

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3773118号

(P3773118)

(45) 発行日 平成18年5月10日(2006.5.10)

(24) 登録日 平成18年2月24日(2006.2.24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 65/32 (2006.01)

C O 8 G 65/32

C O 8 G 63/692 (2006.01)

C O 8 G 63/692

C O 8 G 63/91 (2006.01)

C O 8 G 63/91

C O 8 L 71/02 (2006.01)

C O 8 L 71/02

C O 8 K 3/32 (2006.01)

C O 8 K 3/32

請求項の数 16 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-501774
 (86) (22) 出願日 平成7年5月16日(1995.5.16)
 (65) 公表番号 特表平10-501839
 (43) 公表日 平成10年2月17日(1998.2.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB1995/001100
 (87) 国際公開番号 W01995/034593
 (87) 国際公開日 平成7年12月21日(1995.12.21)
 審査請求日 平成14年4月24日(2002.4.24)
 (31) 優先権主張番号 9411791.8
 (32) 優先日 平成6年6月13日(1994.6.13)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

(73) 特許権者
 ザ・ルブリゾル・コーポレーション
 アメリカ合衆国オハイオ州44092, ウィクリフ, レイクランド・プールバード 29400
 (74) 代理人
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人
 弁理士 増井 忠武
 (74) 代理人
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人
 弁理士 千葉 昭男
 (74) 代理人
 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化合物、その調製法および使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエチレングリコールを、4から17個の炭素原子を含む過剰モル量のヒドロキシカルボン酸もしくはそのラクトンおよび/または C_{3-4} アルキレンオキシドと反応させて高分子ジオールを生成させ、そして前記ジオールをリン酸処理して、アルカリ金属、アンモニア、アミン、アルカノールアミンまたは第四級アンモニウム化合物との塩を含むリン酸エステルを生成させることによって得ることができる分散剤。

【請求項2】

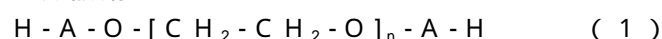
アルコールとの反応によって、前記リン酸エステルをさらに部分エステル化させる請求項1に記載の分散剤。

【請求項3】

ポリエチレングリコール(PEG)から得ることができる請求項1または請求項2のいずれかに記載の分散剤。

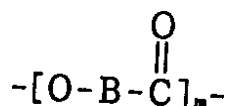
【請求項4】

前記高分子ジオールが式(1)を有する請求項1ないし請求項3のいずれか1つの項に記載の分散剤:



(式中:

Aは 基



または基 $-\left[\text{O}-\text{D}-\right]_m$ 、

B は C_{4-17} アルキレン、

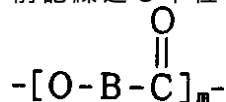
D は C_{3-4} アルキレン、

m は 2 から 50、および

n は 4 から 500 である)。

【請求項 5】

前記繰返し単位



が γ -カプロラクトンから誘導できる請求項 4 に記載の分散剤。

【請求項 6】

-A-の分子量と前記基 $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n$ -の分子量との比が 1.5:1 から 1:3 である請求項 4 または請求項 5 のいずれかに記載の分散剤。

【請求項 7】

前記ポリエチレングリコールが 500 から 6000 の分子量を有する請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 つの項に記載の分散剤。

【請求項 8】

γ -カプロラクトンから誘導されるポリ(5-ヒドロキシヘキサン酸)とポリエチレングリコールとの分子量の比が 1 対 1 である請求項 5 ないし請求項 7 のいずれか 1 つの項に記載の分散剤。

【請求項 9】

ポリエチレングリコールを、4 から 17 個の炭素原子を含む過剰モル量のヒドロキシカルボン酸もしくはそのラクトンおよび/または C_{3-4} アルキレンオキシドと反応させて高分子ジオールを生成させ、そして前記ジオールをリン酸処理してリン酸エステルを生成させることを含む請求項 1 に記載の分散剤を製造する方法。

【請求項 10】

前記ポリエチレングリコールを、アルキルチタネートの存在下で、前記ヒドロキシカルボン酸またはそのラクトンと反応させる請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

ポリエチレングリコールが、エチレンオキシド(E0)とプロピレンオキシド(P0)とのブロック共重合体であり、前記 E0 が両端で P0 単位に結合する中間部分を構成する請求項 1 に記載の分散剤。

【請求項 12】

請求項 1 ないし請求項 8 及び請求項 11 のいずれか 1 つの項に記載の分散剤および顔料及び充填剤；磁性テープ、ディスク及び記憶装置の製造に用いられる磁性金属又は合金及び磁性酸化物；ごみ及び汚れの微粒子；殺生物剤、農薬及び医薬品からなる群から選ばれる微粒状固体を含む組成物。

【請求項 13】

前記固体が顔料である請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 14】

さらに水、水と混和しうる有機液体及びそれらの混合物からなる群から選ばれる液体を含む請求項 12 または請求項 13 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 15】

前記液体が水である請求項 14 に記載の組成物。

【請求項 16】

請求項 13 に記載の組成物を含む水性ペイント。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

本発明は、水性媒体中に微粒状固体 (particulate solid) を分散させる化合物、その調製法ならびに前記化合物および微粒状固体を含有する、ペイントを含む組成物に関する。水性ペイント用ミルベース (mill-base) は通常、顔料のような水に不溶の微粒状固体を含有する水性媒体中に微粉細した固体を均一に分散させるために、分散剤の存在下で、該媒体を磨砕操作にかけることによって調製する。しかし、このようなミルベースをペイントに添加するときに、分散剤がペイントの塗膜形成性および/または塗膜としての耐久性に悪影響を及ぼす場合がある。分散剤によっては得られる塗膜の光沢に悪影響を与えることもある。したがって、媒体中に多量の微粒状固体を分散させ、かつ分散液の著しい安定性および生成塗膜のすぐれた性質、とくに高光沢仕上りを示すことができるすぐれた分散剤が望まれる。

10

EP 555,950 は顔料および3ないし50個のアルキレンオキシ基含有ポリ (C₂₋₄アルキレンオキシ) 鎖を有する多環式化合物である分散剤を含む水性ミルベースを開示している。本発明の分散剤もポリアルキレン鎖を含んでいるけれども、ナフタレン環のような多環式末端基 (terminal polycyclic group) は含んでおらず、また本発明の分散剤は塗膜にはるかにすぐれた光沢を与えることが認められている。

本発明によって、ポリエチレングリコール (以下「PEG」という) を、4ないし17個の炭素原子を含む過剰モル量のヒドロキシカルボン酸もしくはそのラクトン (以後「HCA」という) および/またはC₃₋₄アルキレンオキシド (以後「AO」という) と反応させて高分子ジオールを生成させ、そしてリン酸処理剤との反応により該ジオールをリン酸処理してリン酸エステルを生成させることによって得ることができる分散剤が提供される。該分散剤は遊離酸の形で存在することもできればアルカリ金属、アンモニア、アミン、アルカノールアミンまたは第四級アンモニウムカチオンと塩をつくることもできる。該リン酸エステル基は、アルコールとの反応によってさらに部分エステル化することもできれば、アルカノールアミンと塩をつくることができる。したがって本発明の1つの態様では、該分散剤は、PEGを過剰モル量のHCAと反応させて得ることができる高分子ジオールから誘導される。

20

PEGがエチレンオキシド (EO) とプロピレンオキシド (PO) とのブロックコポリマーを含み、さらに後者が両端でEO単位に結合する中間部分を構成し、かつPOの量がPEGの総重量に対して50%未満、好ましくは30%未満、より好ましくは10%未満であることを理解されたい。PEGが実質的にEO単位より成るのがとくに好ましい。

30

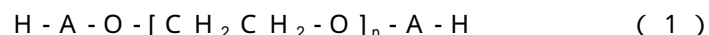
本発明の他の態様では、該分散剤がPEGを過剰モル量のAOと反応させて得ることができる高分子ジオールから誘導される。

本発明のさらに他の態様では、該分散剤がPEGを過剰モル量のHCAおよびAOと反応させ、なおPEGとHCAおよびAOとの反応を同時かまたは逐次行うことによって得ることができる高分子ジオールから誘導される。

これらの3つの態様ではすべて、高分子ジオールが末端ヒドロキシル基を有するブロック共重合体である。

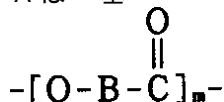
本発明の好ましい態様では、該分散剤が一般式 (1) の高分子ジオールから得ることができる。

40



(式中:

Aは 基



または基 $-[O-D-]_m$ 、

Bは C₄₋₁₇アルキレン、

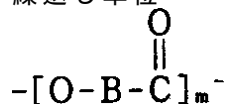
Dは C₃₋₄アルキレン、

mは 2から50、および

50

n は 4 から 500 である)。

繰返し単位



が 6 - ヒドロキシヘキサン酸、リシノール酸、12 - ヒドロキステアリン酸、12 - ヒドロキシドデカン酸、5 - ヒドロキシドデカン酸、5 - ヒドロキシデカン酸、4 - ヒドロキシデカン酸および γ - カプロラクトンならびにこれらの混合物から誘導できるのが好ましい。B が $-(\text{CH}_2)_5-$ であり、また該繰返し単位が γ - カプロラクトンから誘導されるのがとくに好ましい。

10

m は好ましくは少なくとも 3、より好ましくは少なくとも 4、とくには少なくとも 6 である。m は好ましくは 40 未満、より好ましくは 30 未満、とくには 20 未満である。

n は好ましくは少なくとも 6、より好ましくは少なくとも 8、とくには少なくとも 10 である。また n は 400 未満、好ましくは 300 未満、より好ましくは 200 未満、とくには 100 未満である。

-A- の分子量と基 $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-$ の分子量との比は好ましくは 2.5 : 1 から 1 : 5、とくには 1.5 : 1 から 1 : 3 である。

該高分子ジオールは、該ジオールをポリリン酸、 P_2O_5 または POCl_3 と反応させてリン酸エステルに転化させるのが好ましい。ジオールの水酸基とリン酸処理剤のリン原子との比は好ましくは 3 : 1 から 1 : 1、とくには 2 : 1 から 1 : 1 である。

20

リン酸処理剤と高分子ジオールとの反応は場合により、アルコールもしくはアルカノールアミンの存在下で行ってもよいし、または高分子ジオールのリン酸エステルを次にアルコールもしくはアルカノールアミンと反応させてもよい。反応がアルコールを含む場合には、リン酸エステル末端基はさらに部分エステル化される。反応がアルカノールアミンを含む場合には、リン酸エステル化高分子ジオールとの付加的エステル基および/もしくはアミド基ならびに/またはアミン塩が生成する。この反応生成物はおもにアミン塩であると信じられている。

該アルコールまたはアルカノールアミンは分子量が 250 未満、とくには 100 未満が好ましい。適当なアルカノールアミンの例はエタノールアミン、ジエタノールアミン、2 - ジメチルアミノエタノールおよび 2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノールである。

30

好ましい分散剤は分子量が 500 から 6000 の PEG から誘導されるものである。HCA が γ - カプロラクトンから誘導されるものも好ましい。PEG は、両端部を、ポリ(5 - ヒドロキシヘキサン酸) (PHHA) で、PHHA 対 PEG の MW の比が好ましくは 1 から 10 (1 : 1 から 10 : 1)、より好ましくは 1 から 5 (1 : 1 から 5 : 1)、とくには 1 (1 : 1) になるように末端封鎖される。

高温下で、場合により不活性溶剤の存在下で、PEG を HCA と反応させて高分子ジオールをつくることができる。該両成分は、好ましくは無溶剤で、とくには触媒の存在下で、さらにとくには窒素のような不活性雰囲気中で、共に反応させる。該両成分は、好ましくは 100 °C を上回る温度、さらに好ましくは 140 °C を上回る温度、とくには 160 °C を上回る温度で共に反応させる。該温度は、好ましくは 250 °C 未満、より好ましくは 200 °C 未満、とくには 180 °C 未満である。

40

好ましい触媒は、アルキルチタネートと、とくにテトラブチルチタネートのようなテトラアルキルチタネートである。

PEG を AO と反応させて高分子ジオールを生成させる場合に、触媒が通常、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物であり、また反応容器は、揮発性 AO の損失を防ぐために好ましくは加圧すること以外は類似の反応条件を用いることができる。したがって、PEG と AO との反応は 100 °C 未満の温度および窒素のような不活性雰囲気中で行うのが好ましい。

前記のように、本発明による分散剤は、液体媒体、とくに水性媒体中に微粒状固体を均一に分布させるのに適している。

50

したがって、本発明の他の態様によれば、さきに規定した分散剤および微粒状固体を含む組成物が提供される。

好ましくは、該組成物は、さらに液体、とくには分散剤が少なくとも一部可溶である液体、さらにとくには、前記混合物を含む水または水と混和しうる有機液体である液体を含む。適当な液体の例には C_{1-10} 脂肪族アルコールのようなアルコール類、 C_{2-6} アルキレングリコールのようなグリコール類、メトキシ、エトキシ、プロポキシおよびブトキシエタノールならびにメトキシ、エトキシおよびプロポキシプロパノールのようなアルコールエーテル類、ならびにジエチレングリコールおよびプロピレングリコールのようなグリコールエーテル類が含まれる。一般に、該液体は該組成物を使用する最終用途の要求性能、とくに希釈する媒体との相溶性を満足させるように選択する。該液体は、該組成物の総重量に対して、好ましくは少なくとも25重量%、より好ましくは少なくとも50重量%、とくには少なくとも75重量%の水を含む。

10

該組成物は分散剤と微粒状固体との均密混合物を含むことができるが、微粉碎した粒状固体を被覆する分散剤のコーティングを含むのが好ましい。該微粒状固体は平均直径が、好ましくは15 μ 未満、より好ましくは10 μ 未満、とくには5 μ 未満、極めてとくには3 μ 未満である。

該微粒状固体は、液体媒体中に微粉碎された状態で安定化するのが望ましい物質であることができる。適当な固体の例は、インキ、ペイントや他の表面被覆剤用顔料および充填剤；磁性テープ、ディスクや記憶装置の製造に用いられる磁性金属または合金および磁性酸化物；ごみや汚れの微粒子；殺生物剤、農薬および医薬品である。該組成物は乾燥して、ようと分散液の形であろうと、樹脂、結合剤、流動化剤、沈降防止剤、可塑剤、保湿剤、凝集剤、助溶剤、増粘剤や防腐剤のような他の成分を含むことができる。これら成分は液体媒体中に可溶、部分可溶、不溶または分散状態で存在することができる。

20

該固体が顔料であれば、無機顔料、金属顔料または有機染料金属塩（レーキまたはトナーと称することもある）であるのが好ましい。顔料は、たとえばThird Edition of the Colours Index (1971) ならびに改訂および補遺中の「顔料」という表題の章に記載されている公認されている任意の顔料から得ることができる。

無機顔料の例は二酸化チタン（アナターゼおよびルチル型ならびに高UV吸収性超微細二酸化チタンを含む）、酸化亜鉛、紺青、硫化カドミウム、酸化鉄（透明酸化鉄を含む）、群青、雲母（たとえば微細な二酸化チタンで雲母を表面処理してつくった真珠光沢の顔料を含む）、ならびにプリムローズ、レモン、ミドル、オレンジ、スカーレットやレッドクロムの名称で黄緑色ないし赤色顔料として市販されている鉛、亜鉛、バリウム、カルシウムのクロメート、モリブデート、およびクロメートサルフェート混合物、ならびにそれら混合物や変性物を含むクロム顔料である。

30

金属顔料の例はアルミニウムフレーク、銅粉や銅フレークである。

有機染料金属塩の例はC I 顔料レッド48（2 B トナーまたはパーマネントレッド2 B ともいう）、C I 顔料レッド53（レーキレッドCまたはレッドレーキCともいう）、C I 顔料レッド52、C I 顔料レッド57（4 B トナー、リゾールルピン、ルピントナーまたはパーマネントレッド4 B ともいう）、C I 顔料レッド58、C I 顔料レッド247、C I 顔料エロー61、C I 顔料エロー62、C I 顔料エロー183およびC I 顔料エロー191のようなアゾ金属塩顔料である。

40

充填剤の例は炭酸カルシウム、水和アルミナ、タルク、石英、シリカ（沈降、熱分解法および合成）、金属シリケート、硫酸バリウムおよびカルシウム、チャイナクレ、酸化アンチモン、粉末スレート、ウォラストナイト（wollastonite）、およびチョップトグラスファイバーである。

該組成物は当該技術分野において公知の方法でつくることができる。したがって、該組成物は、分散剤と微粒状固体を共に混合し、好ましくは次いで該組成物を磨砕して所望の粒度の固体を得ることにより調製することができる。しかし、好ましくは、分散剤は、最終調製すなわち微粒状固体の最終仕上げ工程の間に、液体の存在下で、微粒状固体に加えるといふ。しかし、一般には、該組成物は、分散剤、微粒状固体および液体媒体を混合し、

50

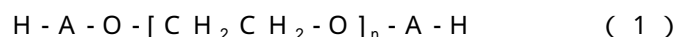
ついで該組成物を磨砕または練磨して所望の粒度の微粒状固体を得ることによって調製する。該液体媒体は、分散剤が好ましくは少なくとも一部可溶の水または有機液体であることができる。該組成物が乾燥状態で望まれる場合には、該液体媒体は蒸発のような簡単な分離手段によって微粒状固体から容易に除去できるように、揮発性であるのが好ましい。しかし、該組成物は液体媒体を含むのが好ましい。

乾燥組成物が分散剤および微粒状固体より本質的に成る場合には、該組成物は、微粒状固体の重量に対して、好ましくは少なくとも0.2重量%、より好ましくは少なくとも0.5重量%、とくには少なくとも1重量%の分散剤を含む。乾燥組成物は微粒状固体の重量に対して望ましくは100重量%以下、好ましくは50重量%以下、より好ましくは20重量%以下、とくには10重量%以下の分散剤を含む。

10

組成物が分散剤、微粒状固体および液体媒体を含む場合には、該組成物は、組成物の総重量に対して、好ましくは少なくとも5%、より好ましくは少なくとも20%、とくには少なくとも40%、極めてとくには少なくとも50%の微粒状固体を含有する。該組成物は、組成物の総重量に対して、好ましくは90重量%以下、より好ましくは80重量%以下、とくには75重量%以下の固体を含有する。微粒状固体に対する分散剤の好ましい量はさきに乾燥組成物について規定した通りである。

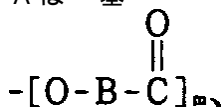
高分子ジオールの中には新しいものもある。それゆえ、本発明の別の態様として、式1の高分子ジオールが提供される。



式中：

20

Aは 基



Bは C₄₋₁₇ アルキレン、

mは 2から50、および

nは 4から500である。

本発明を下記の実施例でさらに説明する。実施例中の部および百分率はとくに断らない限りすべて重量単位のものである。

分散剤をつくるための中間体ジオール

30

中間体 1

ポリエチレングリコール（平均分子量1500、45.00部）、ε-カプロラクトン（61.56部）およびテトラブチルチタネート（0.21部）の混合物を、窒素雰囲気中で160ないし180℃で5時間撹拌した。次に反応物を取り出して、固化させ、ワックス状の固体を得た。

中間体 2

PEG 1500（33.60部）、ε-カプロラクトン（66.40部）およびテトラブチルチタネート（0.20部）の混合物を窒素雰囲気中で160ないし180℃で5時間撹拌した。次いで反応物を取り出し、固化させてワックス状固体を得た。

中間体 3

PEG 1000（32.77部）、ε-カプロラクトン（67.23部）およびテトラブチルチタネート（0.20部）の混合物を窒素雰囲気中で160ないし180℃で5時間撹拌した。次ぎに反応物を取り出し、固化させてワックス状固体を得た。

40

中間体 4

PEG 600（39.68部）、ε-カプロラクトン（60.32部）およびテトラブチルチタネート（0.20部）の混合物を窒素雰囲気中で160ないし180℃で5時間撹拌した。次いで反応物を取り出し、固化させてワックス状固体を得た。

中間体 5

PEG 200（20.00部）、ε-カプロラクトン（45.60部）およびテトラブチルチタネート（0.10部）の混合物を窒素雰囲気中で160ないし180℃で5時間撹拌した。次に反応物を取り出し、固化させてワックス状固体を得た。

50

中間体 6

P E G 300 (30.00部)、 - カプロラクトン (45.60部) およびテトラブチルチタネート (0.15部) の混合物を窒素雰囲気中で 1 6 0 ないし 1 8 0 で 5 時間撹拌した。次いで反応物を取り出し、固化させてワックス状固体を得た。

中間体 7

P E G 400 (30.00部)、 - カプロラクトン (51.30部) およびテトラブチルチタネート (0.16部) の混合物を窒素雰囲気中で 1 6 0 ないし 1 8 0 で 5 時間撹拌した。次に反応物を取り出し、固化させてワックス状固体を得た。

中間体 8

P E G 1500 (2.43部)、 1 2 - ヒドロキシドデカン酸 (3.50部) およびテトラブチルチタネート (0.04部) の混合物を窒素雰囲気中で 1 6 0 ないし 1 8 0 で 5 時間撹拌した。次いで反応物を取り出し、固化させてワックス状固体を得た。

10

中間体 9 ないし 3 9

中間体 9 ないし 3 7 は、後記表 1 で詳しく述べるように P E G、 - カプロラクトンおよびテトラブチルチタネート (T B T) の量を変えた以外は、まったく中間体 1 について述べた方法を採用した。中間体 3 8 および 3 9 の場合には、さらに P E G を、それぞれ Synperonic PE L35 (エチレンオキシド / プロピレンオキシド / エチレンオキシドブロック共重合体) および Pluronic 17R4 (プロピレンオキシド / エチレンオキシド / プロピレンオキシドブロック共重合体) で置き換えた。Synperonicは I C I P L C の登録商標で、Pluronicは B A S F の登録商標である。

20

中間体 9 は液体として得られた。中間体 3 8 および 3 9 はペーストとして得られ、残りのものはワックス状固体として得られた。

表 1

中間体	ジオール	ジオールの量	ϵ -カプロラク トンの量	T B T の量
9	PEG 200	20	22.8	0.1
10	PEG 600	70	26.6	0.5
11	PEG 600	30	91.2	0.5
12	PEG 1000	80	18.2	0.5
13	PEG 1000	50	57	0.5
14	PEG 1000	50	148.3	0.45
15	PEG 1500	80	12.2	0.5
16	PEG 1500	80	24.3	0.5
17	PEG 1500	100	76.1	1.05
18	PEG 1500	30	82.15	0.5
19	PEG 1500	25	95	0.5
20	PEG 2000	80	18.2	0.5
21	PEG 2000	100	76.1	1.05
22	PEG 2000	50	51.3	0.4
23	PEG 2000	50	74.1	0.45
24	PEG 2000	50	102.6	0.45
25	PEG 2000	15	85.6	0.5
26	PEG 3000	50	34.2	0.45
27	PEG 3000	50	49.45	0.45
28	PEG 3000	50	68.4	0.5
29	PEG 3000	50	102.6	0.5
30	PEG 3000	25	83.6	0.5

10

20

30

40

表 1 (続)

中間体	ジオール	ジオールの量	ϵ -カプロラク トンの量	TBT の量
31	PEG 3000	10	66.2	0.5
32	PEG 3400	50	73.85	0.5
33	PEG 4000	50	76.95	0.5
34	PEG 6000	80	27.4	0.5
35	PEG 6000	50	85.5	0.5
36	PEG 8000	80	20.5	0.6
37	PEG 8000	50	77	0.5
38	Synperonic PE L35	51.2	30.8	0.2
39	Pluronic 17R4	50	21.1	0.2

実施例実施例 1

中間体 1 (30.0部) を 60 に加熱し、五酸化リン (0.80部) を加えて混合物を窒素雰囲気中で、60 で 1 時間撹拌した。温度を 85 - 90 に上げて、さらに 23 時間保持した。次に反応物を取り出し、固化させて蠟状固体を得た。この生成物を以後分散剤 1 と呼称する。

実施例 2

中間体 2 (30.0部) を 60 に加熱し、五酸化リン (0.64部) を加えて、混合物を窒素雰囲気中で 60 で 1 時間撹拌した。温度を 85 - 90 に上げてさらに 23 時間保持した。次いで反応物を取り出し、固化させて蠟状固体を得た。この生成物を以後分散剤 2 と呼称する。

実施例 3

中間体 3 (30.0部) を 60 に加熱し、五酸化リン (0.93部) を加えて、混合物を窒素雰囲気中で、60 で 1 時間撹拌した。温度を 85 - 90 に上げて、さらに 23 時間保持した。次に反応物を取り出し、固化させて蠟状固体を得た。この生成物を以後分散剤 3 と呼称する。

実施例 4

中間体 4 (30.0部) を 60 に加熱し、五酸化リン (1.88部) を加えて、混合物を窒素雰囲気中で 60 で 1 時間撹拌した。温度を 85 - 90 に上げて、さらに 23 時間保持した。次いで反応物を取り出し、固化させて、蠟状固体を得た。この生成物を以後分散剤 4 と呼称する。

実施例 5

中間体 5 (30.0部) を 30 に加熱し、五酸化リン (4.33部) を加えて、混合物を窒素雰囲気中で 30 で 1 時間撹拌した。温度を 60 に上げて、3 時間保持し、次いで 90 - 100 に上げて、さらに 20 時間保持した。次に反応物を取り出し、固化させて蠟状固体を得た。この生成物を以後分散剤 5 と呼称する。

実施例 6

中間体 6 (30.0部) を 30 に加熱し、五酸化リン (3.76部) を加えて混合物を窒素雰囲気中で 30 で 1 時間撹拌した。温度を 60 に上げて 3 時間保持し、ついで 90 - 100 に上げて、さらに 20 時間保持した。次に反応物を取り出し、固化させて蠟状固体を得た。この生成物を以後分散剤 6 と呼称する。

実施例 7

中間体 7 (30.0部) を 30 に加熱し、五酸化リン (2.62部) を加えて混合物を窒素雰囲気中で、30 で 30 分間撹拌した。温度を 60 に上げて、3¹/₂ 時間保持し。ついで 90 - 100 に上げて、さらに 20 時間保持した。次に反応物を取り出し、固化させて蠟状固体を得た。この生成物を以後分散剤 7 と呼称する。

実施例 8

中間体 8 (5.93部) を 60 に加熱し、五酸化リン (0.153部) を加えて混合物を窒素雰囲気中で 60 で 1 時間撹拌した。温度を 90 - 100 に上げて、さらに 23 時間保持した。次に反応物を取り出し、固化させて蠟状固体を得た。この生成物を以後分散剤 8 と呼称する。

実施例 9

分散剤 1 (50.0部、酸価 27.36mg KOH/g) を溶融するまで加熱し (60 - 70)、2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール (2.065部) を加えて撹拌した。この温度を 90 - 100 に上げて、混合物を撹拌しながら 1 時間保持した。次に反応物を取り出し、冷却して蠟状固体を得た。生成物を以後分散剤 9 と呼称する。

実施例 10

これは、分散剤 1 (50.0部) およびジエタノールアミン (2.43部) を用いた以外は、分散剤塩 1 (Dispersant Salt 1) と同様に調製した。この生成物を以後分散剤 10 と呼称する。

実施例 11

これは、分散剤 1 (50.0部) およびモノエタノールアミン (1.42部) を用いた以外は、分散剤塩 1 と同様に調製した。この生成物を以後分散剤 11 と呼称する。

実施例 12

これは、分散剤 1 (50.0部) および 2 - ジメチルアミノエタノール (2.65部) を用いた以外は分散剤塩 1 と同様に調製した。この生成物を以後分散剤 12 と呼称する。

実施例 13 ないし 51 ならびに比較例 A, B および C

これらの例はすべて、中間体 1 およびその量を次表 2 に示すジオールで置き換え、また五酸化リン (PO) の量を表に記したように変えるかまたは表示のようにポリリン酸 (PPA) で置き換える以外は実施例 1 に述べたと類似の方法で調製した。得られた分散剤の物理的形状も表 2 に示した。

これら実施例から得られる分散剤はすべて以後の実施例の名称を付ける。したがって、分散剤 13 は実施例 13 の生成物であり、また比較分散剤 A は比較例 A の生成物である。

10

20

30

表 2

実施例	ジオール	ジオールの量	P0 の量	PPA の量	外 観
13	中間体9	30	6.63	—	ペースト状
14	中間体10	94	11	—	油 状
15	中間体11	121	2.4	—	ワックス状
16	中間体12	95	7.6	—	ワックス状
17	中間体13	104	4.73	—	ワックス状
18	中間体14	198	4.74	—	ワックス状
19	中間体15	90	5.05	—	ワックス状
20	中間体16	100	5.05	—	ワックス状
21	中間体17	177	7.43	—	ワックス状

10

20

表 2 (続)

実施例	ジオール	ジオールの量	P0 の量	PPAの量	外 観
22	中間体18	112	1.9	—	ワックス状
23	中間体19	116	1.57	—	ワックス状
24	中間体20	96	3.79	—	ワックス状
25	中間体21	158	5.57	—	ワックス状
26	中間体22	101	2.37	—	ワックス状
27	中間体23	120	2.37	—	ワックス状
28	中間体24	150	2.37	—	ワックス状
29	中間体25	95	0.71	—	ワックス状
30	中間体26	80	1.58	—	ワックス状
31	中間体27	95	1.58	—	ワックス状
32	中間体28	115	1.58	—	ワックス状
33	中間体29	150	1.58	—	ワックス状
34	中間体30	109	0.79	—	ワックス状
35	中間体31	73	0.32	—	ワックス状
36	中間体32	121	1.39	—	ワックス状
37	中間体33	125	1.18	—	ワックス状
38	中間体34	101	1.26	—	ワックス状
39	中間体35	130	1.25	—	ワックス状
40	中間体36	95	0.95	—	ワックス状
41	中間体37	124	0.59	—	ワックス状
A	PEG 1500	100	6.3	—	ワックス状
B	PEG 2000	100	4.73	—	ワックス状
C	Synperonic PE L64	100	—	3.84	油 状

10

20

30

40

表 2 (続)

実施例	ジオール	ジオールの量	P0 の量	PPA の量	外 観
42	中間体38	81	—	3	ペースト状
43	Pluronic 10R5	100	—	5.66	油 状
44	Pluronic 17R4	100	—	4.12	油 状
45	Pluronic 25R4	100	—	2.93	油 状
46	中間体39	71	—	2.06	ペースト状
47	Pluronic 10R8	100	—	2.23	ワックス状
48	Pluronic 17R8	100	—	1.31	ワックス状
49	Pluronic 25R5	100	—	2.23	ワックス状
50	Pluronic 25R8	100	—	0.89	ワックス状
51	Pluronic 31R4	100	—	2.16	ワックス状

実施例 5 2 - 5 9

後の表 3 に配合を示した下記実施例は、諸成分を実験用振盪機で 3 ミリのガラスビーズとともに 1 7 時間ボールミル磨砕を行い調製した。それぞれ総重量は水を加えて 1 0 g に調整した。いずれも流動性分散剤であった。

10

20

表 3

実施例	ルチル型 TiO ₂ の量	分散剤および 量	樹脂(a)	消泡剤
52	6.5g	分散剤. 1 0.33g	0.73g	0.05g
53	6.5g	分散剤. 2 0.33g	0.73g	0.05g
54	6.5g	分散剤. 3 0.33g	0.73g	0.05g
55	6.5g	分散剤. 4 0.33g	0.73g	0.05g
56	7.0g	分散剤. 6 0.14g	—	—
57	7.0g	分散剤. 7 0.14g	—	—
58	7.0g	分散剤. 1 0.42g	—	0.05g
59	7.0g	分散剤. 8 0.14g	—	0.05g

(a) 表3の脚注

使用した樹脂はオランダ国、Waalwijk の ICI Resins から NEOCRYL XK 90 という商品名で供給される pH が 9 ± 0.5 で固形分 45% の完全アクリルエマルジョンポリマーであった。消泡剤は Henkel-Nopco から DEHYDRAN 1293 という商品名で供給された。

実施例 60 ないし 62

実施例 60 - 62 に用いた水性ペイント系用ミルベースおよびレットダウン (letdown) 配合物の詳細を表 4 に示す。

ミルベースは、諸成分を諸エネルギーボールミルで 3 ミリのガラスビーズとともに 30 分間ボールミル磨砕を行って調整した。ミリング後、レットダウンエマルジョンを加えて、ミルベースを使用可能なペイントに変えた。

表 4

ミルベース	実施例 60	実施例 61	実施例 62
分散剤 1	2.8		
分散剤 2		2.8	
分散剤 3			2.8
水	13.87	13.87	13.87
NEOCRYL XK90	4.51	4.51	4.51
DEHYDRAN 1293	0.32	0.32	0.32
TIOXIDE TR92	39.94	39.94	39.94
レットダウン			
NEOCRYL XK90	94.51	94.51	94.51
プロピレングリ コール	3.80	3.80	3.80

表 4 の脚注

分散剤 1 ないし 3 の水溶液は酸性であるので、その pH を、樹脂添加前にアンモニア溶液で 9 ± 1 に高めた。英国、Herts. Royston の PK Print-Coat Instruments Ltd. から供給される機械的にワイヤを巻付けた K バーによる塗装方式を用い、アルミニウムパネルおよび下塗りスチールパネルに塗装してテストパネルを調製した。K バーは 100 ミクロンの湿潤膜厚を残すように校正した。塗膜は室温で 90 分間乾燥した後 120℃で 30 分焼付けた。各パネルの平均光沢はパネル表面全体にわたり測定した 5 個の読取り値の平均から計算した。これらの結果を表 5 に示す。

表 5

平均20° 光沢		
実施例	アルミニウムパネル	下塗りパネル
60	56.06	51.02
61	60.02	58.60
62	52.52	53.38

アルミニウムパネルを水中に80 24時間浸漬することによって各ペイントの防水性を試験した。すべての場合において、いずれのペイントも膨れ、収縮または密着力喪失の徴候を示さなかった。

実施例 63 ないし 65

これら実施例に用いたペイント配合物は、実施例52ないし59に述べた方法により調製し、さらに実施例60ないし62で試みたと同一の方法で塗装し、乾燥し、さらに試験を行った。唯一の相違はミルベースから樹脂を省いたことである。配合の詳細は表6に示すが、表中の量はすべてグラム単位のものである。光沢の測定結果を表7に示す。

表 6

ミルベース	実施例 63	実施例 64	実施例 65
分散剤 1	1.29		
分散剤 7		1.29	
分散剤 8			0.86
水	7.76	7.76	8.19
DEHYDRAN 1293	0.16	0.16	0.16
TIOXIDE TR92	21.50	21.50	21.50
レットダウン			
NEOCRYL XK90	53.10	53.10	53.10
プロピレングリ コール	2.20	2.20	2.20

表6の脚注

分散剤1、7および8の水溶液は酸性であるので、その他の成分を加える前にアンモニア溶液でpHを9±1にあげた。

表 7

平均20° 光沢		
実施例	アルミニウムパネル	下塗りパネル
63	58.86	52.36
64	45.52	41.44
65	53.58	49.92

アルミニウムパネルに適用したペイントはいずれも、水中に80で24時間の侵漬では膨れ、収縮または密着力喪失の徴候を示さなかった。

実施例66ないし102ならびに比較例D、E、FおよびG

後の表8に挙げた分散剤(4.8部)を、水(37.6部)および2-アミノ-2-メチルプロパノール(0.6部)に加え、2-アミノ-2-メチルプロパノールでpHを10ないし10.2に調整して、ミルベースを調製した。該水・分散剤混合物を水蒸気浴で温めて分散剤を完全に溶解させた。次いで分散剤水溶液を冷却して、dispermat potに注入し、撹拌しながら二酸化チタン(Tioxide TR 92、79.84部)を添加し、さらに続いて直径1mmのガラスビーズ(180部)を撹拌しながら加えた。次に該ミルベースをDispermat F1分散機(西独VMA Getzmann製)で、冷却ジャケットに水を通さずに3000rpmの速度で30分間磨砕を行った。磨砕中に温度が30ないし40に上昇した。次にミルベースを冷却し、ガラスビーズからペイントを濾別した。次いで、下式によって与えられる量のNeocryl XK 90樹脂およびプロピレングリコールを加え、該ペイントをレッドダウンして、最終容積にした。

$$\text{Neocryl 樹脂の重量} = Y \times \frac{212.4}{122.84}$$

$$\text{プロピレングリコールの重量} = Y \times \frac{8.8}{122.84}$$

式中、Yはミルベースの収量である。

レッドダウンペイントは一夜間(16時間)放置して脱気した後、自動塗装機(KCC 202、Zeneca Ltd)で、No. 8 Kバーを用い、下塗りパネルおよび裸のアルミニウムパネルに塗装して、100μmの湿潤膜厚を得た。塗膜は90分間風乾した後、オーブンで12030分焼付けて硬化させた。乾燥塗膜の20°光沢は最終的にノボグロスメーター(Novogloss Meter)(Rhpoint Instrumentation、英国)を用いて測定した。

2-アミノ-2-メチルプロパノールを使用せず、また水の量を37.6部から38.2部に増した以外は同一の方向で、ナフトール10EOを用いるミルベースを調製した。該結果は下表8に示す。

表 8

平均20° 光沢			
実施例	分散剤	アルミニウムパネル	下塗りパネル
66	4	43.8	47.9
67	5	33.2	24.2
68	6	22.6	23.5
69	13	38.9	35.9
70	14	43.4	33.0
71	15	49.9	40.7
72	16	50.8	45.0
73	17	57.6	48.9
74	18	30.2	30.9
75	19	46.8	41.0
76	20	56.4	49.0
77	21	49.6	27.8
78	22	48.4	43.9
79	23	24.4	23.7
80	24	50.8	45.4
81	25	37.9	29.0
82	26	59.3	53.0
83	27	56.5	51.2
84	28	59.9	49.9
85	29	39.7	32.6
86	30	48.5	41.6
87	31	52.9	47.2
88	32	58.3	50.8

10

20

30

40

表 8 (続)

平均20° 光沢			
実施例	分散剤	アルミニウムパネル	下塗りパネル
89	33	56.4	47.5
90	34	49.2	39.3
91	35	NT	NT
92	36	48.6	44.5
93	37	57.3	51.7
94	38	46.0	39.7
95	39	35.7	35.5
96	40	17.0	14.3
97	41	55.3	45.0
D	A	34.1	37.0
E	B	31.5	33.8
F	C	23.9	19.4
98	42	57.2	50.8
99	43	54.3	48.2
100	44	56.4	50.4
101	45	52.1	49.6
102	46	37.3	30.2
103	47	32.5	32.8
104	48	39.5	35.1
105	49	38.7	35.3
106	50	38.4	32.5
107	51	42.8	38.3
G	BNE	34.1	34.72

表8の脚注

NT = 分散剤が十分に溶解せず、試験を行わなかった

BNE = GB 2,060,715に開示されている通りのβ-ナフトール-10-
エトキシレート

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
C 0 8 L 67/04 (2006.01)		C 0 8 L 67/04
C 0 9 D 171/02 (2006.01)		C 0 9 D 171/02

(74)代理人

弁理士 細川 伸哉

(74)代理人

弁理士 野矢 宏彰

(74)代理人

弁理士 松山 美奈子

(72)発明者 ショフィールド, ジョン・デイヴィッド

イギリス国ベリー ビーエル8 4エイチピー, グリーンマウト, ホルクーム・ロード 482,
オールド・オーク・ハウス

(72)発明者 セトフォード, ディーン

イギリス国ロックデイル オーエル12 7キューズィー, ノーデン, ヘリティッジ・グリーン,
ウォールバンク・ビュー 3

審査官 中川 淳子

(56)参考文献 特開昭61-194091(JP, A)

特開昭49-051400(JP, A)

特開平06-122835(JP, A)

特開平03-174240(JP, A)

Die Makromolekulare Chemie, 1972年, 156, 143-156

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 65/32 - 65/338

C08L 71/02 - 71/03