

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4307014号
(P4307014)

(45) 発行日 平成21年8月5日 (2009.8.5)

(24) 登録日 平成21年5月15日 (2009.5.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 17/00 (2006.01)

C O 9 D 17/00

C O 8 F 297/00 (2006.01)

C O 8 F 297/00

C O 9 B 67/20 (2006.01)

C O 9 B 67/20

L

C O 9 B 67/46 (2006.01)

C O 9 B 67/46

B

C O 9 D 7/12 (2006.01)

C O 9 D 7/12

請求項の数 13 (全 57 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-145725 (P2002-145725)

(22) 出願日 平成14年5月21日 (2002.5.21)

(65) 公開番号 特開2003-49110 (P2003-49110A)

(43) 公開日 平成15年2月21日 (2003.2.21)

審査請求日 平成17年5月10日 (2005.5.10)

(31) 優先権主張番号 01810504.9

(32) 優先日 平成13年5月21日 (2001.5.21)

(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 396023948

チバ ホールディング インコーポレーテ
ッド

C i b a H o l d i n g I n c .

スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
クシュトラーセ 141

(74) 代理人 100078662

弁理士 津国 肇

(74) 代理人 100075225

弁理士 篠田 文雄

(72) 発明者 クレメンス アウシュラ

ドイツ国 79106 フライブルク レ
ンヴェーク 7

最終頁に続く

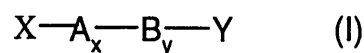
(54) 【発明の名称】 改質されたブロック共重合体の分散剤を含む顔料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

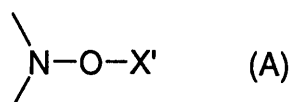
(a) (i) 式 (I) :

【化 1】



〔式中、XおよびYは、基 (A) :

【化 2】

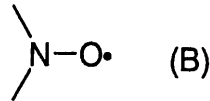


(式中、X' は、重合開始剤からフリーラジカル X・として開裂可能であり、かつエチレン性不飽和単量体の重合を開始することができる)

を有する重合開始剤の断片からの連鎖末端基を表すか、または

XおよびYの一方が、フリーラジカル開始剤の断片を表し、他方が、遊離ニトロキシラジカル (B) :

【化 3】



からの連鎖末端基を表し、

AおよびBは、エチレン性不飽和単量体の非イオン性繰返し単位で構成される異なる重合体ブロックを表し、重合体ブロックAもしくはBの一方が、イオン性基で置換されたエチレン性不飽和単量体の繰返し単位をさらに有し；

xおよびyは、0より大きい数を表し、かつ重合体ブロックAおよびB中の単量体繰返し単位の数に規定する] 10

で示されるブロック共重合体、ならびに

(ii) 塩形成成分

よりなる分散剤の組合せ0.1～99.9重量%と、

(b) 分散性無機または有機顔料粒子0.1～99.9重量%と

を含む組成物を製造する方法であって、

フリーラジカル重合による断片AおよびBの共重合によってブロック共重合体(I)を製造する工程と、

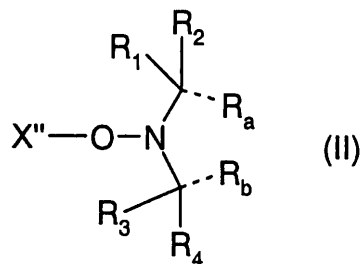
(α) 塩形成成分で該ブロック共重合体を改質し、単離し、かつ該改質されたブロック共重合体を、分散性顔料粒子および場合により結合剤物質、充填剤またはその他の慣用の添加剤に加える工程、または 20

(β) 分散性顔料粒子、および場合により結合剤物質、充填剤またはその他の慣用の添加剤の存在下で、該ブロック共重合体を塩形成成分で改質する工程と、を含む方法。

【請求項 2】

基(A)を有する重合開始剤が、式(II)：

【化 4】



[式中、X''は、式(II)で示される化合物からフリーラジカルX・として開裂可能であり、かつエチレン性不飽和単量体の重合を開始することができるか；またはフリーラジカル開始剤の断片を表し；

R₁およびR₂の一方は、C₁～C₇アルキルもしくはヒドロキシC₁～C₇アルキルを表し、他方は、C₁～C₄アルキル、またはC₁～C₄アルコキシカルボニルもしくはC₁～C₄アルコキシで置換されたC₁～C₄アルキル、またはヒドロキシC₁～C₄アルキルを表すか；あるいは 40

R₁およびR₂は、双方とも、隣接するC原子と一緒に、C₃～C₇シクロアルキルを表し；

R₃およびR₄は、独立に、R₁およびR₂として定義されたとおりであるか、または水素を表し；

R_aは、水素、またはC₁～C₄アルキル、ヒドロキシC₁～C₄アルキル、C₅～C₁₀アリール、C₅～C₁₀アリールC₁～C₄アルキル、C₁～C₄アルキルC₅～C₁₀アリール、シアノ、C₁～C₄アルコキシカルボニル、C₁～C₄アルカノイルオキシ、C₁～C₄アルカノイルオキシC₁～C₄アルキル、カルバモイル、モノーもしくはジ-C₁～C₄アルキルカルバ 50

モイル、モノーもしくはジ－２－ヒドロキシエチルカルバモイル、アミジノ、２－イミダゾリル、１－ヒドロキシ－２－ヒドロキシメチル－２－プロピルカルバモイル、１，１－ジヒドロキシメチル－２－ヒドロキシカルバモイルおよび－P＝O（O－C₁～C₄アルキル）₂よりなる群から選ばれる置換基を表し；

R_bは、R_aについて定義されたとおりであるか；あるいは

R_aおよびR_bは、一緒に、２価の基を表し、かつ窒素、酸素および硫黄よりなる群から選ばれる１～３個の追加のヘテロ原子を有してよい、五、六、七または八員の脂肪族もしくは芳香族複素環の基を形成する]

で表される請求項１記載の方法。

【請求項３】

重合体ブロックAおよびBの一方が、スチレン、アクリルおよびC₁～C₄アルキルアクリル酸C₁～C₂₄アルキルエステル、アクリルおよびC₁～C₄アルキルアクリル酸C₆～C₁₁アリールC₁～C₄アルキルエステル、アクリルおよびC₁～C₄アルキルアクリル酸C₆～C₁₁アリールオキシC₁～C₄アルキルエステル、アクリルおよびC₁～C₄アルキルアクリル酸－ヒドロキシC₂～C₆アルキルエステル、アクリルおよびC₁～C₄アルキルアクリル酸ポリヒドロキシC₃～C₆アルキルエステル、アクリルおよびC₁～C₄アルキルアクリル酸（C₁～C₄アルキル）₃シリルオキシC₂～C₄アルキルエステル；アクリルおよびC₁～C₄アルキルアクリル酸（C₁～C₄アルキル）₃シリルC₁～C₄アルキルエステル；アクリルおよびC₁～C₄アルキルアクリル酸ヘテロシクリルC₂～C₄アルキルエステル；エステル基がC₁～C₂₄アルコキシ基で置換されていてよいポリC₂～C₄アルキレングリコールエステル基を有するアクリルおよびC₁～C₄アルキルアクリル酸エステル、アクリルおよびメタクリル酸アミド、アクリルおよびC₁～C₄アルキルアクリル酸（C₁～C₄アルキル）₁～₂アミド、アクリロニトリル、マレイン酸もしくはフマル酸のエステル、マレインイミド並びにN－置換マレインイミドよりなる群から選ばれる、エチレン性不飽和単量体の繰返し単位で構成される請求項１記載の方法。

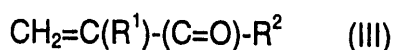
【請求項４】

重合体ブロックAおよびBの一方が、スチレン、アクリルおよびメタクリル酸C₁～C₂₄アルキルエステル、アクリルおよびメタクリル酸ヒドロキシC₂～C₆アルキルエステル、アクリルおよびメタクリル酸ジヒドロキシC₃～C₄アルキルエステル、並びにエステル基がC₁～C₂₄アルコキシ基で置換されていてよいポリC₂～C₄アルキレングリコールエステル基を有するアクリルおよびメタクリル酸エステルよりなる群から選ばれる、エチレン性不飽和単量体の繰返し単位で構成される請求項１記載の方法。

【請求項５】

重合体ブロックAおよびBの一方に存在するイオン性基で置換されたエチレン性不飽和単量体の繰返し単位が、式（III）：

【化５】



〔式中、R¹は、水素またはC₁～C₄アルキルを表し；

R²は、－OH；カルボキシル、スルホもしくはホスホで置換されたC₁～C₄アルキル；またはアミノC₂～C₁₈アルコキシ、C₁～C₄アルキルアミノC₂～C₁₈アルコキシ、ジC₁～C₄アルキルアミノC₂～C₁₈アルコキシ、ヒドロキシC₂～C₄アルキルアミノC₂～C₁₈アルコキシおよびC₁～C₄アルキル（ヒドロキシC₂～C₄アルキル）アミノC₂～C₁₈アルコキシよりなる群から選ばれるアミノ置換C₂～C₁₈アルコキシを表す〕
で示される化合物から形成された塩の陽イオンまたは陰イオン性部分で表される請求項１記載の方法。

【請求項６】

重合体ブロックAおよびBの一方に存在するイオン性基で置換されたエチレン性不飽和単量体の繰返し単位が、

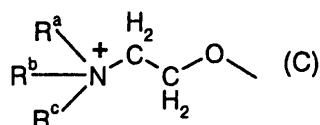
R¹が、水素またはメチルを表し；

R^2 が、アミノ $C_2 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ $C_2 \sim C_4$ アルコキシ、ジ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ $C_2 \sim C_4$ アルコキシ、ヒドロキシ $C_2 \sim C_4$ アルキルアミノ $C_2 \sim C_{18}$ アルコキシおよび $C_1 \sim C_4$ アルキル（ヒドロキシ $C_2 \sim C_4$ アルキル）アミノ $C_2 \sim C_4$ アルコキシよりなる群から選ばれるアミノ置換 $C_2 \sim C_{18}$ アルコキシである
式（III）で示される化合物から形成された塩の陽イオンまたは陰イオン性部分で表される請求項5記載の方法。

【請求項7】

式（III）で示された化合物から形成された塩の陽イオン性部分が、式（C）：

【化6】



〔式中、 R^a 、 R^b および R^c の一つは、2-ヒドロキシエチルを表し、他のものは、水素、メチルもしくはエチルを表すか；または

R^a 、 R^b および R^c は、互いに独立に、水素、または $C_1 \sim C_4$ アルキル、アリール $C_1 \sim C_4$ アルキルおよび（ $C_1 \sim C_4$ アルキル） $1 \sim 3$ アリールよりなる群から選ばれる置換基を表す〕

で示されるエステル基で表される請求項5又は6記載の方法。

【請求項8】

エチレン性不飽和単量体の繰返し単位が、アミノ置換スチレン、（ $C_1 \sim C_4$ アルキル） $1 \sim 2$ アミノ置換スチレン、N-モノ（ $C_1 \sim C_4$ アルキル） $1 \sim 2$ アミノ $C_2 \sim C_4$ アルキル（メタ）アクリルアミドおよびN，N-ジ（ $C_1 \sim C_4$ アルキル） $1 \sim 2$ アミノ $C_2 \sim C_4$ アルキル（メタ）アクリルアミド、ビニルピリジンもしくは $C_1 \sim C_4$ アルキル置換ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、および $C_1 \sim C_4$ アルキル置換ビニルイミダゾールよりなる群から選ばれる、アミノ単量体の酸付加塩またはその第四級化によって形成された塩である請求項1記載の方法。

【請求項9】

重合体ブロックAおよびBの一方に存在するイオン性基で置換されたエチレン性不飽和単量体の繰返し単位が、4-アミノスチレン；4-ジメチルアミノスチレン；2-ジメチルアミノエチルアクリレート（DMAEA）、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEMA）、2-ジエチルアミノエチルアクリレート（DEAEA）、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート（DEAEMA）、2-tert-ブチルアミノエチルアクリレート（t-BAEA）および2-tert-ブチルアミノエチルメタクリレート（t-BAEMA）よりなる群から選ばれるアミノアルキル（メタ）アクリレート；3-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド；4-ビニルピリジン；2-ビニルピリジン；または1-ビニルイミダゾールの、酸付加塩もしくはその第四級化によって形成された塩の、陽イオン性部分で表される請求項5～8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

塩形成成分(ii)が、単環、二環または三環のスルホン酸、カルボン酸もしくはホスホン酸；単環、二環または三環の基で置換された、脂肪族のスルホン酸、カルボン酸もしくはホスホン酸；単環、二環または三環の基で置換されたハロゲン化アルキル；および単環、二環または三環のスルホン酸の $C_1 \sim C_4$ アルキルエステルよりなる群から選ばれる請求項1記載の方法。

【請求項11】

塩形成成分(ii)中の、スルホン酸、カルボン酸またはホスホン酸中に存在する単環もしくは二環の基、または脂肪族のスルホン酸、カルボン酸もしくはホスホン酸の単環もしくは二環の基が、飽和または不飽和の単環もしくは二環脂肪族基；ヘテロ単環脂肪族またはヘテロ二環脂肪族基；炭素単環または炭素二環の芳香族基；部分的に飽和された炭素二

10

20

30

40

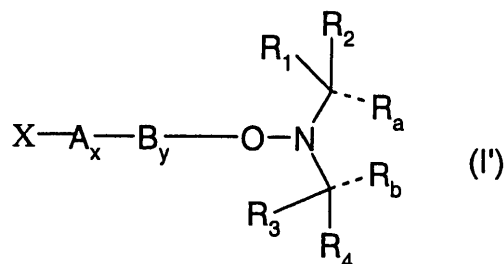
50

環芳香族基；ヘテロ単環またはヘテロ二環芳香族基；ならびに部分的に飽和されたヘテロ二環芳香族基よりなる群から選ばれる請求項10記載の方法。

【請求項12】

(a) (i) 式 (I') :

【化7】



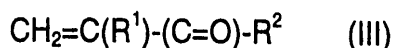
10

〔式中、Xは、連鎖末端基を表し；

AおよびBは、スチレン、アクリルおよびメタクリル酸C₁～C₂₄アルキルエステル、アクリルおよびメタクリル酸ヒドロキシC₂～C₆アルキルエステル、アクリルおよびメタクリル酸ジヒドロキシC₃～C₄アルキルエステル、ならびにエステル基がC₁～C₂₄アルコキシ基で置換されていてよいポリC₂～C₄アルキレングリコールエステル基を有するアクリルおよびメタクリル酸エステルよりなる群から選ばれる、エチレン性不飽和単量体の非イオン性繰返し単位で構成される異なる重合体ブロックを表し；重合体ブロックAおよびBの一方に存在するイオン性基で置換されたエチレン性不飽和単量体の繰返し単位が、式 (III) :

20

【化8】



(式中、R¹は、水素またはC₁～C₄アルキルを表し；

R²は、-OH；カルボキシル、スルホもしくはホスホで置換されたC₁～C₄アルキル；またはアミノC₂～C₁₈アルコキシ、C₁～C₄アルキルアミノC₂～C₁₈アルコキシ、ジC₁～C₄アルキルアミノC₂～C₁₈アルコキシ、ヒドロキシC₂～C₄アルキルアミノC₂～C₁₈アルコキシ、およびC₁～C₄アルキル（ヒドロキシC₂～C₄アルキル）アミノC₂～C₁₈アルコキシよりなる群から選ばれるアミノ置換C₂～C₁₈アルコキシを表す）で示される化合物から形成された塩の陽イオンまたは陰イオン性部分で表されるか、あるいは

30

重合体ブロックAおよびBの一方に存在するイオン性基で置換されたエチレン性不飽和単量体の繰返し単位が、アミノ置換スチレン、(C₁～C₄アルキル)_{1～2}アミノ置換スチレン、N-モノ(C₁～C₄アルキル)_{1～2}アミノC₂～C₄アルキル(メタ)アクリルアミドおよびN、N-ジ(C₁～C₄アルキル)_{1～2}アミノC₂～C₄アルキル(メタ)アクリルアミドよりなる群から選ばれるアミノ単量体の酸付加塩であり；

xおよびyは、0より大きい数を表し、かつ重合体ブロックAおよびB中の単量体繰返し単位の数を規定し；

40

R₁およびR₂の一方は、C₁～C₇アルキルもしくはヒドロキシC₁～C₇アルキルを表し、他方は、C₁～C₄アルキル、またはC₁～C₄アルコキシカルボニルもしくはC₁～C₄アルコキシで置換されたC₁～C₄アルキル、またはヒドロキシC₁～C₇アルキルを表すか；あるいは

R₁およびR₂は、双方とも、隣接するC原子と一緒に、C₃～C₇シクロアルキルを表し；

R₃およびR₄は、独立に、R₁およびR₂として定義されたとおりであるか、または-Hを表し；

R_aは、水素、またはC₁～C₄アルキル、ヒドロキシC₁～C₄アルキル、C₅～C₁₀アリ

50

ール、 $C_5 \sim C_{10}$ アリール $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルキル $C_5 \sim C_{10}$ アリール、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_4$ アルカノイルオキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルカノイルオキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、カルバモイル、モノーもしくはジ- $C_1 \sim C_4$ アルキルカルバモイル、モノーもしくはジ-2-ヒドロキシエチルカルバモイル、アミジノ、2-イミダゾリル、1-ヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-2-プロピルカルバモイル、1, 1-ジヒドロキシメチル-2-ヒドロキシカルバモイルおよび $P=O$ ($O-C_1 \sim C_4$ アルキル) $_2$ よりなる群から選ばれる置換基を表し；

R_b は、 R_a について定義されたとおりであるか；あるいは

R_a および R_b は、一緒に、2 価の基を表し、かつ窒素、酸素および硫黄よりなる群から選ばれる1～3個の追加のヘテロ原子を有してよい、五、六、七または八員の脂肪族もしくは芳香族の複素環の基を形成する]

10

で示されるブロック共重合体、ならびに

(ii) 単環、二環または三環のスルホン酸、カルボン酸もしくはホスホン酸；単環、二環または三環の基で置換された、脂肪族のスルホン酸、カルボン酸もしくはホスホン酸；単環、二環または三環の基で置換されたハロゲン化アルキル；および単環、二環または三環のスルホン酸の $C_1 \sim C_4$ アルキルエステルよりなる群から選ばれる塩形成成分よりなる分散剤の組合せ0. 1～99. 9重量%と、

(b) 分散性無機または有機顔料粒子0. 1～99. 9重量%とを含む請求項1記載の組成物を製造する方法であって、

フリーラジカル重合による断片AおよびBの共重合によってブロック共重合体(I)を製造する工程と、

20

(α) 塩形成成分で該ブロック共重合体を改質し、単離し、かつ該改質されたブロック共重合体を、分散性顔料粒子および場合により結合剤物質、充填剤またはその他の慣用の添加剤に加える工程、または

(β) 分散性顔料粒子、および場合により結合剤物質、充填剤またはその他の慣用の添加剤の存在下で、該ブロック共重合体を塩形成成分で改質する工程と、
を含む、請求項1記載の方法。

【請求項13】

(a) (i) Xが、連鎖末端断片を表し；

重合体ブロックAおよびBの一方が、スチレン、アクリルおよびメタクリル酸- $C_1 \sim C_{24}$ アルキルエステル、アクリルおよびメタクリル酸ヒドロキシ $C_2 \sim C_6$ アルキルエステル、アクリルおよびメタクリル酸ジヒドロキシ $C_3 \sim C_4$ アルキルエステル、およびエステル基が $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ基で置換されていてよいポリ $C_2 \sim C_4$ アルキレングリコールエステル基を有するアクリルおよびメタクリル酸エステルよりなる群から選ばれるエチレン性不飽和単量体の繰返し単位で構成され；

30

重合体ブロックAおよびBの一方に存在するイオン性基で置換されたエチレン性不飽和単量体の繰返し単位が、4-アミノスチレン；4-ジメチルアミノスチレン；2-ジメチルアミノエチルアクリレート(DMAEA)、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)、2-ジエチルアミノエチルアクリレート(DEAEA)、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート(DEAEMA)、2-tert-ブチルアミノエチルアクリレート(t-BAEA)および2-tert-ブチルアミノエチルメタクリレート(T-BAEMA)よりなる群から選ばれるアミノアルキルアクリレートもしくはメタクリレート；3-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド；4-ビニルピリジン；2-ビニルピリジン；および1-ビニルイミダゾールの、酸付加塩もしくはその第四級化によって形成された塩の、陽イオン性部分で表され；

40

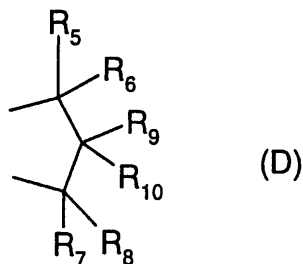
xおよびyが、0より大きい数を表し、かつ重合体ブロックAおよびB中の単量体繰返し単位の数の規定し；

R_1 および R_2 の一方が、メチルを表し、他方が、メチルまたはエチルを表し； R_3 および R_4 の一方が、メチルを表し、他方が、メチルまたはエチルを表し；

R_a および R_b が、一緒に、部分式(D)：

50

【化 9】



〔式中、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 は、互いに独立に、水素、メチルまたはエチルを表し；
 R_9 および R_{10} の一方は、互いに独立に、水素もしくは置換基を表すか、または R_9 および R_{10} は、ともに置換基を表す〕

10

で示される基を表すブロック共重合体（I'）；ならびに

（ii）単環、二環または三環のスルホン酸、カルボン酸もしくはホスホン酸；単環、二環または三環の基で置換された、脂肪族のスルホン酸、カルボン酸もしくはホスホン酸；単環、二環または三環の基で置換されたハロゲン化アルキル；および単環、二環または三環のスルホン酸の $C_1 \sim C_4$ アルキルエステルよりなる群から選ばれる塩形成成分よりなる分散剤の組合せ0.1～99.9重量%と、

（b）分散性無機または有機顔料粒子0.1～99.9重量%と

を含む請求項12記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、改質されたブロック共重合体分散剤と、分散性無機または有機顔料粒子とを含有する組成物、該組成物を製造する方法、改質されたブロック共重合体分散剤と、分散性無機または有機顔料粒子とを含有する顔料分散液、該顔料分散液を製造する方法、およびコーティング、画像、ラッカーその他を製造するための該顔料分散液の使用に関する。

【0002】

【従来の技術】

顔料および重合体添加剤を含有する分散液は、ほとんど無数の異なる技術的用途に、たとえば塗装材料として、印刷インクに、繊維、ガラスもしくはセラミック製品を包含するプラスチック材料の着色に、化粧品処方に、または塗料系、特に自動車用、工業的および装飾的塗料の製造に用いられる。

30

【0003】

顔料分散液中の重合体の機能は、多岐にわたる。それらは、与えられたキャリアー液体、たとえば水または有機溶媒中の可溶化剤として作用し得る。適する重合体は、沈澱またはフロキュレーションを防止するための安定剤としても必要とされる。重合体は、顔料分散液の光沢を改良するか、またはそのレオロジーを高めることもできる。分散媒、たとえば水、有機溶媒、またはそれらの混合物の種類および極性に応じて、様々な構造の重合体を選ばれる。生態学的要件の見地からは、水性の顔料分散液は、高固体含量を有する有機溶媒を基剤とする分散液とともに、特に好ましい。水性系では、疎水性および親水性重合体の混合物、または親水性および疎水性重合体のブロックを含むブロック共重合体、いわゆるA-Bブロック共重合体が存在する。疎水性の「A」ブロック（メタクリレート単量体の単独または共重合体）は、顔料もしくは乳化重合体のいずれかの表面、またはその双方と会合する。親水性の「B」ブロック（中和された酸またはアミンを含む重合体）により、これらの共重合体は、水を基剤とする顔料分散液を製造するのに役立つ〔H.J. Spinellic, Progress in Organic Coatings 27 (1996), 255-260を参照されたい〕。

40

【0004】

多くの異なる充分に確立された方法が、顔料分散液に用いられる重合体を製造するのに利用可能である。ほとんどの方法は、開始ラジカルと安定的なフリーラジカルとの様々な比

50

率を生じる効果による、開始ラジカルの制御不能の再結合反応が、それらの形成直後に生じる可能性があるという短所を有する。その結果、ある場合には、重合過程の不十分な制御が存在する。

【0005】

基移動重合 (GTP) は、規定された構造の A-B ブロック共重合体をメタクリレート単量体から製造するための充分確立された方法である。その広範囲の適用性および有用性にもかかわらず、GTP 法は、なおいくつかの欠点を有する。この方法に用いられる重合開始剤、たとえば、米国特許第 4,656,226 号明細書に開示されたシリルケトンアセタール、たとえば 1-トリメチルシリルオキシ-1-イソブトキシ-2-メチルプロペンは、きわめて反応性に富み、多段階合成で製造するのが困難である。このことは、慎重に乾燥され、精製された反応物の使用を必要として、大規模に操業する工業的用途でのこの方法を限定する。

10

【0006】

WO 96/30421 は、原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法を用いることによって、エチレン的不飽和重合体、たとえばスチレンまたは (メタ) アクリレートの制御されたか、またはリビング重合法を開示している。この方法は、規定されたオリゴマー性単独重合体、およびブロック共重合体を包含する共重合体を製造する。開始剤は、異なる酸化状態の遷移金属、たとえば Cu(I) および Cu(II) の酸化還元系の存在下で、ラジカル原子、たとえば $\cdot\text{Cl}$ を生成するものを用いて、リビングか、または制御されたラジカル重合を与える。

20

【0007】

この従来の技術による方法の一般的な欠点は、ATRP によって製造された重合体鎖は、重合開始剤から移転されたハロゲンを末端断片として含むという点に認められる。ハロゲンの含有は、一般に、重合体では望ましくない。ハロゲン、特に塩素および臭素は、温度、特に 150℃ を越えることによって、ハロゲン化水素として除去される。こうして形成された二重結合は、大気中の酸素との反応にさらされて、重合体の抗酸化耐性を低下させる。その上、重合体から遊離されたハロゲン化水素は、重合体中に存在するその他の官能基、たとえば、アクリレート中に存在するエステル基と反応する。重合体の種類によっては、塩素もラジカルの形態で除去されて、望ましくない連鎖反応を重合体構造中で開始することがある。重合体構造、特に重合体鎖の末端位からのハロゲンの除去、およびその後の工程段階での適切な置換基によるその置換えは、WO 00/18807 に記載されている。

30

【0008】

米国特許第 4,581,429 号明細書は、重合体鎖の制御されたまたはリビング成長によるフリーラジカル重合法を開示している。特定の工程の実施態様は、部分式 $\text{R}'\text{R}''\text{N}-\text{O}-\text{X}$ の開始剤の使用である。この重合法では、フリーラジカル種 $\text{R}'\text{R}''\text{N}-\text{O}\cdot$ および $\cdot\text{X}$ を生成する。 $\cdot\text{X}$ は、エチレン基を含む単量体単位を重合することができるフリーラジカルの基、たとえば tert-ブチルまたはシアノイソプロピルラジカルである。単量体単位 A は、開始剤断片 $\text{R}'\text{R}''\text{N}-\text{O}\cdot$ および $\cdot\text{X}$ で置換され、 $\text{R}'\text{R}''\text{N}-\text{O}-\text{A}-\text{X}$ (A: 重合体ブロック) の型の構造へと重合する。言及された特定の $\text{R}'\text{R}''\text{N}-\text{O}-\text{X}$ 開始剤は、環状構造、たとえば 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、または開鎖分子、たとえばジ-tert-ブチルアミンから誘導される。

40

【0009】

最近、いくつかの代替的な重合調節剤が発表されている。WO 98/30601 は、制御された重合工程に適する複素環 $\text{N}-\text{O}-\text{R}$ 化合物を開示している。WO 98/13392 は、NO ガスまたはニトロソ化合物から誘導される開鎖アルコキシアミンを開示している。これら従来の技術による重合法の ATRP 法に勝る利点は、重合体鎖の末端基のその後の置換を全く必要としないことに認められる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

ほとんど無限の範囲の異なる技術的用途の見地から、与えられたずれ速度でのミルベース

50

の粘度、および表面コーティングの改良された光沢によって表現される限りでの、改良された顔料親和性およびレオロジーを有する顔料分散液に対する必要性が増大している。

【0011】

この問題に対する従来の技術による解決は、WO 00/40630に開示されていて、A T R P法によって製造された、ブロック共重合体を分散剤として含有する顔料分散液が開示されている。このブロック共重合体は、規定された疎水性および親水性重合体ブロックよりなる。極性の差は、親水性官能基、たとえばアミノまたはアルキル化アミノ基を有する、異なる量の単量体単位が存在する重合体ブロックAおよびBの共重合によって得られる。これが、ブロック共重合体分散剤の親水性／疎水性特性を変化させる。一実施態様では、メタクリレート単量体の不変の単独または共重合体に基づく、個々の疎水性「A」ブロックが、溶媒を基剤とするコーティング配合物中の立体的安定剤ブロックを形成する。より親水性に富む「B」ブロック（たとえばアミノ機能性アクリレートまたはメタクリレート）の存在は、一定の有機もしくは無機顔料との顔料親和性の基盤となる。

10

【0012】

意外にも、アミノ基を含む単量体単位が親水性重合体ブロック中に存在する場合の、塩形成成分、たとえば単環、二環または三環のスルホン酸、カルボン酸もしくはホスホン酸の添加は、上記の技術的用途のための改良された特性を有する顔料分散液を生成することが見出された。

【0013】

【課題を解決しようとする手段】

20

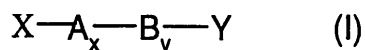
本発明は、

【0014】

(a) (i) 式 (I) :

【0015】

【化10】



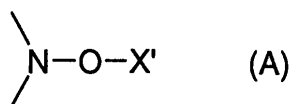
【0016】

〔式中、XおよびYは、基(A) :

30

【0017】

【化11】



【0018】

(式中、X'は、重合開始剤からフリーラジカルX・として開裂可能であり、かつエチレン性不飽和単量体の重合を開始することができる)

を有する重合開始剤の断片からの連鎖末端基を表すか、または

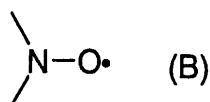
40

【0019】

XおよびYの一方が、フリーラジカル開始剤の断片を表し、他方が、遊離ニトロキシラジカル(B)からの連鎖末端基を表し；

【0020】

【化12】



【0021】

50

AおよびBは、エチレン性不飽和単量体の非イオン性繰返し単位で構成される異なる重合体ブロックを表し、重合体ブロックAもしくはBの一方が、イオン性基で置換されたエチレン性不飽和単量体の繰返し単位をさらに有し；

【0022】

xおよびyは、0より大きい数を表し、かつ重合体ブロックAおよびB中の単量体繰返し単位の数規定する]

で示されるブロック共重合体、および

【0023】

(ii) 塩形成成分

より本質的になる分散剤の組合せ0.1～99.9重量%と、

10

【0024】

(b) 分散性無機または有機顔料粒子0.1～99.9重量%とを含む組成物に関する。

【0025】

本発明は、

【0026】

(a') X、A、B、Y、xおよびyが、上記に定義されたとおりである式(I)で示されたブロック共重合体；および

【0027】

(b') 分散させた顔料粒子；
よりなる分散相と、

20

【0028】

有機または水性のキャリアー液体、たとえば水、有機溶媒、およびそれらの混合物よりなる群から選ばれる液状キャリアーとを含む顔料分散液にも関する。

【0029】

この顔料分散液は、様々な用途に、たとえば、印刷工程、たとえばフレキソ印刷、スクリーン印刷、包装、安全インク、凹刻もしくはオフセット印刷におけるインクもしくは印刷インクの製造に、プレプレス工程および織物印刷に、事業所、家庭もしくはグラフィックの用途に、紙製品、ペン、フェルトチップ、ファイバーチップ、ボール紙、木材、(木材) ステイン、金属、スタンプ台もしくは衝撃印刷(打刻インクリボンによる)用インクに、または着色剤の製造に、コーティング、たとえば塗料に、織物装飾および工業マーキングに、ローラーコーティングもしくは粉末コーティングに；またはハイソリッド向けの、低溶媒、含水もしくは金属塗装材料向けの、または含水配合物、含水塗料向けの自動車仕上剤に；または顔料着色したプラスチック、繊維、プラッターもしくは金型キャリアーの製造に、または顔料着色した放射線硬化性コーティングに、または顔料着色したゲルコート、積層品、複合材、接着剤および注型樹脂に、または非衝撃印刷用材料に、デジタル印刷、熱転写印刷、インクジェット印刷もしくは熱転写印刷に、または色フィルターの、特に液晶ディスプレイ(LCD)もしくは電荷結合素子(CCD)の製造に用いることができる、400～700nmの範囲内の可視光用の色フィルターの製造に、化粧品、トナー、もしくはトナーの、たとえば乾式もしくは湿式複写用トナーまたは電子写真用トナーの製造のための重合体インク粒子の製造に役立つ。トナーは、マスターバッチで製造することができ、次いで着色プラスチックの製造用のマスターバッチとして用いることができる。

30

40

【0030】

本発明の明細書に用いられる用語および定義は、好ましくは、下記の意味を有する：

【0031】

成分(a)

用語「分散剤」は、その他の種類の分散液、たとえば液/液(たとえばエマルジョン)または固/気(たとえば煙霧)分散系とは逆に、いわゆる固/液分散系の限度内で定義され

50

る。適用される固／液分散系は、液体中の不溶性固体粒子、または低溶解度の固体粒子を含有する二相系よりなる。分散剤は、固体粒子、本事例では顔料粒子を、液相、たとえば水もしくは有機溶媒、または両者の混合物、あるいは重合体融成物中に均質に分布させることを可能にする。均質な分布は、液相中の固体粒子の該液相のいかなる体積の画分での濃度も、（固体粒子の分布でさえ）同一であるか、またはほぼ同一であることを意味する。

【0032】

用語「ブロック共重合体」は、ランダムブロック、マルチブロック、スターまたは勾配共重合体を含む。共重合体ブロックAおよびBは、重合性エチレン性不飽和単量体の少なくとも二つの繰返し単位よりなる。

10

【0033】

用語「重合性エチレン性不飽和単量体」は、制御されたか、またはリビング重合の公知の方法で重合させ得る、構造的部分 $>C=C<$ の存在を特徴とする単量体性化合物に適用される。制御されたか、またはリビング重合は、重合が、望ましくない副反応、たとえば溶媒へのラジカル移動、二分子終結または不均化を抑制する条件下での、ラジカル重付加反応によって単量体を付加する開始断片から開始される過程として定義される。そのような望ましくない副反応の抑制は、その後の異なる単量体の付加によるブロック共重合体の形成を実現することができる、必要な程度にまで実現される。リビング重合の方法は、米国特許第4,581,429号明細書に記載されている。

20

【0034】

ブロック共重合体（I）において、XおよびYの一方は、基（A）を有する重合開始剤の断片からの連鎖末端基を表し、基（A）において、X' は、フリーラジカル $X\cdot$ として重合開始剤から開裂可能であり、かつエチレン性不飽和単量体の重合を開始することができる。適用する重合の方法は、 $>N-O-R$ という化合物による、いわゆる制御された重合である。

【0035】

代替的には、XおよびYの一方は、フリーラジカル開始剤の断片を表し、他方は、ニトロキシラジカル（B）からの連鎖末端基を表す。適用する重合の方法は、 $>N-O\cdot$ という化合物による、いわゆる制御された重合である。

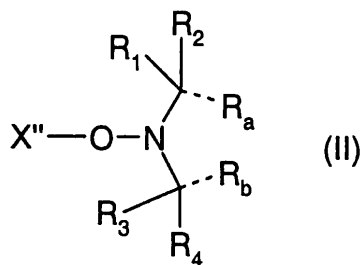
30

【0036】

基（A）を有する適切な重合開始剤は、式（II）：

【0037】

【化13】



40

【0038】

〔式中、X'' は、式（II）からフリーラジカル $X\cdot$ として開裂可能であり、かつエチレン性不飽和単量体の重合を開始することができ；

【0039】

R_1 および R_2 の一方は、 $C_1 \sim C_7$ アルキルもしくはヒドロキシ $C_1 \sim C_7$ アルキルを表し、他方は、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、または $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニルもしくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシで置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル、またはヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルを表すか；あるいは

【0040】

50

R_1 および R_2 は、双方とも、隣接するC原子と一緒に、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキルを表し；
【0041】

R_3 および R_4 は、互いに独立に、 R_1 および R_2 として定義されたとおりであるか、または水素を表し；

【0042】

R_a は、水素、または $C_1 \sim C_4$ アルキル、ヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$ アリール、 $C_5 \sim C_{10}$ アリール $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルキル $C_5 \sim C_{10}$ アリール、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_4$ アルカノイルオキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルカノイルオキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、カルバモイル、モノーもしくはジ- $C_1 \sim C_4$ アルキルカルバモイル、モノーもしくはジ-2-ヒドロキシエチルカルバモイル、アミジノ、2-イミダゾリル、1-ヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-2-プロピルカルバモイル、1, 1-ジヒドロキシメチル-2-ヒドロキシカルバモイルおよび $-P=O$ ($O-C_1 \sim C_4$ アルキル)₂よりなる群から選ばれる置換基を表し；

【0043】

R_b は、 R_a について定義されたとおりであるか；あるいは

【0044】

R_a および R_b は、一緒に、2価の基を表し、かつ窒素、酸素および硫黄よりなる群から選ばれる1～3個の追加のヘテロ原子を有してよい、五、六、七または八員の脂肪族もしくは芳香族複素環の基を形成する]

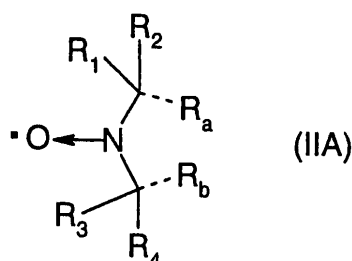
で表される。

【0045】

化合物(II)から開裂されるフリーラジカル種は、下式(IIA)によって示される：

【0046】

【化14】



【0047】

化合物(II)からフリーラジカル $X \cdot$ として開裂可能である基 X'' は、少なくとも一つのC原子を有し、エチレン性不飽和単量体の重合($>N-O-R$ 重合)を開始することができる。代替的には、基 X'' は、フリーラジカル開始剤の断片を表す($>N-O \cdot$ 重合)。

【0048】

化合物(II)からフリーラジカル $X \cdot$ ($>N-O-R$ 重合)として開裂可能である基として定義される、 X'' は、好ましくは、アリール CH_2- 、 $(CH_3)CH(-アリール)-$ 、アリール CH_2-CH_2- 、 $(CH_3)_2C(-アリール)-$ 、 $(C_5 \sim C_6$ シクロアルキル)₂C($-CN$)-、 $(C_1 \sim C_{12}$ アルキル)₂C($-CN$)-、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルC($-R$) [$-C(=O)C_1 \sim C_{12}$ アルキル]-、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルC($-R$) [$-C(=O)C_6 \sim C_{10}$ アリール]-、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルC($-R$) [$-C(=O)C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ]-、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルC($-R$) [$-C(=O)$ フェノキシ]-、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルC($-R$) [$-C(=O)-N$ -ジ- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル]-、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルC($-R$) [$-C(=O)-NH-C_1 \sim C_{12}$ アルキル]-、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルC($-R$) [$-C(=O)-NH_2$]-、 $-CH_2CH=CH-CH_3$ 、 $-CH_2CH=CH-CH_2$ 、 $-CH_2CH=CH$ フェニル、2-プロピニル、2-テトラヒドロピラニルまたは2-テトラヒドロフリル(式中、Rは、水素または $C_1 \sim C_{12}$ アルキルを表す)よりなる脂肪族および脂環族置換基の群から選ばれる。

【0049】

X" について定義されたこれらの基におけるアリール基は、さらに、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、ハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルカルボニル、グリシジルオキシ、OH、 $-COOH$ および $-COOC_1 \sim C_{12}$ アルキルよりなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。

【0050】

X" は、好ましくは、フェニル CH_2- 、 CH_3CH （-フェニル）-、 $(CH_3)_2C$ （-フェニル）-、 $(C_5 \sim C_6$ シクロアルキル $)_2C$ （-CN）-、 $(CH_3)_2C$ （-CN）-、 $-CH_2=CH-CH_2-$ 、 CH_3CH （- $CH=CH_2$ ）-、 $C_1 \sim C_8$ アルキルC（-R） $[-C(=O)-$ フェニル $]-$ 、 $C_1 \sim C_8$ アルキルC（-R） $[-C(=O)-C_1 \sim C_8$ アルコキシ $]-$ 、 $C_1 \sim C_8$ アルキルC（-R） $[-C(=O)-C_1 \sim C_8$ アルキル $]-$ 、 $C_1 \sim C_8$ アルキルC（-R） $[-C(=O)-N-ジ-C_1 \sim C_8$ アルキル $]-$ 、 $C_1 \sim C_8$ アルキルC（-R） $[-C(=O)-NH-C_1 \sim C_8$ アルキル $]-$ および $C_1 \sim C_8$ アルキルC（-R） $[-C(=O)-NH_2]-$ （式中、Rは、水素または $C_1 \sim C_8$ アルキルである）よりなる脂肪族および脂環族置換基の群から選ばれる。

10

【0051】

置換基X" の特に好ましい基は、フェニル CH_2- 、 CH_3CH （-フェニル）-、 $(CH_3)_2C$ （-フェニル）-、 $(C_5 \sim C_6$ シクロアルキル $)_2C$ （-CN）-、 $(CH_3)_2C$ （-CN）-、 $-CH_2=CH-CH_2-$ 、 CH_3CH （- $CH=CH_2$ ）-、 $C_1 \sim C_4$ アルキルC（-R） $[-C(=O)-$ フェニル $]-$ 、 $C_1 \sim C_4$ アルキルC（-R） $[-C(=O)-C_1 \sim C_4$ アルコキシ $]-$ 、 $C_1 \sim C_4$ アルキルC（-R） $[-C(=O)-C_1 \sim C_4$ アルキル $]-$ 、 $C_1 \sim C_4$ アルキルC（-R） $[-C(=O)-N-ジ-C_1 \sim C_4$ アルキル $]-$ 、 $C_1 \sim C_4$ アルキルC（-R） $[-C(=O)-NH-C_1 \sim C_4$ アルキル $]-$ および $C_1 \sim C_4$ アルキルC（-R） $[-C(=O)-NH_2]-$ （式中、Rは、水素または $C_1 \sim C_4$ アルキルである）よりなる脂肪族および脂環族置換基の群から選ばれる。

20

【0052】

遊離ニトロキシルラジカル（B）が存在する化合物は、式（IIA）で表される。遊離ニトロキシルラジカルは、X" がフリーラジカル開始剤の断片である化合物（II）から生成される。

【0053】

フリーラジカル開始剤（ $>N-O \cdot$ 重合）の断片として定義されるX" は、いわゆるリビング重合反応におけるフリーラジカル源として用いられる、公知のフリーラジカル開始剤、たとえば適切なビスアゾ化合物、過酸化物またはヒドロペルオキシドからの断片である。

30

【0054】

適切なビスアゾ化合物は、商業的に入手できる、たとえば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、1, 1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（イソブチルアミド）二水和物、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2-（カルバモイルアゾ）イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4, 4-トリメチルペンタン）、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロパン）、遊離塩基または塩酸塩としての2, 2'-アゾビス（N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン）、遊離塩基または塩酸塩としての2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）エチル]プロピオンアミド}または2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}である。

40

【0055】

適切な過酸化物およびヒドロペルオキシドは、商業的に入手できる、たとえばアセチルシ

50

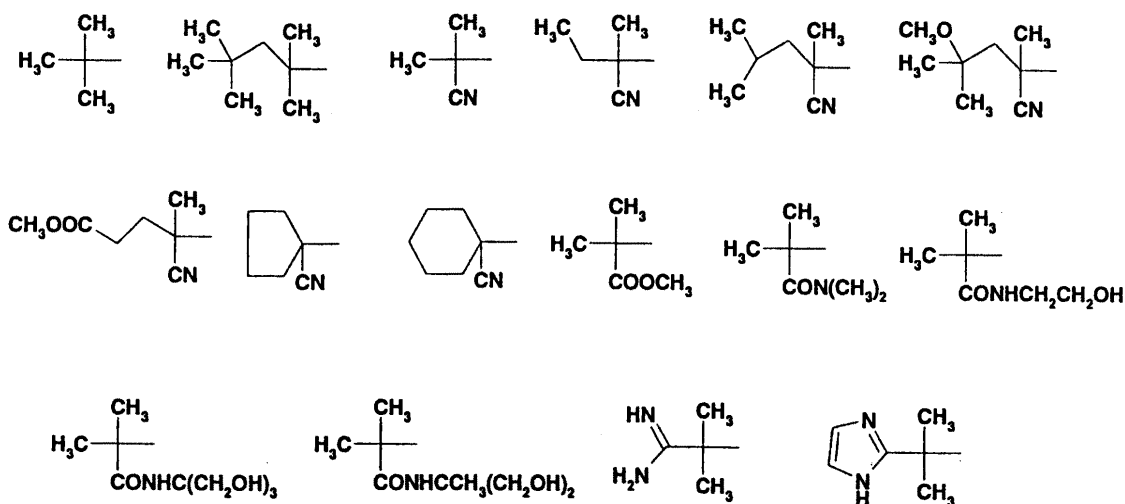
クロヘキサンスルホニルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカルボネート、ペルネオデカン酸tert-アミル、ペルネオデカン酸tert-ブチル、ペルピバル酸tert-ブチル、ペルピバル酸tert-アミル、ビス(2, 4-ジクロロベンゾイル)ペルオキシド、ジイソノノイルペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジオクタノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ビス(2-メチルベンゾイル)ペルオキシド、ジスクシノイルペルオキシド、ジアセチルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ペル-2-エチルヘキサン酸tert-ブチル、ビス(4-クロロベンゾイル)ペルオキシド、ペルイソ酪酸tert-ブチル、ペルマレイン酸tert-ブチル、1, 1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカルボネート、ペルイソノナン酸tert-ブチル、2, 5-ジメチルヘキサン2, 5-ジベンゾエート、過酢酸tert-ブチル、過安息香酸tert-アミル、過安息香酸tert-ブチル、2, 2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)ブタン、2, 2-ビス(tert-ブチルペルオキシ)プロパン、ジクミルペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン、2, 5-ジ-tert-ブチルペルオキシド、3-tert-ブチルペルオキシ-3-フェニルフタリド、ジ-tert-アミルペルオキシド、 α , α' -ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、3, 5-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3, 5-ジメチル-1, 2-ジオキソラン、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキシン2, 5-ジ-tert-ブチルペルオキシド、3, 3, 6, 6, 9, 9-ヘキサメチル-1, 2, 4, 5-テトラオキサシクロノナン、p-メンタンヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンモノ- α -ヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシドまたはtert-ブチルヒドロペルオキシドである。

【0056】

化合物(II)において、置換基 R_1 、 R_2 および R_a 、ならびに R_3 、 R_4 および R_b は、窒素原子に隣接するC原子と一緒に、好ましくは、下記の部分式で示される基を表す：

【0057】

【化15】

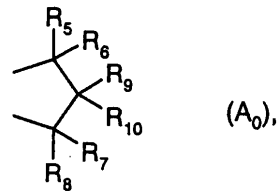


【0058】

好ましい実施態様では、 R_1 および R_2 の一方は、メチルを表し、他方は、メチルまたはエチルを表し、 R_3 および R_4 の一方は、メチルを表し、他方は、メチルまたはエチルを表し、 R_a および R_b は、一緒に、部分式(A_0)：

【0059】

【化16】



【0060】

〔式中、R₅、R₆、R₇およびR₈は、互いに独立に、水素、メチルまたはエチルを表し；R₉およびR₁₀の一方は、互いに独立に、水素もしくは置換基を表すか、またはR₉およびR₁₀は、ともに置換基を表す〕
で示される基を表す。

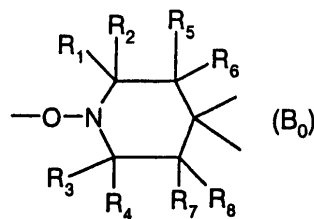
10

【0061】

本発明の好ましい実施態様では、基（A）を有する重合開始剤の断片からの、または遊離ニトロキシラジカル（B）からの、連鎖末端基は、部分式（B₀）：

【0062】

【化17】



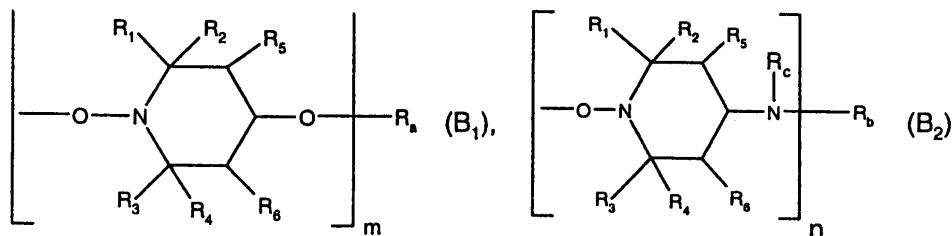
20

【0063】

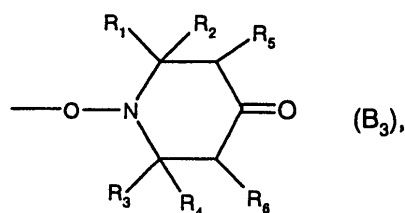
〔式中、R₁～R₈は、上記に定義されたとおりであり、4位は、一つまたは二つの置換基で置換されている〕
で示される基を表す。4位に置換値を有する好ましい基B₀は、下記の部分式（B₁）～（B₃）：

【0064】

【化18】



及び



40

【0065】

で表されるが、式中、R₁～R₆は、上記に定義されたとおりであり；

【0066】

mは、1～4の数を表し；

【0067】

50

n は、1、2 または 3 を表すが；

【0068】

m が 1 を表すならば、 R_a は、水素、非遮断であるか、または 1 個もしくはそれ以上の酸素原子で遮断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、2-シアノエチル、ベンゾイル、グリシジルを表すか、あるいは 2 ～ 18 個の C 原子を有する脂肪族カルボン酸の、7 ～ 15 個の C 原子を有する脂環族カルボン酸の、3 ～ 5 個の C 原子を有する a, b-不飽和カルボン酸の、または 7 ～ 15 個の C 原子を有する芳香族カルボン酸の、1 価ラジカルを表し、ここで、カルボン酸は、それぞれ、脂肪族、脂環族または芳香族部分が 1 ～ 3 個の $-COOZ$ 基で置換されていることができるか〔Z は、H、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル、フェニルまたはベンジルを表す〕；あるいは

10

【0069】

R_a は、カルバミン酸もしくはリンを含む酸の 1 価ラジカル、または 1 価のシリルラジカルを表し；

【0070】

m が 2 を表すならば、 R_a は、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン、 $C_4 \sim C_{12}$ アルケニレン、キシリレンを表すか、あるいは 2 ～ 36 個の C 原子を有する脂肪族ジカルボン酸の、8 ～ 14 個の C 原子を有する脂環族もしくは芳香族ジカルボン酸の、または 8 ～ 14 個の C 原子を有する脂肪族、脂環族もしくは芳香族ジカルバミン酸の、2 価ラジカルを表し、ここで、ジカルボン酸は、それぞれ、脂肪族、脂環族または芳香族部分が 1 もしくは 2 個の $-COOZ$ 基で置換されていてよい；あるいは R_a は、リンを含む酸の 2 価ラジカル、または 2 価のシリルラジカルを表すか；あるいは

20

【0071】

m が 3 を表すならば、 R_a は、脂肪族、脂環族または芳香族トリカルボン酸〔脂肪族、脂環族または芳香族部分が $-COOZ$ 基で置換されていてよい〕の、芳香族トリカルバミン酸の、またはリンを含む酸の、3 価ラジカル、あるいは 3 価のシリルラジカルを表し；

【0072】

m が 4 を表すならば、 R_a は、脂肪族、脂環族または芳香族テトラカルボン酸の 4 価ラジカルを表し；

【0073】

n が 1 を表すならば、 R_b は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル、 $C_7 \sim C_8$ アルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルカノイル、 $C_3 \sim C_5$ アルケノイルまたはベンゾイルを表し；

30

【0074】

R_c は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル、非置換であるかまたはシアノ、カルボニルもしくはカルバミド基で置換された $C_2 \sim C_8$ アルケニル、またはグリシジルを表すか、あるいは式： $-CH_2CH(OH)-Z$ 、 $-CO-Z$ または $-CONH-Z$ 〔Z は、水素、メチルまたはフェニルを表す〕で示される基を表すか、あるいは R_b および R_c は、一緒に、脂肪族または芳香族の 1, 2-もしくは 1, 3-ジカルボン酸の環状アシルラジカルを表し；

【0075】

n が 2 を表すならば、 R_b は、上記に定義されたとおりであり；

40

【0076】

R_c は、 $C_2 \sim C_{12}$ アルキレン、 $C_6 \sim C_{12}$ アリーレン、キシリレン、 $-CH_2CH(OH)CH_2-O-B-O-CH_2CH(OH)CH_2-$ 基〔B は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキレン、 $C_6 \sim C_{15}$ アリーレンまたは $C_6 \sim C_{12}$ シクロアルキレンを表す〕を表すか；あるいは R_b が、アルカノイル、アルケノイルまたはベンゾイルでないという条件で、 R_c は、脂肪族、脂環族または芳香族のジカルボン酸もしくはジカルバミン酸の 2 価アシルラジカルを表すか、または基 $-CO-$ を表すか；あるいは

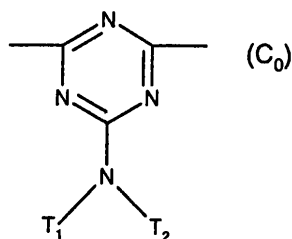
【0077】

R_c は、部分式 (C_0)：

【0078】

50

【化 19】



【0079】

10

〔式中、 T_1 および T_2 は、互いに独立に、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキルを表すか、または T_1 および T_2 は、一緒に、 $C_4 \sim C_6$ アルキレンもしくは3-オキサペンタメチレンを表す〕で示される基を表し；

【0080】

n が3を表すならば、 R_c は、2, 4, 6-トリアジニルを表す。

【0081】

4位に置換基を有する極めて好ましい基 B_0 は、部分式 B_1 および B_2 よりなる群から選ばれるが、式中、

【0082】

m が、1を表すとき；

20

【0083】

R_a は、水素、非遮断であるかまたは1個もしくはそれ以上の酸素原子で遮断された $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、2-シアノエチル、ベンゾイル、グリシジルを表すか、あるいは2～12個のC原子を有する脂肪族カルボン酸の、7～15個のC原子を有する脂環族カルボン酸の、3～5個のC原子を有するa, b-不飽和カルボン酸の、または7～15個のC原子を有する芳香族カルボン酸の、1価ラジカルを表すか；あるいは

【0084】

m が、2を表すとき；

【0085】

R_a は、2～36個のC原子を有する脂肪族ジカルボン酸の2価ラジカルを表し；

30

【0086】

n が、1を表すとき；

【0087】

R_b は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル、 $C_7 \sim C_8$ アラルキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルカノイル、 $C_3 \sim C_5$ アルケノイルまたはベンゾイルを表し；

【0088】

R_c は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、 $C_5 \sim C_7$ シクロアルキル、非置換であるかまたはシアノ、カルボニルもしくはカルバミド基で置換された $C_2 \sim C_8$ アルケニル、あるいはグリシジルを表すか、あるいは式： $-CH_2CH(OH)-Z$ 、 $-CO-Z$ または $-CONH-Z$ 〔Zは、水素、メチルまたはフェニルを表す〕で示される基を表す。

40

【0089】

4位に置換基を有するもう一つの極めて好ましい基 B_0 は、部分式 B_1 および B_2 よりなる群から選ばれるが、式中、

【0090】

m が、1を表すとき；

【0091】

R_a は、水素、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、2-シアノエチル、ベンゾイル、グリシジル、または2～12個のC原子を有する脂肪族カルボン酸の1価ラジカルを表すか；あるいは

【0092】

m が、2を表すとき；

50

【0093】

R_a は、2～36個のC原子を有する脂肪族ジカルボン酸の2価ラジカルを表し；

【0094】

n が、1を表すとき；

【0095】

R_b は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_7 \sim C_8$ アラキル、 $C_2 \sim C_{18}$ アルカノイル、 $C_3 \sim C_5$ アルケノイルまたはベンゾイルを表し；

【0096】

R_c は、 $C_1 \sim C_{18}$ アルキル、グリシジル、式： $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{Z}$ または $-\text{CO}-\text{Z}$ 〔Zは、水素、メチルまたはフェニルを表す〕で示される基を表す。

10

【0097】

もう一つの特に好ましい実施態様は、 R_9 および R_{10} の一方が水素を表し、他方が $C_1 \sim C_4$ アルカノイルアミノを表す基 B_0 に関する。

【0098】

ブロック共重合体（I）では、重合体ブロックAおよびBの一方は、制御されたか、またはリビング重合の方法に適する、エチレン性不飽和単量体の非イオン性繰返し単位で構成される。これらの単量体は、少なくとも一つの基 $>\text{C}=\text{C}<$ の存在を特徴とする。代表的な単量体は、スチレン、アクリルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸 $-C_1 \sim C_{24}$ アルキルエステル、アクリルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸 $C_6 \sim C_{11}$ アリール $C_1 \sim C_4$ アルキルエステル、アクリルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸 $C_6 \sim C_{11}$ アリールオキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルエステル、アクリルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸ヒドロキシ $C_2 \sim C_6$ アルキルエステル、アクリルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸ポリヒドロキシ $C_3 \sim C_6$ アルキルエステル、アクリルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸（ $C_1 \sim C_4$ アルキル） $_3$ シリルオキシ $C_2 \sim C_4$ アルキルエステル；アクリルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸（ $C_1 \sim C_4$ アルキル） $_3$ シリル $C_1 \sim C_4$ アルキルエステル；アクリルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸ヘテロシリル $C_2 \sim C_4$ アルキルエステル；エステル基が $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ基で置換されていてよいポリ $C_2 \sim C_4$ アルキレングリコールエステル基を有するアクリルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸エステル、アクリルおよびメタクリル酸アミド、アクリルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸（ $C_1 \sim C_4$ アルキル） $_1 \sim 2$ アミド、アクリロニトリル、マレイン酸もしくはフマル酸のエステル、マレインイミドならびにN-置換マレインイミドよりなる群から選ばれる。

20

30

【0099】

本発明の好ましい実施態様では、重合体ブロックAおよびBの一方は、本質的には、スチレン、アクリルおよびメタクリル酸 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルエステル、アクリルおよびメタクリル酸ヒドロキシ $C_2 \sim C_6$ アルキルエステル、アクリルおよびメタクリル酸ジヒドロキシ $C_3 \sim C_4$ アルキルエステル、およびエステル基が $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ基で置換されていてよいポリ $C_2 \sim C_4$ アルキレングリコールエステル基を有するアクリルおよびメタクリル酸エステルよりなる群から選ばれるエチレン性不飽和単量体の繰返し単位で構成される。

【0100】

適切なスチレンは、フェニル基において、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、たとえばメトキシまたはエトキシ、ハロゲン、たとえばクロロ、および $C_1 \sim C_4$ アルキル、たとえばメチルまたはエチルよりなる群から選ばれる、1～3個の追加の置換基で置換されていてよい。

40

【0101】

適切なアクリル酸—またはメタクリル酸— $C_1 \sim C_{24}$ アルキルエステルは、メチル、エチル、 n -ブチル、イソブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、2-エチルヘキシル、イソボルニル、イソデシル、 n -ドデシル、 n -テトラデシル、 n -ヘキサデシルまたは n -オクタデシルでエステル化された、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステルである。

【0102】

代表的なアクリルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸 $C_6 \sim C_{11}$ アリール $C_1 \sim C_4$ アルキ

50

ルエステルは、ベンジル、２－フェニルエチル、１－もしくは２－ナフチルメチル、または２－（１－もしくは２－ナフチル）エチルでエステル化された、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステルである。フェニルまたはナフチル基は、ヒドロキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、たとえばメトキシまたはエトキシ、ハロゲン、たとえばクロロ、および $C_1 \sim C_4$ アルキル、たとえばメチルまたはエチルよりなる群から選ばれる、１～３個の追加の置換基でさらに置換されていてよい。

【０１０３】

代表的なアクリルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸 $C_6 \sim C_{11}$ アリーロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキルエステルは、フェノキシエチルまたはベンジロキシエチルでエステル化された、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステルである。

10

【０１０４】

代表的なアクリル酸－および $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸－ヒドロキシ $C_2 \sim C_6$ アルキルエステルは、アクリル酸－もしくはメタクリル酸－２－ヒドロキシエチルエステル（HEMA、HEMA）、またはアクリル酸－もしくはメタクリル酸－２－ヒドロキシプロピルエステル（HPA、HPMA）である。

【０１０５】

代表的なアクリルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸ポリヒドロキシ $C_3 \sim C_6$ アルキルエステルは、エチレングリコールまたはグリセリンでエステル化された、アクリル酸もしくはメタクリル酸である。

【０１０６】

代表的なアクリル酸－および $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸－シリロキシ $C_2 \sim C_4$ アルキルエステルは、アクリル酸－またはメタクリル酸－２－トリメチルシリロキシエチルエステル（TMS-HEMA、TMS-HEMA）である。

20

【０１０７】

代表的なアクリル酸－または $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸－（ $C_1 \sim C_4$ アルキル） $_3$ シリル $C_1 \sim C_4$ アルキルエステルは、アクリル酸－もしくはメタクリル酸－２－トリメチルシリルエチルエステル、またはアクリル酸－もしくはメタクリル酸－３－トリメチルシリル－ n －プロピルエステルである。

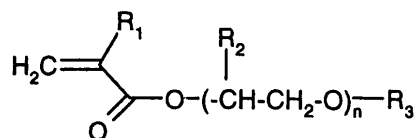
【０１０８】

エステル基が $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ基で置換されていてよいポリ $C_2 \sim C_4$ アルキレングリコールエステル基を有する、代表的なアクリルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸エステルは、下記に示す式：

30

【０１０９】

【化２０】



【０１１０】

〔式中、 n は、１～１００の数を表し；

40

【０１１１】

R_1 および R_2 は、互いに独立に、水素またはメチルを表し；

【０１１２】

R_3 は、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、たとえばメチル、エチル、 n －もしくはイソプロピル、 n －、イソ－もしくはtert-ブチル、 n －もしくはネオペンチル、 n -ドデシル、 n -テトラデシル、 n -ヘキサデシル、 n -オクタデシルを表すか、またはアリール $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、たとえばベンジル－またはフェニル－ n -ノニル、ならびに $C_1 \sim C_{24}$ アルキルアリールまたは $C_1 \sim C_{24}$ アルキルアリール $C_1 \sim C_{24}$ アルキルを表す]

で例示される。

50

【0113】

代表的なアクリル酸—および $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸—ヘテロシクリル $C_2 \sim C_4$ アルキルエステルは、アクリル酸—またはメタクリル酸—2—（N—モルホリニル、2—ピリジル、1—イミダゾリル、2—オキソ—1—ピロリジニル、4—メチルピペリジン—1—イルもしくは2—オキソイミダゾリジン—1—イル）エチルエステルである。

【0114】

エステル基が $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ基で置換されていてよいポリ $C_2 \sim C_4$ アルキレングリコールエステル基を有する、代表的な $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸エステルは、エトキシ化デカノール、エトキシ化ラウリルアルコール、またはエトキシ化ステアリルアルコールのアクリル酸もしくはメタクリル酸エステルであって、上式中の n で表される限りのエトキシ化の程度が、代表的には5～30にわたる。

10

【0115】

代表的なアクリルおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリル酸（ $C_1 \sim C_4$ アルキル） $_1 \sim _2$ アミドは、アクリル酸—またはメタクリル酸—N—メチル、N，N—ジメチル、N—エチルもしくはN，N—ジエチルアミドである。

【0116】

マレイン酸またはフマル酸の代表的なエステルは、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルエステル、たとえばメチル、エチル、 n —ブチル、イソ—ブチル、tert—ブチル、ネオペンチル、2—エチルヘキシル、イソボルニル、イソデシル、 n —ドデシル、 n —テトラデシル、 n —ヘキサデシルもしくは n —オクタデシルエステル、 $C_6 \sim C_{11}$ アリール、たとえばフェニルもしくはナフチルのエステル、または $C_6 \sim C_{11}$ アリール $C_1 \sim C_4$ アルキルエステル、たとえばベンジルもしくは2—フェネチルエステルである。フェニルまたはナフチル基は、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、たとえばメトキシまたはエトキシ、ハロゲン、たとえばクロロ、および $C_1 \sim C_4$ アルキル、たとえばメチルまたはエチルよりなる群から選ばれる、1～3個の追加の置換基でさらに置換されていてよい。

20

【0117】

代表的なN—置換マレインイミドは、N— $C_1 \sim C_4$ アルキル、たとえばN—メチルもしくはN—エチル、またはN—アリール、たとえばN—フェニル置換マレインイミドである。

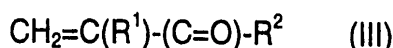
【0118】

ブロック共重合体（I）において、重合体ブロックAまたはBの一方は、イオン性基で置換されたエチレン性不飽和単量体の繰返し単位をさらに含む。重合体ブロックAおよびBの一方に存在する、イオン性基で置換された適切なエチレン性不飽和単量体は、式（III）：

30

【0119】

【化21】



【0120】

〔式中、 R^1 は、水素または $C_1 \sim C_4$ アルキルを表し；

【0121】

R^2 は、—OH；カルボキシル、スルホもしくはホスホノで置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル；またはアミノ $C_2 \sim C_{18}$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ $C_2 \sim C_{18}$ アルコキシ、ジ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ $C_2 \sim C_{18}$ アルコキシ、ヒドロキシ $C_2 \sim C_4$ アルキルアミノ $C_2 \sim C_{18}$ アルコキシおよび $C_1 \sim C_4$ アルキル（ヒドロキシ $C_2 \sim C_4$ アルキル）アミノ $C_2 \sim C_{18}$ アルコキシよりなる群から選ばれるアミノ置換 $C_2 \sim C_{18}$ アルコキシを表す〕で示される化合物から形成された塩の陽イオンまたは陰イオン性部分で表される。

40

【0122】

本発明の特に好ましい実施態様では、重合体ブロックAおよびBの一方に存在するイオン性基で置換されたエチレン性不飽和単量体の繰返し単位は、

【0123】

50

R^1 が、水素またはメチルを表し；

【0124】

R^2 が、アミノ $C_2 \sim C_4$ アルコキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ $C_2 \sim C_4$ アルコキシ、ジ $C_1 \sim C_4$ アルキルアミノ $C_2 \sim C_4$ アルコキシ、ヒドロキシ $C_2 \sim C_4$ アルキルアミノ $C_2 \sim C_{18}$ アルコキシおよび $C_1 \sim C_4$ アルキル（ヒドロキシ $C_2 \sim C_4$ アルキル）アミノ $C_2 \sim C_4$ アルコキシよりなる群から選ばれるアミノ置換 $C_2 \sim C_{18}$ アルコキシである、式（III）の化合物から形成された塩の陽イオンもしくは陰イオン性部分で表される。

【0125】

代替的な実施態様では、重合体ブロックAおよびBの一方に存在するエチレン性不飽和単量体の繰返し単位は、アミノ置換スチレン、 $(C_1 \sim C_4$ アルキル) $_{1 \sim 2}$ アミノ置換スチレン、N-モノ $(C_1 \sim C_4$ アルキル) $_{1 \sim 2}$ アミノ $C_2 \sim C_4$ アルキル（メタ）アクリルアミドおよびN，N-ジ $(C_1 \sim C_4$ アルキル) $_{1 \sim 2}$ アミノ $C_2 \sim C_4$ アルキル（メタ）アクリルアミド、ビニルピリジン、または $C_1 \sim C_4$ アルキル置換ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、および $C_1 \sim C_4$ アルキル置換ビニルイミダゾールよりなる群から選ばれるアミノ単量体の、酸付加塩もしくはその第四級化によって形成された塩である。

【0126】

代表的なスチレンは、フェニル基において、1個もしくは2個のアミノ基、または1個もしくは2個の $(C_1 \sim C_4$ アルキル) $_{1 \sim 2}$ アミノ基、特に4位に1個のアミノ基で置換されている。追加の置換基は、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、たとえばメトキシもしくはエトキシ、ハロゲン、たとえばクロロ、または $C_1 \sim C_4$ アルキル、たとえばメチルもしくはエチルよりなる群から選ばれる。

【0127】

代表的なN-モノ $(C_1 \sim C_4$ アルキル) $_{1 \sim 2}$ アミノ $C_2 \sim C_4$ アルキル（メタ）アクリルアミドおよびN，N-ジ $(C_1 \sim C_4$ アルキル) $_{1 \sim 2}$ アミノ $C_2 \sim C_4$ アルキル（メタ）アクリルアミドは、2-N-tert-ブチルアミノ-もしくは2-N，N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、または2-N-tert-ブチルアミノ-もしくは2-N，N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドである。

【0128】

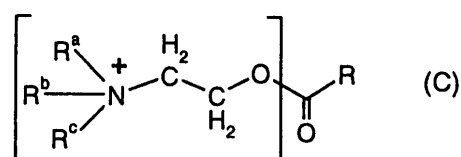
本発明のもう一つの好ましい実施態様では、重合体ブロックAおよびBの一方に存在するイオン性基で置換されたエチレン性不飽和単量体の繰返し単位は、アミノ置換スチレン、 $(C_1 \sim C_4$ アルキル) $_{1 \sim 2}$ アミノ置換スチレン、およびN，N-ジ $(C_1 \sim C_4$ アルキル) $_{1 \sim 2}$ アミノ $C_2 \sim C_4$ アルキル（メタ）アクリルアミドよりなる群から選ばれるアミノ単量体の、酸付加塩またはその第四級化によって形成される塩である。

【0129】

本発明の特に好ましい実施態様では、式（III）の化合物から形成された塩の陽イオン部分は、式（C）：

【0130】

【化22】



【0131】

〔式中、 R^a 、 R^b および R^c の一つは、2-ヒドロキシエチルを表し、他のものは、水素、メチルもしくはエチルを表すか；または

【0132】

R^a 、 R^b および R^c は、互いに独立に、水素、または $C_1 \sim C_4$ アルキル、アリール $C_1 \sim C_4$ アルキルおよび $(C_1 \sim C_4$ アルキル) $_{1 \sim 3}$ アリールよりなる群から選ばれる置換基を表

す]

で示されるエステル基で表される。

【0133】

本発明の特に好ましい実施態様では、イオン性基で置換されたエチレン性不飽和単量体の繰返し単位が、4-アミノスチレン；4-ジメチルアミノスチレン；2-ジメチルアミノエチルアクリレート（DMAEA）、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEMA）、2-ジエチルアミノエチルアクリレート（DEAEA）、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート（DEAEMA）、2-tert-ブチルアミノエチルアクリレート（t-BAEA）および2-tert-ブチルアミノエチルメタクリレート（t-BAEMA）よりなる群から選ばれるアミノアルキル（メタ）アクリレート；3-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド；4-ビニルピリジン；2-ビニルピリジン；または1-ビニルイミダゾールの、酸付加塩もしくはその第四級化によって形成された塩の、陽イオン性部分で表される。

10

【0134】

xおよびyは、0より大きい値を表し、重合体ブロックAおよびB中に存在する単量体単位の数を規定する。xおよびyは、互いに独立に、1またはそれ以上の数を表す。2～1,000の範囲が、xおよびyの和に好ましい。重合体ブロックAおよびBの双方の好ましい分子量範囲は、約1,000～100,000、好ましくは約1,000～50,000である。特に好適な分子量範囲は、約1,000～15,000である。

【0135】

上記に定義された共重合体（I）、たとえばオリゴマー、コオリゴマーまたは（ブロックもしくはランダム）共重合体は、それ自体は公知である方法で、少なくとも1種類のエチレン性不飽和単量体またはオリゴマーのフリーラジカル重合によって製造される。適用する重合の方法は、>N-O-R化合物とのいわゆるリビング重合か、または>N-O・化合物とのいわゆるリビング重合である。

20

【0136】

本発明による組成物では、成分(ii)は、酸塩基反応、酸付加または第四級化反応によってブロック共重合体（I）との塩を形成する。

【0137】

特に、成分(ii)を形成する塩に存在する酸性の基、たとえばスルホ、カルボキシルもしくはホスホノ基、スルホン酸C₁～C₄アルキルエステル基またはハロゲン化アルキル基は、ブロック共重合体成分（I）の重合体ブロックAおよびBの一方に存在する遊離アミノ基、または第一級、第二級もしくは第三級アミノ基との反応によって塩を形成する。

30

【0138】

本発明の代替的实施態様では、酸性の基、たとえばスルホ、カルボキシルまたはホスホノ基は、ブロック共重合体成分（I）の重合体ブロックAおよびBの一方に存在してよい。その場合、第一級、第二級または第三級アミノ基は、塩形成成分(ii)に存在する。

【0139】

塩形成成分(ii)に存在する、上記の塩形成基、特にスルホ、カルボキシルまたはホスホノ基、あるいは遊離アミノ基、または第一級、第二級もしくは第三級アミノ基は、脂肪族、脂環族、脂肪族脂環族、芳香族または芳香族脂肪族のいかなる炭化水素骨格に結合していてもよい。該骨格は、直鎖状、環状、または僅かにもしくは高度に分岐していてもよく、かつC原子で独占的に構成されても、またはヘテロ原子、特に酸素、窒素、硫黄、リン、ケイ素もしくはホウ素を追加的に含んでもよい。

40

【0140】

本発明の好ましい実施態様では、塩形成成分(ii)は、単環、二環または三環のスルホン酸、カルボン酸もしくはホスホン酸；単環、二環または三環の基で置換された、脂肪族のスルホン酸、カルボン酸もしくはホスホン酸；単環、二環または三環の基で置換されたハロゲン化アルキル；および単環、二環または三環のスルホン酸のC₁～C₄アルキルエステルよりなる群から選ばれる。

50

【0141】

スルホン酸、カルボン酸またはホスホン酸中に存在する単環、二環もしくは三環の基、または脂肪族のスルホン酸、カルボン酸もしくはホスホン酸およびハロゲン化アルキルの、単環、二環もしくは三環の置換基は、飽和または不飽和の単環、二環または三環の脂肪族基；ヘテロ単環脂肪族またはヘテロ二環脂肪族基；炭素単環または炭素二環芳香族基；部分的に飽和された炭素二環芳香族基；ヘテロ単環またはヘテロ二環芳香族基；ならびに部分的に飽和されたヘテロ二環芳香族基よりなる群から選ばれる。

【0142】

単環、二環または三環のスルホン酸、カルボン酸もしくはホスホン酸よりなる群から選ばれる代表的な塩形成成分(ii)、あるいは単環、二環または三環の基で置換された脂肪族のスルホン酸、カルボン酸もしくはホスホン酸の群から選ばれる代表的な塩形成成分(i)は、下記に示すリストによって例示される：

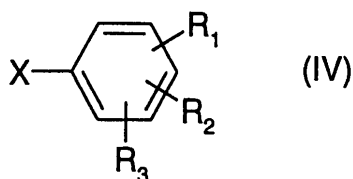
10

【0143】

置換された単環、二環または三環のスルホン酸、カルボン酸もしくはホスホン酸の好ましい基は、一般式(IV)：

【0144】

【化23】



20

【0145】

[式中、Xは、カルボキシル、スルホまたはP(=O)(OH)₂を表し；

R₁、R₂またはR₃は、互いに独立に、水素、またはアミノ、C₁~C₄アルキルアミノ、C₁~C₄ジアルキルアミノ、ヒドロキシル、オキソ、チオ、-NO₂、カルボキシル、カルバモイル、スルホ、スルファモイル、アンモニオ、アミジノ、シアノ、ホルミルアミノ、ホルムアミドおよびハロゲノよりなる群から選ばれる、官能基もしくは誘導体化された官能基よりなる、群から選ばれる置換基を表すか；あるいは

30

【0146】

R₁、R₂またはR₃は、互いに独立に、飽和されたか、または不飽和である、脂肪族、脂環族もしくは複素環脂肪族の基、炭素環もしくは複素環アリール基、縮合炭素環、複素環もしくは炭素環-複素環の基を表して、これらは、これらの基の一つとさらに結合していてもよい、または上記の官能基または誘導体化官能基の一つでさらに置換されていてよい]

で表される。

【0147】

置換基は、-O-、-S-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-、-C(=O)-N(C₁~C₄アルキル)-、-N(C₁~C₄アルキル)-C(=O)-、-S(=O)-、-S(=O)₂-、-S(=O)-O-、-S(=O)₂-O-、-O-S(=O)-、-O-S(=O)₂-、-S(=O)-N(C₁~C₄アルキル)-、-S(=O)₂-N(C₁~C₄アルキル)-、-(C₁~C₄アルキル)N-S(=O)-、-(C₁~C₄アルキル)N-S(=O)₂-、-P(=O)-、-P(=O)-O-、-O-P(=O)-および-O-P(=O)-O-よりなる群から選ばれる、1個またはそれ以上の2価基でさらに遮断されていてよい。

40

【0148】

基R₁およびR₂からの二つの基は、上記の環状または二環の基の一つと結合した、2価の架橋型のC₂~C₆アルキレン-、C₄~C₈アルキルジイリデン-もしくはC₄~C₈アルケニルジイリデン基を表してもよい。

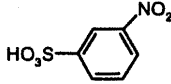
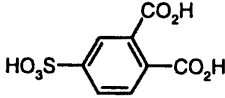
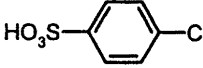
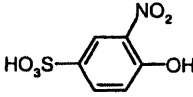
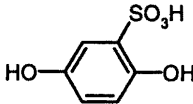
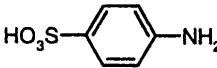
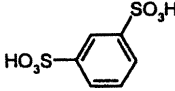
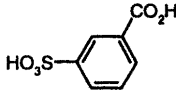
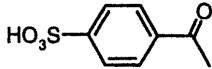
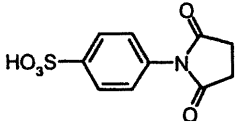
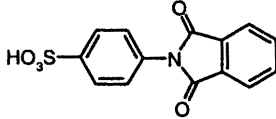
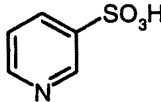
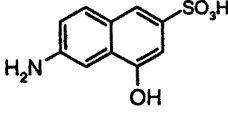
50

【0149】

単環または二環のスルホン酸よりなる群から選ばれる、具体的な塩形成成分 (ii) を、下記に示したその構造式によって例示する：

【0150】

【表1】

 3-ニトロベンゼンスルホン酸	 4-スルフタル酸	10
 4-クロロベンゼンスルホン酸	 4-ヒドロキシ-3-ニトロベンゼンスルホン酸	
 4-ドデシルベンゼンスルホン酸	 2,5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸	20
 スルファニル酸	 ベンゼン-1,3-ジスルホン酸	
 3-スルフ安息香酸	 4-アセチルスルホン酸	
 4-スクシンイミドベンゼンスルホン酸	 4-フタルイミドベンゼンスルホン酸	30
 ピリジン-3-スルホン酸	 7-アミノ-1-ナフトール-3-スルホン酸	

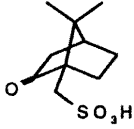
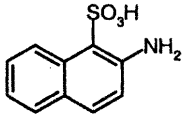
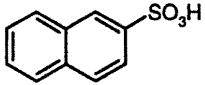
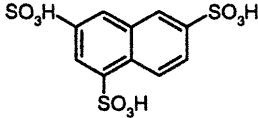
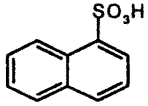
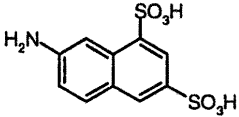
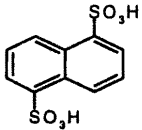
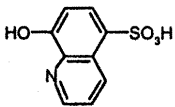
【0151】

単環または二環のスルホン酸よりなる群から選ばれる、さらなる具体的な塩形成成分 (ii) を、下記に示したその構造式によって例示する：

【0152】

【表2】

40

 (+) ショウノウー 10-スルホン酸	 2-ナフチルアミン-1-スルホン酸および異性体
 ナフタレン-2-スルホン酸	 ナフタレントリスルホン酸、異性体混合物、 たとえばナフタレン-1, 3, 6-トリスルホン酸
 ナフタレン-1-スルホン酸	 2-ナフチルアミン-6, 8-ジスルホン酸および異性体
 ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸および異性体	 8-ヒドロキシキノリンスルホン酸

10

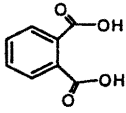
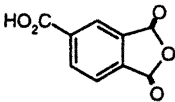
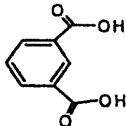
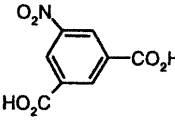
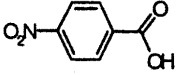
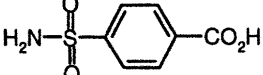
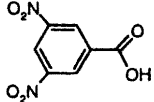
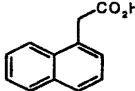
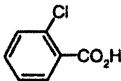
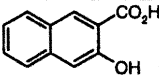
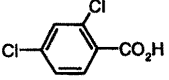
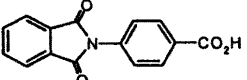
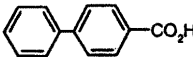
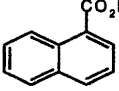
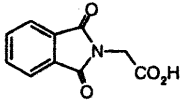
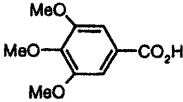
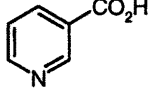
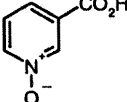
20

【0153】

単環または二環のカルボン酸よりなる群から選ばれる、具体的な塩形成成分(ii)を、下記に示したその構造式によって例示する：

【0154】

【表3】

 フタル酸	 トリメリット酸無水物
 イソフタル酸	 5-ニトロイソフタル酸
 4-ニトロ安息香酸および異性体	 安息香酸-4-スルファミド
 3, 5-ジニトロ安息香酸および異性体	 1-ナフチル酢酸
 2-クロロ安息香酸および異性体	 3-ヒドロキシナフトエ酸
 2, 4-ジクロロ安息香酸および異性体	 N-(4-カルボキシフェニル)フタレイミド
 4-フェニル安息香酸	 1-ナフトエ酸
 フタロイルグリシン	 3, 4, 5-トリメトキシ安息香酸
 ニコチン酸	 ニコチン酸N-オキシド

10

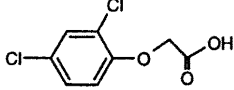
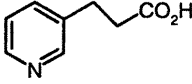
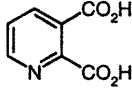
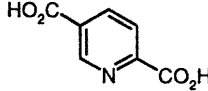
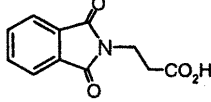
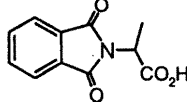
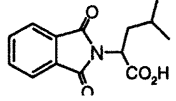
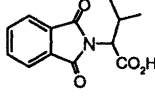
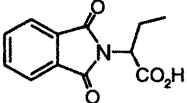
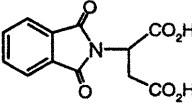
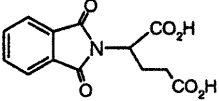
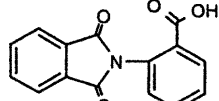
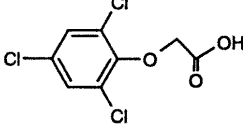
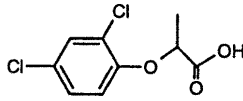
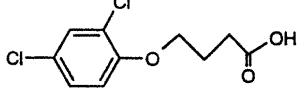
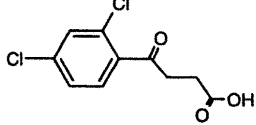
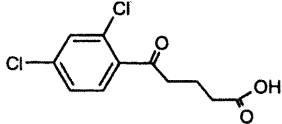
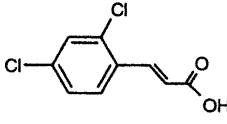
20

30

40

【0155】

【表4】

 2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸	 3-ピリジンプロピオン酸
 キノリン酸	 ピリジン-2, 5-ジカルボン酸
 3-フタルイミドプロピオン酸	 2-フタルイミドプロピオン酸
 4-メチル-2-フタルイミド吉草酸	 2-フタルイミドイソ吉相酸
 2-フタルイミド酪酸	 フタルイミドコハク酸
 2-フタルイミドグルタル酸	 2-フタルイミド安息香酸
 2, 4, 6-トリクロロフェノキシ酢酸	 2-(2, 4-ジクロロフェノキシ)プロピオン酸
 4-(2, 4-ジクロロフェノキシ)酪酸	 3-(2, 4-ジクロロベンゾイル)プロピオン酸
 3-(2, 4-ジクロロベンゾイル)酪酸	 2, 4-ジクロロフェニルアクリル酸

10

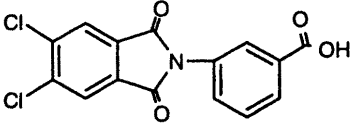
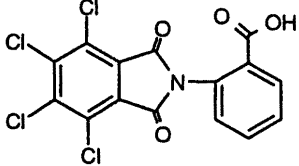
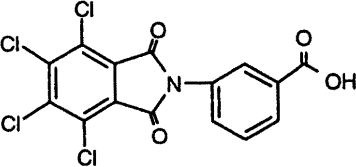
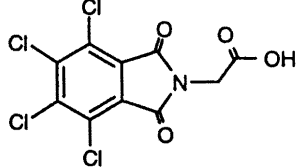
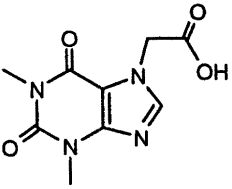
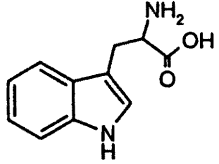
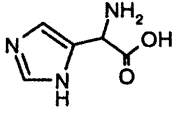
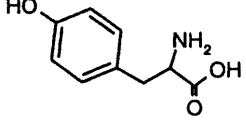
20

30

40

【0156】

【表5】

 3-(4,5-ジクロロフタルイミド)安息香酸	 2-テトラクロロフタルイミド安息香酸
 3-テトラクロロフタルイミド安息香酸	 テトラクロロフタロイルグリシン
 テオフィリン-7-酢酸	 トリプトファン
 ヒスチジン	 チロシン

10

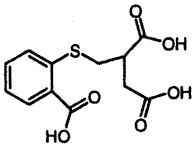
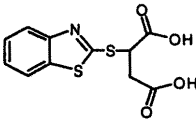
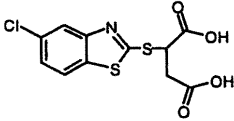
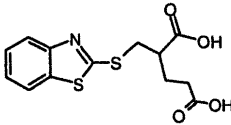
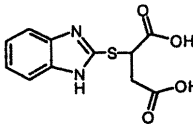
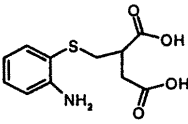
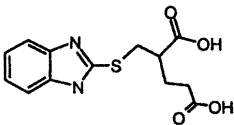
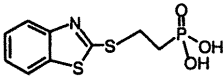
20

【0157】

単環または二環のカルボン酸およびホスホン酸よりなる群から選ばれる、さらなる具体的な塩形成成分(ii)を、下記に示したその構造式によって例示する：

【0158】

【表6】

 2-(2-カルボキシフェニルチオメチル) コハク酸	 2-ベンゾチアゾール-2-イルチオコハク酸
 2-(5-クロロベンゾチアゾール-2-イルチオ)コハク酸	 2-ベンゾチアゾール-2-イルチオメチルグルタル酸
 2-ベンズイミダゾール-2-イルチオコハク酸	 2-(2-アミノフェニルチオメチル) コハク酸
 2-ベンズイミダゾール-2-イルチオコハク酸	 2-ベンゾチアゾール-2-イルチオエタンホスホン酸

10

20

【0159】

塩形成成分 (ii) として適切な、好ましいスルホン酸 $C_1 \sim C_4$ アルキルエステルは、上記で言及され、かつその構造式によって例示されたスルホン酸のメチルまたはエチルエステルである。

【0160】

好ましいハロゲン化アルキルは、上記の単環、二環または三環の基で置換されたハロゲン化 $C_1 \sim C_4$ アルキルの塩化物もしくは臭化物である。

【0161】

本発明のもう一つの実施態様によれば、塩形成成分 (ii) 中に存在する酸性基、特にスルホ、カルボキシルまたはホスホノ基は、直接にまたは2価の架橋基によって、UV吸収剤部分からのいかなる脂肪族、脂環族、脂肪族脂環族、芳香族または芳香族脂肪族の炭化水素骨格に結合していてもよい。

【0162】

好ましい2価基は、 $-O-$ 、 $-O-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O(C_1 \sim C_8 \text{ アルキレン})-$ および $C_1 \sim C_8$ アルキレンよりなる群から選ばれる。

【0163】

用語「UV吸収剤部分」は、ヒトの表皮またはヒトの毛髪をUV放射線、特に290～400nmの範囲のそれから防護するための化粧品および医薬品中に存在するUV光吸収剤化合物から誘導される、光安定的なUVフィルターとして効果的ないかなる構造的部分も含む。適切なUV光吸収剤部分の例は、米国特許第6,132,703号明細書に記載されている。好ましいUV光吸収剤部分は、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、安息香酸エステル、オキサニリドおよび2-(2'-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジンよりなる群から選ばれる置換基である。

【0164】

具体的な2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールは、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2',4'-ジヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5-(1

30

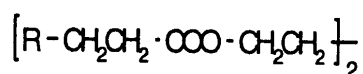
40

50

ーヒドロキシカルボニル-2-エチル) フェニル] ベンゾトリアゾール、2-[3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5-(1-ヒドロキシカルボニル-2-エチル) フェニル]-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(5'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-sec-ブチル-5'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクチルオキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ジ-tert-アミル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3', 5'-ビス(α, α-ジメチルベンジル)-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5-(2-オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル]-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5-(2-メトキシカルボニルエチル) フェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5-(2-メトキシカルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5-(2-オクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-5'-[2-(2-エチルヘキシルオキシ) カルボニルエチル]-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3'-ドデシル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3'-tert-ブチル-2'-ヒドロキシ-5-(2-イソオクチルオキシカルボニルエチル) フェニル) ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレン-ビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-ベンゾトリアゾール-2-イル-フェノール] ; 2-[3'-tert-ブチル-5-(2-メトキシカルボニルエチル)-2'-ヒドロキシフェニル] ベンゾトリアゾールとポリエチレングリコール300とのエステル交換反応生成物;

【0165】

【化24】



【0166】

[式中、Rは、3'-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-5'-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル-フェニルを表す] ; 2-[2'-ヒドロキシ-3'-(α, α-ジメチルベンジル)-5-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェニル] ベンゾトリアゾールおよび2-[2'-ヒドロキシ-3'-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-5-(α, α-ジメチルベンジル) フェニル] ベンゾトリアゾールである。

【0167】

具体的な2-ヒドロキシベンゾフェノン、たとえば、4-ヒドロキシ、4-メトキシ、4-オクチルオキシ、4-デシルオキシ、4-ドデシルオキシ、4-ベンジルオキシ、2, 4-ジヒドロキシ、4, 2', 4'-トリヒドロキシおよび2'-ヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ誘導体である。

【0168】

具体的な安息香酸エステルは、たとえば、4-tert-ブチルフェニルサリチレート、サリチル酸フェニル、オクチルフェニルサリチレート、ジベンゾイルレゾルシノール、ビス(4-tert-ブチルベンゾイル) レゾルシノール、ベンゾイルレゾルシノール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキ

10

20

30

40

50

サデシル 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、オクタデシル 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-メチル-4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートである。

【0169】

具体的なオキサニリドは、たとえば、2-エチル-2'-ヒドロキシオキサニリド、4, 4'-ジオクチルオキシオキサニリド、2, 2'-ジエトキシオキサニリド、2, 2'-ジオクチルオキシ-5, 5'-ジ-tert-ブチルオキサニリド、2, 2'-ジドデシルオキシ-5, 5'-ジ-tert-ブチルオキサニリド、2-エトキシ-2'-エチルオキサニリド、N, N'-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)オキサニリド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エチルオキサニリド、およびその2-エトキシ-2'-エチル-5, 4'-ジ-tert-ブチルオキサニリドとの混合物、ならびにo-およびp-メトキシ-ジ置換オキサニリドの混合物、およびo-およびp-エトキシ-ジ置換オキサニリドの混合物である。

10

【0170】

具体的な2-(2-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、たとえば、2, 4-ビス(ビフェニル-4-イル)-6-(2, 6-ジヒドロキシ)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-4, 6-ビス(4-メチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-トリデシルオキシフェニル)-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ブチルオキシプロピルオキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-オクチルオキシプロピルオキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[4-(ドデシルオキシ/トリデシルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロポキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシ)フェニル-4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス[2-ヒドロキシ-4-(3-ブトキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシフェニル)-4-(4-メトキシフェニル)-6-フェニル-1, 3, 5-トリアジン、2-{2-ヒドロキシ-4-[3-(2-エチルヘキシル-1-オキシ)-2-ヒドロキシプロピルオキシ]フェニル}-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジンである。

20

30

40

【0171】

特に好ましいのは、(2, 4-ジヒドロキシフェニル)フェニルメタノン、2-ベンゾトリアゾール-2-イル-4-メチルフェノール、4-ベンゾトリアゾール-2-イル-ベンゼン-1, 3-ジオール、3-[3-tert-ブチル-5-(5-クロロベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸、3-[5-(ベンゾトリアゾール-2-イル)-3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸；4-(4, 6-ジフェニル)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル-ベンゼン-1, 3-ジオ

50

ール、4-〔4, 6-ビス(ビフェニル-4-イル)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル〕ベンゼン-1, 3-ジオール、4-〔4, 6-ジ(2, 4-ジヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン-2-イル〕ベンゼン-1, 3-ジオールおよびN'-2-エチルフェニル-N'-2-ヒドロキシフェニルオキサリamidよりなる群から選ばれるUV光吸収剤である。

【0172】

もう一つの実施態様では、ブロック共重合体の塩の基は、活性ハロゲン化アルカリまたは有機スルホン酸のアルキルエステルによる第四級化によって、化合物(III)のアミン性構造から誘導される。この場合、好ましい塩形成成分(II)の例は、塩化ベンジル、2-クロロベンジルクロリド、4-クロロベンジルクロリド、2, 4-ジクロロベンジルクロリド、p-トルエンスルホン酸メチルエステル、p-トルエンスルホン酸エチルエステル、および前記の単環、二環または三環のスルホン酸のメチルもしくはエチルエステルである。

10

【0173】

成分(b)

適切な分散性有機顔料は、アゾ、ジアゾ、ナフトール、ベンズイミダゾロン、アゾ縮合、金属錯体、イソインドリノンおよびイソインドリノン顔料よりなる群から；インジゴ、チオインジゴ、キナクリドン、フタロシアニン、ペリレン、ペリオノン、アントラキノン、たとえばアミノアントラキノンまたはヒドロキシアントラキノン、アントラピリミジン、インダントロン、フラバントロン、ピラントロン、アンタントロン、イソビオラントロン、ジケトピロロピロールおよびカルバゾール、たとえばカルバゾールバイオレットよりなるキノフタロン顔料、ジオキサジン顔料ならびに多環式顔料の群から；ならびに真珠箔顔料などから選ばれる。有機顔料のさらなる例は、モノグラフ：W. Herbst, K. Hunger "Industrielle organische Pigmente" 2nd Edition, 1995, VCH Verlagsgesellschaft, ISBN: 3-527-28744-2に見出すことができる。

20

【0174】

適切な分散性無機顔料は、金属フレーク、たとえばアルミニウム、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化ケイ素およびケイ酸塩、酸化鉄(III)、酸化クロム(III)、酸化チタン(IV)、酸化ジルコニウム(IV)、酸化亜鉛、硫化亜鉛、リン酸亜鉛、混合酸化金属リン酸塩、硫化モリブデン、硫化カドミウム、カーボンブラックもしくは黒鉛、バナジン酸塩、たとえばバナジン酸ビスマス、クロム酸塩、たとえばクロム酸鉛(IV)、およびモリブデン酸塩、たとえばモリブデン酸鉛(IV)、ならびにそれらの混合物、結晶形態または改質物、たとえばルチル、鋭錐石、雲母、タルカムまたはカオリンよりなる群から選ばれる。

30

【0175】

該組成物は、成分(a)すなわち重合体成分および成分(b)すなわち顔料の他に、慣用の結合剤、たとえばコーティング組成物を製造するためのもの、たとえば塗料および充填剤、ならびに界面活性剤、安定剤、UV吸収剤、HALS安定剤、消泡剤、酸化防止剤、染料、可塑剤、チキソトロピー促進剤、乾燥用触媒、皮張り防止剤および均染剤よりなる群から選ばれるその他の慣用の添加物を含有してよい。

40

【0176】

組成物は、その他の慣用の添加物、たとえば酸化防止剤、光安定剤、たとえばオキサリamidもしくはヒドロキシフェニル-s-トリアゾール型のもの、流れ調整剤、レオロジー調整剤、たとえばヒュームドシリカ、マイクロゲル、遮蔽剤、消光剤または吸収剤も含有してよい。これらの添加物は、個々にまたは混合物として加えることができる。

【0177】

組成物は、上記の顔料成分(b)を0.1~99.9重量%、好ましくは0.1~50.0重量%、特に好ましくは1.0~30.0重量%の量で含有してよい。

【0178】

本発明の特に好ましい実施態様は、

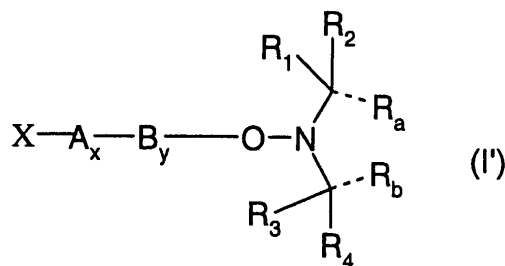
50

【0179】

(a) (i) 式 (I') :

【0180】

【化25】



10

【0181】

〔式中、Xは、連鎖末端基を表し；

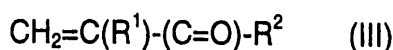
【0182】

AおよびBは、スチレン、アクリルおよびメタクリル酸C₁～C₂₄アルキルエステル、アクリルおよびメタクリル酸ヒドロキシC₂～C₆アルキルエステル、アクリルおよびメタクリル酸ジヒドロキシC₃～C₄アルキルエステル、ならびにエステル基がC₁～C₂₄アルコキシ基で置換されていてよいポリC₂～C₄アルキレングリコールエステル基を有するアクリルおよびメタクリル酸エステルよりなる群から選ばれるエチレン性不飽和単量体の非イオン性繰返し単位で構成される異なる重合体ブロックを表し；重合体ブロックAおよびBの一方に存在するイオン性基で置換されたエチレン性不飽和単量体の繰返し単位が、式 (III) :

20

【0183】

【化26】



【0184】

(式中、R¹は、水素またはC₁～C₄アルキルを表し；

30

【0185】

R²は、—OH；カルボキシル、スルホもしくはホスホノで置換されたC₁～C₄アルキル；またはアミノC₂～C₁₈アルコキシ、C₁～C₄アルキルアミノC₂～C₁₈アルコキシ、ジC₁～C₄アルキルアミノC₂～C₁₈アルコキシ、ヒドロキシC₂～C₄アルキルアミノC₂～C₁₈アルコキシ、およびC₁～C₄アルキル（ヒドロキシC₂～C₄アルキル）アミノC₂～C₁₈アルコキシよりなる群から選ばれるアミノ置換C₂～C₁₈アルコキシを表す）で示される化合物から形成された塩の陽イオンまたは陰イオン性部分で表されるか、あるいは

【0186】

重合体ブロックAおよびBの一方に存在するイオン性基で置換されたエチレン性不飽和単量体の繰返し単位が、アミノ置換スチレン、(C₁～C₄アルキル)_{1~2}アミノ置換スチレン、N—モノ(C₁～C₄アルキル)_{1~2}アミノC₂～C₄アルキル(メタ)アクリルアミドおよびN, N—ジ(C₁～C₄アルキル)_{1~2}アミノC₂～C₄アルキル(メタ)アクリルアミドよりなる群から選ばれるアミノ単量体の酸付加塩であり；

40

【0187】

xおよびyは、0より大きい数を表し、かつ重合体ブロックAおよびB中の単量体繰返し単位の数規定し；

【0188】

R₁およびR₂の一方は、C₁～C₇アルキルもしくはヒドロキシC₁～C₇アルキルを表し、他方は、C₁～C₄アルキル、またはC₁～C₄アルコキシカルボニルもしくはC₁～C₄アル

50

コキシで置換された $C_1 \sim C_4$ アルキル、またはヒドロキシ $C_1 \sim C_7$ アルキルを表すか；あるいは

【0189】

R_1 および R_2 は、双方とも、隣接する C 原子と一緒に、 $C_3 \sim C_7$ シクロアルキルを表し；

【0190】

R_3 および R_4 は、独立に、 R_1 および R_2 として定義されたとおりであるか、または $-H$ を表し；

【0191】

R_a は、水素、または $C_1 \sim C_4$ アルキル、ヒドロキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$ アリール、 $C_5 \sim C_{10}$ アリール $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルキル $C_5 \sim C_{10}$ アリール、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシカルボニル、 $C_1 \sim C_4$ アルカノイルオキシ、 $C_1 \sim C_4$ アルカノイルオキシ $C_1 \sim C_4$ アルキル、カルバモイル、モノーもしくはジ- $C_1 \sim C_4$ アルキルカルバモイル、モノーもしくはジ-2-ヒドロキシエチルカルバモイル、アミジノ、2-イミダゾリル、1-ヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-2-プロピルカルバモイル、1, 1-ジヒドロキシメチル-2-ヒドロキシカルバモイルおよび $-P=O$ ($O-C_1 \sim C_4$ アルキル)₂ よりなる群から選ばれる置換基を表し；

【0192】

R_b は、 R_a について定義されたとおりであるか；あるいは

【0193】

R_a および R_b は、一緒に、2 価の基を表し、かつ窒素、酸素および硫黄よりなる群から選ばれる 1 ~ 3 個の追加のヘテロ原子を有してよい五、六、七または八員の脂肪族もしくは芳香族の複素環の基を形成する]

で示されるブロック共重合体、ならびに

【0194】

(ii) 単環、二環もしくは三環のスルホン酸、カルボン酸またはホスホン酸；単環、二環もしくは三環の基で置換された、脂肪族のスルホン酸、カルボン酸またはホスホン酸；単環、二環もしくは三環の基で置換されたハロゲン化アルキル；および単環、二環もしくは三環のスルホン酸の、 $C_1 \sim C_4$ アルキルエステルまたはベンジルエステルよりなる群から選ばれる塩形成成分

より本質的になる分散剤の組合せ 0.1 ~ 99.9 重量%と、

【0195】

(b) 分散性無機または有機顔料粒子 0.1 ~ 99.9 重量%とを含む組成物に関する。

【0196】

本発明の非常に好ましい実施態様は、

【0197】

(a) (i) X が、連鎖末端断片を表し；

【0198】

重合体ブロック A および B の一方が、スチレン、アクリルおよびメタクリル酸 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルエステル、アクリルおよびメタクリル酸ヒドロキシ $C_2 \sim C_6$ アルキルエステル、アクリルおよびメタクリル酸ジヒドロキシ $C_3 \sim C_4$ アルキルエステル、ならびにエステル基が $C_1 \sim C_{24}$ アルコキシ基で置換されていてよいポリ $C_2 \sim C_4$ アルキレングリコールエステル基を有するアクリルおよびメタクリル酸エステルよりなる群から選ばれるエチレン性不飽和単量体の繰返し単位で本質的に構成され；

【0199】

重合体ブロック A および B の一方に存在するイオン性基で置換されたエチレン性不飽和単量体の繰返し単位が、4-アミノスチレン；4-ジメチルアミノスチレン；または 2-ジメチルアミノエチルアクリレート (DMAEA)、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA)、2-ジエチルアミノエチルアクリレート (DEAEA)、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート (DEAEMA)、2-tert-ブチルアミノエチルア

10

20

30

40

50

クリレート（*t*-BAEA）および2-*tert*-ブチルアミノエチルメタクリレート（*t*-BAEMA）よりなる群から選ばれるアミノアルキルアクリレートもしくはメタクリレート；3-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド；4-ビニルピリジン；2-ビニルピリジン；および1-ビニルイミダゾールの、酸付加塩もしくはその第四級化によって形成された塩の陽イオン部分で表され；

【0200】

x および y が、0より大きい数を表し、かつ重合体ブロックAおよびB中の単量体繰返し単位の数の規定し；

【0201】

R_1 および R_2 の一方が、メチルを表し、他方が、メチルまたはエチルを表し； R_3 および R_4 の一方が、メチルを表し、他方が、メチルまたはエチルを表し；

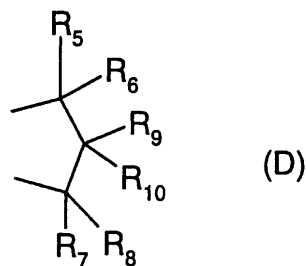
10

【0202】

R_a および R_b が、一緒に、部分式（D）：

【0203】

【化27】



20

【0204】

〔式中、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 は、互いに独立に、水素、メチルまたはエチルを表し；

【0205】

R_9 および R_{10} の一方は、互いに独立に、水素もしくは置換基を表すか、または R_9 および R_{10} は、ともに置換基を表す〕

で示される基を表すブロック共重合体（I'）；ならびに

【0206】

30

(ii) 単環、二環または三環のスルホン酸、カルボン酸もしくはホスホン酸；単環、二環または三環の基で置換された、脂肪族のスルホン酸、カルボン酸もしくはホスホン酸；単環、二環または三環の基で置換されたハロゲン化アルキル；および単環、二環または三環のスルホン酸の、 $C_1 \sim C_4$ アルキルエステルもしくはベンジルエステルよりなる群から選ばれる塩形成成分

より本質的になる分散剤の組合せ0.1～99.9重量％と、

【0207】

(b) 分散性無機または有機顔料粒子0.1～99.9重量％とを含む組成物に関する。

【0208】

40

本発明のもう一つの実施態様は、上記の顔料分散液を製造する方法であって、フリーラジカル重合による断片AおよびBの共重合によってブロック共重合体（I）を製造する工程と、

【0209】

(α) 塩形成成分で該ブロック共重合体を改質し、単離し、かつ該改質されたブロック共重合体を、分散性顔料粒子に、および場合により、結合剤物質、充填剤またはその他の慣用の添加剤に加える工程、または

【0210】

(β) 分散性顔料粒子、および場合により結合剤物質、充填剤またはその他の慣用の添加剤の存在下で、塩形成成分で該ブロック共重合体を改質する工程と

50

を含む方法に関する。

【0211】

適用するフリーラジカル重合の方法は、上記に定義された $>N-O-X'$ 化合物(A)による、いわゆるリビング重合($>N-O-R$ 法)である。代替的には、XおよびYの一方が、フリーラジカル開始剤の一方の断片を表し、他方が、遊離ニトロキシラジカル(B)からの連鎖末端基を表す。適用する重合の方法は、上記のフリーラジカル開始剤の存在下での $>N-O\cdot$ による、いわゆるリビング重合である。

【0212】

この重合法は、塊状としてか、または水もしくは有機溶媒、またはそれらの混合物の存在下で実施してよい。追加の助溶媒または界面活性剤、たとえばグリコール、または脂肪酸のアンモニウム塩を反応混合物に加えてもよい。溶媒の量は、可能な限り少量に保たなければならない。反応混合物は、重合反応物中に存在する単量体を基準にして1.0~99.9重量%、好ましくは5.0~99.9重量%、特に好ましくは50.0~99.9重量%の量の、上記の単量体またはオリゴマーを含有してよい。

【0213】

有機溶媒を用いるならば、適切な溶媒または溶媒混合物は、典型的には、純粋なアルカン(ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン)、炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレン)、ハロゲン化炭化水素(クロロベンゼン)、アルカノール(メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル)、エステル(酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチルまたは酢酸ヘキシル)、およびエーテル(ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、またはそれらの混合物である。

【0214】

溶媒として水を用いるならば、反応混合物を、水混和性または親水性助溶媒で補強することができる。そうすれば、反応混合物は、単量体の転化の際に終始、均質な単一相に留まる。重合の完全な完了まで、反応物または重合体生成物の沈澱もしくは相分離を阻害する溶媒系を与えるのに、水性溶媒媒体が効果的である限り、いかなる水溶性または水混和性助溶媒を用いてもよい。この方法に役立つ例としての助溶媒は、脂肪族アルコール、グリコール、エーテル、グリコールエーテル、ピロリジン、N-アルキルピロリジノン、N-アルキルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アミド、カルボン酸およびその塩、エステル、有機硫化物、スルホキシド、スルホン、アルコール誘導体、ブチルカルビトールまたはセロソルブのようなヒドロキシエーテル誘導体、アミノアルコール、ならびにケトンなどはもとより、それらの誘導体および混合物よりなる群から選んでよい。具体的な例は、メタノール、エタノール、プロパノール、ジオキサン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ジプロピレングリコール、テトラヒドロフランおよびその他の水溶性または水混和性物質、ならびにそれらの混合物がある。水と、水溶性または水混和性有機溶媒との混合物をこの工程用にしたときは、助溶媒に対する水の重量比は、典型的には、約100:0~約10:90の範囲内である。

【0215】

単量体混合物または単量体/オリゴマー混合物を用いるときは、mol%の算出は、混合物の平均分子量を基準にする。

【0216】

本発明の親水性単量体、重合体および共重合体は、たとえば蒸留、沈澱、抽出、反応媒体のpHの変更またはその他の周知慣用の分離手法によって、互いにまたは重合反応混合物から分離することができる。

【0217】

重合温度は、約50~約180℃、好ましくは約80~約150℃にわたってよい。約180℃を越える温度では、単量体から重合体への制御された転化が低下することがあり、熱によって開始される重合体のような望ましくない副生物が形成されるか、または成分の

10

20

30

40

50

分解が生じることがある。

【0218】

この方法の代替の実施態様では、重合は、制御されたラジカル重合を活性化できるのに適する触媒、およびラジカル移動できる原子または基・Xを有する重合開始剤X-Yの存在下での原子移動ラジカル重合(ATRP)法を用いることによって実施される。この種の開始剤は、WO 96/30421およびWO 98/01480に記載されている。好ましいラジカル移動性原子または基・Xは、 $\cdot\text{Cl}$ または $\cdot\text{Br}$ であって、開始剤分子からラジカルとして開裂され、次いで、重合の後、離脱基として、下記に定義される $\text{>N}\rightarrow\text{O}$ 化合物(V)で置換される。

【0219】

具体的な開始剤は、 α 、 α' -ジクロロ-または α 、 α' -ジブromoキシレン、p-トルエンスルホニルクロリド(PTS)、ヘキサキス(α -クロロ-または α -ブromoメチル)ベンゼン、2-クロロ-または2-ブromoプロピオン酸、2-クロロ-または2-ブromoイソ酪酸、塩化または臭化1-フェネチル、2-クロロ-または2-ブromoプロピオン酸メチルもしくはエチル、エチル-2-ブromo-またはエチル-2-クロロイソブチレート、クロロ-またはブromoアセトニトリル、2-クロロ-または2-ブromoプロピオンニトリル、 α -ブromoベンゾアセトニトリル、および α -ブromo- γ -ブチrolakton (= 2-ブromo-ジヒドロ-2(3H)-フランオン)よりなる群から選ばれる。

【0220】

制御されたラジカル重合を活性化できるのに適する触媒は、遷移金属錯体の触媒の塩であり、被酸化性錯体として、酸化還元系の低い酸化状態で存在する。そのような酸化還元系の好ましい例は、第V(B)、VI(B)、VII(B)、VIII、IBおよびIIB族の元素、たとえば $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 、 Cu^0/Cu^+ 、 $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 Ni^0/Ni^+ 、 $\text{Ni}^+/\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^0/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ または $\text{Zn}^+/\text{Zn}^{2+}$ よりなる群から選ばれる。

【0221】

イオン電荷は、遷移金属の錯体化学に一般的に知られる陰イオン配位子、たとえば水素化物イオン(H^-)、または無機もしくは有機酸に由来する陰イオン(例としてハロゲン化物、たとえば F^- 、 Cl^- 、 Br^- または I^- である)、遷移金属とのハロゲン錯体、たとえば Cu^+Br_2^- 、または BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- もしくは AsF_6^- のタイプのハロゲン錯体、酸素酸の陰イオン、たとえば硫酸イオン、リン酸イオン、過塩素酸イオン、過臭素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、アンチモン酸イオン、ヒ素酸イオンまたは硝酸イオン、アルコレート、アセチリド、あるいはシクロペンタジエンの陰イオンによって、相殺される。

【0222】

陰イオン配位子および中性配位子も、錯体陽イオンの好ましい配位数、特に4、5または6まで存在してよい。追加の負電荷は、陽イオン、特に Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ または($\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル) $_4\text{N}^+$ のような1価陽イオンによって相殺される。

【0223】

適切な中性配位子は、遷移金属の錯体化学に一般的に知られる無機または有機中性配位子である。それらは、 σ 、 π 、 μ 、 η 型の結合、またはそのいかなる組合せをも介して、錯体陽イオンの好ましい配位数まで金属イオンに配位結合する。適切な無機配位子は、アコ(H_2O)、アミノ、窒素、一酸化炭素およびニトロシルよりなる群から選ばれる。適切な有機配位子は、ホスフィン、たとえば(C_6H_5) $_3\text{P}$ 、($i\text{-C}_3\text{H}_7$) $_3\text{P}$ 、(C_5H_9) $_3\text{P}$ または(C_6H_{11}) $_3\text{P}$ 、ジ-、トリ-、テトラ-およびヒドロキシアミン、たとえばエチレンジアミン、エチレンジアミノ四酢酸(EDTA)、N,N-ジメチル-N,N'-ビス(2-ジメチルアミノエチル)エチレンジアミン(Me_6TREN)、カテコール、N,N'-ジメチル-1,2-ベンゼンジアミン、2-(メチルアミノ)フェノ

10

20

30

40

50

ール、3-(メチルアミノ)-2-ブタノールまたはN, N'-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-1, 2-エタンジアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチルトリアミン(PMDETA)、C₁~C₈グリコールまたはグリセリド、たとえばエチレンもしくはプロピレングリコールまたはその誘導体、たとえばジ-、トリ-またはテトラグリム、ならびに単座または二座複素環e⁻供与体配位子よりなる群から選ばれる。

【0224】

被酸化性遷移金属錯体の触媒は、別個の予備反応段階でその配位子から形成させることができるか、または好ましくは、その遷移金属塩、たとえばCu(I)Clからその場で形成させ、次いでこれを、錯体触媒中に存在する配位子に対応する化合物の添加、たとえばエチレンジアミン、EDTA、Me₆TRENまたはPMDETAの添加によって錯体化

10

【0225】

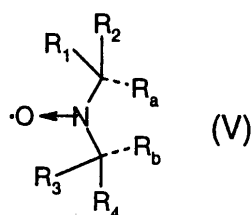
柔軟性に富む重合反応をおこす、この種の重合法の様々な利点は、K. MatyjaszewskiによってACS Symp. Ser. Vol. 685 (1998), pg.2-30に記載されている。

【0226】

重合段階工程を完了した後、得られた重合体を単離するか、または式(V)：

【0227】

【化28】



20

【0228】

(基A₀に相当し、式中、R₁~R₄ならびにR_aおよびR_bは上記に定義されたとおりである)で示される>N→O化合物をその場で加える。本方法の単離段階は、公知の手順によって、たとえば未反応の単量体を留去または濾去することによって実施してよい。>N→O化合物(V)による重合反応物の置換を完了した後は、触媒の塩を濾去し、次いで、溶媒を蒸発させるか、または適切な液相中で>N→O重合体(I)を沈澱させ、沈澱した重合体を濾過し、洗浄し、乾燥させる。

30

【0229】

離脱基-X、たとえばハロゲンの除去、および>N→O化合物(V)による重合反応物の置換は、好都合には、重合反応物を溶媒に溶解し、>N→O化合物(V)を加えるようにして実施される。反応は、室温ないし反応混合物の沸点、好ましくは室温ないし100℃の温度範囲内で生じる。被酸化性遷移金属錯体の触媒塩中の遷移金属は、上記の酸化還元系でのその低い酸化状態から高い酸化状態へと転換する。この方法の好ましい実施態様では、Cu(I)錯体触媒塩は、対応するCu(II)の酸化状態へと転換する。

【0230】

本発明による重合は、「リビング重合」であるため、実際上は随意に始めかつ終了させることができる。上記に定義された方法によって得られる限りのブロック共重合体(I)は、低い多分散度を有する。好ましくは、多分散度は1.01~2.2、より好ましくは1.01~1.9、最も好ましくは1.01~1.5である。

40

【0231】

方法の変形(a)によれば、ブロック共重合体(I)を、上記に定義された塩形成成分(ii)の添加によって改質し、改質されたブロック共重合体(I)を、純粋な形態で、あるいは水もしくは有機溶媒または両者の混合物中の溶液もしくは分散液として単離する。次いで、改質されたブロック共重合体を、純粋な形態でまたは溶液もしくは分散液として、分散性顔料粒子、および場合により結合剤物質、充填剤またはその他慣用の添加物に加え

50

る。

【0232】

該方法の代替的实施態様では、重合体または共重合体は、ほとんどの場合、それ以上のいかなる精製段階もなしにさらに加工かつ使用することができる。このことは、工業的な規模拡大が意図されるときには重要な利点である。方法の変形(β)によれば、ブロック共重合体(I)は、分散性顔料粒子、および場合により結合剤物質、充填剤またはその他慣用の添加剤の存在下で、塩形成成分(ii)で改質される。塩形成成分(ii)、分散性顔料粒子、および任意の成分、たとえば結合剤物質、充填剤またはその他慣用の添加物、たとえば溶媒の、混合物を別個に調製し、これにブロック共重合体(I)を加える。

【0233】

ブロック共重合体(I)、塩形成成分(ii)、および組成物中の任意の成分を含む、個々の混合工程を実施する順序は、上記の方法によれば決定的に重要ではない。

【0234】

顔料は、慣用の手法、たとえば高速混合、ボールミル混合、サンド粉碎、アトリター粉碎、または2本もしくは3本ロール粉碎を用いることによって重合体分散剤に加える。得られた顔料分散液は、約0.1:100.0~1,500.0:100.0の顔料対分散結合剤重量比を有し得る。

【0235】

分散液中に存在する有機溶媒は、上に列挙されており(方法を参照されたい)、好ましくは、コーティング技術に一般的に用いられる溶媒である。水を基剤とするコーティングの用途には、水は別として、好ましくは、C₁~C₄アルコール、たとえばメタノール、エタノールもしくはイソプロパノールや、ブチルグリコールもしくはメトキシプロピレングリコールのようなグリコールエーテル、ポリオール、たとえばグリセリン、またはエチレン、ジエチレン、トリエチレンもしくはプロピレングリコールのような、極性水混和性溶媒を用いる。溶媒を基剤とするコーティング系に対しては、好ましくは、脂肪族炭化水素や、酢酸n-ブチルのようなエステル、メトキシプロピレングリコールのようなグリコールエーテル、またはメトキシプロピレングリコールアセテートのようなグリコールエーテルエステルのような、より極性に乏しい溶媒を用いる。

【0236】

方法の変形(α)または(β)のもう一つの好ましい実施態様では、顔料を重合体の溶液、または重合体の水性乳濁液と混合し、得られた混合物を、溶媒および/または水を留去することによって、好ましくは乾燥状態まで濃縮し、場合によりさらに、得られた濃縮物を熱および/または機械的な処理に付して、顔料と重合体とを含む混合物を調製し、次いでこれを水および/または有機溶媒に分散させることによって、精細な顔料分散液を調製する。この方法によれば、顔料および改質ブロック共重合体よりなる固体組成物は、分散が容易であり、たとえば塗料配合物に組み込むための、時間およびエネルギー集約的なすり減らしを必要としない。

【0237】

組成物を調製するための上記の方法、たとえば高速混合、ボールミル混合、サンド粉碎、アトリター粉碎、または2本もしくは3本ロールミル混合は、代替策で、分散液を調製するときに用いてよい。

【0238】

本発明は、コーティング組成物、印刷物、画像、インク、ラッカー、着色プラスチック、接着剤、注型用樹脂、充填複合材、ガラス繊維強化複合材、積層品や、プラスターおよびタイル接着剤のようなセメントを基剤とする建築材料を製造するための、上記の顔料分散液の用途にも関する。同様に、特に関心が払われるのは、コーティング組成物、たとえば塗料が製造される、分散液を調製するための上記の方法の特定の実施態様である。したがって、本発明は、コーティング向けの薄膜形成結合剤(c)を、上記の成分(a)および(b)を含む組成物に加えた、組成物にも関する。

【0239】

この新規なコーティング組成物は、好ましくは、該組成物中に、固体結合剤（c）100．0重量部あたり成分（a）と（b）合せて0．01～100．0重量部、特に0．05～50．0重量部、特別には0．1～20．0重量部を含む。

【0240】

結合剤（c）は、原則として、業界に慣用されるいかなる結合剤、たとえばUllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pp.368-426 (VCH, Weinheim 1991、ドイツ国)に記載のもので可能である。一般的には、薄膜形成結合剤は、熱可塑性または熱硬化性樹脂、主として熱硬化性樹脂を基剤とする。その例は、アルキド、アクリル、ポリエステル、フェノール、メラミン、エポキシおよびポリウレタン樹脂、ならびにそれらの混合物である。放射線硬化性樹脂または空気乾燥性樹脂も用いることができる。

10

【0241】

成分（c）は、いかなる常温硬化性または熱硬化性結合剤であることが可能である。硬化用触媒の添加が好都合であり得る。結合剤の硬化を加速するのに適する触媒は、たとえばUllmann's, Vol. A18, p.469に記載されている。

【0242】

好ましいのは、成分（c）が機能性アクリレート樹脂および架橋剤を含む結合剤である、コーティング組成物である。具体的な結合剤を含有するコーティング組成物の例は、

【0243】

（1）低温または熱架橋性のアルキド、アクリレート、ポリエステル、エポキシもしくはメラミン樹脂、またはそのような樹脂の混合物（所望であれば、硬化用触媒を加える）；

20

【0244】

（2）ヒドロキシル基を有するアクリレート、ポリエステルまたはポリエーテル樹脂、および脂肪族もしくは芳香族イソシアネート、イソシアヌレートまたはポリイソシアネートを基剤とする二成分ポリウレタン塗料；

【0245】

（3）ベーキングの際に脱ブロック化される、ブロック化イソシアネート、イソシアヌレートまたはポリイソシアネートを基剤とする一成分ポリウレタン塗料（所望であれば、メラミン樹脂を加える）；

【0246】

（4）トリスアルコキシカルボニルトリアジン架橋剤、およびアクリレート、ポリエステルまたはポリエーテル樹脂のようなヒドロキシル基を有する樹脂を基剤とする一成分ポリウレタン塗料；

30

【0247】

（5）ウレタン構造内に遊離アミノ基を有する脂肪族もしくは芳香族ウレタンアクリレートまたはポリウレタンアクリレート、およびメラミン樹脂またはポリエーテル樹脂を（必要ならば硬化用触媒も含む）基剤とする一成分ポリウレタン塗料；

【0248】

（6）（ポリ）ケチミン、および脂肪族または芳香族イソシアネート、イソシアヌレートもしくはポリイソシアヌレートを基剤とする二成分塗料；

40

【0249】

（7）（ポリ）ケチミン、および不飽和アクリレート樹脂もしくはポリアセト酢酸樹脂、またはメタクリルアミドグリコレートメチルエステルを基剤とする二成分塗料；

【0250】

（8）カルボキシルまたはアミノ基を有するポリアクリレートおよびポリエポキシドを基剤とする二成分塗料；

【0251】

（9）無水物の基を有するアクリレート樹脂、およびポリヒドロキシまたはポリアミノ成分を基剤とする二成分塗料；

【0252】

50

(10) アクリレートを有する無水物およびポリエポキシドを基剤とする二成分塗料；

【0253】

(11) 無水物の基を有する(ポリ)オキサゾリンおよびアクリレート樹脂、または不飽和アクリレート、あるいは脂肪族または芳香族イソシアネート、イソシアヌレートもしくはポリイソシアネートを基剤とする二成分塗料；

【0254】

(12) 不飽和ポリアクリレートおよびポリマロネートを基剤とする二成分塗料；

【0255】

(13) エーテル化メラミン樹脂と組み合わせた熱可塑性アクリレート樹脂、または外部架橋アクリレート樹脂を基剤とする熱可塑性ポリアクリレート塗料；

【0256】

(14) シロキサン改質、またはフッ素改質アクリレート樹脂を基剤とする塗料系である。

【0257】

上に列挙された成分に加えて、本発明によるコーティング組成物は、好ましくは、立体的に束縛されたアミン型、2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジンおよび/または2-ヒドロキシフェニル-2H-ベンゾトリアゾール型の光安定剤を含む。添加するのが好都合な2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン型の光安定剤についてのさらなる例は、たとえば、刊行された特許文献、たとえばUS-A-4,619,956、EP-A-0 434 608、US-A-5,198,498、US-A-5,322,868、US-A-5,369,140、US-A-5,298,067、WO-94/18278、EP-A-0 704 437、GB-A-2 297 091、WO-96/28431に見出すことができる。特に技術的関心が払われるのは、2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジンおよび/または2-ヒドロキシフェニル-2H-ベンゾトリアゾール、特に2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジンの添加である。

【0258】

上に列挙された成分とは別に、該コーティング組成物は、さらなる成分を含むこともできて、その例は、溶媒、顔料、染料、可塑剤、安定剤、チキソトロピー促進剤、乾燥用触媒および/または均染剤である。可能な成分の例は、Ullmann's~, Vol. A18, pp.429-471に記載のものである。

【0259】

可能な乾燥用触媒または硬化用触媒は、たとえば、有機金属化合物、アミン、アミノ含有樹脂および/またはホスフィンである。有機金属化合物の例は、金属カルボキシレート、特に金属のPb、Mn、Co、Zn、ZrもしくはCuのそれ、または金属キレート、特に金属のAl、TiもしくはZrのそれ、または有機スズ化合物のような有機金属化合物である。

【0260】

金属カルボキシラートの例は、Pb、MnもしくはZnのステアレート、Co、ZnもしくはCuのオクタノエート、MnおよびCoのナフテノエート、または対応するリノレート、レシネートもしくはタレートである。

【0261】

金属キレートの例は、アセチルアセトン、アセチル酢酸エチル、サリチルアルデヒド、サリチルアルドキシム、o-ヒドロキシアセトフェノンまたはトリフルオロアセチル酢酸エチルの、アルミニウム、チタンもしくはジルコニウムキレート、およびこれらの金属のアルコキシドである。

【0262】

有機スズ化合物の例は、酸化ジブチルスズ、ジラウリン酸ジブチルスズまたはジオクタン酸ジブチルスズである。

【0263】

アミンの例は、特に、第三級アミン、たとえばトリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-ジメチルエタノールアミン、N-エチルモルホリ

10

20

30

40

50

ン、N-メチルモルホリンまたはジアザビスクロオクタン（トリエチレンジアミン）、およびそれらの塩である。さらなる例は、第四級アンモニウム塩、たとえばトリメチルベンジルアンモニウムクロリドである。

【0264】

アミノ含有樹脂は、同時に結合剤および硬化用触媒である。その例は、アミノ含有アクリレート共重合体である。

【0265】

用いられる硬化用触媒は、ホスフィン、たとえばトリフェニルホスフィンでもある。

【0266】

この新規コーティング組成物は、放射線硬化性コーティング組成物であることもできる。この場合、結合剤は、本質的に、エチレン的不飽和結合を有する単量体またはオリゴマー化合物を含み、適用後に、それらを化学放射線によって、たとえば架橋した高分子量形態に転化することによって、硬化する。系が、UV硬化性である場合、一般的には、光開始剤も含有する。相当する系は、上記の刊行物Ullmann's～, Vol. A18, pp.451-453に記載されている。放射線硬化性コーティング組成物には、新規な安定剤を、立体束縛アミンを加えずに用いることもできる。

10

【0267】

本発明によるコーティング組成物は、所望のいかなる下地にも、たとえば金属、木材、プラスチックまたはセラミック材料にも塗布することができる。好ましくは、自動車の仕上げにおけるトップコートとして用いられる。トップコートが2層を含んでいて、その下層を着色し、上層を着色しないならば、この新規コーティング組成物は、上層もしくは下層のいずれかに、または両層に、しかし好ましくは上層に用いることができる。

20

【0268】

この新規コーティング組成物は、慣用の方法、たとえばはけ塗り、吹付け、注入、浸漬または電気泳動によって塗布することができる。Ullmann's～, Vol. A18, pp.491-500も参照されたい。

【0269】

結合剤の系に応じて、コーティングは、室温で、または加熱によって硬化することができる。コーティングは、好ましくは、50～150℃で、また粉末塗装またはコイル塗装の場合は、はるかに高い温度で硬化する。

30

【0270】

本発明に従って得られたコーティングは、光、酸素および熱の損傷効果に対して優れた耐性を有し；特に、こうして得られたコーティングの、たとえば塗料の優れた光安定性および耐候性を、列挙しなければならない。

【0271】

したがって、本発明は、光、酸素および熱の損傷効果に対して、本発明による式（I）の化合物を含ませることによって安定化させたコーティング、特に塗料にも関する。該塗料は、好ましくは、自動車向けトップコートである。本発明は、さらに、有機重合体を基剤とするコーティングを光、酸素および／または熱による損傷に対して安定化する方法であって、コーティング組成物に、式（I）の化合物を含む混合物を混合する工程を含む方法、ならびに式（I）の化合物を含む混合物の、光、酸素および／または熱による損傷に対する安定剤としてのコーティング組成物中での使用にも関する。

40

【0272】

該コーティング組成物は、結合剤が溶解する有機溶媒または溶媒混合物を含むことができる。さもなければ、該コーティング組成物は、水溶液または分散液であることもできる。ビヒクルが、有機溶媒および水の混合物であることもできる。該コーティング組成物は、ハイソリッド塗料または無溶媒（たとえば粉末塗装物質）であることもできる。粉末塗装は、たとえばUllmann's～, A18, pp.438-444に記載のものである。粉末塗装物質は、粉末－スラリー（粉末の、好ましくは水中での分散）の形態を有してもよい。

【0273】

50

同様に好ましいのは、自動車工業に適用するためのトップコートとしての、特に塗料仕上げの着色または無着色トップコートとしての、該コーティング組成物の使用である。しかし、裏打ち層向けの使用も可能である。

【0274】

上記のコーティング組成物または分散系は、充填剤、たとえば炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラス繊維、ガラスビーズ、タルク、カオリン、雲母、硫酸バリウム、金属酸化物および水酸化物、カーボンブラック、黒鉛、木粉、その他の天然産物の粉末および繊維、合成繊維、可塑剤、潤滑剤、乳化剤、顔料、レオロジー添加物、触媒、流動助剤、光学的光沢剤、難燃剤、帯電防止剤、発泡剤をさらに含有してよい。

【0275】

下記の実施例は、本発明を説明する。

【0276】

【実施例】

>N O-R 開始剤によるフリーラジカル重合によって製造されたブロック共重合体を含有する分散液および着色コーティング

【0277】

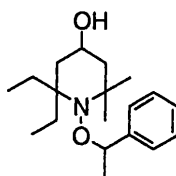
1. 1. 重合体の製造

1. 1. 1. ポリ n-ブチルアクリレートの製造

アクリル酸 n-ブチル (Fluka purum、99%) 200g (1.56 mol)、および開始剤

【0278】

【化29】



【0279】

(GB-A 2 335 190により製造) 9.07g (29.7 mmol) を、機械的攪拌機を備えた 400 ml 容量の反応器に加えた。攪拌かつ排気し、窒素で 3 回洗浄することによって、空気をフラスコから除去した。得られた清澄な溶液を、油浴中で 145 °C まで加熱した。重合を 4 時間実施した後、反応混合物を 60 °C に冷却した。残留単量体を、高真空での蒸発によって除去した。開始単量体 154g (77%) が反応していた。清澄な黄色の粘稠流体が得られた。

【0280】

GPC (THF / PS 標準) : M_n : 5,250 (計算値 : 5,190)、 M_w : 6,500 ; 多分散度 : 1.2

【0281】

1. 1. 2. アクリル酸 n-ブチルおよび 2-ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA) のブロック共重合体の製造 : 重合体 1

上記 (1. 1. 1) のとおりに製造したポリ n-ブチルアクリレート 80g、および 2-ジメチルアミノエチルメタクリレート (Aldrich、98%) 80g (0.558 mol) を、機械的攪拌機を備えた 200 ml 容量の反応器に加えた。攪拌かつ排気し、窒素で 3 回洗浄することによって、空気をフラスコから除去した。混合物を、攪拌し、145 °C まで加熱し、2 時間重合させた。反応混合物を冷却し、重合体を、高真空で乾燥することによって単離した。粘稠な橙色の重合体 96g (60%) を得た。

【0282】

GPC (THF / PS 標準) : M_n : 6,400 (計算値 : 6,400)、 M_w : 8,200 ; PDI : 1.3

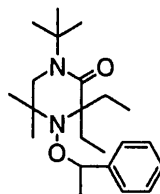
【0283】

1. 1. 3. ポリ *n*-ブチルアクリレートの製造

1. 1. 1と同様にして、開始剤：

【0284】

【化30】



10

【0285】

(GB-A 2 342 649により製造) 22. 714g (63mmol) の存在下で、アクリル酸 *n*-ブチル 1, 000g (7. 8mol) を重合させることによって、ポリ *n*-ブチルアクリレートを得た。開始単量体 900g (90%) が反応していた。清澄な黄色の粘稠流体が得られた。

【0286】

GPC (THF/PS 標準) : M_n : 10, 000 (計算値 : 12, 500)、 M_w : 12, 000 ; 多分散度 : 1. 2

【0287】

20

1. 1. 4. アクリル酸 *n*-ブチルおよび 2-ジメチルアミノエチルアクリレート (DMAEA) のブロック共重合体の製造 : 重合体 2

1. 1. 2と同様にして、ポリ *n*-ブチルアクリレート 600. 0g を DMAEA (Ageflex (登録商標) FA1) 600. 0g (1. 46mol) と重合させることによって、ブロック共重合体を得た。粘稠な黄色の重合体 900g (75%) が得られた。

【0288】

GPC (THF/PS 標準) : M_n : 8, 800 (計算値 : 14, 900)、 M_w : 13, 200 ; PDI : 1. 5

【0289】

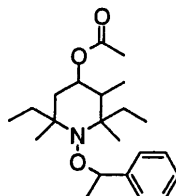
1. 1. 5. ポリ *n*-ブチルアクリレートの製造

30

1. 1. 1と同様にして、開始剤：

【0290】

【化31】



【0291】

40

(GB-2 335 190により製造) 33. 84g (93. 6mmol) の存在下で、アクリル酸 *n*-ブチル 1, 000g (7. 8mol) を重合させることによって、ポリ *n*-ブチルアクリレートを得た。開始単量体 820g (82%) が反応していた。清澄な黄色の粘稠流体が得られた。

【0292】

GPC (THF/PS 標準) : M_n : 8, 500 (計算値 : 8, 750)、 M_w : 11, 250 ; 多分散度 : 1. 3

【0293】

1. 1. 6. アクリル酸 *n*-ブチルおよび 2-ジメチルアミノエチルアクリレート (DMAEA) のブロック共重合体の製造 : 重合体 3

50

1. 1. 2と同様にして、ポリn-ブチルアクリレート600.0gをDMAEA (Ageflex (登録商標) FA1) 600.0g (1.46mol)と重合させることによって、ブロック共重合体を得た。粘稠な黄色の重合体800g (66.6%) が得られた。

【0294】

GPC (THF/PS標準) : M_n : 7,700 (計算値: 11,300)、 M_w : 12,320 ; PDI : 1.6

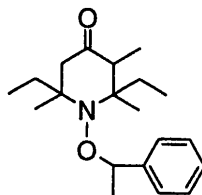
【0295】

1. 1. 7. ポリn-ブチルアクリレートの製造

1. 1. 1と同様にして、開始剤:

【0296】

【化32】



【0297】

(GB-A 2 335 190により製造) 47.7gの存在下で、アクリル酸n-ブチル1,750gを重合させることによって、ポリn-ブチルアクリレートを得た。生成物1,355gが、粘稠な油として得られた (75%の転化)。

【0298】

GPC : M_n : 8,650 ; PDI : 1.2

【0299】

1. 1. 8. アクリル酸n-ブチルおよびDMAEAのブロック共重合体の製造: 重合体4

1. 1. 2と同様にして、例1. 1. 8のポリn-ブチルアクリレート1,355.3gをDMAEA 950gと重合させることによって、ブロック共重合体を得た。乾燥生成物1,784gが褐色の粘稠な油として得られた。

【0300】

GPC : M_n : 9,037 ; PDI : 1.3 ; DMAEAの含有量: 23重量% ($^1\text{H-NMR}$) ; N_2 含有量: 2.51重量% (元素分析)

【0301】

さらなる使用のため、重合体を、Shellsol (登録商標) D40および酢酸ブチル (固体60%) の50:50混合物に溶解した。

【0302】

1. 1. 9. ポリn-ブチルアクリレートの製造

1. 1. 3と同様にして、1. 1. 7からのNOR開始剤を用いてポリn-ブチルアクリレートを製造した。

【0303】

GPC : M_n : 12,850 ; PDI : 1.3

【0304】

1. 1. 10. アクリル酸n-ブチルおよびDMAEAのブロック共重合体の製造: 重合体5

1. 1. 4と同様にして、例1. 1. 9のポリn-ブチルアクリレート100gをDMAEA 100gと145℃で30分間重合させることによって、ブロック共重合体を得た。未反応単量体の除去の後、乾燥生成物113gを褐色の粘稠な油として得た。

【0305】

DMAEAの含有量: 11重量% ($^1\text{H-NMR}$) ; N_2 含有量: 1.33重量% (元素分

10

20

30

40

50

析)

【0306】

さらなる用途のため、重合体を、酢酸n-ブチル（固体60%）に溶解した。

【0307】

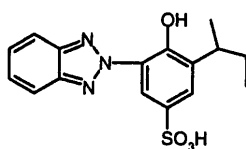
1. 2. 酸付加塩形成成分を有する重合体の製造

1. 2. 1. アクリル酸n-ブチル、および酸付加塩形成成分としてのカルボン酸で改質した2-ジメチルアミノエチルアクリレート（DMAEA）のブロック共重合体の製造
アクリル酸n-ブチルおよび2-ジメチルアミノエチルアクリレート（1. 1. 6）のブロック共重合体25. 0gと、プロピレングリコールモノメチルエーテル78. 54gとを、磁気攪拌機を備えた250ml容量の丸底フラスコ内で混合した。黄色の混合物を、均質になるまで80℃で攪拌し、3-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-5-sec-ブチル-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸：

10

【0308】

【化33】



酸 1

【0309】

15. 94gを一度に加えた。反応混合物を、80℃で3時間攪拌し、室温まで冷却し、濾過した。

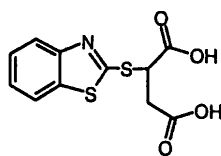
20

【0310】

1. 2. 2. アクリル酸n-ブチル、および酸付加塩形成成分としてのスルホン酸で改質した2-ジメチルアミノエチルアクリレート（DMAEA）のブロック共重合体の製造
アクリル酸n-ブチルおよび2-ジメチルアミノエチルアクリレート（1. 1. 6）のブロック共重合体25. 0gを、1. 2. 1と同様にして、1-（ベンゾチアゾール-2-イルチオ）コハク酸：

【0311】

【化34】



酸 2

30

【0312】

8. 66gを加えることによって酸付加塩に転化した。

【0313】

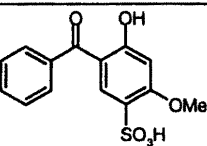
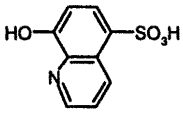
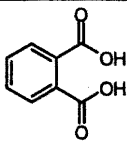
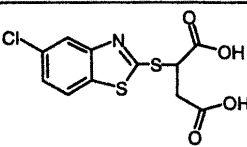
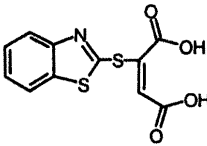
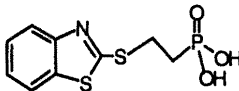
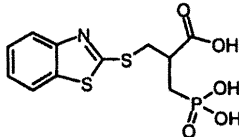
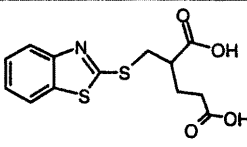
1. 2. 3. アクリル酸n-ブチルおよび2-ジメチルアミノエチルアクリレート（DMAEA）のブロック共重合体、またはアクリル酸n-ブチルおよびその他の酸で改質した2-ジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEMA）のブロック共重合体の製造方法（β）に従って、重合体2（例1. 1. 4）を、顔料の存在下で異なる酸を用いて、ミルベース中で改質した。表1は、付加塩形成成分として用いた異なる酸の構造を示す。

40

【0314】

【表7】

表 1

実施例	酸
1.2.3.1	 酸 3 Uvinul(登録商標)MS40
1.2.3.2	 酸 4
1.2.3.3	 酸 5
1.2.3.4	 酸 6
1.2.3.5	 酸 7
1.2.3.6	 酸 8
1.2.3.7	 酸 9
1.2.3.8	 酸 10

【 0 3 1 5 】

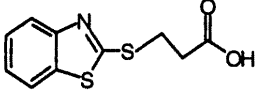
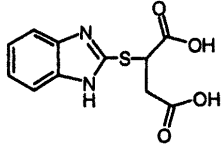
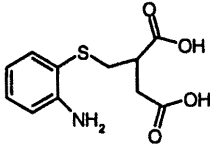
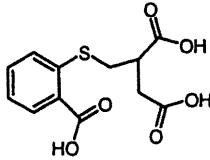
【表 8】

10

20

30

40

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

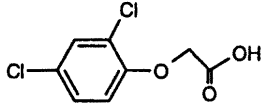
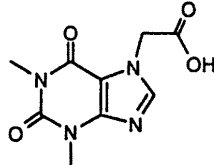
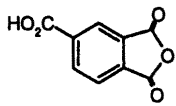
【0316】

1. 2. 4. アクリル酸 n-ブチルおよびDMAEAの改質共重合体の製造方法(β)に従って、重合体4(例1. 1. 8)および重合体5(例1. 1. 10)を、顔料の存在下で異なる酸を用いて、ミルベース中で改質した。表2は、付加塩形成成分として用いた異なる酸の構造を示す。

【0317】

【表9】

表2

1.2.4.1	 酸 15
1.2.5.2	 酸 16
1.2.5.3	 酸 17

【0318】

2. 改質ブロック共重合体を含有する顔料分散液の調製および試験
酸付加塩成分で改質した異なるブロック共重合体の性能を、ミルベース調製物、およびそれから製造した対応するコーティング配合物で評価した。

【0319】

2. 1. ミルベースの調製および試験：
ポリエステルミルベース配合物を、下記の処方に従って製造した：

【0320】

10

20

30

40

50

【表 1 0】

Dynapol (登録商標) H700-08	11.99 g
顔料	9.60 g
分散剤 (60% 活性)	3.20 g
キシレン／酢酸 n-ブチル = 40/60	55.21 g
合計	80.00 g

10

【0 3 2 1】

用いた異なる分散剤の活性含有量、および場合による酸の添加に応じて、顔料結合剤比を約 1 に調整するために、溶媒およびDYNAPOL樹脂によって配合を僅かに調整した。成分を、振盪機 (DIN 53238-13) によりガラスビーズで 4 時間粉碎した。粉碎した後のミルベースの粘度を、円錐円板レオメーター (Paar Physica UDS 200) を用いて、異なるずれ速度で測定した。良好な分散剤効率、特に中間ないし低いずれ速度、たとえば 16 というずれ速度で、ミルベース粘度を低下させることによって認めることができた。異なる二つのミルベース調製法を用いた：

【0 3 2 2】

20

方法 (α)

改質ブロック共重合体の分散剤を、濃縮添加物溶液の形態で別個に調製した。この添加物溶液を、ミルベースのその他の成分とともに加え、次いで 4 時間粉碎した。

【0 3 2 3】

方法 (β)

アミンのブロック共重合体、および対応する酸を、ミルベースのその他の成分に別個に加え、次いで 4 時間粉碎した。この場合、改質ブロック共重合体は、ミルベースの粉碎の際に「その場で」形成される。

【0 3 2 4】

3. ポリエステル／メラミン／C A B 型のフルシェードコーティングの製造および試験
5 % の顔料含有量を有するフルシェード配合物を、下記の一般的処方に従って、ポリエステルミルベースから製造した：

30

【0 3 2 5】

【表 1 1】

ミルベース	30.00 g
Dynapol (登録商標) H700-08	12.42 g
CAB 531.1	18.97 g
Maprenal (登録商標) MF650	2.12 g
O/S ジルコニウム 6	0.36 g
キシレン／酢酸 n-ブチル = 40/60	8.13 g
合計	72.00 g

40

【0 3 2 6】

このフルシェード配合物を、ガラス上に展張し、室温で乾燥し、次いで 130 °C で 30 分

50

間硬化した。硬化したコーティングについて、光沢測定を実施した。強い光沢は、最終コーティング内の顔料の優れた分散の指標となる。

【0327】

4. 結果

表3は、ブロック共重合体を有する比較配合物、および改質ブロック共重合体を有する配合物の適用試験の結果、ならびに分散剤の組成を示す。適用の結果は、ポリエステル／メラミン／C A Bのコーティング系中の顔料Iragazin（登録商標）Rubine TRに基づく。

【0328】

表4は、顔料Iragazin（登録商標）DPP Red BTRを有するアルキド／メラミンコーティング系で試験した、改質ブロック共重合体による結果を示す。参照物質と比較すると、改質ブロック共重合体を含有する配合物は、より低いミルベース粘度、および硬化したコーティングにおける改良された光沢を示す。

10

【0329】

【表12】

表 3

ポリエステル／メラミン／CABコーティング系での IRGAZIN RUBINE TR
による適用結果

例	分散剤の組成 ¹⁾	分散剤				ミルベース		ずれ速度での ミルベース粘度				フルシート・ コーティング の光沢 20°
		試験した 重合体	分子量 GPC ²⁾	改質剤	方法の種類／ 理論中和度	ブロック 共重合体の % ³⁾	改質剤 の% ³⁾	1	16	128	1024	
1	P(BA-b-DMAEMA) 77 - 23	重合体 1	Mw = 8200/ Mn = 6400/ PD = 1.3	-	α	20.0	-	11700	5440	1020	166	20
2	P(BA-b-DMAEA) 74 - 26	重合体 2	Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5	-	α	20.0	-	1550	173	38	13	12
5	P(BA-b-DMAEMA) 80 - 20	重合体 3	Mw = 8200/ Mn = 6400/ PD = 1.3	酸 1	β ※ 105%	13.0	7.0	5710	575	105	27	68

【0 3 3 0】

【表 1 3】

10

20

30

40

表 3 の続き												
6	P(BA-b-DMAEA) 74 - 26	重合体 2	Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5	酸 1	β ≈ 110%	11.8	8.2	4240	407	86	25	68
7	P(BA-b-DMAEA) 74 - 26	重合体 2	Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5	酸 4	β ≈ 66%	20.0	5.8	23600	5690	947	163	64
8	P(BA-b-DMAEA) 74 - 26	重合体 2	Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5	酸 5	β ≈ 66%	20.0	2.2	21800	2950	471	87	72
9	P(BA-b-DMAEA) 74 - 26	重合体 2	Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5	酸 6	β ≈ 66%	20.0	4.2	18300	2080	329	64	80
10	P(BA-b-DMAEA) 74 - 26	重合体 2	Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5	酸 7	β ≈ 66%	20.0	3.7	24000	3160	498	90	73
11	P(BA-b-DMAEA) 74 - 26	重合体 2	Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5	酸 8	β ≈ 66%	20.0	2.4	21300	2410	349	64	65

【 0 3 3 1 】

【表 1 4】

10

20

30

40

表 3 の 続 き												
12	P(BA-b-DMAEA) 74 - 26	重合体 2	Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5	酸 9	β » 66%	20.0	2.8	22300	3280	510	91	61
13	P(BA-b-DMAEA) 74 - 26	重合体 2	Mw = 13200/ Mn = 8800/PD = 1.5	酸 1 0	β » 66%	20.0	4.0	18800	2290	298	58	76
14	P(BA-b-DMAEA) 74 - 26	重合体 2	Mw = 3200/ Mn = 8800/PD = 1.5	酸 1 1	β » 66%	20.0	6.3	13600	2620	453	82	76
15	P(BA-b-DMAEA) 74 - 26	重合体 2	Mw = 13200/ Mn = 8800/PD = 1.5	酸 1 2	β » 66%	20.0	7.0	24500	3380	540	98	68
16	P(BA-b-DMAEA) 74 - 26	重合体 2	Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5	酸 1 3	β » 66%	20.0	3.4	23500	3340	517	92	61
17	P(BA-b-DMAEA) 74 - 26	重合体 2	Mw = 1320/ Mn = 8800/ PD = 1.5	酸 1 4	β » 66%	20.0	3.7	26600	4480	704	123	71

【 0 3 3 2 】
【 表 1 5 】

10

20

30

40

表 3 の 続 き												
18	P(BA-b-DMAEA) 74 - 26	重合体 2	Mw = 13200/ Mn = 8800/ PD = 1.5	酸 3	β ≈ 66%	20.0	3.7	17800	2110	341	67	76
25	P(BA-b-DMAEA) 65 - 35	重合体 3	Mw = 12320/ Mn = 7700/ PD = 1.6	酸 2	α ≈ 100%	14.9	5.2	22500	2710	397	76	44
26	P(BA-b-DMAEA) 65 - 35	重合体 3	Mw = 12320/ Mn = 7700/ PD = 1.6	酸 1	α ≈ 75%	12.2	7.8	14300	1360	209	50	55

1) 重量%で示した単量体組成：BA=アクリル酸ブチル、DMAEA=2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、

DMAEA=2-ジメチルアミノエチルアクリレート

2) 非改質ブロック共重合体で測定した分子量

3) 顔料に対するブロック共重合体および改質剤の濃度

【0333】

例5～26の「改質ブロック共重合体」は、制御されたフリーラジカル重合によって製造された、最新のブロック共重合体分散剤と比較した限りで、より優れた性能を示した。光沢は、比較例に比して、より強く、かつ／または粘度（特にずれ速度16での）は、より低かった。

【0334】

【表16】

10

20

30

40

表 4
アルキド／メラミンのコーティング系での IRGAZIN DPP Red BTR による適用結果

	分散剤の組成 ¹⁾	分散剤				ミルベース		ずれ速度での ミルベース粘度				フルシェード・ コーティング・ の光沢 20°
		試験した 重合体	分子量 G P C ²⁾	改質剤	方法の種類	ブロック 共重合体の % ³⁾	改質剤 の% ³⁾	1	16	128	1024	
例	分散剤の組成 ¹⁾			改質剤	方法の種類	ブロック 共重合体の % ³⁾	改質剤 の% ³⁾	1	16	128	1024	
27	分散剤なしで	-		-	-	-	-	23200	3780	694	122	53
28 ⁴⁾	P(BA-b-DMAEA) 76 - 24	重合体 4	$M_w = 11750 / M_n = 9037 / PD = 1.3$	-	-	20.0	-	13100	1980	341	72	65
29	P(BA-b-DMAEA) 76 - 24	重合体 4	$M_w = 11750 / M_n = 9037 / PD = 1.3$	酸 1 5	β	17.0	3.1	743	550	148	44	105
30	P(BA-b-DMAEA) 76 - 24	重合体 4	$M_w = 11750 / M_n = 9037 / PD = 1.3$	酸 1 5	β	15.9	4.3	860	506	141	43	106

【 0 3 3 5 】
【 表 1 7 】

10

20

30

40

表 4 の続き												
31	P(BA-b-DMAEA) 76 - 24	重合体 4	Mw = 11750/ Mn = 9037/ PD = 1.3	酸 1 5	β	14.6	5.5	1590	642	152	44	107
32 ⁴⁾	P(BA-b-DMAEA) 89 - 11	重合体 5		-	-	20.0	-	14900	2220	391	84	62
33	P(BA-b-DMAEA) 89 - 11	重合体 5		酸 1 5	β	17.0	3.1	543	473	145	51	101
34	P(BA-b-DMAEA) 89 - 11	重合体 5		酸 1 5	β	16.4	3.6	427	266	115	41	104
35	P(BA-b-DMAEA) 76 - 24	重合体 4	Mw = 11750/ Mn = 9037/ PD = 1.3	酸 1 6	β	16.0	3.9	780	535	164	49	101
36	P(BA-b-DMAEA) 76 - 24	重合体 4	Mw = 11750/ Mn = 9037/ PD = 1.3	酸 1 6	β	15.0	5	693	378	138	45	98
37	P(BA-b-DMAEA) 76 - 24	重合体 4	Mw = 11750/ Mn = 9037/ PD = 1.3	酸 1 7	β	18.0	5	1070	400	123	43	94

1) 重量%で示した単量体組成; BA=アクリル酸ブチル、DMAEA=2-ジメチルアミノエチルアクリレート

2) 非改質ブロック共重合体で測定した分子量

3) 顔料に対する活性ブロック共重合体および改質剤の濃度

4) 比較例

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C O 9 D 11/00 (2006.01) C O 9 D 11/00
C O 9 D 201/00 (2006.01) C O 9 D 201/00

(72)発明者 エルンスト エックシュタイン
ドイツ国 7 9 6 1 8 ラインフェルデン ヒンテルム ホルツ 1 8
(72)発明者 マリーーオディール ザンク
フランス国 6 8 7 0 0 シュタインバッハ リュ ドゥ セルネ 1 0 4
(72)発明者 アンドレアス ミューレバッハ
スイス国 5 0 7 0 フリック キルヒマットヴェーク 3 1

審査官 中西 祐子

(56)参考文献 特開平08-209051 (JP, A)
国際公開第00/040630 (WO, A1)
国際公開第00/026308 (WO, A1)
国際公開第00/018807 (WO, A1)
特開昭60-089452 (JP, A)
特表2001-508485 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D17/00