



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I669321 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：105104506

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 16 日

(51)Int. Cl. : C08F293/00 (2006.01)

B01F17/52 (2006.01)

C09D11/03 (2014.01)

C09D11/326 (2014.01)

(30)優先權：2015/02/17 日本

2015-028137

(71)申請人：大塚化學股份有限公司 (日本) OTSUKA CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：增本覺 MASUMOTO, SATORU (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2011-508797A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 24 頁

(54)名稱

嵌段共聚物、分散劑及顏料分散組合物

(57)摘要

本發明提供一種具有酸性基之嵌段共聚物、含有該嵌段共聚物之分散劑及使用其之顏料分散組合物，其中上述嵌段共聚物於用作分散劑時，可提供分散穩定性優異之分散組合物。

本發明之嵌段共聚物之特徵在於：其係包含 A 嵌段與 B 嵌段之 ABA 型嵌段共聚物，並且酸值為 30~250mgKOH/g，且 B 嵌段包含來自具有酸性基之乙烯基單體之結構單元。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

嵌段共聚物、分散劑及顏料分散組合物

【技術領域】

本發明係關於一種嵌段共聚物、分散劑及顏料分散組合物。

【先前技術】

對於塗料、印刷油墨、化妝品等顏料分散組合物而言，所要求之功能、性能係高功能且多樣化，並且用以使被分散物穩定地分散之技術課題亦不斷增大。例如隨著顏料之微細化，可充分引出粒子本身所固有之性能、性質，但大多情況下僅利用展色劑(媒劑)無法獲得充分之分散性，故需要分散劑。包含微細粒子之分散組合物往往顯示出高黏度，不僅製品自分散機中之取出或輸送困難，而且於高黏度化顯著之情形時亦於保存中引起凝膠化，從而造成使用困難。

分散劑具有吸附於顏料之部位、及對分散介質具有高親和性之部位之結構，由該兩種功能部位之平衡而決定分散劑之性能。吸附於顏料之部位係根據被分散物之表面狀態而使用各種者，對於具有偏鹼性之表面之顏料係使用酸性者(酸性分散劑)，對於具有偏酸性之表面之顏料係使用鹼性者(鹼性分散劑)。

另一方面，於用於液晶顯示器等之彩色濾光片之製造中，於基板上形成包含將顏料、分散劑及分散介質混合而成之分散組合物之塗佈膜，介隔所需之圖案形狀之光罩進行曝光，以鹼性水溶液將未經曝光之部分去除(鹼性顯影)。於此情形時，為了以鹼性水溶液將未經曝光之部分去除，而添加具有酸性基之顯影聚合物，於鹼性顯影時以鹼性水溶液將顯影聚合物之酸性基中和，使其成為水溶性而加以去除。因

此，鹼性分散劑難以溶解於鹼性水溶液中，成為使顯影性劣化之原因。

專利文獻1中揭示有使用如下嵌段共聚物作為顏料分散劑：上述嵌段共聚物為含有90質量%以上之來自甲基丙烯酸系單體之結構單元、且包含A聚合物嵌段與B聚合物嵌段之A-B嵌段型共聚物，且構成該共聚物之至少B聚合物嵌段含有具有羧基之含羧基之甲基丙烯酸系單體、及具有磷酸基之含磷酸基之甲基丙烯酸系單體之至少任1種酸性基使用。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2014-15541號公報

【發明內容】

然而，專利文獻1之酸性分散劑由於分散性不重複，故需要增加使用量。然而，亦存在若增加使用量則對其他添加劑之溶解性產生不良影響之情形。因此，一直以來需求具有優異分散性之酸性分散劑。

本發明之目的在於提供一種具有酸性基之嵌段共聚物、含有該嵌段共聚物之分散劑及使用其之顏料分散組合物，上述嵌段共聚物例如於用作分散劑時，可提供分散穩定性優異之分散組合物。

本發明係提供以下之嵌段共聚物、分散劑及顏料分散組合物。

項1 一種嵌段共聚物，其係包含A嵌段與B嵌段之ABA型嵌段共聚物，並且酸值為30～250 mgKOH/g，且上述B嵌段包含來自具有酸性基之乙烯基單體之結構單元。

項2 如項1所記載之嵌段共聚物，其中於上述A嵌段100質量%中，上述A嵌段所包含之來自具有酸性基之乙烯基單體之結構單元為10質量%以下。

項3 如項1或2所記載之嵌段共聚物，其中於上述B嵌段100質量%中，上述B嵌段所包含之來自具有酸性基之乙烯基單體之結構單元為

40質量%以上。

項4 如項1至3中任一項所記載之嵌段共聚物，其中上述酸性基為選自羧基、磺酸基及磷酸基中之至少1種。

項5 如項1至4中任一項所記載之嵌段共聚物，其中於嵌段共聚物整體100質量%中，上述B嵌段之含量為5～95質量%。

項6 如項1至5中任一項所記載之嵌段共聚物，其中上述嵌段共聚物係藉由活性自由基聚合進行聚合而成。

項7 一種分散劑，其含有如項1至6中任一項所記載之嵌段共聚物。

項8 一種顏料分散組合物，其含有如項7所記載之分散劑、顏料及分散介質。

本發明之嵌段共聚物例如於用作分散劑時，可提供分散穩定性優異之分散組合物。

本發明之分散劑可提供分散穩定性優異之分散組合物。

本發明之顏料分散組合物係顏料之分散穩定性優異。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

以下對實施本發明之較佳形態之一例進行說明。然而，下述實施形態僅為例示。本發明並不限定於下述實施形態。

< 嵌段共聚物 >

本發明之嵌段共聚物係使用2種以上之乙烯基單體聚合而成之共聚物。具體而言，其特徵在於：其係包含A嵌段與B嵌段之ABA型嵌段共聚物，並且酸值為30～250 mgKOH/g，且B嵌段包含來自具有酸性基之乙烯基單體之結構單元。該A嵌段亦可改稱為「A鏈段」，及B嵌段亦可改稱為「B鏈段」。

嵌段共聚物較佳為含有90質量%以上之來自(甲基)丙烯酸系乙烯基單體之結構單元。嵌段共聚物之2個A嵌段可結構彼此相同，亦可為不同結構。

本發明中，所謂乙烯基單體係指分子中具有可進行自由基聚合之碳-碳雙鍵之單體。並且，本發明中，所謂來自乙烯基單體之結構單元，係指乙烯基單體之可進行自由基聚合之碳-碳雙鍵成為碳-碳單鍵之結構單元。並且，「(甲基)丙烯酸基」係指「丙烯酸基及甲基丙烯酸基之至少一者」，「(甲基)丙烯酸」係指「丙烯酸及甲基丙烯酸之至少一者」，「(甲基)丙烯酸酯」係指「丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之至少一者」，「(甲基)丙烯酸鹽基」係指「丙烯酸鹽基及甲基丙烯酸鹽基之至少一者」。

對於本發明之嵌段共聚物而言，推測A嵌段與溶劑等分散介質相容，B嵌段之酸性基藉由氫鍵或離子鍵等而與顏料表面吸附，藉由使酸性基局部存在於聚合物之中央部，本發明之嵌段共聚物作為較於聚合物之一端或兩端具有酸性基之聚合物或嵌段共聚物更優異之分散劑而發揮作用。

嵌段共聚物之酸值為30～250 mgKOH/g，較佳為以嵌段共聚物之酸值成為該範圍之方式，於B嵌段中含有來自具有酸性基之乙烯基單體之結構單元。若酸值小於30 mgKOH/g則有對顏料之吸附性劣化之虞，若酸值大於250 mgKOH/g則有顏料凝聚之虞。酸值之下限值較佳為50 mgKOH/g，更佳為70 mgKOH/g。酸值之上限值較佳為200 mgKOH/g，更佳為150 mgKOH/g。

嵌段共聚物之重量平均分子量(Mw)較佳為5,000～50,000。Mw之下限值較佳為8,000，更佳為10,000。Mw之上限值較佳為40,000，更佳為30,000。

嵌段共聚物之分子量分佈(PDI)較佳為未達2，更佳為未達1.5，特佳為未達1.3。此外，於本發明中，所謂PDI係藉由(嵌段共聚物之重量

平均分子量(M_w))/(嵌段共聚物之數量平均分子量(M_n))所求出者，PDI愈小，愈成為分子量分佈之寬度窄之分子量齊整之共聚物，於該值為1.0時分子量分佈之寬度最窄。相反，PDI愈大，愈包含與設計之聚合物之分子量相比而分子量較小者、或分子量較大者，使顏料之分散性劣化。其原因在於：分子量過小者對分散介質之溶解性過高，若分子量過大則對分散介質之溶解性劣化。

於嵌段共聚物整體100質量%中，B嵌段之含量較佳為5～95質量%，更佳為10～40質量%。並且，嵌段共聚物之2個A嵌段彼此之含有比率較佳為以質量比計而於(50：50)～(70：30)之範圍內調整。藉由將A嵌段及B嵌段之含量調整至上述範圍內，可使酸性基存在以具有目標功能。

作為本發明中所使用之乙烯基單體，有具有酸性基之乙烯基單體、及不具有酸性基之乙烯基單體。作為酸性基，可列舉羧基、磺酸基、磷酸基等。

作為本發明中所使用之乙烯基單體，例如可列舉以下者。

作為具有酸性基之乙烯基單體，可列舉：使順丁烯二酸酐、琥珀酸酐、鄰苯二甲酸酐等酸酐與(甲基)丙烯酸、丁烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、亞甲基丁二酸、(甲基)丙烯酸2-羥乙基或(甲基)丙烯酸4-羥丁基等(甲基)丙烯酸羥烷基酯反應而成之單體，乙烯基苯甲酸等具有羧基之乙烯基單體；苯乙烯磺酸、二甲基丙磺酸(甲基)丙烯醯胺、磺酸乙基(甲基)丙烯酸酯、磺酸乙基(甲基)丙烯醯胺、乙烯基磺酸等具有磺酸基之乙烯基單體；甲基丙烯醯氧基乙基磷酸酯等具有磷酸基之乙烯基單體等。

作為不具有酸性基之乙烯基單體，可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)

丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正壬酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸異癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷酯、(甲基)丙烯酸正十八烷基酯等(甲基)丙烯酸烷基酯；(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸甲基環己酯、(甲基)丙烯酸環十二烷酯、(甲基)丙烯酸苈酯、(甲基)丙烯酸異苈基、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯等(甲基)丙烯酸脂環式烷基酯；(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等(甲基)丙烯酸芳基酯；(甲基)丙烯酸2-羥乙基、(甲基)丙烯酸3-羥丙基、(甲基)丙烯酸2-羥丙基、(甲基)丙烯酸4-羥丁基等具有羥基之(甲基)丙烯酸酯；二乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、甲氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基四乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等具有聚乙二醇結構單元之(甲基)丙烯酸酯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲氧基苯乙烯、2-羥甲基苯乙烯、1-乙烯基萘等芳香族乙烯基單體等。

(A嵌段)

A嵌段係包含來自不具有酸性基之乙烯基單體之結構單元之聚合物嵌段。於A嵌段中包含2種以上之結構單元之情形時，各結構單元可以無規共聚、嵌段共聚等之任一態樣包含於A嵌段內，就均一性之觀點而言，較佳為以無規共聚之態樣包含於A嵌段內。例如，A嵌段可藉由包含a1嵌段之結構單元與包含a2嵌段之結構單元之共聚物形成。

作為不具有酸性基之乙烯基單體，只要為可與構成共聚物之其他乙烯基單體聚合之單體，則可無特別限制地使用，該等係使用1種或混合使用2種以上。作為該乙烯基單體，例如可自上述具體揭示之本發明

中所使用乙烯基單體中適當選擇使用，其中較佳為選自(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸脂環式烷基酯及(甲基)丙烯酸芳基酯中之至少1種，特佳為烷基之碳數為1~10之(甲基)丙烯酸烷基酯。

對於A嵌段而言，較佳為於A嵌段100質量%中，來自具有酸性基之乙烯基單體之結構單元為10質量%以下，更佳為5質量%以下，特佳為2質量%以下。本發明中，A嵌段較佳為實質上不含來自具有酸性基之乙烯基單體之結構單元之聚合物嵌段。此處，「實質上不含」表示其含量為0.1質量%以下。

(B嵌段)

B嵌段係包含來自具有酸性基之乙烯基單體之結構單元之聚合物嵌段，作為B嵌段中所具有之酸性基，例如可列舉羧基、磺酸基、磷酸基等，較佳為羧基。於B嵌段中包含2種以上之結構單元之情形時，各結構單元可以無規共聚、嵌段共聚等之任一態樣包含於B嵌段內，就均一性之觀點而言，較佳為以無規共聚之態樣包含於B嵌段內。例如，B嵌段可藉由包含b1嵌段之結構單元與包含b2嵌段之結構單元之共聚物形成。

作為具有酸性基之乙烯基單體，只要為可與構成共聚物之其他乙烯基單體聚合之單體，則可無特別限制地使用，該等係使用1種或混合使用2種以上。作為該乙烯基單體，例如可自上述具體揭示之本發明中所使用乙烯基單體中適當選擇使用，其中較佳為具有羧基之乙烯基單體。

對於B嵌段而言，較佳為於B嵌段100質量%中，來自具有酸性基之乙烯基單體之結構單元為40質量%以上，更佳為70質量%以上，特佳為實質上僅由來自具有酸性基之乙烯基單體之結構單元構成之聚合物嵌段。此處，「實質上僅由……構成」表示其含量為99.9質量%以上。

B嵌段可實質上僅由來自具有酸性基之乙烯基單體之結構單元構

成，亦可於B嵌段之酸性度強於A嵌段之範圍內，包含來自不具有酸性基之乙烯基單體之結構單元。於B嵌段中包含來自不具有酸性基之乙烯基單體之結構單元之情形時，於B嵌段100質量%中，較佳為60質量%以下，更佳為30質量%以下。

作為不具有酸性基之乙烯基單體，只要為可與構成共聚物之其他乙烯基單體聚合之單體，則可無特別限制地使用，該等係使用1種或混合使用2種以上。作為該乙烯基單體，例如可自上述具體揭示之本發明中所使用之乙烯基單體中適當選擇使用，其中較佳為選自(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸脂環式烷基酯及(甲基)丙烯酸芳基酯中之至少1種，特佳為烷基之碳數為1~10之(甲基)丙烯酸烷基酯。

(嵌段共聚物之製造方法)

作為本發明之嵌段共聚物之製造方法，可藉由乙烯基單體之聚合反應而製造A嵌段，於A嵌段上聚合B嵌段之單體而製造AB嵌段，於AB嵌段上進一步聚合A嵌段之單體而製造ABA嵌段；或者，亦可於製造AB嵌段之後，使AB嵌段之B嵌段彼此偶合而製造ABA嵌段。例如可藉由利用活性自由基聚合法使構成嵌段之乙烯基單體依次進行聚合反應而獲得。具體而言，可列舉包括以下步驟之聚合方法：利用活性自由基聚合法將構成2個A嵌段中之一個嵌段之乙烯基單體聚合，聚合其中一個A嵌段之步驟；於聚合其中一個A嵌段後，將構成B嵌段之乙烯基單體聚合，聚合B嵌段之步驟；於聚合B嵌段後，將構成2個A嵌段中之另一嵌段之乙烯基單體聚合，聚合另一A嵌段之步驟。

先前之自由基聚合法存在如下情形：不僅進行起始反應、成長反應，而且由停止反應、鏈轉移反應引起成長末端之失活，而成為各種分子量、不均一組成之聚合物之混合物。另一方面，活性自由基聚合法具有以下優點：保持先前之自由基聚合法之簡便性與通用性，並且難以引起停止反應、鏈轉移，於成長末端不失活之情況下成長，故容

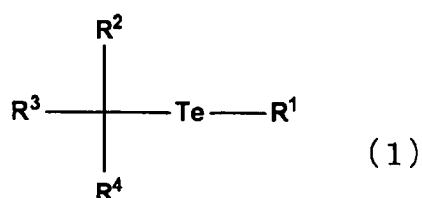
易精密控制分子量分佈，容易製造均一組成之聚合物。上述活性自由基聚合法中，根據使聚合成長末端穩定之方法之差異，有使用過渡金屬觸媒之方法(ATRP法)、使用硫系之可逆鏈轉移劑之方法(RAFT法)、使用有機碲化合物之方法(TERP法)等方法。ATRP法因使用胺系錯合物，故不保護具有酸性基之乙烯基單體之酸性基而無法使用。RAFT法於使用多種單體之情形時，存在難以成為低分子量分佈、且硫味或著色等不良狀況。該等方法中，就可使用之單體之多樣性、高分子區域之分子量控制、均一組成、著色之觀點而言，較佳為使用TERP法。

所謂TERP法，係使用有機碲化合物作為聚合起始劑，使自由基聚合性化合物聚合之方法，例如為國際公開2004/14848號及國際公開2004/14962號中揭示之方法。

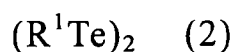
具體而言，使用以下任一者進行聚合：

- (a)通式(1)所表示之有機碲化合物，
- (b)通式(1)所表示之有機碲化合物與偶氮系聚合起始劑之混合物，
- (c)通式(1)所表示之有機碲化合物與通式(2)所表示之有機二碲化合物之混合物，或
- (d)通式(1)所表示之有機碲化合物、偶氮系聚合起始劑及通式(2)所表示之有機二碲化合物之混合物。

[化1]



(式中， R^1 表示碳數為1～8之烷基、芳基或芳香族雜環基。 R^2 及 R^3 表示氫原子或碳數為1～8之烷基。 R^4 表示碳數為1～8之烷基、芳基、芳香族雜環基、醯基、醯胺基、氧羰基或氰基)



(式中， R^1 表示碳數為1~8之烷基、芳基或芳香族雜環基)

通式(1)所示之有機碲化合物具體可例示：(甲基氫碲基甲基)苯、(甲基氫碲基甲基)萘、乙基-2-甲基-2-甲基氫碲基-丙酸酯、乙基-2-甲基-2-正丁基氫碲基-丙酸酯、(2-三甲基矽烷氧乙基)-2-甲基-2-甲基氫碲基-丙酸酯、(2-羥乙基)-2-甲基-2-甲基氫碲基-丙酸酯、(3-炔丙基三甲基矽烷)-2-甲基-2-甲基氫碲基-丙酸酯等。

通式(2)所示之化合物具體可列舉：二甲基二碲、二乙基二碲、二正丙基二碲、二異丙基二碲、二環丙基二碲、二正丁基二碲、二-第二丁基二碲、二-第三丁基二碲、二環丁基二碲、二苯基二碲、雙-(對甲氧基苯基)二碲、雙-(對胺基苯基)二碲、雙-(對硝基苯基)二碲、雙-(對氰基苯基)二碲、雙-(對磺醯基苯基)二碲、二萘基二碲、二吡啶基二碲等。

偶氮系聚合起始劑只要為通常之自由基聚合中所使用之偶氮系聚合起始劑，則可無特別限制地使用。例如可例示：2,2'-偶氮雙(異丁腈)(AIBN)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)(AMBN)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(ADV N)、1,1'-偶氮雙(1-環己甲腈)(ACHN)、二甲基-2,2'-偶氮雙異丁酸酯(MAIB)、4,4'-偶氮雙(4-氰基纈草酸)(ACVA)、1,1'-偶氮雙(1-乙醯氧基-1-苯乙基烷)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁基醯胺)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(V-70)、2,2'-偶氮雙(2-甲基脒基丙烷)二鹽酸鹽、2,2'-偶氮雙[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]、2,2'-偶氮雙[2-甲基-N-(2-羥基乙基)丙醯胺]、2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)、2-氰基-2-丙基偶氮甲醯胺、2,2'-偶氮雙(N-丁基-2-甲基丙醯胺)、2,2'-偶氮雙(N-環己基-2-甲基丙醯胺)等。

通式(1)之化合物之使用量只要根據目標共聚物之物性而適當調節即可，通常以相對於乙烯基單體1 mol而將通式(1)之化合物設定為0.05~50 mmol為宜。

於併用通式(1)之化合物與偶氮系聚合起始劑之情形時，通常以相對於通式(1)之化合物1 mol而將偶氮系聚合起始劑設定為0.01~10 mol為宜。

於併用通式(1)之化合物與通式(2)之化合物之情形時，通常以相對於通式(1)之化合物1 mol而將通式(2)之化合物設定為0.01~100 mol為宜。

於併用通式(1)之化合物、通式(2)之化合物及偶氮系聚合起始劑之情形時，通常以相對於通式(1)之化合物與通式(2)之化合物之和1 mol而將偶氮系聚合起始劑設定為0.01~100 mol為宜。

聚合反應亦可於無溶劑條件下進行，使用自由基聚合中通常所使用之有機溶劑或水性溶劑，攪拌上述混合物而進行聚合反應。可使用之有機溶劑例如可例示：苯、甲苯、N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基亞砷(DMSO)、丙酮、2-丁酮(甲基乙基酮)、二噁烷、六氟異丙醇、氯仿、四氯化碳、四氫呋喃(THF)、乙酸乙酯、三氟甲基苯等。並且，水性溶劑例如可例示：水、甲醇、乙醇、異丙醇、正丁醇、乙基溶纖劑、丁基溶纖劑、1-甲氧基-2-丙醇、二丙酮醇等。

反應溫度、反應時間只要根據所得共聚物之分子量或分子量分佈而適當調節即可，通常於0~150℃下攪拌1分鐘~100小時。TERP法即便為較低之聚合溫度及較短之聚合時間，亦可獲得較高產率與精密之分子量分佈。

聚合反應結束後，可藉由通常之分離純化方法自所獲得之反應混合物中分離目標共聚物。

<顏料分散組合物>

本實施形態之顏料分散組合物含有包含上述嵌段共聚物之分散劑、顏料及分散介質。

以下，對顏料分散組合物之各種構成成分等分別進行說明。

作為本發明中所使用之顏料，可無特別限定地使用有機顏料及無機顏料之任一種，可列舉：紅色顏料、黃色顏料、橙色顏料、藍色顏料、綠色顏料、紫色顏料、黑色顏料、白色顏料等各色之顏料。

作為有機顏料，可列舉：單偶氮系、重氮系、縮合重氮系等偶氮系顏料，二酮基吡咯并吡咯系、酞菁系、異吲哚啉酮系、異吲哚啉系、喹吖啶酮系、靛藍系、硫代靛藍系、喹酞酮系、二噁嗪系、蔥醌系、茈系、茈系等多環系顏料等。

作為無機顏料，可列舉：爐黑、燈黑、乙炔黑、煙囪黑等碳黑顏料，二氧化鈦等。

顏料分散組合物所含之顏料較理想為根據目的選擇顏料之種類、粒徑、處理之種類而使用。並且，顏料分散組合物所含之顏料可為1種，亦可為多種。

作為顏料之具體例，可列舉：C.I.顏料紅(Pigment Red)7、9、14、41、48：1、48：2、48：3、48：4、81：1、81：2、81：3、122、123、146、149、168、177、178、179、187、200、202、208、210、215、224、254、255、264等紅色顏料；C.I.顏料黃(Pigment Yellow)1、3、5、6、14、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、93、97、98、104、108、110、128、138、139、147、150、151、154、155、166、167、168、170、180、188、193、194、213等黃色顏料；C.I.顏料橙(Pigment Orange)36、38、43等橙色顏料；C.I.顏料藍(Pigment Blue)15、15：2、15：3、15：4、15：6、16、22、60等藍色顏料；C.I.顏料綠(Pigment Green)7、36、58等綠色顏料；C.I.顏料紫(Pigment Violet)19、23、32、50等紫色顏料；C.I.顏料黑(Pigment Black)7等黑色顏料。

上述顏料中，較佳為使用表面偏鹼性之顏料。

作為本發明所使用之分散介質，例如可使用先前眾所周知之有機溶劑，亦可將該等使用1種或混合2種以上。作為有機溶劑，可列舉：

己烷、甲苯等烴系溶劑；丁酮等醇系溶劑；乙酸丙酯、乙酸丁酯等酯系溶劑；環己酮、甲基異丁基酮等酮系溶劑；二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚等二醇系溶劑；丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇二丁醚等二醇系酯或醚溶劑；N-甲基吡咯啉酮、二甲基乙醯胺等醯胺系溶劑；碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等碳酸酯系溶劑等。

本發明之顏料分散組合物視需要可含有色素衍生物、及其他添加劑等。

作為色素衍生物，因推測本發明之分散劑之酸性基係藉由氫鍵或離子鍵等而與顏料表面吸附，故較佳為使用導入有鹼性之胺基之色素衍生物。

所謂本發明之色素衍生物，係與本發明之顏料分散組合物中所用之顏料為相同分子結構之化合物、或與其結構類似之化合物、該顏料所使用之原料之結構或其類似結構者，並無特別限定。例如可列舉：偶氮系色素骨架、酞菁系色素骨架、蒽醌系色素骨架、三嗪系色素骨架、吡啶系色素骨架、芴系色素骨架等。作為其鹼性之胺基，係一級、二級、三級、四級之先前眾所周知之胺基或四級銨鹽，進而亦包含磺醯胺基。該胺基可與色素骨架直接鍵結，亦可藉由烷基或芳基等烴基、酯、醚、磺、胺甲酸乙酯鍵經由烴基而鍵結。

作為其他添加劑，可列舉紫外線吸收劑、調平劑、消泡劑、光聚合起始劑等添加劑，作為樹脂，例如使用感光性之樹脂清漆與非感光性之樹脂清漆。

作為感光性樹脂清漆之具體例，例如可列舉：感光性環化橡膠系樹脂、感光性酚系樹脂、感光性聚丙烯酸酯系樹脂、感光性聚醯胺系樹脂、感光性聚醯亞胺系樹脂、不飽和聚酯系樹脂、聚酯丙烯酸酯系樹脂、聚環氧丙烯酸酯系樹脂、聚丙烯酸胺甲酸乙酯系樹脂、聚醚丙烯酸酯系樹脂、多元醇丙烯酸酯系樹脂等清漆，或於該等中進一步添

加有作為反應性稀釋劑之單體之清漆。上述感光性樹脂清漆中，較佳之樹脂較理想為分子中具有自由羧基之可進行鹼性顯影之丙烯酸酯系之樹脂。

作為非感光性之樹脂清漆之具體例，例如可列舉：纖維素乙酸酯系樹脂、硝基纖維素系樹脂、苯乙烯系(共)聚合體、聚乙基縮丁醛系樹脂、胺基醇酸系樹脂、聚酯系樹脂、胺基樹脂改性聚酯系樹脂、聚胺甲酸乙酯系樹脂、丙烯酸多元醇胺甲酸乙酯系樹脂、可溶性聚醯胺系樹脂、可溶性聚醯亞胺系樹脂、可溶性聚醯胺醯亞胺系樹脂、可溶性聚酯醯亞胺系樹脂、羥乙基纖維素、苯乙烯-順丁烯二酸酯系共聚物之水溶性鹽、(甲基)丙烯酸酯系(共)聚合體之水溶性鹽、水溶性胺基醇酸系樹脂、水溶性胺基聚酯系樹脂、水溶性聚醯胺系樹脂等，該等係使用1種或組合使用2種以上。

如上所述，本發明之顏料分散組合物至少含有包含本發明之嵌段共聚物之分散劑、顏料及分散介質，視需要添加色素衍生物、其他添加劑等而進行顏料之分散。分散劑之調配量並無特別限定，較佳為相對於顏料100質量份而為5～200質量份，更佳為10～100質量份，進而佳為10～50質量份。若分散劑之調配量過少，則無法使顏料充分地分散，若顏料分散劑之調配量過多，則未吸附於顏料之顏料分散劑存在於分散介質中而欠佳。顏料濃度只要為對被記錄體賦予充分之著色濃度之濃度，則並無特別限制，較佳為0.5～70質量%，更佳為5～50質量%。若超過70質量%，則分散介質中之顏料密度提高，由此可能妨礙顏料粒子之自由移動而導致產生凝聚之問題。

作為顏料之分散方法，可應用先前眾所周知之方法，並無特別限定。例如，使用例如塗料振盪機、珠磨機、球磨機、溶解器、捏合機等混合分散機將本發明之分散劑、顏料及分散介質混合，藉此可獲得顏料。

若使用本發明之嵌段共聚物作為分散劑，則可對分散介質中之顏料賦予優異之分散穩定性，故本發明之顏料分散組合物可用於先前眾所周知之著色劑。具體可列舉：噴墨油墨、彩色濾光片用油墨、凹版油墨、塗料、文具用油墨、記錄用具用油墨、塗佈劑等著色劑。

[實施例]

以下，根據具體之實施例對本發明進一步進行詳細說明。本發明不受以下之實施例之任何限定，可於不變更其主旨之範圍內適當變更而實施。並且，實施例及比較例中各種物性測定係依照下述方法進行。

(聚合率)

以NMR(Nuclear Magnetic Resonance，核磁共振)(500 MHz)測定¹H-NMR，根據單體乙烯基與聚合物之酯支鏈之峰面積比而算出聚合率。

(重量平均分子量(Mw)及分子量分佈(PDI))

利用GPC(Gel Permeation Chromatography，凝膠滲透層析)，管柱使用TSKgel SuperMultipore HZ-H(Φ4.6×150，TOSOH Co. Tokyo，Japan)×2(Tosoh公司製造)，使用四氫呋喃作為流動相，使用聚苯乙烯(Tosoh TSK Standard)作為標準物質製成校準曲線，測定重量平均分子量(Mw)、數量平均分子量(Mn)。根據該等測定值算出分子量分佈(PDI)。

(酸值)

酸值係表示將每1 g固形物成分之酸性成分中和所需之氫氧化鉀之重量。將測定樣品溶解於四氫呋喃中，使用電位差滴定裝置(商品名：GT-06、三菱化學公司製)以0.5 M氫氧化鉀/乙醇溶液對所得溶液進行中和滴定。將滴定pH曲線之反曲點作為滴定終點，藉由下式算出酸值。

$$A = 56.11 \times V_s \times 0.5 \times f/w$$

A：酸值(mgKOH/g)

V_s ：滴定所需之0.5 M氫氧化鉀/乙醇溶液之使用量(mL)

f ：0.5 M氫氧化鉀/乙醇溶液之力價

w ：測定樣品重量(g)(固形物成分換算)

(黏度)

使用E型黏度計(商品名：TVE-22L，東機產業公司製造)，使用1°34'×R24之錐形轉子，於25℃、轉子轉速為60 rpm之條件下測定黏度，根據以下標準進行評價。

◎：20 mPa·s以下

○：20 mPa·s以上且未達40 mPa·s

×：40 mPa·s以上

(穩定性)

黏度穩定性係對於40℃下保存1週前後之黏度之變化率進行評價，根據以下之標準對與初期黏度相比之變化率進行評價。

◎：±5%以內

○：±5%以上且未達10%

×：±10%以上

〔共聚物之製造〕

(實施例1)

於具備氫氣導入管、攪拌機及溫度計之反應槽中添加甲基丙烯酸甲酯(以下稱為「MMA」)20.0 g、甲基丙烯酸正丁酯(以下稱為「BMA」)40.0 g、偶氮雙異丁腈(商品名：AIBN，大塚化學公司製造，以下稱為「AIBN」)0.328 g、丙二醇單甲醚(以下稱為「MP」)60.0 g，進行氫氣置換後，加入乙基-2-甲基-2-正丁基氫碲基-丙酸酯(以下稱為「BTEE」)3.00 g、二丁基二碲以下稱為「DBDT」)1.116 g，於60℃下反應20小時。聚合率為100%。

於所得溶液中加入預先經氫氣置換之BMA 20.0 g、甲基丙烯酸(以

下稱為「MAA」)20.0 g、AIBN 0.328 g、MP 40.0 g之混合溶液，於60℃下反應20小時。聚合率為100%。

於所得溶液中加入預先經氫氣置換之MMA 20.0 g、BMA 40.0 g、AIBN 0.328g、MP 60.0 g之混合溶液,於60℃下反應20小時。聚合率為98%。

反應結束後，於反應溶液中加入MP 80.0 g，並注入至攪拌中之正庚烷800 mL中。藉由對析出之聚合物進行吸濾、乾燥而獲得共聚物。測定所得共聚物之Mw、PDI、酸值，並將結果示於表1。

(實施例2)

於具備氫氣導入管、攪拌機及溫度計之反應槽中添加丙烯酸甲酯(以下稱為「MA」)15.83 g、BA 31.67 g、AIBN 0.328 g、MP 47.50 g，進行氫氣置換後，加入BTEE 3.00 g、DBDT 1.116 g，於60℃下反應20小時。聚合率為98%。

於所得溶液中加入預先經氫氣置換之丙烯酸丁酯(以下稱為「BA」)5.02 g、丙烯酸(以下稱為「AA」)20.04 g、AIBN 0.328 g、MP 25.06 g之混合溶液，於60℃下反應20小時。聚合率為100%。

於所得溶液中加入預先經氫氣置換之MA 15.83 g、BA 31.67 g、AIBN 0.328g、MP 47.50 g之混合溶液，於60℃下反應20小時。聚合率為99%。

反應結束後，於反應溶液中加入MP 60.00 g，並注入至攪拌中之正庚烷 600 mL中。藉由對析出之聚合物進行吸濾、乾燥而獲得共聚物。測定所得共聚物之Mw、PDI、酸值，並將結果示於表1。

(比較例1)

於具備氫氣導入管、攪拌機及溫度計之反應槽中添加MMA 60.0 g、AIBN 0.656 g、MP 60.0 g，進行氫氣置換後，添加BTEE 3.00 g、DBDT 1.116 g，於60℃下反應20小時。聚合率為99%。

於所得溶液中加入預先經氬氣置換之BMA 20.0 g、MAA 20.0 g、AIBN 0.328g、MP 40.0 g之混合溶液，於60℃下反應20小時。聚合率為100%。

反應結束後，於反應溶液中加入MP 50.0 g，並注入至攪拌中之正庚烷 500 mL中。藉由對析出之聚合物進行吸濾、乾燥而獲得共聚物。測定所得共聚物之Mw、PDI、酸值，並將結果示於表1。

(比較例2)

於具備氬氣導入管、攪拌機及溫度計之反應槽中添加MMA 30.0 g、AIBN 0.328 g、MP 30.0 g，進行氬氣置換後，加入BTEE 3.00 g、DBDT 1.116 g，於60℃下反應20小時。聚合率為98%。

於所得溶液中加入預先經氬氣置換之甲基丙烯酸2-羥乙酯之己內酯2 mol加成物(以下稱為「PCL2」)14.0 g、甲基丙烯酸2-羥乙酯(以下稱為「HEMA」)10.0 g、MMA 12.0 g、AIBN 0.328 g、MP 36.0 g之混合溶液，於60℃下反應20小時。聚合率為97%。

於所得溶液中加入預先經氬氣置換之MAA 17.0 g、BMA 17.0 g、AIBN 0.328g、MP 34.0 g之混合溶液，於60℃下反應20小時。聚合率為100%。

反應結束後，於反應溶液中加入MP 50.0 g，並注入至攪拌中之正庚烷 500 mL中。藉由對析出之聚合物進行吸濾、乾燥而獲得共聚物。測定所得共聚物之Mw、PDI、酸值，並將結果示於表1。

(比較例3)

於具備氬氣導入管、攪拌機及溫度計之反應槽中添加MA 23.29 g、AIBN 0.328 g、MP 23.29 g，進行氬氣置換後，加入BTEE 3.00 g、DBDT 1.116 g，於60℃下反應20小時。聚合率為99%。

於所得溶液中加入預先經氬氣置換之BA 47.84 g、AIBN 0.328 g、MP 47.84g之混合溶液，於60℃下反應20小時。聚合率為98%。

向所得溶液中加入預先經氬氣置換之BA 14.12 g、2-丙烯醯氧基乙基琥珀酸(以下稱為「AOES」)50.63 g、AIBN 0.328 g、MP64.75 g之混合溶液，於60℃下反應20小時。聚合率為98%。

反應結束後，向反應溶液中加入MP 50.00 g，並注入至攪拌中之正庚烷 500 mL中。藉由對析出之聚合物進行吸濾、乾燥而獲得共聚物。測定所得共聚物之Mw、PDI、酸值，並將結果示於表1。

(比較例4)

於具備氬氣導入管、攪拌機及溫度計之反應槽中添加MMA 22.0 g、AIBN 0.328 g、MP 22.0 g，進行氬氣置換後，加入BTEE 3.00 g、DBDT 1.116 g，於60℃下反應20小時。聚合率為98%。

於所得溶液中加入預先經氬氣置換之BMA 44.0 g、AIBN 0.328 g、MP 44.0 g之混合溶液，於60℃下反應20小時。聚合率為99%。

於所得溶液中加入預先經氬氣置換之2-甲基丙烯醯氧基乙基琥珀酸(以下稱為「MOES」)45.12 g、BMA 17.0 g、AIBN 0.328 g、MP 62.12 g之混合溶液，於60℃下反應20小時。聚合率為98%。

反應結束後，於反應溶液中加入MP 64.0 g，並注入至攪拌中之正庚烷 640 mL中。藉由對析出之聚合物進行吸濾、乾燥而獲得共聚物。測定所得共聚物之Mw、PDI、酸值，並將結果示於表1。

[顏料分散組合物之製造]

(實施例3)

以成顏料(二氧化鈦)50質量%、分散劑(實施例1中所得共聚物)5質量%、丙二醇單甲醚乙酸酯(以下稱為「PMA」)45質量%之方式調整配方，使用超音波均質機混合30分鐘使其分散，由此獲得顏料分散組合物。

對所得之顏料分散組合物之黏度、穩定性進行評價，將結果示於表2。

(實施例4)對彩色濾光片用油墨之應用

以成為顏料(C.I.Pigment Red 254，商品名：BKCF，汽巴精化公司製造)10質量%、分散劑(實施例1中所得共聚物)3質量%、黏合劑樹脂(以甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸 = 80/20之質量比聚合而成者， $M_w = 9800$ 、 $PDI = 1.93$ 、酸值為127 mgKOH/g、固形物成分為40質量%之PMA溶液)3質量%、PMA 84質量%之方式調整配方，使用超音波均質機混合30分鐘使其分散，由此獲得顏料分散組合物。

對所得之顏料分散組合物之黏度、穩定性進行評價，將結果示於表2。

(實施例5)

除了將共聚物變更為實施例2中所得之共聚物以外，以與實施例4相同之方法進行操作。

(比較例5)

除了將共聚物變更為實施例1中所得之共聚物以外，以與實施例4相同之方法進行操作。

(比較例6)

除了將共聚物變更為比較例2中所得之共聚物以外，以與實施例4相同之方法進行操作。

(比較例7)

除了將共聚物變更為比較例3中所得之共聚物以外，以與實施例4相同之方法進行操作。

(比較例8)

除了將共聚物變更為比較例4中所得之共聚物以外，以與實施例4相同之方法進行操作。

[表 1]

	組成			Mw	PDI	酸值 [mg/KOH]
	A嵌段	B嵌段	A嵌段			
實施例1	MMA/BMA	MAA/BMA	MMA/BMA	20600	1.26	90
實施例2	MA/BA	AA/BA	MA/BA	13800	1.27	139
比較例1	MMA	MAA/BMA		13700	1.55	127
比較例2	MMA	MMA/HEMA/PCL2	MAA/BMA	16000	1.30	112
比較例3	MA	BA	AOES/BA	28500	1.36	90
比較例4	MMA	BMA	MOES/BMA	20700	1.35	90

[表 2]

	顏料	分散劑	顏料分散組合物之評價	
			黏度	穩定性
實施例3	氧化鈦	實施例1	○	○
實施例4	Pigment Red 254	實施例1	○	○
實施例5	Pigment Red 254	實施例2	◎	◎
比較例5	Pigment Red 254	比較例1	×	×
比較例6	Pigment Red 254	比較例2	×	×
比較例7	Pigment Red 254	比較例3	○	×
比較例8	Pigment Red 254	比較例4	○	×

如表2所示，得知將本發明之實施例1及2之嵌段共聚物用作分散劑之實施例3～5之顏料分散組合物具有低黏度，且黏度穩定性優異，顏料之分散穩定性優異。

【符號說明】

無

I669321

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】

嵌段共聚物、分散劑及顏料分散組合物

【中文】

本發明提供一種具有酸性基之嵌段共聚物、含有該嵌段共聚物之分散劑及使用其之顏料分散組合物，其中上述嵌段共聚物於用作分散劑時，可提供分散穩定性優異之分散組合物。

本發明之嵌段共聚物之特徵在於：其係包含A嵌段與B嵌段之ABA型嵌段共聚物，並且酸值為30～250 mgKOH/g，且B嵌段包含來自具有酸性基之乙烯基單體之結構單元。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

申請專利範圍

1. 一種嵌段共聚物，其係包含A嵌段與B嵌段之ABA型嵌段共聚物，並且酸值為30～250 mgKOH/g，上述B嵌段包含來自具有酸性基之乙烯基單體之結構單元；

於上述B嵌段100質量%中，上述B嵌段所包含之來自具有酸性基之乙烯基單體之結構單元為40質量%以上；且

於上述A嵌段100質量%中，上述A嵌段所包含之來自具有酸性基之乙烯基單體之結構單元為10質量%以下。

2. 如請求項1之嵌段共聚物，其中上述酸性基為選自羧基、磺酸基及磷酸基中之至少1種。
3. 如請求項1或2之嵌段共聚物，其中於嵌段共聚物整體100質量%中，上述B嵌段之含量為5～95質量%。
4. 如請求項1或2之嵌段共聚物，其中上述嵌段共聚物係藉由活性自由基聚合進行聚合而成。
5. 一種分散劑，其含有如請求項1至4中之任一項之嵌段共聚物。
6. 一種顏料分散組合物，其含有如請求項5之分散劑、顏料及分散介質。