

申請日期	91.5.20
案 號	91110523
類 別	C08K 3/32

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	具有改質嵌段共聚物分散劑之顏料組成物
	英 文	PIGMENT COMPOSITIONS WITH MODIFIED BLOCK COPOLYMER DISPERSANTS
二、發明 人	姓 名	(1)卡萊門斯·奧斯拉 Clemens AUSCHRA (2)伊恩斯特·伊克史汀 Ernst ECKSTEIN (3)瑪理-歐德萊·席克 Marie-Odile ZINK (4)安卓·穆理貝希 Andreas MÜHLEBACH
	國 籍	(1)(2)德國 GERMANY (3)法國 FRANCE (4)瑞士 SWITZERLAND
	住、居所	(1)德國佛萊堡·理恩路7號 RENNWEG 7, 79106 FREIBURG, GERMANY (2)德國海恩費爾登·希恩堤姆賀茲18號 HINTERM HOLZ 18, 79618 RHEINFELDEN, GERMANY (3)法國史汀貝希·卡奈路104號 104, RUE DE CERNAY, 68700 STEINBACH, FRANCE (4)瑞士費理克·凱希瑪特路31號 KIRCHMATTWEG 31, 5070 FRICK, SWITZERLAND
三、申請人	姓 名 (名稱)	瑞士商·席巴特製品化學股份有限公司 CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.
	國 籍	瑞士 SWITZERLAND
	住、居所 (事務所)	瑞士貝斯爾·克里貝克街141號 KLYBECKSTRASSE 141, 4057 BASEL, SWITZERLAND
	代 表 人 姓 名	(1)尼可利·柯克 NICOLE KERKER (2)漢斯-彼得·威特林 HANS-PETER WITTLIN

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

(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
歐洲 2001,05,21 01810504.9

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種包含改質嵌段共聚物分散劑及可分散的無機或有機顏料粒子之組成物；一種用來製備該組成物之方法；一種包含改質嵌段共聚物分散劑及可分散的無機或有機顏料粒子之顏料分散劑；一種用來製備該顏料分散劑之方法；及關於使用該顏料分散劑來製備塗層、圖像、漆類及其他。

包含顏料及聚合物添加劑之分散劑幾乎可毫無限制地使用在不同的工藝應用中，例如可作為塗佈材料而用於印刷墨水、經著色的塑膠材料(包括纖維、玻璃或陶瓷產物)；用於化粧品配方；或用於塗料系統之製備，特別是在汽車、工業及裝潢用的塗料上。

在顏料分散劑中的聚合物功能具有多樣性。它們可在提供的載劑液體(例如水或有機溶劑)中作用為增溶劑。亦需要合適的聚合物作為安定劑以防止析出或凝聚。聚合物亦可改善顏料分散劑的光澤或可提高其流變性。可依分散劑(例如水、有機溶劑或其混合物)的型式及極性的不同而選擇不同結構之聚合物。若考慮到生態需求，則使用水性顏料分散劑和以有機溶劑為基底而含有高固體含量之分散劑特別佳。在水性系統中，其亦可包含具疏水性與親水性聚合物的混合物或包含具親水性與疏水性聚合物嵌段之嵌段共聚物(所謂的A-B嵌段共聚物)的混合物。疏水性的“A”嵌段(甲基丙烯酸酯單體的同-或共聚物)則與顏料或乳液聚合物的表面或二者有關。至於親水性的“B”嵌段(含中和的酸或胺的聚合物)，這些共聚物可有用的用來製備以水為

五、發明說明 (2)

基底的顏料分散劑，參見H.J.史賓耐利(Spinelli)，有機塗層之發展(*Progress in Organic Coatings*)27(1996)，255-260。

可使用許多不同而已為大家所接受之方法來製備可使用在顏料分散劑中的聚合物。大部分的方法皆具有在起始劑自由基形成後會立即發生無法控制的重組反應，而具有在起始劑自由基與穩定的自由基間會產生不同比率的效應之缺點。因此，在某些情況中並無法有效率地控制該聚合製程。

基團轉移聚合反應(GTP)為一種已為大家所接受的可用來從甲基丙烯酸酯單體製造出具明確結構之A-B嵌段共聚物的方法。雖然GTP方法具有廣泛的可行性和有效性，其仍然有數個缺點。在此方法中所使用的聚合反應起始劑(諸如在美國專利說明書4,656,226中所揭示的矽基烯酮乙縮醛類，例如1-三甲基矽基氧基-1-異丁氧基-2-甲基丙烯)具有高反應性，且難以於多步驟合成中製備。此方法需要使用需小心乾燥及純化的反應物，因此會限制該方法應用在工業的大規模操作上。

WO 96/30421揭示出一種已乙烯基化不飽和的聚合物(諸如苯乙烯或(甲基)丙烯酸酯類)之經控制或“活的(living)”聚合製程，其使用原子轉移自由基聚合反應(ATRP)方法。此方法可產生明確的寡聚性同聚物及共聚物，其包括嵌段共聚物。可於不同氧化狀態的過渡金屬(例如Cu(I)及Cu(II))之氧化還原系統存在下，使用會產生自由基本子(諸如 $\cdot\text{Cl}$)的起始劑，而提供“活的”或經控制的自由基聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3)

合反應。

此先述技藝方法之共同缺點可在利用 ATRP 製備的聚合物鏈中包含鹵素作為終端碎片(其已從聚合反應起始劑中轉移)之事實上看見。在該聚合物產物中的鹵素成分通常為不想要的。鹵素(特別是氯及溴)會因溫度(特別是大於 150°C)而以鹵化氫形式移除。因此而形成的雙鍵會與大氣中的氧進行反應而減低聚合物的抗氧化阻抗。再者，從聚合物中釋放出的鹵化氫會與其它存在於聚合物中的官能基(諸如存在於丙烯酸酯類中的酯基)反應。依聚合物的型式而定，氯亦可以自由基形式移除，而此會在聚合物結構中引起不想要的鏈反應。在 WO 00/18807 中描述出從聚合物結構中移除鹵素(特別是從聚合物鏈的終端位置處)，且在隨後的製程步驟中以合適的取代基置換。

美國專利說明書 4,581,429 揭示出一種利用經控制或“活的”聚合物鏈生長之自由基聚合製程。特定的製程具體實施例有使用部分式為 $R'R''N-O-X$ 之起始劑。在該聚合製程中，會產生自由基物種 $R'R''N-O\cdot$ 及 $\cdot X$ 。 $\cdot X$ (例如三級丁基或氰異丙基自由基)為一種能聚合包含乙烯基團的單體單元之自由基。該單體單元 A 可由起始劑碎片 $R'R''N-O\cdot$ 及 $\cdot X$ 取代，且聚合成型式： $R'R''N-O-A-X$ (A：聚合物嵌段)之結構。所提及的特定 $R'R''N-O-X$ 起始劑可源自於環狀結構(諸如 2,2,6,6-四甲基哌啶)或開鏈分子(諸如二-三級丁胺)。

最近已公告出某些其它種類的聚合反應調節劑。WO

五、發明說明 (4)

98/30601 揭示出合適用於經控制的聚合製程之雜環 $>N-O-R$ 化合物。WO 98/13392 揭示出一些來自於 NO-氣體或來自於亞硝化合物的開鏈烷氧基胺類。這些先述技藝聚合製程比 ATRP 方法優良的地方可在並不需要隨後的置換聚合物鏈之終端基團的事實中所看見。

考慮到幾乎無限制的不同工藝應用範圍，仍然持續地需要已改善顏料親和力及流變學之顏料分散劑，如改善在提供的剪切速率下之色漿黏度和表面塗層的光澤。

先述技藝對此問題的答案則揭示在 WO 00/40630 中，其中所揭示的顏料分散劑包含一利用 ATRP-方法製備的嵌段共聚物作為分散劑。該些嵌段共聚物由明確的疏水性及親水性聚合物嵌段組成。極性上的差異可藉由共聚合具有不同量的親水性官能基(諸如胺基或經烷基化的胺基)之單體單元的聚合物嵌段 A 及 B 而獲得。此可改變該嵌段共聚物分散劑的親水性/疏水性特徵。在一個具體實施例中，以未帶電荷的甲基丙烯酸酯單體之同或共聚物為基礎的各別疏水性“A”嵌段，會在以溶劑為基底的塗佈配方中形成空間安定的嵌段。更具親水性的“B”嵌段(例如具胺基官能基的丙烯酸酯類或甲基丙烯酸酯類)之存在為顏料對某些有機或無機顏料的親和力之基礎。

已驚人地為發現，在該含胺基的單體單元存在於親水性聚合物嵌段中之事件中，加入鹽形成組分(諸如單-、二-或三環磺酸、羧酸及膦酸)可產生具有改善性質的顏料分散劑而用於上述提及的工藝應用中。

五、發明說明 (5)

本發明係關於一種組成物，其包含：

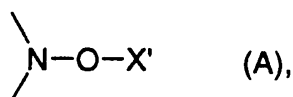
a) 0.1-99.9重量%之分散劑組合物，其基本上由下列組分所組成：

i) 下式之嵌段共聚物



其中

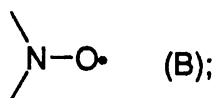
X及Y為從含下列基團之聚合反應起始劑碎片來的鏈終端基團



其中

X'可從起始劑裂解而為自由基X·，且能起動已乙烯基化不飽和的單體之聚合反應；或

X與Y之一為一自由基起始劑碎片，而另一個為從硝鹽基自由基來的鏈終端基團



A及B為由已乙烯基化不飽和的單體之非離子重覆單元所組成的不同聚合物嵌段，其中聚合物嵌段A或B之一額外地包含以離子基團取代的已乙烯基化不飽和之單體重覆單元；

x及y為大於0的數字，而可定義出在聚合物嵌段A及B中單體重覆單元的數目；及

(ii) 一種鹽形成組分；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (6)

b)0.1-99.9重量%之可分散的無機或有機顏料粒子。

本發明亦關於一種顏料分散劑，其包含一種由下列組分所組成的分散相：

a')式I之嵌段共聚物，其中X、A、B、Y、x及y如上述所定義；及

b')已分散的顏料粒子；及

用有機或水性載劑液體(例如液體載劑)可選自於由水、有機溶劑及其混合物所組成之群。

該顏料分散劑可有用地用於多種用途，例如可用來製備能用於印刷方法(諸如橡膠版輪轉印刷、網版印刷、包裝、安全墨水、凹版或膠版印刷)之墨水或印刷墨水；用於預印刷階段及織物印染；用於辦公室、家中或圖形應用；用於紙製品、鋼筆、氈製粗頭筆、纖維頭筆、卡片、木頭、(木頭)染色、金屬、上墨墊或擊打式印刷用之墨水(具有衝擊壓力的墨水帶子)；或用來製備著色劑；用於塗層，例如塗料類；用於紡織品裝飾及工業標記；用於滾筒塗層或粉末塗層；或用於高固體、低溶劑、含水或金屬塗佈材料的汽車塗料；或用於含水配方、含水塗料；或用於製備已著色的塑膠、纖維、母板或鑄模載體；或用於已著色之可輻照硬化的塗層；或用於已著色的凝膠表面、層壓板、複合物、黏著劑及鑄模樹脂；或用於非衝打式印刷材料；用於數位印刷、熱蠟轉印式印刷、噴墨式印刷或熱轉印式印刷；或用於製備濾色片(特別是在400至700奈米範圍的可見光)，其可使用來製造液晶顯示器(LCDs)或電荷耦合裝置

訂

五、發明說明 (7)

(CCDs)；用來製備化粧品、調色劑或製備調色劑(諸如乾或液體複製調色劑或電子攝影調色劑)用之聚合的墨水粒子。該些調色劑可在母體混合物中製備，再依次使用該母體混合物來製備經著色的塑膠。

在本發明的專利說明書中所使用之名稱及定義較佳地具有下列意義：

組分 a)

名稱“分散劑”定義在所謂的固/液分散劑之限制中，而與其它型式的分散劑(諸如液/液(例如乳液)或固/氣(例如煙霧)分散劑)不同。所應用的固/液分散劑由在液體中包含不溶的固體粒子或低溶解度的固體粒子之二相系統所組成。在該顏料粒子的實例中，該分散劑可使固體粒子均勻分佈在液相(例如水、有機溶劑或二者之混合物)、或聚合物熔化物中。均勻分佈意謂著在液相的任何體積部分中，於液相中的固體粒子濃度相同或約相同(甚至是固體粒子的分佈)。

名稱“嵌段共聚物”包括無規嵌段、多嵌段、星形或梯度共聚物。共聚物嵌段A及B由至少二種可聚合的已乙烯基化不飽和之單體重覆單元組成。

名稱“可聚合的已乙烯基化不飽和之單體”為具有 $>C=C<$ 結構部分特徵的單體化合物，其可利用熟知之經控制或活的聚合方法來聚合。“經控制或活的聚合反應”定義為一種聚合方法，其可在能抑制不想要的側反應(諸如將自由基轉移至溶劑、雙分子終止反應或歧化作用)之條件下，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

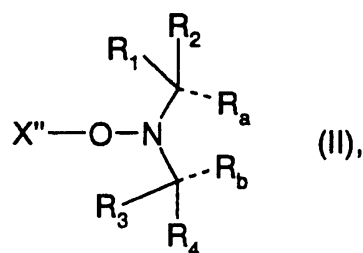
五、發明說明 (8)

利用自由基聚合加成反應，將起始碎片加入單體。抑制此不想要的側反應已了解為延伸反應所需，如此可藉由連續加入不同的單體而形成一嵌段共聚物。該活的聚合反應方法則描述在美國專利說明書案號4,581,429中。

在嵌段共聚物(I)中，X及Y之一為一種從含基團(A)的聚合反應起始劑碎片來之鏈終端基團，其中X'可從起始劑裂解而為自由基X·，且能起動已乙烯基化不飽和的單體之聚合反應。所應用的聚合方法即所謂的以>N-O-R化合物控制之聚合反應。

另一方面，X及Y之一為自由基起始劑碎片，而另一種為從硝鹽基自由基(B)來的鏈終端基團。所應用的聚合方法為所謂的以>N-O·化合物控制之聚合反應。

包含基團(A)之合適的聚合反應起始劑可由下式表示：



其中

X''可從化合物(II)裂解為自由基X·，且能起動已乙烯基化不飽和的單體之聚合反應；

R₁及R₂之一為C₁-C₇烷基或羥基-C₁-C₇烷基，另一個為C₁-C₄烷基、由C₁-C₄烷氧基羰基或C₁-C₄烷氧基或羥基-C₁-C₄烷基取代的C₁-C₄烷基；或

R₁及R₂二者可與C-原子毗連在一起而為C₃-C₇環烷基；

五、發明說明 (9)

R_3 及 R_4 可彼此各自獨立地如 R_1 及 R_2 所定義或可為氫；

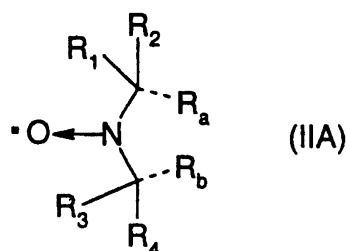
R_a 可為氫或可為選自於由下列所組成之群的取代基：

C_1 - C_4 烷基、羥基- C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_{10} 芳基、 C_5 - C_{10} 芳基- C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基- C_5 - C_{10} 芳基、氰基、 C_1 - C_4 烷氧基羰基、 C_1 - C_4 烷酯基氧基、 C_1 - C_4 烷酯基氧基- C_1 - C_4 烷基、甲胺酯基、單-或二- C_1 - C_4 烷基甲胺酯基、單-或二-2-羥乙基胺甲酯基、甲脒基、2-咪唑基、1-羥基-2-羥甲基-2-丙基胺甲酯基、1,1-二羥甲基-2-羥基胺甲酯基及- $P=O(O-C_1-C_4$ 烷基) $_2$ ；及

R_b 如 R_a 所定義；或

R_a 及 R_b 可一起為二價基團而形成5-、6-、7-或8-員脂肪族或芳香族雜環基團，其可包含1-3個額外的選自於由氮、氧及硫所組成之群的雜原子。

從化合物(II)裂解之自由基物種可由下式闡明：



可從化合物(II)裂解為自由基 $X\cdot$ 之基團 X'' 具有至少一個C-原子，且能起動已乙烯基化不飽和的單體之聚合反應(>N-O-R聚合反應)。另一方面，基團 X'' 為自由基起始劑的碎片(>N-O $\cdot$ 聚合反應)。

X'' (定義為其可從化合物(II)裂解為自由基 $X\cdot$ (>N-O-R聚合反應)之基團)較佳地選自於由下列脂肪族及環脂族取

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

代基所組成之群：芳基-CH₂-、(CH₃)CH(-芳基)-、芳基-CH₂-CH₂-、(CH₃)₂C(-芳基)-、(C₅-C₆環烷基)₂C(-CN)-、(C₁-C₁₂烷基)₂C(-CN)-、-CH₂CH=CH₂、C₁-C₁₂烷基-C(-R)[-C(=O)-C₁-C₁₂烷基]-、C₁-C₁₂烷基-C(-R)[-C(=O)-C₆-C₁₀芳基]-、C₁-C₁₂烷基-C(-R)[-C(=O)-C₁-C₁₂烷氧基]-、C₁-C₁₂烷基-C(-R)[-C(=O)-苯氧基]-、C₁-C₁₂烷基-C(-R)[-C(=O)-N-二-C₁-C₁₂烷基]-、C₁-C₁₂烷基-C(-R)[-C(=O)-NH-C₁-C₁₂烷基]-、C₁-C₁₂烷基-C(-R)[-C(=O)-NH₂]-、-CH₂CH=CH-CH₃、-CH₂-C(CH₃)=CH₂、-CH₂-CH=CH-苯基、2-丙炔基、2-四氫呋喃基或2-四氫糠基，其中R可為氫或C₁-C₁₂烷基。

在定義出X"的這些基團中之芳基可額外地以選自於由下列所組成之群的取代基來取代：C₁-C₁₂烷基、鹵素、C₁-C₁₂烷基、C₁-C₁₂烷基羰基、縮水甘油基氧基、OH、-COOH及-COOC₁-C₁₂烷基。

X"較佳地選自於由下列脂肪族及環脂族取代基所組成之群：苯基-CH₂-、CH₃CH(-苯基)-、(CH₃)₂C(-苯基)-、(C₅-C₆環烷基)₂C(-CN)-、(CH₃)₂C(-CN)-、-CH₂=CH-CH₂-、CH₃CH(-CH=CH₂)-、C₁-C₈烷基-C(-R)[-C(=O)-苯基]-、C₁-C₈烷基-C(-R)[-C(=O)-C₁-C₈烷氧基]-、C₁-C₈烷基-C(-R)[-C(=O)-C₁-C₈烷基]-、C₁-C₈烷基-C(-R)[-C(=O)-N-二-C₁-C₈烷基]-、C₁-C₈烷基-C(-R)[-C(=O)-NH-C₁-C₈烷基]-及C₁-C₈烷基-C(-R)[-C(=O)-NH₂]-，其中R為氫或C₁-C₈烷基。

五、發明說明 (11)

特別佳的取代基X"基團為選自於由下列脂肪族及環脂族取代基所組成之群：苯基-CH₂-、CH₃CH(-苯基)-、(CH₃)₂C(-苯基)-、(C₅-C₆環烷基)₂C(-CN)-、(CH₃)₂C(-CN)-、-CH₂=CH-CH₂-、CH₃CH(-CH=CH₂)-、C₁-C₄烷基-C(-R)[-C(=O)-苯基]-、C₁-C₄烷基-C(-R)[-C(=O)-C₁-C₄烷氧基]-、C₁-C₄烷基-C(-R)[-C(=O)-C₁-C₄烷基]-、C₁-C₄烷基-C(-R)[-C(=O)-N-二-C₁-C₄烷基]-、C₁-C₄烷基-C(-R)[-C(=O)-NH-C₁-C₄烷基]-及C₁-C₄烷基-C(-R)[-C(=O)-NH₂]-，其中R為氫或C₁-C₄烷基。

具有硝鹽基自由基(B)之化合物可由式IIA表示。該硝鹽基自由基可從化合物(II)產生，其中X"為自由基起始劑的碎片。

X"(定義為自由基起始劑碎片(>N-O·聚合反應))為一種從熟知的可在所謂的活的聚合反應中使用作為自由基來源之自由基起始劑來的碎片，例如合適的有雙偶氮化合物、過氧化物或氫過氧化物。

可從商業上購得之合適的雙偶氮化合物，例如有2,2'-偶氮二異丁腈、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮雙(1-環己烷腈)、2,2'-偶氮雙(異丁鹽胺)二水合物、2-苯基偶氮-2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈、2,2'-偶氮雙異丁酸二甲酯、2-(胺甲鹽基偶氮)異亞硝酸丁酯、2,2'-偶氮雙(2,4,4-三甲基戊烷)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丙烷)、2,2'-偶氮雙(N,N'-二亞甲基異丁脒)如為游離鹼或鹽酸、2,2'-偶氮雙(2-脒基丙

五、發明說明 (12)

烷)如為游離鹼或鹽酸、2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)乙基]丙醯胺}或2,2'-偶氮雙{2-甲基-N-[1,1-雙(羥甲基)-2-羥乙基]丙醯胺}。

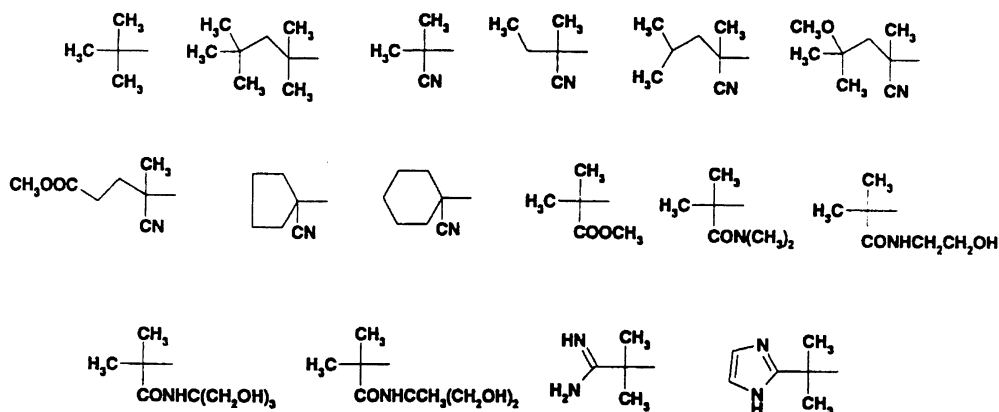
可從商業上購得之合適的過氧化物及氫過氧化物，例如有過氧化乙醯基環己烷砜基、過氧化二碳酸二異丙酯、過新癸酸三級戊酯、過新癸酸三級丁酯、過特戊酸三級丁酯、過特戊酸三級戊酯、過氧化雙(2,4-二氯苯甲醯基)、二過氧化異壬醯基、二過氧化癸醯基、二過氧化辛醯基、二過氧化月桂醯基、過氧化雙(2-甲基苯甲醯基)、二過氧化琥珀醯基、二過氧化乙醯基、二過氧化苯甲醯基、過-2-乙基己酸三級丁酯、過氧化雙(4-氯苯甲醯基)、過異丁酸三級丁酯、過馬來酸三級丁酯、1,1-雙(過氧三級丁基)-3,5,5-三甲基環己烷、1,1-雙(過氧三級丁基)環己烷、碳酸三級丁基過氧異丙基酯、過異壬酸三級丁酯、2,5-二苯甲酸2,5-二-甲基己烷酯、過醋酸三級丁酯、過苯甲酸三級戊酯、過苯甲酸三級丁酯、2,2-雙(過氧三級丁基)丁烷、2,2-雙(過氧三級丁基)丙烷、二過氧化枯基、過氧化2,5-二甲基己烷2,5-二-三級丁基、3-過氧三級丁基-3-苯基苯酞、二過氧化三級戊基、 α, α' -雙(三級丁基過氧異丙基)苯、3,5-雙(過氧三級丁基)-3,5-二甲基-1,2-二噁茂烷、二過氧化三級丁基、2,5-二甲基己炔過氧化2,5-二-三級丁基、3,3,6,6,9,9-六甲基-1,2,4,5-四氧環壬烷、氫過氧化對-蓋烷、氫過氧化蒎烷、單- α -氫過氧化二異丙基苯、氫過氧化茴香或氫過氧化三級丁基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

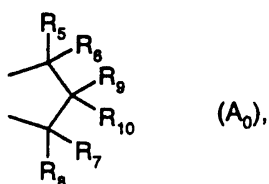
訂

五、發明說明 (13)

在化合物(II)中，取代基 R_1 、 R_2 及 R_a 和 R_3 、 R_4 及 R_b 可在氮原子上與C-原子毗連在一起，而較佳地為下面部分式之基團



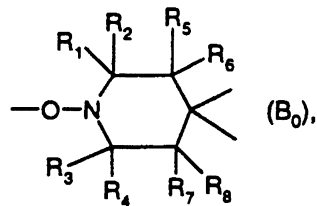
在一個較佳的具體實施例中， R_1 及 R_2 之一為甲基，而另一個為甲基或乙基；且 R_3 及 R_4 之一為甲基，而另一個為甲基或乙基；及 R_a 與 R_b 一起為下面部分式之基團



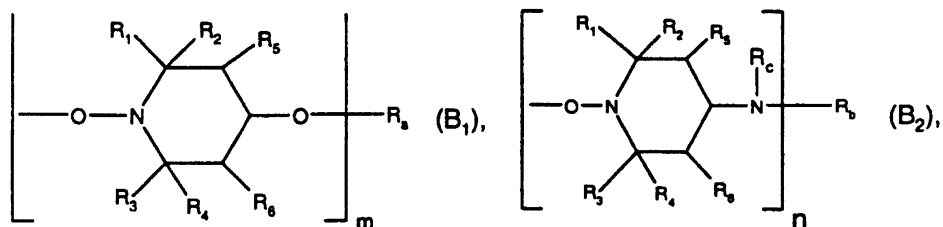
其中 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_b 可彼此各自獨立地為氫、甲基或乙基； R_9 及 R_{10} 之一可彼此各自獨立地為氫或取代基；或 R_9 及 R_{10} 二者皆為取代基。

在本發明的一個較佳具體實施例中，從包含基團(A)的聚合反應起始劑碎片來或從硝鹽基自由基(B)來之鏈終端基團為下面部分式之基團：

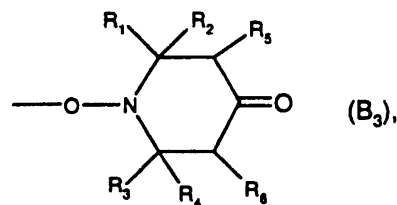
五、發明說明 (14)



其中 R_1-R_8 如上述所定義及在4-位置處可由一個或二個取代基來取代。在4-位置處包含取代基的較佳基團 B_0 可由下面部分式表示



及



其中

R_1-R_6 如上述所定義；

m 為數字1至4；

n 為1、2或3；

若 m 為1時，

R_a 可為氫、 C_1-C_{18} 烷基(其可不岔斷或由一個或多個氧原子岔斷)、2-氰基乙基、苯甲醯基、縮水甘油基、或為具有2至18個C-原子之脂肪族羧酸的單價基團、具有7至15個C-原子之環脂族羧酸的單價基團、具有3至5個C-原子之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

a,b-不飽和羧酸的單價基團或具有7至15個C-原子之芳香族羧酸的單價基團，其中每個羧酸可在脂肪族、環脂族或芳香族部分中由1至3個-COOZ基團取代，其中Z可為H、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_3 - C_{12} 烯基、 C_5 - C_7 環烷基、苯基或苄基；或

R_a 可為胺基甲酸或含磷的酸之單價基團或單價的矽基；或

若m為2時，

R_a 可為 C_2 - C_{12} 伸烷基、 C_4 - C_{12} 亞烯烴基、亞二甲苯基、或為具有2至36個C-原子之脂肪族二羧酸的二價基團、具有8至14個C-原子之環脂族或芳香族二羧酸的二價基團或具有8至14個C-原子之脂肪族、環脂族或芳香族二胺基甲酸的二價基團，其中每個二羧酸可在脂肪族、環脂族或芳香族部分中由一個或二個-COOZ基團取代；或 R_a 可為含磷的酸之二價基團或二價的矽基；或

若m為3時，

R_a 可為脂肪族、環脂族或芳香族三羧酸的三價基團，其可在脂肪族、環脂族或芳香族部分由-COOZ、芳香族三胺基甲酸取代；或可為含磷的酸之三價基團；或可為三價矽基；或

若m為4時，

R_a 可為脂肪族、環脂族或芳香族四羧酸之四價基團；

若n為1時，

R_b 可為 C_1 - C_{12} 烷基、 C_5 - C_7 環烷基、 C_7 - C_8 芳烷基、 C_2 - C_{18} 烷醯基、 C_3 - C_5 烯醯基或苯甲醯基；

五、發明說明 (16)

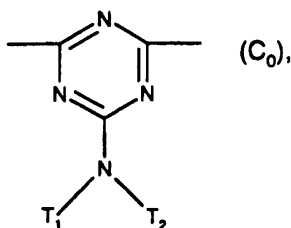
R_c 可為 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_7 環烷基、 C_2 - C_8 烯基(其可未經取代或可由氰基、羰基或脲基、縮水甘油基取代)；或可為式 $-CH_2CH(OH)-Z$ 、 $-CO-Z$ - 或 $-CONH-Z$ 之基團，其中 Z 可為氫、甲基或苯基；或 R_b 及 R_c 可一起為脂肪族或芳香族的 1,2-或 1,3-二羧酸之環鹼基；

若 n 為 2 時，

R_b 可如上述所定義；及

R_c 可為 C_2 - C_{12} 伸烷基、 C_6 - C_{12} 伸芳基、亞二甲苯基、 $-CH_2CH(OH)CH_2-O-B-O-CH_2CH(OH)CH_2-$ 基團，其中 B 可為 C_2 - C_{10} 伸烷基、 C_6 - C_{15} -伸芳基或 C_6 - C_{12} 環伸烷基；或，若限制條件為 R_b 不為烷鹼基、烯鹼基或苯甲鹼基時， R_c 可為脂肪族、環脂族或芳香族二羧酸或二胺基甲酸的二價鹼基，或其可為 $-CO-$ 基團；或

R_c 可為下面部分式的基團



其中

T_1 及 T_2 可彼此各自獨立地為氫、 C_1 - C_{18} 烷基；或 T_1 及 T_2 可一起為 C_4 - C_6 伸烷基或 3-氧戊次基；或

若 n 為 3 時，

R_c 可為 2,4,6-三吡基。

在 4-位置處包含取代基之高度較佳的基團 B_0 可選自於

五、發明說明 (17)

由部分式B₁及B₂所組成之群，其中：

m為1時；

R_a可為氫、C₁-C₁₈烷基(其不岔斷或可由一個或多個氧原子、2-氰基乙基、苯甲醯基、縮水甘油基岔斷)、或可為具有2至12個C-原子之脂肪族羧酸的單價基團、具有7至15個C-原子之環脂族羧酸的單價基團、具有3至5個C-原子之a,b-不飽和羧酸的單價基團或具有7至15個C-原子之芳香族羧酸的單價基團；

m為2時；

R_a可為具有2至36個C-原子之脂肪族二羧酸的二價基團；

n為1時；

R_b可為C₁-C₁₂烷基、C₅-C₇環烷基、C₇-C₈芳烷基、C₂-C₁₈烷醯基、C₃-C₅烯醯基或苯甲醯基；及

R_c可為C₁-C₁₈烷基、C₅-C₇環烷基、C₂-C₈烯基(其可未經取代或可由氰基、羧基或脲基、縮水甘油基取代)、或可為式-CH₂CH(OH)-Z、-CO-Z或-CONH-Z基團，其中Z可為氫、甲基或苯基。

另一個在4-位置處包含取代基之高度較佳的基團B₀可選自於由部分式B₁及B₂所組成之群，其中：

m為1時；

R_a可為氫、C₁-C₁₈烷基、2-氰基乙基、苯甲醯基、縮水甘油基、或具有2至12個C-原子之脂肪族羧酸的單價基團；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

m為2時；

R_a可為具有2至36個C-原子之脂肪族二羧酸的二價基團；

n為1時；

R_b可為C₁-C₁₂烷基、C₇-C₈芳烷基、C₂-C₁₈烷醯基、C₃-C₅烯醯基或苯甲醯基；及

R_c可為C₁-C₁₈烷基、縮水甘油基、式-CH₂CH(OH)-Z或-CO-Z基團，其中Z可為氫、甲基或苯基。

另一個特別佳的具體實施例係關於基團B₀，其中R₉及R₁₀之一為氫，而另一個為C₁-C₄烷醯基胺基。

在嵌段共聚物(I)中，聚合物嵌段A及B之一可由合適用於經控制或活的聚合反應方法之已乙烯基化不飽和的單體之非離子重覆單元所組成。這些單體之特徵為存在有至少一個>C=C<基團。典型的單體可選自於由下列所組成之群：苯乙烯類；丙烯酸及C₁-C₄烷基丙烯酸-C₁-C₂₄烷基酯類；丙烯酸及C₁-C₄烷基丙烯酸-C₆-C₁₁芳基-C₁-C₄烷基酯類；丙烯酸及C₁-C₄烷基丙烯酸-C₆-C₁₁芳氧基-C₁-C₄烷基酯類；丙烯酸及C₁-C₄烷基丙烯酸-羥基-C₂-C₆烷基酯類；丙烯酸及C₁-C₄烷基丙烯酸-多羥基-C₃-C₆烷基酯類；丙烯酸及C₁-C₄烷基丙烯酸-(C₁-C₄烷基)₃矽基-氧-C₂-C₄烷基酯類；丙烯酸及C₁-C₄烷基丙烯酸-(C₁-C₄烷基)₃矽基-C₁-C₄烷基酯類；丙烯酸及C₁-C₄烷基丙烯酸-雜環基-C₂-C₄烷基酯類；具有聚-C₂-C₄烷二醇酯基團的丙烯酸及C₁-C₄烷基丙烯酸酯類，其中該酯基團可由C₁-C₂₄烷基取代；丙烯酸及甲基丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)

烯酸鹽胺類；丙烯酸及C₁-C₄烷基丙烯酸-(C₁-C₄烷基)₁₋₂鹽胺；丙烯腈；順丁烯二酸或反丁烯二酸的酯類；順丁烯二鹽亞胺；及N-取代的順丁烯二鹽亞胺類。

在本發明的一個較佳具體實施例中，聚合物嵌段A及B之一基本上可由選自於由下列所組成之群的已乙烯基化不飽和之單體重覆單元所組成：苯乙烯類、丙烯酸及甲基丙烯酸-C₁-C₂₄烷基酯類、丙烯酸及甲基丙烯酸-羥基-C₂-C₆烷基酯類、丙烯酸及甲基丙烯酸-二羥基-C₃-C₄烷基酯類及具有聚-C₂-C₄烷二醇酯基團之丙烯酸及甲基丙烯酸酯類，其中該酯基團可以C₁-C₂₄烷氧基取代。

合適的苯乙烯類可在苯基上由一至三個選自於由下列所組成之群的額外取代基所取代：羥基、C₁-C₄烷氧基(例如甲氧基或乙氧基)、鹵素(例如氯)及C₁-C₄烷基(例如甲基或甲基)。

合適的丙烯酸或甲基丙烯酸-C₁-C₂₄烷基酯類有由甲基、乙基、正丁基、異丁基、三級丁基、新戊基、2-乙基己基、異苈基、異癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基酯化之丙烯酸或甲基丙烯酸酯類。

典型的丙烯酸及C₁-C₄烷基丙烯酸-C₆-C₁₁芳基-C₁-C₄烷基酯類有由苄基、2-苯基乙基、1-或2-萘基甲基或2-(1-或2-萘基)-乙基酯化之丙烯酸或甲基丙烯酸酯類。苯基或萘基可額外地以一至三個選自於由下列所組成之群的額外取代基所取代：羥基、C₁-C₄烷氧基(例如甲氧基或乙氧基)、鹵素(例如氯)、及C₁-C₄烷基(例如甲基或甲基)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

典型的丙烯酸及 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳氧基- C_1-C_4 烷基酯類有由苯氧基乙基或苄氧基乙基酯化的丙烯酸或甲基丙烯酸酯類。

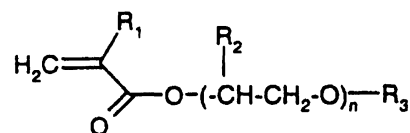
典型的丙烯酸及 C_1-C_4 烷基丙烯酸-羥基- C_2-C_4 烷基酯類有丙烯酸-或甲基丙烯酸-2-羥乙基酯類(HEA、HEMA)或丙烯酸-或甲基丙烯酸-2-羥丙基酯類(HPA、HPMA)。

典型的丙烯酸及 C_1-C_4 烷基丙烯酸-多羥基- C_3-C_6 烷基酯類有由乙二醇或甘油酯化的丙烯酸-或甲基丙烯酸。

典型的丙烯酸-及 C_1-C_4 烷基丙烯酸-矽基氧基- C_2-C_4 烷基酯有丙烯酸-或甲基丙烯酸-2-三甲基矽基氧基乙基酯類(TMS-HEA、TMS-HEMA)。

典型的丙烯酸-或 C_1-C_4 烷基丙烯酸- $(C_1-C_4$ 烷基) $_3$ 矽基- C_2-C_4 烷基酯類有丙烯酸-或甲基丙烯酸-2-三甲基矽基乙基酯類、或丙烯酸-或甲基丙烯酸-3-三甲基矽基-正丙基酯類。

具有聚- C_2-C_4 烷二醇酯基團之典型丙烯酸及 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯類(其中該酯基團可以 C_1-C_{24} 烷氧基取代)可由下列所提供的式來闡明：



其中

n 為數字 1 至 100；

R_1 及 R_2 可彼此各自獨立地為氫或甲基；及

R_3 可為 C_1-C_{24} 烷基，例如甲基、乙基、正或異丙基、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

正-、異-或三級丁基、正-或新戊基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基；或可為芳基- C_1 - C_{24} 烷基，例如苄基或苯基正壬基；和 C_1 - C_{24} 烷基芳基或 C_1 - C_{24} 烷基芳基- C_1 - C_{24} 烷基。

典型的丙烯酸-及 C_1 - C_4 烷基丙烯酸-雜環基- C_2 - C_4 烷基酯類有丙烯酸-或甲基丙烯酸-2-(N-嗎福啉基、2-吡啶基、1-咪唑基、2-側氧-1-吡咯啶基、4-甲基哌啶-1-基或2-氧四氫咪唑-1-基)-乙基酯類。

具有聚- C_2 - C_4 烷二醇酯基團的典型 C_1 - C_4 烷基丙烯酸酯類(其中該酯基團可以 C_1 - C_{24} 烷氧基取代)有經乙氧基化的癸醇、經乙氧基化的月桂醇或經乙氧基化的硬脂醇之丙烯酸-或甲基丙烯酸酯類，其中乙氧基化的程度可由上述式中的指標n表示，典型的範圍從5至30。

典型的丙烯酸及 C_1 - C_4 烷基丙烯酸-(C_1 - C_4 烷基)₁₋₂醯胺有丙烯酸-或甲基丙烯酸N-甲基、N,N-二甲基、N-乙基或N,N-二乙基醯胺。

順丁烯二酸或反丁烯二酸的典型酯類有 C_1 - C_{24} 烷基酯類，例如甲基、乙基、正丁基、異丁基、三級丁基、新戊基、2-乙基己基、異萸基、異癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基酯類； C_6 - C_{11} 芳基(例如苯基或萘基)酯類；或 C_6 - C_{11} 芳基- C_1 - C_4 烷基酯類，例如苄基或2-苯乙基酯類。該苯基或萘基可額外地以1至3個選自於由下列所組成之群的額外取代基所取代：羥基、 C_1 - C_4 烷氧基(例如甲氧基或乙氧基)、鹵素(例如氯)及 C_1 - C_4 烷基(例如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

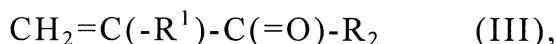
訂

五、發明說明 (22)

甲基或甲基)。

典型之N-取代的順丁烯二醯亞胺類有N-C₁-C₄烷基(例如N-甲基或N-乙基)、或N-芳基(例如經N-苯基取代的順丁烯二醯亞胺類)。

在嵌段共聚物(I)中，聚合物嵌段A或B之一可額外地包括以離子基團取代的已乙烯基化不飽和之單體的重覆單元。存在於聚合物嵌段A及B之一中而以離子基團取代的合適之已乙烯基化不飽和的單體，可由從下式之化合物所形成的鹽之陽離子或陰離子部分來表示：



其中

R¹可為氫或C₁-C₄烷基；及

R²可為-OH、C₁-C₄烷基(其由羧基、磺基或膦酸基取代)；或經胺基取代的C₂-C₁₈烷氧基，其可選自於由下列所組成之群：胺基-C₂-C₁₈烷氧基、C₁-C₄烷基胺基-C₂-C₁₈烷氧基、二-C₁-C₄烷基胺基-C₂-C₁₈烷氧基、羥基-C₂-C₄烷基胺基-C₂-C₁₈烷氧基及C₁-C₄烷基-(羥基-C₂-C₄烷基)胺基-C₂-C₁₈烷氧基。

在本發明之一個特別佳的具體實施例中，存在於聚合物嵌段A及B之一中而以離子基團取代的已乙烯基化不飽和之單體重覆單元，可由從式(III)之化合物所形成的鹽之陽離子或陰離子部分來表示，其中：

R¹可為氫或甲基；及

R²可為經胺基取代的C₂-C₁₈烷氧基，其可選自於由下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (23)

列所組成之群：胺基- C_2-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷基胺基- C_2-C_4 烷氧基、二- C_1-C_4 烷基胺基- C_2-C_4 烷氧基、羥基- C_2-C_4 烷基胺基- C_2-C_{18} 烷氧基及 C_1-C_4 烷基-(羥基- C_2-C_4 烷基)胺基- C_2-C_4 烷氧基。

在另一個具體實施例中，存在於聚合物嵌段A及B之一中的已乙烯基化不飽和之單體的重覆單元可為一酸加成鹽，或由選自於由下列所組成之群的胺基單體季銨化而形成之鹽：經胺基取代的苯乙烯、經 $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 胺基取代的苯乙烯、N-單- $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 胺基 C_2-C_4 烷基(甲基)丙烯醯胺及N,N-二- $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 胺基- C_2-C_4 烷基(甲基)丙烯醯胺、乙烯基吡啶或經 C_1-C_4 烷基取代的乙烯基吡啶、乙烯基咪唑及經 C_1-C_4 烷基取代的乙烯基咪唑。

典型的苯乙烯類可在苯基上以一或二個胺基或一或二個 $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 胺基取代，特別是在4-位置處由一個胺基取代。額外的取代基可選自於由下列所組成之群：羥基、 C_1-C_4 烷基(例如甲氧基或乙氧基)、鹵素(例如氯)或 C_1-C_4 烷基(例如甲基或乙基)。

典型的N-單- $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 胺基- C_2-C_4 烷基(甲基)丙烯醯胺及N,N-二- $(C_1-C_4$ 烷基) $_{1-2}$ 胺基- C_2-C_4 烷基(甲基)丙烯醯胺有2-N-三級丁基胺基-或2-N,N-二甲基-胺基乙基丙烯醯胺、或2-N-三級丁基胺基-或2-N,N-二甲基胺基丙基甲基丙烯醯胺。

在本發明的另一個較佳具體實施例中，存在於聚合物嵌段A及B之一中而以離子基團取代的已乙烯基化不飽和

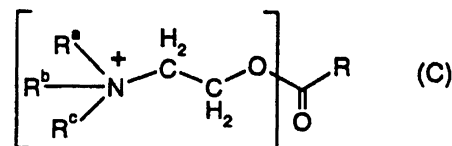
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (24)

之單體重覆單元可為一酸加成鹽、或由選自於由下列所組成之群的胺基單體季銨化而形成的鹽：經胺基取代的苯乙烯、經(C₁-C₄烷基)₁₋₂胺基取代的苯乙烯及N,N-二-(C₁-C₄烷基)₂胺基-C₂-C₄烷基(甲基)丙烯酸鹽胺。

在本發明之一個特別佳的具體實施例中，從式(III)之化合物所形成的鹽之陽離子部分可由下式之酯基團表示：



其中

R^a、R^b及R^c之一可為2-羥乙基，而其它可為氫、甲基或乙基；或

R^a、R^b及R^c可彼此各自獨立地為氫或選自於由下列所組成之群的取代基：C₁-C₄烷基、芳基-C₁-C₄烷基及(C₁-C₄烷基)₁₋₃芳基。

在本發明之特別佳的具體實施例中，以離子基團取代的已乙烯基化不飽和之單體重覆單元可由一酸加成鹽的陽離子部分來表示，或可由4-胺基苯乙烯、4-二甲基胺基苯乙烯及選自於由下列所組成之群的(甲基)丙烯酸胺基烷酯季銨化而形成的鹽來表示：丙烯酸2-二甲基胺基乙酯(DMAEA)、甲基丙烯酸2-二甲基胺基乙酯(DMAEMA)、丙烯酸2-二乙基胺基乙酯(DEAEA)、甲基丙烯酸2-二乙基胺基乙酯(DEAEMA)、丙烯酸2-三級丁基胺基乙酯(t-BAEA)、甲基丙烯酸2-三級丁基胺基乙酯(t-BAEMA)及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (25)

3-二甲基胺基-丙基甲基丙烯醯胺、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶或1-乙烯基咪唑。

x及y指標數字為大於0的值，而可定義出存在於聚合物嵌段A及B中之單體單元的數目。x及y指標數字可彼此各自獨立地為1或大於1的數字。x與y的總和較佳在2至1000的範圍。聚合物嵌段A及B二者的較佳分子量範圍約1000至100000，較佳約1000至50000。特別佳的分子量範圍從約1000至15000。

上述定義的共聚物(I)(例如寡聚物、共寡聚物或共聚物(嵌段或無規))可以一種其自身已熟知的方法，藉由自由基聚合反應至少一種已乙烯基化不飽和的單體或寡聚物來製備。所應用之聚合方法為所謂的使用 $>N-O-R$ 化合物之活的聚合反應或所謂的使用 $>N-O\cdot$ 化合物之活的聚合反應。

在根據本發明之組成物中，組分(ii)可利用酸-鹼反應、酸加成反應或季銨化反應與嵌段共聚物(I)形成一種鹽。

特別地，酸性基團(諸如存在於鹽形成組分(ii)中之磺基、羧基或膦酸基、磺酸- C_1-C_4 烷基酯基團或鹵烷基團)可藉由與存在於嵌段共聚物組分(I)的聚合物嵌段A及B之一中的游離或一級、二級或三級胺基反應而形成一種鹽。

在本發明的另一個具體實施例中，酸性基團(諸如磺基、羧基或膦酸基)可存在於嵌段共聚物組分(I)的聚合物嵌段A及B之一中。在此事件中，該一級、二級或三級胺基可存在於鹽形成組分(ii)中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (26)

上述提及的存在於該鹽形成組分(ii)中之鹽形成基團(特別是磺基、羧基或膦酸基、或游離的胺基或一級、二級或三級胺基)可附加至任何脂肪族、環脂族、脂肪環脂族、芳香族或芳香脂肪烴的骨架上。該骨架可為線性、環狀或稍微或高分枝，且可僅由C-原子組成，或可額外地包含雜原子，特別是氧、氮、硫、磷、矽或硼。

在本發明的一個較佳具體實施例中，該鹽形成組分(ii)可選自於由下列所組成之群：單-、雙-或三環磺酸、羧酸或膦酸及脂肪族磺酸；以單-、雙-或三環基團取代的羧酸或膦酸；以單-、雙-或三環基團取代的鹵烷；及單-、雙-或三環磺酸之C₁-C₄烷基酯。

存在於磺酸、羧酸及膦酸中的單-、雙-或三環基團或在脂肪族磺酸、羧酸或膦酸及鹵烷中的單-、雙-或三環取代基可選自於由下列所組成之群：飽和或不飽和的單-、雙-、或三環脂肪族；雜單環脂肪族或雜雙環脂肪族；碳單環或碳雙環芳香族；部分飽和的碳雙環芳香族；雜單環或雜雙環芳香族；及部分飽和的雜雙環芳香族基團。

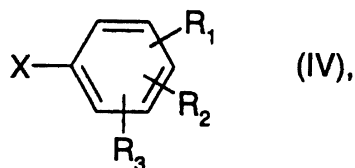
選自於由單-、雙-或三環磺酸、羧酸及膦酸所組成之群的典型鹽形成組分(ii)，或選自於由以單環、雙環或三環基團取代的脂肪族磺酸、羧酸或膦酸所組成之群的典型鹽形成組分(ii)，則由提供在下列的表列中闡明：

較佳的經取代之單-、雙-或三環磺酸、羧酸及膦酸基團可由下列一般式表示：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (27)



其中

X可為羧基、磺基或 $P(=O)(OH)_2$ ；及

R_1 、 R_2 或 R_3 可彼此各自獨立地為氫，或可選自於由下列官能基團所組成之群或選自於由下列衍生的官能基團所組成之群的取代基：胺基、 C_1 - C_4 烷基胺基、 C_1 - C_4 -二烷基胺基、羥基、側氧、硫、 $-NO_2$ 、羧基、胺甲鹽基、磺基、胺磺鹽基、胺基(ammonio)、甲脒基、氰基、甲鹽基胺基、甲鹽胺基及鹵素；或

R_1 、 R_2 或 R_3 可彼此各自獨立地為飽和或不飽和的脂肪族、環脂族或雜環脂肪族基團；碳環或雜環芳基；稠和的碳環、雜環或碳環-雜環基團，其可額外地與這些基團之一種結合或其可額外地以上述提及的官能基團或衍生的官能基團之一種取代。

該些取代基可額外地以一或多個選自於由下列二價基團所組成之群來岔斷： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-N(C_1-C_4\text{烷基})-$ 、 $-N(C_1-C_4\text{烷基})-C(=O)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)-O-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-O-S(=O)-$ 、 $-O-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)-N(C_1-C_4\text{烷基})-$ 、 $-S(=O)_2-N(C_1-C_4\text{烷基})-$ 、 $-(C_1-C_4\text{烷基})N-S(=O)-$ 、 $-(C_1-C_4\text{烷基})N-S(=O)_2-$ 、 $-P(=O)-$ 、 $-P(=O)-O-$ 、 $-O-P(=O)-$ 及 $-O-P(=O)-O-$ 。

基團 R_1 及 R_2 的二個取代基亦可為二價、橋型的 C_2-C_6

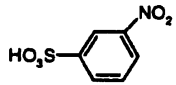
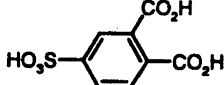
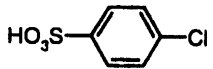
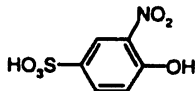
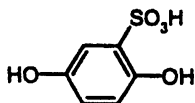
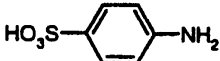
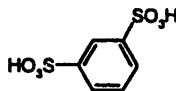
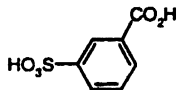
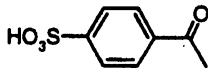
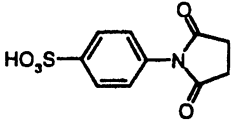
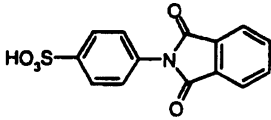
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (28)

亞烷基-、 C_4 - C_8 亞烴二橋-或 C_4 - C_8 亞烴烯二橋基團，其會與上述提及的環狀或雙環基團之一連接。

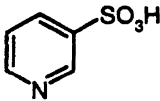
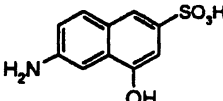
選自於由下列單-或雙環磺酸類所組成之群的特定鹽形成組分(ii)可由提供在下列的結構式來闡明：

 3-硝基-苯磺酸	 4-磺基酞酸
 4-氯苯磺酸	 4-羥基-3-硝基苯磺酸
 4-十二烷基苯磺酸	 2,5-二羥基苯磺酸
 磺胺酸	 苯-1,3-二磺酸
 3-磺基苯甲酸	 4-乙醯磺酸
 4-琥珀醯亞胺基苯磺酸	 4-酞醯亞胺基苯磺酸

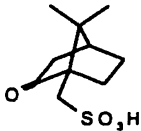
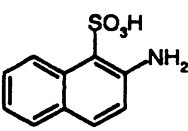
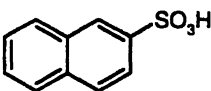
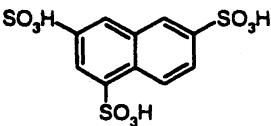
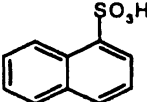
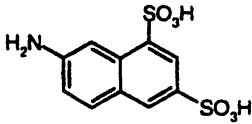
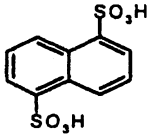
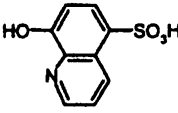
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (29)

 吡啶-3-磺酸	 7-氨基-1-萘酚-3-磺酸
--	--

選自於由下列單-或雙環磺酸類所組成之群的進一步
特定之鹽形成組分(ii)可由提供在下列的結構式來闡明：

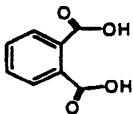
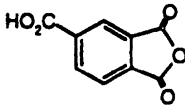
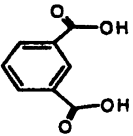
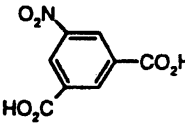
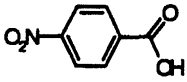
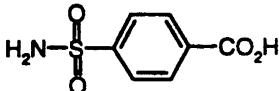
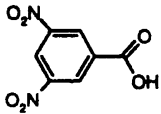
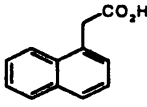
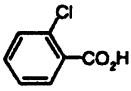
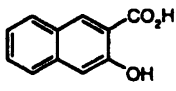
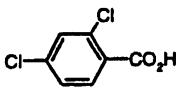
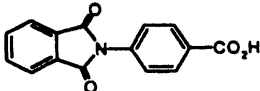
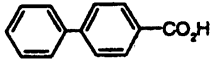
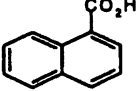
 (+)-樟腦-10-磺酸	 2-萘胺-1-磺酸及異構物類
 萘-2-磺酸	 萘-三磺酸、異構物混合物，例如 萘1,3,6-三磺酸
 萘-1-磺酸	 2-萘胺-6,8-二磺酸及異構物類
 萘1,5-二磺酸及異構物類	 8-羥基喹啉磺酸

選自於由下列單-或雙環羧酸類所組成之群的特定鹽
形成組分(ii)可由提供在下列的結構式來闡明：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

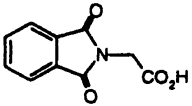
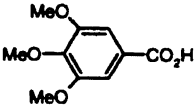
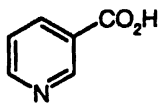
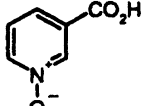
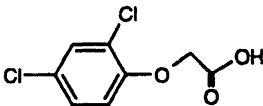
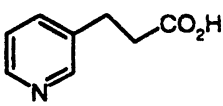
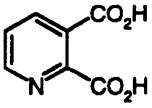
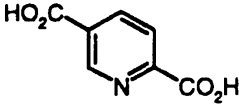
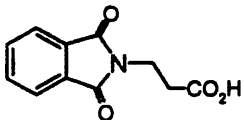
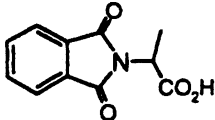
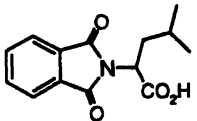
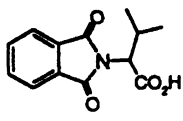
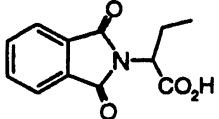
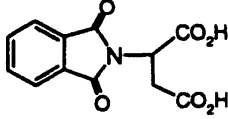
五、發明說明 (30)

 酞酸	 偏苯三酸酐
 異酞酸	 5-硝基-異酞酸
 4-硝基苯甲酸及異構物類	 苯甲酸-4-磺醯胺
 3,5-二硝基苯甲酸及異構物類	 1-萘基醋酸
 2-氯苯甲酸及異構物類	 3-羥基萘甲酸
 2,4-二氯苯甲酸及異構物類	 N-(4-羧基苯基)酞醯亞胺
 4-苯基苯甲酸	 1-萘酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

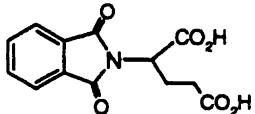
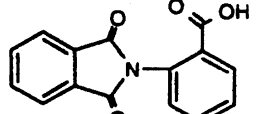
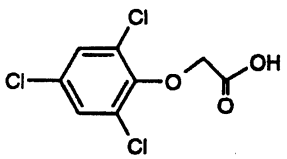
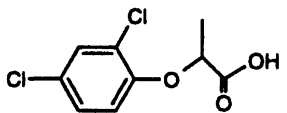
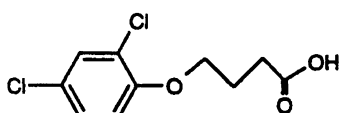
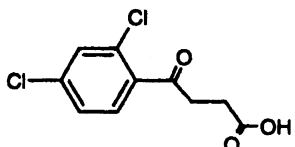
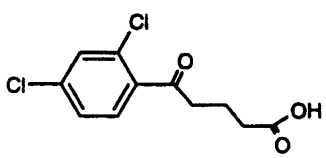
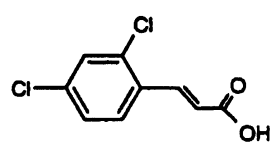
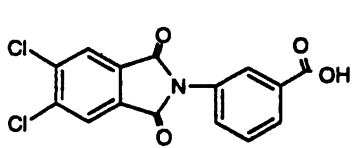
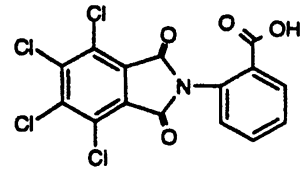
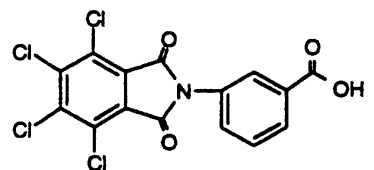
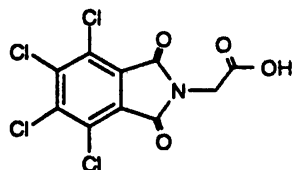
五、發明說明 (31)

 鄰酞醯甘胺酸	 3,4,5-三甲氧基苯甲酸
 菸鹼酸	 菸鹼酸N-氧化物
 2,4-二氯苯氧基醋酸	 3-吡啶丙酸
 喹啉酸	 吡啶-2,5-二羧酸
 3-酞醯亞胺基丙酸	 2-酞醯亞胺基丙酸
 4-甲基-2-酞醯亞胺基戊酸	 2-酞醯亞胺基異戊酸
 2-酞醯亞胺基丁酸	 酞醯亞胺基琥珀酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

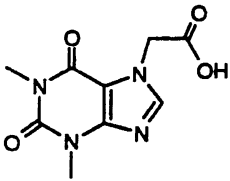
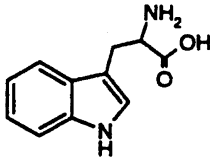
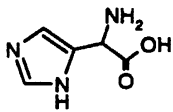
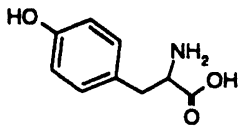
五、發明說明 (32)

 2-酞醯亞胺基戊二酸	 2-酞醯亞胺基苯甲酸
 2,4,6-三氯苯氧基醋酸	 2(2,4-二氯苯氧基)-丙酸
 4(2,4-二氯苯氧基)-丁酸	 3(2,4-二氯苯甲醯基)-丙酸
 3(2,4-二氯苯甲醯基)-丁酸	 2,4-二氯苯基丙烯酸
 3(4,5-二氯酞醯亞胺基)-苯甲酸	 2-四氯酞醯亞胺基苯甲酸
 3-四氯酞醯亞胺基苯甲酸	 四氯鄰苯二甲醯甘胺酸

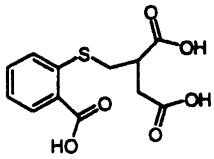
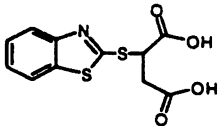
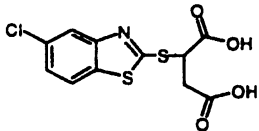
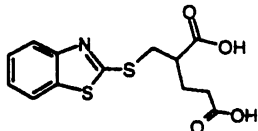
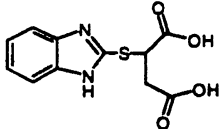
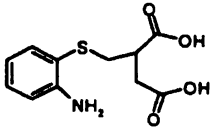
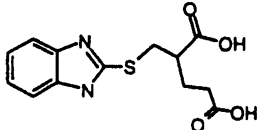
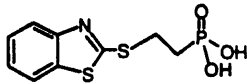
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (33)

 茶鹼-7-醋酸	 色胺酸
 組胺酸	 酪胺酸

選自於由下列單-或雙環羧酸及膦酸所組成之群的進一步特定鹽形成組分(ii)可由提供在下列之結構式來闡明：

 2(2-羧基苯基硫甲基)琥珀酸	 2-苯并噻唑-2-基硫琥珀酸
 2(5-氯苯并噻唑-2-基硫)琥珀酸	 2-苯并噻唑-2-基硫甲基戊二酸
 2-苯并咪唑-2-基硫琥珀酸	 2(2-胺基苯基硫甲基)-琥珀酸
 2-苯并咪唑-2-基硫琥珀酸	 2-苯并噻唑-2-基硫乙烷膦酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (34)

可合適作為鹽形成組分(ii)的較佳磺酸- C_1 - C_4 烷基酯類為上述提及之磺酸的甲基或乙基酯類，且可由其結構式來闡明。

較佳的鹵烷類為以上述提及之單-、雙-或三環基團所取代之 C_1 - C_8 鹵烷類的氯化物或溴化物。

根據本發明之另一個具體實施例，存在於鹽形成組分(ii)中的酸性基團(特別是磺基、羧基或膦酸基)可直接地附加(或以二價的橋基)至任何脂肪族、環脂族、脂肪環脂族、芳香族或芳香脂肪烴的骨架之UV-吸收劑部分。

較佳的二價基團選自於由-O-、-O-C(=O)-、-C(=O)-O-、-O(C_1 - C_8 伸烷基)-及 C_1 - C_8 伸烷基所組成之群。

名稱“UV-光吸收劑部分”包含任何可有效作為光穩定UV-濾光器的結構部分，其可來自存在於用來保護人類表皮或人類頭髮不受UV-輻射(特別是在290至400奈米的範圍)之化粧品及醫藥配方的UV-光吸收劑化合物。合適的UV-光吸收劑部分之實例則描述在美國專利說明書6,132,703中。較佳的UV-光吸收劑部分為一種選自於由下列取代基所組成之群：2-(2'-羥基苯基)苯并三唑類、2-羥基二苯甲酮類、苯甲酸酯類、草醯替苯胺類及2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三吡類。

特定的2-(2'-羥基苯基)苯并三唑類有2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)-苯并三唑、2-(2',4'-二羥基苯基)-苯并三唑、2-[3'-三級丁基-2'-羥基-5-(1-羥基羰基-2-乙基)-苯基]-苯并三唑、2-[3'-三級丁基-2'-羥基-5-(1-羥基羰基-2-乙基)-苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (35)

基]-5-氯苯并三唑、2-(3',5'-二-三級丁基-2'-羥基苯基)苯并三唑、2-(5'-三級丁基-2'-羥基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基)-苯并三唑、2-(3',5'-二-三級丁基-2'-羥基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-三級丁基-2'-羥基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-二級丁基-5'-三級丁基-2'-羥基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-4'-辛基氧基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-二-三級戊基-2'-羥基苯基)苯并三唑、2-(3',5'-雙(α,α -二甲基苄基)-2'-羥基苯基)-苯并三唑、2-(3'-三級丁基-2'-羥基-5'-(2-辛基氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-三級丁基-5'-[2-(2-乙基己基氧基)羰基乙基]-2'-羥基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-三級丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-5-氯苯并三唑、2-(3'-三級丁基-2'-羥基-5'-(2-甲氧基羰基乙基)苯基)-苯并三唑、2-(3'-三級丁基-2'-羥基-5'-(2-辛基氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2-(3'-三級丁基-5'-[2-(2-乙基己基氧基)羰基乙基]-2'-羥基苯基)苯并三唑、2-(3'-十二烷基-2'-羥基-5'-甲基-苯基)苯并三唑、2-(3'-三級丁基-2'-羥基-5'-(2-異辛基氧基羰基乙基)苯基)苯并三唑、2,2'-亞甲基-雙[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-苯并三唑-2-基酚]；2-[3'-三級丁基-5'-(2-甲氧基-羰基乙基)-2'-羥基苯基]-苯并三唑與聚乙二醇 300 ；
 $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2-]_2$ 的酯基交換作用產物，其中 R 可為 3'-三級丁基-4'-羥基-5'-2H-苯并三唑-2-基-苯基；2-[2'-羥基-3'-(α,α -二甲基苄基)-5'-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基]苯并三唑；及 2-[2'-羥基-3'-(1,1,3,3-四甲基丁基)-5'-(α,α -二甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (36)

基苄基)苯基]苯并三唑。

特定的2-羥基二苯甲酮類有例如4-羥基、4-甲氧基、4-辛基氧基、4-癸基氧基、4-十二烷基氧基、4-苄基氧基、2,4-二羥基、4,2',4'-三羥基及2'-羥基-4,4'-二甲氧基衍生物類。

特定的苯甲酸酯類有例如水楊酸4-三級丁基-苯酯、水楊酸苯酯、水楊酸辛基苯酯、二苯甲醯基間苯二酚、雙(4-三級丁基苯甲醯基)間苯二酚、苯甲醯基間苯二酚、3,5-二-三級丁基-4-羥基苯甲酸2,4-二-三級丁基苯酯、3,5-二-三級丁基-4-羥基苯甲酸十六烷酯、3,5-二-三級丁基-4-羥基苯甲酸十八烷酯、3,5-二-三級丁基-4-羥基苯甲酸2-甲基-4,6-二-三級丁基-苯酯。

特定的草醯替苯胺類有例如2-乙基-2'-羥基草醯替苯胺、4,4'-二辛基氧基草醯替苯胺、2,2'-二乙氧基草醯替苯胺、2,2'-二辛基氧基-5,5'-二-三級丁基草醯替苯胺、2,2'-二十二烷基氧基-5,5'-二-三級丁基草醯替苯胺、2-乙氧基-2'-乙基草醯替苯胺、N,N'-雙(3-二甲基胺基丙基)草醯胺、2-乙氧基-5-三級丁基-2'-乙基草醯替苯胺；及其與2-乙氧基-2'-乙基-5,4'-二-三級丁基草醯替苯胺之混合物；鄰-及對-甲氧基-、鄰-及對-乙氧基-二取代的草醯替苯胺類之混合物。

特定的2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三吡啶類有例如2,4-雙(聯苯-4-基)-6-(2,6-二羥基)-1,3,5-三吡啶、2-(2,4-二羥基苯基)-4,6-二苯基1,3,5-三吡啶、2,4,6-三(2-羥基-4-辛基氧基苯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (37)

基)-1,3,5-三吡、2-(2-羥基-4-辛基氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-(2,4-二羥基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2,4-雙(2-羥基-4-丙基氧基苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-(2-羥基-4-辛基氧基苯基)-4,6-雙(4-甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-(2-羥基-4-十二烷基氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-(2-羥基-4-三癸基氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-丁基氧基丙基氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-辛基氧基丙基氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-[4-(十二烷基氧基/十三烷基氧基-2-羥基-丙氧基)-2-羥基苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-[2-羥基-4-(2-羥基-3-十二烷基氧基-丙氧基)苯基]-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡、2-(2-羥基-4-己基氧基)苯基-4,6-二苯基-1,3,5-三吡、2-(2-羥基-4-甲氧基苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三吡、2,4,6-三[2-羥基-4-(3-丁氧基-2-羥基-丙氧基)苯基]-1,3,5-三吡、2-(2-羥基苯基)-4-(4-甲氧基苯基)-6-苯基-1,3,5-三吡、2-{2-羥基-4-[3-(2-乙基己基-1-氧基)-2-羥基丙基氧基]苯基}-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡。

特別佳的UV-光吸收劑類可選自於由下列所組成之群：(2,4-二羥基苯基)-苯基甲基酮、2-苯并三唑-2-基-4-甲基酚、4-苯并三唑-2-基苯-1,3-二醇、3-[3-三級丁基-5-(5-氯苯并三唑-2-基)-4-羥基苯基]丙酸、3-[5-(苯并三唑-2-基)-3-三級丁基-4-羥基苯基]丙酸；4-(4,6-二苯基)-1,3,5-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明（ 38 ）

三吡啶-2-基-苯-1,3-二醇、4-[4,6-雙(聯苯-4-基)-1,3,5-三吡啶-2-基]-苯-1,3-二醇、4-[4,6-二-(2,4-二-羥基苯基)-1,3,5-三吡啶-2-基]苯-1,3-二醇及N'-2-乙基苯基-N'-2-羥基苯基草醯胺。

在另一個較佳的具體實施例中，在嵌段共聚物上的鹽基團可藉由與活化的鹵烷或有機磺酸之烷基酯的季銨化作用而來自於化合物(III)的胺結構。於此實例中，較佳的鹽形成組分(II)實例有氯化苄、氯化2-氯苄、氯化4-氯苄、氯化2,4-二氯苄、對-甲苯磺酸甲基酯、對-甲苯磺酸乙基酯，及先前描述的單環、雙環或三環磺酸類之甲基-或乙基酯類。

組分b)

合適之可分散的有機顏料可選自於由下列所組成之群：偶氮、雙偶氮、萘酚、苯并咪唑啉酮、偶氮縮合物、金屬錯合物、異吲哚啉酮及異吲哚啉顏料、chinophthalon顏料、二噁吡啶顏料；及由下列所組成之群的多環顏料：靛藍、硫靛、二氫呋喃吡啶二酮類、酞青類、二苯并蒽類、perionones、蒽醌類(諸如胺基蒽醌類或羥基蒽醌類)、蒽噻啉類、陰丹酮類、黃烷士酮類、皮蒽酮類、antanthrones、異蒽酮紫類、二酮吡咯并吡咯；及吡啶類，例如吡啶紫色、顏料、有珍珠光彩的薄片及其類似物。有機顏料的進一步實例可在專題論文：W.赫伯斯特(Herbst)，K.漢爵(Hunger)“工業有機顏料(Industrielle organische Pigmente)”第2版，1995，VCH Verlagsgesellschaft，ISBN：3-527-28744-2中發現。

五、發明說明 (39)

合適之可分散的無機顏料可選自於由下列所組成之群：金屬的薄片，諸如鋁、氧化鋁、碳酸鈣、氧化矽及矽酸鹽、氧化鐵(III)、氧化鉻(III)、氧化鈦(IV)、氧化鋯(IV)、氧化鋅、硫化鋅、磷酸鋅、混合的金屬氧化物磷酸鹽類、硫化鉬、硫化鎘、碳黑或石墨；釩酸鹽類，諸如釩酸鈹；鉻酸鹽類，諸如鉻酸鉛(IV)；及鉬酸鹽類，諸如鉬酸鉛(IV)；及其混合物、結晶形式或改質物，諸如金紅石(rutil)、銳錐石(anatas)、雲母、滑石或高嶺土。

除了組分a)(聚合物組分)及組分b)(顏料)外，該組成物可包括習知的黏結劑(例如用來製備塗佈組成物)，例如塗料、充填劑；及其它習知的選自於由下列所組成之群的添加劑：表面活性劑、安定劑、UV-吸收劑、HALS-安定劑、抗發泡劑、抗氧化劑、染料、增塑劑、觸變劑、脫水觸媒、抗結皮劑及平整劑。

該組成物亦可包括其它習知的添加劑，諸如抗氧化劑、光安定劑(例如草醯胺或羥基苯基-s-三吡型式)、流量控制劑、流變控制劑(諸如燻過的二氧化矽)、微凝膠、篩選劑、淬滅劑或吸收劑。這些添加劑可各別地加入或可為混合物。

該組成物可包含之上述提及的顏料組分b)量為0.1至99.9重量%，較佳為0.1至50.0重量%及特別佳為1.0至30.0重量%。

本發明之一個特別佳的具體實施例係關於一種組成物，其包括：

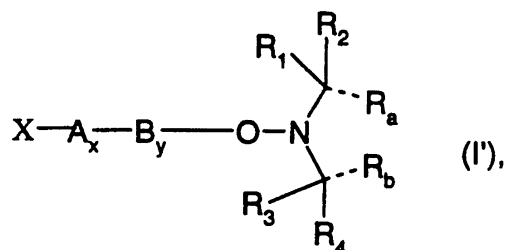
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (40)

a) 0.1-99.9 重量 % 的分散劑組合物，其基本上由下列組分所組成：

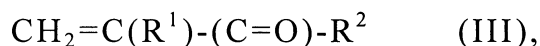
i) 下式之嵌段共聚物：



其中

X 為一鏈終端基團；

A 及 B 為不同的聚合物嵌段，其可由選自於由下列所組成之群的已乙烯基化不飽和之單體的非離子重覆單元所組成：苯乙烯類、丙烯酸及甲基丙烯酸- C_1 - C_{24} 烷基酯類、丙烯酸及甲基丙烯酸-羥基- C_2 - C_6 烷基酯類、丙烯酸及甲基丙稀的酸-二羥基- C_3 - C_4 烷基酯類、具有聚- C_2 - C_4 烷二醇酯基團的丙烯酸及甲基丙烯酸酯類，其中該酯基團可以 C_1 - C_{24} 烷氧基取代；及其中存在於聚合物嵌段 A 及 B 之一中而以離子基團取代的已乙烯基化不飽和之單體重覆單元，可由由下式化合物形成之鹽的陽離子或陰離子部分表示：



其中

R^1 可為氫或 C_1 - C_4 烷基；及

R^2 可為 -OH、 C_1 - C_4 烷基 (其由羧基、磺基或膦酸基取代)；或經胺基取代而選自於由下列所組成之群的 C_2 - C_{18} 烷氧基：胺基 C_2 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_4 烷基胺基- C_2 - C_{18} 烷氧基、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (41)

二-C₁-C₄烷基胺基-C₂-C₁₈烷氧基、羥基-C₂-C₄烷基胺基-C₂-C₁₈烷氧基及C₁-C₄烷基-(羥基-C₂-C₄烷基)胺基-C₂-C₁₈烷氧基；

或其中存在於聚合物嵌段A及B之一中而以離子基團取代的已乙烯基化不飽和之單體的重覆單元有選自於由下列所組成之群的胺基單體之酸加成鹽：經胺基取代的苯乙烯、經(C₁-C₄烷基)₁₋₂胺基取代的苯乙烯、N-單-(C₁-C₄烷基)₁₋₂胺基-C₂-C₄烷基(甲基)丙烯醯胺及N,N-二-(C₁-C₄烷基)₁₋₂胺基-C₂-C₄烷基(甲基)丙烯醯胺；

x及y可為大於0的數字，而可定義出在聚合物嵌段A及B中的單體重覆單元之數目；

R₁及R₂之一可為C₁-C₇烷基或羥基-C₁-C₇烷基；而另一個可為C₁-C₄烷基、或由C₁-C₄烷氧基羰基或C₁-C₄烷氧基或羥基-C₁-C₇烷基取代的C₁-C₄烷基；或

R₁及R₂二者可與C-原子毗連在一起而為C₃-C₇環烷基；

R₃及R₄可各自獨立地如R₁及R₂之定義或可為-H；

R_a可為氫，或選自於由下列所組成之群的取代基：
C₁-C₄烷基、羥基-C₁-C₄烷基、C₅-C₁₀芳基、C₅-C₁₀芳基-C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷基-C₅-C₁₀芳基、氰基、C₁-C₄烷氧基羰基、C₁-C₄烷醯基氧基、C₁-C₄烷醯基氧基-C₁-C₄烷基、胺甲醯基、單-或二-C₁-C₄烷基胺甲醯基、單-或二-2-羥乙基胺甲醯基、甲脒基、2-咪唑基、1-羥基-2-羥甲基-2-丙基胺甲醯基、1,1-二羥甲基-2-羥基胺甲醯基及-P=O(O-C₁-C₄烷基)₂；
及

五、發明說明 (42)

R_b 如 R_a 之定義；或

R_a 及 R_b 可一起為二價基團而形成 5-、6-、7-或 8-員脂肪族或芳香族雜環基團，其可包括 1-3 個額外的選自於由氮、氧及硫所組成之群的雜原子；及

(ii) 一種鹽形成組分，其可選自於由下列所組成之群：單-、雙-或三環磺酸、羧酸及膦酸；以單-、雙-或三環基團取代的脂肪族磺酸、羧酸或膦酸；以單-、雙-或三環基團取代的鹵烷；及單-、雙-或三環磺酸的 C_1 - C_4 烷基酯或苄基酯，及

b) 0.1-99.9 重量%之可分散的無機或有機顏料粒子。

本發明之高度較佳的具體實施例係關於一種組成物，其包括：

a) 0.1-99.9 重量%之分散劑組合物，其基本上由下列組分所組成：

i) 嵌段共聚物 (I')，

其中

X 為一鏈終端碎片；

聚合物嵌段 A 及 B 之一基本上由選自於由下列所組成之群的已乙烯基化不飽和之單體的重覆單元所組成：苯乙烯類、丙烯酸及甲基丙烯酸- C_1 - C_{24} 烷基酯類、丙烯酸及甲基丙烯酸-羥基- C_2 - C_6 烷基酯類、丙烯酸及甲基丙烯酸-二羥基- C_3 - C_4 烷基酯類、具有聚- C_2 - C_4 烷二醇酯基團的丙烯酸及甲基丙烯酸酯類，其中該酯基團可以 C_1 - C_{24} 烷氧基取代；及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

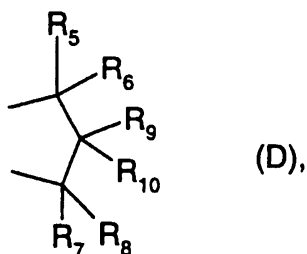
五、發明說明 (43)

其中存在於聚合物嵌段A及B之一中而以離子基團取代的已乙烯基化不飽和之單體的重覆單元，其可由一酸加成鹽來表示、或可藉由季銨化選自於由下列所組成之群而形成的鹽之陽離子部分來表示：4-胺基苯乙烯、4-二甲基胺基苯乙烯、或選自於由下列所組成之群的丙烯酸胺烷酯或甲基丙烯酸胺烷酯：丙烯酸2-二甲基胺基乙酯(DMAEA)、甲基丙烯酸2-二甲基胺基乙酯(DMAEMA)、丙烯酸2-二乙基胺基乙酯(DEAEA)、甲基丙烯酸2-二乙基胺基乙酯(DEAEMA)、丙烯酸2-三級丁基胺基乙酯(t-BAEA)、甲基丙烯酸2-三級丁基胺基乙酯(t-BAEMA)、3-二甲基胺基丙基甲基丙烯酸醯胺、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶及1-乙烯基咪唑；

x及y可為大於0的數字，而可定義出在聚合物嵌段A及B中的單體重覆單元之數目；

R₁及R₂之一為甲基，而另一個為甲基或乙基；R₃及R₄之一為甲基，而另一個為甲基或乙基；及

R_a及R_b可一起為下面部分式之基團：



其中

R₅、R₆、R₇及R₈可彼此各自獨立地為氫、甲基或乙基；

及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (44)

R_9 及 R_{10} 之一可彼此各自獨立地為氫或取代基；或 R_9 及 R_{10} 二者皆為取代基；及

(ii)一種鹽形成組分，其可選自於由下列所組成之群：單-、雙-或三環磺酸、羧酸及膦酸；以單-、雙-或三環基團取代之脂肪族磺酸、羧酸或膦酸；以單-、雙-或三環基團取代之鹵烷；及單-、雙-或三環磺酸的 C_1 - C_4 烷基酯或苄基酯；及

b)0.1-99.9重量%之可分散的無機或有機顏料粒子。

本發明的另一個具體實施例係關於一種用來製備上述提及的顏料分散劑之方法，其包括利用自由基聚合反應共聚合碎片A及B來製備嵌段共聚物(I)，及

α)以該鹽形成組分改質該嵌段共聚物，分離，且將該經改質的嵌段共聚物加入至可分散的顏料粒子及可選擇的黏合劑材料、充填劑或其它習知的添加劑；或

β)於可分散的顏料粒子及可選擇的黏合劑材料、充填劑或其它習知的添加劑之存在下，以該鹽形成組分改質該嵌段共聚物。

所應用的自由基聚合方法為所謂的使用上述定義的 $>N-O-X'$ 化合物(A)之活的聚合反應($>N-O-R$ 方法)。另一方面，X及Y之一可為自由基起始劑的碎片，而另一個為從硝醯基自由基(B)來的鏈終端基團。於上述提及的自由基起始劑之存在下所應用的聚合方法為所謂的使用 $>N-O\cdot$ 化合物之活的聚合反應。

該聚合製程可以主體進行，或於水或有機溶劑或其混

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (45)

合物存在下進行。可將額外的共溶劑或表面活性劑(諸如二醇類或脂肪酸的銨鹽)加入至該反應混合物。溶劑的量應該保持儘可能的低。反應混合物可含量為1.0至99.9重量%之上述提及的單體或寡聚物，較佳為5.0至99.9重量%，特別佳為50.0至99.9重量%，以存在於聚合產物中的單體為準。

若使用有機溶劑，合適的溶劑或溶劑混合物典型為純的烷類(己烷、庚烷、辛烷、異辛烷)、烴類(苯、甲苯、二甲苯)、經鹵化的烴類(氯苯)、烷醇類(甲醇、乙醇、乙二醇、乙二醇單甲基醚)、酯類(醋酸乙酯、醋酸丙基、丁基或己基酯)及醚類(二乙基醚、二丁基醚、乙二醇二甲基醚、四氫呋喃或其混合物)。

若使用水作為溶劑時，該反應混合物可以一種能與水溶混或具親水性的共溶劑補充。然後，該反應混合物將遍及單體轉換時期保持在均勻的單相中。可使用任何能溶於水或可與水溶混的共溶劑，只要該水溶劑媒質可有效地提供能防止反應物或聚合物產物析出或相分離直到完全完成聚合反應之溶劑系統。在此方法中有用的典型共溶劑可選自於由下列所組成之群：脂肪族醇類、二醇類、醚類、二醇醚類、吡咯烷類、N-烷基吡咯啉酮類(alkylpyrrolidinones)、N-烷基吡咯啉酮類(alkylpyrrolidones)、聚乙二醇類、聚丙二醇類、醯胺類、羧酸類及其鹽類、酯類、有機硫化物類、亞砷類、砷類、醇衍生物類、羥基醚衍生物類(諸如丁基卡必醇或乙二醇乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (46)

醚、胺基醇類、酮類及其類似物)、和其衍生物及混合物。特定的實例包括甲醇、乙醇、丙醇、二噁烷、乙二醇、丙二醇、二甘醇、甘油、二丙二醇、四氫呋喃及其它可溶於水或可與水溶混的材料，及其混合物。當選擇可用於此方法之水與可溶於水或可與水溶混的有機溶劑之混合物時，水與共溶劑的重量比率典型地在約100：0至約10：90的範圍內。

當使用單體混合物或單體/寡聚物混合物時，以混合物的平均分子量為準計算莫耳%。

本發明之親水性單體、聚合物及共聚物可例如利用蒸發、析出、萃取、改變反應媒質的pH或可利用其它熟知之習知的分離技術來彼此分離，或與聚合反應混合物分離。

該聚合反應的溫度範圍可從約50°C至約180°C，較佳地從約80°C至約150°C。在大於約180°C的溫度下，會減少單體經控制地轉換成聚合物，且會形成喜歡熱起始的聚合物等不想要的副產物，或其會發生組分分解。

在本方法的另一個具體實施例中，該聚合反應可於一能活化經控制的自由基聚合反應之合適的觸媒和該聚合反應起始劑X-Y(其包含一可自由基轉移的原子或基團·X)的存在下，使用原子轉移自由基聚合反應(ATRP)方法來進行。該型式的起始劑則描述在WO 96/30421及WO 98/01480中。較佳的可自由基轉移之原子或基團·X為·Cl或·Br，其可從起始劑分子中裂解為一自由基，且隨後會在聚合反應後作為一離去基團而以在下列定義之>N→O化合物(V)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (47)

來置換。

特定的起始劑可選自於由下列所組成之群： α, α' -二氯-或 α, α' -二溴二甲苯、對-甲苯氯化砒基(PTS)、六-(α -氯-或 α -溴甲基)-苯、2-氯-或2-溴丙酸、2-氯-或2-溴異丁酸、氯化或溴化1-苯乙基、2-氯-或2-溴丙酸甲基或乙基酯、2-溴-異丁酸乙酯或2-氯-異丁酸乙酯、氯-或溴乙腈、2-氯-或2-溴丙腈、 α -溴-苯乙腈及 α -溴- γ -丁內酯(=2-溴-二氫-2(3H)-呋喃酮)。

能活化經控制的自由基聚合反應之合適的觸媒為一種過渡金屬錯合物觸媒鹽，其在氧化還原系統的較低氧化狀態中以一種可氧化的錯合物離子狀態存在。此氧化還原系統的較佳實例可選自於由下列所組成之群：基團V(B)、VI(B)、VII(B)、VIII、IB及IIB元素，諸如 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 、 Cu^0/Cu^+ 、 $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 Ni^0/Ni^+ 、 $\text{Ni}^+/\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^0/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 或 $\text{Zn}^+/\text{Zn}^{2+}$ 。

離子電荷可由通常在過渡金屬的錯合物化學中所熟知之陰離子配位基抵消，此類衍生自無機或有機酸的氫化物離子(H^-)或陰離子之實例有鹵化物類，例如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 或 I^- ；具有過渡金屬的鹵素錯合物類，諸如 Cu^+Br_2^- ；型式 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 或 AsF_6^- 之鹵素錯合物類；氧酸之陰離子類，諸如硫酸鹽、磷酸鹽、過氯酸鹽、過溴酸鹽、過碘酸鹽、銻酸鹽、砷酸鹽或硝酸鹽；醇化物類；或乙炔化合物類；或環戊二烯的陰離子類。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (48)

所顯現的陰離子配位基及中性配位基亦可上至該錯合物陽離子的較佳配位數，特別是四、五或六。額外的負電荷可由陽離子抵消，特別是單價陽離子(諸如 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 或 $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{烷基})_4\text{N}^+$)。

合適的中性配位基有通常在過渡金屬的錯合物化學中所熟知之無機或有機的中性配位基。它們可經由 σ -、 π -、 μ -、 η -型式的鍵結或其任何組合而配位至金屬離子，其數量可上至該錯合物陽離子的較佳配位數。合適的無機配位基可選自於由水(H_2O)、胺基、氮、一氧化碳及亞硝鹽基所組成之群。合適的有機配位基可選自於由下列所組成之群：磷類，例如 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ 、 $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{P}$ 或 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ ；二-、三-、四-及羥基胺類，諸如乙二胺、乙二胺基四醋酸酯(EDTA)、N,N-二甲基-N',N'-雙(2-二甲基胺基乙基)-乙二胺(Me_6TREN)、兒茶酚、N,N'-二甲基-1,2-苯二胺、2-(甲基胺基)酚、3-(甲基胺基)-2-丁醇或N,N'-雙(1,1-二甲基乙基)-1,2-乙二胺、N,N,N',N'',N''-五甲基二乙基三胺(PMDETA)； $\text{C}_1\text{-C}_8$ -二醇類或甘油酯類，例如乙二醇或丙二醇或其衍生物類，例如二-、三-或四甘醇二甲醚；及單螯基或二螯基之雜環 e^- 提供者配位基。

該可氧化的過渡金屬錯合物觸媒可在個別的初始反應步驟中從其配位基來形成，或較佳地從其過渡金屬鹽(例如 Cu(I)Cl)就地形成，然後其可藉由加入與存在於錯合物觸媒中的配位基相符合之化合物而轉換成錯合物化合物，例如可加入乙二胺、EDTA、 Me_6TREN 或PMDETA。

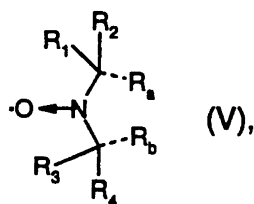
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (49)

此可允許靈活的聚合反應型式之聚合製程的多種優點則由 K. 馬帝雅諸斯吉 (Matyjaszewski) 描述在 ACS Symp. Ser. Vol. 685(1998), pg.2-30 中。

在完成該聚合步驟製程後，可分離所獲得的聚合物，或就地加入下式之 $>N \rightarrow O$ 化合物：



其與基團 A_0 相符合，且 R_1 - R_4 及 R_a 及 R_b 如上述所定義。本方法之分離步驟可利用熟知的程序來進行，例如可蒸發及過濾掉未反應的單體。在該聚合產物完成以 $>N \rightarrow O$ 化合物 (V) 取代後，過濾掉該觸媒鹽，接著蒸發掉溶劑或在一合適的液相中析出 $>N \rightarrow O$ 聚合物 (I)，過濾該已析出的聚合物且洗滌及乾燥。

消除該離去基 -X (例如鹵素) 且讓該聚合產物以 $>N \rightarrow O$ 化合物 (V) 取代可有利地藉由將聚合產物溶解在一溶劑中且加入 $>N \rightarrow O$ 化合物 (V) 之方法來進行。該反應可在室溫至反應混合物的沸騰溫度之溫度範圍中進行，較佳地從室溫至 100°C 。在可氧化的過渡金屬錯合物觸媒鹽中之過渡金屬可從其較低的氧化狀態 (在上述提及的氧化還原系統中) 轉換至其較高的氧化狀態。在該方法的一個較佳具體實施例中，Cu(I) 錯合物觸媒鹽會轉換成相符合的 Cu(II) 氧化狀態。

因為本聚合反應為一種“活的”聚合反應，其可實際上任意地起始及終止。由上述定義的方法獲得之嵌段共聚物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明（ 50）

(I)具有低的多分散性。較佳地，該多分散性從1.01至2.2，更佳為1.01至1.9，最佳為1.01至1.5。

根據方法變化 α)，該嵌段共聚物(I)可藉由加入上述定義的鹽形成組分(ii)而改質，且以純的形式分離出該經改質的嵌段共聚物(I)，或可為在水或有機溶劑或二者之混合物中的溶液或分散劑。然後，將該經改質的嵌段共聚物以純的形式(或以溶液或分散劑)加入至可分散的顏料粒子和可選擇的黏合劑材料、充填劑或其它習知的添加劑。

在本方法的另一個具體實施例中，可進一步加工該些聚合物或共聚物，而在大部分沒有任何進一步純化步驟之情況下使用。此當在意欲增加工業規模時為重要的優點。根據方法變化 β)，該嵌段共聚物(I)能於可分散的顏料粒子及可選擇的黏合劑材料、充填劑或其它習知的添加劑之存在下，以鹽形成組分(ii)改質。鹽形成組分(ii)、可分散的顏料粒子及可選擇的組分(諸如黏合劑材料、充填劑或其它習知的添加劑(例如溶劑))之個別的混合物，可藉由加入嵌段共聚物(I)而製備。

根據上述的方法，進行該些各別的混合步驟(包括嵌段共聚物(I)、鹽形成組分(ii)及該組成物之可選擇的組分)之相繼順序非為關鍵。

可使用習知的技術將顏料加入至該聚合物分散劑，諸如高速混合、球磨研磨、沙磨研磨、立式球磨或二或三個滾筒研磨。所產生的顏料分散劑之顏料與分散劑黏合劑的重量比率約0.1：100.0至1500.0：100.0。

五、發明說明 (51)

存在於分散劑中的有機溶劑已在上述中提及(參見方法)，較佳為通常在塗層技術中所使用的溶劑。對以水為基底的塗層應用來說，除了水之外，可較佳地使用極性、可與水溶混的溶劑，諸如C₁-C₄醇類，例如甲醇、乙醇或異丙醇；二醇醚類，如丁基乙二醇或甲氧基丙二醇；多元醇類，例如甘油；或乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、三乙二醇或丙二醇。對以溶劑為基底的塗佈系統來說，較佳地為使用較少極性的溶劑，如脂肪烴酯類，如醋酸正丁酯；或二醇醚類，如甲氧基丙二醇；或二醇醚酯類，如甲氧基丙二醇醋酸酯。

在方法變化α)或β)的另一個較佳具體實施例中，細微顏料分散劑之製備可藉由將該些顏料與一聚合物溶液或一聚合物的水性乳液混合，藉由蒸發掉溶劑及/或水來濃縮所產生的混合物(較佳地至乾燥)，及選擇性將所產生的濃縮物進一步接受熱及/或機械處理，以製備一種包含顏料及聚合物的混合物，然後可將其隨後分散在水及/或有機溶劑中。根據此方法，該顏料與改質嵌段共聚物的固體組成物容易分散，且可在不需要時間及能量強密集的研磨下併入例如塗料配方中。

當製備該分散劑時，可另外使用上述提及之用來製備組成物的方法，諸如高速混合、球磨研磨、沙磨研磨、立式研磨或二或三個滾筒研磨。

本發明亦關於使用上述描述的顏料分散劑來製備塗佈組成物、印刷、圖像、墨水、漆、經著色的塑膠、黏著劑、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明（ 52 ）

鑄模樹脂、填充複合物、經玻璃纖維補強的複合物、層壓板、以水泥為基底的建造物材料(如灰泥及瓦溝黏著劑)。同樣特別有興趣的特定具體實施例為上述提及之用來製備塗佈組成物(例如塗料)分散劑的方法。本發明因此亦關於一種組成物，其中將塗層用之成膜黏合劑c)加入至包含上述描述的組分a)及b)之組成物。

該新穎的塗佈組成物較佳地在組成物中，於每100.0重量份的固體黏合劑c)下包含0.01-100.0重量份的結合組分a)及b)，特別是0.05-50.0份，特別是0.1-20.0份。

黏合劑c)原則上可為任何在工業上常用的黏合劑，例如在烏爾曼氏(Ullmann's)工業化學百科全書，第5版，第A18卷，pp.368-426，VCH，溫漢(Weinheim)1991，德國中描述的那些。通常來說，該成膜黏合劑乃以熱塑性或熱固性樹脂為主，且主要為熱固性樹脂。其實例有醇酸樹脂、丙烯酸、聚酯、酚、馬來胺、環氧基及聚胺基甲酸酯樹脂及其混合物。亦可使用能由輻照硬化的樹脂或風乾的樹脂。

組分c)可為任何可冷硬化或可熱硬化的黏合劑。可優良地加入一硬化觸媒。可加速黏合劑硬化之合適的觸媒則例如描述在烏爾曼氏，Vol. A18，p.469中。

較佳的塗佈組成物為組分c)為一種包含一功能性丙烯酸酯樹脂及一交聯劑的黏合劑。包含特定的黏合劑之塗佈組成物實例有：

1)塗料類，以可冷或熱交聯的醇酸樹脂、丙烯酸酯、聚酯、環氧基或馬來胺樹脂或此些樹脂之混合物為主，若

五、發明說明 (53)

必要時可加入一硬化觸媒；

2)二組分聚胺基甲酸酯塗料類，以含羥基的丙烯酸酯、聚酯或聚醚樹脂、脂肪族或芳香族異氰酸酯類、異氰脞酸酯類或聚異氰酸酯類為主；

3)單組分聚胺基甲酸酯塗料類，以嵌段的異氰酸酯類、異氰脞酸酯類或會在烘烤期間去嵌段之聚異氰酸酯類為主，若必要時可加入馬來胺樹脂；

4)單組分聚胺基甲酸酯塗料類，以三烷氧基羰基三吡交聯劑與包含羥基的樹脂(諸如丙烯酸酯、聚酯或聚醚樹脂)為主；

5)單組分聚胺基甲酸酯塗料類，以脂肪族或芳香族胺基甲酸酯丙烯酸酯類或在胺基甲酸酯結構中具有游離胺基的聚胺基甲酸酯丙烯酸酯類、馬來胺樹脂或聚醚樹脂為主，若需要的話可加入硬化觸媒；

6)二組分塗料類，以(聚)酮亞胺類、脂肪族或芳香族異氰酸鹽類、異氰脞酸酯類或聚異氰酸酯類為主；

7)二組分塗料類，以(聚)酮亞胺類、不飽和丙烯酸酯樹脂或聚乙醯醋酸酯樹脂或甲基丙烯醯胺基羥基醋酸甲基酯為主；

8)二組分塗料類，以含羧基-或胺基的聚丙烯酸酯類及聚環氧化合物類為主；

9)二組分塗料類，以含酞基團、多羥基或多胺基組分的丙烯酸酯樹脂為主；

10)二組分塗料類，以含丙烯酸酯的酞類及聚環氧化合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (54)

物類為主；

11)二組分塗料類，以包含酞基團的(聚)噁唑啉類及丙烯酸酯樹脂、或不飽和丙烯酸酯樹脂、或脂肪族或芳香族異氰酸鹽類、異氰脞酸酯類或聚異氰酸酯類為主；

12)二組分塗料類，以不飽和聚丙烯酸鹽類及聚丙二酸酯類為主；

13)熱塑性聚丙烯酸酯塗料類，以熱塑性丙烯酸酯樹脂或與經醚化的馬來胺樹脂組合之外部交聯丙烯酸酯樹脂為主；

14)塗料系統，以經矽氧烷改質或經氟改質的丙烯酸酯樹脂為主。

除了上述提及的組分外，根據本發明之塗佈組成物較佳地包含一種具有空間位阻胺型式的光安定劑類，2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三吡及/或2-羥基苯基-2H-苯并三唑型式。可有利地加入的2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三吡型式之光安定劑的進一步實例可在例如已公告的專利文獻中發現，例如US-A-4,619,956、EP-A-0434608、US-A-5,198,498、US-A-5,322,868、US-A-5,369,140、US-A-5,298,067、WO-94/18278、EP-A-0 704 437、GB-A-2 297 091、WO-96/28431。特別的工藝興趣為加入2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三吡類及/或2-羥基苯基-2H-苯并-三唑類，特別是2-(2-羥基苯基)-1,3,5-三吡類。

除了上述提及的組分外，該塗佈組成物亦可包含更多的組分，其實例有溶劑、顏料、染料、增塑劑、安定劑、

五、發明說明 (55)

觸變劑、脫水觸媒及/或平整劑。可能的組分實例有在烏爾曼氏，Vol. A18，pp.429-471中描述的那些。

可能的脫水觸媒或硬化觸媒有例如有機金屬化合物類、胺類、含胺基樹脂類及/或磷類。有機金屬化合物的實例有金屬羧酸鹽類，特別是Pb、Mn、Co、Zn、Zr或Cu這些金屬；或金屬螯合物類，特別是Al、Ti或Zr這些金屬；或有機金屬化合物類，諸如有機錫化合物類。

金屬羧酸鹽類的實例有Pb、Mn或Zn之硬脂酸鹽類；Co、Zn或Cu之辛酸鹽類；Mn及Co之環烷酸鹽類；或符合的亞油酸鹽類、樹脂酸鹽類或樹脂酸鹽類。

金屬螯合物類的實例有乙醯基丙酮、醋酸乙基乙醯基酯、水楊醛、水楊醛肟、鄰-羥基乙醯基苯或醋酸乙基三氟乙醯基酯的鋁、鈦或鋇螯合物類；及這些金屬的醇鹽類。

有機錫化合物類的實例有氧化二丁錫、二月桂酸二丁錫或二辛酸二丁錫。

胺類(特別是三級胺類)的實例有例如三丁胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-二甲基乙醇胺、N-乙基嗎福啉、N-甲基嗎福啉或二氮二環辛烷(三乙撐二胺)及其鹽類。進一步的實例有四級銨鹽，例如氯化三甲基苄基銨。

含胺基的樹脂可同時為黏合劑及硬化觸媒。其實例有含胺基的丙烯酸酯共聚物。

所使用的硬化觸媒亦可為一種磷，例如三苯磷。

新穎的塗佈組成物亦可為能輻照硬化的塗佈組成物。於此實例中，該黏合劑基本上包括具有乙烯基化不飽和鍵

五、發明說明 (56)

的單體或寡聚性化合物，其在塗佈後可藉由光化輻射來硬化(即轉換成交聯)成高分子量形式。若該系統可由UV-硬化，其同樣地通常會包含一光起始劑。相符合的系統描述在上述提及的烏爾曼氏，Vol. A18，第451-453頁之公告中。在可輻照硬化的塗佈組成物中，亦可使用該新穎的安定劑而沒有加入空間位阻胺類。

根據本發明之塗佈組成物可塗佈至任何想要的基材，例如金屬、木頭、塑膠或陶瓷材料。它們較佳地使用作為汽車塗料中的表面覆蓋物。若該表面覆蓋物包含二層(其下層經著色而上層不著色)，該新穎的塗佈組成物可使用作為上層或下層或此二層，但是較佳為用做上層。

該新穎的塗佈組成物可利用常用的方法塗佈至基材，例如可利用刷塗、噴灑、傾倒、浸泡或電泳；亦參見烏爾曼氏，Vol. A18，pp.491-500。

可依黏合劑系統而定，在室溫下硬化該塗層或可在加熱下硬化。該塗層較佳地在50-150°C下硬化，而在粉末塗層或線圈狀塗層的實例中甚至是在較高的溫度下硬化。

根據本發明所獲得的塗層具有優良的抗光、氧及熱損害效應；可特別提及的是，如此獲得之塗層(例如塗料類)具有好的光安定性及耐候性。

因此，本發明亦關於一種塗層，特別是一種塗料，其已由根據本發明之式(I)的化合物成分而具有穩定的抗光、氧及熱損害效應。該塗料較佳為一種汽車用之表面覆蓋物。再者，本發明係關於一種用來安定一以有機聚合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (57)

類為主的塗層而抵抗光、氧及/或熱損害之方法，其包括將該塗佈組成混合物與包含式(I)之化合物混合；及關於在塗佈組成物中使用包含式(I)之化合物的混合物作為抗由光、氧及/或熱損害的安定劑。

該塗佈組成物可包含一種能溶解黏合劑的有機溶劑或溶劑混合物。另一方面，該塗佈組成物可為一種水溶液或分散劑。該媒劑亦可為一種有機溶劑與水的混合物。該塗佈組成物可為高固體塗料或可無溶劑(例如一種粉末塗佈材料)。粉末塗層例如有在烏爾曼氏，A18，第438-444頁中描述的那些。該粉末塗佈材料亦可為一種粉末料漿形式(較佳地將該粉末分散在水中)。

同樣較佳的為將該塗佈組成物使用作為應用在汽車工業中之表面覆蓋物，特別是作為該塗料之經著色或未經著色的表面覆蓋物。但是，其亦可使用做為下塗層。

上述提及的塗佈組成物或分散系統可額外地包含充填劑，諸如碳酸鈣、矽酸鹽、玻璃纖維、玻璃微珠、滑石、高嶺土、雲母、硫酸鋇、金屬氧化物及氫氧化物、碳黑、石墨、木頭粉末、其它天然產物的粉末及纖維、合成纖維；增塑劑；潤滑劑；乳化劑；顏料；流變添加劑；觸媒；流動輔助劑；熒光增白劑；阻燃劑；抗靜電劑；發泡劑。

下列實例可闡明本發明。

實例

利用自由基聚合反應以 $>\text{NO-R}$ 起始劑製備之含嵌段共聚物的分散劑及經著色之塗層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

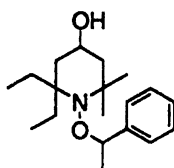
訂

五、發明說明 (58)

1.1 聚合物之製備

1.1.1 聚丙烯酸正丁酯之製備

將200°克(1.56莫耳)的丙烯酸正丁酯(Fluka purum99%)與9.07克(29.7毫莫耳)的起始劑



(根據GB-A 2 335 190製備)加入至配備有機械攪拌器之400毫升反應器中。以氮攪拌、排空及沖洗3次而將空氣從燒瓶中移除。在油浴中將其加熱至最高145℃，如此可獲得透明的溶液。在進行聚合反應4小時後，將該反應混合物冷卻至60℃。剩餘的單體以高真空蒸發而移除。已反應154克(77%)的起始單體。可獲得透明的黃色黏狀液體。

GPC(THF/PS標準物)： M_n ：5250(計算：5190)、 M_w ：6500、多分散性：1.2。

1.1.2 丙烯酸正丁酯與甲基丙烯酸2-二甲基胺基乙酯(DMAEMA)之嵌段共聚物的製備：聚合物1

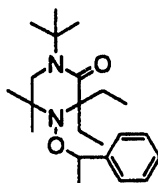
將80°克的聚丙烯酸正丁酯(如上述(1.1.1)所製備)及80克(0.558莫耳)的甲基丙烯酸2-二甲基胺基乙酯(亞得富(Aldrich)98%)加入至200毫升配備有機械攪拌器之反應器。以氮攪拌、排空及沖洗3次而將空氣從燒瓶中移除。攪拌該混合物、將其加熱至最高145℃，且聚合2小時。冷卻該反應混合物，且以高真空乾燥而分離該聚合物。可獲得96克(60%)黏的橙色聚合物。

五、發明說明 (59)

GPC(THF/PS-標準物)： M_n ：6400(計算：6400)、 M_w ：8200、PDI：1.3。

1.1.3 聚丙烯酸正丁酯之製備

聚丙烯酸正丁酯可以類似於1.1.1的方法獲得，其藉由於22.714克(63毫莫耳)的起始劑存在下聚合1000克(7.8莫耳)的丙烯酸正丁酯



(根據GB-A-2 342 649製備)。已反應900克(90%)的起始單體。可獲得透明的黃色黏狀液體。

GPC(THF/PS標準物)： M_n ：10000(計算：12500)、 M_w ：12000、多分散性：1.2。

1.1.4 丙烯酸正丁酯與丙烯酸2-二甲基胺基乙酯(DMAEA)之嵌段共聚物的製備：聚合物2

該嵌段共聚物可以類似於1.1.2之方法獲得，其藉由聚合600.0克的聚(丙烯酸正丁酯)與600.0克(1.46莫耳)的DMAEA(埃橘弗列克斯(Ageflec)® FA1)。可獲得900克(75%)黏的黃色聚合物。

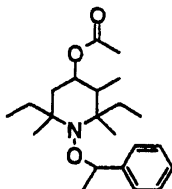
GPC(THF/PS-標準物)： M_n ：8800(計算：14900)、 M_w ：13200、PDI：1.5。

1.1.5 聚丙烯酸正丁酯之製備

聚丙烯酸正丁酯可以類似於1.1.1之方法獲得，其藉由於33.84克(93.6毫莫耳)的起始劑存在下聚合1000克(7.8莫

五、發明說明 (60)

耳)的丙烯酸正丁酯



(根據 GB-2 335 190 製備)。已反應 820 克(82%)的起始單體。可獲得透明的黃色黏狀液體。

GPC(THF/PS 標準物)： M_n ：8500(計算：8750)、 M_w ：11250、多分散性：1.3。

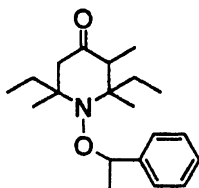
1.1.6 丙烯酸正丁酯與 2-丙烯酸二甲基氨基乙酯(DMAEA)之嵌段共聚物的製備：聚合物 3

該嵌段共聚物可以類似於 1.1.2 之方法獲得，其藉由聚合 600.0 克的聚(丙烯酸正丁酯)與 600.0 克(1.46 莫耳)的 DMAEA(埃橘弗列克斯® FA1)。可獲得 800 克(66.6%)黏的黃色聚合物。

GPC(THF/PS-標準物)： M_n ：7700(計算：11300)、 M_w ：12320、PDI：1.6。

1.1.7 聚丙烯酸正丁酯之製備

聚丙烯酸正丁酯可以類似於 1.1.1 之方法製備，其藉由於 47.7 克的起始劑存在下聚合 1750 克的丙烯酸正丁酯



(根據 GB-A 2 335 190 製備)。可獲得 1355 克的產物，為黏狀油(75%轉換)。

五、發明說明 (61)

GPC : M_n : 8650、PDI : 1.2。

1.1.8 丙烯酸正丁酯與DMAEA之嵌段共聚物的製備：聚合物4

該嵌段共聚物可以類似於1.1.2之方法獲得，其藉由聚合1355.3克實例1.1.8之聚(丙烯酸正丁酯)與950克的DMAEA。接收1784克的乾燥產物，為棕色的黏狀油。

GPC : M_n : 9037、PDI : 1.3；DMAEA含量：23重量%($^1\text{H-NMR}$)； N_2 含量：2.51重量%(元素分析)。

為了進一步使用，將該聚合物溶解在50：50薛爾梭(Shellsol)® D40與醋酸丁酯(60%固體)之混合物中。

1.1.9 聚丙烯酸正丁酯之製備

聚丙烯酸正丁酯以類似於1.1.4之方法使用從1.17來之NOR-起始劑而製備。

GPC : M_n : 12850、PDI : 1.3。

1.1.10 丙烯酸正丁酯與DMAEA之嵌段共聚物的製備：聚合物4

該嵌段共聚物可以類似於1.1.4之方法獲得，其藉由在145°C下將100克實例1.1.9的聚(丙烯酸正丁酯)與100克的DMAEA聚合30分鐘。在移除未反應的單體之後，可獲得113克的乾燥產物，為棕色的黏狀油。

DMAEA含量：11重量%($^1\text{H-NMR}$)； N_2 含量：1.33重量%(元素分析)。

為了進一步使用，將該聚合物溶解在醋酸正丁酯(60%固體)中。

1.2 具有酸加成鹽形成組分之聚合物的製備

1.2.1 以羧酸改質(作為酸加成鹽形成組分)之丙烯酸正丁

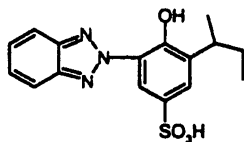
裝

訂

五、發明說明 (62)

酯與丙烯酸2-二甲基氨基乙酯(DMAEA)的嵌段共聚物之製備。

將25.0克的丙烯酸正丁酯與丙烯酸2-二甲基氨基乙酯(1.1.6)之嵌段共聚物，與78.54克的丙二醇單甲基醚，在250毫升配備有磁性攪拌器的圓形燒瓶中混合。在80℃下攪拌該黃色混合物直到其呈均相，且馬上加入15.94克的3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-二級丁基-4-羥基苯磺酸。

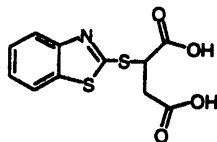


酸 1

在80℃下攪拌該反應混合物3小時，將其冷卻至室溫並過濾。

1.2.2 以磺酸改質(作為酸加成鹽形成組分)之丙烯酸正丁酯與丙烯酸2-二甲基氨基乙酯(DMAEA)的嵌段共聚物之製備

將25.0克的丙烯酸正丁酯與丙烯酸2-二甲基氨基乙酯(1.1.6)之嵌段共聚物，以類似於1.2.1之方法，藉由加入8.66克的1-(苯并噻唑-2-基硫)-琥珀酸轉換成酸加成鹽：



酸 2

1.2.3 以其它酸類改質之丙烯酸正丁酯與丙烯酸2-二甲基氨基乙酯(DMAEA)的嵌段共聚物或丙烯酸正丁酯與甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙酯(DMAEMA)的嵌段共聚物之製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (63)

備。根據方法 β), 將聚合物2(實例1.1.4)在色漿中於顏料的
存在下以不同的酸類改質。表1顯示出使用作為加成鹽形成
組分的不同酸類之結構:

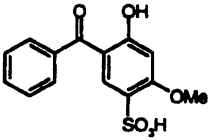
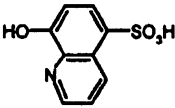
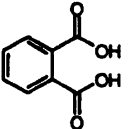
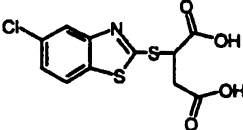
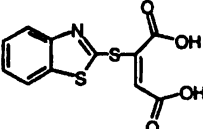
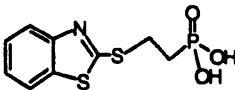
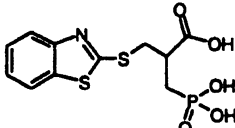
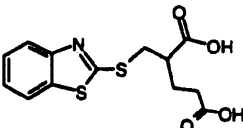
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (64)

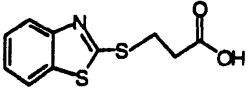
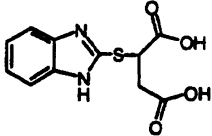
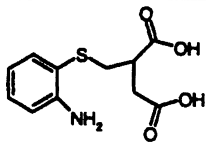
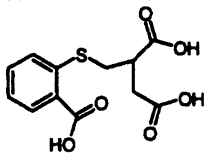
表 1

實例	酸
1.2.3.1	 酸 3 優維努爾 (Uvinul® MS40)
1.2.3.2	 酸 4
1.2.3.3	 酸 5
1.2.3.4	 酸 6
1.2.3.5	 酸 7
1.2.3.6	 酸 8
1.2.3.7	 酸 9
1.2.3.8	 酸 10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

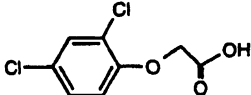
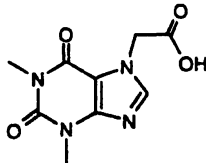
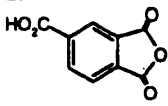
五、發明說明 (65)

1.2.3.9	 酸 11
1.2.3.10	 酸 12
1.2.3.11	 酸 13
1.2.3.12	 酸 14

1.2.4 丙烯酸正丁酯與DMAEA之經改質的共聚物之製備

根據方法β)，將聚合物4(1.1.8)與聚合物5(1.1.10)在色漿中於顏料的存在的下以不同的酸類改質。表2顯示出使用作為加成鹽形成組分的不同酸類之結構：

表 2

1.2.4.1	 酸 15
1.2.5.2	 酸 16
1.2.5.3	 酸 17

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (66)

2. 包含經改質的嵌段共聚物之顏料分散劑的製備及測試

以酸加成鹽組分改質之不同嵌段共聚物的性能，在色漿製備物及由彼製得之相符合的塗佈配方中鑑定。

2.1 色漿之製備及測試：

根據下列指示製備一種聚酯色漿配方：

汀拿剖(Dynapol)® H700-08	11.99克
顏料	9.60克
分散劑(60%活化)	3.20克
二甲苯/醋酸正丁酯40/60	55.21克
總共	80.00克

依所使用的不同分散劑之活性成分和可選擇加入的酸類而定，利用溶劑及汀拿剖樹脂配方稍微地調整，將其調整至約1之顏料黏合劑比率。將該些組分在搖晃機器中(DIN 53238-13)以玻璃微珠研磨4小時。在研磨後，以圓錐體-平面流變計在不同的剪切速率下測量該色漿的黏度(Paar Physica UDS200)。可藉由降低色漿黏度(特別是在中至低剪切速率下，例如在剪切速率16下)而看見具有好的分散效率。可使用二種不同的方法用來製備色漿：

方法α)

將該經改質的嵌段共聚物分散劑分別地製備成濃縮添加劑溶液形式。將此添加劑溶液與其它組分色漿一起加入，然後研磨4小時。

五、發明說明 (67)

方法β)

將該胺嵌段共聚物與相符合的酸類分別地加入至其它組分色漿，然後研磨4小時。於此實例中，在色漿研磨期間“就地”形成該經改質的嵌段共聚物。

3. 聚酯/馬來胺/CAB之全蔭塗佈物型式的製備及測試

具有5%顏料含量的全蔭配方可根據下列一般指示從聚酯色漿中製得：

色漿	30.00克
汀拿剖® H700-08	12.42克
CAB 531.1	18.97克
馬普蘭諾(Maprenal)® MF650	2.12克
O/S鋁6	0.36克
二甲苯/醋酸正丁酯40/60	8.13克
總共	72.00克

將該全蔭配方在玻璃上拉伸，在室溫下乾燥，然後在130℃下硬化30分鐘。在該硬化的塗層上測量光澤。高光澤象徵在最後塗層中有好的分散劑顏料。

4. 結果

表3顯示出含有嵌段共聚物的比較配方與含有改質嵌段共聚物的配方之塗佈測試結果，和該些分散劑的組成。塗佈結果以在塗佈系統聚酯/馬來胺/CAB中的顏料兒家新(Iragazin)®紅寶石(Rubine)TR為主。

表4顯示出在醇酸樹脂/馬來胺塗佈系統中以顏料兒家

五、發明說明 (68)

新® DPP紅色BTR測試的改質嵌段共聚物之結果。與參考物比較，包含改質嵌段共聚物的配方具有較低的色漿黏度且可改善硬化塗層的光澤。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表3
在塗佈系統聚酯/馬來胺/CAB中以兒家新紅寶石TR的塗佈結果

實例	分散劑組成物 ¹⁾	分散劑			製程型式/ 中和的理論 程度	色漿		在下列剪切速率下之 色漿黏度：					全塗層 光澤20°
		測試的 聚合物	分子量 GPC ²⁾	改質劑		%嵌段 共聚物 ³⁾	%改質劑 ³⁾	1	16	128	1024		
1	P(BA-b-DMAEMA) 77-23	聚合物1	Mw=8200/ Mn=6400/ PD=1.5	-	α	20.0	-	11700	5440	1020	166		20
2	P(BA-b-DMAEA) 74-26	聚合物2	Mw=13200/ Mn=8800/ PD=1.5	-	α	20.0	-	1550	173	38	13		12
5	P(BA-b-DMAEMA) 80-20	聚合物1	Mw=8200/ Mn=6400/ PD=1.3	酸1	β »105%	13.0	7.0	5710	575	105	27		68

接續表3

6	P(BA-b-DMAEA) 74-26	聚合物2	Mw=13200/ Mn=8800/ PD=1.5	酸1	β »110%	11.8	8.2	4240	407	86	25		68
7	P(BA-b-DMAEA) 74-26	聚合物2	Mw=13200/ Mn=8800/ PD=1.5	酸4	β »66%	20.0	5.8	23600	5690	947	163		64
8	P(BA-b-DMAEA) 74-26	聚合物2	Mw=13200/ Mn=8800/ PD=1.5	酸5	β »66%	20.0	2.2	21800	2950	471	87		72
9	P(BA-b-DMAEA) 74-26	聚合物2	Mw=13200/ Mn=8800/ PD=1.5	酸6	β »66%	20.0	4.2	18300	2080	329	64		80
10	P(BA-b-DMAEA) 74-26	聚合物2	Mw=13200/ Mn=6400/ PD=1.5	酸7	β »66%	20.0	3.7	24000	3160	498	90		73
11	P(BA-b-DMAEA) 74-26	聚合物2	Mw=13200/ Mn=8800/ PD=1.5	酸8	β »66%	20.0	2.4	21300	2410	349	64		65

接續表3

五、發明說明 (69)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

※

記

※

五、發明說明 (70)

12	P(BA-b-DMAEA) 74-26	聚合物2	Mw=13200/ Mn=8800/ PD=1.5	酸9	β »66%	20.0	2.8	22300	3280	510	91	61
13	P(BA-b-DMAEA) 74-26	聚合物2	Mw=13200/ Mn=8800/ PD=1.5	酸10	β »66%	20.0	4.0	18800	2290	298	58	76
14	P(BA-b-DMAEA) 74-26	聚合物2	Mw=13200/ Mn=8800/ PD=1.5	酸11	β »66%	20.0	6.3	13600	2620	453	82	76
15	P(BA-b-DMAEA) 74-26	聚合物2	Mw=13200/ Mn=8800/ PD=1.5	酸12	β »66%	20.0	7.0	24500	3380	540	98	68
16	P(BA-b-DMAEA) 74-26	聚合物2	Mw=13200/ Mn=8800/ PD=1.5	酸13	β »66%	20.0	3.4	23500	3340	517	92	61
17	P(BA-b-DMAEA) 74-26	聚合物2	Mw=13200/ Mn=8800/ PD=1.5	酸14	β »66%	20.0	3.7	26600	4480	704	123	71
接續表3												
18	P(BA-b-DMAEA) 74-26	聚合物2	Mw=13200/ Mn=8800/ PD=1.5	酸3	β »66%	20.0	3.7	17800	2110	341	67	76
25	P(BA-b-DMAEA) 65-35	聚合物3	Mw=12320/ Mn=7700/ PD=1.6	酸2	α »100%	14.9	5.2	22500	2710	397	76	44
26	P(BA-b-DMAEA) 65-35	聚合物3	Mw=12320/ Mn=7700/ PD=1.6	酸1	α »75%	12.2	7.8	14300	1360	209	50	55

1) 單體組成物以重量%提供：BA=丙烯酸丁酯、DMAEMA=甲基丙烯酸2-二甲基胺基乙酯、DMAEA=丙烯酸2-二甲基胺基乙酯
2) 在無改質的嵌段共聚物上測量之分子量
3) 嵌段共聚物與改質劑的濃度為相對於顏料
在實例5至26中的“改質嵌段共聚物”顯示出具有較好的性能，如與利用經控制的自由基聚合反應製得之技藝嵌段共聚物分散劑的狀態比較。與比較例比較，光澤較高及/或黏度(特別是在剪切速率16下)較低。

表 4
在塗佈系統醇酸樹脂/馬來胺中以兒家新DPP紅色BTR的塗佈結果

實例	分散劑組成物 ¹⁾	分散劑			色漿			在下列剪切速率下之色漿黏度：					全塗層光澤 ^{20°}
		測試的聚合物	分子量GPC	改質劑	製程型式	%嵌段 ³⁾ 共聚物	%改質劑 ³⁾	1	16	128	1024		
27	沒有分散劑	-		-	-	-	-	23200	3780	694	122	53	
8 ⁴⁾	P(BA-b-DMAEA) 76-24	聚合物4	Mw=11750/ Mn=9037/ PD=1.3	-	-	20.0	-	13100	1980	341	72	65	
9	P(BA-b-DMAEMA) 76-24	聚合物4	Mw=11750/ Mn=9037/ PD=1.3	酸15	β	17.0	3.1	743	550	148	44	105	
0	P(BA-b-DMAEMA) 76-24	聚合物4	Mw=11750/ Mn=9037/ PD=1.3	酸15	β	15.9	4.3	860	506	141	43	106	
接續表 4													
31	P(BA-b-DMAEA) 76-24	聚合物4	Mw=11750/ Mn=9037/ PD=1.3	酸15	β	14.6	5.5	1590	642	152	44	107	
2 ⁴⁾	P(BA-b-DMAEA) 89-11	聚合物5		-	-	20.0	-	14900	2220	391	84	62	
33	P(BA-b-DMAEA) 89-11	聚合物5		酸15	β	17.0	3.1	543	473	145	51	101	
34	P(BA-b-DMAEA) 89-11	聚合物5		酸15	β	16.4	3.6	427	266	115	41	104	
35	P(BA-b-DMAEA) 76-24	聚合物4	Mw=11750/ Mn=9037/ PD=1.3	酸16	β	16.0	3.9	780	535	164	49	101	
36	P(BA-b-DMAEA) 76-24	聚合物4	Mw=11750/ Mn=9037/ PD=1.3	酸16	β	15.0	5	693	378	138	45	98	
37	P(BA-b-DMAEA) 76-24	聚合物4	Mw=11750/ Mn=9037/ PD=1.3	酸17	β	18.0	5	1070	400	123	43	94	

五、發明說明 (71)

- 1) 單體組成物以重量%提供；BA=丙烯酸丁酯、DMAEA=丙烯酸2-二甲基胺基乙酯
 2) 在無改質的嵌段共聚物上測量之分子量
 3) 活化的嵌段共聚物與改質劑之濃度為相對於顏料
 4) 比較例

四、中文發明摘要（發明之名稱： 具有改質嵌段共聚物分散劑之顏料組成物 ）

本發明係關於一種包含改質嵌段共聚物分散劑及可分散的無機或有機顏料之組成物。該嵌段共聚物可以一種鹽形成基團改質。該顏料組成物可有用地用來製備塗佈組成物、印刷、圖像、墨水或漆及其它分散系統。

英文發明摘要（發明之名稱： PIGMENT COMPOSITIONS WITH MODIFIED BLOCK COPOLYMER DISPERSANTS ）

The present invention relates to a composition containing modified block copolymer dispersants and dispersible inorganic or organic pigments. The block copolymers are modified with a salt forming group. The pigment composition is useful for preparing coating compositions, prints, images, inks or lacquers and other disperse systems.



六、申請專利範圍

第 91110523 號專利申請案申請專利範圍修正本 93.05.26

1. 一種組成物，其包括：

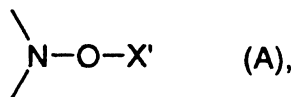
a) 0.1-99.9重量%的分散劑組合物，其基本上由下列組分所組成：

i) 下式之嵌段共聚物



其中

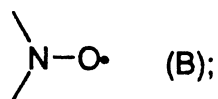
X及Y為從包含下列基團之聚合反應起始劑碎片來之鏈終端基團



其中

X'可從起始劑裂解為自由基X·，且能起動已乙烯基化不飽和的單體之聚合反應；或

X及Y之一為自由基起始劑的碎片，而另一個為從硝鹽基自由基來的鏈終端基團



A及B為由~~已~~乙烯基化不飽和的單體之非離子重覆單元所組成的不同聚合物嵌段，其中聚合物嵌段A或B之一可額外地包含以離子基團取代之已乙烯基化不飽和的單體之重覆單元；

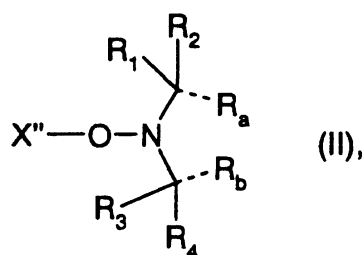
x及y為大於0的數字，而可定義出在聚合物嵌段A及B中之單體重覆單元的數目；及

六、申請專利範圍

(ii)一種鹽形成組分；及

b) 0.1-99.9重量%之可分散的無機或有機顏料粒子。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚合反應起始劑包含由下式表示之基團A



其中

X''可從化合物(II)裂解而為一自由基X·，且能起動已乙烯基化不飽和的單體之聚合反應；或其可為自由基起始劑的碎片；

R₁及R₂之一為C₁-C₇烷基或羥基-C₁-C₇烷基，而另一個可為C₁-C₄烷基、由C₁-C₄烷氧基羰基或C₁-C₄烷氧基或羥基-C₁-C₄烷基取代之C₁-C₄烷基；或

R₁及R₂二者可與C-原子毗連在一起而為C₃-C₇環烷基；

R₃及R₄可各自獨立地如R₁及R₂之定義或可為氫；

R_a可為氫，或可選自於由下列所組成之群的取代基：C₁-C₄烷基、羥基-C₁-C₄烷基、C₅-C₁₀芳基、C₅-C₁₀芳基-C₁-C₄烷基、C₁-C₄烷基-C₅-C₁₀芳基、氰基、C₁-C₄烷氧基羰基、C₁-C₄烷醯基氧基、C₁-C₄烷醯基氧基-C₁-C₄烷基、胺甲醯基、單-或二-C₁-C₄烷基胺甲醯基、單-或二-2-羥乙基胺甲醯基、甲脒基、2-咪唑基、1-羥基-2-

六、申請專利範圍

羥甲基-2-丙基胺甲鹽基、1,1-二羥甲基-2-羥基胺甲鹽基及 $-P=O(O-C_1-C_4\text{烷基})_2$ ；及

R_b 如 R_a 所定義；或

R_a 及 R_b 可一起為二價基團而形成5-、6-、7-或8-員脂肪族或芳香族雜環基團，其可包含1-3個額外的選自於由氮、氧及硫所組成之群的雜原子。

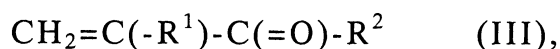
3. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中聚合物嵌段A及B之一基本上由選自於由下列所組成之群的已乙烯基化不飽和之單體重覆單元所組成：苯乙烯類；丙烯酸及 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_1-C_{24} 烷基酯類；丙烯酸及 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳基- C_1-C_4 烷基酯類；丙烯酸及 C_1-C_4 烷基丙烯酸- C_6-C_{11} 芳氧基- C_1-C_4 烷基酯類；丙烯酸及 C_1-C_4 烷基丙烯酸-羥基- C_2-C_6 烷基酯類；丙烯酸及 C_1-C_4 烷基丙烯酸-多羥基- C_3-C_6 烷基酯類；丙烯酸及 C_1-C_4 烷基丙烯酸- $(C_1-C_4\text{烷基})_3$ 矽基氧基- C_2-C_4 烷基酯類；丙烯酸及 C_1-C_4 烷基丙烯酸- $(C_1-C_4\text{烷基})_3$ 矽基- C_1-C_4 烷基酯類；丙烯酸及 C_1-C_4 烷基丙烯酸-雜環基- C_2-C_4 烷基酯類；具有聚- C_2-C_4 烷二醇酯基團之丙烯酸及 C_1-C_4 烷基丙烯酸酯類，其中該些酯基團可以 C_1-C_{24} 烷氧基取代；丙烯酸及甲基丙烯酸鹽胺類；丙烯酸及 C_1-C_4 烷基丙烯酸- $(C_1-C_4\text{烷基})_{1,2}$ 鹽胺；丙烯腈；馬來酸或反丁烯二酸之酯類；順丁烯二鹽亞胺及經N-取代的順丁烯二鹽亞胺類。

4. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該聚合物嵌段A

六、申請專利範圍

及B之一基本上由選自於由下列所組成之群的已乙烯基化不飽和之單體重覆單元所組成：苯乙烯類、丙烯酸及甲基丙烯酸-C₁-C₂₄烷基酯類、丙烯酸及甲基丙烯酸-羥基-C₂-C₆烷基酯類、丙烯酸及甲基丙烯酸-二羥基-C₃-C₄烷基酯類及具有聚-C₂-C₄烷二醇酯基團之丙烯酸及甲基丙烯酸酯類，其中該些酯基團可以C₁-C₂₄烷基取代。

5. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中存在於該聚合物嵌段A及B之一中而以離子基團取代的已乙烯基化不飽和之單體重覆單元，可由從下式化合物所形成的鹽之陽離子或陰離子部分來表示：



其中

R¹可為氫或C₁-C₄烷基；及

R²可為-OH；由羧基、磺基或膦酸基取代的C₁-C₄烷基；或經胺基取代而選自於由下列所組成之群的C₂-C₁₈烷氧基：胺基-C₂-C₁₈烷氧基、C₁-C₄烷基胺基-C₂-C₁₈烷氧基、二-C₁-C₄烷基胺基-C₂-C₁₈烷氧基、羥基-C₂-C₄烷基胺基-C₂-C₁₈烷氧基及C₁-C₄烷基-(羥基-C₂-C₄烷基)胺基-C₂-C₁₈烷氧基。

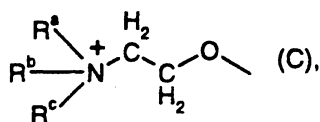
6. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中存在於該聚合物嵌段A及B之一中而以離子基團取代的已乙烯基化不飽和之單體重覆單元，可由從式(III)之化合物所形成的鹽之陽離子或陰離子部分來表示，其中

六、申請專利範圍

R^1 可為氫或甲基；及

R^2 可為經胺基取代而選自於由下列所組成之群的
 C_2-C_{18} 烷基：胺基- C_2-C_4 烷氧基、 C_1-C_4 烷基胺基- C_2-C_4
 烷氧基、二- C_1-C_4 烷基胺基- C_2-C_4 烷氧基、羥基- C_2-C_4
 烷基胺基- C_2-C_{18} 烷氧基及 C_1-C_4 烷基-(羥基- C_2-C_4 烷基)
 胺基- C_2-C_4 烷氧基。

7. 如申請專利範圍第5項之組成物，其中該從式(III)之化合物形成的鹽之陽離子部分，可由下式之酯基團表示：



其中

R^a 、 R^b 及 R^c 之一為 2-羥乙基，而其它可為氫、甲基或乙基；或

R^a 、 R^b 及 R^c 可彼此各自獨立地為氫或選自於由下列所組成之群的取代基： C_1-C_4 烷基、芳基- C_1-C_4 烷基及 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_{1-3}$ 芳基。

8. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該已乙烯基化不飽和的單體之重覆單元可為酸加成鹽，或可為由選自於由下列所組成之群的胺基單體季銨化而形成的鹽：經胺基取代的苯乙烯、經 $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_{1-2}$ 胺基取代的苯乙烯、N-單- $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_{1-2}$ 胺基- C_2-C_4 烷基(甲基)丙烯鹽胺及 N,N-二- $(C_1-C_4 \text{ 烷基})_{1-2}$ 胺基- C_2-C_4 烷基(甲基)丙烯鹽胺、乙烯基吡啶或經 C_1-C_4 烷基取代的乙烯基吡啶、乙烯基咪唑及經 C_1-C_4 烷基取代的乙烯基咪唑。

六、申請專利範圍

9. 如申請專利範圍第5項之組成物，其中該存在於該聚合物嵌段A及B之一中而以離子基團取代的已乙烯基化不飽和之單體重覆單元，可由酸加成鹽的陽離子部分來表示，或可由4-胺基苯乙烯、4-二甲基胺基苯乙烯、選自於由下列所組成之群的(甲基)丙烯酸胺烷酯之季銨化而形成的鹽來表示：丙烯酸2-二甲基胺基乙酯(DMAEA)、甲基丙烯酸2-二甲基胺基乙酯(DMAEMA)、丙烯酸2-二乙基胺基乙酯(DEAEA)、甲基丙烯酸2-二乙基胺基乙酯(DEAEMA)、丙烯酸2-三級丁基胺基乙酯(t-BAEA)、甲基丙烯酸2-三級丁基胺基乙酯(t-BAEMA)及3-二甲基胺基丙基甲基丙烯醯胺、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶或1-乙烯基咪唑。
10. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該組分(ii)可藉由酸-鹼反應、酸加成反應或季銨化反應與嵌段共聚物(I)形成一種鹽。
11. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中存在於鹽形成組分(ii)中之磺基、羧基或膦酸基、磺酸-C₁-C₄烷基酯基團或鹵烷基團，可藉由與存在於嵌段共聚物組分(I)的聚合物嵌段A及B之一中的游離胺基或一級、二級或三級胺基反應而形成一種鹽。
12. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該鹽形成組分(ii)可選自於由下列所組成之群：單-、雙-或三環磺酸、羧酸或膦酸類；以單-雙-或三環基團取代的脂肪族磺酸、羧酸或膦酸類；以單-、雙-或三環基團取代的鹵烷類；

六、申請專利範圍

及單-、雙-或三環磺酸之 C_1 - C_4 烷基酯類。

13. 如申請專利範圍第12項之組成物，其中該單-或雙環基團存在於磺酸、羧酸及膦酸中，或其中該脂肪族磺酸、羧酸或膦酸之單-或雙環取代基可選自於由下列所組成之群：飽和或不飽和的單-或雙環脂肪族；雜單環脂肪族或雜雙環脂肪族；碳單環或碳雙環芳香族；部分飽和的碳雙環芳香族；雜單環或雜雙環芳香族；及部分飽和的雜雙環芳香族基團。

14. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該組分b)之可分散的有機顏料粒子可選自於由偶氮顏料所組成之群：偶氮、雙偶氮、萘酚、苯并咪唑啉酮、偶氮縮合物、金屬錯合物、異吲哚啉酮及異吲哚啉顏料、chinophthalon顏料、二喹吖啶顏料；及由多環顏料所組成之群：靛藍、硫靛、二氫呋吡啶二酮類、酞青類、二苯并蒽類、perionones、蒽醌類(諸如胺基蒽醌類或羥基蒽醌類)、蒽嘧啶類、陰丹酮類、黃烷士酮類、皮蒽酮類、antanthrones、異蒽酮紫類、二酮吡咯并吡咯及吡啶類；顏料及有珍珠光彩的薄片。

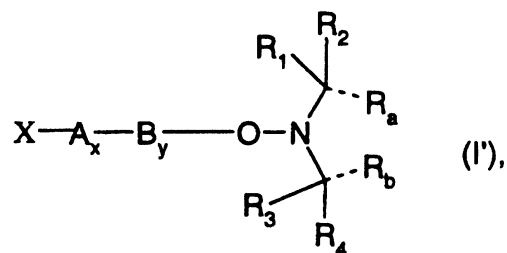
15. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中該組分b)之可分散的無機顏料粒子可選自於由下列所組成之群：鋁、氧化鋁、氧化矽及矽酸鹽、氧化鐵(III)、氧化鉻(III)、氧化鈦(IV)、氧化鋇(IV)、氧化鋅、硫化鋅、磷酸鋅、混合的金屬氧化物磷酸鹽類、硫化鉬、硫化鎢、碳黑或石墨、釩酸鹽類、鉻酸鹽類及鉬酸鹽類、及其混合物、結

六、申請專利範圍

晶形式或改質物。

16. 如申請專利範圍第1項之組成物，其額外地包含一黏結劑及一習知的添加劑。
17. 如申請專利範圍第15項之組成物，其中該習知的添加劑選自於由下列所組成之群：表面活性劑、安定劑、UV-吸收劑、HALS-安定劑、抗發泡劑、抗氧化劑、染料、增塑劑、觸變劑、脫水觸媒、抗結皮劑及平整劑。
18. 如申請專利範圍第1項之組成物，其包括：
 - a) 0.1-99.9重量%的分散劑組合物，其基本上由下列組分所組成：

i) 下式之嵌段共聚物



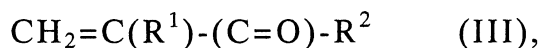
其中

X為一鏈終端基團；

A及B為不同的聚合物嵌段，其由選自於由下列所組成之群的已乙烯基化不飽和之單體的非離子重覆單元所組成：苯乙烯類、丙烯酸及甲基丙烯酸-C₁-C₂₄烷基酯類、丙烯酸及甲基丙烯酸-羥基-C₂-C₆烷基酯類、丙烯酸及甲基丙烯酸-二羥基-C₃-C₄烷基酯類及具有聚-C₂-C₄烷二醇酯基團之丙烯酸及甲基丙烯酸酯類，其中該酯基團可以C₁-C₂₄烷氧基取代；及其中存在於該聚合

六、申請專利範圍

物嵌段A及B之一中且以離子基團取代的己乙烯基化不飽和之單體重覆單元，可由從下式化合物所形成的鹽之陽離子或陰離子部分來表示：



其中

R^1 可為氫或 C_1 - C_4 烷基；及

R^2 可為 $-\text{OH}$ ；由羧基、磺基或膦酸基取代的 C_1 - C_4 烷基；或經胺基取代而選自於由下列所組成之群的 C_2 - C_{18} 烷氧基：胺基 C_2 - C_{18} 烷氧基、 C_1 - C_4 烷基胺基- C_2 - C_{18} 烷氧基、二- C_1 - C_4 烷基胺基- C_2 - C_{18} 烷氧基、羥基- C_2 - C_4 烷基胺基- C_2 - C_{18} 烷氧基及 C_1 - C_4 烷基-(羥基- C_2 - C_4 烷基)胺基- C_2 - C_{18} 烷氧基；

或其中存在於聚合物嵌段A及B之一中而以離子基團取代的己乙烯基化不飽和之單體重覆單元，可為選自於由下列所組成之群的胺基單體之酸加成鹽：經胺基取代的苯乙烯、經 $(\text{C}_1$ - C_4 烷基) $_{1-2}$ 胺基取代的苯乙烯、N-單- $(\text{C}_1$ - C_4 烷基) $_{1-2}$ 胺基- C_2 - C_4 烷基(甲基)丙烯醯胺及N,N-二- $(\text{C}_1$ - C_4 烷基) $_{1-2}$ 胺基- C_2 - C_4 烷基(甲基)丙烯醯胺；

x及y可為大於0的數字，而可定義出在聚合物嵌段A及B中之單體重覆單元的數目；

R_1 及 R_2 之一可為 C_1 - C_7 烷基或羥基- C_1 - C_7 烷基，而另一個可為 C_1 - C_4 烷基或由 C_1 - C_4 烷氧基羰基或 C_1 - C_4 烷氧基或羥基- C_1 - C_7 烷基取代的 C_1 - C_4 烷基；或

R_1 及 R_2 二者可與C-原子毗連在一起而為 C_3 - C_7 環烷

六、申請專利範圍

基；

R_3 及 R_4 可各自獨立地如 R_1 及 R_2 所定義或可為-H；

R_a 可為氫或可選自於由下列所組成之群的取代基： C_1 - C_4 烷基、羥基- C_1 - C_4 烷基、 C_5 - C_{10} 芳基、 C_5 - C_{10} 芳基- C_1 - C_4 烷基、 C_1 - C_4 烷基- C_5 - C_{10} 芳基、氰基、 C_1 - C_4 烷氧基羰基、 C_1 - C_4 烷醯基氧基、 C_1 - C_4 烷醯基氧基- C_1 - C_4 烷基、胺甲醯基、單-或二- C_1 - C_4 烷基胺甲醯基、單-或二-2-羥乙基胺甲醯基、甲脒基、2-咪唑基、1-羥基-2-羥基甲基-2-丙基胺甲醯基、1,1-二羥甲基-2-羥基胺甲醯基及-P=O(O- C_1 - C_4 烷基)₂；及

R_b 如 R_a 所定義；或

R_a 及 R_b 可一起為二價基團而形成5-、6-、7-或8-員脂肪族或芳香族雜環基團，其可包含1-3個額外的選自於由氮、氧及硫所組成之群的雜原子；及

(ii)一種鹽形成組分，其選自於由下列所組成之群：單-、雙-或三環磺酸、羧酸及膦酸；以單-、雙-或三環基團取代之脂肪族磺酸、羧酸或膦酸；或以單-、雙-或三環基團取代的鹵烷；及單-、雙-或三環磺酸之 C_1 - C_4 烷基酯；及

b) 0.1-99.9重量%之可分散的無機或有機顏料粒子。

19. 如申請專利範圍第1項之組成物，其包括：

a) 0.1-99.9重量%之分散劑組合物，其基本上由下列所組成：

i) 嵌段共聚物(I')，

六、申請專利範圍

其中

X為一鏈終端碎片；

聚合物嵌段A及B之一基本上由選自於由下列所組成之群的已乙烯基化不飽和之單體重覆單元所組成：苯乙烯類、丙烯酸及甲基丙烯酸- C_1 - C_{24} 烷基酯類、丙烯酸及甲基丙烯酸-羥基- C_2 - C_6 烷基酯類、丙烯酸及甲基丙烯酸-二羥基- C_3 - C_4 烷基酯類、及具有聚- C_2 - C_4 烷二醇酯基團之丙烯酸及甲基丙烯酸酯類，其中該酯基團可以 C_1 - C_{24} 烷氧基取代；及

其中存在於該聚合物嵌段A及B之一中而以離子基團取代的已乙烯基化不飽和之單體重覆單元，可由一酸加成鹽的陽離子部分表示，或可藉由季銨化4-胺基苯乙烯、4-二甲基胺基苯乙烯或丙烯酸胺烷酯或選自於由下列所組成之群的甲基丙烯酸酯所形成的鹽來表示：丙烯酸2-二甲基胺基乙酯(DMAEA)、甲基丙烯酸2-二甲基胺基乙酯(DMAEMA)、丙烯酸2-二乙基胺基乙酯(DEAEA)、甲基丙烯酸2-二乙基胺基乙酯(DEAEMA)、丙烯酸2-三級丁基胺基乙酯(t-BAEA)、甲基丙烯酸2-三級丁基胺基乙酯(t-BAEMA)及3-二甲基胺基丙基甲基丙烯酸醯胺、4-乙烯基吡啶、2-乙烯基吡啶及1-乙烯基咪唑；

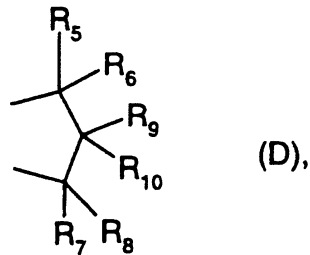
x及y為大於0的數字，而可定義出在聚合物嵌段A及B中之單體重覆單元的數目；

R_1 及 R_2 之一為甲基，而另一個為甲基或乙基；且

六、申請專利範圍

R_3 及 R_4 之一為甲基，而另一個為甲基或乙基；

R_a 及 R_b 可一起為下面部分式的基團：



其中

R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 可彼此各自獨立地為氫、甲基或乙基；及

R_9 及 R_{10} 之一可彼此各自獨立地為氫或取代基；或
 R_9 及 R_{10} 二者皆為取代基；及

(ii)一種鹽形成組分，其選自於由下列所組成之群：單-、雙-或三環磺酸、羧酸及膦酸；及以單-、雙-或三環基團取代之脂肪族磺酸、羧酸或膦酸；以單-、雙-或三環基團取代之鹵烷；及單-、雙-或三環磺酸之 C_1 - C_4 烷基酯；及

b)0.1-99.9重量%之可分散的無機或有機顏料粒子。