

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

英國

2000年6月9日 0014117.6

☒有 ☐無主張優先權

英國

2001年3月13日 0106076.3

☒有 ☐無主張優先權

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⁾)

本發明係關於以胺官能聚合物作為用於非水性漆料、油墨、填充之熱固性樹脂及以熱固性樹脂為主之凝膠塗層之流變改良劑之用途，並關於包括該流變改良劑之研磨料、漆料及油墨。填充之熱固性樹脂及以熱固性為主之膠塗層。油墨包括在或撞擊式或非撞擊式印刷(包括需求型點滴(DOD)印刷)所使用的油墨。

在以塗料塗覆傾斜及特別直的表面時，則以溶劑為主之塗料具有"流掛"或下滑的傾向。其在高固體塗料調配物之實例中特別實在，其在減少塗料的揮發性有機化合物(VOC)含量之要求時會增加其重要性。因此，對降低塗料流掛傾向之流變改良劑有清楚的要求。理論上這些流變改良劑應該會提供塗料剪切淡化特性(如高黏度)，如在低剪切條件下以高黏度抑制在塗料的塗覆之後的流掛及在高剪切下以低黏度允許在塗覆期間的塗料流動及流平性。

在用於以噴霧及以手修補塗覆時，則以凝膠塗層為主之熱固性樹脂及填充之熱固性樹脂在塗覆直的表面時也具有明顯的流掛傾向。該困難典型係以經由使用觸變劑(如發烟二氧化矽)解決，但是其超細微粒狀態會使其不易處理，因為其容易併入調配物中及超粉狀本性兩者原因。

在熱固性樹脂中最常使用的填充劑相對的高密度意味該填充劑可能具有在貯存時會沉積的明顯傾向，甚至是在十分短時間內，在不同的調配物量之間留下分配不均的填充劑，並甚至會在容器底部留下稠密的沉積。該問題可以機械裝置(攪拌或滾動容器)或併入有助於抗沉降形成之適當

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明²()

試劑解決。理論上這些抗沉降試劑應該會展現剪切淡化行為。

美國專利申請案第3,979,441號揭示N-3-胺基烷基丙烯鹽胺之油溶性聚合物，如以單體(包括具有至少8個碳原子之烷基之(甲基)丙烯酸烷基酯)之共聚合作用獲得的N-(1,1-二甲基-3-二甲基胺丙基)丙烯鹽胺。利用該聚合物作為潤滑劑中的黏度改良劑，但是其既未揭示，也未主張其在漆料中的用途。

美國專利申請案第5,312,863號揭示陽離子乳膠塗料，其係以至少一種乙烯化不飽和單體(其中至少一個單體包括陽離子官能基)以聚合獲得的。陽離子官能基的濃度是從0.5至15重量%用於製備陽離子聚合物所使用的總聚合單體較佳，並以從1至5重量%更佳。其未揭示可以在非水性為主之漆料及油墨中使用的這些陽離子聚合物作為流變改良劑(以下稱為"RM")。

更在最近的美國專利申請案第5,098,479號揭示一種製備用於含鋅金屬樹脂酸鹽油墨之煙溶性增稠劑，其包含以下之反應產物：

- a) 至多99重量%(甲基)丙烯酸之烷基或環烷基酯；
- b) 至多98重量%苯乙烯；
- c) 1至40%重量%含胺單體；
- d) 至多20%重量%含羧基單體；
- e) 催化量之自由基聚合引發劑。

已特別全然發展在輪轉凹印油墨中使用具有金屬樹脂酸

五、發明說明⁽³⁾

鹽油墨的這些增稠劑，並未使用任何超過15重量%含胺單體製備特殊的增稠劑。

目前已發現如果RM聚合物包括不小於42重量%含胺單體之殘基時，則可以獲得經改進之抗流掛性、流動性或沉降性。

根據本發明，其係提供胺官能聚合物(包括其鹽)作為用於以溶劑為主之漆料、油墨、填充之熱固性樹脂及以熱固性樹脂為主之凝膠塗層之流變改良劑之用途，因此胺官能聚合物包括相對於聚合物總重量不小於42%一或多個含胺單體之殘基或其鹽。

將胺官能聚合物(包括其鹽)在以下稱為AFP。

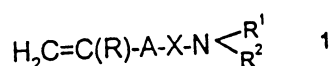
AFP以包括相對聚合物總重量不小於45%含胺單體之殘基較佳，並以不小於50%更佳。

AFP也以包括相對聚合物總重量不大於90%含胺單體之殘基較佳，並以不大於80%更佳。

AFP之重量平均分子量(M_w)以介於30,000至250,000之間較佳，以介於40,000至100,000之間更佳，並特別係介於65,000至85,000之間。

以二或多個包括至少一種(以只包括一種較佳)乙烯化不飽和基之單體可獲得AFP。

在一種較佳的AFP種類中，含胺單體係式I化合物



五、發明說明()

其中

R是氫或C₁₋₆-烷基；

A是氧、硫、-COO-基或-CONR³-基，其中R³是氫或C₁₋₁₂-烷基；

X是C₂₋₁₀-伸烷基；

R¹及R²係各自獨立是氫、羥烷基或C₁₋₁₂-烷基；或

R¹及R²與其附著之氮一起形成環。

當R是C₁₋₆-烷基時，則以C₁₋₄-烷基較佳，如甲基。

當X是伸烷基時，則其可以是線型或支化的。以伸烷基的至少兩個碳原子在鏈中以氮原子連接A較佳。

當R¹及/或R²是羥烷基時，則以羥基C₂₋₄-烷基較佳。

當R¹及R²與其附著之氮一起形成環時，則環以包括6員較佳，如嗎啉基、六氫吡咩基、吡啶基、吡咯烷基及N-烷基哌啶烷基，如N-C₁₋₁₈-烷基-，尤其是如N-C₁₋₆-烷基哌啶烷基。

式I化合物之實例是：

10-胺癸基乙烯醚；

9-胺辛基乙烯醚；

(甲基)丙烯酸-6-(二乙胺基)己酯；

2-(二乙胺基)乙基乙烯醚；

5-胺戊基乙烯醚；

3-胺丙基乙烯醚；

2-胺乙基乙烯醚；

2-胺丁基乙烯醚；

五、發明說明⁽⁵⁾

4-胺丁基乙烯醚；

(甲基)丙烯酸-3-(二乙胺基)丙酯；

(甲基)丙烯酸-2-(二乙胺基)乙酯；

N-(3,5,5-三甲己基)胺乙基乙烯醚；

N-環己基胺乙基乙烯醚；

(甲基)丙烯酸-3-(特丁胺基)丙酯；

(甲基)丙烯酸-2-(1,1,3,3-四甲基丁胺基)乙酯；

N-特丁基胺乙基乙烯醚；

N-甲基胺乙基乙烯醚；

N-2-乙己基胺乙基乙烯醚；

N-特辛基胺乙基乙烯醚；

(甲基)丙烯酸- β -嗎啉代乙酯；

4-(β -乙醯氧基乙基)吡啶；

β -吡咯烷代乙基乙烯醚；

5-胺戊基二乙基硫；

β -羥乙基胺乙基乙烯醚；

(N- β -羥乙基-N-甲基)胺乙基乙烯醚；

羥乙基二甲基(乙烯氧基乙基)氫氧化銨；

(甲基)丙烯酸-2-(二甲胺基)乙酯；

2-(二甲胺基)乙基(甲基)丙烯醯胺；

(甲基)丙烯酸-2-(特丁胺基)乙酯；

(甲基)丙烯酸-3-(二甲胺基)丙酯；

(甲基)丙烯酸-2-(二乙胺基)乙酯；

2-(二甲胺基)乙基(甲基)丙烯醯胺。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

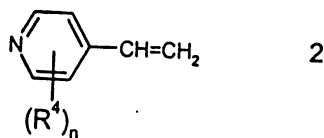
裝

訂

線

五、發明說明(6)

在進一步較佳的AFP種類中，含胺單體係式2化合物



其中

R^4 是氫或 C_{1-12} -烷基；

n 是從 1 至 4。

式 2 之胺官能單體之實例是

4-乙烯吡啶、2,6-二乙基-4-乙烯吡啶、3-十二烷基-4-乙烯吡啶及 2,3,5,6-四甲基-4-乙烯吡啶。

也可以使用四級化形式之弱鹼官能單體，如那些已與烷基鹵化物(如苄基氯及乙基溴)或與環氧化物(如環氧乙烷及環氧丙烷)反應之弱鹼官能單體。也將這些包括四級氮官能基視為本發明目的之胺官能單體。

除了含胺單體之外，AFP 也可以包括一或多個非離子乙烯化不飽和單體之殘基。這些單體之實例是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯甲苯、乙烯萘、乙烯、醋酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、丙烯腈、甲基-丙烯腈、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸之各種(C_1 - C_{20})烷基及(C_3 - C_{20})烯基酯：例如，(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸正

五、發明說明(7)

辛酯、(甲基)丙烯酸正癸酯、(甲基)丙烯酸正十二烷酯、(甲基)丙烯酸十四烷酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸環戊酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸油酯、(甲基)丙烯酸棕櫚酯及(甲基)丙烯酸硬脂酯；其它的(甲基)丙烯酸酯，如(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸苈酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸-2-溴乙酯、(甲基)丙烯酸-2-苯乙酯及(甲基)丙烯酸-1-萘酯；(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯，如(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯；及乙烯化不飽和二-及三羧酸及酐之二烷基酯，如馬來酸二乙酯、富馬酸二乙酯、烏頭酸三甲酯及衣康酸乙甲酯。

AFP也可以包括一或多個乙烯化不飽和單體之殘基。爲了在製備AFP時不會產生凝膠，故控制多乙烯化不飽和單體量。這些單體之實例是(甲基)丙烯酸烯丙酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇(甲基)丙烯酸酯、聚伸烷基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、酞酸二烯丙酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸烯丙酯、二乙烯苯、二乙烯甲苯、三乙烯苯及二乙烯萘。多乙烯化不飽和單體量係以製備AFP所使用的單體總重量爲基準計小於5%較佳，以小於2%更佳。

也可以包括在AFP合成之後適合進一步反應之含官能基單體。這些官能基之實例是羥基、羧基及脂肪酸。這些官能單體之實例是(甲基)丙烯酸-2-羥乙酯及(甲基)丙烯酸。

五、發明說明⁸ ()

也可以利用在衍生自官能單體之AFP中的官能基併入熱固性或空氣乾燥之塗料組合物的交聯介質中。該實例是在AFP包括羥基官能度者。可將這種AFP併入羥基官能成膜結合劑樹脂之交聯介質中，其係利用在塗料組合物中適合的交聯劑(如聚異氰酸酯或蜜胺甲醛衍生物)。

當AFP包括羧基官能單體時，則這種單體量係以單體總重量計小於3%較佳，尤其是小於1%。

製備AFP之聚合條件應該選擇使如果任何在胺官能基與聚合後可交聯之官能基之間的反應降至最低。在聚合之後，可將適當的多官能交聯劑與聚合鏈的可交聯官能基側鏈反應。可選擇使胺官能基本身作為交聯位置。

一些根據本發明的AFP是新穎的。因此，根據本發明進一步的觀點，其係提供一種包含大於42重量%含胺單體之殘基之AFP的胺官能聚合物(AFP)(包括其鹽)，該單體具有乙烯化不飽和基及苯乙烯殘基。

AFP以進一步包含乙烯化不飽和單體之殘基較佳，該單體包括羥基。

根據本發明進一步的觀點，其係提供一種包含大於42重量%含胺單體之AFP的AFP(包括其鹽)，該單體具有乙烯化不飽和基及C₁₋₆-(甲基)丙烯酸烷基酯之殘基。

已自苯乙烯及可視需要包括至多10%甲基丙烯酸-2-羥乙酯之甲基丙烯酸-2-二甲基胺乙酯(以下稱為DMAEMA)製備有用的AFP。

可以本技藝已知的任何方法製備根據本發明作為流變改

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明⁽⁹⁾)

良劑使用的AFP。但是，最好以溶劑聚合法製備AFP，並且該溶劑係選自可與使用AFP的最終使用的漆料或油墨相容。也可以標準的分批法或連續的單體進料方式製備AFP。

根據進一步的變化，可以實質上缺乏胺及/或陽離子基之施行聚合物之胺官能化作用可以製備AFP。但是，甚至最好以二或多個單體(至少其中一個含胺單體製備AFP)。

根據以上的揭示，AFP主要是作為漆料、油墨、凝膠塗層及填充之熱固性樹脂中的RM，並也可以在任何希望增稠之非水性塗料系統中使用。因此，AFP可以是透明塗料的一部份，該塗料包含膜成形結合劑樹脂及有機液體，該液體可視需要包括微粒固體(如顏料)及可視需要分散微粒固體之分散劑(當結合劑樹脂不具有分散劑的作用時)。

根據本發明進一步的觀點，其係提供含有AFP、有機液體及膜成形結合劑樹脂之組合物。結合劑樹脂系統可以是典型在熟知的塗料與高固體塗料中發現的系統。例證之實例是結合劑，如那些以醇酸、聚酯-蜜胺、聚酯尿素/甲醛、醇酸-蜜胺、醇酸-尿素/甲醛、丙烯酸系蜜胺、丙烯酸系-尿素/甲醛、環氧樹脂、環氧樹脂-蜜胺、聚胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸系樹脂、天然含油樹脂、不飽和聚酯、聚醋酸乙烯酯、聚氯乙烯或乙烯基丙烯酸系為主之結合劑。較佳的樹脂包含醇酸、聚酯-蜜胺、聚酯尿素/甲醛、醇酸-蜜胺、丙烯酸系蜜胺或聚胺基甲酸酯。最佳的樹脂包含聚酯-蜜胺、丙烯酸系蜜胺或聚胺基甲酸酯。以除了金屬樹脂酸

五、發明說明⁽¹⁰⁾

鹽之外的結合劑樹脂計較佳。

根據本發明進一步的觀點，其係提供包含AFP、有機液體及/或反應性單體、微粒固體及膜成形結合劑樹脂或熱固性樹脂之研磨料、漆料、油墨或以熱固性樹脂為主之凝膠塗層。

也最好使研磨料、漆料、油墨或以熱固性樹脂為主之凝膠塗層進一步包含分散劑，使微粒均勻分布在整個有機液體中。微粒固體係以顏料較佳。

本發明進一步的觀點係提供包含AFP、熱固性樹脂及可視需要之反應性聚合物之組合物。該樹脂可以是典型在熱固性樹脂系統中發現的樹脂。這些樹脂的例證實例包括不飽和聚酯、聚(甲基)丙烯酸酯、胺基甲酸酯、胺基甲酸酯-丙烯酸酯、環氧樹脂、乙烯酯、烯丙基樹脂、矽酮樹脂、胺基樹脂、酚系、蜜胺甲醛及尿素甲醛。反應性單體之實例包括苯乙烯及甲基丙烯酸酯。

根據本發明進一步的觀點，其係提供包含AFP、熱固性樹脂系統、微粒固體物質及可視需要之反應性單體之以填充之熱固性樹脂為主之複合物。微粒固體物質係以全部或部份是填孔劑較佳。

有機液體係以極性機介質或實質上非極性芳族烴、脂肪族烴或鹵化烴較佳。以關於有機介質之"極性"術語代表能夠形成強度適中的鍵之有機液體或樹脂，如在可洛雷(Crowley)等人在1966年的第38冊之Journal of Paint Technology(第269頁)中以"A Three Dimensional Approach

五、發明說明¹¹ ()

to Solubility" 為標題之文件中的說明。

適合的極性有機液體之實例是胺、醚(尤其是低碳烷基醚)、有機酸、酯、酮、乙二醇、醇及鹽胺。在艾伯特蘭(Ibert Mellan)在以"相容性及溶解度(Compatibility and Solubility)"為標題之書中(1968年由Noyes Development Corporation出版)第39-40頁之表2.14中提供許多這些強度適中的氫鍵結液體之特殊實例,並且這些液體全部係落在以本文所使用的極性溶劑術語之範圍內。

較佳的極性有機液體是二烷基酮、鏈烷羧酸及烷醇之烷基酯,尤其是這些包括至多及包括總共6個碳原子之液體。可提及之較佳及尤其較佳的液體之實例是二烷基及環烷基酮,如丙酮、甲乙酮、二乙酮、二異丙酮、甲基異丁酮、二異丁酮、甲基異戊酮、甲基正戊酮及環己酮;烷基酯,如醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸異丙酯、醋酸丁酯、甲酸乙酯、丙酸甲酯、甲氧基丙基醋酸酯及丁酸乙酯;乙二醇及醚,如乙二醇、2-乙氧基乙醇、3-甲氧基丙基丙醇、3-乙氧基丙基丙醇、2-乙氧基乙基醋酸酯;烷醇,如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇及異丁醇;及二烷基及環系醚,如二乙醚及四氫呋喃。

可以單獨或與上述極性溶劑以摻合物使用的實質上非極性有機液體是芳族烴,如甲苯及二甲苯;脂肪族烴,如己烷、庚烷、辛烷、癸烷;石油蒸餾物,如石油溶劑、礦物油、植物油;及鹵化脂肪族及芳族烴,如三氯乙烯、全氯乙烯及氯苯。

五、發明說明(¹²)

微粒固體可以是任何在相關溫度下實質上不溶於有機液體及希望具有穩定的細碎形式之無機或有機固體物質。

適合的固體之實例是用於溶劑油墨之顏料、用於漆料之顏料、增量劑及填孔劑、塑料物質、微粒陶瓷物質、磁性物質及記錄介質、如那些在塑料物中使用的防火劑及作為在有機介質中的分散液使用之殺生物劑、農業化學品及醫藥品。

較佳的固體係來自在例如第三版的色彩指數(1971年)及後來以"顏料"為標題之章節中補充之修正版所說明認可之顏料分類之顏料。無機顏料之實例是二氧化鈦、氧化鋅、普魯士藍、硫化鎘、氧化鐵、硫化汞、群青及鉻顏料，包括鉻酸鹽、鉬酸鹽及混合的鉻酸鹽與鉛、鋅、鋇及鈣之硫酸鹽及其混合物及改良物，其係市售以櫻草色、檸檬色、中間色、橘色、深紅色及紅鉻為名義之綠-黃至黃顏料。有機顏料之實例是那些來自偶氮、二重氮、濃縮之偶氮、硫脒、硫脒醌、異硫脒醌、蔥炭蔥醌、蔥醌、異雙苯繞蔥酮、三吩二噁嗪、喹吖啶酮及酞菁系列，尤其是銅酞菁及其核鹵化衍生物之顏料，並也來自酸、鹼及媒染料之沉澱色料。雖然碳黑嚴格上是無機顏料，但是其行為在其分散特性中更似有機顏料。較佳的有機顏料是酞菁、尤其是銅酞菁、單偶氮、二偶氮、硫脒醌、蔥炭蔥醌、喹吖啶酮及碳黑。

其它較佳的固體是：增量劑及填孔劑，如碳酸鈣、氧化鋁、氧化鋁三水合物(ATH)、沙、瓷土、滑石粉、高嶺

五、發明說明(13)

土、二氧化矽、重晶石及白堊土；微粒陶瓷物質，如氧化鋁、二氧化鋁、氧化鋯、二氧化鈦、氮化矽、氮化硼、碳化矽、碳化硼、混合的氮化矽-鋁及金屬鈦酸鹽；微粒磁性物質，如過渡金屬之磁性氧化物，尤其是鐵及鉻，例如， γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄及以鈦處理之氧化鐵、氧化鈣、鐵酸鹽，尤其是鐵酸鋇；及金屬顆粒，尤其是金屬鐵、鎳、鈷及其合金；農業化學品，如殺菌劑孚退耳芬(flutriafen)、卡班迪清(carbendazim)、百菌清及曼可思伯(mancozeb)；及防火劑，如三氧化鋁及氫氧化鎂。

分散劑係以聚酯胺或聚酯鹽及特別是聚酯與胺、聚胺或聚亞胺(包括其鹽)之濃縮產物較佳。適合的分散劑之實例是那些在德國專利申請案第1,373,660號、德國專利申請案第2,001,083號、英國專利申請案第158,406號、英國專利申請案第690,745號、WO 98/19784及WO 99/49963之試劑。

研磨料、漆料、油墨、熱固性樹脂或以熱固性樹脂為主之凝膠塗層也可以包括其它賦形劑，如流動劑、抗沉積劑、增塑劑、流平劑及保存劑。較佳的流動劑是那些在德國專利申請案第1,508,576號、德國專利申請案第2,108,143號及WO 01/14479之試劑。

根據以上的揭示，根據本發明的AFP用途係展現超越那些在美國專利申請案第5,098,479號所揭示之優點。其展現卓越的抗流掛特徵及在其它的漆料或油墨特性上未展現明顯不利的效應，如光澤度、明亮度及乾燥速度。根據本發明的AFP用途也將減少填孔劑及其它在填充之熱固性樹脂

五、發明說明(¹⁴)

及以熱固性樹脂為主之凝膠塗層中的微粒物質之沉降及沉積。

在漆料、油墨、填充之熱固性樹脂或以熱固性樹脂為主之凝膠塗層中的AFP量係以漆料或油膜總重量為基礎計從0.01%至5.0重量%較佳，以從0.1至1.0%更佳及尤其是從0.1至0.5%。

當漆料、油墨、研磨料、填充之熱固性樹脂或以熱固性樹脂為主之凝膠塗層包括實質上不含陰離子基之樹脂時，則已發現以包括二或多個陰離子基(以下稱為OCA)之有機化合物加入漆料、油墨、研磨料、填充之熱固性樹脂及以熱固性樹脂為主之凝膠塗層會獲得改進之抗流掛及抗沉降特性。在微粒固體實質上未包括陰離子特性或陰離子表面塗料之處及尤其在樹脂實質上不含陰離子基之處，則特別值得注意抗流掛及抗沉降特性之改進作用。

OCA可以包括硫酸鹽、磺酸鹽、膦酸鹽或尤其是磷酸鹽基。OCA之重量平均分子量以小於10,000較佳，以小於5000更佳及尤其是小於2000。有機基之數量也最好小於4。

OCA以實質上是無色的較佳(即不含發色圖基)，並且特別是烷氧酸鹽，尤其是那些自聚四氫呋喃、環氧丁烷、環氧丙烷及尤其是環氧乙烷(包括其混合物)衍生者。

OCA以展現分散劑特性特別好。這些OCA之實例是在WO 97/42252及WO 95/34593所揭示之磷酸酯。

在漆料、油墨、研磨料、填充之熱固性樹脂或以熱固性

五、發明說明¹⁵ ()

樹脂為主之凝膠塗層中的OCA量可以在寬廣的範圍內變化，但以使得OCA之陰離子基數量不超過AFP之鹼基數量較佳。OCA量以使得OCA之陰離子基數量小於60%之AFP之鹼基數量較佳，以小於40%更佳及尤其是小於20%。

現在在以下的實例中進一步詳細討論本發明，其中所有的參考係以重量計之份量，除非有對立的表示。

實例A) AFP製備作用

以500毫升四頸圓底玻璃反應燒瓶配備水冷式濃縮器、機械攪拌器及熱電偶。將燒瓶以氮氣流沖洗 ≥ 1 小時，並在整個製備期間維持在氮氣下。將甲氧基丙基醋酸酯(100份)與單體(如下表中詳細說明的每一個實例)混合。保留約20毫升混合物及將其餘部份加入燒瓶中。將反應燒瓶內容物的溫度以恆溫控制之油浴裝置攪動的方式上升至100°C

。將0.5份引發劑1,1'-偶氮雙(環己烷脒)溶解在其餘20毫升單體中及加入燒瓶中。將整個反應溫度維持在100°C。在2小時及再在4小時之後加入另外的引發劑份量(0.25份)。在允許其冷卻至室溫(20°C)之前，先允許反應持續隔夜(總計約24小時)。以重量分析測量成為聚合物之轉化率，並且全部是定量的。

以相對於在以下條件下的聚苯乙烯校正曲線之GPC測定聚合物之分子量。

管柱 聚合物實驗室混合之B(Polymer Laboratories Mixed B)凝膠管柱(30公分×7.5毫米，5微米)

五、發明說明 (¹⁶)

溫度：35℃

溶離劑：包括0.1重量/體積%之三乙胺之四氫呋喃(THF)

流速：1.0毫升/分鐘

注入液：100微升在包括0.1重量/體積%之三乙胺之(THF)

中的0.1重量/體積%聚合物

在以下的表1中記錄詳細的聚合物(AFP)

表1

AFP	胺單體	重量%	共單體(等)	重量%	M _w	M _n	Pdi
A			苯乙烯	100	72800	41500	1.75
B	DMAEME	33.5	苯乙烯	66.5	68300	34400	1.99
1	DMAEME	42.6	苯乙烯	57.4	68400	32300	2.12
2	DMAEME	60.2	苯乙烯	39.8	75700	35800	2.11
3	DMAEME	75.4	苯乙烯	24.3	70500	28000	2.52
4	DMAEME	58.9	苯乙烯/HEMA	39/2	72700	32700	2.22
5	DMAEME	53.2	苯乙烯/HEMA	42.2/4.4	65600	28100	2.33
6	DMAEME	56.5	苯乙烯/HEMA	37.4/6	84900	38600	2.20
7	DMAEME	65	苯乙烯	35	81300	33800	2.42
8	DMAEME	50	苯乙烯	50	75000	31300	2.40
9	DMVBA	50	苯乙烯	50	60200	22800	2.64
10	DMVBA	65	苯乙烯	35	53000	21500	2.47
11	DMAEME	50	EHMA	50	140200	52400	2.68
12	DMAEME	65	EHMA	35	142900	48500	2.97

五、發明說明 (17)

13	DMAEME	65	EHMA	35	120800	35400	3.41
14	DMAEME	50	EHMA	50	121900	46000	2.65
15	DMAPM	50	苯乙烯	50	35900	12300	2.92
16	DMAEME	60	EHMA/HEMA	38/2	152500	49200	3.10
17	DMAEME	50	LMA	50	162800	69200	2.35

表 1 之註解

DMAEMA 是 甲 基 丙 烯 酸 -2-(二 甲 胺 基) 乙 酯

DEAEMA 是 甲 基 丙 烯 酸 -2-(二 乙 胺 基) 乙 酯

DMVBA 是 N,N-二 甲 基 乙 烯 基 苄 胺

DMAPM 是 N-(3-(二 甲 胺 基) 丙 基) 甲 基 丙 烯 醯 胺

HEMA 是 甲 基 丙 烯 酸 -2-羥 乙 酯

EHMA 是 甲 基 丙 烯 酸 -2-乙 己 酯

LMA 是 甲 基 丙 烯 酸 月 桂 酯

控制品 A 是 聚 苯 乙 烯

控制品 B 是 係 美 國 專 利 申 請 案 第 5,098,479 號 揭 示 之 AFP

M_w 是 重 量 平 均 分 子 量

M_n 是 數 均 分 子 量

Pdi 是 多 分 散 性 (M_w/M_n)

B) 在漆料中的AFP評估實例 1 至 6

評估在以白空氣乾燥之醇酸漆料中作為RM之AFP。以研磨二氧化鈦(35份, Tioxide TR92, 取自Tioxide Ltd)及20%醇酸樹脂調配物(18.3份, Synolac 50W 取自Cray Valley Ltd)製備研磨料。Synolac 50W包括在26%石油溶劑

五、發明說明¹⁸)

及4%二甲苯中的70%活性固體。在玻璃珠(3毫米, 125份)存在下的水平搖動器上進行15分鐘的研磨。

將珠分離, 並將漆料以70% Synolac 50W(50份)稀釋及完全混合。將分離的珠與70% Synolac 50W(3.3份)、石油溶劑(5.1份)及混合之乾燥劑(4.4份)攪拌, 分離及將樹脂混合物加入油漆中。混合的乾燥劑包括在石油溶劑中(22.9份)的Nuodex鈣(62.5份, 在石油溶劑中的4%溶液, 取自Servo Delden BV)、Nuodex鉛(10.4份, 24%溶液)及Nuodex鈷(4.2份, 6%溶液)。

利用0.01英吋漆料井將漆料吸入水平狀玻璃嵌板中, 並允許其以20-25°C經16小時乾燥。利用BykGardner明亮及光澤儀測定明亮度及光澤度。將結果提供在以下的表2中。

製備包括0.52%活性固體AFP之白漆料。利用標準範圍(ASM-1)之Leneta抗流掛儀將漆料吸入黑及白色的不透明圖表中, 以評定流掛性能。Leneta流掛儀具有金屬拉引棒, 以其在75至300u厚度內產生隨每一條漆料線之間增加25u厚度改變之漆料線。在一旦以漆料塗覆之後, 將厚紙與水平移動的細條及與在厚紙底部最厚的細條垂立豎立。允許油漆以20°C經16小時乾燥。以測定未經流掛與接著的平狀細條接觸之最厚的漆料膜及同時乾燥的方式評定流掛抑制作用。將利用以12至3記分(好至壞)之結果供在以下的表2中(即分別以300u油漆膜厚度至75u漆料膜厚度)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (19)

表 2

實例	AFP	苯乙烯 (重量%)	DMAEMA (重量%)	HEMA (重量%)	Mw	20度 光澤度	明亮度	60度 光澤度	流掛性
控制品	-	-	-	-	-	86	15	92	4
	A	100	-	-	72800	43	243	68	5
	B	66.5	33.5	-	68300	84	135	92	8
1	1	57.4	42.6	-	68400	81	20	89	11
2	2	39.8	60.2	-	75700	80	14	88	12
3	3	24.3	75.4	-	70500	79	16	88	12
4	4	39	58.9	2	72700	78	23	88	12
5	5	42.2	53.2	4.4	65600	78	15	88	12
6	6	37.4	56.5	6	84900	75	43	87	12

五、發明說明(²⁰)

表2之註解

在表2中的說明如在表1之註解中的解釋。

實例7至12

重複實例1至6，除了利用0.26%活性固體AFP之外。將結果提供在以下的表3中。

(請先閱讀背面之注意事項
填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項，填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明⁽²¹⁾

表 3

實例	AFP	苯乙烯 (重量%)	DMAEMA (重量%)	HEMA (重量%)	M _w	20度 光澤度	明亮度	60度 光澤度	流掛性
控制品	-					86	15	92	4
	A	100			72800	82	91	91	4
	B	66.5	33.5		68300	82	43	93	5
7	1	57.4	42.6		68400	85	36	91	7
8	2	39.8	60.2		75700	85	18	91	8
9	3	24.3	75.4		70500	84	25	92	7
10	4	39	58.9	2	72700	84	19	91	7
11	5	42.2	53.2	4.4	65600	83	17	91	9
12	6	37.4	56.5	6	84900	73	82	87	12

五、發明說明⁽²²⁾

表3之註解

在表3的說明如在表1之註解中的解釋。

實例13至27

重複實例1至6，其係利用包括黑顏料及聚酯膜成形結合劑樹脂之漆料。

研磨料包括碳黑(3.36份，Black FW 200，取自Degussa AG，10%顏料)、正丁醇(3.06份)、甲氧基丙基醋酸酯(2.52份)、聚酯胺分散劑(5.55份，Solsperse 32500，取自Avecia Ltd，以顏料重量計66%活性成份)、分散劑增效劑(1.1份，Solsperse 5000，取自Avecia Ltd，以顏料重量計33%活性成份)及聚酯樹脂(18.0份，Aroplaz 6755-A6-80，取自Reichold Chemicals Inc，在13%甲氧基丙烷醋酸酯及7%甲苯中的80%固體)。

在研磨之後，以正丁醇(2.15份)、甲氧基丙基醋酸酯(8.15份)、聚酯樹脂(22.0份，Aroplaz 6755-A6-80)及蜜胺甲醛樹脂(16.97份，MF 210-0041，取自ICI PLC，在6.6%正丁醇及26.4%二甲苯中成為67%固體)處理研磨料。

在黑漆料中的AFP量是0.2重量%活性物質。

以實例1至6的說明測定光澤度，除了在以140°C經30分鐘固化之前，先以20°C經30分鐘乾燥。將結果提供在以下的表4及4a中。

也以實例1至6的說明測定流掛性能，除了在以漆料塗覆及再以140°C經30分鐘固化之後，先將卡在垂直位置以20°C經30分鐘乾燥之外。將流掛結果也詳列在表4及4a中。

五、發明說明 (23)

實例	AFP	苯乙烯 (重量%)	DMAEMA (重量%)	HEMA (重量%)	重量 Mw	20度 光澤度	明亮度	60度 光澤度	流掛性
控制品	-					80	80	91	5
13	2	39.8	60.2		75700	83	70	92	12
14	4	39	58.9	2	72700	80	95	91	9
15	5	42.2	53.2	4.4	65600	83	64	92	9
16	6	37.4	56.5	6	84900	81	73	91	12

表 4

五、發明說明 (²⁴)

實例	AFP	胺基單體	%重量	共單體(等)	重量%	Mw	20度 光澤度	明亮度	60度 光澤度	流掛性
控制品	-						83	50	93	5
17	7	DEAEMA	65	苯乙烯	35	81300	83	83	92	12
18	8	DEAEMA	50	苯乙烯	50	75000	81	90	90	12
19	9	DMVBA	50	苯乙烯	50	60200	67	84	93	10
20	10	DMVBA	65	苯乙烯	35	53000	76	74	92	12
21	11	DMAEMA	50	EHMA	50	140200	71	107	90	12
22	12	DMAEMA	65	EHMA	35	142900	82	66	92	12
23	13	DEAEMA	65	EHMA	35	120800	79	89	92	12
24	14	DEAEMA	50	EHMA	50	121900	57	167	90	12
25	15	DMAEM	50	苯乙烯	50	35900	70	103	90	12
26	16	DEAEMA	50	EHMA/HEMA	38/2	152500	50	164	89	12
27	17	DMAEMA	50	LMA	50	162800	83	65	93	12

表 4 a

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明⁽²⁵⁾)

表4及4a之註解

其說明係如在表1之註解中的解釋。

實例28評估在填充之熱固性樹脂中的AFP

評估在填充之不飽和聚酯樹脂系統中作為抗沉降劑之AFP。

利用 Dispermat 混合器將在甲氧基丙基醋酸酯(0.25份)分散劑中的40重量%AFP2溶液(其係聚仲烷基乙二醇之二磷酸酯(WO 97/42252之0.5份分散劑10))與不飽和聚酯樹脂(50份 Crystic 471 PALV, 取自 Scott Bader)及苯乙烯(2.5份, Aldrich Chemical Co)之混合物以5分鐘預混合, 以製備分散劑。加入氧化鋁三水合物(50份FRF40, 取自 Alcan Chemicals)及以2000週期/分鐘混合15分鐘。將混合物倒入120毫升透明玻璃罐中, 密封及以不攪動留置24小時。經觀察時未在混合物頂端發現任何透明層。

以研磨在不飽和聚脂樹脂(50份 Crystic 471 PALV, 取自 Scott Bader)及苯乙烯(2.5份, 取自 Aldrich Chemical Co)之混合物中的氧化鋁三水合物(50份FRF40, 取自 Alcan Chemicals)之方式製備控制品。在利用45毫米直徑鋸齒型葉片之 Dispermat F1 高速混合物器上以2000週期/分鐘進行15分鐘研磨。將分散液倒入120毫升透明玻璃罐中, 密封及以不攪動留置24小時。經後續檢查, 分散液的頂端混合物具有約10毫米深度之透明層。

實例29及30

以500毫升四頸圓底玻璃反應燒瓶配備水冷式濃縮器、機

(請先閱讀背面之注意事項
寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(26)

械攪拌器及熱電偶。將燒瓶以氮氣流沖洗約1小時，並在整個聚合期間維持穩定的氮氣流。將非極性溶劑(158.5份，Solvesso 150)與甲基丙烯酸-2-(二甲胺基)乙酯(47.1份)及甲基丙烯酸丁酯(BMA，59.4份)或甲基丙烯酸-2-乙己酯(EHMA，59.4份)一起加入燒瓶中。取出少部份的單體，並將1,1'-偶氮雙(環己烷脒)(AIBN，0.32份)溶解在混合物中。將單體加熱至80°C及攪拌加入的AIBN溶液。在4小時之後，加入0.1份AIBN及以80-90°C再攪拌20小時的方式持續聚合作用。這些分別是AFP18及19。將其組合物及分子量記錄在以下的表5中。

實例31

重複實例29及30，除了將150份Solvesso 150與苯乙烯(41.6份)及甲基丙烯酸-2-(二乙胺基)乙酯(62.8份)裝入燒瓶中之外。將單體加熱至80°C及加入溶解在Solvesso 150(6.6份)中的AIBN(0.61份)以在80-90°C知氮氣下攪拌16小時的方式完成聚合作用。這是AFP20。將組合物及分子量提供在以下的表5中。

表5

AFP	胺單體	重量%	共單體(等)	重量%	M _w	M _n	Pdi
18	DMAEMA	44.2	BMA	55.8	78800	41000	1.92
19	DMAEMA	44.2	EHMA	55.8	55800	23100	2.42
20	DMAEMA	60	苯乙烯	40	48600	24900	1.95

五、發明說明 (27)

表5之註解

DMAEMA、EHMA、 M_w 、 M_n 及Pdi係如表1之註解中的解釋。

BMA是甲基丙烯酸丁酯。

實例32至34

根據實例1至6的說明，評估在白醇酸漆料調配物中裝載以漆料調配物總重量為基準之重量計1.25%及0.41%之AFP18至20。將結果提供在以下的表6中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

實例

表 6

AFP	胺單體	重量%	共單體	重量%	Mw	1.25% AFP				0.41% AFP			
						20度 光澤度	明亮度	60度 光澤度	流掛性	20度 光澤度	明亮度	60度 光澤度	流掛性
18	DMAEMA	44.2	BMA	55.8	78800	81	9	86	12	85	12	92	8
19	DMAEMA	44.2	EHMA	55.8	55800	83	14	90	10				
20	DMAEMA	60	苯乙烯	40	48600	80	9	88	12	84	10	91	12

五、發明說明 (28)

四、中文發明摘要 (發明之名稱：增稠劑)

本發明係關於以胺官能聚合物(包括其鹽)作為用於以溶劑為主之漆料、油墨、填充之熱固性樹脂及以熱固性樹脂為主之凝膠塗層之流變改良劑之用途，因此胺官能聚合物包括相對於聚合物重量不小於42%一或多個含胺單體之殘基或其鹽。以二或多個包括至少一種乙烯化不飽和基(如苯乙烯及甲基丙烯酸-2-二甲基胺乙酯)之單體可獲得胺官能聚合物較佳。

英文發明摘要 (發明之名稱：THICKENERS)

The use of an amine functional polymer, including salts thereof, as a rheology modifier for solvent-based paints, inks, filled thermosetting resins and thermosetting resin-based gelcoats whereby the amine functional polymer contains not less than 42% by weight of the residue of one or more amine-containing monomers, or salts thereof, relative to the weight of the polymer. Preferably the amine functional polymer is obtainable from two or more monomers which contain at least one ethylenically unsaturated group such as styrene and 2-dimethylaminoethylmethacrylate.

申請日期	90.5.26
案 號	090112540
類 別	C09D11/00

A4

C4

中文說明書替換頁(95年12月)
年 月 日修(更)正替換頁

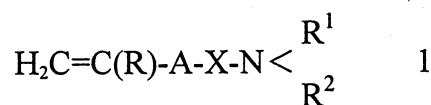
(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	增稠劑
	英 文	THICKENERS
二、發明創作人	姓 名	1.大偉 約翰 卡力吉 DAVID JOHN CARTRIDGE 2.狄恩 瑟佛德 DEAN THETFORD
	國 籍	3.約翰 大偉 沙菲德 JOHN DAVID SCHOFIELD 4.保羅 高夫 PAUL GOUGH
	住、居所	5.史都特 尼可拉斯 里察斯 STUART NICHOLAS RICHARDS 均英國 均英國曼徹斯特市布萊克里區六角屋
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商路博潤公司 THE LUBRIZOL CORPORATION
	國 籍	美國 U.S.A.
	住、居所 (事務所)	美國俄亥俄州威克里菲市湖岸路29400號 29400 LAKELAND BOULEVARD, WICKLIFFE, OHIO 44092-2298, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	麥克 F 艾斯波希圖 ESPOSITO, MICHAEL F.

六、申請專利範圍

1. 一種胺官能聚合物(包括其鹽)，其係用作以溶劑為主之漆料、油墨、填充之熱固性樹脂及以熱固性樹脂為主之凝膠塗層之流變改良劑，由此胺官能聚合物包括相對於聚合物總重量不小於42%之一或多個含胺單體之殘基或其鹽。
2. 根據申請專利範圍第1項之胺官能聚合物，其中含胺單體之殘基不小於胺官能聚合物之50重量%。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之胺官能聚合物，其中含胺單體之殘基不大於胺官能聚合物之80重量%。
4. 根據申請專利範圍第1項之胺官能聚合物，其中聚合物之重量平均分子量係介於30,000至250,000之間。
5. 根據申請專利範圍第1項之胺官能聚合物，其中可自包括至少一個乙烯化不飽和基之二或多個單體獲得胺官能聚合物。
6. 根據申請專利範圍第1項之胺官能聚合物，其中含胺單體係式1化合物



其中

R 是氫或 C₁₋₄-烷基；

A 是氧、硫、-COO-基或-CONR³-基，其中 R³ 是氫或

C₁₋₁₂-烷基；

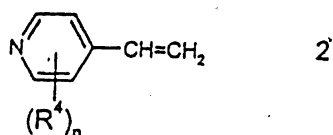
X 是 C₂₋₁₀-伸烷基；

R¹ 及 R² 係各自獨立是氫、羥烷基或 C₁₋₁₂-烷基；或

六、申請專利範圍

R^1 及 R^2 與其附著之氮一起形成環。

7. 根據申請專利範圍第6項之胺官能聚合物，其中R是甲基。
8. 根據申請專利範圍第6項之胺官能聚合物，其中有至少兩個在X中的碳原子以氮原子連接A。
9. 根據申請專利範圍第6項之胺官能聚合物，其中以 R^1 及 R^2 與其附接著之氮一起形成的環是嗎啉基、六氫吡啶基、吡啶基、吡咯烷基及N-C₁₋₁₈-烷基哌啶烷基。
10. 根據申請專利範圍第1項之胺官能聚合物，其中含胺單體是甲基丙烯酸-2-二甲胺基乙酯或甲基丙烯酸-2-二乙胺基乙酯。
11. 根據申請專利範圍第1項之胺官能聚合物，其中含胺單體係式2化合物



其中

R^4 是氫或C₁₋₁₂-烷基；及

n是從1至4。

12. 根據申請專利範圍第1項之胺官能聚合物，其中胺官能聚合物包括一或多個非離子單乙烯化不飽和單體之殘基。
13. 根據申請專利範圍第12項之胺官能聚合物，其中非離子單體是苯乙烯。
14. 一種胺官能聚合物，其包含不小於42重量%之含胺單體殘基及苯乙烯(包括其鹽)殘基之聚合物，該單體具有乙烯

六、申請專利範圍

- 化不飽和基。
15. 一種胺官能聚合物，其包含不小於42重量%之含胺單體之殘基及(甲基)丙烯酸C₁₋₆-烷基酯(包括其鹽)殘基之聚合物，該單體具有乙烯化不飽和基。
 16. 根據申請專利範圍第14項之胺官能聚合物，其尚包括含羧基之乙烯化不飽和單體之殘基。
 17. 一種塗料組合物，其包含膜成形結合劑樹脂、有機液體及胺官能聚合物，該聚合物包括相對於聚合物總重量不小於42重量%一或多個含胺單體之殘基或其鹽。
 18. 根據申請專利範圍第17項之塗料組合物，其尚包含顏料。
 19. 根據申請專利範圍第18項之塗料組合物，其尚包含分散劑。
 20. 根據申請專利範圍第19項之塗料組合物，其中分散劑係聚酯與胺、聚胺或聚亞胺之縮合產物。
 21. 一種組合物，其包含膜成形結合劑樹脂、微粒固體、有機液體、包括二或多個陰離子基之有機化合物及胺官能聚合物，該聚合物包括相對於聚合物總重量不小於42重量%之一或多個含胺單體之殘基或其鹽。
 22. 根據申請專利範圍第21項之組合物，其中結合劑樹脂是熱固性樹脂或以熱固性樹脂為主之凝膠塗層。
 23. 一種組合物，其包含膜成形結合劑樹脂、有機液體、包括二或多個陰離子基之有機化合物及胺官能聚合物，該聚合物包括相對於聚合物總重量不小於42重量%之一或多個含胺單體之殘基或其鹽。
 24. 一種研磨劑、漆料或油墨，其包含膜成形結合劑樹脂、

六、申請專利範圍

有機液體、顏料及胺官能聚合物，該聚合物包括相對於聚合物總重量不小於42重量%之一或多個含胺單體之殘基或其鹽。

裝

訂

線