

公 告 本

申請日期	91-01-23
案 號	91101052
類 別	C09D 11/02, C09B 67/12, 67/20

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

570962

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	塗料組合物
	英 文	PAINT COMPOSITIONS
二、發明 創作人	姓 名	1. 迪恩 瑟佛德 DEAN THETFORD 2. 約翰 大維 沙菲德 JOHN DAVID SCHOFIELD
	國 籍	均英國 UNITED KINGDOM
	住、居所	1-2. 均英國曼徹斯特市布萊克里區六角屋郵政42號 PO Box 42, Hexagon House, Blackley, Manchester, M9 8ZS, United Kingdom
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商艾菲西亞有限公司 AVECIA LIMITED
	國 籍	英國 UNITED KINGDOM
	住、居所 (事務所)	英國曼徹斯特市布萊克里區六角屋郵政42號 PO Box 42, Hexagon House, Blackley, Manchester, M9 8ZS, United Kingdom
	代 表 人 姓 名	蓋爾 泰瑞 GAIL TERRY

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

英國 2001年03月22日 0107183.6 ☒有 ☐無 主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明 (1)

本發明是關於塗料及含有有機液體、色素、形成膜之結合劑數脂及分散劑之用於塗料之銑削基材，該分散劑是由 C_{16-20} 之烯基羥基羧酸及聚胺類或聚亞胺衍生而得的。

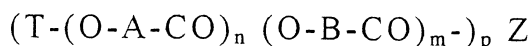
WO 95/17473 揭示一種製備酞菁銅(CuPc)之非水溶液之分散劑的方法，該分散劑包含在聚酯胺類分散劑的存在下，在溫度從50至150°C之高沸點液體的縮絨之原CuPc，該分散劑特別適合用於直接引入印刷墨水。較佳之聚酯類是聚(蓖麻醇酸)、聚(6-羥基己酸)及特別是聚(12-羥基硬脂酸)，在此之後分別是PRA、PCA及PHS。特啖的分散劑是PHS與二甲基胺基丙基胺及PHS與聚烯基亞胺反應I(之後記為PAI)如聚乙烯亞胺(之後記為PEI)，該二甲基胺基丙基胺是與二甲基硫酸鹽而四級化的。PHS的量高至50，較佳的高至30，更佳的是高至10，且特別是每一份的PAI高至5份的PHS。

WO 00/24503 揭示含有一種聚酯鏈的分散劑，該聚酯鏈是由 C_{8-20} 之線型烯基或烯羥基的羥基羧酸與聚胺類或聚亞胺反應而衍生的，其中聚酯類對聚胺類或聚亞胺的比例從5:1至20:1，特啖的聚酯鏈都是由12-羥基硬脂酸衍生而得的。

現在已經發現由未飽和羥基羧酸所衍生的分散劑較由類似飽和羥基羧酸所衍生的分散劑具有較大的流體性，且該流體性使得更容易處理。由未飽和羥基羧酸所衍生的分散劑之塗料亦較那些由飽和羥基羧酸所衍生的分散劑之塗料具有其它的優點如對金屬表面之較佳的附著及改善塗料膜的硬度。

五、發明說明 (1)

因此，根據本發明所提供的是一種塗料或銑削基材，該塗料包含形成膜的樹脂、有機液體、色素及化學式1(包括其鹽類)的分散劑，



其中

T是H或是一種末端聚合的官能基；

A是C₁₆₋₂₀之烯羥基；

B是C₁₀₋₂₀之烯基；

Z是聚胺類或聚亞胺的殘留物；

n是2至50；

m是0至25；

且p不小於2。

由T-(O-A-CO)_n (O-B-CO)_m-所代表之聚合物鏈可以是區段或最好是任意的，應該注意的是-(O-A-CO)-或-(O-B-CO)-所代表的部分可以連結至T。

較佳之n至m的比例是不小於2:1，更佳的是不小於4:1，且特別是不小於10:1，特佳的是m為0。

當T是聚合末端官能基時，較佳的羧酸的殘留物是化學式T-COOH，其中T可以是芳香族的、雜環的、脂環的，T可以視需要被鹵素、C₁₋₄-烷氧基及/或醚類官能基所取代，較佳的是T是未取代的。

在T中碳原子的總數目可以是50那麼高，但是較佳的是T所含的碳原子不少於8，更佳的是不少於12，且特別的是不少於14。亦較佳的是T所含的碳原子不超過30，更佳的是

五、發明說明 (2)

不超過25，且特別的是不超過20。

較佳之(O-A-CO)是蓖麻醇酸的殘留物。

較佳的B是C₁₀₋₁₆之烯基，從羥基羧酸而可衍生-(O-B-CO)之實例有12-羥基十二酸、5-羥基十二酸、5-羥基癸酸、4-羥基癸酸及特別是12-羥基硬脂酸。

較佳之n+m是不小於2，亦較佳的是n+m不超過10，且特別的是不超過6。

較佳之整數p是不超過2000，且特別的是不超過1000。

較佳的T-(O-A-CO)_m(O-B-CO)_n-對Z之重量比例是從8:1至30:1，且特別的是從8:1至20:1。

較佳的Z是聚烯丙基胺類、聚乙烯基胺類的殘留物，更佳的是聚(C₂₋₄-烯基亞胺)(之後記為PAI)，且特別的是聚(乙烯亞胺)(PEI)。

線型之聚(乙烯亞胺)可以依T.沙古沙(Takeo Saegusa)等人在Macromolecules, 1972, 第5冊, 4470 頁中所描述的將聚(N-醯基)烯基亞胺加以水解而製備，不同分子量之分枝的聚(乙烯亞胺)可以從BASF及Nihon Shokubai獲得，不同分子量之聚烯丙基胺類及聚(N-烷基)烯丙基胺類可以從Nitto Boseki獲得，聚乙烯基胺類可以從Mitsubishi Kasei獲得，聚(丙烯基亞胺)之樹枝狀化合物可以從DSM精細化學公司獲得，且聚(氨基胺類)之樹枝狀化合物可以從Aldrich化學公司之“Starburst”樹枝狀化合物而獲得。

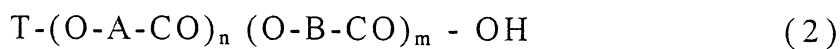
PAI 可以是線型或分枝的。

較佳之聚胺類或聚亞胺之平均分子量從500至600,000，

五、發明說明 (4)

更佳的是從1,000至200,000，尤其更佳的是從1,000至100,000，且特別的是從1,000至70,000。

將聚胺類或聚亞胺與兩個或更多的聚氧烯羥基羰基鏈(之後記為POAC)反應而可獲得分散劑，該聚氧烯羥基羰基鏈含有化學式2的自由羧酸



其中T、A、B、n及m如之前所定義的，化學式2的酸在之後記為TPOAC酸。

雖然較佳的方式是將TPOAC酸與聚胺類或聚亞胺反應而製備該分散劑，但是分散劑之製備亦可將聚胺類或聚亞胺與羥基羧酸反應，且隨後與多個之羥基羧酸的自由羥基反應以建立POAC鏈。

一些市售的羥基羧酸來源含有沒有羥基之羧酸的雜質，因此，當使用該羥基羧酸來源製備分散劑時，不需要加入個別的聚合末端官能基，因為沒有羥基之羧酸可以執行該作用。

可以將聚胺類或聚亞胺與TPOAC酸在溫度50至250°C下且較佳的是惰性的的大氣下反應而獲得分散劑，較佳的溫度不低於80°C，特別是不低於100°C。為了將分散劑的碳化降至最低，溫度最好不超過150°C。

可以使用那些用來反應TPOAC酸與聚胺類或聚亞胺時之類似條件而製備TPOAC酸，然而，較佳的是加入一種酯化之催化劑，例如是四-烷基鈦酸鹽如四丁基鈦酸鹽、有機酸的鋅鹽如醋酸鋅、脂肪醇的鋅鹽如異丙氧基鋅、甲苯磺

五、發明說明(5)

酸，或者是強的有機酸，例如是鹵素乙酸如三氯乙酸。一般之聚合溫度是在150至180°C之間進行的。

當將聚胺類或聚亞胺與羥基羧酸反應而製備分散劑時，所使用之較佳的反應條件是與那些用於反應TPOAC酸與聚胺類或聚亞胺的條件相同，隨後建立POAC鏈之較佳條件是類似於那些用於製備TPOAC酸的條件下進行的。

惰性大氣可以由任何不與分散劑或與起始物反應的任何氣體提供，且包括週期表中的惰性氣體，特別是氮氣。

使用化學式1之分散劑而已經獲得特別有用的效用，其中之TPOAC酸是由蓖麻醇酸而獲得的，該蓖麻醇酸可視需要含有12-羥基硬脂酸，且可視需要含有硬脂酸作為平均數目分子量介於800至2,000之聚合末端官能基，且Z是平均數目分子量介於1,000至70,000之PEI的殘留物。

根據本發明之另一方面提供一種含化學式1之分散劑、色素固體及有機介質的分散劑。

色素例如可以是描述於第三版之顏色指數(1971)及隨後其改版及附註之的"色素"為標題的章節之任何認定的色素種類，無機色素之實例有二氧化鈦、氧化鋅、普魯士藍、硫化鎘、氧化鐵、銀珠、佛腈及鉻之色素包括鉻酸鹽、鉬酸鹽及混合之鉻酸鹽與鉛、鋅、鋇及鈣之硫化物，及其綠黃至紅色色素之混合物及修飾物，其市售的商業名為原玫瑰、檸檬、中間、橘色、鮮紅(scarlet)及紅色之鉻酸鹽。有機色素之實例是那些從偶氮、雙偶氮、濃縮偶氮、硫脲啶、脲啶蒽醌、異脲啶蒽醌、蒽嵌蒽醌、蒽醌、異二苯嵌

五、發明說明(6)

恩酮、三苯基二氧己環、喹吖啶酮、茈、二酮吡咯基吡咯及肽腈系列，特別是肽腈銅及它的核鹵化之衍生物及酸、鹼及媒染劑染料。碳黑雖然嚴格上是無機的，卻在它們的分散性質表現的更像有機色素，較佳的有機色素是肽腈(特別是肽腈銅)、單偶氮、雙偶氮、腈啞蔥醌、蔥嵌蔥醌、蔥醌及碳黑。

存在於塗料或絨縮基底之有機介質最好是一種極性的有機介質或一種實質上非極性的脂肪族或芳香族之碳氫化合物或鹵化之碳氫化合物包括其混合物；相關於有機介質之“極性”該項目指的是有機液體或能形成中度至強鍵結之樹脂，就如克勞類(Crowley)等人在塗料技術之期刊(Journal of Paint Technology) 1966年，第38冊，269頁，文章標題為“溶解度的三維方法”所描述的，一般如上所述之文章的該有機介質具有氫鍵數目5或更多。

適當之有機液體的實例是胺類、醚類(特別是較低烷基醚)、有機酸、酯類、酮類、乙二醇、醇類及醯胺類。在I. 美崙(Ibert Mellan)(若依(Noyes)發展機構在1968年所出版)所著之書，標題為“相容性及溶解度”在39-40頁之表2-14列出許多特啞之該中度至強氫鍵液體之實例，且這些液體都落於在此所指之有機液體的範疇之內。

較佳之極性的有機液體是二烷基酮類、烷基羧酸及烷基醇的烷基酯，特別是該液體含至多(及包括)碳原子總數為6，值得描述之較佳及特佳之液體的實例是二烷基及環烷基之酮類如丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、二-異丙基酮、甲

五、發明說明 (7)

基異丁基酮、二-丁基酮、甲基異戊基酮、甲基正戊基酮及環己酮；烷基酯如甲基醋酸鹽、乙基醋酸鹽、異丙基醋酸鹽、丁基醋酸鹽、乙基甲酸鹽、甲基丙酸鹽、甲氧基丙基醋酸鹽及乙基丁酸鹽；乙二醇及乙二醇酯及醚類如乙烯乙二醇、2-乙氧基乙醇、3-甲氧基丙基丙醇、3-乙氧基丙基丙醇、2-丁氧基乙基醋酸鹽、3-甲氧基丙基醋酸鹽、3-乙氧基丙基醋酸鹽及2-乙氧基乙基醋酸鹽；烷基醇如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇及異丁醇與二烷基及環狀醚如二乙基醚及四氫呋喃。

實質上非極性之有機液體可以單獨使用或與之前所述之極性溶劑混合使用，這些非極性之有機液體是芳香族之碳氫化合物如甲苯及二甲苯與鹵化之脂肪族及芳香族的碳氫化合物如三氯乙烯、過氯乙烯及氯苯，特別是脂肪族及芳香族的碳氫化合物，尤其是那些具有至少6個碳原子如精細蒸餾產物及副產物、脂肪族溶劑、礦物油、白色酒精及包括其混合物的礦物酒精。

作為本發明之分散形式的介質之適當樹脂的實例是形成膜樹脂，譬如適合製備塗料及用於各種不同應用如塗料之晶片，該樹脂之實例包括聚醯胺類如VersamidTM及WolfamidTM與纖維素醚類如甲基纖維素及乙基羥基乙基纖維素。塗料樹脂之實例包括短油醇酸/蜜胺-甲醛、聚酯類/蜜胺-甲醛、熱固丙烯基/蜜胺-甲醛、中度油醇酸、長油醇酸、硝基纖維素及多介質樹脂如丙烯基及尿素/醛類。

如有需要，分散劑可含其他成分，例如是樹脂(其中這些

五、發明說明 (8)

已經不構成有機介質)、結合劑、流體劑(如那些描述於德國專利-A-1508576及德國專利-A-2108143)、反沈澱劑(如那些描述於WO 96/14344)、塑化劑、均化劑及防腐劑。

較佳之有機介質是實質上非極性之有機液體，且特別是脂肪族或芳香族之碳氫化合物，或者是其混合物。

通常之分散劑含5至95重量%的色素，正確的量取決於色素的本質，且其量取決於色素及有機介質的相對密度。較佳之分散劑含15至60重量%之色素。

分散劑可以藉由用於製備分散劑之任何已知的方法而製得，因此，色素、有機介質及分散劑可以用任何順序加以混合，然後將混合物進行一種機械處理直至形成分散液以便於降低色素粒子至適當大小，該機械處理例如是球銑削、珠銑削、礫石銑削或塑膠銑削。另外，可以單獨地或與有機介質或分散劑混合而將色素處理以降低其粒子大小，然後加入其他的成份，且將混合物攪拌以形成分散液。

當色素在分散劑及有機液體存在下進行銑削時，較佳之溫度是不超過40°C，且特別是不超過30°C。

以色素之重量計，塗料或銑削基材含至少0.2%之分散劑(更佳的是至少0.5%，且特別是至少1.0%)，以色素之重量計，較佳的是塗料或銑削基材含不超過100%之分散劑(較佳的是不超過50%，更佳的是不超過20%，且特別是不超過10%)。

以銑削基材之總重計，通常銑削基材含10至70重量%之

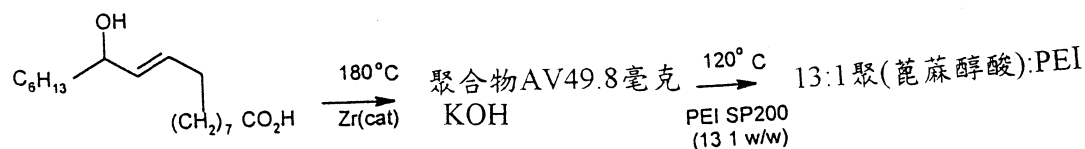
五、發明說明(9)

色素，當色素是有機色素時，銑削基材最好含20至50重量%之色素；除了當色素是透明的氧化鐵外，否則當色素是無機色素時，銑削基材最好含40至70重量%之色素；對於透明的氧化鐵時，銑削基材最好含20至50重量%之色素，當色素是碳黑時，銑削基材最好含10至60重量%之色素。色素之負載取決於表面積，高表面積造成低色素負載，反之亦然。

在銑削基材之樹脂量可以在大範圍內變化，但是較佳的是不少於10重量%(特別是不少於20重量%)之銑削基材的連續/液體相；較佳的是，樹脂量不超過50重量%(特別是不少於40重量%)之銑削基材的連續/液體相。

在銑削基材之分散劑量取決於色素的量，但是較佳的是0.5至5重量%之銑削基材。

本發明進一步地以下列之實例加以闡述說明，其中除了特別表示外，所有的參考都是以重量比計。

實例 1

蓖麻醇酸：ACROS:100克

正丁基酸鋯：Fluka:0.2克，催化量

聚乙烯亞胺(PEI) SP 200: ex Nippon Shokubai: 7.66克

將蓖麻醇酸(100克)加熱至180°C(油浴溫度200°C)，且加

五、發明說明 (10)

入正丁基酸鋅。加熱且在N₂氣壓下快速攪拌持續7小時，之後反應物聚(蓖麻醇酸)顯現酸值為49.8毫克KOH/克。然後將反應混合物冷卻至90°C(油浴溫度)，且加入PEI(在加入反應之前先將PEI加熱至90°C)，在90°C下將反應攪拌5分鐘，然後加熱至120°C，在溫度到達120°C(油浴溫度)之後，將反應在120°C(油浴溫度)下進行另外17小時(NB增加N₂流速以幫助形成水的移除)，形成的產物如同金色厚的糖漿，這是分散劑1。

實例2至12

除了使用列於下列表1之聚(蓖麻醇酸)(PRA)及聚乙酰胺類之外，重複實例1，所有得到之分散劑都是清澈金黃色的流體液體。

表 1

實例	分散劑	聚酯類	PEI	聚酯類對PEI之重量比例
2	2	PRA, 2100	SP 200	20:1
3	3	PRA, 1040	SP 200	20:1
4	4	PRA, 1770	SP 200	12:1
5	5	PRA, 1500	SP 200	8:1
6	6	PRA, 1770	SP 200	3:1
7	7	PRA, 1770	SP 018	8:1
8	8	PRA, 2400	SP 050	3:1
9	9	RA/HAS (1:1), 1727	SP 200	20:1
10	10	RA/HAS (1:1), 1727	SP 200	14:1
11	11	PRA, 1100	SP 200	15:1
12	12	PRA, 1100	SP 200	18:1

表1之註腳：

裝
訂
線

五、發明說明 (11)

PRA 是聚(蓖麻醇酸)，且以下之數目是數目平均分子量。

RA 是蓖麻醇酸。

HAS 是 12-羥基硬脂酸。

實例 9 及 10 使用 1:1 莫耳比例的蓖麻醇酸與 12-羥基硬脂酸。

SP 200 是平均分子量為 10,000 之 PEI ex Nippon Shokubai。

SP 018 是平均分子量為 1,800 之 PEI ex Nippon Shokubai。

SP 050 是平均分子量為 5,000 之 PEI ex Nippon Shokubai。

實例 13 至 22

使用 TA 儀器之黏度計在 50 微米之空隙裝有 2 毫米之不銹鋼板在 20°C 下測量分散劑的黏性，結果列於以下的表 2，這些資料顯示根據本發明之分散劑比由飽和羥基羧酸所衍生的聚酯鏈之分散劑具有顯著較優的流體性。

五、發明說明 (12)

表 2

實例	分散劑							
13	2	1/秒 Pas	5.466 130.9	10.46 128.3	21.02 120.3	31.55 115.5	42.10 111.7	47.47 110.1
14	3	1/秒 Pas	7.323 12.66	20.5 20.10	18.03 20.12	28.65 20.17	44.59 20.38	49.98 20.41
15	4	1/秒 Pas	5.367 131.8	10.13 134.0	20.21 132.8	30.54 131.5	41.24 46.98	128.7 126.2
16	6	1/秒 Pas	4.518 9.308	179.9 172.5	19.10 171.4	29.19 170.6	39.37 171.6	44.61 170.1
17	7	1/秒 Pas	6.889 71.19	11.79 68.29	22.25 67.28	33.07 65.61	43.53 64.52	49.00 64.67
18	8	1/秒 Pas	4.778 9.336	9.336 169.0	19.15 167.6	29.73 162.7	39.71 162.8	44.62 163.8
19	9	1/秒 Pas	5.941 101.8	10.91 100.3	21.57 98.31	31.93 97.39	42.45 96.47	47.75 95.69
20	10	1/秒 Pas	5.197 139.3	9.937 139.2	20.36 134.2	30.69 133.1	41.26 130.8	46.45 130.3
21	11	1/秒 Pas	6.728 64.87	11.91 64.39	22.49 63.69	32.97 63.57	43.61 63.12	48.94 62.94
22	12	1/秒 Pas	7.121 43.04	12.41 42.83	23.02 42.96	33.62 42.69	44.36 42.27	49.66 42.11
	控制	1/秒 Pas	4.38 595.9	11.13 556.0	19.58 523.8	29.26 493.6	35.04 473.0	- -

表 2 之註腳：

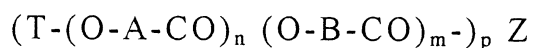
1/秒為修剪速率

Pas 是黏性

控制是 10: 1 w/w PHS (MW 1600): PEI (SP 200)

四、中文發明摘要(發明之名稱:塗料組合物)

一種塗料，該塗料包含形成膜的樹脂、有機液體、色素及化學式1(包括其鹽類)的分散劑，

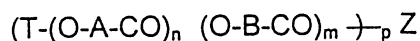


其中T是H或是一種末端聚合的官能基；A是C₁₆₋₂₀之烯羥基；B是C₁₀₋₂₀之烯基；Z是聚胺類或聚亞胺的殘留物；n是2至50；m是0至25；且p不小於2。較佳之分散劑是由聚(蓖麻醇酸)及聚乙烯亞胺。

PAINT COMPOSITIONS

英文發明摘要(發明之名稱:)

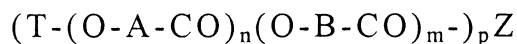
A paint comprising a film-forming resin, an organic liquid, a pigment and a dispersant of formula 1, including salts thereof



wherein T is H or a polymerisation terminating group; A is C₁₆₋₂₀-alkenylene; B is C₁₀₋₂₀-alkylene; Z is the residue of a polyamine or polyimine; n is 2 to 50; m is 0 to 25; and p is not less than 2. Preferred dispersants are derived from poly(ricinoleic acid) and polyethylene imine.

六、申請專利範圍

1. 一種塗料，該塗料包含形成膜的樹脂、有機液體、色素及化學式1(包括其鹽類)的分散劑，



其中

T是H或是一種末端聚合的官能基；

A是C₁₆₋₂₀之烯羥基；

B是C₁₀₋₂₀之烯基；

Z是聚胺類或聚亞胺的殘留物；

n是2至50；

m是0至25；及

且p是2至2000。

2. 如申請專利範圍第1項之塗料，其中n對m的比例不少於2:1。
3. 如申請專利範圍第1或2項之塗料，其中m是0。
4. 如申請專利範圍第1項之塗料，其中-(O-A-CO)是蓖麻醇酸的殘留物。
5. 如申請專利範圍第1項之塗料，其中在T之碳原子數目從8至20。
6. 如申請專利範圍第1項之塗料，其中n+m從2至10。
7. 如申請專利範圍第1項之塗料，其中p從2至1000。
8. 如申請專利範圍第1項之塗料，其中T-(O-A-CO)_m(O-B-CO)_n-對Z的比例從8:1至30:1。
9. 如申請專利範圍第1項之塗料，其中Z是聚乙烯亞胺的殘留物。