-甲醛、聚酯樹脂/蜜胺-甲醛熱固性丙烯酸系樹脂/蜜胺-甲醛、長油醇酸樹脂及多介質樹脂如丙烯酸系樹脂及尿素/醛樹脂。

樹脂也可為不飽和聚酯樹脂包括所謂的薄片模製化合物和本體模製化合物，其可以加強纖維和填充劑調配。此等模製化合物述於 DE 3,643,007 和 P F Bruins 之單章名稱「不飽和聚酯技術」，Gordon 及 Breach 科學出版社，1976 年，211 至 238 頁。

若所有需，分散液可含有其它成分，諸如樹脂(並未組成有機介質)黏結劑、流化劑(例如述於 GB-A-1508576 及 GB-A-2108143)、抗沉澱劑、增塑劑、均平劑(leveling agent)和保藏劑。

分散液典型含有 5 至 95%重量比固體，確切含量係依據固體本質和固體與有機介質之相對密度決定。例如，其中固體為有機材料如有機顏料之分散液，典型含有 15 至 60%重量比固體，而固體為無機材料如無機顏料、填充劑或增量劑之分散液典型含有占分散液總重之 40 至 90%重量比固體。

分散液可經由使用習知分散液之製備方法製備。如此，固體、有機介質及分散劑可以任一種順序混合，然後混合物接受機械處理來縮小固體粒子至適當大小，例如藉球磨、珠磨、砂礫研磨或塑膠研磨等方式縮小固體粒子大小，至形成分散液為止。另外，固體可經處理來獨立，或與有機介質或分散劑混合來縮小粒子大小，然後添加其它成分，混合物經攪拌來獲得分散液。

若需求組成物為乾燥形式，則液體介質可為揮發性，故方便藉單純分離手段如蒸發而讓液體介質從微粒狀固體去除。於一個實施例中，分散液包含液體介質。

若乾式組成物主要係由分散劑和微粒狀固體組成，則於一個實施例中，以微粒狀固體重量為基準，乾式組成物含有至少 0.2%，或至少 0.5% 或至少 1.0% 分散劑。於一個實施例中，以微粒狀固體重量為基準，乾式組成物含有不大於 100%，或不大於 50%，或不大於 20%，或不大於 10% 重量比之分散劑。

如前文說明，本發明之分散劑特別適合用於製備研磨基劑，微粒狀固體係於液體介質，於微粒狀固體和成膜樹脂黏結劑二者存在下研磨。

如此，根據本發明之又一態樣，提供一種包含微粒狀固體、分散劑和成膜樹脂之研磨基劑。

典型地，以研磨基劑總重為基準，該研磨基劑含有 20 至 70% 重量比微粒狀固體。於一個實施例中，該微粒狀固體係不少於研磨基劑之 30% 重量比，或不低於 50% 重量比。

實例

實例 1

研磨基劑中之樹脂含量可於寬廣範圍改變，但通常係不低於研磨基劑之連續相/液相之 10%，或不低於 20%重量比。於一個實施例中，樹脂含量係不高於研磨基劑之連續相/液相之 50%，或不高於 40%重量比。

硬脂酸(9.2 份，32 毫莫耳，得自亞利希公司)及 ϵ -己內酯(51.1 份，448 毫莫耳，得自亞利希公司)於氮氣下於 120℃ 攪拌。然後加入鈦酸四丁酯(0.3 份)，經由於 200℃ 攪拌 16 小時持續反應。讓溫度降至 120℃，加入聚伸乙基亞胺(7.5 份，SP 200，MW 10,000，得自日本觸媒公司)，反應物於氮氣於 120℃ 攪拌 6 小時。冷卻至 200℃ 後，產物係呈硬質蠟狀固體獲得。此乃分散劑 A。鹼當量為 1675。

分散劑 A(56 份)溶解於 80℃ 的甲苯(57.45 份)來獲得澄清溶液。加入尿素(1.45 份)，反應物於氮下於 120℃ 攪拌 18 小時。蒸發去除溶劑，冷卻至 20℃ 後，獲得產物呈灰棕色固體(56 份)。此乃分散劑 1。鹼當量為 2210。

實例 2

己內酯(10 份，86 毫莫耳，得自亞利希公司)及 ϵ -己內酯(112 份，981 毫莫耳，得自亞利希公司)於氮氣下於 120℃ 攪拌。然後加入鈦酸四丁酯(0.5 份)，經由於 200℃ 攪拌 18 小時持續反應。讓溫度降至 120℃，加入聚伸乙基亞胺(12 份，SP 050，MW 5,000，得自日本觸媒公司)，反應物於氮氣於 120℃ 攪拌 8 小時。冷卻至 200℃ 後，產物係呈硬質蠟狀固體獲得。此乃分散劑 B。鹼當量為 1557。

分散劑 B(50 份)溶解於 80℃ 的甲苯(57.45 份)來獲得澄清

溶液。加入尿素(1.6份)，反應物於氮下於 120℃ 攪拌 18 小時。蒸發去除溶劑，冷卻至 20℃ 後，獲得產物呈灰棕色固體(56份)。此乃分散劑 2。鹼當量為 2730。

實例 3

蓖麻油酸(300份，得自福路卡公司(Fluka))及丁酸鋅(1份)於 200℃ 攪拌至達到與 MW 為 1120 相應的酸價 50 毫克 KOH/克為止。然後，混合物溫度降至 120℃，及加入聚伸乙基亞胺(28.5份，SP 200，MW 10,000，得自日本觸媒公司)，反應物於氮氣下於 120℃ 攪拌 6 小時。冷卻至室溫後，獲得產物係呈金色液體。此乃分散劑 C。鹼當量為 2136。

分散劑 C(40份)和尿素(1.31份，得自費雪公司(Fisher))於 80℃ 於氮氣氣氛下共同攪拌 18 小時。獲得褐色黏稠液體(40份)。此乃分散劑 3。鹼當量為 3839。

實例 4

蓖麻油酸(100份，得自福路卡公司)，12-羥基硬脂酸(100.67份)及丁酸鋅(1份)於 200℃ 攪拌至達到與 MW 為 1600 相應的酸價 35 毫克 KOH/克為止。然後，混合物溫度降至 120℃，及加入聚伸乙基亞胺(13.5份，SP 200，MW 10,000，得自日本觸媒公司)，反應物於氮氣下於 120℃ 攪拌 6 小時。冷卻至 20℃ 後，獲得產物係呈金色液體。此乃分散劑 D。鹼當量為 1376。

分散劑 D(40份)及 35wt% 水性過氧化氫溶液(1.06份，得自費雪公司)於 80℃ 於氮氣氣氛下共同攪拌至過氧化氫實質上反應至使用澱粉碘化物紙證實為陰性結果為止。獲得褐色黏稠液體(40份)。此乃分散劑 4。鹼當量為 1845。

實例 5

月桂酸(10 份, 49 毫莫耳, 得自亞利希公司)及 ϵ -己內酯(44.7 份, 392 毫莫耳, 得自亞利希公司)及 7-甲基己內酯(25 份, 196 毫莫耳)於氮氣下於 120°C 攪拌。然後加入異丙氧化鋅(0.45 份), 經由於 200°C 攪拌 6 小時持續反應。讓溫度降至 120°C, 加入聚伸乙基亞胺(5.5 份, SP 200, MW 10,000, 得自日本觸媒公司), 反應物於氮氣於 120°C 攪拌 6 小時。冷卻至 20°C 後, 產物係呈淡褐色液體獲得。此乃分散劑 E。鹼當量為 1407。

分散劑 E(40 份)及 35wt%水性過氧化氫溶液(1.1 份, 得自費雪公司)於 80°C 於氮氣氣氛下共同攪拌至過氧化氫實質上反應至使用澱粉碘化物紙證實為陰性結果為止。獲得褐色黏稠液體(40 份)。此乃分散劑 5。鹼當量為 1801。

實例 6

艾索卡(Isocarb) 16 (7 份, 27 毫莫耳, 得自沙索公司(Sasol))及 ϵ -己內酯(27.7 份, 243 毫莫耳, 得自亞利希公司)及 7-甲基己內酯(10.4 份, 81 毫莫耳)於氮氣下於 120°C 攪拌。然後加入丁酸鋅(0.3 份), 經由於 200°C 攪拌 6 小時持續反應。讓溫度降至 120°C, 加入聚伸乙基亞胺(6.4 份, SP 030, MW 3,000, 得自日本觸媒公司), 反應物於氮氣於 120°C 攪拌 6 小時。冷卻至 20°C 後, 產物係呈淡褐色液體獲得。此乃分散劑 F。鹼當量為 833。

分散劑 F(40 份)及 35wt%水性過氧化氫溶液(4.5 份, 得自費雪公司)於 80°C 於氮氣氣氛下共同攪拌至過氧化氫實質上反應至使用澱粉碘化物紙證實為陰性結果為止。獲得褐

色黏稠液體(41份)。此乃分散劑 6。鹼當量為 1228。

實例 7

艾索卡 16 (7 份, 27 毫莫耳, 得自沙索公司)及 ϵ -己內酯 (27.7 份, 243 毫莫耳, 得自亞利希公司)及 7-甲基己內酯 (10.4 份, 81 毫莫耳)於氮氣下於 120℃ 攪拌。然後加入丁酸鋅 (0.3 份), 經由於 200℃ 攪拌 6 小時持續反應。此乃中間物 1。

蓖麻油酸 (35 份, 得自福路卡公司), ϵ -己內酯 (18.7 份, 得自亞利希公司), 艾索卡 12 (9.4 份, 得自沙索公司)及丁酸鋅 (0.3 份)於 200℃ 攪拌至達到與 MW 為 1820 相應的酸價 30 毫克 KOH/克為止。此乃中間物 2。

中間物 1 (18 份)與中間物 2 (6 份)於 120℃ 攪拌, 加入聚伸乙基亞胺 (2 份, SP 200, MW 10,000, 得自日本觸媒公司), 反應物於氮氣下於 120℃ 攪拌 6 小時。冷卻至 20℃ 後, 獲得產物呈淡褐色液體。此乃分散劑 G。鹼當量為 1312。

分散劑 G (24 份)及 35wt%水性過氧化氫溶液 (2.5 份, 得自費雪公司)於 80℃ 於氮氣氣氛下共同攪拌至過氧化氫實質上反應至使用澱粉碘化物紙證實為陰性結果為止。獲得褐色黏稠液體 (41 份)。此乃分散劑 7。鹼當量為 2217。

實例 8

月桂酸 (5 份), δ -戊內酯 (7.5 份)及 ϵ -己內酯 (34.2 份)於氮氣下於 120℃ 攪拌。然後加入丁酸鋅 (0.3 份), 經由於 200℃ 攪拌 8 小時持續反應。讓溫度降至 120℃, 加入聚伸乙基亞胺 (3.6 份, SP 200, MW 10,000, 得自日本觸媒公司), 反應物於氮氣於 120℃ 攪拌 6 小時。冷卻至 200℃ 後, 產物

係呈軟質蠟狀固體獲得。此乃分散劑 H。鹼當量為 1710。

分散劑 H(49 份)溶解於 80℃ 的甲苯(50.5 份)來獲得澄清溶液。加入尿素(1.5 份)，反應物於氮氣下於 120℃ 攪拌 18 小時。蒸發去除溶劑，冷卻至 20℃ 後，獲得產物呈灰棕色固體(56 份)。此乃分散劑 8。鹼當量為 2872。

實例 9

月桂酸(10 份)， δ -戊內酯(5 份)及 ϵ -己內酯(22.8 份)於氮氣下於 120℃ 攪拌。然後加入丁酸鋅(0.3 份)，經由於 200℃ 攪拌 8 小時持續反應。讓溫度降至 120℃，加入聚伸乙基亞胺(5.4 份，SP 018，MW 1,800，得自日本觸媒公司)，反應物於氮氣於 120℃ 攪拌 6 小時。冷卻至 200℃ 後，產物係呈軟質蠟狀固體獲得。此乃分散劑 I。鹼當量為 1128。

分散劑 I(40 份)及尿素(2 份)於氮氣下於 120℃ 共同攪拌 18 小時。獲得產物呈琥珀色黏稠液體(40 份)。此乃分散劑 9。鹼當量為 1503。

艾索卡(IsocarbTM)16(25 份，97 毫莫耳，得自沙索公司)和亞磺醯氨(13.9 份，117 毫莫耳)於甲苯(30 毫升)於 125℃ 攪拌 8 小時，然後於減壓下去除溶劑和過量亞磺醯氨，獲得艾索卡 16 酸氨化物褐色液體(24.5 份)。IR 顯示於 1794 厘米⁻¹的酸氨化物羰基峰。艾索卡 16 酸氨化物(10.7 份，38.8 毫莫耳)， ϵ -己內酯(13.3 份，116 毫莫耳，得自亞利希公司)及 12-羥基硬脂酸(35 份，116 毫莫耳)於氮氣下於 150℃ 攪拌。然後加入丁酸鋅(0.3 份)，於 185℃ 持續攪拌 24 小時。然後溫度降至 120℃，40 份混合物和聚伸乙基亞胺(4 份，SP 075，MW 7,500，得自日本觸媒公司)於氮氣下於 120℃

攪拌 6 小時。冷卻至 20℃ 後，獲得產物呈褐色黏稠液體。此乃分散劑 J。鹼當量為 1133。

分散劑 J(33 份)溶解於 80℃ 的甲苯(50 份)來獲得澄清溶液。加入尿素(0.96 份)，反應物於氮下於 120℃ 攪拌 18 小時。蒸發去除溶劑，冷卻至 20℃ 後，獲得產物呈灰棕色固體(56 份)。此乃分散劑 10。鹼當量為 1599。

研磨測試

分散劑(0.45 份)視需要藉溫熱而溶解於溶劑(7.55 份)。冷卻至 25℃ 後，加入 3 毫米直徑玻璃珠(16 份)和紅色顏料(2 份，莫諾來特路比(Monolite Rubine) 3B，得自亞維西亞(Avecia))。顏料於水平振搖器上振搖研磨 16 小時。所得分散液黏度使用 A 至 E(良好至不良)的任意標度來評估。下表 1 列舉的結果明白顯示尿素分散劑，亦即分散劑 1 比較與尿素反應前的分散劑亦即分散劑 A，前者於極性溶劑和非極性溶劑皆可製造優異的分散液。

表 1

實例	黏度		
	甲苯	MPA/Bu (4 : 1)	MPA/Bu (1 : 4)
1	A	A/B	C
2	A/B	B/C	E
5	C	C/D	C/D
A	C	C/D	E

莫納斯采(Monastral)藍 BG 之研磨調配物和方法

顏料為莫納斯采藍 BG(得自荷巴(Heubach)公司，顏料藍 15.1)，研磨基劑為 30%顏料和占顏料重量 12.6%的作用劑，

索斯波斯 (Solsperse) 5000 為協同劑 (流化劑)，可得自諾維旺 (Noveon) 特用添加劑公司。研磨基劑之評估係類似前文說明。使用莫納斯采藍 BG 所得結果顯示於表 2。

表 2

分散劑	甲苯
1	A / B
2	A
3	A
4	B
5	B
6	B
7	A / B
8	B
9	C
10	A
B	B
E	B
F	B / C

前述各文件皆以引用方式併入此處。除非於實例或他處明白指示，否則於本說明書中表示材料量、反應條件、分子量、碳原子數等之數值數量皆以「約」一詞來修飾。除非另外指示，否則此處所示各種化學品或組成物須解譯為商用級材料，可含有異構物、副產物、衍生物以及其它一般已知存在於商用級的該等材料。但除非另行指示，否則各種化學成分之數量係排除習常存在於商用材料中的任何

溶劑或稀釋劑油的數量。須了解，此處列舉之上限和下限、範圍、和比例極限可個別獨立組合。本發明之各個元素之含量範圍及數量可與任何其它元素之含量範圍或數量共同使用。如此處使用，「基本上之組成」允許包括實質上不影響所考量之組成物之基本且新穎特性的物質。

雖然已經就其較佳實施例說明本發明，但須了解多項修改對熟諳技藝人士於研讀本說明書將顯然易明。因此須了解，本文揭示之發明意圖涵蓋落入隨附之申請專利範圍之全部此等修改。

【圖式簡單說明】

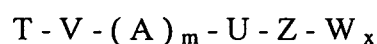
無。

第 94145512 號「分散劑」專利案

(2012 年 8 月 15 日修正)

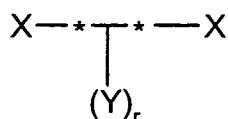
十、申請專利範圍：

1. 一種分散劑，其為式(1)或式(4)：



式(1)

或



式(4)

其中，

X-*-X 表示聚乙烷基胺、聚烯丙基胺或聚(C₂₋₄-伸烷基亞胺)；

Y 表示 T-V-(A)_m-U 鏈，其可相同或相異，且係透過醯胺鍵聯及/或鹽鍵聯而鍵聯；

r 為 2 至 2000；

T 為聚合終結基；

V 為直接鍵或二價鍵聯基；

A 為一個或多個不同的羥基羧酸或其內酯之殘基；

U 為直接鍵或二價鍵聯基；

Z 為聚胺或聚亞胺之殘基；

W 為氧化物或尿素之殘基；

m 為 2 至 2000；及

x 為從 1 至未載有 T-V-(A)_m-U-基團的 Z 中可用之胺基

及 / 或可用之亞胺基的最大數目；

其中 T 為羧酸 R-COOH 之殘基，其中 R 為選擇性經取代之 C₁₋₅₀-烴基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之分散劑，其中 R 為選擇性經取代之烷基，其可為線性或分支。

3. 如申請專利範圍第 1 項之分散劑，其中 R 含有一個或多個醚基。

4. 如申請專利範圍第 1 項之分散劑，其中 A 為羥基 -C₂₋₂₀-伸烷基羧酸或羥基 -C₁₋₂₀-伸烷基羧酸或其內酯之殘基。

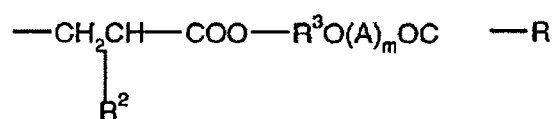
5. 如申請專利範圍第 4 項之分散劑，其中 A 為 12-羥基硬脂酸或蓖麻油酸之殘基。

6. 如申請專利範圍第 4 項之分散劑，其中該內酯為 ε-己內酯。

7. 如申請專利範圍第 1 項之分散劑，其中 m 係不大於 20。

8. 如申請專利範圍第 1 項之分散劑，其中式 (4) 中該 X-*-*-X 對 Y 之重量比係由 20:1 至 2:1。

9. 如申請專利範圍第 1 項之分散劑，其中 Y 表示式 (5) 之鏈殘基：



式 (5)

其中，

R² 為氫或 C₁₋₄-烷基；以及

R³ 為含有多至 10 個碳原子之脂肪族殘基或芳香族殘基，其可選擇性含有衍生自環氧丙烷及 / 或環氧乙烷之多醚殘基。

10. 一種製造式(1)分散劑之方法，其中 W 為尿素殘基，該方法包含未載有 $T-V-(A)_m-U$ -基團之 Z 中的亞胺基或胺基與尿素於 100°C 至 150°C 之溫度反應。
11. 一種組成物，其包含微粒狀固體和如申請專利範圍第 1 項之分散劑。
12. 如申請專利範圍第 11 項之組成物，其進一步包含有機液體。
13. 一種研磨基劑、塗料或墨水，其包含微粒狀固體、有機液體、成膜黏結劑樹脂和如申請專利範圍第 1 項之分散劑。