

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-397  
(P2015-397A)

(43) 公開日 平成27年1月5日(2015.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1F 17/42 (2006.01)</b>	BO1F 17/42	4D077
<b>CO9D 7/12 (2006.01)</b>	CO9D 7/12	4J038
<b>CO9D 201/00 (2006.01)</b>	CO9D 201/00	
<b>BO1F 17/02 (2006.01)</b>	BO1F 17/02	
<b>BO1F 17/14 (2006.01)</b>	BO1F 17/14	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2013-127603 (P2013-127603)  
(22) 出願日 平成25年6月18日 (2013.6.18)

(71) 出願人 000003506  
第一工業製薬株式会社  
京都府京都市下京区西七条東久保町55番地  
(74) 代理人 100076314  
弁理士 蔦田 正人  
(74) 代理人 100112612  
弁理士 中村 哲士  
(74) 代理人 100112623  
弁理士 富田 克幸  
(74) 代理人 100124707  
弁理士 夫 世進  
(74) 代理人 100163393  
弁理士 有近 康臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水性分散媒用分散剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】少量の添加で非水性分散媒に対して優れた分散安定性を発揮できる非水性分散媒用分散剤を提供する。

【解決手段】下記一般式(1)(式(1)中、R<sup>1</sup>は以下の基から選ばれ、R<sup>2</sup>はメチル基、m<sub>1</sub>は2~16、m<sub>2</sub>は0~4、m<sub>3</sub>は1~2、Dは重合性の不飽和基を表し、A<sup>1</sup>は炭素数3~18のアルキレン基、n<sub>1</sub>は0より大きく1,000以下で、A<sup>2</sup>は炭素数2~4のアルキル基、n<sub>2</sub>は0より大きく1,000以下で、Xは少なくとも1の炭素原子と、少なくとも1の水素原子及び/又は少なくとも1の酸素原子を有する連結基、pは0又は1、Zは、カルボキシル基、スルホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、又はそれらの塩を表す)で示される化合物からなる分散剤を用いる。R<sup>1</sup>-O-(A<sup>1</sup>O)<sub>n<sub>1</sub></sub>- (A<sup>2</sup>O)<sub>n<sub>2</sub></sub>- (X)<sub>p</sub>-Z(1)、R<sup>1</sup>:CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>m<sub>1</sub></sub>-又は(R<sup>2</sup>)<sub>m<sub>2</sub></sub>-Ph-(D)<sub>m<sub>3</sub></sub>

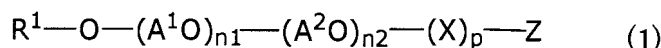
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

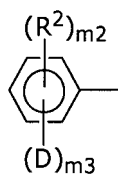
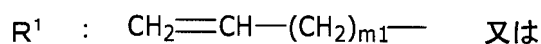
下記一般式(1)で示される化合物からなる非水性分散媒用分散剤。

## 【化 1】

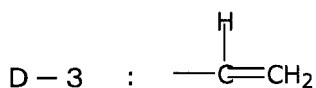
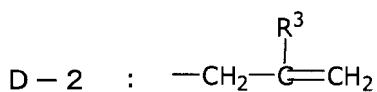
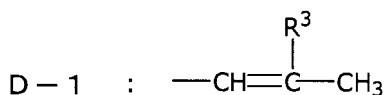


但し、一般式(1)中、 $R^1$ は以下に示す基から選択された基を表し、これらの式中、 $R^2$ はメチル基を表し、 $m_1$ は2~16の数を表し、 $m_2$ は0~4の数を表し、 $m_3$ は1~2の数を表し、 $D$ は下記化学式D-1、D-2及びD-3のうちのいずれかで表される重合性の不飽和基を表し、これらの式中、 $R^3$ は水素原子又はメチル基を表し、 $A^1$ は炭素数3~18のアルキレン基を表し、 $n_1$ はアルキレンオキシドの平均付加モル数を表し、0より大きく1,000以下の範囲にある数を表し、 $A^2$ は炭素数2~4のアルキル基を表し、 $n_2$ はアルキレンオキシドの平均付加モル数を表し、0より大きく1,000以下の範囲にある数を表し、 $X$ は少なくとも1個の炭素原子と、少なくとも1個の水素原子及び/又は少なくとも1個の酸素原子とを有する連結基を表し、 $p$ は0又は1の数を表し、 $Z$ は、カルボキシル基、スルホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、又はそれらの塩を表す。

## 【化 2】



## 【化 3】



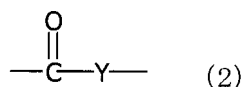
## 【請求項 2】

前記一般式(1)中の $X$ が炭素数1~15のアルキレン基であることを特徴とする、請求項1に記載の非水性分散媒用分散剤。

## 【請求項 3】

前記一般式(1)中の $X$ が下記一般式(2)で表される基であることを特徴とする、請求項1に記載の非水性分散媒用分散剤。

## 【化 4】



ただし、一般式(2)中の $Y$ は、炭素数が1~15のアルキレン基、ビニレン基、フェニレン基及びカルボキシル基含有フェニレン基の中から選択されたいずれかの基を表す。

## 【請求項 4】

一般式(1)中の $Z$ がカルボキシル基又はリン酸エステル基であることを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項に記載の非水性分散媒用分散剤。

10

20

30

40

50

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の非水性分散媒用分散剤により被覆及び / 又は含浸の処理がなされた固体粒子。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の非水性分散媒用分散剤を用いて有機物粒子及び / 又は無機物粒子を非水性分散媒中に分散してなる分散体組成物。

## 【請求項 7】

前記非水性分散媒が溶剤であることを特徴とする、請求項 6 に記載の分散体組成物。

## 【請求項 8】

前記非水性分散媒が重合性不飽和モノマー又はオリゴマーであることを特徴とする、請求項 6 に記載の分散体組成物。 10

## 【請求項 9】

請求項 7 又は 8 に記載の分散体組成物を含有することを特徴とする、コーティング組成物。

## 【請求項 10】

請求項 9 に記載のコーティング組成物を硬化させてなる硬化物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、重合性の炭素 - 炭素二重結合を分子内に有する反応性分散剤及びその分散剤を用いてなる分散体組成物及びその硬化物に関する。 20

## 【背景技術】

## 【0002】

無機又は有機材料からなる微細な固体粒子を、水性分散媒や非水性分散媒中に分散させた分散体が塗料その他の種々の用途で使用され、その分散性の向上のために種々の分散剤が使用されている（特許文献 1、2）。

## 【0003】

このような分散体は、分散質の素材変更や粒子サイズの微小化により分散安定性が低下し、分散質が分散媒中で凝集し易くなり、分散質の凝集は分散体の製造において、生産性低下、加工特性低下、ハンドリング性低下及び歩留低下を招くに留まらず、最終製品の製品特性、素材物性及び品質の低下を引き起こすため、分散性のより一層の向上が望まれている。 30

## 【0004】

また、ナノメートルサイズの微粒子（粒子径 1 ~ 100 nm）は凝集しやすく、樹脂に対する親和性が低いために樹脂中に均一に分散させるには、水性分散媒では極めて困難であり、通常は非水性分散媒中に分散剤を用いてナノ粒子を均一に分散させた分散体を調製し、この分散体に樹脂を溶解させて混合するか、又は樹脂を溶媒に溶解させた溶液状態のものの上記分散体とを混合し、溶解及び分散させる方法が用いられている。

## 【0005】

例えば、特許文献 1 にはカルボキシル基を有する無機粉末用分散剤が開示されている。また、特許文献 2 では無機系ナノ粒子の表面変性を目的とするカルボキシル基を有する分散剤が開示されている。しかし、これら従来の分散剤は、分散安定性が十分でないという問題を有する。 40

## 【0006】

また、非水性媒体中に微粒子を分散させるには多量の分散剤が必要であり、そのように多量の分散剤を使用して粒子を分散させた場合、それを硬化させて得られる樹脂は、分散剤のブリードアウトを生じ易く、ブリードアウトはさらに、耐水性や硬度、耐擦傷性等の樹脂物性の低下を引き起こす。

## 【0007】

これらの問題を解決するために、モノマーと共重合可能な炭素 - 炭素二重結合を分子内 50

に有する反応性分散剤が近年提案されている。

【0008】

例えば、特許文献3には、オキシアルキレン鎖の末端に(メタ)アクリル基を有するフォトレジスト用反応性分散剤が開示されている。

【0009】

また、特許文献4には、エポキシ基を有するビニル化合物重合体にカルボキシル基含有(メタ)アクリル化合物を付加反応させて得られる、金属酸化物微粒子用反応性分散剤が開示されている。

【0010】

しかしながら、これら従来反応性乳化剤は、分散媒又は分散質の種類によっては分散性や分散安定性が低く、また樹脂物性の低下抑制効果もなお十分ではない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2000-262883号公報

【特許文献2】特表2005-519143号公報

【特許文献3】特開2010-134014号公報

【特許文献4】特開2007-289943号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0012】

本発明は上記のような従来技術の問題に鑑みてなされたものであり、分散性や分散安定性がより向上し、これを用いて得られる樹脂硬化物において、分散剤のブリードアウト等による樹脂物性低下がさらに抑制される、非水性分散媒用の反応性分散剤を提供することを目的とする。

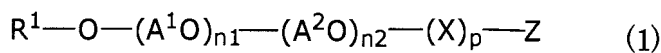
【課題を解決するための手段】

【0013】

上記目的を達成するために、本発明の非水性分散媒用分散剤は下記一般式(1)で示される化合物からなるものとする。

【化1】

30

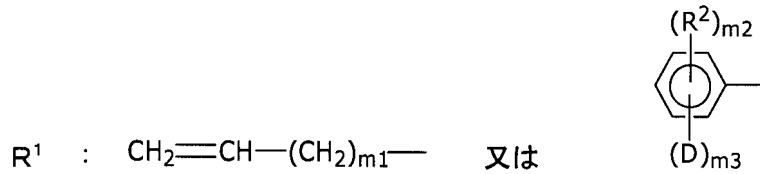


【0014】

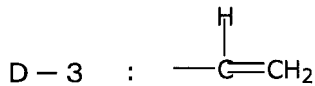
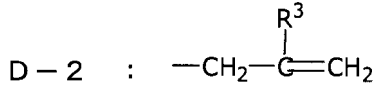
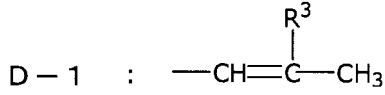
但し、 $R^1$ は以下に示す基から選択された基を表し、これらの式中、 $R^2$ はメチル基を表し、 $m_1$ は2~16の数を表し、 $m_2$ は0~4の数を表し、 $m_3$ は1~2の数を表し、 $D$ は下記化学式D-1、D-2及びD-3のうちのいずれかで表される重合性の不飽和基を表し、これらの式中、 $R^3$ は水素原子又はメチル基を表し、 $A^1$ は炭素数3~18のアルキレン基を表し、 $n_1$ はアルキレンオキシドの平均付加モル数を表し、0より大きく1, 000以下の範囲にある数を表し、 $A^2$ は炭素数2~4のアルキル基を表し、 $n_2$ はアルキレンオキシドの平均付加モル数を表し、0より大きく1, 000以下の範囲にある数を表し、 $X$ は少なくとも1個の炭素原子と、少なくとも1個の水素原子及び/又は少なくとも1個の酸素原子とを有する連結基を表し、 $p$ は0又は1の数を表し、 $Z$ は、カルボキシル基、スルホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、又はそれらの塩を表す。

40

## 【化 2】



## 【化 3】

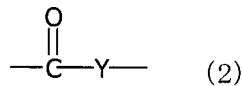


10

## 【0015】

一般式(1)中のXは、炭素数1~15のアルキレン基又は下記一般式(2)で表される基であることが好ましい。

## 【化 4】



20

## 【0016】

ただし、一般式(2)中のYは、炭素数が1~15のアルキレン基、ビニレン基、フェニレン基及びカルボキシル基含有フェニレン基の中から選択されるいずれかの基を表す。

## 【0017】

本発明の固体粒子は、上記本発明の分散剤による被覆及び/又は含浸の処理を行うことにより得ることができる。

## 【0018】

30

本発明の分散体組成物は、上記本発明の分散剤を用いて、有機物粒子及び/又は無機物粒子を非水性分散媒中に分散することにより得られる。

## 【0019】

上記分散体組成物において、非水性分散媒としては、溶剤、重合性不飽和モノマー又はオリゴマーのいずれも使用可能である。

## 【0020】

本発明のコーティング組成物は、上記本発明の分散体組成物を含有するものとする。

## 【0021】

上記本発明のコーティング組成物を硬化させることにより本発明の硬化物が得られる。

## 【発明の効果】

40

## 【0022】

本発明の分散剤は、一般式(1)で表される構造を有することにより、従来の分散剤よりも分散性及び分散安定性がより優れ、少量の添加で優れた分散安定性を発揮するものとなる。また、この分散剤を用いてなる分散体組成物を硬化させる際に分散剤とモノマーを共重合させた場合、得られるフィルムその他の樹脂硬化物において、分散剤のブリードアウト等による樹脂物性への悪影響を従来の反応性分散剤よりも大きく低減し、硬度、引っ掻き強度、耐水性等がより向上した樹脂硬化物を得ることができる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0023】

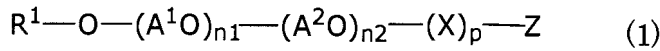
以下、本発明の好ましい実施形態について、詳細に説明する。

50

## 【 0 0 2 4 】

本発明の非水性分散媒用分散剤は一般式(1)で示された化合物からなり、本化合物は重合性の炭素-炭素二重結合を有し、アルキレンオキシド鎖を含む分散媒親和性部位と、Zで示される分散質親和性部位とを有し、これらの分散媒親和性部と分散質親和性部とが連結基Xで連結された構造を有する。

## 【化5】

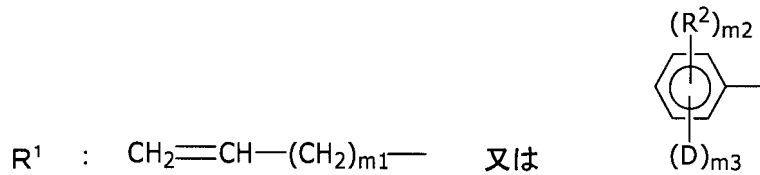


10

## 【 0 0 2 5 】

一般式(1)中の疎水基 $R^1$ は以下の式で表されるいずれかであり、これらの式中、 $R^2$ はメチル基を表し、 $m_1$ は2~16の数を表し、 $m_2$ は0~4の数を表し、 $m_3$ は1~2の数を表す。

## 【化6】



20

## 【 0 0 2 6 】

本発明の分散剤に使用できる疎水基 $R^1$ の具体例としては、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、6-ヘプテン-1-オール、7-オクテン-1-オール、8-ノネン-1-オール、9-デセン-1-オール、10-ウンデセン-1-オール、11-ドデセン-1-オール、12-トリデセン-1-オール、13-テトラデセン-1-オール、14-ペンタデセン-1-オール、15-ヘキサデセン-1-オール等のアルケニル基、アリルフェニル基、プロペニルフェニル基、アリルクレジル基、プロペニルクレジル基等のアラルキル基が挙げられ、中でも5-ヘキセン-1-オール、6-ヘプテン-1-オール、7-オクテン-1-オール、8-ノネン-1-オール、9-デセン-1-オール、10-ウンデセン-1-オール、11-ドデセン-1-オール、12-トリデセン-1-オール、13-テトラデセン-1-オール、14-ペンタデセン-1-オールであることが好ましい。疎水基 $R^1$ は1種のみでも2種以上が含まれていてもよい。

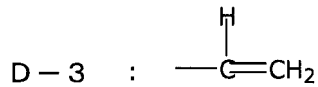
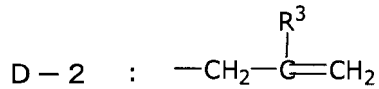
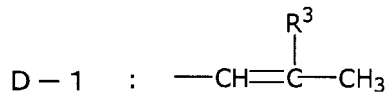
30

## 【 0 0 2 7 】

次に重合性の不飽和基Dは、下記化学式D-1、D-2及びD-3のいずれかで表され、式中の $R^3$ は水素原子又はメチル基を表すので、Dは具体的には、1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、(メタ)アリル基、又はビニル基を表し、1-プロペニル基であることが好ましい。Dとしては、これら1-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、(メタ)アリル基、又はビニル基のいずれか1種が単独で存在していてもよく、混合物として存在していてもよい。また、上記Dの置換基数を表す $m_3$ は1以上の数であり、好ましくは1~2の数であり、Dの置換位置はオルト位(2位又は6位)であることが好ましい。

40

## 【化 7】



## 【0028】

10

次にオキシアルキレン基 ( $A^1O$ )<sub>n<sub>1</sub></sub> 及び ( $A^2O$ )<sub>n<sub>2</sub></sub> について、 $A^1$  は炭素数 3 ~ 18 のアルキレン基であり、 $A^2$  は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基である。これらのアルキレン基は、直鎖アルキレン基であっても分岐アルキレン基であってもよいが、好ましくはエチレンオキシドである。

## 【0029】

炭素数 3 の場合、 $A^1O$  はプロピレンオキシドを表し、炭素数 4 の場合、 $A^1O$  はテトラヒドロフラン又はブチレンオキシドであるが、好ましくは、1, 2 - ブチレンオキシド又は 2, 3 - ブチレンオキシドである。

## 【0030】

20

本発明の分散剤においてオキシアルキレン鎖 ( $-(A^1O)_{n_1}-$  及び  $-(A^2O)_{n_2}-$ ) は分散剤の分散媒親和性を調整する働きをし、1 種のアルキレンオキシドからなる単独重合鎖であってもよく、2 種以上のアルキレンオキシドのランダム重合鎖でもブロック重合鎖でも、又はそれらの組み合わせであってもよい。

## 【0031】

オキシアルキレン基 ( $A^1O$ ) の平均付加モル数を示す  $n_1$  は、0 より大きく 1, 000 以下である。 $n_1$  は、1 以上であることが好ましく、2 以上であることがより好ましく、3 以上であることがさらに好ましい。また、100 以下であることが好ましく、50 以下であることがより好ましく、30 以下であることがさらに好ましい。

## 【0032】

30

オキシアルキレン基 ( $A^2O$ ) の平均付加モル数を示す  $n_2$  は、0 より大きく 1, 000 以下である。 $n_2$  は、1 以上であることが好ましく、2 以上であることがより好ましく、3 以上であることがさらに好ましい。また、100 以下であることが好ましく、50 以下であることがより好ましく、30 以下であることがさらに好ましい。

## 【0033】

次に、連結基 X は少なくとも 1 個の炭素原子を有し、さらに少なくとも 1 個の水素原子及び / 又は少なくとも 1 個の酸素原子とを有する公知の構造から選択可能であるが、好ましくは飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、エーテル基、カルボニル基、エステル基から選ばれるいずれかひとつの基又はこれらの 2 つ以上の組み合わせから形成される基であり、脂環構造、芳香環構造を有していてもよく、また、繰り返し単位を有していてもよい。2 種以上の基の組み合わせの例としては、2 個の飽和又は不飽和炭化水素基が、エーテル基、カルボニル基又はエステル基を介して連結された基が上げられる。

40

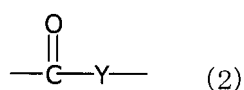
## 【0034】

また、X は炭素数が 1 ~ 15 のアルキレン基であることが好ましく、炭素数が 1 ~ 8 のアルキレン基であることがより好ましい。

## 【0035】

また、X は下記一般式 (2) で表される基であることが好ましい。

## 【化 8】



50

## 【0036】

ただし、一般式(2)中、Yは炭素数が1~15のアルキレン基、ビニレン基、フェニレン基及びカルボキシル基含有フェニレン基の中から選択されるいずれかである

次に分散質親和性部位Zは、カルボキシル基、スルホ基、硫酸エステル基、又はリン酸エステル基の酸型でも塩を形成していても良い。形成する塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アルカノールアミン塩が挙げられる。アルカリ金属塩の例としては、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が挙げられる。アルカリ土類金属塩の例としては、カルシウム塩及びマグネシウム塩等が挙げられる。アルカノールアミン塩の例としては、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等が挙げられる。

10

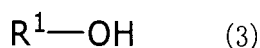
## 【0037】

次に、本発明の分散剤の製造方法は特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができるが、例としては以下の方法が挙げられる。

## 【0038】

まず、一般式(III)で示される化合物に、公知の方法で所定量のアルキレンオキシドを付加した後、分散質親和性部位Zを導入する。

## 【化9】

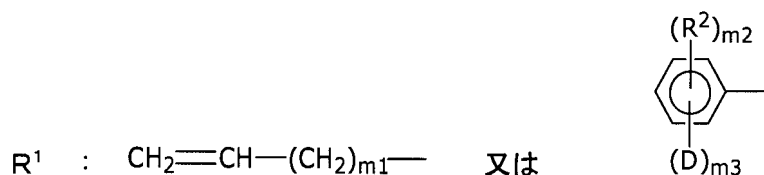


20

## 【0039】

但し、一般式(III)中、 $R^1$ は以下に示す基から選択された1種又は2種の基を表し、これらの式中、 $R^2$ は水素原子又はメチル基を表し、Dは下記化学式D-1又はD-2又はD-3のいずれかで表される重合性の不飽和基を表し、これらの式中、 $R^3$ は水素原子又はメチル基を表し、 $m_1$ は2~16の数を表し、 $m_2$ は0~4の数を表し、 $m_3$ は1~2の数を表す。

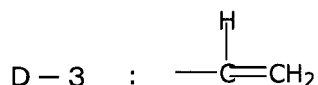
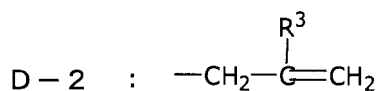
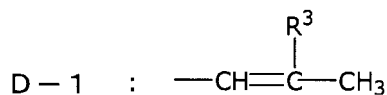
## 【化10】



30

## 【0040】

## 【化11】



40

## 【0041】

分散質親和性部位Zがカルボン酸である場合、モノハロゲン化低級カルボン酸又はその塩を用い、塩基存在下でアルキレンオキシド末端の水酸基と反応させる方法、又は、酸無水物を用いてアルキレンオキシド末端の水酸基との開環反応による方法により製造することができる。

## 【0042】

分散質親和性部位Zがリン酸エステルである場合、無水リン酸、オルトリン酸、ポリリ

50

ン酸、オキシ塩化リン酸等のリン酸化剤をアルキレンオキシド末端の水酸基と反応させる方法により製造することができる。製造方法によってはモノエステル型の化合物とジエステル型の化合物が混合体として得られるが、これらは分離してもよいし、そのまま混合物として使用してもよい。また、水の存在下で反応させ、モノエステル化合物の含有割合を高めて使用することもできる。

**【0043】**

本発明の非水性分散媒用分散剤は、本発明の効果を発現するために上記のように限定した範囲内で疎水基の種類、アルキレンオキシド種とその付加形態、付加モル量、連結基の構造などを最適化することにより、公知の分散剤よりも、より広範な種類の分散質を分散でき、より広範な種類の分散媒に分散質を分散安定化できる点で産業上の利用価値が大きい。

10

**【0044】**

なお、本発明の分散剤は、含有するイオン量、特にアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、ハロゲンイオンの各イオンの含有量を公知の精製法により低減して用いることができる。分散剤中のイオンは、分散体の分散安定性、耐触性、耐酸化性、分散塗膜の電気特性（導電特性、絶縁特性）、経時安定性、耐熱性、低湿性、耐候性に大きく影響するため、上記イオンの含有量は適宜決定することができるが、好ましくは分散剤中で50ppm未満であることが望ましい。

**【0045】**

次に、本発明で使用できる分散質である固体粒子について説明する。本発明の分散剤により分散される固体粒子は任意に選択される1種又は2種以上の混合物であり、無機物由来粒子（無機物粒子）又は有機物由来粒子（有機物粒子）のいずれでもよい。

20

**【0046】**

無機物由来粒子の例としては、鉄、アルミニウム、クロム、ニッケル、コバルト、亜鉛、タングステン、インジウム、スズ、パラジウム、ジルコニウム、チタン、銅、銀、金、白金等の金属又はそれらの合金からなる金属粒子、又はそれらの混合物が挙げられる。これらの金属粒子は、媒体中から安定に取り出す為に、アルカン酸類や脂肪酸類、ヒドロキシカルボン酸類、脂環族、芳香族カルボン酸類、アルケニルコハク酸無水物類、チオール類、フェノール誘導体類、アミン類、両親媒性ポリマー、高分子界面活性剤、低分子界面活性剤などの保護剤で被覆されていてもよい。その他の例としては、カオリン、クレイ、タルク、マイカ、ベントナイト、ドロマイト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、アスベスト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、ケイ酸アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化インジウムスズ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、チタン酸バリウム、珪藻土、カーボンブラック、黒鉛、ロックウール、グラスウール、ガラス繊維、炭素繊維、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ（シングルウォールナノチューブ、ダブルウォールナノチューブ、マルチウォールナノチューブ）等が挙げられる。

30

**【0047】**

有機物由来粒子の例としては、アゾ系、ジアゾ系、縮合アゾ系、チオインジゴ系、インダンスロン系、キナクリドン系、アントラキノン系、ベンゾイミダゾロン系、ペリレン系、フタロシアニン系、アントラピリジン系、ジオキサジン系等の有機顔料、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、ナイロン樹脂、ポリアミド樹脂、アラミド樹脂、アクリル樹脂、ビニロン樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ乳酸、アセテート繊維、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、キチン、キトサン、澱粉、ポリアセタール、アラミド樹脂、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリスルホン、ポリフェニレンスルファイド、ポリイミド等が挙げられる。

40

50

## 【0048】

本発明で分散質となる上記固体粒子は、結晶状であってもアモルファス状であってもよい。また、分散質となる固体粒子は等方性粒子であっても異方性粒子であってもよく、繊維状であってもよい。

## 【0049】

上記固体粒子の大きさは特に限定されないが、通常は粒子径（繊維状であれば長さ）1～500nm程度である。特に、凝集しやすく、従来は分散が困難であった粒子径1～100nm程度のナノメータサイズの粒子でも、本発明の分散剤によれば分散安定化が可能となる。

## 【0050】

上記固体粒子としては、公知の方法で製造したものが使用できる。一般に微粒子の調製方法としては、粗大粒子を機械的に解砕、微細化していくトップダウン方式と、いくつかの単位粒子を生成させ、それが凝集したクラスター状態を経由して粒子を形成させるボトムアップ方式の2通りの方式があるが、いずれの方法で調製されたものも好適に使用できる。また、それらは湿式法、乾式法のいずれの方法によるものであってもよい。

## 【0051】

次に、本発明で使用できる非水性分散媒について説明する。

## 【0052】

本発明で使用できる非水性分散媒は特に限定されないが、例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、アミルアルコール、シクロペンタノール、ヘキシルアルコール、シクロヘキサノール、ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、オクチルドデカノール、オレイルアルコール、フルフリルアルコール、アリルアルコール、エチレンクロロヒドリン、ベンジルアルコール、 $\alpha$ -テルピネオール、ターピネオール類、3-メトキシブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール系溶剤、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタンなどの炭化水素系溶剤、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテル、ブチルエチルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル、ターピニルメチルエーテル、ジヒドロターピニルメチルエーテル、ジグライムなどのエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、ジエチルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、イソホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸シクロヘキシル、乳酸エチル、酢酸-3-メトキシブチル、酢酸ヘキシル、酢酸-2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソアミル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどのエステル系溶剤、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、トリエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、ト

10

20

30

40

50

リプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテルなどのグリコールエーテル系溶剤、及び、それらモノエーテル類の酢酸エステル系溶剤、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテルなどのジアルキルエーテル系溶剤が挙げられる。エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルキレングリコール系溶剤が挙げられる。その他、ハロゲン化炭化水素系溶剤、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤などが挙げられる。なお、上記例示した溶剤において、アルキル組成は直鎖構造であっても分岐構造であってもそれらの混合物であってもよい。

10

## 【0053】

また、非水性分散媒としては、通常の塗料用や粘着用、接着用、成型用に利用されている各種樹脂類も特に制限なく使用できる。具体的には、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

## 【0054】

次に、非水性分散媒としては、炭素 - 炭素二重結合を分子中に少なくとも1個有する重合性不飽和モノマー及びオリゴマー類も使用できる。以下にその一例を示す。単官能(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンフェニルエーテル(メタ)アクリレート、2 - [2 - (エトキシ)エトキシ]エチル(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン - 2 - エチルヘキシルエーテル(メタ)アクリレート、フェニルグリセリルエーテル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、等が挙げられる。また、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートとしては、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、ビニルモノマーとしては、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクトン、スチレン等が使用できる。その他、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジブチル等も使用できる。

20

30

## 【0055】

また、二官能(メタ)アクリレートとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、その他のアルキレンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシアルキレンビスフェノールAジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

40

## 【0056】

また、三官能(メタ)アクリレートとしては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンアルコキシレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌ

50

レートなどが挙げられる。その他、四官能以上のモノマーとしては、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0057】

また、(メタ)アクリレート系オリゴマーとしては、分子内にウレタン構造を有するウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応によってエポキシ基が開環してできるエポキシ(メタ)アクリレート、分子内にポリエステル構造を有するポリエステル(メタ)アクリレート、ポリブタジエン(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0058】

以上例示した分散媒は本発明で使用できる分散媒の一例であり、分散媒はこれらに限定されるものではない。なお、分散媒は1種単独で使用することも、2種以上を混合して使用することもできる。また、本発明は非水性環境下で微粒子分散体が得られる分散剤を提供することを目的としているが、上記分散媒に対して意図的か偶発的かを問わず、微粒子分散体の製造工程中又は最終製品設計段階のいずれにおいても、水が混入又は混合した場合を除外するものではない。

【0059】

本発明の分散剤は重合性の炭素-炭素二重結合を分子内に有することから、上記非水性分散媒として重合性不飽和モノマー及びオリゴマー類を選択した場合には、ラジカル重合触媒又はカチオン重合触媒の存在下で、紫外線や電子線等のエネルギー線、又は熱により、本発明の分散剤を重合性不飽和モノマーと共重合させて樹脂成分として固定化することにより、非反応性分散剤使用の際に問題となっていた分散剤のブリードアウトによる樹脂物性への悪影響を低減できる。

【0060】

上記のようにエネルギー線照射や加熱により本発明の分散体組成物を硬化させるに際しては、重合開始剤を併用することが望ましい。この重合開始剤種としては、ラジカル重合触媒、又はカチオン重合触媒があり、重合開始の手段によって光(エネルギー線)重合用、又は熱重合用に区分することができる。本発明の分散剤は、そのいずれにも適用可能である。

【0061】

重合開始剤としては、公知の重合開始剤を適宜選択して利用できる。例えば、ラジカル光重合開始剤として、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルフェニルグリオキシレート、アセトフェノン、ベンゾフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]モルフォリノ-1-プロパノン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、2-クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニル-フォスフィンオキサイド、ピス-(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチル-フォスフィンオキサイド等が挙げられる。また、ラジカル熱重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。カチオン光重合開始剤としては、トリフェニルスルホニウムヘキサクロロホスフェートのようなオニウム塩やアリールジアゾニウム塩など、カチオン熱重合開始剤としては、三フッ化ホウ素エーテル錯塩等のルイス酸等が挙げられる。これら重合開始剤は1種使用しても、2種以上を併用してもよい。

【0062】

本発明で好適に採用される分散質粒子の分散媒中の含有量は、上記非水性分散媒中で均一に分散することができれば特に限定されるものではなく、用途などによって異なるものであるが、0.5~70質量%の範囲内であることが好ましい。また、本発明の分散剤の好適な使用濃度は、分散質粒子に対して1~5,000質量%の範囲内であり、1~1,000質量%の範囲がより好適である。

10

20

30

40

50

## 【0063】

また、本発明の分散体組成物は、公知の撹拌手段、均一化手段、分散化手段を用いて調製することができる。採用することができる分散機の一例としては、2本ロール、3本ロールなどのロールミル、ボールミル、振動ボールミルなどのボールミル、ペイントシェーカー、連続ディスク型ビーズミル、連続アニュラー型ビーズミルなどのビーズミル、サンドミル、ジェットミルなどが挙げられる。また、超音波発生浴中において分散処理を行うことも出来る。

## 【0064】

また、本発明の分散剤は、非水性分散媒中での分散質粒子の分散安定化に対して、公知技術に比べて優れた分散安定化効果を発揮するのみならず、分散質粒子を媒体中から安定に取り出すための保護剤として使用することができる。分散剤を固体粒子の保護剤として使用するための具体的方法は特に限定されないが、例えば微粒子製造を分散剤の存在下で行う方法が挙げられる。

10

## 【0065】

分散質粒子を媒体中から安定に取り出す際の保護剤の機能としては、生成粒子の凝集抑制、容器壁面への吸着抑制及び汚染防止、易再分散性付与、金属粒子の酸化防止、粒子表面の表面改質、機能性表面の劣化防止、溶媒の置換や極性変更時のショック緩和、粉末の流動性改良、粉末の固化防止などが挙げられる。本発明の分散剤は従来の保護剤よりも上記機能に優れ、疎水基の組成、アルキレンオキシドの付加形態とその付加モル量、疎水基の種類や連結基などを最適選定することにより、公知の保護剤よりも一層広範な分散媒に所望の分散質を分散安定化できるという利点を有する。

20

## 【0066】

非水性分散媒として樹脂を用いた本発明の分散体組成物を含有するコーティング組成物又は非水性分散媒として溶剤を用いた本発明の分散体組成物と樹脂との混合物を含有するコーティング組成物を塗布する基材としては、例えば、ガラス、樹脂フィルム、ガラスコンポジット、セラミックス、金属・鋼板などを使用することができる。

## 【実施例】

## 【0067】

以下に本発明の実施例及び比較例について説明する。なお、以下において、配合量を示す「部」は「質量部」を示し、「%」は「質量%」を示す。また、構造式中、EOはオキシエチレン基を表し、POはオキシプロピレン基を表し、BOはオキシブチレン基を表す。但し、本発明は下記実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的範囲を逸脱しない範囲において適宜変更や修正が可能である。

30

## 【0068】

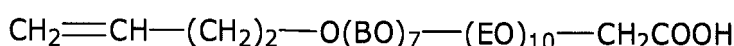
<分散剤の合成>

[製造例1(本発明品1)]

3-ブテン-1-オール72g(1モル)をオートクレーブに入れ、水酸化カリウムを触媒とし、圧力1.5kg/cm<sup>3</sup>、温度130の条件にて、ブチレンオキサイド504g(7モル)を付加させた後、エチレンオキサイド440g(10モル)を付加させ、中間体Aを得た。次に、この中間体A1016g(1モル)及びモノクロ酢酸ナトリウム151g(1.3モル)を反応器にとり、トルエンを溶媒とし、均一になるよう撹拌した。その後、反応系の温度が60の条件で、水酸化ナトリウム52g(1.3モル)を添加した後、反応系の温度を80に昇温させ、3時間反応させた。反応後、98%硫酸120g(1.2モル)を滴下することにより、白色懸濁溶液を得た。次いで、この白色懸濁溶液を蒸留水で洗浄し、溶媒を減圧留去することにより、次の一般式(1)で表される化合物本(発明品1)を得た。

40

## 【化12】



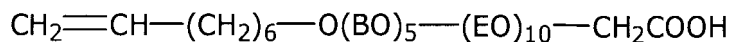
50

## 【 0 0 6 9 】

[ 製造例 2 ( 本発明品 2 ) ]

3 - ブテン - 1 - オール 7 2 g ( 1 モル ) の代わりに 7 - オクテン - 1 - オール 1 2 8 g ( 1 モル ) を使い、ブチレンオキサイドの量を 5 0 4 g ( 7 モル ) から 3 6 0 g ( 5 モル ) に減らした他は、製造例 1 に準じて次の一般式 ( 1 ) で表される化合物 ( 本発明品 2 ) を得た。

【 化 1 3 】



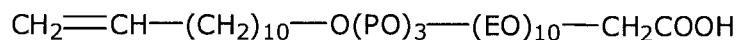
10

## 【 0 0 7 0 】

[ 製造例 3 ( 本発明品 3 ) ]

3 - ブテン - 1 - オール 7 2 g ( 1 モル ) の代わりに 1 1 - ドデセン - 1 - オール 1 8 4 g ( 1 モル ) を使い、ブチレンオキサイド 5 0 4 g ( 7 モル ) の代わりにプロピレンオキサイド 1 7 4 g ( 3 モル ) を用いた他は、製造例 1 に準じて次の一般式 ( 1 ) で表される化合物 ( 本発明品 3 ) を得た。

【 化 1 4 】



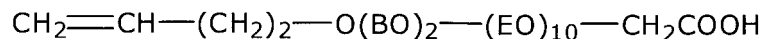
20

## 【 0 0 7 1 】

[ 製造例 4 ( 本発明品 4 ) ]

ブチレンオキサイドの量を 5 0 4 g ( 7 モル ) から 1 4 4 g ( 2 モル ) に減らした他は、製造例 1 に準じて次の一般式 ( 1 ) で表される化合物 ( 本発明品 4 ) を得た。

【 化 1 5 】

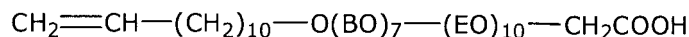


## 【 0 0 7 2 】

[ 製造例 5 ( 本発明品 5 ) ]

プロピレンオキサイド 1 7 4 g ( 3 モル ) の代わりにブチレンオキサイド 5 0 4 g ( 7 モル ) を用いた他は、製造例 3 に準じて次の一般式 ( 1 ) で表される化合物 ( 本発明品 5 ) を得た。

【 化 1 6 】



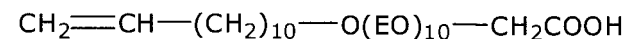
30

## 【 0 0 7 3 】

[ 製造例 6 ( 本発明品 6 ) ]

ブチレンオキサイドを付加させなかった他は、製造例 5 に準じて次の一般式 ( 1 ) で表される化合物 ( 本発明品 6 ) を得た。

【 化 1 7 】



40

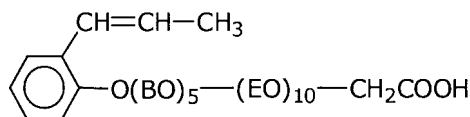
## 【 0 0 7 4 】

[ 製造例 7 ( 本発明品 7 ) ]

7 - オクテン - 1 - オール 1 2 8 g ( 1 モル ) の代わりに 2 - プロペニルフェノール 1 3 4 g ( 1 モル ) を用いた他は、製造例 2 に準じて次の一般式 ( 1 ) で表される化合物 ( 本発明品 7 ) を得た。

50

## 【化 1 8】



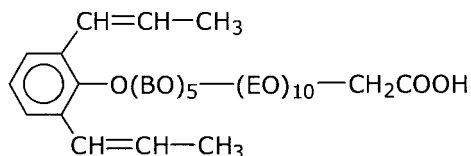
## 【 0 0 7 5】

[ 製造例 8 ( 本発明品 8 ) ]

2 - プロペニルフェノール 1 3 4 g ( 1 モル ) の代わりに 2 , 6 - ジプロペニルフェノール 1 7 4 g ( 1 モル ) を用いた他は、製造例 2 に準じて次の一般式 ( 1 ) で表される化合物 ( 本発明品 8 ) を得た。

10

## 【化 1 9】



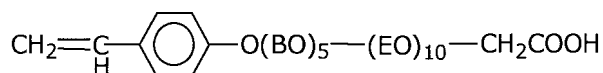
## 【 0 0 7 6】

[ 製造例 9 ( 本発明品 9 ) ]

2 - プロペニルフェノール 1 3 4 g ( 1 モル ) の代わりに 4 - ビニルフェノール 1 2 0 g ( 1 モル ) を用いた他は、製造例 2 に準じて次の一般式 ( 1 ) で表される化合物 ( 本発明品 8 ) を得た。

20

## 【化 2 0】



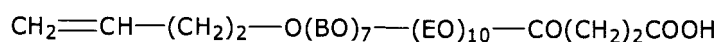
## 【 0 0 7 7】

[ 製造例 1 0 ( 本発明品 1 0 ) ]

中間体 A 1 0 1 6 g ( 1 モル ) にコハク酸無水物 1 0 0 g ( 1 モル ) を 1 2 0 で 2 時間反応させることで次の一般式 ( 1 ) で表される化合物 ( 本発明品 1 0 ) を得た。

30

## 【化 2 1】

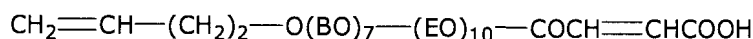


## 【 0 0 7 8】

[ 製造例 1 1 ( 本発明品 1 1 ) ]

中間体 A 1 0 1 6 g ( 1 モル ) に無水マレイン酸 1 9 8 g ( 1 モル ) を 1 2 0 で 2 時間反応させることで次の一般式 ( 1 ) で表される化合物 ( 本発明品 1 1 ) を得た。

## 【化 2 2】



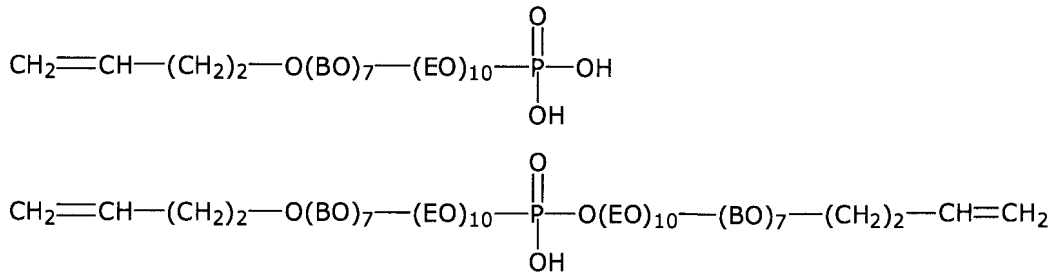
40

## 【 0 0 7 9】

[ 製造例 1 2 ( 本発明品 1 2 ) ]

中間体 A 1 0 1 6 g ( 1 モル ) に無水リン酸 4 7 g ( 0 . 3 3 モル ) を 8 0 で 5 時間反応させることで次の一般式 ( 1 ) で表される化合物 ( 本発明品 1 2 ) を得た。本組成物を NMR にて確認したところ、モノエステル / ジエステルの比率は 5 6 / 4 4 であった。

## 【化 2 3】



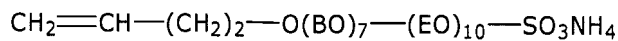
## 【 0 0 8 0 】

10

[ 製造例 1 3 ( 本発明品 1 3 ) ]

中間体 A 1 0 1 6 g ( 1 モル ) にスルファミン酸 9 7 g ( 1 モル ) を 1 1 0 で 2 時間反応させた後、精製して次の一般式 ( 1 ) で表される化合物 ( 本発明品 1 3 ) を得た。

## 【化 2 4】



## 【 0 0 8 1 】

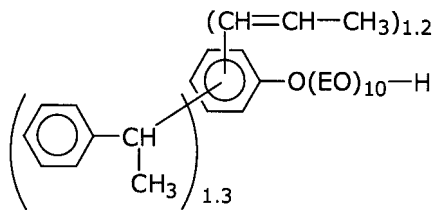
以下の比較例で用いた比較品は以下の通りである。

## 【 0 0 8 2 】

20

( 比較品 1 )

## 【化 2 5】

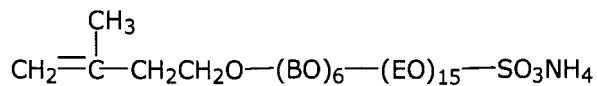


## 【 0 0 8 3 】

30

( 比較品 2 )

## 【化 2 6】

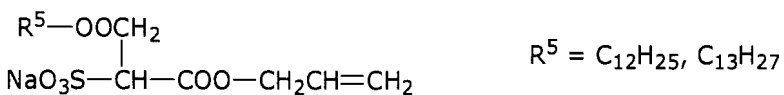


## 【 0 0 8 4 】

( 比較品 3 )

## 【化 2 7】

40



## 【 0 0 8 5 】

( 比較品 4 ) ポリオキシエチレン ( 1 0 ) イソデシルエーテル酢酸 Na ( 2 0 % 水溶液 )

( 比較品 5 ) オクチルアミン

( 比較品 6 ) ブタン酸

( 比較品 7 ) 2 - エチルヘキサン酸

( 比較品 8 ) デカン酸

( 比較品 9 ) 安息香酸

50

- (比較品 10) ポリエチレングリコール(600)二酢酸  
 (比較品 11) ポリオキシエチレン(6)イソトリデシルエーテルリン酸エステル  
 (比較品 12) ドデシルベンゼンスルホン酸  
 (比較品 13) ドデシルベンゼンスルホン酸 Ca 塩  
 (比較品 14) ポリビニルピロリドン(第一工業製薬(株)製、商品名ピッツコール K-30)  
 (比較品 15) ポリビニルアルコール部分けん化物((株)クラレ製、商品名クラレポパール PVA403)  
 (比較品 16) スチレンマレイン酸共重合体(ATOFINA社製、商品名SMA1000)  
 (比較品 17) 高分子系顔料分散剤(BYK Chemie社製、商品名DISPERBYK-163)  
 (比較品 18) 高分子系顔料分散剤(BYK Chemie社製、商品名DISPERBYK-2001)  
 (比較品 19) 高分子系顔料分散剤(味の素ファインテクノ(株)製、商品名アジスパーPB-822)  
 【0086】

10

[分散試験 1]

以下の表 1 に示す本発明品の分散剤 1.5 部(固形分換算)及び比較例の分散剤 1.5 部(固形分換算)を、分散媒として表 1 に示す溶剤 68.5 部に溶解し、さらに、分散質としての酸化マグネシウム(MgO)30部及び直径0.5mmのジルコニアビーズ100mlを加えたものに、ペイントシェーカーで12時間微細化処理を実施した。その結果、得られた処理液を透明の容器に移して容器内の処理液の分散性について、その処理液を目視にて観察することによって、以下の基準で評価した。その結果を表 1 に示す。

20

：すべての分散質が液中に分散し、容器の底部に沈降物は見られない

：ほとんどの分散質が液中に分散しているが、容器の底部にごくわずかの沈降物が見られる

×：ほとんどの分散質が底部に沈降している

【0087】

【表 1】

	分散剤	分散媒	
		イソプロパノール	メチルエチルケトン
比較使用例1-1	比較品1	×	×
比較使用例1-2	比較品2	×	×
比較使用例1-3	比較品3	×	×
比較使用例1-4	比較品4	×	×
比較使用例1-5	比較品5	×	×
比較使用例1-6	比較品6	×	×
比較使用例1-7	比較品7	×	×
比較使用例1-8	比較品8	×	×
比較使用例1-9	比較品9	×	×
比較使用例1-10	比較品10	×	×
比較使用例1-11	比較品11	×	×
比較使用例1-12	比較品12	×	×
比較使用例1-13	比較品13	×	×
比較使用例1-14	比較品14	×	×
比較使用例1-15	比較品15	×	×
比較使用例1-16	比較品16	×	×
比較使用例1-17	比較品17	×	×
比較使用例1-18	比較品18	×	×
比較使用例1-19	比較品19	×	×

10

20

	分散剤	分散媒	
		イソプロパノール	メチルエチルケトン
使用例1-1	本発明品1	◎	◎
使用例1-2	本発明品2	◎	◎
使用例1-3	本発明品3	◎	◎
使用例1-4	本発明品4	◎	◎
使用例1-5	本発明品5	◎	◎
使用例1-6	本発明品6	◎	◎
使用例1-7	本発明品7	◎	◎
使用例1-8	本発明品8	◎	◎
使用例1-9	本発明品9	◎	◎
使用例1-10	本発明品10	◎	◎
使用例1-11	本発明品11	◎	◎
使用例1-12	本発明品12	◎	◎
使用例1-13	本発明品13	◎	◎

30

40

【0088】

表1に示した結果から、本発明の分散剤を用いた分散体は比較例のものと比較して分散性がより優れていることが分かる。

【0089】

[分散試験2]

<酸化ジルコニウムの溶剤分散体の作製及び評価>

以下の表2に示す本発明分散剤の所定量又は比較例の分散剤の所定量を、分散媒として

50

のメチルエチルケトンに溶解し、さらに分散質としての酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) 5部を加えたものに、ビーズミル(寿工業(株)製、商品名ウルトラアベックスミルUAM-005、直径50 $\mu$ mのジルコニアビーズ使用、周速10m/秒)で2時間微細化処理を実施した。その結果、得られた処理液を透明の容器に移して、微細化処理直後の容器内の処理液の分散性と、24時間後の容器内の処理液(分散剤が0.25部で分散質が5部の処理液)の分散安定性について、処理液を目視にて観察することによって、同上基準で評価した。また、一部の処理液(分散剤が0.25部で分散質が5部の処理液)について、粒度分布計(日機装株式会社製、マイクロトラックUPA MODEL 9230)を使用し、微細化処理直後の酸化ジルコニウムの粒子径を測定した。なお、分散剤に対するメチルエチルケトンの配合量は、分散剤0.5部、0.25部、0.15部、0.05部に  
10  
対して、それぞれメチルエチルケトン94.5部、94.75部、94.85部、94.95部である。また、表3における分散剤使用量(対酸化ジルコニウム)は、10%が分散剤0.5部、5%が分散剤0.25部、3%が分散剤0.15部、1%が分散剤0.05部にそれぞれ対応する。上記分散性と分散安定性の目視評価と酸化ジルコニウムの粒子径測定結果を表2に示す。

#### 【0090】

<酸化ジルコニウムの溶剤分散体アクリル樹脂混合液の作製及び評価>

以下の表2に示す組成を有する本発明の分散剤又は比較例の分散剤と、酸化ジルコニウム、メチルエチルケトンからなる上記酸化ジルコニウム分散体(分散剤0.25部、酸化ジルコニウム5.00部、メチルエチルケトン94.75部)の70部を、アクリル樹脂  
20  
(三菱レイヨン(株)製、商品名アクリペットVH)25部を溶解させたメチルエチルケトン溶液70部に混合してなる分散液について、ビーズミル(寿工業(株)製、商品名ウルトラアベックスミルUAM-005、直径50 $\mu$ mのジルコニアビーズ使用、周速10m/秒)で2時間微細化処理を実施した。その結果、得られた処理液を透明の容器に移して容器内の処理液の分散性について、処理液を目視にて観察することによって、同上基準で評価した。

#### 【0091】

また、上記分散液(2時間の微細化処理後のもの)を厚さ10mmの清浄なガラス板上に塗布した後、120の乾燥機で1時間乾燥して塗膜を得た。次いで、上記ガラス板の下に12ポイントで印字したアルファベットを記した紙を置き、ガラス板上に得られた塗  
30  
膜の透明性について、その塗膜越しにアルファベットを判別できるかどうかの点から、以下の基準で評価した。

：12ポイントのアルファベット文字を鮮明に判別することができる

：塗膜にごく僅かの濁りを生じているが、12ポイントのアルファベット文字を判別することができる

×：塗膜に濁りがあり、12ポイントのアルファベット文字を判別することができない

#### 【0092】

## 【 表 2 】

	分散剤	酸化ジルコニウム分散体 (分散媒:メチルエチルケトン)						アクリル樹脂混合液	
		分散安定性			分散安定性 (24時間後)	粒子径 (nm)	分散性	塗膜の 透明性	
		分散剤使用量(対酸化ジルコニウム)							
		10%	5%	3%	1%	分散剤使用量 5%			
使用例2-1	本発明品1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
使用例2-2	本発明品2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
使用例2-3	本発明品3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
使用例2-4	本発明品4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
使用例2-5	本発明品5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
使用例2-6	本発明品6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
使用例2-7	本発明品7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
使用例2-8	本発明品8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
使用例2-9	本発明品9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
使用例2-10	本発明品10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
使用例2-11	本発明品11	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
使用例2-12	本発明品12	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
使用例2-13	本発明品13	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比較使用例2-1	比較品1	×	×	×	×	×	×	×	×
比較使用例2-2	比較品6	×	×	×	×	×	×	×	×
比較使用例2-3	比較品11	×	×	×	×	×	×	×	×

10

20

30

40

## 【 0 0 9 3 】

表2に示された結果から、本発明の分散剤を用いたものの分散性と分散安定性は優れていることが分かる。また、同表に示すように、本発明の分散剤を用いてなる分散体中の分散質の粒径は比較例の分散体中の分散質の粒径に比べてはるかに小さく、これは本発明の分散剤の効果は明らかである。さらに、同表に示すように、本発明の分散体からなる塗膜の透明性は優れており、本発明の分散体の優れた分散性が実証されている。

## 【 0 0 9 4 】

## [ 分散試験 3 ]

< 酸化ジルコニウムのアクリレートモノマー分散体の作製 >

酸化ジルコニウム粉末(日本電工(株)製、商品名PCS、一次粒子径30nmのもの)

50

100部とメチルエチルケトン400部とを混合したものに、以下の表3に示す本発明の分散剤又は比較例の分散剤10部を添加したものに、ビーズミル(寿工業(株)製、商品名ウルトラアベックスミルUAM-005、直径50 $\mu$ mのジルコニアのビーズ使用、周速10m/秒)で4時間微細化処理を実施して、酸化ジルコニウム分散体を作製した。得られた酸化ジルコニウム分散体100部に、フェノキシエチルアクリレート(第一工業製薬(株)製、商品名ニューフロンティアPHE)10部と、ペンタエリスリトールトリアクリレート(第一工業製薬(株)製、商品名ニューフロンティアPET-3)10部とを添加して混合した後、溶媒のメチルエチルケトンはロータリーエバポレーターを用いて減圧除去し、酸化ジルコニウムのアクリレートモノマー分散体(1)を得た。得られた分散体について、外観の透明性、粘度、屈折率を評価した。評価結果を表3に示す。

10

## 【0095】

## &lt;分散体評価&gt;

a. 外観の透明性 酸化ジルコニウムのアクリレートモノマー分散体を透明のガラス容器に入れ、上記ガラス容器の下に12ポイントで印字したアルファベットを記した紙を置き、分散体の透明性について、その分散体越しにアルファベットを判別できるかどうかの点から、以下の基準で評価した。

: 分散体を5cm深さのガラス容器に入れたときに、12ポイントのアルファベット文字が見える(分散体が透明である)

: 分散体を1cm深さのガラス容器に入れたときに、12ポイントのアルファベット文字がはっきり見える(分散体に僅かな濁りがある)

20

x: 分散体を1cm深さのガラス容器に入れたときに、12ポイントのアルファベット文字がはっきり見えない(分散体に濁りがある)

## 【0096】

b. 粘度 酸化ジルコニウムのアクリレートモノマー分散体の粘度を、E型粘度計(東機産業(株)製、商品名RE-80R)を用いて25 $^{\circ}$ Cで測定した。

## 【0097】

c. 屈折率 酸化ジルコニウムのアクリレートモノマー分散体の屈折率を、アッペ屈折率計(アタゴ(株)製、商品名NAR-1T)を用いて25 $^{\circ}$ Cで測定した。

## 【0098】

## &lt;酸化ジルコニウムの光重合硬化膜の作製&gt;

上記酸化ジルコニウムのアクリレートモノマー分散体100部に、光重合開始剤(BASF社製、商品名IRGACURE184)1部を添加して混合し、酸化ジルコニウムペーストを得た。その酸化ジルコニウムペーストを、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にアプリケーション(小平製作所製YA型)を用いて約50 $\mu$ mの膜厚で塗布した後、高圧水銀灯を用いて80W/cmの強さで約200mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーの紫外線を照射することにより、酸化ジルコニウムのアクリレートモノマー分散体の光重合硬化膜を得た。得られた分散体について、外観の透明性、屈折率、鉛筆硬度、耐水性を評価した。評価結果を表3に示す。

30

## 【0099】

## &lt;光重合硬化後の塗膜評価&gt;

a. 外観の透明性 上記ポリエチレンテレフタレートフィルムの下に12ポイントで印字したアルファベットを記した紙を置き、ポリエチレンテレフタレートフィルム上に得られた光重合硬化膜の透明性について、その硬化膜越しにアルファベットを判別できるかどうかの点から、以下の基準で評価した。

40

: 12ポイントのアルファベット文字を鮮明に判別することができる

: 硬化膜にごく僅かの濁りを生じているが、12ポイントのアルファベット文字を判別することができる

x: 硬化膜に濁りがあり、12ポイントのアルファベット文字を判別することができない

## 【0100】

50

b．屈折率 光重合硬化膜の屈折率を、プリズムカブラ（セキテクノトロン社製、MODEL 2010/M）を用いて25℃で測定した。

【0101】

c．鉛筆硬度 光重合硬化膜の鉛筆硬度を、JIS K5400に準拠して所定硬さの鉛筆で引っ掻き試験により測定した。

【0102】

d．耐水性 光重合硬化膜を60℃の恒温水槽で3日間浸漬し、光重合硬化膜の透明性について、上記a．外観の透明性と同様の基準で評価した。

【0103】

【 表 3 】

	分散剤	酸化ジルコニウム分散体 (分散媒:アクリレートモノマー)			光重合硬化後の塗膜			
		透明性	粘度(mPa・s)	屈折率	透明性	屈折率	鉛筆硬度	耐水性
使用例3-1	本発明品1	○	5400	1.590	○	1.610	3H	○
使用例3-2	本発明品2	○	5600	1.592	○	1.612	3H	○
使用例3-3	本発明品3	○	5300	1.593	○	1.611	3H	○
使用例3-4	本発明品4	○	5200	1.591	○	1.612	3H	○
使用例3-5	本発明品5	○	5400	1.592	○	1.613	3H	○
使用例3-6	本発明品6	○	5300	1.592	○	1.611	3H	○
使用例3-7	本発明品7	○	5100	1.593	○	1.610	3H	○
使用例3-8	本発明品8	○	5600	1.591	○	1.613	3H	○
使用例3-9	本発明品9	○	5400	1.594	○	1.612	3H	○
使用例3-10	本発明品10	○	5100	1.592	○	1.611	3H	○
使用例3-11	本発明品11	○	5400	1.592	○	1.610	3H	○
使用例3-12	本発明品12	○	5400	1.593	○	1.612	3H	○
使用例3-13	本発明品13	○	5200	1.594	○	1.612	3H	○
比較使用例3-1	比較品1	×	凝集	評価不可	×	評価不可	2H	×
比較使用例3-2	比較品2	×	凝集	評価不可	×	評価不可	2H	×

【 0 1 0 4 】

表3に示すように、本発明の分散体は優れた分散性（外観の透明性）と高い屈折率を有

10

20

30

40

50

し、本発明の分散体の光重合硬化膜は優れた透明性と高い屈折率と良好な鉛筆硬度と高い耐水性を備えている。

【0105】

[分散試験4]

<酸化ジルコニウムのアクリレートモノマー分散体の作製>

市販の酸化ジルコニウム分散体(堺化学(株)製、商品名SZR-M、一次粒子径3nm、30質量%のメタノールを含有する分散体)100部に、以下の表4に示す本発明の分散剤又は比較例の分散剤3部と、フェノキシエチルアクリレート(第一工業製薬(株)製、商品名ニューフロンティアPHE)15部と、ペンタエリスリトールトリアクリレート(第一工業製薬(株)製、商品名ニューフロンティアPET-3)15部とを添加して混合した後、溶媒のメタノールをロータリーエバポレーターを用いて減圧除去し、酸化ジルコニウムのアクリレートモノマー分散体(2)を得た。得られた分散体について、外観の透明性、粘度、屈折率を評価した。評価方法は上記分散試験3と同様である。評価結果を表4に示す。

10

【0106】

【表 4】

	分散剤	酸化ジルコニウム分散体 (分散媒:アクリレートモノマー)			光重合硬化後の塗膜			
		透明性	粘度(mPa・s)	屈折率	透明性	屈折率	鉛筆硬度	耐水性
使用例4-1	本発明品1	◎	5600	1.593	◎	1.613	3H	◎
使用例4-2	本発明品2	◎	5200	1.590	◎	1.611	3H	◎
使用例4-3	本発明品3	◎	5400	1.592	◎	1.612	3H	◎
使用例4-4	本発明品4	◎	5500	1.592	◎	1.610	3H	◎
使用例4-5	本発明品5	◎	5600	1.590	◎	1.611	3H	◎
使用例4-6	本発明品6	◎	5300	1.591	◎	1.613	3H	◎
使用例4-7	本発明品7	◎	5500	1.591	◎	1.613	3H	◎
使用例4-8	本発明品8	◎	5100	1.592	◎	1.614	3H	◎
使用例4-9	本発明品9	◎	5500	1.593	◎	1.611	3H	◎
使用例4-10	本発明品10	◎	5600	1.593	◎	1.611	3H	◎
使用例4-11	本発明品11	◎	5200	1.591	◎	1.612	3H	◎
使用例4-12	本発明品12	◎	5300	1.594	◎	1.614	3H	◎
使用例4-13	本発明品13	◎	5400	1.590	◎	1.613	3H	◎
比較使用例4-1	比較品1	×	凝集	評価不可	×	評価不可	2H	×
比較使用例4-2	比較品2	×	凝集	評価不可	×	評価不可	2H	×

【0107】

表4に示すように、本発明の分散体は優れた分散性（外観の透明性）と高い屈折率を有し、本発明の分散体の光重合硬化膜は優れた透明性と高い屈折率と良好な鉛筆硬度と高い

10

20

30

40

50

耐水性を備えている。

【 0 1 0 8 】

[ 分散試験 5 ]

< 酸化ジルコニウムのアクリレートモノマー分散体の作製 >

市販の酸化ジルコニウム分散体（堺化学(株)製、商品名 S Z R - M、一次粒子径 3 n m、30 質量%のメタノールを含有する分散体）100 部に、以下の表 5 に示す本発明の分散剤又は比較例の分散剤 3 部と、o - フェニルフェノキシエチルアクリレート（第一工業製薬(株)製、商品名 K A Y A R A D O P P - 1）28.5 部を添加して混合した後、溶媒のメタノールはロータリーエバポレーターを用いて減圧除去し、酸化ジルコニウムのアクリレートモノマー分散体（3）を得た。得られた分散体について、外観の透明性、粘度、屈折率を評価した。得られた分散体について、外観の透明性、粘度、屈折率を評価した。評価方法は上記分散試験 3 と同様である。評価結果を表 5 に示す。

【 0 1 0 9 】

【 表 5 】

	分散剤	酸化ジルコニウム分散体 (分散媒:アクリレートモノマー)			光重合硬化後の塗膜			
		透明性	粘度(mPa·s)	屈折率	透明性	屈折率	鉛筆硬度	耐水性
使用例5-1	本発明品1	◎	61000	1.631	◎	1.652	3H	◎
使用例5-2	本発明品2	◎	63000	1.633	◎	1.651	3H	◎
使用例5-3	本発明品3	◎	61000	1.634	◎	1.650	3H	◎
使用例5-4	本発明品4	◎	60000	1.635	◎	1.652	3H	◎
使用例5-5	本発明品5	◎	62000	1.635	◎	1.652	3H	◎
使用例5-6	本発明品6	◎	64000	1.631	◎	1.650	3H	◎
使用例5-7	本発明品7	◎	62000	1.632	◎	1.650	3H	◎
使用例5-8	本発明品8	◎	63000	1.633	◎	1.653	3H	◎
使用例5-9	本発明品9	◎	64000	1.631	◎	1.652	3H	◎
使用例5-10	本発明品10	◎	62000	1.632	◎	1.652	3H	◎
使用例5-11	本発明品11	◎	60000	1.635	◎	1.651	3H	◎
使用例5-12	本発明品12	◎	61000	1.634	◎	1.653	3H	◎
使用例5-13	本発明品13	◎	63000	1.630	◎	1.652	3H	◎
比較使用例5-1	比較品1	x	凝集	評価不可	x	評価不可	2H	x
比較使用例5-2	比較品2	x	凝集	評価不可	x	評価不可	2H	x

【 0 1 1 0 】

表5に示すように、本発明の分散体は優れた分散性（外観の透明性）と高い屈折率を有し、本発明の分散体の光重合硬化膜は優れた透明性と高い屈折率と良好な鉛筆硬度と高い

10

20

30

40

50

耐水性を備えていることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0111】

本発明の分散体組成物は、ハイブリッド材料、表面保護剤、導電性ペースト、導電性インク、センサー、精密分析素子、光メモリ、液晶表示素子、ナノ磁石、熱伝媒体、燃料電池用高機能触媒、有機太陽電池、ナノガラスデバイス、研磨剤、ドラッグキャリア、環境触媒、塗料、印刷インキ、インクジェット用インキ、カラーフィルター用レジスト、筆記具用インキ、光学薄膜、粘着剤、反射防止膜、ハードコート膜等の分野で使用できる。本発明の分散剤は上記用途製品及びその製造工程で主体成分となるナノサイズの無機物由来又は有機物由来の等方性材料及び/又は異方性材料を非水性分散媒中で分散安定化させて、分散媒中における分散質の凝集を抑制し、長期間分散安定化を達成することで所望する製品特性、加工特性、品質安定化、生産性向上を得るために有効である。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100059225

弁理士 蔦田 璋子

(72)発明者 小笠原 亜沙子

京都府京都市下京区西七条東久保町5-5番地 第一工業製薬株式会社内

(72)発明者 橋本 賀之

京都府京都市下京区西七条東久保町5-5番地 第一工業製薬株式会社内

Fターム(参考) 4D077 AB03 AC05 BA03 DC04X DC19X DC59X DC67X DD29X DD33X DE04X  
DE06X DE29X DE32X DE40X  
4J038 GA01 GA06 GA07 JA26 JA27 JA28 JA38 JA69 KA09 MA07  
MA10