申請日期	
案　　號	
類　　別	

A4
C4

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明 新型 名稱	中　文	
	英　文	
二、發明 創作 人	姓　名	4.羅柏特 霍華 高爾　ROBERT HOWARD GORE 5.安東尼 肯斯 汎 狄克　ANTONY KEITH VAN DYK 6.紐曼 梅爾 布尼克　NEWMAN MAYER BORTNICK
	國　籍	4.6.美國 U.S.A.　5.紐西蘭 NEW ZEALAND
	住、居所	4.美國賓州南安普頓市克須摩爾路1388號 1388 CUSHMORE ROAD, SOUTHAMPTON, PA 18966, U.S.A. 5.美國賓州藍鈴市湯普雪普林恩路911號 911 TOWNSHIP LINE ROAD, BLUE BELL, PA 19422, U.S.A. 6.美國賓州歐爾蘭市歐爾蘭丘路509號 509 ORELAND MILL ROAD, ORELAND, PA 19075, U.S.A.
三、申請人	姓　名 （名　稱）	
	國　籍	
	住、居所 （事務所）	
	代 表 人 姓　名	

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

本案已向：

國（地區）	申請專利，申請日期：	案號：	，□有　□無主張優先權
美國	2001年03月30日	60/280,420	☑有□無主張優先權
美國	2002年03月15日	10/097,257	☑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

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（ 1 ）

本發明係關於著色劑，分散劑，分散體及油墨。特定而言，本發明係關於包括平均直徑為1至50毫微米之交聯聚合物毫微顆粒(以下引用為「PNP」)之著色劑，分散劑，分散體及油墨。本發明亦關於製備著色劑，分散劑，分散體及油墨之方法。

此處「著色劑」表示一種與輻射交互作用之物質，例如色素及染料。

此處「與輻射交互作用」表示由於物質之輻射散射或交替，例如電磁輻射，如可見光。

此處「發色基」表示一種改變電磁輻射之化學單元，例如藉由吸收、磷光或螢光。

「顆粒」及「微粒」表示一種細粉物質。

此處「色素」表示一種微粒有機或無機物質形式之著色劑。在本發明範圍內，無機顆粒包括(但不限於)微粒礦物、黏土、陶瓷、金屬及類似物。

此處「染料」表示一種非微粒有機或無機物質形式之著色劑，例如含發色基之分子。

此處「分散體」為一種有用於許多應用之細密分散顆粒液體分散體，包括：墨水、油漆、塑料及塗料之聚合物晶格；著色劑分散體，例如油墨、油漆、塑料及塗料之色素分散體；陶瓷分散體；金屬顆粒分散體；及礦物分散體(例如抑垢黏土分散體、安定化石灰泥及碳酸鈣之安定分散體)。

此處「分散劑」為一種顆粒分散體中之分子，其有用於

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 2 ）

保持顆粒遍佈顆粒分散體，例如，以避免顆粒黏聚、凝集、凝聚、絮凝、相分離及類似作用。

許多著色劑形式能夠分散於包括有機及無機色素顆粒及染料之液體中。然而，許多著色劑(如有機色素)常以原色素顆粒黏聚物之大型(例如大於100微米)粉末凝集體存在。不幸地，摻入大型粉末著色劑黏聚物分散體之材料色澤品質常為不良。因此，許多著色劑需要廣泛輸入能量(例如經由研磨及粉碎)，且需要使用特定分散劑以製備較小著色劑顆粒(如原色素顆粒)分散體，以用於具有改良色澤品質之材料。然而，染料通常較色素更具分散性，許多染料一暴露於熱、光及輻射便易於褪色(不良耐光性)。許多染料亦易於移動(即滲出)。然而有機色素典型上比染料具有較佳耐光性且低遷移，彼等典型上難以如上述般分散。吾人於是尋找改良之著色劑。

顆粒分散體本質上並不安定。顆粒分散體傾向需要一種有效分散劑以避免顆粒凝集。適當分散劑之實例為陰離子、陽離子及非離子界面活性劑與聚合分散劑。作為分散劑之界面活性劑缺點為在顆粒表面及連續相間具有動力流動性，其能夠造成二顆粒一接近便不可逆地凝集。其作為分散劑之效力亦能夠由於分散體中存在水混溶性有機溶劑而受不利影響。聚合物分散劑於多重點接附於顆粒表面，所以其對於一些界面活性劑失敗模式並不敏感。彼等亦能夠藉電荷及立體安定二者而安定化。然而，甚至聚合分散劑能夠由於存在各種有機添加劑而受不利影響，其能夠引起

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 3 ）

安定聚合物鏈瓦解或聚合分散劑從顆粒表面脫附。吾人於是尋找改良之分散劑及分散體。

分散聚合物(如乳液聚合物)廣泛用以作為各種油墨之黏合劑。作為用於噴墨列印機油墨調配物組份之乳液聚合物有用於賦予印刷產品有利的性質。如耐水性、抗顯著性、抗濕磨性、抗乾磨性及基材黏附性之性質皆能夠藉選擇適當黏合劑而提高。然而，在油墨調配物中存在乳膠黏合劑易於嚴重劣化列印頭之油墨性能。在油墨調配物中存在乳膠黏合劑能夠造成列印機性能由於許多不同模式而劣化。例如，熱力噴墨列印頭具有電阻加熱器元件，其能夠到達300℃或更高之溫度。乳膠黏合劑能夠在這些溫度劣化，其能夠垢積加熱器元件，且能夠在加熱器表面上形成薄膜。此等問題能夠改變賦予油墨之熱能程度，並引起不良列印性能。在這些狀態下，乳膠黏合劑亦能夠自身凝聚，或與分散色素(倘若存在)凝聚。此一凝聚作用能夠由於引起油墨物理性質改變(如黏度或表面張力)或由於印刷頭噴嘴物理性阻塞而降低列印性質。在印刷頭中，由於經由印刷頭高頻率噴墨及小型印刷頭尺寸而存在高切剪狀態。此高切剪狀態亦能夠引起乳膠黏合劑本身凝聚、乳膠黏合劑與分散色素凝聚或乳膠黏合劑吸附於印刷頭內部表面上。高切剪狀態不僅出現於熱力印刷頭，亦存在於其它形式噴墨印刷頭以及壓電印頭。吾人於是尋找改良之油墨。

本發明係尋求克服上述問題之著色劑。這些問題係藉由提供新穎著色劑而克服，其中著色劑之大小、形態、分散

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 4 ）

力及安定性經改良。本發明亦尋求提供不苦於上述分散劑缺點之分散劑。本發明亦尋求提供具有改良安定性之分散體，尤指著色劑分散體。本發明亦尋求提供具改良性質之油墨，尤指噴墨油墨。

現頃發現藉由在著色劑、分散劑、分散體及油墨組合物中包括PNP能夠克服許多上述問題。有用之PNP具有平均直徑為1至50毫微米，且具有至少一種多乙烯系不飽和單體作為聚合單元。

相較於使用非-PNP分散，此處提供之分散體特別有用之處在於使用本發明之PNP分散劑而降低黏性。

本發明之著色劑包含平均直徑為1至50毫微米之PNP，該PNP包含至少一種多乙烯系不飽和單體作為聚合單元，及發色基，其包括於PNP之上或內部，或與該PNP以物理或化學方式結合。PNP使本發明之著色劑能夠具有超越目前著色劑(如色素)之改良顆粒大小控制及形態控制。本發明之著色劑能夠用於各種應用，例如油墨、塗料及塑料。

本發明之第一方面提供一種著色劑，其包括：至少一種發色基及平均直徑為1至50毫微米之PNP，該PNP包括具有至少一種多乙烯系不飽和單體作為聚合單元。

本發明之第二方面提供一種分散體，其包括：分散於液體介質內之顆粒及PNP，其中該PNP之平均直徑為1至50毫微米，該PNP包括具有至少一種多乙烯系不飽和單體作為聚合單元。

本發明之第三方面提供一種油墨，其包括本發明之分散

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 5 ）

體。

本發明之第四方面提供一種分散劑，其包括：至少一種平均直徑為1至50毫微米之PNP，該PNP包括具有至少一種多乙烯系不飽和單體作為聚合單元。

本發明之第五方面提出一種提供著色劑之方法，其包括：

形成平均直徑為1至50毫微米之PNP，該PNP包括具有至少一種多乙烯系不飽和單體作為聚合單元；及

將至少一發色基接附於至少部份該PNP。

本發明之第六方面提出一種提供分散體之方法，其包括：

形成平均直徑為1至50毫微米之PNP，該PNP包括具有至少一種多乙烯系不飽和單體作為聚合單元；及

將至少一具有該PNP之顆粒分散於液體介質中。

此處所使用以下縮寫將具有以下意義，除非上下文以其它方式清楚指出：C=攝氏；μm=微米；UV=紫外光；rpm=每分鐘旋轉數；nm=毫微米；J=焦耳；cc=立方公分；g=克；wt%=重量%；L=公升；mL=毫升；PVC=(著色劑總體積)/(著色劑總體積加上所有其它非揮發性成份總體積)；MIAK=甲基異壬基酮；MIBK=甲基異丁基酮；BA=丙烯酸丁酯；AA=丙烯酸；MAA=甲基丙烯酸；PS=顆粒大小=平均直徑；PMA=聚(丙烯酸甲酯)；CyHMA=甲基丙烯酸環己酯；EG=乙二醇；DPG=二丙二醇；DEA=乙醚乙酸二乙二醇酯；BzA=丙烯酸苄酯；BzMA=甲基丙烯酸苄酯；MAPS=MATS=(三甲氧矽基)甲基丙烯酸丙酯；PETTA=四/三丙烯酸異戊四酯；PPG4000DMA=聚丙二醇4000二甲基

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 6 ）

丙烯酸酯；OFPMA=八氟基甲基丙烯酸庚酯；DPEPA=五丙烯酸二異戊四酯；TMSMA=甲基丙烯酸三甲矽；MOPTSOMS=甲基丙烯氧丙基甲基雙(三甲矽氧)甲矽烷；MOPMDMOS=3-甲基丙烯氧丙基甲基二甲氧矽烷；TAT=三烯丙基-1,3,5-三咔-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮；IBOMA=甲基丙烯酸異冰片酯；PGMEA=單甲醚乙酸丙二醇酯；PEGMEMA475=聚(乙二醇甲醚)甲基丙烯酸酯Mw=475；及PGDMA=二甲基丙烯酸丙二醇酯。

「(甲基)丙烯酸系」一詞表示丙烯酸系及甲基丙烯酸系二者，且「(甲基)丙烯酸酯」一詞表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯二者。同樣地，「(甲基)丙烯醯胺」表示丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺二者。「烷基」包括直鏈，分支及環族烷基。

所有此處定義之範圍為包括在內且可結合。

除非以另外方式指出，此處使用「或」表示包括在內之形式，例如，當滿足至少以下一項時：A為真；B為真；A及B皆為真，則A或B為真。

本發明係關於著色劑、分散劑、分散體及及油墨，其包括平均直徑為1至50毫微米之PNP，該PNP包括至少一種多乙烯系不飽和單體作為聚合單元。

PNP係由至少一種多乙烯系不飽和單體之自由基聚合反應形成。典型上，除非以別的方式指出，該PNP包含以PNP重量計至少1%重量比至少一種聚合多乙烯系不飽和單體。以PNP重量計多達(且包括)100%聚合多乙烯系不飽和

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 7 ）

單體能夠有效地用於本發明之PNP中。較佳聚合多乙烯系不飽和單體之量為以PNP重量計1至80%，更佳為1至60%重量比，最佳為1至25%重量比。

有用於本發明之適當多乙烯系不飽和單體包括二-、三-、四-或更高之多官能乙烯系不飽和單體，例如三乙烯苯、二乙烯甲苯、二乙烯吡啶、二乙烯萘及二乙烯二甲苯；；及例如二丙烯酸乙二醇酯、丙三丙烯酸三羥甲酯、二甘醇二乙烯醚、三乙烯環己烷、甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA)、二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)、二甲基丙烯酸二乙二醇酯(DEGDMA)、二甲基丙烯酸丙二醇酯、二丙烯酸丙二醇酯、丙三甲基丙烯酸三羥甲酯(TMPTMA)、二乙烯苯(DVB)、2,2-二甲基丙烷-1,3-二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、二丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸二乙二醇酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、二丙烯酸三丙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、二丙烯酸四乙二醇酯、聚乙二醇200二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸四乙二醇酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙氧化聯苯A二丙烯酸酯、乙氧化聯苯A二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇600二甲基丙烯酸酯、聚(丁二醇)二丙烯酸酯、三丙烯酸異戊四酯、丙三乙氧基三丙烯酸三羥甲酯、甘油基丙氧三丙烯酸酯、四丙烯酸異戊四酯、四甲基丙烯酸異戊四酯、單羥五丙烯酸二異戊四酯、二乙烯基矽烷、三乙烯基矽烷、二甲基二乙烯基矽烷、二乙烯基甲基矽烷、甲基三乙烯基矽烷

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 8 ）

、二苯基二乙烯基矽烷、二乙烯基苯基矽烷、三乙烯基苯基矽烷、二乙烯基甲基苯基矽烷、四乙烯基矽烷、二甲基乙烯基二矽烷、聚(甲基乙烯基矽氧烷)、聚(乙烯羥基矽氧烷)、聚(苯基乙烯基矽氧烷)及其混合物。

能夠摻入PNP中作為共聚合單元之適當乙烯系不飽和單體包括(但不限於)：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯醯胺、烷基(甲基)丙烯酸酯、烯基(甲基)丙烯酸酯、芳香族(甲基)丙烯酸酯、乙烯基芳香族單體、含磷化合物(如(甲基)丙烯酸磷乙酯)(PEM)、乙酸乙烯酯、含氮化合物及其硫基類似物、順丁二烯酯、單-及二烷基酯類、順丁烯二酸、反丁烯二酸酯、順丁烯醯胺酸酯及其與乙烯基芳香族物、乙烯醚、乙烯硫醚及經取代乙烯單體之共聚物。

典型上，有用於本發明之烷基(甲基)丙烯酸酯為(C_1-C_{24})烷基(甲基)丙烯酸酯。適當之烷基(甲基)丙烯酸酯包括(但不限於)「低餾份」烷基(甲基)丙烯酸酯、「中餾份」烷基(甲基)丙烯酸酯及「高餾份」烷基(甲基)丙烯酸酯。

「低餾份」烷基(甲基)丙烯酸酯典型上為其中烷基包含1至6個碳原子者。適當之低餾份烷基(甲基)丙烯酸酯包括(但不限於)：甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、丙烯酸丁酯(BA)、甲基丙烯酸異丁酯(IBMA)、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸環己酯、丙烯酸環己酯及其混合物。

「中餾份」烷基(甲基)丙烯酸酯典型上為其中烷基包含7至15個碳原子者。適當之中餾份烷基(甲基)丙烯酸酯包

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 9 ）

括(但不限於)：2-乙基丙烯酸己酯(EHA)、2-乙基甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸異癸酯(IDMA，以分支(C_{10})烷基異構物混合物為基礎)、甲基丙烯酸十一酯、甲基丙烯酸十二酯(亦已知為甲基丙烯酸月桂酯)、甲基丙烯酸十三酯、甲基丙烯酸十四酯(亦已知為甲基丙烯酸肉豆蔻酯)、甲基丙烯酸十五酯及其混合物。有用之混合物包含甲基丙烯酸十二～十五酯(DPMA)、甲基丙烯酸十二、十三、十四及十五酯直鏈及支鏈單體混合物及甲基丙烯酸月桂-肉豆蔻酯(LMA)。

「高餾份」烷基(甲基)丙烯酸酯典型上為其中烷基包含16至24個碳原子者。適當之高餾份烷基(甲基)丙烯酸酯包括(但不限於)：甲基丙烯酸十六酯、甲基丙烯酸十七酯、甲基丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十九酯、二十烷基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸二十酯及其混合物。有用之高餾份烷基(甲基)丙烯酸酯混合物包括(但不限於)：甲基丙烯酸十六-二十酯(CEMA)、其為甲基丙烯酸十六酯、十八酯、十八酯與二十酯之混合物；及甲基丙烯酸鯨蠟-硬脂酯(SMA)，其為甲基丙烯酸十六酯及十八酯之混合物。

上述之中餾份及高餾份烷基(甲基)丙烯酸酯單體通常使用技術級長鏈脂肪族醇類由標準酯化步驟製備，此等市售醇類為各種鏈長(烷基中含10至15個或16至20個碳原子)之醇類混合物。此等醇類之實例為購自威司特化學公司(Vista Chemical Company)(現為莎索(Sasol))之各種戚格(Ziegler)催化ALFOL醇類，即ALFOL 1618及ALFOL 1620

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 10 ）

、購自殼牌化學公司(Shell Chemical Company)之各種戚格催化NEODOL醇類，即NEODOL 25L，及天然生成之醇類，如寶鹼公司(Proctor & Gamble's)之TA-1618及CO-1270。因此，為了本發明，烷基(甲基)丙烯酸酯不僅希望包括所指之個別烷基(甲基)丙烯酸酯，亦包括烷基(甲基)丙烯酸酯與主要量所指特殊烷基(甲基)丙烯酸酯之混合物。

有用於本發明之烷基(甲基)丙烯酸酯單體能夠是一種單一單體或在烷基部份具有各種碳原子數之混合物。同時，有用於本發明之(甲基)丙烯醯胺及烷基(甲基)丙烯酸酯單體能夠視需要經取代。適當之視需要取代(甲基)丙烯醯胺及烷基(甲基)丙烯酸酯單體包括(但不限於)：(C_2-C_6)烷基(甲基)丙烯酸羥酯、二烷胺基(C_2-C_6)烷基(甲基)丙烯酸酯、二烷胺基(C_2-C_6)烷基(甲基)丙烯醯胺。

有用之經取代烷基(甲基)丙烯酸酯單體為在烷基具有一個或多個羥基者，尤指其中羥基係在烷基中β-位置(位置2)者。其中經取代烷基為(C_2-C_6)烷基(分支或未分支)之羥烷基(甲基)丙烯酸酯為較佳。適當之羥烷基(甲基)丙烯酸酯單體包括(但不限於)：2-羥基甲基丙烯酸乙酯(HEMA)、2-羥基丙烯酸乙酯(HEA)、2-羥基甲基丙烯酸丙酯、1-甲基-2-羥基甲基丙烯酸乙酯、2-羥基丙烯酸丙酯、1-甲基-2-羥基丙烯酸乙酯、2-羥基甲基丙烯酸丁酯、2-羥基丙烯酸丁酯及其混合物。較佳之羥烷基(甲基)丙烯酸酯為HEMA、1-甲基-2-羥基甲基丙烯酸乙酯、2-羥基甲基丙烯酸丙酯及其混合物。後二種單體之混合物通常以「羥基甲

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)
620

裝 訂 線

五、發明說明（ 11 ）

基丙烯酸丙酯」或「HPMA」引用。

其它有用於本發明之經取代之(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯醯胺單體為在烷基種具有二烷胺基或二烷胺烷基者。此類經取代(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯醯胺之實例包括(但不限於)：二甲胺甲基丙烯酸乙酯、二甲胺丙烯酸乙酯、N,N-二甲胺乙基甲基丙烯醯胺、N,N-二甲胺丙基甲基丙烯醯胺、N,N-二甲胺丁基甲基丙烯醯胺、N,N-二乙胺乙基甲基丙烯醯胺、N,N-二乙胺丙基甲基丙烯醯胺、N,N-二乙胺丁基甲基丙烯醯胺、N-(1,1-二甲基-3-氧代丁基)丙烯醯胺、N-(1,3-二苯基-1-乙基-3-氧代丁基)丙烯醯胺、N-(1-甲基-1-苯基-3-氧代丁基)甲基丙烯醯胺、及2-羥乙基丙烯醯胺、胺乙基乙烯尿素之N-甲基丙烯醯胺、N-甲基丙烯氧基乙基嗎啉、二甲胺丙胺之N-順丁烯醯亞胺及其混合物。

有用於本發明之其它經取代(甲基)丙烯酸酯單體為含矽單體，如三(C_1-C_6)烷氧矽基(甲基)丙烯酸γ-丙酯、三(C_1-C_6)烷矽基(甲基)丙烯酸γ-丙酯、二(C_1-C_6)烷氧(C_1-C_6)烷矽基(甲基)丙烯酸γ-丙酯、二(C_1-C_6)烷基(C_1-C_6)烷氧矽基(甲基)丙烯酸γ-丙酯、三(C_1-C_6)烷氧矽基(甲基)丙烯酸乙烯酯、二(C_1-C_6)烷氧(C_1-C_6)烷矽基(甲基)丙烯酸乙烯酯、(C_1-C_6)烷氧二(C_1-C_6)烷矽基(甲基)丙烯酸乙烯酯、三(C_1-C_6)烷矽基(甲基)丙烯酸乙烯酯及其混合物。

有用於作為本發明中不飽和單體之乙烯基芳香族單體包括(但不限於)：苯乙烯(“STY”)、α-甲基苯乙烯、乙烯甲苯、對甲基苯乙烯、乙基乙烯苯、乙烯萘、乙烯二甲苯及其

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 12 ）

混合物。該乙烯基芳香族單體亦包括其對應經取代相對部份，如鹵化衍生物，即含一個或多個鹵素基團者，如氟、氯或溴；及硝基、氰基、(C_1-C_{10})烷氧基、鹵(C_1-C_{10})烷基、碳(C_1-C_{10})烷氧基、羧基、胺基、(C_1-C_{10})烷胺基衍生物及類似物。

有用於作為本發明中不飽和單體之含氮化合物及其硫基類似物包括(但不限於)：乙烯吡啶，如2-乙烯吡啶或4-乙烯吡啶；低碳烷基(C_1-C_8)經取代N-乙烯吡啶，如2-甲基-5-乙烯吡啶、2-乙基-5-乙烯吡啶、3-甲基-5-乙烯吡啶、2,3-二甲基-5-乙烯吡啶及2-甲基-3-乙基-5-乙烯吡啶；經甲基取代之喹啉及異喹啉；N-乙烯己內醯胺；N-乙烯丁內醯胺；N-乙烯吡咯啶酮；乙烯咪唑；N-乙烯咔唑；N-乙烯琥珀醯亞胺；(甲基)丙烯腈；鄰-、間-或對胺苯乙烯；順丁烯二醯亞胺；N-乙烯噁唑啶酮；N,N-二甲基胺乙基-乙烯醚；乙基-2-氰基丙烯酸酯；乙烯丙烯腈；N-乙烯萘醯亞胺；N-乙烯吡咯啶酮，如N-乙烯-硫代吡咯啶酮、3-甲基-1-乙烯吡咯啶酮、4-甲基-1-乙烯吡咯啶酮、5-甲基-1-乙烯吡咯啶酮、3-乙基-1-乙烯吡咯啶酮、3-丁基-1-乙烯吡咯啶酮、3,3-二甲基-1-乙烯吡咯啶酮、4,5-二甲基-1-乙烯吡咯啶酮、5,5-二甲基-1-乙烯吡咯啶酮、3,3,5-三甲基-1-乙烯吡咯啶酮、4-乙基-1-乙烯吡咯啶酮、5-甲基-5-乙基-1-乙烯吡咯啶酮及3,4,5-三甲基-1-乙烯吡咯啶酮；乙烯比咯；乙烯苯胺；及乙烯哌啶。

有用於作為本發明中不飽和單體之經取代乙烯單體包括

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

622

裝 訂 線

五、發明說明（ 13 ）

(但不限於)：烯丙基系單體、乙酸乙烯酯、乙烯甲醯胺、乙烯氯、乙烯苄基氯("VBC")、乙烯氟、乙烯溴、二氯亞乙烯、二氟亞乙烯及二溴亞乙烯。

各種有用於摻入PNP中以接附各種染料分子之經取代乙烯基單體及官能化乙烯基單體亦於美國專利申請公告第US20020025994 A1號中提供。

有用於本發明之PNP能夠藉乳液聚合法、極小乳液、微乳液、懸浮液聚合法、非水性分散體聚合法或溶液聚合法製備。此處「溶液聚合法」表示在水性或非水性介質(其為一種聚合物之溶劑)中之自由基加成聚合法。此處「聚合物之溶劑」表示該無交聯之聚合物將可溶於聚合介質中，如能夠根據在無交聯單體相同環境下所製得聚合物之溶解度而預測般，聚合物包含低於約20%重量比多乙烯系不飽和單體，或根據此處所揭示溶解度選擇聚合介質。

PNP能夠於非水性溶劑中製備。此類溶劑之實例包括(但不限於)：烴類，如烷、氟化烴、芳香族烴、醚、酮、酯、醇及其混合物。特殊之適當溶劑包括十二烷、苯、二甲苯、二苯醚、γ-丁內酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、單甲醚乙酸丙二醇酯、己內酯、2-庚酮、甲基異丁基酮、二異丁基酮、丙二醇單甲醚、癸醇及三級丁醇。

PNP能夠藉由首先將溶劑尾料或溶劑與部份單體之混合物裝載至經裝置攪拌器、溫度計及迴流冷凝器之反應器而製備。單體進料典型上視需要由單體、引發劑及轉移劑組成。將溶劑或溶劑/單體尾料進料於氮氣層下攪拌加熱至

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 14 ）

約55℃至約125℃之溫度。尾料到達足以引發聚合反應之溫度後，將單體進料或單體進料差額以15分鐘至4小時之期間添加於反應器，同時將反應維持於希望之反應溫度。完成添加單體混合物後，能夠於反應進料更多引發劑/溶劑且/或能夠使用維持期間。

PNP能夠藉乳液聚合法製備。有用於本發明之乳液聚合物通常藉由首先將水及部份單體乳液裝載至經裝置攪拌器、溫度計及迴流冷凝器之反應器而製備。單體乳液典型上視需要由單體、界面活性劑、引發劑及鏈轉移劑組成。將單體乳液之最初進料添加於適當反應器，並於氮氣層下攪拌加熱至約55℃至約125℃之溫度。在晶種進料到達足以引發聚合反應之溫度後，將單體乳液或單體乳液差額以15分鐘至4小時之期間裝載於反應器，同時將反應維持於希望之反應溫度。完成添加單體乳液後，能夠於反應裝載更多引發劑且/或能夠使用維持期間。

或者，乳液聚合法能夠於批次法中進行。在此一批次法中，乳液聚合物係藉由將水、單體、界面活性劑、引發劑及鏈轉移劑進料至反應溶劑，同時在氮氣層下攪拌。將單體乳液加熱至約55℃至約125℃以進行聚合反應。完成添加單體乳液後，能夠於反應進料更多引發劑/溶劑且/或能夠使用維持期間。

適當之PNP包括，例如：HEMA/DEGDMA，MMA/DEGDMA，MMA/MAPS/DEGDMA，MMA/MAPS/PETTA，MMA/MAPS/PPG4000DMA，MMA/MAPS/DPEPA，

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 15 ）

MAPS/DEGDMA，BA/DEGDMA，MMA/MAPS/TMPTMA，MMA /MAPS/DVB，STY/MAPS/DVB，BA/MAPS/DVB，BA/TMSMA/DVB，BA/MOPTSOMS/DVB，BA/MOPMDMOS/DVB，BA/MAPS/TAT，ALMA/BA/DVB，IBOMA/MAPS/DVB，IBOA/MAPS/DVB，BA/DVB，BA/PGDMA，BA/ALMA，BA/TMPTMA，BA/DPEPA，EHA/DVB，EHA/ALMA，EHA/TMPTMA，EHA/DPEPA，STY/DVB，STY/ALMA，EHA/STY/ALMA，MMA/BA/ALMA，STY/MMA/DVB，MMA/丁二烯/STY，MMA/EA/ALMA，BA/ALMA/MATS，STY/MATS/DVB，MMA/BA/MATS，STY/MMA/MATS/DVB，MMA/BA/MATS/ALMA，BzA/TMPTMA，BzA/DVB，IDMA/BzMA及MMA/ALMA/MATS。

包含自酸單體聚合之單元之適當PNP括：MMA/AA/TMPTA，MMA/MAA/TMPTA，MMA/AA/ALMA，BA/MMA/AA/TMPTA，BA/AA/TMPTA，MMA/2-EHA/AA/TMPTA，STY/MMA/AA/TMPTA，BA/STY/AA/TMPTA，STY/MMA/AA/AAEM/TMPTA，AA/TMPTA，AA/ALMA，MAA/TMPTA，MMA/PEM/TMPTA，及MMA/AA/PEM/TMPTA。

包含自胺單體（例如二甲胺基甲基丙烯酸丙酯(DMAPMA)及二甲胺基甲基丙烯酸乙酯(DMAEMA)）聚合之單元之適當PNP包括：MMA/DMAPMA/TMPTA，MMA/DMAEMA/TMPTA，MMA/DMAPMA/ALMA，BA/MMA/DMAEMA/TMPTA，BA/DMAPMA/TMPTA，MMA/2-EHA/DMAEMA/TMPTA，STY/MMA/DMAPMA/TMPTA

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 16 ）

，BA/STY/DMAEMA/TMPTA，STY/MMA/DMAPMA/AAEM/TMPTA，DMAEMA/TMPTA，DMAPMA/ALMA，DMAEMA/TMPTA，MMA/DMAPMA/TMPTA，及MMA/DMAEMA/PEM/TMPTA。

控制顆粒大小及分佈能夠藉選擇溶劑、選擇引發劑、總固體含量、多官能單體之量及形式、鏈轉移劑之形式及量、引發劑含量及反應環境而達到。顆粒大小(平均顆粒直徑)能夠使用標準動力光散射技術測定。使用拉卜拉氏(LaPlace)轉換法能夠將相關官能轉化為流體動力大小，如CONTIN。

有用於本發明中自由基聚合法之引發劑包括例如以下各種中之一項或多項：過氧酯、二烷基過氧化物、烷基氫過氧化物、過硫酸鹽、偶氮基引發劑、氧化還原引發劑及類似物。有用之自由基引發劑包括(但不限於)：過氧化苯甲醯、過辛酸三級丁酯、過氧三甲基乙酸三級戊酯、氫過氧化薰草素及偶氮化合物，如偶氮異丁腈及2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)。最好該自由基引發劑為過氧三甲基乙酸三級戊酯。自由基引發劑用量典型上為以全部單體重量計0.05至10%重量比。

能夠視需要使用鏈轉移劑製備有用於本發明之聚合物。適當之鏈轉移劑包括例如：烷基硫醇類(如十二烷基硫醇)，及具活性氫之芳香族烴類(如甲苯)。

PNP典型上視GPC重量平均分子量在500至1,000,000範圍內，較佳在1,000至900,000範圍內，更佳在2,000至800,000範圍內，甚至更佳在3,000至700,000範圍內，甚至

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 17 ）

進一步較佳在4,000至600,000範圍內，甚至進一步更佳在5,000至500,000範圍內，實質上更佳在10,000至500,000範圍內，最佳在15,000至100,000範圍內。此處使用之「視重量平均分子量」反映PNP顆粒大小。因而PNP之GPC溶析時間提供視重量平均分子量量測之指標，未必為絕對重量平均分子量量測。此處「分子量」當用以敘述PNP時，表示使用標準凝膠滲透層析法得到之視分子量，例如在40℃使用THF溶劑、3 Plgel管柱(聚合物實驗室(Polymer Labs))、100埃(Angstrom)、10^3、10^4埃、長度30公分、ID 7.8毫米、1密耳/分鐘、100微升注射體積、使用聚合物實驗室CALIBRE™軟體刻度化至狹窄聚苯乙烯標準。

在本發明之各種具體實施例中，除非另外指出，PNP之平均直徑為1至50毫微米，較佳為1至40毫微米，更佳為1至30毫微米，甚至更佳為1至25毫微米，進一步更佳為1至20毫微米，甚至進一步更佳為1至15毫微米，實質上更佳為1至10毫微米，最佳為2至8毫微米。

PNP亦能夠經後官能化。PNP能夠以技藝中已知將聚合材料後官能化之各種技術。PNP之後聚合官能化作用能夠是有利的，如接附染料或發色基以製備著色劑、接附色素以製備分散劑及著色劑、及使PNP與分散體及油墨組合物相容。

PNP希望是分離或非凝聚且可分散、混溶或大體與分散體或流體態或乾燥態油墨相容。PNP與油墨或其它組合物差額之相容性典型上藉由配對其溶解度參數而測定，如凡

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 18 ）

克瑞弗蘭(Van Krevelen)參數δd、δp、δh及δv。例如見1976年艾瑟維爾科學出版公司(Elsevier Scientific Publishing Co.)凡克瑞弗蘭等人之Properties of Polymers. Their Estimation and Correlation with Chemical Structure；1979年紐約學院出版(Academic Press)奧勒比西(Olabisi)等人之Polymer-Polymer Miscibility；1991年科技公司(Technomic)寇勒曼(Coleman)等人之Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends；及1991年CRC出版(CRC Press) A.F.M.巴頓(Barton)之CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters第二版。δd為材料之分散性交互作用量測，δp為材料之極性交互作用量測，δh為材料之氫鍵交互作用量測，且δv為材料之分散性及極性交互作用二者之量測。此處使用SI單位，焦耳$^{1/2}$/公分$^{3/2}$。此類溶解度參數能夠經計算(如以群組分佈法)，或藉測量由可溶性溶劑及不溶性溶劑所組成混合溶劑系統中聚合物材料之霧點而測定。於霧點之溶解度參數係根據溶劑之重量百分比。典型上，測量該材料之許多霧點，且將此類霧點界定之中心區域係定義為材料之溶解度參數區域(範圍)。

當PNP及分散體介質或油墨組合物介質之溶解度參數大體上類似時，PNP間之相容性將較介質大，且相分離及/或PNP黏聚似乎較不發生。最好PNP及油墨或其它組合物介質之溶解度參數(尤指δh及δv)大體上相配。當PNP與油墨或其它組合物介質差額間δd、δp及δh溶解度參數平方根差

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 19 ）

小於5溶解度單位時(較佳低於4，且較佳低於3)，典型上提供「大體上相配」及「大體上類似」之溶解度參數。諳熟此藝者將瞭解PNP性質亦影響乾燥態之PNP相容性。

PNP能夠分散於聚合反應溶劑中，或者彼等能夠例如以真空蒸發法，藉沉澱於非溶劑中，並噴霧乾燥而離析。離析之PNP能夠接著再分散於適於摻入分散體或油墨組合物之介質中。

本發明之著色劑能夠在PNP存在下，或藉其後以具發色部份之PNP處理或交互作用而製得。

本發明之之著色劑能夠藉結合發色部份(如染料)之溶液及PNP而形成。在此發明中，發色部份及PNP能夠經由共價力(例如形成PNP-染料巨分子)、離子力(例如形成PNP-染料鹽)、分散力(例如形成PNP-染料黏聚體)、或這些力之結合而接附。此等溶液能夠是水性、非水性或水性及非水性之混合物。因此，著色劑能夠藉反應、沉澱、吸附、黏聚、或結合PNP與染料而提供。PNP較佳經官能化以便共價或離子鍵結於發色部份。各種將染料接附於官能化乙烯聚合物之方法係於美國專利申請公告第US20020025994A1號中提供。

適用於製備著色劑之PNP組合物，其視需要經較佳之後官能化，包括例如，DVB/VBC；DVB；DVB/S；DVB/4-乙烯苯胺(VAN)；DVB/VBC+NH3→DVB/VBNH2；DVB+SO2Cl2→DVB/SO2Cl；DVB/VAN→DVB/N=N++X-；及DVB/MAAh。包含經後官能化PNP之著色劑在各種著色劑

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 20 ）

分散體(例如油漆、塑膠、油墨及塗料)中具有改良分散性。

在一個本發明之具體實施例中，PNP能夠用以作為色素分散劑。在水性或非水性介質中之色素能夠在PNP及其它視需要之成份存在下分散或「研磨」。吾人瞭解將PNP雜凝聚於欲安定化色素表面上能夠造成PNP強力黏合於分散色素表面。PNP分散劑能夠逆相吸附於色素表面，且不受存在水混溶性有機共溶劑影響。PNP能夠使用電荷及立體機制安定化該分散劑。因此，PNP能夠用以作為水性及非水性色素分散體之分散劑。PNP能夠藉凡德瓦爾力(van der Wall force)、化學鍵、靜電力或這些力之結合而強力鍵結於分散色素表面。此外，PNP能夠安定化非色素顆粒之分散體，如礦物及黏土之分散體。PNP亦能夠用以作為聚合物晶格之分散劑。

在數個本發明之具體實施例中，提供複數種包括PNP之著色劑及著色劑分散體。在這些具體實施例中，著色劑典型上為色素且著色劑分散體典型上為色素分散體。在這些具體實施例中，水性基底及溶劑基底著色劑分散體皆能夠製備。在水性著色劑分散體中，最好PNP包含足量官能度以提供不同於0之表面電荷密度。在非水性(即溶劑基底)著色劑分散體中，PNP可以具有不同於或等於0之表面電荷。在非水性分散體中，且通常在非水性著色劑分散體中，特定而言，PNP較佳包含至少一種官能度，其能夠接附(例如以物理或化學交互作用吸附)於著色劑表面，例如色素。此類官能度之實例包括(但不限於)酸、芳香族及胺。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 21 ）

具有表面電荷密度不同於0之PNP能夠由陽離子及陰離子聚合單元提供，例如布朗司特(Bronsted)酸及鹼，其實例包括酸、胺及類似物。

在此具體實施例中，著色劑分散體將包括一種液體介質，如至少一種有機溶劑、水或有機溶劑及水之混合物。本發明著色劑分散體之PVC能夠是非常低(例如1%)或相當高(例如99%)。PVC值典型上高達95%，更典型上高達90%，甚至更典型上高達85%，甚至進一步典型上高達60%，最典型上高達50%。該液體介質較佳與PNP相容。

在一個本發明之具體實施例中，PNP係用以作為著色劑以製備用於水性基底材料(包含水性乳膠聚合物顆粒之塗料及油墨)之色素及色素分散體。在此具體實施例中，PNP酸官能度之量典型上為每五平方毫微米PNP表面積至少一個酸官能度。酸官能度之量較佳為至少每一平方毫微米表面積至少一個，更佳每一平方毫微米表積至少二個。酸官能度之量能夠藉由將PNP中酸官能度總數除以直徑如PNP平均直徑之球體表面積而測定。此酸官能度份量有助於達成PNP與水性乳膠聚合物顆粒之相容度。此改良相容度有助於改良水性基底材料之安定性。

提供酸官能度能夠藉製備具有含乙烯系不飽和單體之PNP而達成。典型上有用以作為水性分散體中色素分散劑之PNP包含衍生自1至99重量%酸單體或形酸劑之單體(較佳5至95重量%，更佳15至60重量%，甚至更佳20至40重量%)。形酸劑典型上為能夠藉處理步驟(如藉水解法)成形為

裝 訂 線

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（ 22 ）

酸之官能基。數種含AA (酸官能度為COOH)聚合單元之酸表面濃度、酸量及PNP顆粒大小間關係於下表中表示：

PNP平均直徑，毫微米	聚合物表面積 (a)	總單體組成之AA重量百分比	每COOH之面積 (平方埃)	每1平方毫微米之COOH
50	3.6×10^4	2.0	72	1.4
20	9.0×10^4	5.0	72	1.4
10	1.8×10^5	10.0	72	1.4
5	3.6×10^5	20.0	72	1.4
2	9.0×10^5	50	72	1.4

(a) 根據1公升水性PNP分散體，30%固體

然而在這些具體實施例能夠使用任何含酸單體，典型上該含酸單體可藉自由機聚合法共聚合。在乙烯系不飽和羧酸及巨單體酸之典型含酸單體中，其較佳使用丙烯酸及甲基丙烯酸。典型上，有用於作為色素分散劑之PNP包含衍生自1至50重量%至少一種多乙烯系不飽和單體之單元(較佳2至40重量%，更佳3至20重量%，甚至更佳5至15重量%)。PNP之酸官能度較佳經一適當中和鹼中和，如氫氧化物(例如氫氧化鈉、氫氧化鉀)、胺及較佳之氨。至於水性基底應用之用途而言，PNP較佳於水性相容性溶劑(例如，如IPA之醇)中製備，以鹼中和，並在進行色素分散體前於水中稀釋。該水性相容性溶劑較佳至少從PNP移除部份水性相容性溶劑，較佳經移除大部份，最佳實質上完全移除水性相容性溶劑。

包含酸單體及多乙烯系不飽和單體之PNP分散劑能夠視需要包含高達98%衍生自其它乙烯系不飽和單體之單元，

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 23 ）

該單體並非含酸單體亦非多乙烯系不飽和單體。同樣地，有用於作為分散劑之PNP亦可以包含選擇性官能單體，包括(但不限於)如羥基、乙醯乙酸酯、丙烯醯胺、丙烯醯胺/甲醛加成物、尿基、胺、矽氧烷矽烷及類似物之官能度。

水性基底色素分散體有用於包括水性聚合物乳膠黏合劑之塗料及油墨調配物。包含含酸PNP之水性分散體較佳製備為pH至少6。使用含酸單體(如MAA或AA) PNP製備之水性色素分散體典型上pH為至少8，較佳至少8.5，最佳介於8.5至9.5範圍內。然而可以使用任何鹼以提高pH，如鹼氫氧化物，例如NaOH，較佳為氨。倘若pH太高，則過量鹼對於色素分散體有害。使用較強酸單體(例如PEM)製備之含PNP水性色褥分散體能夠於pH值低於9.5製備，較佳低於7，其容許鹼需要量較低(例如較低氨量有助於降低氣味)。

典型上充份分散色素所需之PNP分散劑量係藉確使PNP「迴旋」表面積對色素表面積之比大於0.7:1而測定，典型上至少1:1，更典型上至少1.5:1，甚至更典型上至少2:1。PNP「迴轉」表面積類似三維PNP顆粒凸出二為表面上之表面積。PNP「迴轉」及色素表面積係由以下方程式計算：

$$\text{PNP迴轉表面積} = \pi\,(\text{PNP平均直徑}/2)^2$$

$$\text{色素表面積} = 4\pi\,(\text{色素平均值徑}/2)^2$$

色素平均直徑係藉由使用BET氮吸收並假設球體色素顆粒形狀測量色素表面積而測定。

在一個本發明之具體實施例中，色素能夠藉由從本發明

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 24 ）

之色素分散體移除至少部份液體介質而製備，例如以過濾、乾燥及蒸發。

在一個本發明之具體實施例中，提供複數種包括PNP之色素及色素分散體，該PNP具有至少一種多乙烯系不飽和單體作為聚合單元，及至少一種具有至少一個疏水性聚合物嵌段及至少一個親水性聚合物嵌段之嵌段或接枝共聚物。最好疏水性嵌段之δh溶解度參數低於0.5，較佳低於0.2，更佳低於0.1。最好疏水性嵌對包含烷基(甲基)丙烯酸酯單體之聚合單元，BA及MMA單體更佳。親水性嵌段將與疏水性嵌段不同。最好親水性嵌段之δh溶解度參數大於0，較佳大於0.1，更佳大於0.2。較佳之親水性嵌段包含烷基(甲基)丙烯酸單體之聚合單元，AA及MAA單體更佳。該嵌段或接枝共聚物能夠以許多方式摻合PNP，包括溶劑摻合、熔融摻合及在嵌段共聚物、接枝共聚物或PNP中任一種存在下，合成另一種。以PNP/嵌段共聚物分散劑製得之色素分散體具有與醇酸油漆之改良相容性，並提供其改良安定性。

在一個具體實施例中，PNP係於聚合物顆粒分散體中用以作為分散劑，例如分散體，如以乳液聚合法製備之聚合物晶格。在這些具體實施例中，PNP通常包含酸。最好PNP係使用含酸單體製備。酸含量足夠高至提供PNP周圍之靜電電荷層亦是較佳。適用於作為分散劑之PNP中適當酸含量能夠以典型之「高酸」聚合物酸含量估計，該聚合物已知作為乳液聚合法之安定劑。根據已知使用「高酸」

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 25 ）

聚合物安定劑之方法，本發明之PNP能夠在乳液聚合法中作為分散劑，如美國專利第US 4,845,149及US 6,020,061號所述般。

典型上，有用於作為水性聚合物顆粒分散體用分散劑之PNP包含衍生自1至99重量%酸單體或形酸劑之單體(較佳5至95重量%，更佳15至60重量%，甚至更佳20至40重量%)。然而能夠使用任何含酸單體，典型上該含酸單體係藉自由基聚合法共聚合。在乙烯系不飽和羧酸及巨單體酸之典型含酸單體中，其中較佳使用丙烯酸及甲基丙烯酸。典型上，有用於作為分散劑之PNP包含衍生自1至50重量%至少一種多乙烯系不飽和單體(較佳2至40重量%，更佳3至20重量%，甚至更佳5至15重量%)。PNP之官能度較佳經一適當中和鹼中和，如氫氧化物(例如氫氧化鈉、氫氧化鉀)、胺及較佳之氨。此類PNP更佳於水性相容性溶劑中製備，以鹼中和，並在進行乳液聚合法前於水中稀釋。在進行乳液聚合法前，甚至更佳從PNP至少移除部份水性相容性溶劑，最佳實質上完全移除。

然而此類PNP分散劑包含酸單體及多乙烯系不飽和單體，該PNP能夠視需要包含高達98重量%衍生自其它乙烯系不飽和單體之單元(較佳高達90重量%，更佳高達80重量%)，其並非含酸單體亦非多乙烯系不飽和單體。同樣地，有用於作為分散劑之PNP亦可以包含選擇性官能單體，包括(但不限於)如羥基、乙醯乙酸酯、丙烯醯胺、丙烯醯胺/甲醛加成物、尿基、胺、矽氧烷矽烷及類似物之官能度。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 26 ）

PNP於乳液聚合物法中作為分散劑之使用範圍如下：以PNP及乳液聚合物介質總重量計5至80重量% PNP（較佳10至60，更佳15至40重量%）。

在適當乳液聚合物組合物中，任何乳液聚合物、共聚物、多階段共聚物、共聚體、核-殼聚合物及類似物能夠摻合本發明之PNP分散劑。然而可以使用任何乙烯系不飽和單體，較佳摻合PNP分散劑之乳液聚合物係從至少一種(甲基)丙烯酸系、乙酸乙烯酯及乙烯基芳香族單體製備。

在一個本發明之具體實施例中提供一種分散體，其包括顆粒及分散於液體介質中之PNP。然而PNP有用於製備本具體實施例中任何形式之顆粒分散體，該顆粒為典型之著色劑。如以上所述般，著色劑係包括發色基之物質，如色素及染料。在此具體實施例中，用以製造著色劑分散體之著色劑典型上接附於PNP。接附於PNP之著色劑實例包括(但不限於)接附於發色基之PNP，例如如上所述吸附PNP之色素，接附染料之PNP及接附非色素亦非染料之發色基化學單元之PNP。發色基能夠經由共價、離子及分散交互作用接附於PNP。

在本發明中，發色基能夠接附於至少部份PNP。當發色基為色素時，所需之PNP對色素比例係根據如上述般PNP迴轉表面積關係而提供。當發色基為染料或其它PNP上接附之發色基化學單元者時，典型上至少10% PNP具有至少一個接附於PNP之發色基(較佳至少25%，更佳至少50%，甚至更佳至少75%，甚至更佳至少95%)。亦假設較高發色

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 27 ）

基含量PNP，同時該PNP各包含平均一個以上發色基。染料或其它能夠接附於聚合物之發色基化學單元之實例(其亦能夠接附於PNP)係於美國專利申請公告第US20020025994 A1號中提供。

在一個本發明之具體實施例中，係從上述之著色劑分散體製備一種油墨。

在一個本發明之具體實施例中，藉由將PNP或PNP分散體與其它經溶解或分散之聚合物及/或它油墨佐劑摻合，能夠將PNP摻合於油墨組合物中，如諳熟油墨配方技藝者所已知般。油墨組合物亦能夠包含本發明之著色劑。該油墨能夠包括一種水性或非水性介質。油墨組合物能夠包含習知油墨佐劑，如色素、乳化劑、單體、寡聚物、聚合物、溶劑、聚結劑、緩衝劑、中和劑、稠化劑或流變調整劑、殺菌劑、濕潤劑、除生物劑、增塑劑、消泡劑、著色劑、蠟及抗氧化劑。

吾人了解摻合PNP作為噴墨油墨之黏合劑能夠將印刷頭性能劣化減至最低。當用於噴墨列印機中噴墨油墨調配物時，高玻璃轉移溫度(Tg)乳膠黏合劑典型上較Tg乳膠黏合劑更強韌。然而，由於高Tg黏合劑，在產品印刷上典型上需要一種導引物。在一個本發明之具體實施例中，在含低Tg乳膠黏合劑之油墨調配物中存在少量高Tg PNP能夠造成這些噴墨印刷頭中油墨性能顯著提高。吾人了解高Tg PNP（較佳直徑5至40毫微米)將保護低Tg黏合劑免於垢積電阻加熱器元件，並免於與分散色素顆粒或印刷頭內部表

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 28 ）

面雜黏聚。

該油墨能夠應用於基材，例如塑膠(包括薄張及薄膜)、木頭、金屬、皮革、織物或不織物、紙張、具預先基材處理(如靜電處理或底漆)或否。

以下實例係提出進一步說明本發明之各種方面。

實例1. 製備PNP

將一500毫升反應器裝置熱偶、控溫計、滌氣入口、具滌氣出口之水冷迴流冷凝器、攪拌器及添加漏斗。於添加漏斗裝填201.60克單體混合物(由18.00克甲基丙烯酸甲酯(100%純度)、2.00克二甲基丙烯酸二乙二醇酯(100%純度)、1.60克過氧三甲基乙酸三級戊酯於礦油精(Luperox 554-M-75)之75%溶液及180.00克二異丁基酮(DIBK)組成)。其後在加熱使反應器內容物至75℃之前，將含180.00克DIBK之反應器以氮沖洗30分鐘。當反應器之內容物到達75℃時，以90分鐘將添加漏斗中之單體混合物均勻裝填於反應器。終止添加單體混合物30分鐘後，添加首先二追加物等份量(間隔30分鐘，由0.06克過氧三甲基乙酸三級戊酯於礦油精(Luperox 554-M-75)之75%溶液及2.00克DIBK組成)。在第二追加物等份量終止時，將反應器內容物維持於80℃ 2½小時以完成反應。將所產生聚合物以庚烷沉澱而離析，過濾收集並在真空下乾燥，產生一種白色粉末。將此物質再溶於丙二醇單甲醚乙酸酯。所形成PNP之顆粒大小分佈以動力雷射光散射測定為0.8至5.0毫微米，平均為1.4毫微米，由GPC測量，視分子量為22,642克/莫耳，數目平均

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 29 ）

分子量為14,601克/莫耳，且Mw/Mn分佈為1.6。

實例2. 以半批次乳液聚合法製備PNP、AAEM/ALMA共聚物

從17克去離子水、8.85克28% w/w固體月桂基硫酸銨(ALS)、12.4克乙醯乙酸甲基丙烯酸乙酯(AAEM)及1.78克甲基丙烯酸烯丙酯(ALMA)之混合物製得單體乳液。其後以600克去離子水、15.0克28% w/w固體ALS及0.15克過硫酸銨(APS)於1毫升去離子水製備反應鍋。將反應鍋加熱至90℃同時以氮滌氣。將一半單體乳液添加於以200 rpm攪拌之反應鍋。20分鐘後，添加剩餘之單體乳液。將鍋溫保持於90℃ 30分鐘，冷卻至55℃，其後分別添加0.02克羥基過氧化三級丁基(t-BHP)於1毫升去離子水之溶液及0.010克次硫酸鈉甲醛(SSF)於1毫升去離子水之溶液。其後將反應冷卻至常溫，並將乳液分別經由400及100網目篩過濾。

以冷凍-乾燥從水離析樣品以產生一種白色易碎自由流動粉末。將所產生白色粉末以多量雙重蒸餾並去離子之水清洗以移除大部份界面活性劑。

實例3. 製備PNP–由批次乳液聚合法製備AAEM/ALMA共聚物

於瓶中從17克去離子水、8.85克28% w/w固體ALS、12.4克AAEM及1.78克ALMA之混合物製得單體乳液。其後以600克去離子水、15.0克28% w/w固體ALS及0.15克APS於1毫升去離子水製備反應鍋。將反應鍋加熱至90℃同時以氮滌氣。將單體乳液一次全部添加於以200 rpm攪拌之反應鍋。30分鐘後，將反應燒瓶溫冷卻至75℃，其後添加

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 30 ）

0.02克t-BHP於1毫升去離子水之溶液。將反應進一步冷卻至55℃並添加0.010克SSF於2毫升去離子水之溶液。其後將反應冷卻至常溫，並將乳液分別經由400及100網目篩過濾。

實例4. 以逐步添加聚合法製備PNP

從100克水、1.60克28% w/w固體ALS、68克丙烯酸乙酯（"EA"）、17克甲基丙烯酸甲酯（"MMA"）、12.5克二乙烯苯（"DVB"）及5克甲基丙烯酸酯（"MAA"）之混合物製得一種單體混合物。將包含445克水、22.2克28%固體ALS及0.37克APS之反應鍋在氮大氣下加熱至85℃。將單體乳液以90分鐘進料至該鍋。在進料終止後將反應保持於85℃ 30分鐘，繼之冷卻至65℃。冷卻後，添加1.33克10%硫酸鐵($FeSO_4$)。1分鐘後，添加0.2克70% t-BHP，2分鐘後添加0.10克100%異抗壞血酸（"IAA"）並維持反應15分鐘。以相同時間期間及相同順序添加第二追加物系統。其後將反應冷卻至常溫並經由400網目篩過濾。

實例5. 製備各種PNP

表5.1提出複數種PNP組合物。此等聚合物係根據實例1-4之一般步驟製備。縮寫「Mw」表示重量平均分子量，「Mn」表示數目平均分子量。「Dist」表示Mw/Mn之比例。使用表準GPC法以四氫呋喃作為溶劑測量視分子量。

表5.1 聚合物PNP組合物

樣品5-	組合物	比例	Mw	Mn	Dist
1	HEMA/DEGDMA	90/10			
2	MMA/DEGDMA	90/10			

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 31 ）

3	MMA/DEGDMA	90/10	19073	11183	1.7
4	MMA/DEGDMA	90/10	644	221	2.9
5	MMA/DEGDMA	90/10	7710	3989	1.9
6	MMA/MAPS/DEGDMA	70/20/10	10640	4254	2.5
7	MMA/MAPS/DEGDMA	80/10/10	12819	8091	1.6
8	MMA/MAPS/DEGDMA	60/30/10			
9	MMA/MAPS/DEGDMA	40/50/10	43667	9047	4.8
10	MMA/MAPS/DEGDMA	20/70/10	166432	7404	22.5
11	MAPS/DEGDMA	90/10	11683	3484	3.4
12	MMA/MAPS	88.9/11.1	15965	7424	2.2
13	BA/DEGDMA	90/10	51007	29065	1.8
14	MMA/MAPS/PETTA	80/10/10			
15	MMA/MAPS/PPG4000DMA	80/10/10			
16	MMA/MAPS/DPEPA	80/10/10			
17	MMA/MAPS/TMPTMA	80/10/10			
18	MMA/MAPS/DEGDMA	75/10/15			
19	MMA/MAPS/DEGDMA	85/10/5			
20	MMA/MAPS/DVB	10/60/30	95613	12003	8.0
21	MMA/MAPS/DVB	20/60/20	110422	19814	5.6
22	MMA/MAPS/DVB	25/60/15			
23	MMA/MAPS/DVB	30/60/10			
24	MMA/MAPS/DEGDMA	20/70/10	35249	7438	4.7
25	MMA/MAPS/DEGDMA	30/60/10	35105	7003	5.3
26	MMA/MAPS/DVB	10/80/10	331732	29918	11.1
27	STY/MAPS/DVB	30/60/10	38455	12320	3.1
28	BA/MAPS/DVB	30/60/10	499094	36317	13.7
29	BA/MAPS/DVB	10/80/10	312848	16102	19.4
30	BA/TMSMA/DVB	10/80/10	674730	30989	21.8
31	BA/MOPTSOMS/DVB	10/80/10	97530	12154	8.0
32	BA/MOPMDMOS/DVB	10/80/10	363561	37553	9.7
33	BA/MAPS/TAT	10/80/10	12201	5182	2.4
34	ALMA/BA/DVB	10/80/10			
35	IBOMA/MAPS/DVB	10/80/10			
36	BA/DVB	90/10	223436	29309	7.6
37	BA/PGDMA	90/10	26797	8242	3.3
38	BA/ALMA	90/10	104529	15967	6.5

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 32 ）

39	BA/TMPTMA	90/10	39638	16306	2.4
40	BA/DPEPA	90/10	103945	18702	5.6
41	EHA/DVB	90/10			
42	EHA/ALMA	90/10			
43	EHA/TMPTMA	90/10			
44	EHA/DPEPA	90/10			
45	STY/DVB	90/10			
46	STY/ALMA	90/10			
47	EHA/STY/ALMA	20/70/10			
48	EHA/STY/ALMA	45/45/10			
49	MMA/DEGDMA	90/10	22642	14601	1.6

實例6. 製備50/50=DVB/VBC PNP

將DVB (0.5M)、VBC (0.5M)於異辛烷(1公升)之混合物加熱並在迴流下攪拌，邊劇烈攪拌邊以1小時逐步添加過辛酸三級丁酯(0.02M)。當聚合反應完成時(2-4小時)，轉至其後之反應。

實例7. 50:50=VDB/乙烯苄基胺(VBA) PNP；50/50=DVB/VBC共聚物之胺解

於200 psig-加速熱斧中，以過量氨(2M)/甲醇(200毫升)處理實例6之反應混合物。加熱並攪拌1小時，繼之冷卻。檢查以確使所有存在之有機氯化物已轉化為無機氯化物。添加水(1公升)水洗，分離有機相，以水再次水洗，其後將有機相共沸以強乾燥。以標準酸滴定該分散體以測定其胺含量。

實例8. 胺烷基化烷基化蒽紅177類似物PNP

將Anthraquinone Red 177 (0.05M)色素與0.1M實例6之PNP分散體、碳酸鉀(0.1M)及DMSO (200毫升)混合。加熱並攪拌，同時移除上部之異辛烷直到鍋溫到達175℃並維

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 33 ）

持於175℃3小時。在真空下使用轉動蒸發器將DMSO汽提。添加水比將內容物清洗於離心瓶中。傾析水性相，以熱水再次清洗殘餘物，再次離心，並移除澄清液。將殘餘物真空下乾燥以離析產物。本實例之色素產物有用於製備噴墨油墨並用於其它印刷及裝飾目的。

實例9. 來自Disperse Red 60及Solvent Red 172之胺烷基化蒽醌PNP類似物

以類似實例8之方式，將以上所指染料轉化為其胺烷基化PNP類似物。其它能夠使用之高沸點介質包括N-甲基吡咯啶酮(NMP)、HMPA、及N,N'-二甲基乙基脲(DMEU)、取代DMSO。以類似方法，製備PNP烷基化喹吖啶酮、皮蒽酮及二苯并蒽。本實例之著色劑產物有用於製備噴墨油墨及用於其它印刷及裝飾目地。

實例10. 烷基化Disperse Yellow 54 PNP類似物

以類似實例8及9之方式將Disperse Yellow 54轉化為其胺烷基化PNP類似物。本發明之色素產物有用於製備噴墨油墨及用於其它印刷及裝飾目地。

實例11. 磺基化蒽醌染料PNP類似物

依照實例6之步驟，但以STY取代VBC，製備50/50=DVB/S PNP於異辛烷之分散體。在迴流狀態下以30%莫耳濃度過量SO2Cl2處理該分散體，於反應期間將HCl氣(及一些SO2)抽氣至洗滌器中。當排氣停止時，真空下移除異辛烷及過量SO2Cl2，將磺化PNP再分散於新鮮異辛烷中以便其後使用。使用實例8之方法，使用此分散體/「溶液」製備

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 34 ）

Anthraquinone Red 177、Disperse Red 60、Solvent Red 172及Disperse Yellow 54之磺胺醯基PNP類似物。本發明之色素產物有用於製備噴墨油墨及用於其它印刷及裝飾目地。

實例12. Reactive Blue 2及Reactive Blue 5之三胺三吡PNP類似物

使用實例8之方法及一種實例9所示之較佳介質，以20M%過量實例7之產物處理Reactive Blue 2及Reactive Blue 5之單氯二胺三吡前驅物。水洗後，以水性乙酸清洗該固體以移除未反應之DVB/VBA PNP，真空下乾燥以得到希望之三胺三吡Reactive Blue PNP類似物。本發明之色素產物有用於製備噴墨油墨及用於其它印刷及裝飾目地。

實例13. PNP酞青色素類似物

氯磺化酞青色素係市售。將這些分散於HPMA中，添加實例7之莫耳濃度過量DVB/VBA產物及過量碳酸鉀，如實例8之方法進行反應。水洗後移除無機氯化物及過量鹼，將殘餘物以水性乙酸處理以移除過量DVB/DVA PNP，其後於真空下乾燥以得到希望之磺醯胺基酞青PNP。本實例之色素產物有用於製備噴墨油墨及用於其它印刷及裝飾目地。

實例14-A. 製備分散體及油墨

將100克碳黑添加於500克10毫微米PNP水溶液(5%固體，BA/AA/TMPTA，以氫氧化鉀將pH調整至7至9)。使用高速圓盤分散器將混合物分散，所以碳黑便濕潤。將此預混

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 35 ）

物進料於經裝填0.5毫米聚苯乙烯/DVB研磨介質之50毫升伊格(Eiger)水平介質研磨機中。將此混合物以再循環模式研磨直到分散碳黑之顆粒大小介於90及120毫微米之間。本發明之碳黑細密分散體經發現對於存在有機共溶劑、冷凍-解凍循環及熱熟化具安定性。碳黑細密分散體係用以作為噴墨油墨調配物之著色劑，該調配物由6.5克N-甲基-2-吡咯啶酮、4.0克聚乙二醇-600、10.2克1,3-丙二醇、20克分散PNP之碳黑及59.3克去離子水組成。本發明之油墨經良好混合，經由1微米玻璃微纖維濾器過濾，並注射於HP51629A噴墨匣中。該匣係用於噴射高品質印刷影像。

實例14-B. 製備分散體及改良油墨

將100克碳黑添加於500克含Tamol 731分散劑之水溶液(2重量%碳黑，將pH調整至8及11)。使用高速圓盤分散器將混合物分散，所以碳黑便濕潤。將此預混物進料於經裝填0.5毫米聚苯乙烯/DVB研磨介質之50毫升伊格水平介質研磨機中。將此混合物以再循環模式研磨直到分散碳黑之顆粒大小介於90及120毫微米之間。於此研磨機內分散體添加10毫微米毫微顆粒(5%固體，BA/AA/TMPTA，以氫氧化鉀將pH調整為7至9)並持續研磨至少30分鐘。本發明之碳黑細密分散體經發現對於存在有機共溶劑、冷凍-解凍循環及熱熟化具安定性。碳黑之細密分散體係用以作為噴墨調配物之著色劑，該調配物由6.5克N-甲基-2-吡咯啶酮、4.0克聚乙二醇-600、10.2克1,3-丙二醇、20克毫微顆粒分散之碳黑及59.3克去離子水組成。本發明之油墨經良好

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 36 ）

混合，經由1微米玻璃微纖維濾器過濾，並注射於HP51629A噴墨匣中。該匣係用於噴射高品質印刷影像。

實例15. 製備油墨

於包含6.5克N-甲基-2-吡咯啶酮、4.0克聚乙二醇-600、10.2克1,3-丙二醇、20克Acryjet™ Black 357 (20%固體)、8克乳膠黏合劑(50%固體，-20℃ Tg)及59.3克去離子水之噴墨油墨調配物添加6.7克PNP之15%固體水溶液(10毫微米直徑PNP，BA/AA/TMPTA 30/60/10)。將油墨良好混合，繼之用以填充HP51629A噴墨匣。該匣印刷至乾涸噴嘴阻塞、錯誤或噴嘴硬塊，並得到具優良濕式磨擦、亮眼且抗乾燥磨擦之高品質印刷產品。

實例16. 製備油墨

於包含4.8克N-甲基-2-吡咯啶酮、4.0克Liponic EG-7 (里波化學品(Lipo Chemicals))、7.6克甲基卡必醇、20克Acryjet™ Yellow 747 (羅門哈司公司)(20%固體)、8克乳膠黏合劑(50%固體，-20℃ Tg)及59.3克去離子水之噴墨油墨調配物添加6.7克PNP之15%固體水溶液(10毫微米直徑PNP，BA/AA/TMPTA 30/60/10)。將油墨良好混合，繼之用以填充HP51629A噴墨匣。該匣印刷至乾涸無噴嘴阻塞、錯誤或噴嘴硬塊，並得到具優良濕式磨擦、亮眼且抗乾燥磨擦之高品質印刷產品。

實例17-1至17-8

用以作為色素分散劑之PNP

使用以下所述作為色素分散劑之水性PNP製備色素分散

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 37 ）

體。這些實例使用之PNP原始於IPA中製備，以氨中和，以水稀釋。製備色素分散體前移除IPA。「% w/w固體」表示以PNP及水總重量計之PNP固體重量%。亦表示測試結果。

實例17-1

組份	份數，重量
PNP分散劑：10毫微米11.5% w/w固體，70MMA/20MAA /10TMPTA分散體	12.0
丙二醇	2.0
Red Iron Oxide Copperas™ R-1299 (艾樂門色素(Elementis Pigments))	30.0

聚合物迴轉:色素表面積為2:1，色素:黏合劑4.8:1，PVC 83%，重量固體71% w/w，體積固體39% v/v，密度2.192公斤/公升。添加5.0克至25克丙烯酸系商業銷售半光澤水基底油漆，並發現良好相容性及安定性，當高切剪時低於5%顯色。

實例17-2

組份	份數，重量
PNP分散劑：4毫微米27.8% w/w固體，70MMA/20AA/ 10TMPTA分散體	8.0
自來水	4.9
TiO2 TiPure™ R-706 (杜邦(DuPont))	25

聚合物迴轉:色素表面積為4:1，色素:黏合劑3:1，PVC 75%，重量固體72% w/w，體積固體45% v/v，密度2.042公斤/公升。形成一種良好色素分散體。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（ 38 ）

實例17-3

組份	份數，重量
PNP分散劑：4毫微米27.0% w/w固體，70MMA/20MAA/10TMPTA分散體	30.0
丙二醇	1.0
Quinacridone Quindo™ Red R-6700 (莫拜化學(Mobay Chem.))	10.0

聚合物迴轉：色素表面積為5:1，色素：黏合劑0.8:1，PVC 43%，重量固體44% w/w，體積固體38% v/v，密度1.192公斤/公升，於CPVC測試油漆上商業平滑白色良好色澤接受性。

實例17-4

組份	份數，重量
PNP分散劑：10毫微米11.5% w/w固體，70MMA/20MAA/10TMPTA分散體	35
Quinacridone Quindo™ Violet RV-6926 (莫拜化學)	10

聚合物迴轉：色素表面積為0.7:1，色素：黏合劑1.9:1，PVC 65%，重量固體31% w/w，體積固體27% v/v，密度1.145公斤/公升，於CPVC測試油漆上商業平滑白色不良色澤接受性(分散及安定化色素之聚合物表面積不足)。本實例顯示色素迴轉面積：色素面積典型上大於0.7:1。

實例17-5

組份	份數，重量
PNP分散劑：10毫微米11.5% w/w固體，70MMA/20MAA/10TMPTA分散體	25
Phthalocyanine Blue Heliogen™ L6875F (BASF)	15

聚合物迴轉：色素表面積為0.4:1，色素：黏合劑3.4:1，PVC 77%，重量固體45% w/w，體積固體36% v/v，密度

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 39 ）

1.241公斤/公升，不良分散性(分散及安定化色素之聚合物表面積不足)。本實例顯示色素迴轉面積:色素面積典型上大於0.4:1。

實例17-6

組份	份數，重量
PNP分散劑：4毫微米27.8% w/w固體，70MMA/20MAA/10TMPTA分散體	22.1
自來水	6
氨溶液28%	0.4
Phthalocyanine Blue Heliogen™ L6875F (BASF)	12

聚合物迴轉:色素表面積為2.4:1，色素:黏合劑1.3:1，PVC 56%，重量固體45% w/w，體積固體38% v/v，密度1.143公斤/公升。產生良好分散性。

實例17-7

從以下配方製造燈黑色素分散體：

組份	份數，重量
PNP：4毫微米27%水性乳膠固體，以氨中和IPA基底而製備MMA/MAA/TMPTA 70/20/10	25
水	8
氨28%	0.18
黑色色素-RAVEN 14™ (哥倫比亞化學公司(Columbian Chemicals Co.))	12

使用實驗室研磨機，46份1厘米玻璃珠，以2500 rpm將以上調配物研磨5分鐘，得到一種黑色色素分散體。pH為7-9。

如下以此黑色色素製備灰色油漆調配物：使用低切剪混合0.83份色素分散體與10.1份低TiO2半光澤丙烯酸系乳膠油漆。色調接受度(磨光測試)得到δE為0.3。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 40 ）

色素分散體特徵：密度1.138，重量固體43.7%，體積固體37.2%，色素含量27.6%，聚合物截面積(迴轉)對色素表面積2:1。此色素之色素負載量高(正常上為以分散體總重量計15至20色素含量%)。經由比較，UCD Q-Line具有17.5% Raven 14色素。分散體時間較預期短(預期低於5分鐘相對於10-20分鐘)。調色油漆黏度些許改變。色調接受性(δE為0.3幾乎無察覺)遠較在類似狀態下以相當未交聯共聚物分散劑製備之色素分散體為佳。

實例17-8

在此實例中，重複實例17-7之黑色色素分散體，除了該PNP包含一種嵌段共聚物之外。該嵌段共聚物包含具BA及MMA聚合單元之疏水性嵌段及含MAA聚合單元之親水性第二嵌段。將嵌段共聚物溶劑摻合實例17-7使用之IPA基底PNP溶液(嵌段共聚物固體：PNP固體為1:2)。以PNP/嵌段共聚物分散劑製得之色素分散體具有與醇酸油漆之改良相容性及安定性。

實例18

使用標準油漆配方法製備一種金屬底漆塗料組合物(其包含以PNP分散劑安定化之乳膠基底聚合物顆粒分散體)。該金屬底漆塗料組合物係於下表中提供：

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 41 ）

組份	份數，重量
PNP分散劑：4毫微米27.8% w/w固體，70MMA/20AA/10TMPTA分散體	11.0
自來水	6.0
Dowanol™ DPM (道耳化學(Dow Chemical))	2.0
氨溶液28%	0.1
Ti-Pure™ R-706 (杜邦)	21.5
Mistron™ 353滑石(路司那美國公司(Luznac America))	14.5
Omyacarb™ UF碳酸鈣(歐米亞公司(Omya Corp. S.A.))	7.26
Maincote™ HG-86 (羅門哈斯)	39.2
自來水	11.6
Triton™ CF-10	0.2
Texanol™ (依斯曼化學(Eastman Chemical))	2.58
硝酸鈉10%	0.87
氨溶液28%	0.48
Acrysol™ RM-8W (羅門哈斯)	0.29

使用本實例之PNP分散劑將所產生塗料有效安定化。

實例19至31

用以作為聚合物晶格分散劑之PNP

實例19：如下經由溶液聚合法製備甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸/丙三丙烯酸三羥甲酯(70/20/10重量%)之PNP：將一5公升反應器裝置熱偶、控溫計、滌氣入口、具滌氣出口之水冷式迴流冷凝器、攪拌器及單體進料線。於一個別容器裝填450.00克單體混合物(A)(由315.00克甲基丙烯酸甲酯(MMA)、90.00克甲基丙烯酸酯(MAA)及45.00克丙三丙烯酸三羥甲酯(TMPTA)組成)。於另一容器裝填引發劑混合物(B)(由18.00克過氧三甲基乙酸三級戊酯於礦油精(Triganox 172-C75)之75%溶液及112.50克異丙醇組成)。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 42 ）

於反應器添加2325.00克異丙醇。以氮掃過反應器約30分鐘後，加熱以使反應器填物到達79℃。當反應器內容物到達79℃時，雙線進料單體混合物(A)及引發劑混合物(B)至反應器。以120分鐘使用進料幫浦均勻進料該二種混合物。於單體及引發劑進料終止時，在添加三種引發劑追加物(由9.00過氧三甲基乙酸三級丁酯於礦油精(Triganox 125-C75)之75%溶液及22.50克異丙醇組成)中第一份前將該批次維持於79℃ 30分鐘。添加第一引發劑追加物後，以30分鐘添加第二引發劑追加物添加。同樣地，在添加第二引發劑追加物後以30分鐘完成最終引發劑追加物添加。將該批次維持於79℃之聚合物溫度再2½小時以完成單體完全轉化。最後，將該批次以42.5克NH_4OH 50%水溶液及450.00克水之混合物中和。將中和之聚合物溶液移至轉動蒸發器並在全滿真空下於~35℃汽提。移除所有溶劑後，將該批次進一步以水稀釋為~40%聚合物(PNP)/水。測量顆粒大小為~5.0毫微米。所產生水性PNP分散體能夠用以作為乳液聚合法之安定劑。

實例20. 於裝置支架、冷凝器、攪拌器及熱偶之2公升4頸圓底燒瓶添加295.3克去離子水。其後將160.6克(51.6%活性物/水)氨中和丙烯酸基底PNP，pH 8-9 (70 MMA/20 MAA/10TMPTA，顆粒大小低於10毫微米-根據實例19製備)添加於該圓底燒瓶並用以作為安定劑。在氮掃下將圓底燒瓶內容物加熱至85℃，繼之添加6.8克單體混合物(由145.9克苯乙烯、185.7克2-乙基丙烯酸己酯及0.35克巰丙

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 43 ）

酸丁酯組成）。於燒瓶添加6.8克單體混合物後立即於燒瓶添加過硫酸銨溶液(0.33克過硫酸銨溶於3克去離子水)，並將燒瓶內容物維持於85℃ 15分鐘。維持15分東後，再於燒瓶添加過硫酸銨(10克過硫酸銨溶於17.8克水)，並以150分鐘將剩餘單體混合物進料至燒瓶。進入單體混合物進料60分鐘後，以120分鐘將過硫酸銨共進料溶液(1.2克過硫酸銨溶於29.9克水)添加於燒瓶。進入單體混合物進料140分鐘後，反應溫度提高至87℃。完成單體混合物進料時，便將燒瓶內容物維持於87℃再60分鐘。其後，將燒瓶內容物冷卻至25℃，經由堆積網100/325網目篩組過濾，產生一種可忽略量之共凝聚聚合物。所產生過濾乳液聚合法產物之固體含量為48.1%，pH 8.3，顆粒大小700毫微米且黏度為1,340 cps。

實例21-31. 根據實例19之方法製備下表所列之PNP，並用於根據實例20之乳液聚合法。使用不同組成之PNP造成不同顆粒大小之乳膠，及表現對於改良性質之變化。所產生乳液聚合物能夠用以調配塗料。

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

五、發明說明（ 44 ）

有用以作為聚合物晶格用分散劑之PNP表

實例	組合物	顆粒大小(毫微米)
21	70 MMA / 20 MAA / 10 TMPTA	10
22	80 MMA / 10 AA / 10 TMPTA	10
23	75 MMA / 20 AA / 5 ALMA	8
24	35 MMA / 35 BA / 20 AA / 10 TMPTA	8
25	30 MMA / 30 BA / 30 AA / 10 TMPTA	10
26	60 BA / 30 AA / 10 TMPTA	10
27	20 MMA / 40 2-EHA / 30 AA / 10 TMPTA	10
28	30 Sty / 30 MMA / 20 AA / 10 TMPTA / 10 AAEM	10
29	70 MMA / 20 PEM / 10 TMPTA	15
30	20 BA / 60 AA / 20 TMPTA	15
31	80 AA / 20 TMPTA	20

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

I301142

年 月 日修(更)正替換頁
94. 8. 1

申請日期	91.3.29
案　　號	91106304
類　　別	C09B69/106, C09B69/10

公告 A4 C4

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

一、發明新型名稱	中　文	著色劑，分散劑，分散體及油墨
	英　文	COLORANTS, DISPERSANTS, DISPERSIONS, AND INKS
二、發明創作人	姓　名	1.丹尼斯 保羅 羅瑞　DENNIS PAUL LORAH 2.艾利克 強 蘭根梅爾　ERIC JON LANGENMAYR 3.瓦倫 哈唯 馬齊利德　WARREN HARVEY MACHLEDER
	國　籍	1-3 美國 U.S.A.
	住、居所	1.美國賓州蘭斯鐸市西納道1692號 1692 HEEBNER WAY, LANSDALE, PA 19446, U.S.A. 2.美國賓州布萊馬爾市亞卡笛那920號 920 ACADEMY LANE, BRYN MAWR, PA 19010, U.S.A. 3.美國賓州蘭鈴市箱木街1098號 1098 BOXWOOD LANE, BLUE BELL, PA 19422, U.S.A.
三、申請人	姓　名 （名稱）	羅門哈斯公司 ROHM AND HAAS COMPANY
	國　籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	美國・賓州 19106-2399・費城・獨立大道西區 100 號 100 Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania 19106-2399, U.S.A.
	代表人 姓　名	愛德樂　馬可　S ADLER, MARC S.

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要（發明之名稱：著色劑，分散劑，分散體及油墨）

本發明提供著色劑，分散劑，分散體及油墨，其包括平均直徑為1至50毫微米之交聯聚合物毫微顆粒(PNP)，該PNP包括至少一種多乙烯系不飽和單體作為聚合單元。本發明亦提供製備包括PNP之著色劑，分散劑，分散體及油墨之方法。

英文發明摘要（發明之名稱：COLORANTS, DISPERSANTS, DISPERSIONS, AND INKS）

Colorant, dispersants, dispersions, and inks are provided which include crosslinked polymeric nanoparticles (PNPs) having a mean diameter in the range of from 1 to 50 nanometers, the PNPs including as polymerized units at least one multi-ethylenically-unsaturated monomer. Also provided are methods for preparing colorants, dispersants, dispersions, and inks which include PNPs.

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS) A4規格(210×297公釐)

裝
訂
線

六、申請專利範圍

修正補充

1. 一種著色劑，其包括：至少一種發色基及於非水性溶劑中製備且具有平均直徑為 1 至 50 毫微米(nm)及視重量平均分子量在 500 至 1,000,000 之範圍內之交聯聚合物毫微顆粒(PNP)，其中，該發色基為色素及染料之一，且該 PNP 為選自由 HEMA/DEGDMA, MMA/DEGDMA, MMA/MAPS/DEGDMA, MMA/MAPS/PETTA, MMA/MAPS/PPG4000DMA, MMA/MAPS/DPEPA, MAPS/DEGDMA, BA/DEGDMA, MMA/MAPS/TMPTMA, MMA/MAPS/DVB, STY/MAPS/DVB, BA/MAPS/DVB, BA/TMSMA/DVB, BA/MOPTSOMS/DVB, BA/MOPMDMOS/DVB, BA/MAPS/TAT, ALMA/BA/DVB, IBOMA/MAPS/DVB, IBOA/MAPS/DVB, BA/DVB, BA/PGDMA, BA/ALMA, BA/TMPTMA, BA/DPEPA, EHA/DVB, EHA/ALMA, EHA/TMPTMA, EHA/DPEPA, STY/DVB, STY/ALMA, EHA/STY/ALMA, MMA/BA/ALMA, STY/MMA/DVB, MMA/丁二烯/STY, MMA/EA/ALMA, BA/ALMA/MATS, STY/MATS/DVB, MMA/BA/MATS, STY/MMA/MATS/DVB, MMA/BA/MATS/ALMA, BzA/TMPTMA, BzA/DVB, IDMA/BzMA, MMA/ALMA/MATS, MMA/AA/TMPTA, MMA/MAA/TMPTA, MMA/AA/ALMA, BA/MMA/AA/TMPTA, BA/AA/TMPTA, MMA/2-EHA/AA/TMPTA, STY/MMA/AA/TMPTA, BA/STY/AA/TMPTA, STY/MMA/AA/AAEM/TMPTA,

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

AA/TMPTA, AA/ALMA, MAA/TMPTA, MMA/PEM/TMPTA 及 MMA/AA/PEM/TMPTA 所組成之群組中之一者。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之著色劑，其中該發色基係接附於 PNP。

3. 一種分散體，其包括：分散於液體介質中之顆粒及交聯聚合物毫微顆粒(PNP)，其中該 PNP 於非水性溶劑中製備且具有平均直徑為 1 至 50 毫微米及視重量平均分子量在 500 至 1,000,000 之範圍內，其中，該發色基為色素及染料之一，該 PNP 為選自由 HEMA/DEGDMA, MMA/DEGDMA, MMA/MAPS/DEGDMA, MMA/MAPS/PETTA, MMA/MAPS/PPG4000DMA, MMA/MAPS/DPEPA, MAPS/DEGDMA, BA/DEGDMA, MMA/MAPS/TMPTMA, MMA/MAPS/DVB, STY/MAPS/DVB, BA/MAPS/DVB, BA/TMSMA/DVB, BA/MOPTSOMS/DVB, BA/MOPMDMOS/DVB, BA/MAPS/TAT, ALMA/BA/DVB, IBOMA/MAPS/DVB, IBOA/MAPS/DVB, BA/DVB, BA/PGDMA, BA/ALMA, BA/TMPTMA, BA/DPEPA, EHA/DVB, EHA/ALMA, EHA/TMPTMA, EHA/DPEPA, STY/DVB, STY/ALMA, EHA/STY/ALMA, MMA/BA/ALMA, STY/MMA/DVB, MMA/丁二烯/STY, MMA/EA/ALMA, BA/ALMA/MATS, STY/MATS/DVB, MMA/BA/MATS, STY/MMA/MATS/DVB, MMA/BA/MATS/ALMA,

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

BzA/TMPTMA, BzA/DVB, IDMA/BzMA, MMA/ALMA/MATS, MMA/AA/TMPTA, MMA/MAA/TMPTA, MMA/AA/ALMA, BA/MMA/AA/TMPTA, BA/AA/TMPTA, MMA/2-EHA/AA/TMPTA, STY/MMA/AA/TMPTA, BA/STY/AA/TMPTA, STY/MMA/AA/AAEM/TMPTA, AA/TMPTA, AA/ALMA, MAA/TMPTA, MMA/PEM/TMPTA 及 MMA/AA/PEM/TMPTA 所組成之群組中之一者。

4. 根據申請專利範圍第 3 項之分散體，其中該顆粒包括著色劑。

5. 根據申請專利範圍第 4 項之分散體，其中該著色劑包括至少一種接附於至少部份 PNP 之發色基。

6. 一種油墨，其包括根據申請專利範圍第 3 項之分散體。

7. 一種分散劑，其包括：至少一種於非水性溶劑中製備且具有平均直徑為 1 至 50 毫微米及視重量平均分子量在 500 至 1,000,000 之範圍內之交聯聚合物毫微顆粒(PNP)，其中，該發色基為色素及染料之一，該 PNP 為選自由 HEMA/DEGDMA, MMA/DEGDMA, MMA/MAPS/DEGDMA, MMA/MAPS/PETTA, MMA/MAPS/PPG4000DMA, MMA/MAPS/DPEPA, MAPS/DEGDMA, BA/DEGDMA, MMA/MAPS/TMPTMA, MMA/MAPS/DVB, STY/MAPS/DVB, BA/MAPS/DVB, BA/TMSMA/DVB, BA/MOPTSOMS/DVB,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

BA/MOPMDMOS/DVB, BA/MAPS/TAT, ALMA/BA/DVB, IBOMA/MAPS/DVB, IBOA/MAPS/DVB, BA/DVB, BA/PGDMA, BA/ALMA, BA/TMPTMA, BA/DPEPA, EHA/DVB, EHA/ALMA, EHA/TMPTMA, EHA/DPEPA, STY/DVB, STY/ALMA, EHA/STY/ALMA, MMA/BA/ALMA, STY/MMA/DVB, MMA/丁二烯/STY, MMA/EA/ALMA, BA/ALMA/MATS, STY/MATS/DVB, MMA/BA/MATS, STY/MMA/MATS/DVB, MMA/BA/MATS/ALMA, BzA/TMPTMA, BzA/DVB, IDMA/BzMA, MMA/ALMA/MATS, MMA/AA/TMPTA, MMA/MAA/TMPTA, MMA/AA/ALMA, BA/MMA/AA/TMPTA, BA/AA/TMPTA, MMA/2-EHA/AA/TMPTA, STY/MMA/AA/TMPTA, BA/STY/AA/TMPTA, STY/MMA/AA/AAEM/TMPTA, AA/TMPTA, AA/ALMA, MAA/TMPTA, MMA/PEM/TMPTA 及 MMA/AA/PEM/TMPTA 所組成之群組中之一者。

8. 一種提供著色劑之方法，其包括：

形成交聯聚合物毫微顆粒(PNP)，該 PNP 於非水性溶劑中製備且具有平均直徑為 1 至 50 毫微米及視重量平均分子量在 500 至 1,000,000 之範圍內；及

將至少一種發色基連接至該 PNP 之至少一部份，其中，該發色基為色素及染料之一，而且該 PNP 為選自由 HEMA/DEGDMA, MMA/DEGDMA,

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

MMA/MAPS/DEGDMA, MMA/MAPS/PETTA, MMA/MAPS/PPG4000DMA, MMA/MAPS/DPEPA, MAPS/DEGDMA, BA/DEGDMA, MMA/MAPS/TMPTMA, MMA/MAPS/DVB, STY/MAPS/DVB, BA/MAPS/DVB, BA/TMSMA/DVB, BA/MOPTSOMS/DVB, BA/MOPMDMOS/DVB, BA/MAPS/TAT, ALMA/BA/DVB, IBOMA/MAPS/DVB, IBOA/MAPS/DVB, BA/DVB, BA/PGDMA, BA/ALMA, BA/TMPTMA, BA/DPEPA, EHA/DVB, EHA/ALMA, EHA/TMPTMA, EHA/DPEPA, STY/DVB, STY/ALMA, EHA/STY/ALMA, MMA/BA/ALMA, STY/MMA/DVB, MMA/丁二烯/STY, MMA/EA/ALMA, BA/ALMA/MATS, STY/MATS/DVB, MMA/BA/MATS, STY/MMA/MATS/DVB, MMA/BA/MATS/ALMA, BzA/TMPTMA, BzA/DVB, IDMA/BzMA, MMA/ALMA/MATS, MMA/AA/TMPTA, MMA/MAA/TMPTA, MMA/AA/ALMA, BA/MMA/AA/TMPTA, BA/AA/TMPTA, MMA/2-EHA/AA/TMPTA, STY/MMA/AA/TMPTA, BA/STY/AA/TMPTA, STY/MMA/AA/AAEM/TMPTA, AA/TMPTA, AA/ALMA, MAA/TMPTA, MMA/PEM/TMPTA 及 MMA/AA/PEM/TMPTA 所組成之群組中之一者。

9. 根據申請專利範圍第 1 項之著色劑，其中該 PNP 具有 2 至 8 毫微米之平均直徑。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

10. 根據申請專利範圍第 3 項之分散體，其中該 PNP 具有 2 至 8 毫微米之平均直徑。

11. 根據申請專利範圍第 7 項之分散劑，其中該 PNP 具有 2 至 8 毫微米之平均直徑。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製