

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年8月8日(08.08.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/150876 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 101/00 (2006.01) *C08K 3/26* (2006.01)
B01F 17/44 (2006.01) *C08K 3/34* (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) *C08K 5/10* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08L 71/02* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/048275

(22) 国際出願日: 2018年12月27日(27.12.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-014593 2018年1月31日(31.01.2018) JP

(71) 出願人: 第一工業製薬株式会社
(**DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.**) [JP/
JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条
東久保町55番地 Kyoto (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 浅井 千穂(**ASAI Chiho**); 〒6008873 京
都府京都市下京区西七条東久保町55番
地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 城
籾 将虎(**JOYABU Masatake**); 〒6008873 京都府
京都市下京区西七条東久保町55番地 第
一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 木村 拓
郎(**KIMURA Takuro**); 〒6008873 京都府京都
市下京区西七条東久保町55番地 第一工
業製薬株式会社内 Kyoto (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) **Title:** FILLER DISPERSANT

(54) 発明の名称: フィラー用分散剤

(57) **Abstract:** Provided is a filler dispersant which has excellent filler dispersibility, and which can reduce the viscosity of a filler dispersion. The filler dispersant contains an esterification product (A) obtained from a fatty acid and an alkylene oxide addition product of a fatty alcohol, wherein the carbon number of the fatty acid constituting the esterification product (A) is 8 to 30. The fatty acid constituting the esterification product (A) can contain an unsaturated fatty acid.

(57) 要約: フィラーの分散性に優れ、フィラー分散体を低粘度化し得るフィラー用分散剤を提供する。脂肪族アルコールのアルキレンオキシド付加物と脂肪酸とのエステル化物(A)を含有するフィラー用分散剤であって、前記エステル化物(A)を構成する脂肪酸の炭素数が8~30であるフィラー用分散剤である。前記エステル化物(A)を構成する脂肪酸は不飽和脂肪酸を含んでもよい。

WO 2019/150876 A1

明 細 書

発明の名称： フィラー用分散剤

技術分野

[0001] 本発明はフィラー用分散剤に関する。さらに詳しくは樹脂にフィラーを分散させる際に有用な分散剤に関する。

背景技術

[0002] 樹脂の物理的性質（例えば、硬さ、衝撃強さ、引っ張り強さ、耐摩耗性、耐熱性など）を向上させる目的で、各種フィラーが使用されている。フィラーが有する性能を十分に発揮するためには、フィラーを樹脂中に均一に分散させることが必要である。しかしながら、親水性が高いフィラーは凝集しやすいため均一に分散することが難しく、分散できたとしても粘度が高くなりやすく、作業性の改善が求められている。

[0003] そこで、フィラーを均一に分散するための分散剤が検討されている。例えば、特許文献1では、界面活性剤を用いる方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公平8－13938号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載の界面活性剤を用いた場合、樹脂の粘度が高くなり、耐衝撃性などの物理的性質の改善効果が小さいことがわかった。

[0006] 本発明の実施形態は、フィラーの分散性に優れ、フィラー分散体を低粘度化し得るフィラー用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

[0007] 本発明の実施形態に係るフィラー用分散剤は、脂肪族アルコールのアルキレンオキシド付加物と脂肪酸とのエステル化物（A）を含有するフィラー用

分散剤であって、前記エステル化物（A）を構成する脂肪酸の炭素数が8～30であるものである。

発明の効果

[0008] 本実施形態に係る分散剤であると、フィラーの分散性に優れ、フィラー分散体を低粘度化することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0010] 本実施形態に係るフィラー用分散剤は、脂肪族アルコールのアルキレンオキシド付加物と脂肪酸とのエステル化物（A）（以下、単にエステル化物（A）ということがある。）を含有する。前記エステル化物（A）は、その構成脂肪酸の炭素数が8～30である。

[0011] 上記エステル化物（A）の製法は特に限定されず、脂肪族アルコールのアルキレンオキシド付加物と脂肪酸とをエステル化する方法、脂肪族アルコールのアルキレンオキシド付加物と脂肪酸アルキルエステルとをエステル交換させる方法、脂肪族アルコールと脂肪酸とのエステル化反応物にアルキレンオキシドを付加する方法、などが挙げられる。

[0012] 前記脂肪族アルコールのアルキレンオキシド付加物としては、脂肪族アルコールにアルキレンオキシドを付加重合した化合物が挙げられる。前記アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどが挙げられる。これらのうち、分散性がより優れ、分散体の粘度がより低くなることから、エチレンオキシドを含むことが好ましい。全アルキレンオキシド中のエチレンオキシドの含有量は、50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましい。

[0013] アルキレンオキシドを2種以上用いる場合の付加形態は特に限定されず、ブロック付加、ランダム付加、ブロック付加とランダム付加の併用などが挙げられる。これらのうち、分散性がより優れ、分散体の粘度がより低くなることから、ブロック付加が好ましい。

[0014] 脂肪族アルコールとしては、脂肪族モノオールが用いられ、例えば、*n*-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、イソオクチルアルコール、*n*-ノニルアルコール、イソノニルアルコール、*n*-デシルアルコール、イソデシルアルコール、*n*-ウンデシルアルコール、イソウンデシルアルコール、*n*-ドデシルアルコール、イソドデシルアルコール、*n*-トリデシルアルコール、イソトリデシルアルコール、*n*-テトラデシルアルコール、イソテトラデシルアルコール、*n*-ペンタデシルアルコール、イソペンタデシルアルコール、*n*-ヘキサデシルアルコール、イソヘキサデシルアルコール、2-ヘキシルデシルアルコール、*n*-ヘプタデシルアルコール、イソヘプタデシルアルコール、*n*-オクタデシルアルコール、イソオクタデシルアルコール、2-オクチルデシルアルコール、2-ヘキシルドデシルアルコール、*n*-ノナデシルアルコール、イソノナデシルアルコール、*n*-エイコシルアルコール、イソエイコシルアルコール等の飽和脂肪族アルコール、オクテニルアルコール、ノネニルアルコール、デセニルアルコール、ウンデセニルアルコール、ドデセニルアルコール、トリデセニルアルコール、テトラデセニルアルコール、2-エチルデセニルアルコール、ペンタデセニルアルコール、ヘキサデセニルアルコール、ヘプタデセニルアルコール、オクタデセニルアルコール、ノナデセニルアルコール、エイコセニルアルコール等の不飽和脂肪族アルコールが挙げられる。上記脂肪族アルコールは、いずれか1種用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0015] これらのうち、分散性がより優れ、分散体の粘度がより低くなることから、脂肪族アルコールの炭素数は、8～30であることが好ましく、より好ましくは8～24であり、更に好ましくは8～20であり、特に好ましくは8～18である。

[0016] 脂肪酸としては、炭素数が8～30であるものが用いられ、例えば、*n*-オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、イソオクチル酸、*n*-ノニル酸、イソノニル酸、*n*-デシル酸、イソデシル酸、*n*-ウンデシル酸、イソウンデシル酸、*n*-ドデシル酸、イソドデシル酸、*n*-トリデシル酸、イソトリデシ

ル酸、*n*-テトラデシル酸、イソテトラデシル酸、*n*-ペンタデシル酸、イソペンタデシル酸、*n*-ヘキサデシル酸、イソヘキサデシル酸、2-ヘキシルデシル酸、*n*-ヘプタデシル酸、イソヘプタデシル酸、*n*-オクタデシル酸、イソオクタデシル酸、2-オクチルデシル酸、2-ヘキシルドデシル酸、*n*-ノナデシル酸、イソノナデシル酸、*n*-エイコシル酸、イソエイコシル酸、*n*-ヘンエイコシル酸、イソヘンエイコシル酸、*n*-ドコシル酸、イソドコシル酸、*n*-トリコシル酸、イソトリコシル酸、*n*-テトラコシル酸、イソテトラコシル酸、*n*-ペンタコシル酸、イソペンタコシル酸、*n*-ヘキサコシル酸、イソヘキサコシル酸、*n*-ヘプタコシル酸、イソヘプタコシル酸、*n*-オクタコシル酸、イソオクタコシル酸、*n*-ノナコシル酸、イソノナコシル酸、*n*-トリアコンチル酸、イソトリアコンチル酸等の飽和脂肪酸、オクテニル酸、ノネニル酸、デセニル酸、ウンデセニル酸、ドデセニル酸、トリデセニル酸、テトラデセニル酸、2-エチルデセニル酸、ペンタデセニル酸、ヘキサデセニル酸、ヘプタデセニル酸、オクタデセニル酸、ノナデセニル酸、エイコセニル酸、ヘンエイコセニル酸、ドコセニル酸、トリコセニル酸、テトラコセニル酸、ペンタコセニル酸、ヘキサコセニル酸、ヘプタコセニル酸、オクタコセニル酸、ノナコセニル酸、トリアコンテニル酸等の不飽和脂肪酸が挙げられる。上記脂肪酸は、いずれか1種用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

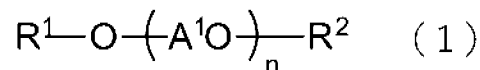
- [0017] これらのうち、分散性がより優れ、分散体の粘度がより低くなることから、不飽和脂肪酸を用いることが好ましい。すなわち、一実施形態において、エステル化物（A）は、その構成脂肪酸が不飽和脂肪酸を含んでなる不飽和脂肪酸エステルであることが好ましい。エステル化物（A）において、その構成脂肪酸中の不飽和脂肪酸の含有率は、50モル%以上であることが好ましく、70モル%以上であることがより好ましく、80モル%以上であることがさらに好ましい。また、分散性がより優れ、分散体の粘度がより低くなることから、エステル化物（A）を構成する脂肪酸の炭素数は8～24が好ましく、8～20がより好ましく、8～18が更に好ましい。

[0018] 脂肪酸アルキルエステルを用いる場合は、上記脂肪酸のメチルエステル、エチルエステルなどを用いることができる。脂肪酸アルキルエステルを用いる場合、必要により減圧下で、副生するアルコール（メタノール、エタノールなど）を除去しながら反応することが好ましい。

[0019] エステル化物（A）は、分散性がより優れ、分散体の粘度がより低くなることから、分子内にオキシアルキレン基を平均1～30個有することが好ましく、1～20個であることがより好ましく、1.5～15個であることがさらに好ましく、2～10個であることがさらに好ましい。

[0020] エステル化物（A）は、下記一般式（1）で表す化合物であることが好ましい。

[0021] [化1]



[0022] 式（1）中、 R^1 は炭素数8～30である脂肪族炭化水素基であり、 R^2 は炭素数8～30である脂肪族アシル基であり、 A^1O は炭素数が1～4のオキシアルキレン基であり、 n はアルキレンオキシドの平均付加モル数を表し、1～30の数である。

[0023] 炭素数8～30である脂肪族炭化水素基としては、上記例示の脂肪族アルコール由来の炭化水素基が挙げられる。これらの中でも、分散性がより優れ、分散体の粘度がより低くなることから、炭素数8～30である飽和脂肪族炭化水素基、すなわちアルキル基が好ましく、直鎖でも分岐でもよい。また、分散性がより優れ、分散体の粘度がより低くなることから、脂肪族炭化水素基の炭素数は8～24が好ましく、より好ましくは8～20であり、更に好ましくは8～18である。

[0024] 炭素数8～30である脂肪族アシル基としては、上記例示の脂肪酸由来のアシル基が挙げられる。これらの中でも、分散性がより優れ、分散体の粘度がより低くなることから、炭素数8～30である不飽和脂肪族アシル基が好

ましい。一実施形態において、全脂肪族アシル基中の不飽和脂肪族アシル基の比率は、50モル%以上が好ましく、より好ましくは70モル%以上であり、更に好ましくは80モル%以上である。また、分散性がより優れ、分散体の粘度がより低くなることから、脂肪族アシル基の炭素数は8～24が好ましく、より好ましくは8～20であり、更に好ましくは8～18である。

[0025] 炭素数1～4のオキシアルキレン基としては、アルキレンオキシドについて前述した通り、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基などが挙げられ、オキシエチレン基を含むことが好ましい。オキシエチレン基を含む場合、全オキシアルキレン基中の含有率は特に限定されず、例えば50モル%以上でもよく、70モル%以上でもよく、80モル%以上でもよい。また、2種以上のオキシアルキレン基を含む場合の付加形態は特に限定されず、ブロック付加、ランダム付加、ブロック付加とランダム付加の併用などが挙げられ、ブロック付加が好ましい。また、nは、好ましくは1～20であり、より好ましくは1.5～15であり、さらに好ましくは2～10である。

[0026] 本実施形態に係るフィラー用分散剤は、上記エステル化物(A)を含有するものであり、エステル化物(A)のみで構成されてもよく、あるいはまた、エステル化物(A)を主成分としつつその効果が損なわれない範囲内で、任意成分として各種添加剤を含んでもよい。このような添加剤としては、例えば、耐衝撃性改質剤、耐候性改質剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、離型剤、染料、顔料、難燃剤、帯電防止剤、防曇剤、滑剤、アンチブロッキング剤、流動性改質剤、可塑剤、防菌剤、ワックス、老化防止剤、加硫剤、加硫促進剤、スコーチ防止剤、軟化剤、ステアリン酸などが挙げられる。

[0027] 本実施形態のフィラー用分散剤は、各種のフィラーに適用できる。フィラーとしては、具体的には、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属ケイ酸塩、金属窒化物、炭素類及びその他フィラーが挙げられる。

。

[0028] 金属酸化物としては、例えば、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化スズ及び酸化アンチモン等が挙げられる。

[0029] 金属水酸化物としては、例えば、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム及び塩基性炭酸マグネシウム等が挙げられる。

[0030] 金属炭酸塩としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドーソナイト及びハイドロタルサイト等が挙げられる。

。

[0031] 金属硫酸塩としては、例えば、硫酸カルシウム、硫酸バリウム及び石膏繊維等が挙げられる。

[0032] 金属ケイ酸塩としては、例えば、ケイ酸カルシウム、タルク、カオリン、クレイ、マイカ、モンモリロナイト、ベントナイト、活性白土、セピオライト、イモゴライト、セリサリト、ガラス繊維、ガラスビーズ及びシリカ系バルーン等が挙げられる。

[0033] 金属窒化物としては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ホウ素及び窒化ケイ素等が挙げられる。

[0034] 炭素類としては、例えば、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素バルーン、木炭粉末及びフラーレン等が挙げられる。

[0035] その他のフィラーとしては、例えば、その他各種金属粉（金、銀、銅、スズ等）、チタン酸カリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、アルミニウムボレート、硫化モリブデン、炭化ケイ素、ステンレス繊維、ホウ酸亜鉛、スラグ繊維、フッ素樹脂粉、木粉、セルロース繊維、ゴム粉及びアラミド繊維等が挙げられる。

[0036] これらのフィラーは、それぞれ単独で用いても、2種以上併用してもよい。これらのうち、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属ケイ酸塩、カーボンブラックが好ましく、より好ましくは、シリカ、モンモリロナイト、及びカーボンブラックからなる群から選択される少なくとも1種である。

- [0037] フィラー用分散剤の使用量は、特に限定されず、例えば、フィラー１００質量部に対して、１～１００質量部使用してもよく、１～３０質量部使用してもよい。
- [0038] 本実施形態に係るフィラー用分散剤は、フィラーを含有する樹脂組成物において、樹脂中にフィラーを分散させるために用いられる。樹脂としては、例えば、スチレンブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、ブチルゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、クロロプレングム、アクリルゴム、シリコングム、フッ素ゴム、天然ゴム、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂およびポリ塩化ビニル樹脂などが挙げられる。これらをいずれか１種用いた樹脂に適用してもよく、２種以上組み合わせた樹脂に適用してもよい。
- [0039] フィラー用分散剤の使用方法としては、特に限定されず、例えば、樹脂に対して、フィラーとともにフィラー用分散剤を添加し混合してもよい。フィラーおよびフィラー分散剤とともに、樹脂に通常配合される各種添加剤を添加し混合してもよい。

実施例

[0040] [製造例１（分散剤１の合成）]

オートクレーブにラウリルアルコール１８６ｇ（１モル）、水酸化カリウム０．３ｇを仕込み、反応器内を窒素置換した。圧力２．０ｋｇ／ｃｍ²、温度１３０℃の条件にてエチレンオキシド２２０ｇ（５モル）を導入し、さらに３時間反応させた後、酢酸で中和することによりラウリルアルコールのエチレンオキシド付加物を得た。このラウリルアルコールのエチレンオキシド付加物を攪拌機、温度計、窒素導入管、還流管および検水管を備えた反応容器に移し、オレイン酸２８２ｇ（１モル）、テトラブチルチタネート０．５ｇを仕込み、２２０℃で６時間、窒素雰囲気下で検水管を用いて水を除去し、脱水縮合を行うことにより、式（１）で表される分散剤１（ $R^1: C_{12}H_{25}$ ）

一、 $R^2 : C_{17}H_{33}CO-$ 、 $n = 5$) を得た。

[0041] [製造例 2 (分散剤 2 の合成)]

ラウリルアルコールに代えてトリデカノール (KHネオケム社製) 200 g (1 モル) を用いた以外は製造例 1 と同様の操作を行い、式 (1) で表される分散剤 2 ($R^1 : C_{13}H_{27}-$ 、 $R^2 : C_{17}H_{33}CO-$ 、 $n = 5$) を得た。

[0042] [製造例 3 (分散剤 3 の合成)]

ラウリルアルコールに代えてテトラデシルアルコール 214 g (1 モル) を用いた以外は製造例 1 と同様の操作を行い、式 (1) で表される分散剤 3 ($R^1 : C_{14}H_{29}-$ 、 $R^2 : C_{17}H_{33}CO-$ 、 $n = 5$) を得た。

[0043] [製造例 4 (分散剤 4 の合成)]

ラウリルアルコールに代えてパルミチルアルコール 242 g (1 モル) を用いた以外は製造例 1 と同様の操作を行い、式 (1) で表される分散剤 4 ($R^1 : C_{16}H_{33}-$ 、 $R^2 : C_{17}H_{33}CO-$ 、 $n = 5$) を得た。

[0044] [製造例 5 (分散剤 5 の合成)]

エチレンオキシドの使用量を 88 g (2 モル) とした以外は製造例 2 と同様の操作を行い、式 (1) で表される分散剤 5 ($R^1 : C_{13}H_{27}-$ 、 $R^2 : C_{17}H_{33}CO-$ 、 $n = 2$) を得た。

[0045] [製造例 6 (分散剤 6 の合成)]

エチレンオキシドの使用量を 440 g (10 モル) とした以外は製造例 2 と同様の操作を行い、式 (1) で表される分散剤 6 ($R^1 : C_{13}H_{27}-$ 、 $R^2 : C_{17}H_{33}CO-$ 、 $n = 10$) を得た。

[0046] [製造例 7 (分散剤 7 の合成)]

エチレンオキシドに代えてプロピレンオキシド 290 g (5 モル)、続いてエチレンオキシド 220 g (5 モル) を反応させた以外は製造例 2 と同様の操作を行い、式 (1) で表される分散剤 7 ($R^1 : C_{13}H_{27}-$ 、 $R^2 : C_{17}H_{33}CO-$ 、 $n = 10$) を得た。

[0047] [製造例 8 (分散剤 8 の合成)]

エチレンオキシドに代えて 1, 2-ブチレンオキシド 360 g (5 モル)

、続いてエチレンオキシド 220 g (5 モル) を反応させた以外は製造例 2 と同様の操作を行い、式 (1) で表される分散剤 8 ($R^1: C_{13}H_{27}-$ 、 $R^2: C_{17}H_{33}CO-$ 、 $n=10$) を得た。

[0048] [製造例 9 (分散剤 9 の合成)]

オレイン酸に代えて 2-エチルヘキサン酸 144 g (1 モル) を用いた以外は製造例 2 と同様の操作を行い、式 (1) で表される分散剤 9 ($R^1: C_{13}H_{27}-$ 、 $R^2: C_7H_{15}CO-$ 、 $n=5$) を得た。

[0049] [製造例 10 (分散剤 10 の合成)]

オレイン酸に代えてラウリン酸 200 g (1 モル) を用いた以外は製造例 2 と同様の操作を行い、式 (1) で表される分散剤 10 ($R^1: C_{13}H_{27}-$ 、 $R^2: C_{11}H_{23}CO-$ 、 $n=5$) を得た。

[0050] [製造例 11 (分散剤 11 の合成)]

オレイン酸に代えてステアリン酸 284 g (1 モル) を用いた以外は製造例 2 と同様の操作を行い、式 (1) で表される分散剤 11 ($R^1: C_{13}H_{27}-$ 、 $R^2: C_{17}H_{35}CO-$ 、 $n=5$) を得た。

[0051] [製造例 12 (分散剤 12 の合成)]

オートクレーブにトリデカノール (KHネオケム社製) 200 g (1 モル)、水酸化カリウム 0.3 g を仕込み、反応器内を窒素置換した。圧力 2.0 kg/cm²、温度 130℃ の条件にてエチレンオキシド 220 g (5 モル) を導入し、さらに 3 時間反応させた後、酢酸で中和することによりトリデカノールのエチレンオキシド付加物を得た。このトリデカノールのエチレンオキシド付加物を攪拌機、温度計、窒素導入管、還流管および検水管を備えた反応容器に移し、オレイン酸メチル 296 g (1 モル)、テトラブチルチタネート 0.5 g を仕込み、200℃ で 6 時間、窒素雰囲気下で検水管を用いてメタノールを除去しながら、エステル交換反応を行うことにより、式 (1) で表される分散剤 12 ($R^1: C_{13}H_{27}-$ 、 $R^2: C_{17}H_{33}CO-$ 、 $n=5$) を得た。

[0052] [製造例 13 (分散剤 13 の合成)]

攪拌機、温度計、窒素導入管、還流管および検水管を備えた反応容器にトリデカノール（KHネオケム社製）200g（1モル）、オレイン酸282g（1モル）、テトラブチルチタネート0.5gを仕込み、220℃で6時間、窒素雰囲気下で検水管を用いて水を除去し、脱水縮合を行うことにより、トリデカノールのオレイン酸エステルを得た。このトリデカノールのオレイン酸エステルをオートクレーブに移し、水酸化カリウム0.3gを仕込み、反応器内を窒素置換した。圧力2.0kg/cm²、温度130℃の条件にてエチレンオキシド220g（5モル）を導入し、さらに3時間反応させた後、酢酸で中和することにより、式（1）で表される分散剤13（R¹:C₁₃H₂₇ー、R²:C₁₇H₃₃COー、n=5）を得た。

[0053] [製造例14（分散剤14の合成）]

オレイン酸に代えて酢酸60g（1モル）を用いた以外は製造例1と同様の操作を行い

、分散剤14（式（1）において、R¹:C₁₃H₂₇ー、R²:CH₃COー、n=5）を得た。

[0054] [製造例15（分散剤15の合成）]

オートクレーブにトリデカノール（KHネオケム社製）200g（1モル）、水酸化カリウム0.3gを仕込み、反応器内を窒素置換した。圧力2.0kg/cm²、温度130℃の条件にてエチレンオキシド220g（5モル）を導入し、さらに3時間反応させた後、酢酸で中和することにより分散剤15（式（1）において、R¹:C₁₃H₂₇ー、R²:H、n=5）を得た。

[0055] [実施例1～13、比較例1～2]

ポリ乳酸（商品名：テラマックTP-4000、ユニチカ社製）67質量部、モンモリロナイト（クニピアF、クニミネ工業社製）30質量部、及び、表1に記載の分散剤3質量部をタンブラーミキサーで均一に混合した後、二軸押出機（KRCニーダー、栗本鉄工所社製）を用いて混練温度200℃で熔融混合することにより、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を得た。

[0056] [比較例3]

ポリ乳酸 69 質量部、モンモリロナイト 31 質量部とし、分散剤を用いない以外は、実施例 1 と同様の方法により、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を得た。

[0057] [実施例 14、比較例 4]

ポリ乳酸に代えてポリアミド 6 (A1030BRL、ユニチカ社製) 67 質量部、モンモリロナイトに代えてガラス繊維 (T-187、日本電気硝子社製) 30 質量部、及び、表 1 に記載の分散剤 3 質量部を用い、混練温度を 300℃とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を得た。

[0058] [比較例 5]

ポリアミド 6 を 69 質量部、ガラス繊維を 31 質量部とし、分散剤を用いない以外は、実施例 14 と同様の方法により、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を得た。

[0059] [実施例 15、比較例 6]

ガラス繊維に代えてタルク (ミクロエース SG-95、日本タルク社製) 30 質量部、及び、表 1 に記載の分散剤 3 質量部を用いた以外は、実施例 14 と同様の方法により、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を得た。

[0060] [比較例 7]

ポリアミド 6 を 69 質量部、タルクを 31 質量部とし、分散剤を用いない以外は、実施例 15 と同様の方法により、ペレット状の熱可塑性樹脂組成物を得た。

[0061] 得られた樹脂組成物を用いて溶融粘度および耐衝撃性を下記方法により評価した。結果を表 1 に示す。

[0062] (溶融粘度)

動的粘弾性測定装置 ((株) ユー・ビー・エム製「Rheosol-G3000」) を用いて所定の温度で溶融粘度を測定した。測定温度は、実施例 1～14 および比較例 1～3 は 200℃、実施例 15～16 および比較例 4～7 は 300℃である。

[0063] (耐衝撃性)

射出成形機（SG75Mk-11、住友重機械工業社製）を用いて、シリンダー温度300℃、金型温度80℃の条件で射出成形を行い、厚さ3mmの試験片を作成した。これを用いて、ISO179に準じて温度23℃におけるノッチ付きシャルピー衝撃強度（kJ/m²）を測定した。

[0064] [表1]

	分散剤	樹脂	フィラー	溶融粘度(Pa·s)	耐衝撃性(kJ/m ²)
実施例1	1	ポリ乳酸	モンモリロナイト	166	50
実施例2	2	ポリ乳酸	モンモリロナイト	159	54
実施例3	3	ポリ乳酸	モンモリロナイト	163	49
実施例4	4	ポリ乳酸	モンモリロナイト	162	50
実施例5	5	ポリ乳酸	モンモリロナイト	160	51
実施例6	6	ポリ乳酸	モンモリロナイト	163	49
実施例7	7	ポリ乳酸	モンモリロナイト	165	46
実施例8	8	ポリ乳酸	モンモリロナイト	170	43
実施例9	9	ポリ乳酸	モンモリロナイト	191	33
実施例10	10	ポリ乳酸	モンモリロナイト	192	35
実施例11	11	ポリ乳酸	モンモリロナイト	190	36
実施例12	12	ポリ乳酸	モンモリロナイト	158	54
実施例13	13	ポリ乳酸	モンモリロナイト	160	53
実施例14	2	ポリアミド	ガラス繊維	187	75
実施例15	2	ポリアミド	タルク	169	44
比較例1	14	ポリ乳酸	モンモリロナイト	572	11
比較例2	15	ポリ乳酸	モンモリロナイト	633	15
比較例3	-	ポリ乳酸	モンモリロナイト	1281	3
比較例4	14	ポリアミド	ガラス繊維	564	24
比較例5	-	ポリアミド	ガラス繊維	1352	10
比較例6	14	ポリアミド	タルク	511	16
比較例7	-	ポリアミド	タルク	1121	7

[0065] 表1に示されるように、ポリ乳酸にモンモリロナイトを配合する場合において、本実施形態に係る分散剤1～13を用いた実施例1～13であると、分散剤を用いていない比較例3に対して、溶融粘度が顕著に低減しており、また分散性に優れることで耐衝撃性が大幅に向上した。一方、比較例に係る分散剤14、15では、比較例1、2の通り、溶融粘度の低減効果および耐衝撃性の向上効果ともに実施例に対して劣るものであった。樹脂としてポリアミドを用い、これにガラス繊維やタルクを配合する場合も同様、本実施形態に係る分散剤を用いた実施例14、15であると、比較例4～7に対して

、溶融粘度が大きく低減し、かつ耐衝撃性が大きく向上した。

[0066] [実施例 16～28、比較例 8～10]

天然ゴム (TSR20) 40 質量部、スチレンブタジエンゴム (商品名: Nipol NS116R、ZSエラストマー社製) 60 質量部、カーボンブラック (商品名: アサヒサーマル、旭カーボン社製) 35 質量部、シリカ (商品名: ニップシールAQ、東ソー・シリカ社製) 70 質量部、シランカップリング剤 (商品名: Si69、エボニックデグザ社製) 7 質量部、亜鉛華 3 質量部、ステアリン酸 2 質量部、パラフィンワックス 1 質量部、老化防止剤 (N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン) 3 質量部、硫黄 1 質量部、加硫促進剤 (N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド) 1 質量部、及び、表 2 に記載の分散剤 3 質量部 (ただし、比較例 8 は分散剤を使用しない。) をバンバリーミキサーで混練することにより、ゴム組成物を得た。

[0067] 得られたゴム組成物を用いて、下記の方法によりムーニー粘度を測定した。さらに、ゴム組成物を金型に投入し、180℃で1時間加硫することにより試験片を得た。得られた試験片を用いて、下記の方法によりフィラー分散性を評価した。結果を表 2 に示す。

[0068] (ムーニー粘度)

JIS K6300-1 に準じて、L 型ローターを用いて、予熱 1 分、ローターの回転時間 4 分、温度 100℃にてムーニー粘度 ML を測定した。結果は比較例 8 のムーニー粘度を 100 とした場合の指数とした。この数字が低いほどムーニー粘度が低く、加工性が良好であることを示す。

[0069] (フィラー分散性)

ゴム組成物を金型に投入し、180℃で1時間加硫することにより試験片を得た。得られた試験片を用いて、ISO11345 B 法に準拠して、試験片を切り出し、その断面を観察、画像処理によって分散状態を数値化することにより、フィラー分散性を評価した。結果は、比較例 8 を 100 とした場合の指数で記載した。この数字が大きいほどフィラーの分散不良が少なく、

フィラー分散が優れることを示す。

[0070] [表2]

	分散剤	ムーニー粘度(指数)	フィラー分散性(指数)
実施例16	1	74	137
実施例17	2	71	140
実施例18	3	72	138
実施例19	4	76	135
実施例20	5	72	137
実施例21	6	73	136
実施例22	7	75	131
実施例23	8	78	128
実施例24	9	81	115
実施例25	10	80	121
実施例26	11	83	119
実施例27	12	70	141
実施例28	13	71	139
比較例8	-	100	100
比較例9	14	91	104
比較例10	15	94	105

[0071] 表2に示されるように、カーボンブラックおよびシリカをゴムに分散させる場合において、本実施形態に係る分散剤1～13を用いた実施例16～28であると、分散剤を用いていない比較例8、および比較例に係る分散剤14、15を用いた比較例9、10に対して未加硫ゴムの低粘度化を図ることができ、またフィラーの分散性に優れていた。

[0072] 以上、本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これら実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその省略、置き換え、変更などは、発明の範囲や要旨に含まれると同様に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 脂肪族アルコールのアルキレンオキシド付加物と脂肪酸とのエステル化物（A）を含有するフィラー用分散剤であって、
前記エステル化物（A）を構成する脂肪酸の炭素数が8～30である、フィラー用分散剤。
- [請求項2] 前記脂肪酸が不飽和脂肪酸を含む、請求項1に記載のフィラー用分散剤。
- [請求項3] 前記脂肪族アルコールの炭素数が8～18である、請求項1または2に記載のフィラー用分散剤。
- [請求項4] 前記脂肪族アルコールのアルキレンオキシド付加物と脂肪酸とのエステル化物（A）が分子内にオキシアルキレン基を平均1～30個有する、請求項1～3のいずれか1項に記載のフィラー用分散剤。
- [請求項5] 金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、金属ケイ酸塩およびカーボンブラックからなる群から選択される少なくとも1種のフィラーの分散に用いられる、請求項1～4のいずれか1項に記載のフィラー用分散剤。
- [請求項6] フィラーを樹脂に分散させるために用いられる、請求項1～5のいずれか1項に記載のフィラー用分散剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/048275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L101/00 (2006.01) i, B01F17/44 (2006.01) i, C08K3/013 (2018.01) i, C08K3/04 (2006.01) i, C08K3/22 (2006.01) i, C08K3/26 (2006.01) i, C08K3/34 (2006.01) i, C08K5/10 (2006.01) i, C08L71/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L101/00, B01F17/44, C08K3/013, C08K3/04, C08K3/22, C08K3/26, C08K3/34, C08K5/10, C08L71/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-515180 A (CABOT CORPORATION) 14 November 2000, entire text, particularly, claims 1-13, page 4, lines 23-25, page 5, lines 5-10, page 9, tables 2, 5 & US 6268407 B1, claims 1-11, column 1, lines 39-42, 53-60, column 4, lines 10-37, tables 2, 5 & JP 2008-7787 A & WO 1998/001503 A1 & EP 909289 B1 & CN 1228795 A	1-2, 4-6 3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28.02.2019

Date of mailing of the international search report
19.03.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/048275

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 6-126145 A (AJINOMOTO CO., INC.) 10 May 1994, entire text, particularly, claims 1, 3, paragraphs [0002], [0005], [0006], [0027]-[0030] & US 5421864 A, claims 1, 3, column 1, lines 12-26, column 2, lines 10-31, inventive examples 1-3 & EP 585951 A2 & JP 6-126144 A	1, 3-6 2
X A	JP 55-31898 A (NL INDUSTRIES, INC.) 06 March 1980, entire text, particularly, claims 1, 5, 10, page 2, upper right column, lines 6-15, page 3, lower right column, line 18 to page 4, upper right column, line 1, page 6, lower left column, 4., examples 22-25 & US 4210572 A, claims 1, 10, column 1, lines 5-11, column 2, lines 67 to column 3, line 19, column 6, lines 3-14, examples 22-25 & GB 2029421 A & DE 2934770 A & FR 2434842 A	1-2, 4-6 3
A	JP 2009-263537 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 12 November 2009 (Family: none)	1-6
A	JP 2002-256113 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 11 September 2002 & US 2002/0042462 A1 & EP 1179561 A1	1-6
A	JP 2-75677 A (NIPPON OIL & FATS CO., LTD.) 15 March 1990 & US 5104925 A & EP 361203 A1	1-6
A	JP 7-216290 A (TOYO INK MFG CO., LTD.) 15 August 1995 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, B01F17/44(2006.01)i, C08K3/013(2018.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L101/00, B01F17/44, C08K3/013, C08K3/04, C08K3/22, C08K3/26, C08K3/34, C08K5/10, C08L71/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2000-515180 A（キャボット コーポレイション）2000.11.14, 全文, 特に, 請求項 1-13, 第 4 頁第 23-25 行, 第 5 頁第 5-10 行, 第 9 頁, 表 2, 5 & US 6268407 B1 claims 1-11, column 1 l. 39-42, column 1 l. 53-60, column 4 l. 10-37, Table 2, 5 & JP 2008-7787 A & WO 1998/001503 A1 & EP 909289 B1 & CN 1228795 A	1-2, 4-6 3

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.02.2019

国際調査報告の発送日

19.03.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

長岡 真

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

5277

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 6-126145 A (味の素株式会社) 1994. 05. 10, 全文, 特に, 請求項 1, 3, [0002], [0005]-[0006], [0027]-[0030]	1, 3-6
A	& US 5421864 A claims 1, 3, column 1 l. 12-26, column 2 l. 10-31, Inventive Example 1-3 & EP 585951 A2 & JP 6-126144 A	2
X	JP 55-31898 A (エヌ・エル・インダストリーズ・インコーポレイテ ッド) 1980. 03. 06,	1-2, 4-6
A	全文, 特に, 請求項 1, 5, 10, 第 2 頁右上欄第 6-15 行, 第 3 頁右下欄 第 18 行-第 4 頁右上欄第 1 行, 第 6 頁左下欄 4., 実施例 22-25 & US 4210572 A claims 1, 10, column 1 l. 5-11, column 2 l. 67-column 3 l. 19, column 6 l. 3-14, Examples 22-25 & GB 2029421 A & DE 2934770 A & FR 2434842 A	3
A	JP 2009-263537 A (株式会社ブリヂストン) 2009. 11. 12, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-256113 A (株式会社ブリヂストン) 2002. 09. 11, & US 2002/0042462 A1 & EP 1179561 A1	1-6
A	JP 2-75677 A (日本油脂株式会社) 1990. 03. 15, & US 5104925 A & EP 361203 A1	1-6
A	JP 7-216290 A (東洋インキ製造株式会社) 1995. 08. 15, (ファミリーなし)	1-6