(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4384837号
(P4384837)
(45)発行日　平成21年12月16日(2009.12.16)　(24)登録日　平成21年10月2日(2009.10.2)

(51)Int.Cl.　　F I
C08L 101/00 (2006.01)　C08L 101/00
C08K 5/00 (2006.01)　C08K 5/00
C09D 11/00 (2006.01)　C09D 11/00

請求項の数 9　外国語出願　(全 29 頁)

(21)出願番号　特願2002-95883(P2002-95883)
(22)出願日　平成14年3月29日(2002.3.29)
(65)公開番号　特開2003-26940(P2003-26940A)
(43)公開日　平成15年1月29日(2003.1.29)
審査請求日　平成17年3月24日(2005.3.24)
(31)優先権主張番号　60/280420
(32)優先日　平成13年3月30日(2001.3.30)
(33)優先権主張国　米国(US)
(31)優先権主張番号　10/097257
(32)優先日　平成14年3月15日(2002.3.15)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590002035
ローム　アンド　ハース　カンパニー
ＲＯＨＭ　ＡＮＤ　ＨＡＡＳ　ＣＯＭＰＡＮＹ
アメリカ合衆国　１９１０６－２３９９
ペンシルバニア州　フィラデルフィア，インディペンデンス　モール　ウエスト　１００
(74)代理人　110000589
特許業務法人センダ国際特許事務所
(74)代理人　100117570
弁理士　近藤　実
(74)代理人　100101281
弁理士　辻永　和徳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】着色剤、ディスパーション、分散剤及びインキ

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも一つの発色団と、１から１５ナノメートルの範囲の平均直径を有し非水性溶媒中で調製された架橋重合体ナノ粒子（以下「ＰＮＰ」という）とを含む着色剤であって、該ＰＮＰは重合単位として少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマーを含み、前記発色団がＰＮＰに結合しかつ前記発色団が顔料を含む、着色剤。
【請求項２】
粒子及びＰＮＰを含むディスパージョンであって、
前記ＰＮＰは非水性溶媒中で調製され、１から１５ナノメートルの範囲の平均直径を有し、該ＰＮＰは重合単位として少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマーを含み、
前記粒子は、前記ＰＮＰの少なくとも一部に結合している少なくとも一つの発色団を含み、かつ該発色団が顔料を含む、ディスパージョン。
【請求項３】
請求項２のディスパーションを含むインキ。
【請求項４】
１から１５ナノメートルの範囲の平均直径を有し非水性溶媒中で調製されたＰＮＰの顔料分散剤としての使用であって、該ＰＮＰは重合単位として少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマーを含み、顔料がＰＮＰへ結合される、ＰＮＰの使用。
【請求項５】
インキにおいて使用するためのバインダーであって、１から１５ナノメートルの範囲の

平均直径を有し非水性溶媒中で調製されたＰＮＰの少なくとも１つを含み、該ＰＮＰが重合単位として、少なくとも１つの多エチレン性不飽和モノマーを含む、前記バインダー。
【請求項６】
請求項５のバインダーを含むインキ。
【請求項７】
イエロー、マゼンダ、シアン、ブラック、レッド、ブルー、グリーンおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される、少なくとも１つの色を示す、請求項１記載の着色剤。
【請求項８】
イエロー、マゼンダ、シアン、ブラック、レッド、ブルー、グリーンおよびこれらの組み合わせからなる群から選択される、少なくとも３つの色を示す、請求項１記載の着色剤。
【請求項９】
請求項１記載の着色剤を含むインキ。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は、着色剤、分散剤、ディスパーション及びインキに関する。特に本発明は、１から５０ナノメートルの範囲の平均直径を有する架橋重合体ナノ粒子（以後ＰＮＰと称される）を含む着色剤、分散剤、ディスパーション及びインキに関する。本発明は、また、着色剤、分散剤、ディスパーション及びインキを製造する方法に関する。
【０００２】
ここで「着色剤」とは、放射線と相互作用する物質、例えば、顔料及び染料を意味する。
【０００３】
ここで「放射線と相互作用」とは、可視光線のような電磁線等の放射線の物質による散乱又は変化を意味する。
【０００４】
ここで「発色団」とは、吸収、燐光又は蛍光等の電磁線を変化させる化学単位を意味する。
【０００５】
ここで「粒子」及び「粒状物」とは、微細物質を意味する。
【０００６】
ここで「顔料」とは、粒状有機又は無機物質形態の着色物質を意味する。
本発明の目的の範囲内で、無機粒子は粒状鉱物、クレー、セラミック及び金属等を含むが、これらに限定されない。
【０００７】
ここで「染料」とは、例えば発色団を含有する分子のような非粒状形態の有機又は無機物質形態の着色物質を意味する。
【０００８】
ここで「ディスパーション」とは、インキ、塗料、プラスチック及びコーティング用のポリマーラテックス、；インキ、塗料、プラスチック及びコーティング用の顔料ディスパーション等の着色剤ディスパーション；セラミックディスパーション；金属粒子ディスパーション；及び鉱物性ディスパーション（例えば、スケール防止用のクレーディスパーション、安定化ライムスラリー及び炭酸カルシウムの安定化ディスパーションのような多くの用途に有用な微細分散粒子の液状ディスパーションを意味する。
【０００９】
ここで「分散剤」とは、例えば粒子の凝結、凝集、凝固、フロッキュレーション、相分離及び類似の作用を防止するために、粒子を粒子ディスパーション全体に分布するよう維持するに有用な、粒子ディスパーション中の分子を意味する。
【００１０】
多くの種類の着色剤は、有機及び無機顔料粒子及び染料を含む液体に分散され得る。しか

しながら、有機顔料等の多くの着色剤は、しばしば一次顔料粒子の集合体の大きな粉末状凝集物（１００ミクロンより大）として提供される。不幸にして、大きな粉末着色剤凝集物のディスパーションを加えた物質の色彩品質は劣悪である。従って、多くの着色剤は、例えば粉砕及び微粉砕を通して多大なエネルギーの入力を必要とし、改良した色彩品質を有する物質における使用のための、一次顔料粒子のようなより小さな着色剤粒子のディスパーションを製造するために特殊な分散剤の使用が要求される。染料は、一般に顔料よりもより分散性があるが、多くの染料は熱、光及び放射線での暴露により退色する傾向（貧弱な光堅牢度）がある。多くの染料は、また、移行する傾向がある（すなわち「ブリード」）。有機顔料は典型的に染料と比較してより良い耐光堅牢性を有し、より移行が少ないが、典型的には、それらは上記したようにより分散が難しい。改良された着色剤が求められる。

【００１１】

粒子ディスパーションは、本質的に不安定である。粒子ディスパーションは、粒子の凝固を防止するため有効な分散剤を要求する傾向にある。好適な分散剤の例は、アニオン、カチオン及び非イオン性界面活性剤及び重合体分散剤である。分散剤としての界面活性剤は、二つの粒子の接近に際し不可逆性の凝固をもたらし得る、粒子表面と連続相との間での動的移動性を有するという欠点を有している。それらの分散剤としての有効性は、また、ディスパーション中に存在する水混和性有機溶媒の存在によって悪影響を及ぼされ得る。重合体分散剤は、複数点において粒子表面に結合しているので、それらは界面活性剤の幾つかの不都合なモードを受け易すくはない。それらは、電荷及び立体安定性双方により安定化することができる。しかしながら、重合体ディスパーションでさえ、安定化ポリマー鎖の崩壊又は粒子表面から重合体分散剤の脱離の原因となり得る、種々の有機添加剤の存在により悪影響を及ぼされ得る。改良された分散剤及びディスパーションが求められている。

【００１２】

エマルションポリマーのような分散したポリマーは、様々なインキにおけるバインダーとして広く使用されている。インクジェットプリンターに使用されるインキ配合物の成分としてのエマルションポリマーは、印刷される物品に有益な性質を付与するのに利点がある。水堅牢度、耐ハイライト性、耐ウエットラブ（ｗｅｔ　ｒｕｂ）性、耐ドライラブ（ｄｒｙ　ｒｕｂ）性及び基体接着性のような特性は、全て好適なバインダーの選択により向上され得る。しかし、インキ配合物内のラテックスバインダーの存在は、プリントヘッドのインキ性能を著しく劣化させる傾向がある。インキ配合物におけるラテックスバインダーの存在は、多くの異なるモードにより結果としてプリンター性能の劣化に結びつき得る。例えば、熱インクジェトプリントヘッドは、３００℃以上の温度に達しうる抵抗発熱体を有する。ラテックスバインダーは、この温度で劣化し、発熱体を汚染し、発熱体表面にフィルムを形成し得る。これらの問題は、インキに与えられた熱エネルギーの程度を変化させてしまい、貧弱なプリント性能の原因となる。これらの条件下で、ラテックスバインダーは、また、それら自身で凝固することができ、又は若し存在するならば分散した顔料で凝固することができる。斯かる凝固は、粘度又は表面張力のようなインキの物理的特性に変化を蒙らせることにより、又はプリントヘッドのノズルを物理的に詰まらせることによりプリント性能を劣化し得る。プリントヘッドにおいて、高剪断条件が、プリントヘッドを通して高い頻度のインキ放出及び小さな寸法のプリントヘッドに起因して存在する。斯かる剪断条件は、また、ラテックス自身の凝固、分散顔料とラテックスバインダーとの凝固又はプリントヘッド内部表面上へのラテックスバインダーの吸着を引き起こし得る。高剪断条件は、熱的プリントヘッドに存在するばかりでなく、他の種類のインクジェットプリントヘッド並びに圧電性プリントヘッドにおいても存在する。改良されたインキが求められている。

【００１３】

本発明は、上述の課題を克服する着色剤を提供することを追求するものである。これらの課題は、着色剤の大きさ、モルホロジー、分散性及び安定性が改良された新規な着色剤を

提供することにより解決される。本発明は、また、上記した分散剤の欠点に悩まされることのない分散剤を提供することを追求する。本発明は、また、改良された安定性を有するディスパーション、特に着色剤ディスパーションを提供することを追求するものである。本発明は、また、改良した特性を有するインキ、特にインクジェットインキを提供することを追求するものである。

【００１４】

上述の多くの課題は、着色剤、分散剤、ディスパーション及びインキ内にＰＮＰを含ませることにより克服され得ることが、ここで見出された。有用なＰＮＰは、１から５０ナノメートルの範囲の平均直径を有し、重合単位として少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマーを有する。

【００１５】

ここで提供されるディスパーションは、非ＰＮＰ分散剤を使用したものと比較して、本発明のＰＮＰ分散剤を使用した場合にそれらの粘度が減少する点で特に有用である。

【００１６】

本発明の着色剤は、１から５０ナノメートルの範囲の平均直径を有するＰＮＰを含み、そのＰＮＰは重合単位として少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマー及び発色団を含有し、その発色団はＰＮＰ上に含まれ、又はその内部に含まれ、又は物理的に又は化学的にＰＮＰと会合している。ＰＮＰは、本発明の着色剤をして顔料のような現行の着色剤と比較して改良した粒径制御及びモルホロジー制御をなさしめる。本発明の着色剤は、例えばインキ、コーティング及びプラスチックにおけるような様々な用途に使用され得る。

【００１７】

本発明の第一の態様においては、少なくとも一つの発色団及び１から５０ナノメートルの範囲の平均直径を有するＰＮＰを含む着色剤であって、該ＰＮＰは重合単位として少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマーを含む着色剤が提供される。

【００１８】

本発明の第二の態様においては、液体媒体に分散した粒子及びＰＮＰを含み、該ＰＮＰは１から５０ナノメートルの範囲の平均直径を有し、該ＰＮＰは重合単位として少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマーを含むディスパージョンが提供される。

【００１９】

本発明の第三の態様においては、本発明のディスパーションを含むインキが提供される。

【００２０】

本発明の第四の態様においては、５０ナノメートルの範囲の平均直径を有する少なくとも一つのＰＮＰを含み、該ＰＮＰは重合単位として少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマーを含む分散剤が提供される。

【００２１】

本発明の第五の態様においては、重合単位として少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマーを含み、１から５０ナノメートルの範囲の平均直径を有するＰＮＰを形成し、少なくとも一つの発色団を該ＰＮＰの少なくとも一部に結合させることを含む、着色剤を提供する方法が提供される。

【００２２】

本発明の第六の態様においては、１から５０ナノメートルの範囲の平均直径を有するＰＮＰを形成し、該ＰＮＰは重合単位として少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマーを含む；及び該ＰＮＰの少なくとも一部に少なくとも一つの発色団を結合させることを含む着色剤の提供法が提供される。

【００２３】

ここで使用されるように、次の略語は、明らかに特段の断りのない限り次の意味を有する：Ｃ＝摂氏度；μｍ＝ミクロン；ＵＶ＝紫外線；ｒｐｍ＝１分当たりの回転数；ｎｍ＝ナノメートル；Ｊ＝ジュール；ｃｃ＝立法センチメートル；ｇ＝グラム；ｗｔ％＝重量パーセント；Ｌ＝リットル；ｍＬ＝ミリリットル；ＰＶＣ＝(着色剤の総容積)／（着色剤の総容積プラス全ての他の不揮発性成分の総容積）；ＭＩＡＫ＝メチルイソアミルケトン；Ｍ

ＩＢＫ＝メチルイソブチルケトン；ＢＡ＝ブチルアクリレート；ＡＡ＝アクリル酸；ＭＡＡ＝メタクリル酸；ＰＳ＝粒径＝平均直径；ＰＭＡ＝ポリ（メチルアクリレート）；ＣｙＨＭＡ＝シクロヘキシルメタクリレート；ＥＧ＝エチレングリコール；ＤＰＧ＝ジプロピレングリコール；ＤＥＡ＝ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート；ＢｚＡ＝ベンジルアクリレート；ＢｚＭＡ＝ベンジルメタクリレート；ＭＡＰＳ＝ＭＡＴＳ＝（トリメトキシルシリル）プロピルメタクリレート；ＰＥＴＴＡ＝ペンタエリトリットテトラ／トリアセテート；ＰＰＧ４０００ＤＭＡ＝ポリプロピレングリコール４０００ジメタクリレート；ＯＦＰＭＡ＝オクタフルオロペンチルメタクリレート；ＤＰＥＰＡ；ジペンタエリトリットペンタアクリレート；ＴＭＳＭＡ＝トリメチルシリルメタクリレート；ＭＯＰＴＳＯＭＳ＝メタクリルオキシプロピルビス（トリメチルシロキシ）メチルシラン；ＭＯＰＭＤＭＯＳ；３‐メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン；ＴＡＴ＝トリアリル‐１，３，５‐トリアジン‐２，４，６‐（１Ｈ、３Ｈ、５Ｈ）‐トリオン；ＩＢＯＭＡ＝イソボルニルメタクリレート；ＰＧＭＥＡ＝プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート；ＰＥＧＭＥＭＡ４７５＝ポリ（エチレングリコールメチルエーテル）メタクリレートＭｗ＝４７５；及びＰＧＤＭＡ＝プロピレングリコールジメタクリレート。

【００２４】

用語「（メタ）アクリル」はアクリル及びメタクリル双方を含み、用語「（メタ）アクリレート」はアクリレート及びメタクリレート双方を含む。同様に、用語「（メタ）アクリルアミド」はアクリルアミド及びメタクリルアミド双方を意味する。「アルキル」は直鎖、分岐及び環状アルキル基を含む。

【００２５】

ここで規定される全ての範囲は、両端の数字を含み、組み合わせ可能である。

【００２６】

特に断りの無い限り、用語の使用「又は」は、双方を含む形態を意味し、例えば、「Ａ又はＢ」が真実であるとの状態は、Ａが真実；Ｂが真実；Ａ及びＢが両方真実である、の内の少なくとも一つが満足される場合をここでは表す。

【００２７】

本発明は、１から５０ナノメートルの範囲の平均直径を有するＰＮＰを含む着色剤、分散剤、ディスパーション及びインキを目的にしており、該ＰＮＰは重合単位として少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマーを含む。

【００２８】

ＰＮＰは、少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマーのフリーラジカル重合によって形成される。典型的には、ＰＮＰは、ＰＮＰの重量を基準にして少なくとも１重量％の、少なくとも一つの重合された多エチレン性不飽和モノマーを含有する。ＰＮＰの重量を基準にして１００％以下の重合された多エチレン性不飽和モノマーが、本発明のＰＮＰに有効に使用され得る。好ましくは、重合された多エチレン性不飽和モノマーの量は、ＰＮＰの重量を基準にして１％から８０％、より好ましくはＰＮＰの重量を基準にして１％から６０％、最も好ましくはＰＮＰの重量を基準にして１％から２５％である。

【００２９】

本発明に有用である好適な多エチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、トリビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルピリジン、ジビニルナフタレン及びジビニルキシレン；及びエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリビニルシクロヘキサン、アリルメタクリレート（「ＡＬＭＡ」）、エチレングリコールジメタクリレート（「ＥＧＤＭＡ」）、ジエチレングリコールジメタクリレート（「ＤＥＧＤＭＡ」）、プロピレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート（「ＴＭＰＴＭＡ」）、ジビニルベンゼン（「ＤＶＢ」）、２，２‐ジメチルプロパン‐１，３‐ジアクリレート、１，３‐ブチレングリコールジアクリレート、１，３‐ブチレングリコールジメタクリレート、１，４‐ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、１，６‐

ヘキサンジオールジアクリレート、１，６‐ヘキサンジオールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール２００ジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、エトキシル化ビスフェノールＡジアクリレート、エトキシル化ビスフェノールＡジメタクリレート、ポリエチレングリコール６００ジメタクリレート、ポリ（ブタンジオール）ジアクリレート、ペンタエリトリットトリアクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリアクリレート、グリセロールプロポキシトリアクリレート、ペンタエリトリットテトラアクリレート、ペンタエリトリットテトラメタクリレート、ジペンタエリトリットモノヒドロキシペンタアクリレート、ジビニルシラン、トリビニルシラン、ジメチルジビニルシラン、ジビニルメチルシラン、メチルトリビニルシラン、ジフェニルジビニルシラン、ジビニルフェニルシラン、トリビニルフェニルシラン、ジビニルメチルフェニルシラン、テトラビニルシラン、ジメチルビニルジシロキサン、ポリ（メチルビニルシロキサン）、ポリ（ビニルヒドロシロキサン）、ポリ（フェニルビニルシロキサン）、及びそれらの混合物のようなジ‐、トリ‐、テトラ‐又はより高次の多官能性エチレン性不飽和モノマーが含まれる。

【００３０】

ＰＮＰに共重合単位として組み入れられ得る好適なエチレン性不飽和モノマーとしては、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、アルキル（メタ）アクリレート、アルケニル（メタ）アクリレート、芳香族（メタ）アクリレート、ビニル芳香族モノマー、ホスホエチル（メタ）アクリレート（「ＰＥＭ」）のようなリン含有化合物、酢酸ビニル、含窒素化合物及びそれらのチオ類似体、マレエート、モノ‐及びジアルキルエステル、マレイン酸、フマル酸、マレアメート（ｍａｌｅａｍａｔｅｓ）及びビニル芳香族とのそれらのコポリマー、ビニルエーテル、ビニルスルフィド及び置換エチレンモノマーが含まれるが、これらに限定されない。

【００３１】

典型的には本発明に有用なアルキル（メタ）アクリレートとしては、（$C_1$～$C_{24}$）アルキル（メタ）アクリレートである。適当なアルキル（メタ）アクリレートとしては、「ローカット（ｌｏｗ　ｃｕｔ）」アルキル（メタ）アクリレート、「ミッドカット(ｍｉｄ　ｃｕｔ)」アルキル（メタ）アクリレート及び「ハイカット（ｈｉｇｈ　ｃｕｔ）」アルキル（メタ）アクリレートが含まれるが、これらに限定されない。

【００３２】

「ローカット」アルキル（メタ）アクリレートは、典型的にはアルキル基が１から６の炭素原子を含むものである。適当なローカットアルキル（メタ）アクリレートとしては、メチルメタクリレート（「ＭＭＡ」），メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート（「ＢＭＡ」）、ブチルアクリレート（「ＢＡ」）、イソブチルメタクリレート（「ＩＢＭＡ」）、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート及びこれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。

【００３３】

「ミッドカット」アルキル（メタ）アクリレートは、典型的にはアルキル基が７から１５の炭素原子を含むものである。適当なミッドカットアルキル（メタ）アクリレートとしては、２‐エチルヘキシルアクリレート（「ＥＨＡ」）、２‐エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート（「ＩＤＭＡ」、分岐（$C_{10}$）アルキル異性体混合物に基づく）、ウンデシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート（ラウリルメタクリレートとしても知られる）、トリデシルメタクリレート、テトラデシルメタクリレート（ミリスチルメタクリレートとしても知られる）、ペンタデシルメタクリレート及びそれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。有用な混合物としては、ドデシル‐ペンタデシルメタクリレート（「ＤＰＭＡ」）、ドデシル、トリデシル、テトラデシル及びペンタデシルメタクリレートの直鎖及び

分岐鎖異性体の混合物；及びラウリル‐ミリスチルメタクリレート（「ＬＭＡ」）が含まれる。

【００３４】

「ハイカット」アルキル（メタ）アクリレートは、典型的にはアルキル基が１６から２４の炭素原子を含むものである。適当なハイカットアルキル（メタ）アクリレートとしては、ヘキサデシルメタクリレート、ヘプタデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、ノナデシルメタクリレート、コシルメタクリレート、エイコシルメタクリレート及びこれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。有用なハイカットアルキル（メタ）アクリレートとしては、ヘキサデシル、オクタデシル、コシル及びエイコシルメタクリレートの混合物であるセチル‐エイコシルメタクリレート（「ＣＥＭＡ」）；及びヘキサデシル及びオクタデシルメタクリレートの混合物であるセチル‐ステアリルメタクリレート（「ＳＭＡ」）が含まれるが、これらに限定されない。

【００３５】

上記のミッドカット及びハイカットのアルキル（メタ）アクリレートは、一般的に工業品質の長鎖脂肪族アルコールを使用して標準エステル化操作により製造され、これらの商業的に入手可能なアルコールは、アルキル基が１０から１５又は１６から２０の炭素原子を含む鎖長の間で変動するアルコールの混合物である。これらのアルコールの例は、ビスタケミカル（現在ではサソール）カンパニーの種々のチーグラー触媒によって製造されるアルフォール（ＡＬＦＯＬ）アルコール、即ち、アルフォール１６１８及びアルフォール１６２０、シェルケミカルカンパニーのチーグラー触媒によって製造される種々のネオドール（ＮＥＯＤＯＬ）アルコール、即ち、ネオドール２５Ｌ及びプロクターアンドギャンブル社のＴＡ‐１６１８及びＣＯ‐１２７０等の天然物由来アルコールである。結論として、本発明の目的のためには、アルキル（メタ）アクリレートは、個々の名称のアルキル（メタ）アクリレート製品ばかりでなく、示されたアルキル（メタ）アクリレートが主成分であるアルキル（メタ）アクリレートの混合物をも含むことが意図されている。

【００３６】

本発明に有用なアルキル（メタ）アクリレートモノマーは、単一モノマーでもよいし、アルキル部分に異なる数の炭素原子を有するものの混合物であってもよい。また、本発明に有用な（メタ）アクリルアミド及びアルキル（メタ）アクリレートモノマーは、任意に置換されてもよい。任意に置換された、適当な（メタ）アクリルアミド及びアルキル（メタ）アクリレートモノマーとしては、ヒドロキシ（$Ｃ_{2}$‐$Ｃ_{6}$）アルキル（メタ）アクリレート、ジアルキルアミノ（$Ｃ_{2}$‐$Ｃ_{6}$）‐アルキル（メタ）アクリレート及びジアルキルアミノ（$Ｃ_{2}$‐$Ｃ_{6}$）アルキルメタアクリルアミドが含まれるが、これらに限定されない。

【００３７】

有用な置換アルキル（メタ）アクリレートモノマーの例としては、アルキル基に一つ以上の水酸基を有するもの、例えば、アルキル基のβ位（２の位置）に 水酸基が見出されるものである。置換アルキル基が分岐又は非分岐の（$Ｃ_{2}$‐$Ｃ_{6}$）アルキル基であるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートモノマーが好ましい。好適なヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートモノマーとしては、２‐ヒドロキシエチルメタクリレート（「ＨＥＭＡ」）、２‐ヒドロキシエチルアクリレート（「ＨＥＡ」）、２‐ヒドロキシプロピルメタクリレート、１‐メチル‐２‐ヒドロキシエチルメタクリレート、２‐ヒドロキシプロピルアクリレート、１‐メチル‐２‐ヒドロキシエチルアクリレート、２‐ヒドロキシブチルメタクリレート、２‐ヒドロキシブチルアクリレート及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。好ましいヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートモノマーは、ＨＥＭＡ、１‐メチル‐２‐ヒドロキシエチルメタクリレート、２‐ヒドロキシプロピルメタクリレート及びそれらの混合物である。後者の二つのモノマー混合物は、一般に「ヒドロキシプロピルメタクリレート」又は「ＨＰＭＡ」と呼ばれている。

【００３８】

本発明に有用な他の置換（メタ）アクリレート及び（メタ）アクリルアミドモノマーの例

は、アルキル基中にジアルキルアミノ基又はジアルキルアミノアルキル基を有するものである。斯かる置換（メタ）アクリレート及び（メタ）アクリルアミドの例としては、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、Ｎ，Ｎ‐ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ‐ジメチル‐アミノプロピルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ‐ジメチルアミノブチルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ‐ジエチルアミノエチルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ‐ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ‐ジエチルアミノブチルメタクリルアミド、Ｎ‐（１，１‐ジメチル‐３‐オキソブチル）アクリルアミド、Ｎ‐（１，３‐ジフェニル‐１‐エチル‐３‐オキソブチル）アクリルアミド、Ｎ‐（１－メチル‐１‐フェニル‐３‐オキソブチル）メタクリルアミド及び２‐ヒドロキシエチルアクリルアミド、アミノエチルエチレンウレアのＮ‐メタクリルアミド、Ｎ‐メタクリロキシエチルモルフォリン、ジメチルアミノプロピルアミンのＮ‐マレイミド及びこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【００３９】

本発明に有用な他の置換（メタ）アクリレートモノマーは、γ‐プロピルトリ（$C_1$～$C_6$）アルコキシシリル（メタ）アクリレート、γ‐プロピルトリ（$C_1$～$C_6$）アルキルシリル（メタ）アクリレート、γ‐プロピルジ（$C_1$～$C_6$）アルコキシ（$C_1$～$C_6$）アルキルシリル（メタ）アクリレート、γ‐プロピルジ（$C_1$～$C_6$）アルキル（$C_1$～$C_6$）アルコキシシリル（メタ）アクリレート、ビニルトリ（$C_1$～$C_6$）アルコキシシリル（メタ）アクリレート、ビニルジ（$C_1$～$C_6$）アルコキシ（$C_1$～$C_6$）アルキルシリル（メタ）アクリレート、ビニル（$C_1$～$C_6$）アルコキシジ（$C_1$～$C_6$）アルキルシリル（メタ）アクリレート、ビニルトリ（$C_1$～$C_6$）アルキルシリル（メタ）アクリレート及びこれらの混合物等の珪素含有モノマーである。

【００４０】

本発明の不飽和モノマーとして有用なビニル芳香族モノマーとしては、スチレン（「ＳＴＹ」）、α‐メチルスチレン、ビニルトルエン、ｐ‐メチルスチレン、エチルビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ビニルキシレン、及びこれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。ビニル芳香族モノマーとしては、また、ハロゲン化誘導体、即ち、フッ素、塩素又は臭素等の１以上のハロゲン基を含む誘導体；及びニトロ、シアノ、（$C_1$～$C_{10}$）アルコキシ、ハロ（$C_1$～$C_{10}$）アルキル、カルブ（$C_1$～$C_{10}$）アルコキシ、カルボキシ、アミノ、（$C_1$～$C_{10}$）アルキルアミノ誘導体等のそれらの相当する置換対応物が含まれる。

【００４１】

本発明の不飽和モノマーとして有用な含窒素化合物及びチオ類似化合物としては、２‐ビニル-ピリジン又は４‐ビニルピリジン等のビニルピリジン；２‐メチル‐５‐ビニルピリジン、２‐エチル‐５‐ビニルピリジン、３‐メチル‐５‐ビニルピリジン、２，３‐ジメチル‐５‐ビニルピリジン及び２‐メチル‐３‐エチル‐５‐ビニル‐ピリジン等の（$C_1$～$C_8$）低級アルキル置換Ｎ‐ビニルピリジン；メチル置換キノリン及びイソキノリン；Ｎ-ビニルカプロラクタム；Ｎ‐ビニルブチロラクタム；Ｎ‐ビニルピロリドン；ビニルイミダゾール；Ｎ‐ビニルカルバゾール；Ｎ‐ビニルスクシンイミド；（メタ）アクリロニトリル；ｏ‐，ｍ‐又はｐ‐アミノスチレン；マレイミド；Ｎ‐ビニルオキサゾリドン；Ｎ、Ｎ‐ジメチルアミノエチル‐ビニルエーテル；エチル‐２‐シアノアクリレート；ビニルアセトニトリル；Ｎ‐ビニルフタルイミド；Ｎ‐ビニル‐チオ‐ピロリドン、３‐メチル‐１‐ビニルピロリドン、４‐メチル‐１‐ビニルピロリドン、５‐メチル‐１‐ビニルピロリドン、３‐エチル‐１‐ビニルピロリドン、３‐ブチル‐１‐ビニルピロリドン、３，３‐ジメチル‐１‐ビニルピロリドン、４，５‐ジメチル‐１‐ビニルピロリドン、５，５‐ジメチル‐１‐ビニルピロリドン、３，３，５‐トリメチル‐１‐ビニルピロリドン、４‐エチル‐１‐ビニルピロリドン、５‐メチル‐５‐エチル‐１‐ビニルピロリドン及び３，４，５‐トリメチル‐１‐ビニルピロリドン等のＮ-ビニルピロリドン；ビニルピロール；ビニルアニリン；及びビニルピペリジンが含まれるが、これらに限定されない。

【００４２】
本発明において不飽和モノマーとして有用な置換エチレンモノマーとしては、アリルモノマー、酢酸ビニル、ビニルホルムアミド、塩化ビニル、塩化ビニルベンジル（「ＶＢＣ」）、フッ化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン及び臭化ビニリデンが含まれるが、これらに限定されない。
【００４３】
種々の染料分子を結合するためにＰＮＰに取り込むのに有用な種々の置換ビニルモノマー及び官能化ビニルモノマーが、また、米国特許出願公開ＵＳ２００２００２５９９４Ａ１号において提供される。
【００４４】
本発明に使用されるＰＮＰは、エマルション重合、サスペンション重合、非水性ディスパーション重合又は溶液重合により調製され得る。ここで「溶液重合」とは、ポリマーの溶媒である水性又は非水性媒体におけるフリーラジカル付加重合を意味する。ここで「ポリマーの溶媒」とは、架橋不在のポリマーが重合体媒体中で可溶性であることを意味し、約２０重量％未満の多エチレン性不飽和モノマーを含有するポリマーについて架橋モノマー不在の同一条件下で製造されたポリマーの溶解度に基づいて或いはここで開示される溶解度マップに基づいた重合媒体の選択により予見され得る。
【００４５】
ＰＮＰは、非水性溶媒内で調製され得る。斯かる溶媒の例としては、アルカン、フッ化炭化水素及び芳香族炭化水素、エーテル、ケトン、エステル、アルコール及びこれらの混合物のような炭化水素が挙げられるが、これらに限定されない。特に好適な溶媒としては、ドデカン、メシチレン、キシレン、ジフェニルエーテル、ガンマ‐ブチロラクトン、酢酸エチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カプロラクトン、２-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、デカノール及びｔ-ブタノール等が含まれる。
【００４６】
ＰＮＰは、最初に溶媒ヒール又は代替的に溶媒及びモノマーの一部の混合物を、撹拌機、温度計及び還流凝縮器を装備した反応容器に充填して調製され得る。モノマー充填物は、典型的にはモノマー、開始剤及び連鎖移動剤から適切に構成される。溶媒又は溶媒／モノマーヒール充填物は、撹拌を伴い窒素ブランケット下で約５５℃から約１２５℃の温度まで加熱される。ヒール充填物が重合を開始するに十分な温度に達した後で、モノマー充填物又はモノマー充填物の残りが、反応を所望の反応温度に維持しながら１５分から４時間の期間にわたり反応容器に添加される。モノマー混合物添加の完了後、溶媒内の追加の開始剤は反応に供給されることができ及び／又は静置期間が採用され得る。
【００４７】
ＰＮＰは、エマルション重合により調製され得る。本発明に有用なエマルションポリマーは、最初に水及び一部のモノマーエマルションを撹拌機、温度計及び還流凝縮器を装備した反応容器に充填することにより一般に調製される。典型的には、モノマーエマルションはモノマー、界面活性剤、開始剤及び連鎖移動剤から適切に構成される。モノマーエマルションの初期充填は、撹拌を伴い窒素ブランケット下で約５５℃から約１２５℃の温度まで加熱される好適な反応容器に添加される。シード充填物が重合開始に十分な温度に到達した後で、モノマーエマルション又はモノマーエマルションの残りが反応を所望の反応温度に維持しながら１５分から４時間の期間にわたり反応容器に添加される。モノマーエマルション添加の完了後、追加の開始剤が反応に供給されることができ及び／又は静置期間が採用され得る。
【００４８】
別法として、エマルション重合はバッチプロセスで遂行され得る。斯かるバッチプロセスにおいては、エマルションポリマーは、水、モノマー、界面活性剤、開始剤及び連鎖移動剤を適切に窒素ブランケット下で撹拌を伴いながら反応容器に充填することにより調製される。モノマーエマルションは、重合を遂行するために約５５℃から約１２５℃の温度に

加熱される。モノマー混合物添加の完了後、追加の開始剤が反応に供給されることができ及び／又は静置期間が採用され得る。

【００４９】

好適なＰＮＰとしては、例えば：ＨＥＭＡ／ＤＥＧＤＭＡ、ＭＭＡ／ＤＥＧＤＭＡ、ＭＭＡ／ＭＡＰＳ／ＤＥＧＤＭＡ、ＭＭＡ／ＭＡＰＳ／ＰＥＴＴＡ、ＭＭＡ／ＭＡＰＳ／ＰＰＧ４０００ＤＭＡ、ＭＭＡ／ＭＡＰＳ／ＤＰＥＰＡ、ＭＡＰＳ／ＤＥＧＤＭＡ、ＢＡ／ＤＥＧＤＭＡ、ＭＭＡ／ＭＡＰＳ／ＴＭＰＴＭＡ、ＭＭＡ／ＭＡＰＳ／ＤＶＢ、ＳＴＹ／ＭＡＰＳ／ＤＶＢ、ＢＡ／ＭＡＰＳ／ＤＶＢ、ＢＡ／ＴＭＳＭＡ／ＤＶＢ、ＢＡ／ＭＯＰＴＳＯＭＳ／ＤＶＢ、ＢＡ／ＭＯＰＭＤＭＯＳ／ＤＶＢ、ＢＡ／ＭＡＰＳ／ＴＡＴ、ＡＬＭＡ／ＢＡ／ＤＶＢ、ＩＢＯＭＡ／ＭＡＰＳ／ＤＶＢ、ＩＢＯＡ／ＭＡＰＳ／ＤＶＢ、ＢＡ／ＤＶＢ、ＢＡ／ＰＧＤＭＡ、ＢＡ／ＡＬＭＡ、ＢＡ／ＴＭＰＴＭＡ、ＢＡ／ＤＰＥＰＡ、ＥＨＡ／ＤＶＢ、ＥＨＡ／ＡＬＭＡ、ＥＨＡ／ＴＭＰＴＭＡ、ＥＨＡ／ＤＰＥＰＡ、ＳＴＹ／ＤＶＢ、ＳＴＹ／ＡＬＭＡ、ＥＨＡ／ＳＴＹ／ＡＬＭＡ、ＭＭＡ／ＢＡ／ＡＬＭＡ、ＳＴＹ／ＭＭＡ／ＤＶＢ、ＭＭＡ／ブタジエン／ＳＴＹ、ＭＭＡ／ＥＡ／ＡＬＭＡ、ＢＡ／ＡＬＭＡ／ＭＡＴＳ、ＳＴＹ／ＭＡＴＳ／ＤＶＢ、ＭＭＡ／ＢＡ／ＭＡＴＳ、ＳＴＹ／ＭＭＡ／ＭＡＴＳ／ＤＶＢ、ＭＭＡ／ＢＡ／ＭＡＴＳ／ＡＬＭＡ、ＢｚＡ／ＴＭＰＴＭＡ、ＢｚＡ／ＤＶＢ、ＩＤＭＡ／ＢｚＭＡ及びＭＭＡ／ＡＬＭＡ／ＭＡＴＳが挙げられる。

【００５０】

酸モノマーから重合される単位を含む好適なＰＮＰとしては、ＭＭＡ／ＡＡ／ＴＭＰＴＡ、ＭＭＡ／ＭＡＡ／ＴＭＰＴＡ、ＭＭＡ／ＡＡ／ＡＬＭＡ、ＢＡ／ＭＭＡ／ＡＡ／ＴＭＰＴＡ、ＢＡ／ＡＡ／ＴＭＰＴＡ、ＭＭＡ／２‐ＥＨＡ／ＡＡ／ＴＭＰＴＡ、ＳＴＹ／ＭＭＡ／ＡＡ／ＴＭＰＴＡ、ＢＡ／ＳＴＹ／ＡＡ／ＴＭＰＴＡ、ＳＴＹ／ＭＭＡ／ＡＡ／ＡＡＥＭ／ＴＭＰＴＡ、ＡＡ／ＴＭＰＴＡ、ＡＡ／ＡＬＭＡ、ＭＡＡ／ＴＭＰＴＡ、ＭＭＡ／ＰＥＭ／ＴＭＰＴＡ及びＭＭＡ／ＡＡ／ＰＥＭ／ＴＭＰＴＡが含まれる。

【００５１】

例えばジメチルアミノプロピルメタクリレート（「ＤＭＡＰＭＡ」）及びジメチルアミノエチルメタクリレート（「ＤＭＡＥＭＡ」）のようなアミンモノマーから重合された単位を含有する好適なＰＮＰとしては、ＭＭＡ／ＤＭＡＰＭＡ／ＴＭＰＴＡ、ＭＭＡ／ＤＭＡＥＭＡ／ＴＭＰＴＡ、ＭＭＡ／ＤＭＡＰＭＡ／ＡＬＭＡ、ＢＡ／ＭＭＡ／ＤＭＡＥＭＡ／ＴＭＰＴＡ、ＢＡ／ＤＭＡＰＭＡ／ＴＭＰＴＡ、ＭＭＡ／２‐ＥＨＡ／ＤＭＡＥＭＡ／ＴＭＰＴＡ、ＳＴＹ／ＭＭＡ／ＤＭＡＰＭＡ／ＴＭＰＴＡ、ＢＡ／ＳＴＹ／ＤＭＡＥＭＡ／ＴＭＰＴＡ、ＳＴＹ／ＭＭＡ／ＤＭＡＰＭＡ／ＡＡＥＭ／ＴＭＰＴＡ、ＤＭＡＥＭＡ／ＴＭＰＴＡ、ＤＭＡＰＭＡ／ＡＬＭＡ，ＤＭＡＥＭＡ／ＴＭＰＴＡ、ＭＭＡ／ＤＭＡＰＭＡ／ＴＭＰＴＡ及びＭＭＡ／ＤＭＡＥＭＡ／ＰＥＭ／ＴＭＰＴＡが含まれる。

【００５２】

粒径及び分布の調節は、溶媒の選択、開始剤の選択、全固形分濃度、多官能性モノマーの種類と量、連鎖移動剤の種類と量、開始剤量及び反応条件の選択のような方法によって達成され得る。粒径（平均粒子直径）は標準動的光散乱技術を使用して決定され、相関関数はコンチン（ＣＯＮＴＩＮ）等のラプラス変換法を使用してハイドロダイナミックサイズに変換され得る。

【００５３】

本発明のフリーラジカル重合に有用な開始剤には、例えば１以上のペルオキシエステル、ジアルキルペルオキシド、アルキルヒドロペルオキシド、過硫酸塩、アゾ開始剤及びレドックス開始剤等が含まれる。有用なフリーラジカル開始剤としては、過酸化ベンゾイル、ｔ‐ブチルペルオクトエート、ｔ‐アミルペルオキシピバレート、クメンヒドロペルオキシド、及びアゾイソブチルニトリル及び２，２´-アゾビス(２-メチルブタンニトリル)のようなアゾ化合物が挙げられるが、これらに限定されない。フリーラジカル開始剤は、t-アミルペルオキシピバレートであることが好ましい。使用されるフリーラジカル開始剤の量は、典型的には全モノマーの重量を基準にして０．０５から１０重量％である。

【００５４】
連鎖移動剤は、本発明に有用なポリマーを調製するのに任意に使用され得る。好適な連鎖移動剤としては、例えば、ドデシルメルカプタンのようなアルキルメルカプタン及びトルエンのような活性水素を有する芳香族炭化水素が挙げられる。
【００５５】
ＰＮＰは、典型的には５００から１，０００，０００の範囲、好ましくは１，０００から９００，０００の範囲、より好ましくは２，０００から８００，０００の範囲、いっそうより好ましくは３，０００から７００，０００の範囲、いっそう更に好ましくは４，０００から６００，０００、いっそうより更に好ましくは５，０００から５００，０００、実質的により好ましくは１０，０００から５００，０００及び最も好ましくは１５，０００から１００，０００の範囲の「見掛けＧＰＣ重量平均分子量」を有する。ここで使用される「見掛け重量平均分子量」はＰＮＰ粒子径を反映する。ＰＮＰのＧＰＣ溶出時間は、見掛け重量平均分子量測定の尺度を提供するが、絶対的な平均重量分子量測定では必ずしもない。ここで使用される用語「分子量」は、ＰＮＰについて記載されるとき、標準ゲル浸透クロマトグラフィー法、例えば４０℃においてＴＨＦ溶媒,３Ｐｌｇｅｌカラム（ポリマーラブ(Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｌａｂｓ）)、１００オングストローム、$10^3$、$10^4$オングストローム、３０ｃｍ長、７．８ｍｍ内径、１ミル／分、１００マイクロリットル注入容積、ポリマーラブのカリバー（ＣＡＬＩＢＲＥ：商標）ソフトウェアを使用して狭分散ポリスチレン標準試料を使用して得られる見掛け分子量を意味する。
【００５６】
本発明の種々の態様において、断りの無い限り、ＰＮＰは、１から５０ｎｍの範囲、好ましくは１から４０ｎｍの範囲、より好ましくは１から３０ｎｍの範囲、いっそうより好ましくは１から２５ｎｍの範囲、更により好ましくは１から２０ｎｍの範囲、いっそう更により好ましくは１から１５ｎｍの範囲、実質的により好ましくは１から１０ｎｍ及び最も好ましくは２から８ｎｍの範囲の平均直径を有する。
【００５７】
ＰＮＰは、また、後官能化され得る。斯かる後官能化は当分野で公知の様々な技術によって官能化され得る。ＰＮＰの後重合官能化は、着色剤を製造するための染料及び発色団を結合するに際し、分散剤及び着色剤を製造するために顔料に結合するに際し、及びＰＮＰをディスパーション及びインキ組成物に相溶化するに際し有益であり得る。
【００５８】
ＰＮＰは、望ましくは分離しているか非凝集的であり、液体状態又は乾燥状態でのディスパーション又はインキと、又はその中に分散可能、混和可能又はそうでなければで実質的に相溶性である。ＰＮＰと残りのインキ又は他の組成物との相溶性は、たとえばデルタｄ、デルタｐ、デルタｈ及びデルタｖのファン　クレベレン（Ｖａｎ　Ｋｔｒｅｖｅｌｅｎ）パラメーターのようなそれらの溶解度を適合させることにより決定される。例えば、ファン　クレベレン等の「ポリマー特性。それらの評価及び化学構造との相関」、Ｅｌｓｅｖｉｅｒ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ　Ｐｕｂｌｉｓｈｉｎｇ　Ｃｏ.，１９７６年；オラビシ（Ｏｌａｂｉｓｉ）等の「ポリマー‐ポリマー混和性」、アカデミックプレス、ＮＹ、１９７９年；コールマン（Ｃｏｌｅｍａｎ）等の「ポリマーブレンドの特異的相互作用と混和性」、テクノミック、１９９１年；Ａ．Ｆ．Ｍ．バートン（Ｂａｒｔｏｎ）の「溶解度パラメーター及び他の凝集パラメーターに関するＣＲＣハンドブック」、第二版、ＣＲＣプレス、１９９１年に開示されている。デルタｄは物質の分散性相互作用の尺度であり、デルタｐは物質の極性相互作用の尺度であり、デルタｈは物質の水素結合相互作用の尺度であり、デルタｖは物質の分散性及び極性相互作用双方の尺度である。ＳＩ単位、$J^{1/2}/cm^{3/2}$が、ここでは用いられる。斯かる溶解度パラメーターは原子団寄与法（ｇｒｏｕｐ　ｃｏｎｔｒｉｂｕｔｉｏｎ　ｍｅｔｈｏｄ）等で計算され得るか又は可溶性溶媒及び不溶性溶媒からなる混合溶媒系内での重合体物質の曇り点を測定することにより決定されるかのいずれかであり得る。曇り点における溶解度パラメーターは、溶媒の重量％として定義される。典型的には、多くの曇り点がその物質について測定され、斯かる曇

り点によって画定される中心領域はその物質の溶解度パラメーターの領域（範囲）として画定される。

【００５９】

ＰＮＰ及びディスパーション媒体又はインキ組成物媒体の溶解度パラメーターが実質的に類似しているとき、媒体内での／媒体とのＰＮＰの相溶性は、より大きくなる。又、相分離及び／又はＰＮＰの凝集はより起こりにくくなる。ＰＮＰ及びインキ又は他の組成物媒体の溶解度パラメーター、特にデルタｈ及びデルタｖは、実質的に適合していることが望ましい。「実質的に適合している」及び「実質的に類似している」溶解度パラメーターは、典型的には、ＰＮＰ及び残りのインキ又は他の組成物媒体との間のデルタ‐ｄ、デルタ‐ｐ及びデルタ‐ｈの二乗平均の相違が５未満、好ましくは４未満、及び好ましくは３未満溶解度単位であるとき、与えられる。ＰＮＰの特性は、また、乾燥状態でＰＮＰの相溶性に影響を及ぼすことを当業者は認識するであろう。

【００６０】

ＰＮＰは、重合溶媒中に分散されるか、または例えば真空蒸発、非溶媒内での沈殿及びスプレードライにより単離され得る。単離されたＰＮＰはその後ディスパーション又はインキ組成物に組み入れるのに適当な媒体中で再分散され得る。

【００６１】

本発明の着色剤は、ＰＮＰの存在下で、又はその後の発色団によるＰＮＰ処理又は相互作用により製造され得る。

【００６２】

本発明の着色剤は、染料のような発色団部位の溶液とＰＮＰを混合することにより形成され得る。本発明において、発色団部位及びＰＮＰは、共有結合力（例えばＰＮＰ‐染料のマクロモレキュールを形成）、イオン結合力（ＰＮＰ‐染料の塩を形成）、分散力（例えばＰＮＰ‐染料の凝集物を形成）又はこれらの力の組み合わせを介して結合され得る。これらの溶液は、水性、非水性、又は水性及び非水性の混合物のいずれかであり得る。従って、着色剤は、ＰＮＰと染料を反応、沈殿、吸着、凝集、または他の方法で組み合わさせることにより提供され得る。ＰＮＰは、好ましくは発色団部位に共有又はイオン結合させるために官能化される。官能化ビニルポリマーに染料を結合させる様々な方法が、米国特許出願公開ＵＳ２００２００２５９９４Ａ１において提供される。

【００６３】

任意に好ましい後官能化を伴う着色剤の調製に好適なＰＮＰ組成物としては、例えば、

【化１】

ＤＶＢ／ＶＢＣ；ＤＶＢ；ＤＶＢ／Ｓ；ＤＶＢ／４‐ビニルアニリン（ＶＡＮ）；ＤＶＢ／ＶＢＣ＋$NH_3$ →ＤＶＢ／ＶＢ$NH_2$；ＤＶＢ＋$SO_2Cl_2$→ＤＶＢ／$SO_2Cl$；ＤＶＢ／ＶＡＮ→ＤＶＢ／Ｎ＝$N^+$＋$X^-$；及びＤＶＢ／ＭＡＡｈ

を含む。後官能化されるＰＮＰを含有する着色剤は、種々の着色剤ディスパーション、例えば、塗料、プラスチック、インキ及びコーティングにおける分散性を改良した。

【００６４】

本発明の一態様において、ＰＮＰは顔料用分散剤として使用され得る。水性又は非水性媒体中の顔料は、任意の他の成分と共にＰＮＰの存在下で分散され又は「粉砕」されることができる。安定化されるべき顔料表面へのＰＮＰの不均質凝集は、結果的に分散顔料表面へのＰＮＰの強い結合がもたらされると考えられる。ＰＮＰ分散剤は、顔料表面に不可逆的に吸着され、水混和性有機共溶媒の存在により影響を受けない。ＰＮＰは、電荷及び立体機構双方を使用してディスパーションを安定化することができる。従って、ＰＮＰは、水性及び非水性顔料ディスパーション用の分散剤として使用し得る。ＰＮＰは、ファンデルワールス力、化学結合又は静電力、又はこれらの組み合わせにより分散された顔料の表面に強力に結合され得る。加えて、ＰＮＰは、鉱物及びクレー等の非顔料粒子のディスパーションを安定化できる。ＰＮＰは、ポリマーラテックスのディスパーションとしても使

用され得る。

【００６５】

本発明の幾つかの態様において、ＰＮＰを含む着色剤及び着色剤ディスパーションが提供される。これらの態様において、着色剤は典型的には顔料であり及び着色剤ディスパーションは典型的には顔料ディスパーションである。これらの態様において、水性ベース及び溶剤ベースの着色剤ディスパージョンの両方が、調製され得る。水性着色剤ディスパーションにおいて、ＰＮＰは、零とは異なる表面電荷密度を提供するに十分な官能基量を含有することが望ましい。非水性（即ち、溶媒ベース）着色剤ディスパーションにおいては、ＰＮＰは零とは異なる又は零と等しい表面電荷を有しても良い。一般に非水性ディスパーションにおいて、及び特に非水性着色剤ディスパーションにおいて、ＰＮＰは、好ましくは、着色剤、例えば顔料の表面に結合することが出来る（例えば、物理的及び化学的相互作用による）少なくとも一つの官能性を含有する。斯かる官能性の例としては、酸、芳香族類及びアミンが含まれるが、これらに限定されない。零以外の表面電荷を有するＰＮＰは、カチオン性及びアニオン性重合単位、例えばブレンステッド酸及び塩基、その例としては酸及びアミン等が含まれる、により提供され得る。

【００６６】

この態様において、着色剤ディスパーションは、少なくとも一つの有機溶媒、水、又は有機溶媒及び水の混合物のような液体媒体を含むであろう。本発明の着色剤ディスパーションのＰＶＣは、非常に低く（例えば、１％）又はかなり高い（例えば、９９％）場合があり得る。ＰＶＣ値は、典型的には９５パーセントまで、より典型的には９０パーセントまで、いっそうより典型的には８５パーセントまで、いっそう更に典型的には６０パーセントまで及び最も典型的には５０パーセントまでである。好ましくは、液体媒体は、ＰＮＰと相溶性である。

【００６７】

本発明の一態様においては、ＰＮＰは、水性ベース物質（例えば、水性ラテックスポリマー粒子を含有するコーティング及びインキ）における使用のための顔料及び顔料ディスパーションを調製するために分散剤として使用される。この態様においては、ＰＮＰ酸官能性の量は、５平方ナノメートルのＰＮＰ表面積当たり少なくとも一つの酸官能性である。好ましくは、酸官能性の量は、１平方ナノメートルのＰＮＰ表面積当たり好ましくは１、より好ましくは１平方ナノメートルのＰＮＰ表面積当たり２である。酸官能性の量は、ＰＮＰの平均直径の直径を有する球の表面積でＰＮＰ中の酸官能性の総数を割ることにより決定され得る。酸官能性の量は、ＰＮＰと水性ラテックスポリマー粒子との相溶性を達成することを助ける。この改良された相溶性は、水性ベース物質の安定性を改良するのを助ける。

【００６８】

酸官能性を提供することは、エチレン性不飽和酸含有モノマーを有するＰＮＰを調製することにより達成することができる。典型的には、水性ディスパーションにおける顔料分散剤として有用なＰＮＰは、１から９９重量パーセント、好ましくは５から９５重量パーセント、より好ましくは１５から６０重量パーセント及びいっそう更に好ましくは２０から４０重量パーセントの酸モノマー又は酸形成剤から誘導される単位を含有する。酸形成剤は、典型的には加水分解等の処理工程により酸に形成され得る官能基である。酸表面濃度、酸量、及びＡＡ重合単位を含有するＰＮＰの粒径（酸官能性はＣＯＯＨ）との間の幾つかの関係は、次の表により提供される。

【００６９】

【表１】

酸表面濃度対粒径及び酸含量

| PNP 平均直径, nm | ポリマー 表面積 (a) | 総モノマー組成物 についての AA w/w パーセント | COOH当たりの面積 (平方オング ストローム) | 1nm$^2$当たり COOH |
|---|---|---|---|---|
| 50 | $3.6\times10^4$ | 2.0 | 72 | 1.4 |
| 20 | $9.0\times10^4$ | 5.0 | 72 | 1.4 |
| 10 | $1.8\times10^5$ | 10.0 | 72 | 1.4 |
| 5 | $3.6\times10^5$ | 20.0 | 72 | 1.4 |
| 2 | $9.0\times10^5$ | 50 | 72 | 1.4 |

(a) 1L水性PNPディスパーションに基づく, 30% 固形分

【００７０】
これらの態様においては、如何なる酸含有モノマーも使用され得るが、典型的には、酸含有モノマーは、フリーラジカル重合により共重合可能なものである。典型的な酸含有モノマーは、好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸であるエチレン性不飽和カルボン酸、およびマクロモノマー酸が使用される。典型的には、顔料分散剤として有用なＰＮＰは、１から５０重量パーセント、好ましくは２から４０重量パーセント、より好ましくは３から２０重量パーセント及び更により好ましくは５から１５重量パーセントの少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマーから誘導された単位を含有する。好ましくは、ＰＮＰの酸官能基は、水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）、アミン及び好ましくはアンモニアのような好適な中和塩基で中和される。水性ベース用途における使用については、ＰＮＰは、好ましくは水相溶性溶媒（ＩＰＡのようなアルコール）中で調製され、塩基で中和され、顔料ディスパーションを遂行する前に水で希釈される。ＰＮＰから、好ましくは水相溶性溶媒が少なくとも部分的に除去され、より好ましくは大部分の水相溶性溶媒が除去され、最も好ましくは実質的に完全に除去される。
【００７１】
酸モノマー及び多エチレン性不飽和モノマーを含有するＰＮＰ分散剤は、酸含有モノマーでも多エチレン性不飽和モノマーでもない他のエチレン性不飽和モノマーから誘導された単位を最大９８重量パーセントまで任意に含有できる。同様に、分散剤として有用なＰＮＰは、また、ヒドロキシ、アセトアセテート、アクリルアミド、アクリルアミド／ホルムアルデヒド付加物、ウレイド、アミン、シロキサン及びシラン等のような、だがこれらに限定されない官能性を含む任意の官能性モノマーも含有することができる。
【００７２】
水性ベース顔料分散剤は、水性ポリマーラテックスバインダーを含有するコーティング及びインキ配合物において有用である。好ましくは、酸含有ＰＮＰを含有する水性ディスパーションは、少なくともｐＨ６を有するように調製される。ＭＡＡ又はＡＡのような酸モノマーを含有するＰＮＰを使用して調製される水性顔料ディスパーションは、典型的には少なくとも８、好ましくは少なくとも８．５及び最も好ましくは８．５から９．５の範囲のｐＨを有する。水酸化アルキル、例えばＮａＯＨのような、如何なる塩基も使用されるが、アンモニアが好ましい。もしも、ｐＨが高すぎると、過剰な塩基は顔料ディスパーションに対して有害になり得る。例えばＰＥＭのようなより強い酸モノマーを使用して調製されたＰＮＰを含有する水性顔料ディスパーションは、必要な塩基の量をより少ない量にすることができる（例えば少量のアンモニアは臭気を減じるに役立つ）９．５より低い、好ましくは７より低いｐＨ値において調製される。
【００７３】
典型的には、顔料を十分に分散するのに要求されるＰＮＰ分散剤の量は、ＰＮＰ「ジャイロ（ｇｙｒｅ）」表面積対顔料表面積比が０．７：１より大きく、典型的には少なくとも１：１、より典型的には少なくとも１．５：１及びいっそうより典型的には少なくとも２：１となることを確かにするよう決定される。ＰＮＰ「ジャイロ」表面積は、二次元表面

への三次元ＰＮＰ粒子の投影した表面積に近似している。ＰＮＰ「ジャイロ」及び顔料表面積は、次式により計算される：
ＰＮＰジャイロ表面積＝π（ＰＮＰ平均直径／２）$^2$
顔料表面積＝４π（顔料平均直径／２）$^2$
【００７４】
顔料平均直径は、ＢＥＴ窒素吸着を使用して、球状の顔料粒子形状と仮定して顔料の表面積を測定することにより決定される。
【００７５】
本発明の一態様は、顔料は本発明の顔料ディスパーションから少なくとも一部の液体媒体を、例えばろ過、乾燥及び蒸発により除去することにより調製される。
【００７６】
本発明の一態様では、ＰＮＰを含む顔料及び顔料ディスパーションが提供され、そのＰＮＰは、重合単位として、少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマー、及び少なくとも一つの疎水性ポリマーブロックと少なくとも一つの親水性ポリマーブロックを有する少なくとも一つのブロック‐又はグラフトコポリマーを有する。好ましい疎水性ブロックは０．５未満、好ましくは０．２未満及びより好ましくは０．１未満のデルタｈ溶解度パラメータを有する。好ましい疎水性ブロックは、アルキル（メタ）アクリレートモノマー、より好ましくはＢＡ及びＭＭＡモノマーの重合単位を含有する。親水性ブロックは、疎水性ブロックとは異なる。好ましい親水性ブロックは、零（０）より大、好ましくは０．１より大、最も好ましくは０．２より大のデルタｈ溶解度パラメーターを有する。好ましい親水性ブロックは、アルキル（メタ）アクリル酸モノマー、より好ましくはＡＡ及びＭＡＡモノマーの重合単位を含有する。ブロック‐又はグラフトコポリマーは、溶媒ブレンディング、溶融ブレンディング、及び他方の存在下でブロックコポリマー、グラフトコポリマー又はＰＮＰのいずれか一つの合成を含む多くの方法でＰＮＰとブレンドされ得る。ＰＮＰ／ブロックコポリマー分散剤で製造された結果として生じる顔料分散剤は、アルキド塗料との改良された相溶性を有し、アルキド塗料に改良された安定性を提供する。
【００７７】
一態様において、ＰＮＰは、エマルション重合プロセスにより調製されたポリマーラテックスのようなディスパーション等のポリマー粒子ディスパーションにおいて分散剤として使用される。これらの態様においては、ＰＮＰは、一般に酸を含有する。好ましくは、ＰＮＰは、酸含有モノマーを使用して調製される。酸含量は、ＰＮＰ周囲の静電電荷層を提供するに十分高いことが、また、好ましい。分散剤として有用なＰＮＰの好適な酸含量は、エマルション重合用安定剤として作用することが知られている典型的な「ハイアシッド（ｈｉｇｈ　ａｃｉｄ）」の酸含量によって推定され得る。本発明のＰＮＰは、米国特許第４，８４５，１４９号及び米国特許第６，０２０，０６１号に記載されたような「ハイアシッド」重合体安定剤を使用するために知られた方法に従い、エマルション重合における分散剤として使用され得る。
【００７８】
典型的には、水性重合体粒子ディスパーション用分散剤として有用なＰＮＰは、１から９９重量パーセント、好ましくは５から９５重量パーセント、より好ましくは１５から６０重量パーセント及びいっそうより好ましくは２０から４０重量パーセントの酸モノマー又は酸形成剤から誘導される単位を含有する。如何なる酸含有モノマーも使用され得るが、典型的には、酸含有モノマーは、フリーラジカル重合により共重合可能なものである。典型的な酸含有モノマーの中では、エチレン性不飽和カルボン酸であり、その中でアクリル酸及びメタクリル酸が好ましく使用される。典型的には、分散剤として有用なＰＮＰは、１から５０重量パーセント、好ましくは２から４０重量パーセント、より好ましくは３から２０重量パーセント及び更により好ましくは５から１５重量パーセントの少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマーから誘導された単位を含有する。好ましくは、ＰＮＰの酸官能基は水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）、アミン及び好ましくはアンモニアのような好適な中和塩基で中和される。より好ましくは、そのようなＰＮ

Ｐは水相溶性溶媒中で調製され、塩基で中和され、水で希釈され、ついでエマルション重合される。さらにより好ましくは、水相溶性溶媒は、エマルション重合を遂行する前に、ＰＮＰディスパーションから少なくとも部分的に除去され、最も好ましくは実質的に完全に除去される。

【００７９】

ＰＮＰ分散剤は、酸モノマー及び多エチレン性不飽和モノマーを含有する一方で、酸含有モノマーでも多エチレン性不飽和モノマーでもない他のエチレン性不飽和モノマーから誘導された単位を９８重量パーセントまで、好ましくは９０重量パーセントまで、より好ましくは８０重量パーセントまで、任意に含有できる。同様に、分散剤として有用なＰＮＰは、また、ヒドロキシ、アセトアセテート、アクリルアミド、アクリルアミド／ホルムアルデヒド付加物、ウレイド、アミン等のような、だがこれらに限定されない官能基を含む任意の官能性モノマーを含有しても良い。

【００８０】

エマルション重合中の分散剤としてＰＮＰ使用のための範囲は、次の通りである：ＰＮＰ及びエマルションポリマー媒体の総重量を基準にして５から８０、好ましくは１０から６０、より好ましくは１５から４０重量パーセント。

【００８１】

好適なエマルションポリマーの中で、如何なるエマルションポリマー、コポリマー、多段階コポリマー、インターポリマー及びコア‐シェルポリマー等は、本発明のＰＮＰ分散剤を組み入れることが出来る。如何なるエチレン性不飽和モノマーも使用され得るが、ＰＮＰ分散剤を組み入れるエマルションポリマーは少なくとも一つの（メタ）アクリル、酢酸ビニル、及び芳香族ビニルモノマーから調製されるのが好ましい。

【００８２】

本発明の一態様において、液体媒体に分散した粒子及びＰＮＰを含むディスパーションが提供される。この態様においてＰＮＰは如何なる種類の粒子ディスパーションを調製するのに有用であるが、粒子は典型的には着色剤である。上記したように、着色剤は顔料及び染料のような発色団を含む物質である。この態様において、着色剤ディスパーションを製造するのに使用される着色剤は、典型的にはＰＮＰに結合される。ＰＮＰに結合している着色剤の例としては、上述のような吸着したＰＮＰを有する顔料のような、結合した発色団を有するＰＮＰ、結合された染料を有するＰＮＰ、及び顔料又は染料でもない結合された発色化学単位を有するＰＮＰが挙げられる。発色団は、共有、イオン及び分散相互作用を通して結合され得る。

【００８３】

本発明において、発色団は少なくとも一部のＰＮＰに結合され得る。発色団が顔料であるとき、ＰＮＰ対顔料の比は上述のようなＰＮＰジャイロ表面積の関係に従い提供される。発色団が染料又はＰＮＰに結合した発色化学単位であるとき、少なくとも１０％、好ましくは少なくとも２５％、より好ましくは少なくとも５０％、いっそうより好ましくは少なくとも７５％及びいっそうより好ましくは９５％のＰＮＰが、少なくとも一つのＰＮＰに結合した発色団を有することが典型的である。より高い発色団含量のＰＮＰは、また、ＰＮＰが平均で一を超える結合発色団をそれぞれ含有することも構想される。ポリマーに結合され得る、ＰＮＰにも結合され得る染料又は他の発色化学単位の例は、米国特許出願公開ＵＳ２００２００５９９４Ａ１号において提供される。

【００８４】

本発明の一態様において、インキは上述の着色剤ディスパーションから調製される。

【００８５】

本発明の一態様において、ＰＮＰは、ＰＮＰ又はＰＮＰのディスパーションとインキ配合物の当業者に公知の、他の溶解した又は分散したポリマー及び／又は他のインキ補助剤とを混合させることによりインキ組成物中に組み入れられることができる。インキ組成物は、また、本発明の着色剤を含有することができる。インキは、水性又は非水性媒体を含むことが出来る。インキ組成物は、例えば、顔料、乳化剤、モノマー、オリゴマー、ポリマ

ー、溶媒、融合助剤、バッファー、中和剤、増粘剤又はレオロジー変性剤、保湿剤、湿潤剤、バイオサイド、可塑剤、消泡剤、着色剤、ワックス及び抗酸化剤のような慣用のインキ補助剤を含有することができる。

【００８６】

インクジェットインキにおけるバインダーとしてのＰＮＰの導入はプリントヘッド性能の劣化を最小限にすることができると予測される。高いガラス転移温度（「Ｔｇ」）のラテックスバインダーは、インクジェットプリンター内のインクジェット配合物に使用されるとき、典型的には低Ｔｇラテックスバインダーより丈夫である。しかし、高Ｔｇバインダーについては、典型的にはフュザー（ｆｕｓｅｒ）が製品印刷について必要とされる。本発明の一態様において低Ｔｇラテックスバインダーを含有するインキ配合物内の少量の高ＴｇＰＮＰは、インクジェットプリントヘッド内のこれらインキの顕著な性能増加を結果的にもたらすことが出来る。好ましくは５から４０ｎｍ直径を有する高ＴｇＰＮＰは、抵抗性発熱体からの汚染及び分散顔料粒子又はプリントヘッドの内部表面との不均質凝固から低Ｔｇバインダーを防御するであろう。

【００８７】

インキは、例えば、シート及びフィルムを含むプラスチック、木材、金属、皮革、織物、不織布、紙等の基体に、静電処理又はプライマー等の前処理を伴い又は伴わず適用され得る。

本発明は、以下の態様を包含する。

重合単位として少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマーを含み、１から５０ナノメートルの範囲の平均直径を有するＰＮＰを形成し、少なくとも一つの発色団を該ＰＮＰの少なくとも一部に結合させることを含む、着色剤を提供する方法。

重合単位として少なくとも一つの多エチレン性不飽和モノマーを含み、１から５０ナノメートルの範囲の平均直径を有するＰＮＰを形成し、該ＰＮＰと少なくとも一つの粒子を液体媒体中に分散させることを含む、ディスパーションを提供する方法。

【００８８】

次の実施例は、本発明の更なる様々な態様を例示するため提示される。

【００８９】

実施例１．ＰＮＰの調製

５００ｍＬの容器に、熱電対、温度調節器、パージガス入り口、パージガス出口付き水冷還流凝縮器、撹拌器及び添加漏斗が装備された。添加漏斗に１８．００ｇメチルメタクリレート（１００％純度）、２．００ｇのジエチレングリコールジメタクリレート（１００％純度）、ミネラルスピリット内の１．６０ｇのｔ-アミルペルオキシピバレート７５％溶液（ルペロックス（Ｌｕｐｅｒｏｘ）５５４-Ｍ-７５）及び１８０．００ｇのジイソブチルケトン（「ＤＩＢＫ」）からなる２０１．６０ｇのモノマー混合物が充填された。１８０．００ｇＤＩＢＫを含有する反応器は、それから反応器の内容物を７５℃にするために熱を適用する前に３０分間、窒素でフラッシュされた。反応器の内容物が７５℃に達したとき、添加漏斗中のモノマー混合物は、９０分に亘り反応器に一定速度で充填された。モノマー混合物の添加終了３０分後に、ミネラルスピリット内の０．０６ｇのｔ-アミルペルオキシピバレート７５％溶液（ルペロックス５５４-Ｍ-７５）及び２．００ｇのＤＩＢＫからなる二つのｔ－チェーサーアリコートの最初のものが添加され、３０分の間隔を置いて第２のチェーサーアリコートが添加された。第二チェーサーアリコートの終了時点で、反応器の内容物は、反応を完了させるために８０℃で２．５時間保持された。結果として生じたポリマーは、ヘプタンでの沈殿により分離され、ろ過により収集されそして真空下で乾燥され白色粉末を生じた。この物質は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート内で再溶解された。このようにして形成されたＰＮＰは、動的レーザー光線散乱により測定される平均１．４ｎｍ、０．８から５．０ｎｍの粒径分布を有し、及びＧＰＣにより測定される１４，６０１ｇ／モルの数平均分子量及び１．６のＭｗ／Ｍｎ分布を有する２２，６４２ｇ／モルの分子量を有していた。

【００９０】

実施例２．セミバッチエマルション重合プロセスによるＰＮＰ、ＡＡＥＭ／ＡＬＭＡコポリマーの調製
モノマーエマルションは、１７ｇの脱イオン水、８．８５ｇの２８％ｗ／ｗ固形分ラウリル硫酸アンモニウム（「ＡＬＳ」）、１２．４ｇのアセトアセトキシエチルメタクリレート（「ＡＡＥＭ」）及び１．７８ｇのアリルメタクリレート（「ＡＬＭＡ」）との混合物から製造された。反応容器は、それから６００ｇの脱イオン水、１５．０ｇの２８％ｗ／ｗ固形分ＡＬＳ、及び１ｍＬ脱イオン水内の０．１５ｇの過硫酸アンモニウム（「ＡＰＳ」）が準備された。反応容器は、窒素でパージされながら９０℃まで加熱された。２００ｒｐｍで撹拌されながらモノマーエマルションの半分が反応容器に添加された。２０分後、残りのモノマーエマルションが添加された。容器温度は、９０℃で３０分間、維持され、５５℃に冷却され、それから１ｍＬ脱イオン水内の０．０２ｇのｔ-ブチルヒドロキシペルオキシド（「ｔ－ＢＨＰ」）溶液、及び１ｍＬ脱イオン水内の０．０１０ｇのスルホキシル酸ナトリウムフォルムアルデヒド（「ＳＳＦ」）溶液がそれぞれ添加された。反応は、それから周囲温度まで冷却され、エマルションは４００及び１００メッシュ篩を通してそれぞれろ過された。

【００９１】
試料は、凍結乾燥により水から分離され白色の脆いさらさらした粉末を生成した。結果として生じた白色粉末は、豊富な量の、二回蒸留され、脱イオンされた水で洗浄され、大部分の界面活性剤を除去した。

【００９２】
実施例３．バッチエマルション重合プロセスにより調製されたＰＮＰ－ＡＡＥＭ／ＡＬＭＡコポリマーの調製
モノマーエマルションは、瓶の中で１７ｇの脱イオン水、８．８５ｇの２８％ｗ／ｗ固形分ＡＬＳ、１２．４ｇのＡＡＥＭ及び１．７８ｇのＡＬＭＡとの混合物から製造された。反応容器には、それから６００ｇの脱イオン水、１５．０ｇの２８％ｗ／ｗ固形分ＡＬＳ、及び１ｍＬ脱イオン水内の０．１５ｇの過硫酸アンモニウム（「ＡＰＳ」）が準備された。反応容器は、窒素でパージされながら９０℃まで加熱された。モノマーエマルションは、２００ｒｐｍで撹拌されながら反応容器に全て一度に添加された。３０分後、反応フラスコの温度は７５℃まで冷却され、それから脱イオン水１ｍＬ内の０．０２ｇのｔ-ＢＨＰ溶液が添加された。反応は、更に５５℃に冷却され、２ｍＬの脱イオン水内の０．０１０ｇＳＳＦ溶液が添加された。反応は周囲温度まで冷却され、エマルションは４００及び１００メッシュ篩を通して、ろ過された。

【００９３】
実施例４．漸次添加重合プロセスにより製造されるＰＮＰの調製
モノマーエマルションは、１００ｇの水、１．６０ｇの２８％ｗ／ｗ固形分ＡＬＳ、６８ｇのエチルアクリレート（「ＥＡ」）、１７ｇのメチルメタクリレート（「ＭＭＡ」）、１２．５ｇのジビニルベンゼン（「ＤＶＢ」）及び５ｇのメタクリル酸（「ＭＡＡ」）の混合物から製造された。４４５ｇの水、２２．２ｇの２８％ｗ／ｗ固形分ＡＬＳ、及び０．３７ｇのＡＰＳを含む反応容器が窒素雰囲気下で８５℃に加熱された。モノマーエマルションは９０分に亘り容器に供給された。反応は、供給の終了後８５℃で３０分間保持され、それから６５℃に冷却された。冷却の後、１．３３ｇの１０％硫酸鉄（$FeSO_4$）が添加された。１分後、０．２ｇの７０％ｔ－ＢＨＰが添加され、２分後、０．１ｇの１００％イソアスコルビン酸（「ＩＡＡ」）が添加され、反応は１５分間保持された。第二チェーサー系は、同じ順序で、同じ時間の間添加された。反応は、それから周囲温度に冷却され、４００メッシュ篩を通して、ろ過された。

【００９４】
実施例５．種々のＰＮＰの調製
ＰＮＰ組成物は、表５．１で報告される。これらのポリマーは、実施例１～４の一般的操作に従い調製された。「Ｍｗ」の略語は重量平均分子量を意味し、用語「Ｍｎ」は数平均分子量を意味する。用語「Ｄｉｓｔ」は、Ｍｗ／Ｍｎの比を意味する。見掛け分子量は溶

媒としてテトラヒドロフランを用い標準的ＧＰＣ法を使用して測定された。

【００９５】

【表２】

表 **5.1** PNP 組成物

| 試料 5- | 組成 | 比 | Mw | Mn | Dist |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | HEMA/DEGDMA | 90/10 | | | |
| 2 | MMA/DEGDMA | 90/10 | | | |
| 3 | MMA/DEGDMA | 90/10 | 19073 | 11183 | 1.7 |
| 4 | MMA/DEGDMA | 90/10 | 644 | 221 | 2.9 |
| 5 | MMA/DEGDMA | 90/10 | 7710 | 3989 | 1.9 |
| 6 | MMA/MAPS/ DEGDMA | 70/20/10 | 10640 | 4254 | 2.5 |
| 7 | MMA/MAPS/ DEGDMA | 80/10/10 | 12819 | 8091 | 1.6 |
| 8 | MMA/MAPS/DEGDMA | 60/30/10 | | | |
| 9 | MMA/MAPS/DEGDMA | 40/50/10 | 43667 | 9047 | 4.8 |
| 10 | MMA/MAPS/DEGDMA | 20/70/10 | 166432 | 7404 | 22.5 |
| 11 | MAPS/DEGDMA | 90/10 | 11683 | 3484 | 3.4 |
| 12 | MMA/MAPS | 88.9/11.1 | 15965 | 7424 | 2.2 |
| 13 | BA/DEGDMA | 90/10 | 51007 | 29065 | 1.8 |
| 14 | MMA/MAPS/PETTA | 80/10/10 | | | |
| 15 | MMA/MAPS/ PPG4000DMA | 80/10/10 | | | |
| 16 | MMA/MAPS/DPEPA | 80/10/10 | | | |

【００９６】

【表３】

表のつづき

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 17 | MMA/MAPS/TMPTMA | 80/10/10 | | | |
| 18 | MMA/MAPS/DEGDMA | 75/10/15 | | | |
| 19 | MMA/MAPS/DEGDMA | 85/10/5 | | | |
| 20 | MMA/MAPS/DVB | 10/60/30 | 95613 | 12003 | 8.0 |
| 21 | MMA/MAPS/DVB | 20/60/20 | 110422 | 19814 | 5.6 |
| 22 | MMA/MAPS/DVB | 25/60/15 | | | |
| 23 | MMA/MAPS/DVB | 30/60/10 | | | |
| 24 | MMA/MAPS/DEGDMA | 20/70/10 | 35249 | 7438 | 4.7 |
| 25 | MMA/MAPS/DEGDMA | 30/60/10 | 35105 | 7003 | 5.3 |
| 26 | MMA/MAPS/DVB | 10/80/10 | 331732 | 29918 | 11.1 |
| 27 | STY/MAPS/DVB | 30/60/10 | 38455 | 12320 | 3.1 |
| 28 | BA/MAPS/DVB | 30/60/10 | 499094 | 36317 | 13.7 |
| 29 | BA/MAPS/DVB | 10/80/10 | 312848 | 16102 | 19.4 |
| 30 | BA/TMSMA/DVB | 10/80/10 | 674730 | 30989 | 21.8 |
| 31 | BA/MOPTSOMS/DVB | 10/80/10 | 97530 | 12154 | 8.0 |
| 32 | BA/MOPMDMOS/DVB | 10/80/10 | 363561 | 37553 | 9.7 |
| 33 | BA/MAPS/TAT | 10/80/10 | 12201 | 5182 | 2.4 |
| 34 | ALMA/BA/DVB | 10/80/10 | | | |
| 35 | IBOMA/MAPS/DVB | 10/80/10 | | | |
| 36 | BA/DVB | 90/10 | 223436 | 29309 | 7.6 |
| 37 | BA/PGDMA | 90/10 | 26797 | 8242 | 3.3 |
| 38 | BA/ALMA | 90/10 | 104529 | 15967 | 6.5 |
| 39 | BA/TMPTMA | 90/10 | 39638 | 16306 | 2.4 |
| 40 | BA/DPEPA | 90/10 | 103945 | 18702 | 5.6 |
| 41 | EHA/DVB | 90/10 | | | |
| 42 | EHA/ALMA | 90/10 | | | |
| 43 | EHA/TMPTMA | 90/10 | | | |
| 44 | EHA/DPEPA | 90/10 | | | |
| 45 | STY/DVB | 90/10 | | | |
| 46 | STY/ALMA | 90/10 | | | |
| 47 | EHA/STY/ALMA | 20/70/10 | | | |
| 48 | EHA/STY/ALMA | 45/45/10 | | | |
| 49 | MMA/DEGDMA | 90/10 | 22642 | 14601 | 1.6 |

【００９７】
実施例６．５０／５０＝ＤＶＢ／ＶＢＣ　ＰＮＰの調製
イソオクタン（１リットル）中のＤＶＢ（０．５Ｍ）、ＶＢＣ（０．５Ｍ）の混合物は、加熱され、還流下で撹拌され、ｔ‐ブチルペルオクトエート（０．０２Ｍ）が激しい撹拌を伴い１時間にわたり徐々に添加される。反応完了後（２～４時間）、次の反応用に残りは保存する。
【００９８】
実施例７．５０：５０＝ＤＶＢ／ビニルベンジルアミン（ＶＢＡ）ＰＮＰ；５０／５０＝ＤＶＢ／ＶＢＣ　コポリマーのアンモノリシス
実施例６の反応混合物をメタノール（２００ｍｌ）中の過剰のアンモニア（２Ｍ）で２０

０ｐｓｉｇ定格のオートクレーブ内において処理する。１時間、加熱及び撹拌；それから冷却する。全ての存在する有機塩化物が無機塩化物に転換されたことを保証するためアリコートを点検する。水洗のために水（１リットル）を加え、有機相を分離し、水で再洗し、それから有機相を共沸混合させ、それを乾燥する。ディスパーションのアリコートを標準酸で滴定し、そのアミン含量を測定する。

【００９９】

実施例８．アミノアルキル化アントラキノンレッド１７７類似体ＰＮＰ

アントロキノンレッド１７７（０．０５Ｍ）顔料と実施例６のＰＮＰディスパーションの０．１Ｍアリコート、炭酸カリウム（０．１Ｍ）及びＤＭＳＯ（２００ｍｌ）とを混合する。容器温度が、１７５℃に到達するまで上部からイソオクタンを除去しながら、加熱及び撹拌し、１７５℃で３時間保持する。ロータリーエバポレーターを使用して、真空下でＤＭＳＯを蒸留により除去する。水を加え、内容物を遠心分離用ボトルに洗い流す。水性相をデカントし、残渣を熱水で再洗し、再度遠心分離し上澄みを除去する。真空下で残渣を乾燥し、生成物を分離する。本実施例の顔料生成物はインクジェットインキ調製用及び他の印刷及び装飾目的の用途に有用である。

【０１００】

実施例９．ディスパースレッド（Ｄｉｓｐｅｒｓｅ　Ｒｅｄ）６０からの及びソルベントレッド（Ｓｏｌｖｅｎｔ　Ｒｅｄ）１７２からのアミノアルキル化アントラキノンＰＮＰ類似体

実施例８と同様な方法で、上記の名称の染料をそれらのアミノアルキル化ＰＮＰ類似体に転換する。ＤＭＳＯの変わりに、Ｎ‐メチルピロリジノン（ＮＭＰ）、ＨＭＰＡ及びＮ，Ｎ′‐ジメチルエチレンウレア（ＤＭＥＵ）をはじめとする他の高沸点媒体が使用できる。同様な方法において、ＰＮＰアルキル化キナクリドン、ピラントロン及びペリレンが調製される。本実施例の着色剤生成物は、インクジェットインキ調製用及び他の印刷及び装飾目的の用途に有用である。

【０１０１】

実施例１０．アミノアルキル化ディスパースイエロー５４ＰＮＰ類似体

実施例８及び９と同様な方法においてディスパースイエロー５４をそのアミノアルキル化ＰＮＰ類似体に転換する。本実施例の顔料生成物は、インクジェットインキ調製用及び他の印刷及び装飾目的の用途に有用である。

【０１０２】

実施例１１．スルホニル化アントラキノン染料ＰＮＰ類似体

ＶＢＣをＳＴＹに置き換えた以外は実施例６の操作手順に従い、イソオクタン内の５０／５０＝ＤＶＢ／Ｓ　ＰＮＰのディスパーションを調製する。反応の進行過程でスクラバーにＨＣｌガス（及び多少の$SO_2$）をベントしながら、還流条件下でそのディスパーションを３０％モル過剰の$SO_2Cl_2$で処理する。ガス放出が終えたとき、真空下でイソオクタン及び過剰$SO_2Cl_2$を除去し、引き続きの使用のため新鮮なイソオクタンにスルホニル化ＰＮＰを再分散させる。実施例８のプロセスを使用してアントラキノンレッド１７７、ディスパースレッド１７２、ソルベントレッド１７２及びディスパースイエロー５４のスルホニルアミド類似体調製のためにこのディスパーション／「溶液」のアリコートを使用する。本実施例の顔料生成物は、インクジェットインキ調製用及び他の印刷及び装飾目的の用途に有用である。

【０１０３】

実施例１２．リアクティブブルー（Ｒｅａｃｔｉｖｅ　Ｂｌｕｅ）２及びリアクティブブルー５のトリアミノトリアジンＰＮＰ類似体

実施例９において示された好ましい媒体の一つ及び実施例８の手法を使用して、リアクティブブルー２及びリアクティブブルー５のモノクロロジアミノトリアジン前駆体のそれぞれを２０Ｍ％過剰の実施例７の生成物で処理する。水洗浄の後、水性酢酸で固形分を洗浄して未転換のＤＶＢ／ＶＢＡ　ＰＮＰを回収し、真空下で乾燥して望ましいトリアミノトリアジンリアクティブブルーＰＮＰ類似体を得る。本実施例の顔料生成物は、インクジェ

ットインキ調製用及び他の印刷及び装飾目的の用途に有用である。

【０１０４】

実施例１３．ＰＮＰフタロシアニン顔料類似体

クロロスルホン化フタロシアニン顔料は、商業的に入手可能である。これらはＨＰＭＡ中に分散されており、実施例７のモル過剰のＤＶＢ／ＶＢＡ生成物及び過剰な炭酸カリウムが添加され、反応は実施例８のプロセスのように遂行される。無機塩化物及び過剰な塩基を除去するための水洗浄の後、残渣は過剰なＤＶＢ／ＤＶＡ　ＰＮＰを除去するため水性酢酸で処理され、それから真空下で乾燥され所望のスルホンアミドフタロシアニンＰＮＰを得る。本実施例の顔料生成物は、インクジェットインキ調製用及び他の印刷及び装飾目的の用途に有用である。

【０１０５】

実施例１４‐Ａ．ディスパーション及びインキの調製

１００グラムのカーボンブラックは、５００グラムの１０ｎｍＰＮＰの水溶液（５％固形分、ＢＡ／ＡＡ／ＴＭＰＴＡ、ｐＨは水酸化カリウムで７から９に調整）に添加される。その混合物は、カーボンブラックが湿潤化されるように高速ディスクディスパーサーを使用して分散される。このプレミックスは、０．５ｍｍポリスチレン／ＤＶＢ粉砕用媒体を充填した５０ｍｌアイガー水平媒体ミルに供給される。その混合物は、分散したカーボンブラックの粒径が９０及び１２０ｎｍの間となるまで再循環様式で粉砕される。カーボンブラックについての本発明の微細ディスパーションは、有機補助溶剤の存在に対して、凍結融解サイクルに対して及び熱老化性に対し安定であることが見出された。カーボンブラックの微細ディスパーションは、６．５ｇのＮ‐メチル‐２‐ピロリドン、４．０ｇのポリエチレングリコール‐６００、１０．２ｇの１，３プロパンジオール、２０ｇのＰＮＰ‐分散カーボンブラック及び５９．３ｇの脱イオン水からなるインクジェットインキ配合物内で着色剤として使用される。本発明のインキは、良く撹拌され、１ミクロンガラスマイクロファイバーフィルターを通して、ろ過され、ＨＰ５１６２９Ａインクジェットカートリッジに注入される。カートリッジは、高品質画像を噴射するのに使用される。

【０１０６】

実施例１４‐Ｂ　ディスパーション及び改良インキの調製

１００ｇのカーボンブラックが、タモール（Ｔａｍｏｌ）７３１分散剤を含有する水溶液（カーボンブラックを基準にして２重量％、ｐＨは８及び１１の間に調整）５００グラムに添加される。その混合物は、カーボンブラックが湿潤化されるように高速ディスクディスパーサーを使用して分散される。このプレミックスは、０．５ｍｍポリスチレン／ＤＶＢ粉砕用媒体を充填した５０ｍｌアイガー水平媒体ミルに供給される。その混合物は、分散したカーボンブラックの粒径が９０及び１２０ｎｍの間となるまで再循環様式で粉砕される。ミル中のディスパーションに対し１０ｎｍのナノ粒子（５％固形分、ＢＡ／ＡＡ／ＴＭＰＴＡ，ｐＨは水酸化カリウムで７から９に調整）が加えられ、粉砕は少なくとも３０分継続された。カーボンブラックについての本発明の微細ディスパーションは、有機補助溶剤の存在に対して、凍結融解サイクルに対して及び熱老化性に対し安定であることが判明した。カーボンブラックの微細ディスパーションは、６．５ｇのＮ‐メチル‐２‐ピロリドン、４．０ｇのポリエチレングリコール‐６００、１０．２ｇの１，３プロパンジオール、２０ｇのナノ粒子‐分散カーボンブラック及び５９．３ｇの脱イオン水からなるインクジェットインキ配合物内で着色剤として使用される。本発明のインキは、良く撹拌され、１ミクロンガラスマイクロファイバーフィルターを通して、ろ過され、ＨＰ５１６２９Ａインクジェットカートリッジに注入される。カートリッジは、高品質画像を噴射するのに使用される。

【０１０７】

実施例１５．インキの調製

６．５ｇのＮ‐メチル‐２‐ピロリドン、４．０ｇのポリエチレングリコール‐６００、１０．２ｇの１，３プロパンジオール、２０ｇのアクリジェット（Ａｃｒｙｊｅｔ、商標）ブラック３５７（２０％固形分）、８ｇのラテックスバインダー（５０％固形分、－２

０℃Ｔｇ）及び５９．３ｇの脱イオン水を含有するインクジェットインキ配合物に、６．７ｇのＰＮＰの１５％固形分水溶液（１０ｎｍＰＮＰ、ＢＡ／ＡＡ／ＴＭＰＴＡ３０／６０／１０）が添加される。インキは良く撹拌され、ＨＰ５１６２９Ａインクジェットカートリッジに充填するのに使用される。カートリッジは、ノズルクロッギング、ミスディレクション、又はノズルクラスティング（ｃｒｕｓｔｉｎｇ）の痕跡を残さず印刷乾燥され、優れたウエットラブ、ハイライト及び耐ドライラブ性を有する高品質印刷結果を与えた。

【０１０８】

実施例１６．インキの調製

４．８ｇのＮ‐メチル‐２‐ピロリドン、４．０ｇのリポニックＥＧ‐７（リポケミカル（Ｌｉｐｏ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ）、７．６ｇのメチルカルビトール、２０ｇのアクリジェットイエロー７４７（ロームアンドハースカンパニー）（２０％固形分）、８ｇのラテックスバインダー（５０％固形分、－２０℃Ｔｇ）及び５９．３ｇの脱イオン水を含有するインクジェットインキ配合物に、６．７ｇのＰＮＰの１５％固形分水溶液（１０ｎｍＰＮＰ、ＢＡ／ＡＡ／ＴＭＰＴＡ３０／６０／１０）が添加される。インキは良く撹拌され、ＨＰ５１６２９Ａインクジェットカートリッジ（ヒュウレットパッカード）に充填するのに使用される。カートリッジは、ノズルクロッギング、ミスディレクション、又はノズルクラスティングの痕跡を残さず印刷乾燥され、優れたウエットラブ、ハイライト及び耐ドライラブ性を有する高品質印刷結果を与えた。

【０１０９】

実施例１７‐１から１７‐８．　顔料分散剤として使用されるＰＮＰ

顔料ディスパーションは、下記に示されるように顔料分散剤としての水性ＰＮＰを使用して調製された。これらの実施例に使用されるＰＮＰは、本来ＩＰＡ内で、アンモニアで中和され、水で希釈されて調製された。ＩＰＡは、顔料ディスパーションを調製する前に除去された。「％ｗ／ｗ固形分」は、ＰＮＰ及び水の総重量を基準にしたＰＮＰ固形分重量パーセントを意味する。結果は、また、下記に示される。

【０１１０】

実施例１７‐１

【０１１１】

【表４】

| 成　分 | 重量部 |
|---|---|
| PNP分散剤：10nm 11.5% w/w固形分<br>70MMA/20MAA/10TMPTAディスパーション | 12.0 |
| プロピレングリコール | 2.0 |
| レッドアイロンオキサイドコッペラーズ（商標）R-1299<br>（エレメンティスピグメンツ） | 30.0 |

【０１１２】

ポリマージャイロ表面積：顔料表面積は２：１、顔料：バインダー４．８：１、ＰＶＣ８３％、重量固形分７１％ｗ／ｗ、容積固形分３９％ｖ／ｖ、密度２．１９２ｋｇ／Ｌであった。５．０ｇから２５ｇの市販のアクリルセミグロス水ベース塗料が添加され、良好な相溶性及び安定性及び高剪断に際し５％未満の発色が認められた。

【０１１３】

実施例１７‐２

【０１１４】

【表５】

| 成　分 | 重量部 |
|---|---|
| PNP 分散剤：4nm 27.8% w/w 固形分<br>70MMA/20AA/10TMPTA ディスパーション | 8.0 |
| 水道水 | 4.9 |
| TiO2 タイピュア（商標）R-706（デュポン） | 25 |

【０１１５】
ポリマージャイロ表面積：顔料表面積は４：１、顔料：バインダー３：１、ＰＶＣ７５％、重量固形分７２％ｗ／ｗ、容積固形分４５％ｖ／ｖ、密度２．０４２ｋｇ／Ｌであった。良好な顔料分散が見出された。
【０１１６】
実施例１７－３
【０１１７】
【表６】

| 成　分 | 重量部 |
|---|---|
| PNP 分散剤：4nm 27.0% w/w 固形分<br>70MMA/20MAA/10TMPTA ディスパーション | 30.0 |
| プロピレングリコール | 1.0 |
| キナクリドン キンド（商標）レッドR-6700（モーベイケミカル） | 10.0 |

【０１１８】
ポリマージャイロ表面積：顔料表面積は５：１、顔料：バインダー０．８：１、ＰＶＣ４３％、重量固形分４４％ｗ／ｗ、容積固形分３８％ｖ／ｖ、密度１．１９２ｋｇ／Ｌであった。市販の白色つや消しＣＰＶＣ試験塗料への良好な色素受容性が認められた。
【０１１９】
実施例１７－４
【０１２０】
【表７】

| 成　分 | 重量部 |
|---|---|
| PNP 分散剤：10nm 11.5% w/w 固形分<br>70MMA/20MAA/10TMPTA ディスパーション | 35 |
| キナクリドン キンド（商標）バイオレットRV-6926（モーベイケミカル） | 10 |

【０１２１】
ポリマージャイロ表面積：顔料表面積は０．７：１、顔料：バインダー１．９：１、ＰＶＣ６５％、重量固形分３１％ｗ／ｗ、容積固形分２７％ｖ／ｖ、密度１．１４５ｋｇ／Ｌであった。市販の白色つや消しＣＰＶＣ試験塗料への貧弱な色素受容性が認められた（顔料を分散し、安定化させるには不十分なポリマー表面積）。本実施例は、ポリマージャイロ表面積：顔料表面積は、典型的には０．７：１より大であることを示している。
【０１２２】
実施例１７－５

【０１２３】
【表８】

| 成　分 | 重量部 |
|---|---|
| PNP 分散剤：10nm 11.5% w/w 固形分<br>70MMA/20MAA/10TMPTA ディスパーション | 25 |
| フタロシアニン ブルー　ヘリオゲン（商標）L6875F (BASF) | 15 |

【０１２４】
ポリマージャイロ表面積：顔料表面積は０．４：１、顔料：バインダー３．４：１、ＰＶＣ７７％、重量固形分４５％ｗ／ｗ、容積固形分３６％ｖ／ｖ、密度１．２４１ｋｇ／Ｌであった。貧弱な色素受容性が認められた（顔料を分散し、安定化させるには不十分なポリマー表面積）。本実施例は、ポリマー回転表面積：顔料表面積は、典型的には０．４：１より大であることを示している。
【０１２５】
実施例１７－６
【表９】

| 成　分 | 重量部 |
|---|---|
| PNP 分散剤：4nm 27.8% w/w 固形分<br>70MMA/20MAA/10TMPTA ディスパーション | 22.1 |
| 水道水 | 6 |
| アンモニア溶液 28% | 0.4 |
| フタロシアニン ブルー　ヘリオゲン（商標）L6875F (BASF) | 12 |

【０１２６】
ポリマージャイロ表面積：顔料表面積は２．４：１、顔料：バインダー１．３：１、ＰＶＣ５６％、重量固形分４５％ｗ／ｗ、容積固形分３８％ｖ／ｖ、密度１．１４３ｋｇ／Ｌであった。良好な分散結果を得た。
【０１２７】
実施例１７－７
ランプブラック（Ｌａｍｐ　Ｂｌａｃｋ）顔料が、次の配合により製造された。
【０１２８】
【表１０】

| 成　分 | 重量部 |
|---|---|
| PNPs: 4nm 27% 水性ラテックス固形分,<br>アンモニアでIPA-ベースを中和することにより調製<br>MMA/MAA/TMPTP 70/20/10 | 25 |
| 水 | 8 |
| 28% アンモニア | 0.18 |
| 黒色顔料ーラベン 14（商標）<br>（コロンビア　ケミカルズ Co.） | 12 |

【０１２９】

上記配合物は、実験室用ミルを使用して４６部の１ｍｍガラスビーズで２５００ｒｐｍにおいて５分間、粉砕され、黒色顔料ディスパーションを得た。ｐＨは７～９の範囲であった。

【０１３０】

灰色塗料配合物が、この黒色顔料ディスパーションを使用して次の通り調製された：０．８３部の黒色ディスパーションは、１０．１部の低ＴｉＯ２セミグロスアクリルラテックス塗料と低剪断で混合された。色彩受容性（ラブアップ試験（Ｒｕｂ　Ｕｐ　Ｔｅｓｔ））は、０．３のデルタＥを与えた。

【０１３１】

顔料ディスパーション特性：密度１．１３８、重量固形物４３．７％、容積固形分３７．２％、顔料含量２７．６％、ポリマー断面「ジャイロ」対顔料表面積２：１。顔料添加量は、この顔料について高い(ディスパーションの総重量を基準にして通常１５から２０の顔料含量パーセント)。比較として、ＵＣＤ　Ｑ‐ラインは１７．５％のラベン（Ｒａｖｅｎ）１４顔料を有する。分散時間は、予期したより短かった（１０～２０分が予期されたのに対し５分未満であった）。色素塗料の粘度は、少ししか変化が無かった。色彩受容性（０．３のデルタＥは、ほとんど認知されない）は、類似条件下で使用される匹敵する未架橋のコポリマー分散剤で調製された顔料ディスーパションよりずっと良好である。

【０１３２】

実施例１７‐８

本実施例において、実施例１７‐７の黒色顔料ディスパーションが、ＰＮＰがブロックコポリマーを含有することを除き、再度作られた。そのブロックコポリマーは、ＢＡ及びＭＭＡ重合単位を含有する疎水性ブロック及びＭＡＡの重合単位を含有する親水性第二ブロックを含有する。ブロックコポリマーは、実施例１７‐７において使用されるＩＰＡ‐ベースＰＮＰ溶液で溶媒‐ブレンドされる（ブロックコポリマー固形分：ＰＮＰ固形分は１：２である）。ＰＮＰ／ブロックコポリマー分散剤で製造された結果として生じる顔料ディスパーションはアルキド塗料との相溶性及び安定性を改善した。

【０１３３】

ＰＮＰ分散剤で安定化されたラテックスベースポリマー粒子ディスパーションを含有する金属プライマーコーティング組成物は、標準塗料配合手法を使用して調製された。金属プライマーコーティングの組成は、次の表で提供される：

【０１３４】

【表１１】

| 成　分 | 重量部 |
|---|---|
| PNP 分散剤：4nm 27.8% w/w 固形分 70MMA/20AA/10TMPTA ディスパーション | 11.0 |
| 水道水 | 6.0 |
| ドゥワノール（商標）DPM（ダウ ケミカル） | 2.0 |
| 28% アンモニア溶液 | 0.1 |
| タイピュア（商標）R-706（デュポン） | 21.5 |
| ミストン（商標）353 タルク（ルズナック アメリカ） | 14.5 |
| オムヤカーブ（商標）UF 炭酸カルシウム（オムヤ Corp. S.A.） | 7.26 |
| | |
| メインコート（商標）HG-86（ローム アンド ハース） | 39.2 |
| 水道水 | 11.6 |
| トライトン（商標）CF-10 | 0.2 |
| テキサノール（商標）（イーストマン ケミカル） | 2.58 |
| 10% 亜硝酸ナトリウム | 0.87 |
| 28% アンモニア溶液 | 0.48 |
| アクリゾール（商標）RM-8W（ローム アンド ハース） | 0.29 |

【０１３５】
結果として生じるコーティングは、本実施例のＰＮＰ分散剤を使用して有効に安定化された。
【０１３６】
実施例１９から３１
ポリマーラテックス用分散剤として使用されるＰＮＰ
実施例１９：メチルメタクリレート／メタクリル酸／トリメチロールプロパントリアクリレート（７０／２０／１０ｗｔ％）のＰＮＰは、溶液重合により次のように調製された：５リットル反応器に熱電対、温度調節器、パージ用ガス入り口、パージガス出口を有する水冷還流凝縮器、撹拌器及びモノマー供給ラインが装備された。別個の容器に３１５．００ｇｍ．のメチルメタクリレート（ＭＭＡ）、９０．００ｇｍのメタクリル酸（ＭＡＡ）及び４５．００ｇｍのトリメチロールプロパントリアクリレート（ＴＭＰＴＡ）からなる４５０．００グラムのモノマー混合物Ａが充填された。追加の容器にミネラルスピリット内のｔ‐アミルペルオキシピバレートの７５％溶液（トリガノックス（Ｔｒｉｇａｎｏｘ）１２５‐Ｃ７５））１８．００グラム、、及び１１２．５０ｇｍのイソプロピルアルコールからなる開始剤混合物（Ｂ）が、充填された。２３２５．００ｇｍのイソプロピルアルコールの供給量が、反応器に添加された。反応器を窒素で約３０分間スイープした後、反応器充填物が７９℃になるよう熱が加えられた。反応器の内容物が７９℃に達したとき、モノマー混合物（Ａ）及び開始剤混合物（Ｂ）の両者が供給された。二つの混合物は、１２０分に亘りフィードポンプを使用して一定速度で供給された。モノマー及び開始剤供給終了後に、バッチは７９℃で３０分間保持され、ミネラルスピリット内における９．００グラムのｔ‐アミルペルキシピバレート７５％溶液（トリガノックス１２５‐Ｃ７５）９．００ｇｍ、及び２２．５０ｇｍのイソプロピルアルコールからなる三つのチェイサーについて最初のものを添加する。第二の開始剤チェイサー添加は、最初の開始剤チェイサー添加から３０分後になされた。同様に、最終開始剤添加は、第二開始剤チェイサー添加から３０分後になされた。バッチは、それから７９℃の重合温度において追加の２．５時間保持され、モノマーの完全転換を達成する。最終静置の終わりに、バッチは４２．５ｇｍの$NH_4OH$５０％水溶液及び４５０．００ｇｍの水との混合物で中和された。中和されたポリマー溶液は、ロトエバポレーターに移され、全体真空下で～３５℃において溶媒

を蒸留除去した。全ての溶媒を除去した後、バッチは、水中～４０％ポリマー（ＰＮＰ）となるよう更に水で希釈された。粒径は、～５．０ｎｍと測定された。結果として生じた水性ＰＮＰディスパーションは、ポリマーラテックス用分散剤として使用され得る。

【０１３７】

実施例２０

サイドアーム、冷却器、撹拌器及び熱電対を備えた２リットルの四つ口丸底フラスコに２９５．３グラムの脱イオン水が添加された。１６０．６グラムのアンモニア中和アクリルベースＰＮＰ（水中５１．６％活性）、ｐＨ８～９（７０ＭＭＡ／２０ＭＡＡ／１０ＴＭＰＴＡ、１０ｎｍ未満の粒径－実施例１９に従い調製）が、その後丸底フラスコに添加され、分散剤として使用された。フラスコ内容物は、窒素によるスイープの下で８５℃に加熱され、１４５．９グラムのスチレン、１８５．７グラムの２‐エチルヘキシルアクリレート及び０．３５グラムのブチルメルカプトプロピオネートからなるモノマー混合物６．８グラムが添加された。６．８グラムのモノマー混合物をフラスコに添加した直後に、過硫酸アンンモニウム溶液（３グラムの脱イオン水に溶解した０．３３グラムの過硫酸アンモニウム）がフラスコに加えられ、フラスコ内容物は８５℃において１５分間保持される。１５分の保持された後で、追加の過硫酸アンモニウム溶液（１７．８グラムの水に溶解した１．０グラムの過硫酸アンモニウム）がフラスコに添加され、残存モノマー混合物は、１５０分に亘りフラスコに供給された。モノマー混合物供給６０分のところで、過硫酸アンモニウム同時供給溶液（２９．９グラムの水に溶解した１．２グラムの過硫酸アンモニウム）がフラスコに１２０分にわたり添加された。モノマー混合物供給１４０分のところで、反応温度は８７℃に上昇した。モノマー混合物の供給の終了に際し、フラスコ内容物は、８７℃でさらに追加の６０分間保持された。その後、フラスコ内容物は、２５℃に冷却され、１００／３２５メッシュの重ねられたスクリーンセットを通して、ろ過された。無視し得る量の凝固ポリマーも生じた。結果として生じたろ過エマルション重合生成物は、４８．１％の固形分含量、ｐＨ８．３、７００ｎｍの粒径及び１３４０ｃｐｓの粘度を有していた。

【０１３８】

実施例２１～３１：次の表に掲示されたＰＮＰは、実施例１９の方法に従い調製され、実施例２０に従いエマルション重合に使用される。異なる組成のＰＮＰを利用すれば、異なる粒径ラテックス及びそれらが発揮する改良された特性の組み合わせが得られる。結果として生じるエマルションポリマーはコーティングを配合するために使用される。

【０１３９】

【表１２】

ポリマーラテックス用ディスパーションとして有用なPNP

| 実施例 | 組成 | 粒径 (nm) |
|---|---|---|
| 21 | 70 MMA / 20 MAA /10 TMPTA | 10 |
| 22 | 80 MMA / 10 AA/ 10 TMPTA | 10 |
| 23 | 75 MMA / 20 AA / 5 ALMA | 8 |
| 24 | 35 MMA / 35 BA / 20 AA / 10 TMPTA | 8 |
| 25 | 30 MMA / 30 BA / 30 AA / 10 TMPTA | 10 |
| 26 | 60 BA / 30 AA / 10 TMPTA | 10 |
| 27 | 20 MMA / 40 2-EHA / 30 AA / 10 TMPTA | 10 |
| 28 | 30 Sty / 30 MMA / 20 AA / 10 TMPTA / 10 AAEM | 10 |
| 29 | 70 MMA / 20 PEM / 10 TMPTA | 15 |
| 30 | 20 BA / 60 AA / 20 TMPTA | 15 |
| 31 | 80 AA / 20 TMPTA | 20 |

フロントページの続き

(74)代理人 100112586
弁理士 橋本 幸治
(72)発明者 ロバート・ハワード・ゴア
アメリカ合衆国ペンシルバニア州１８９６６，サウサンプトン，クッシュモア・ロード・１３８８
(72)発明者 エリック・ジョン・ランゲンメイル
アメリカ合衆国ペンシルバニア州１９０１０，ブリュン・モール，アカデミー・レーン・９２０
(72)発明者 ウォーレン・ハービー・マッハレダー
アメリカ合衆国ペンシルバニア州１９４２２，ブルー・ベル，ボックスウッド・レーン・１０９８
(72)発明者 デニス・ポール・ローラウ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州１９４４６，ランズデール，ヒーブナー・ウェイ・１６９２
(72)発明者 アントニー・キース・ヴァン・ダイク
アメリカ合衆国ペンシルバニア州１９４２２，ブルー・ベル，タウンシップ・ライン・ロード・９１１
(72)発明者 ニューマン・マイヤー・ボートニック
アメリカ合衆国フロリダ州３４２３８，サラソタ，ティンバーウッド・サークル・７８４５

審査官 佐々木 秀次

(56)参考文献 特開平０４－２２６１７４（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２２４２３９（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２３００１４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０４３６０８（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０８９７００（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－３０５８０８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L1/00-101/16
C08K5/00-5/59
C09D11/00