(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/150875 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01)　*C08K 3/22* (2006.01)
B01F 17/44 (2006.01)　*C08K 3/26* (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01)　*C08K 3/34* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)　*C08L 71/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/048274

(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 2018-014592　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).

(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). 城籔 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, 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.

(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)）

WO 2019/150875 A1

(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 a fatty acid ester (A) of a polyoxyalkylene glycerol ether, wherein the carbon number of the fatty acid constituting the fatty acid ester (A) is 8 to 30. The fatty acid constituting the fatty acid ester (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。 ポリオキシアルキレングリセリルエーテルの脂肪酸エステル（Ａ）を含有するフィラー用分散剤であって、前記脂肪酸エステル（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。前記脂肪酸エステル（Ａ）を構成する脂肪酸は不飽和脂肪酸を含んでもよい。

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、例えば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、ポリオキシアルキレングリセリルエーテルの脂肪酸エステル（Ａ）を含有するフィラー用分散剤であっ

て、前記脂肪酸エステル（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、ポリオキシアルキレングリセリルエーテルの脂肪酸エステル（Ａ）（以下、単に脂肪酸エステル（Ａ）ということがある。）を含有する。前記脂肪酸エステル（Ａ）は、その構成脂肪酸の炭素数が８～３０である。

[0011] 上記脂肪酸エステル（Ａ）の製法は特に限定されず、ポリオキシアルキレングリセリルエーテルと脂肪酸とをエステル化する方法、ポリオキシアルキレングリセリルエーテル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、グリセリン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] 前記ポリオキシアルキレングリセリルエーテルとしては、グリセリン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。

[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、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、脂肪酸エステル（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。脂肪酸エステル（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

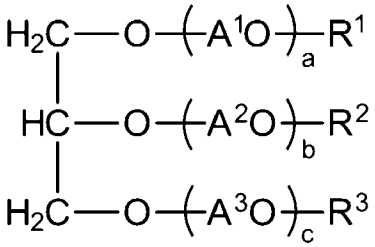
好ましく、７０モル％以上であることがより好ましく、８０モル％以上であることがさらに好ましい。また、分散性がより優れ、分散体の粘度がより低くなることから、脂肪酸エステル（Ａ）を構成する脂肪酸の炭素数は８～２４が好ましく、８～２０がより好ましく、８～１８が更に好ましい。

[0016] 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。

[0017] 脂肪酸エステル（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、１．５～２５個であることがより好ましく、２～２０個であることがさらに好ましい。

[0018] 脂肪酸エステル（Ａ）は、下記一般式（１）で表す化合物であることが好ましい。

[0019] [化1]



（１）

[0020] 式（１）中、R^1、R^2およびR^3は、それぞれ独立して水素原子または炭素数８～３０である脂肪族アシル基であり、少なくとも１つは脂肪族アシル基である。A^1O、A^2OおよびA^3Oは、それぞれ独立して、炭素数が１～４のオキシアルキレン基であり、ａ、ｂおよびｃはアルキレンオキシドの平均付加モル数を表し、ａ＋ｂ＋ｃは１～３０である。

[0021] 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で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、炭素数８～２４が好ましく、より好ましくは炭素数８～２０であり、更に好ましくは炭素数８～１８である。

[0022] 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で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、ａ＋ｂ＋ｃは、より好ましくは１．５～２５であり、更に好ましくは２～２０である。

[0023] 脂肪酸エステル（Ａ）の平均エステル化度は、特に限定されないが、０．５～２．５であることが好ましく、より好ましくは１．０～２．３である。ここで、平均エステル化度とは、ポリオキシアルキレングリセリルエーテルの３つのヒドロキシル基の水素原子を脂肪族アシル基に置換した数（エステル化度）の算術平均であり、すなわち、ポリオキシアルキレングリセリルエーテル１モルに対してエステル化した脂肪酸のモル数の比である。平均エステル化度は、ＧＰＣ分析（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により、脂肪酸エステル（Ａ）のモノエステル、ジエステル及びトリエステルのそれぞれの面積の加重平均より算出される。尚、ＧＰＣの測定条件は、下記のとおりである。

[0024] ［ＧＰＣの測定条件］

ＧＰＣの測定は下記測定装置を用い、溶離液としてＴＨＦ（テトラヒドロフラン）を毎分０．８ｍＬの流速で流し、３０℃の恒温槽中でカラムを安定させる。そこにＴＨＦに溶解した５ｍｇ／ｍＬの濃度の試料溶液を１００μＬ注入して測定を行う。

・測定装置：Ｓｈｉｍａｄｚｕ　ＧＰＣ　ｓｙｓｔｅｍ（（株）島津製作所製）

・ポンプ：ＬＣ－１０Ａ（（株）島津製作所製）

・検出器：ＲＩＤ－１０Ａ（（株）島津製作所製）

・分析カラム：Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ－Ｇ、Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ－８０１、Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ－８０２、Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ－８０２．５及びＳｈｏｄｅｘ　ＫＦ－８０３を直列に連結（いずれも昭和電工(株)製）

・データ分析：ＬａｂＳｏｌｕｔｉｏｎ　ＧＰＣ（（株）島津製作所製）。

[0025] 本実施形態に係るフィラー用分散剤は、上記脂肪酸エステル（Ａ）を含有するものであり、脂肪酸エステル（Ａ）のみで構成されてもよく、あるいはまた、脂肪酸エステル（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。

[0026] 本実施形態のフィラー用分散剤は、各種のフィラーの分散に用いられる。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。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 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

。

[0030] 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。

[0031] 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、クレー、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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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。樹脂とは、天然樹脂と合成樹脂の総称であり、ゴムも含まれる。樹脂の具体例としては、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、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリルゴム、シリコ

ーンゴム、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、シリコーン樹脂、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。

[0038] 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

[0039] ［製造例１（分散剤１の合成）］

オートクレーブにグリセリン９２ｇ（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／ｃｍ^2、温度１３０℃の条件にてエチレンオキシド４４０ｇ（１０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ポリオキシエチレングリセリルエーテルを得た。このポリオキシエチレングリセリルエーテルを撹拌機、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、２－エチルヘキサン酸２４５ｇ（１．７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、上記式（１）で表される分散剤１（ａ＋ｂ＋ｃ＝１０、脂肪族アシル基：$C_7H_{15}CO-$、平均エステル化度：１．７）を得た。

[0040] ［製造例２（分散剤２の合成）］

２－エチルヘキサン酸に代えてイソノナン酸２８７ｇ（１．７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（ａ＋ｂ＋ｃ＝１０、脂肪族アシル基：$C_8H_{17}CO-$、平均エステル化度：１．７）を得た。

[0041] ［製造例３（分散剤３の合成）］

２－エチルヘキサン酸に代えてラウリン酸３４０ｇ（１．７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（ａ＋ｂ＋ｃ＝１０、脂肪族アシル基：$C_{11}H_{23}CO-$、平均エステル化度：１．７）を得た。

[0042] ［製造例４（分散剤４の合成）］

２－エチルヘキサン酸に代えてステアリン酸４８３ｇ（１．７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（ａ＋ｂ＋ｃ＝１０、脂肪族アシル基：$C_{17}H_{35}CO-$、平均エステル化度：１．７）を得た。

[0043] ［製造例５（分散剤５の合成）］

２－エチルヘキサン酸に代えてオレイン酸４８０ｇ（１．７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５（ａ＋ｂ＋ｃ＝１０、脂肪族アシル基：$C_{17}H_{33}CO-$、平均エステル化度：１．７）を得た。

[0044] ［製造例６（分散剤６の合成）］

２－エチルヘキサン酸に代えてベヘン酸５８０ｇ（１．７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６（ａ＋ｂ＋ｃ＝１０、脂肪族アシル基：$C_{21}H_{43}CO-$、平均エステル化度：１．７）を得た。

[0045] ［製造例７（分散剤７の合成）］

２－エチルヘキサン酸に代えてパルミトレイン酸４３３ｇ（１．７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７（ａ＋ｂ＋ｃ＝１０、脂肪族アシル基：$C_{15}H_{29}CO-$、平均エステル化度：１．７）を得た。

[0046] ［製造例８（分散剤８の合成）］

オレイン酸の使用量を３３９ｇ（１．２モル）とした以外は製造例５と同様の操作を行い、式（１）で表される分散剤８（ａ＋ｂ＋ｃ＝１０、脂肪族アシル基：$C_{17}H_{33}CO-$、平均エステル化度：１．２）を得た。

[0047] ［製造例９（分散剤９の合成）］

オレイン酸の使用量を６２１ｇ（２．２モル）とした以外は製造例５と同様の操作を行い、式（１）で表される分散剤９（ａ＋ｂ＋ｃ＝１０、脂肪族アシル基：$C_{17}H_{33}CO-$、平均エステル化度：２．２）を得た。

[0048] ［製造例１０（分散剤１０の合成）］

エチレンオキシドの使用量を８８ｇ（２モル）とした以外は製造例５と同様の操作を行い、式（１）で表される分散剤１０（ａ＋ｂ＋ｃ＝２、脂肪族アシル基：$C_{17}H_{33}CO-$、平均エステル化度：１．７）を得た。

[0049] ［製造例１１（分散剤１１の合成）］

エチレンオキシドの使用量を８８０ｇ（２０モル）とした以外は製造例５と同様の操作を行い、式（１）で表される分散剤１１（ａ＋ｂ＋ｃ＝２０、脂肪族アシル基：$C_{17}H_{33}CO-$、平均エステル化度：１．７）を得た。

[0050] ［製造例１２（分散剤１２の合成）］

エチレンオキシドに代えてプロピレンオキサイド５８０ｇ（１０モル）を用いた以外は製造例５と同様の操作を行い、式（１）で表される分散剤１２（ａ＋ｂ＋ｃ＝１０、脂肪族アシル基：$C_{17}H_{33}CO-$、平均エステル化度：１．７）を得た。

[0051] ［製造例１３（分散剤１３の合成）］

エチレンオキシド４４０ｇ（１０モル）に代えて、エチレンオキシド２２０ｇ（５モル）とプロピレンオキシド２９０ｇ（５モル）を同時に反応させた以外は製造例５と同様の操作を行い、式（１）で表される分散剤１４（ａ＋ｂ＋ｃ＝１０、脂肪族アシル基：$C_{17}H_{33}CO-$、平均エステル化度：１．７）を得た。

[0052] ［製造例１４（分散剤１４の合成）］

エチレンオキシド４４０ｇ（１０モル）に代えて、プロピレンオキシド２９０ｇ（５モル）、続いてエチレンオキシド２２０ｇ（５モル）を反応させた以外は製造例５と同様の操作を行い、式（１）で表される分散剤１４（ａ＋ｂ＋ｃ＝１０、脂肪族アシル基：$C_{17}H_{33}CO-$、平均エステル化度：１

．７）を得た。

[0053] ［製造例１５（分散剤１５の合成）］

エチレンオキシド４４０ｇ（１０モル）に代えて、１，２－ブチレンオキシド３６０ｇ（５モル）、続いてエチレンオキシド２２０ｇ（５モル）を反応させた以外は製造例５と同様の操作を行い、式（１）で表される分散剤１５（ａ＋ｂ＋ｃ＝１０、脂肪族アシル基：$C_{17}H_{33}CO-$、平均エステル化度：１．７）を得た。

[0054] ［製造例１６（分散剤１６の合成）］

オートクレーブにグリセリン９２ｇ（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／ｃｍ^2、温度１３０℃の条件にてエチレンオキシド４４０ｇ（１０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ポリオキシエチレングリセリルエーテルを得た。このポリオキシエチレングリセリルエーテルを撹拌機、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５０４ｇ（１．７モル）、テトラブチルチタネート０．５ｇ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１６（ａ＋ｂ＋ｃ＝１０、脂肪族アシル基：$C_{17}H_{33}CO-$、平均エステル化度：１．７）を得た。

[0055] ［製造例１７（分散剤１７の合成）］

撹拌機、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グリセリン９２ｇ（１モル）、オレイン酸４８０ｇ（１．７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、グリセリンモノオレートを得た。このグリセリンモノオレート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／ｃｍ^2、温度１３０℃の条件にてエチレンオキシド４４０ｇ（１０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１７（ａ＋ｂ＋ｃ＝１０、脂肪族アシル基：$C_{17}H_{33}CO-$、平均エステル化度：１．７）を得た。

[0056] ［製造例１８（分散剤１８の合成）］

２－エチルヘキサン酸に代えて酢酸１０２ｇ（１．７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１８（式（１）において、ａ＋ｂ＋ｃ＝１０、アシル基：CH_3CO-、平均エステル化度：１．７）を得た。

[0057] ［製造例１９（分散剤１９の合成）］

オートクレーブにグリセリン９２ｇ（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／ｃｍ^2、温度１３０℃の条件にてエチレンオキシド４４０ｇ（１０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１９（式（１）において、ａ＋ｂ＋ｃ＝１０、R^1，R^2，R^3＝Ｈ）を得た。

[0058] ［実施例１～１７、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℃で溶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。

[0059] ［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。

[0060] ［実施例１８、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。

[0061] ［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１８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。

[0062] ［実施例１９、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１８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。

[0063] ［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１９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。

[0064] 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。

[0065] （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１～１８および比較例１～３は２００℃、実施例１９～２０および比較例４～７は３００℃である。

[0066] （耐衝撃性）

射出成形機（ＳＧ７５Ｍｋ－ＩＩ、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／ｍ^2）を測定した。

[0067]

[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	193	32
実施例2	2	ポリ乳酸	モンモリロナイト	191	34
実施例3	3	ポリ乳酸	モンモリロナイト	190	30
実施例4	4	ポリ乳酸	モンモリロナイト	195	36
実施例5	5	ポリ乳酸	モンモリロナイト	160	52
実施例6	6	ポリ乳酸	モンモリロナイト	201	32
実施例7	7	ポリ乳酸	モンモリロナイト	168	50
実施例8	8	ポリ乳酸	モンモリロナイト	165	49
実施例9	9	ポリ乳酸	モンモリロナイト	166	48
実施例10	10	ポリ乳酸	モンモリロナイト	167	50
実施例11	11	ポリ乳酸	モンモリロナイト	170	48
実施例12	12	ポリ乳酸	モンモリロナイト	183	42
実施例13	13	ポリ乳酸	モンモリロナイト	179	42
実施例14	14	ポリ乳酸	モンモリロナイト	172	40
実施例15	15	ポリ乳酸	モンモリロナイト	187	37
実施例16	16	ポリ乳酸	モンモリロナイト	161	53
実施例17	17	ポリ乳酸	モンモリロナイト	162	52
実施例18	5	ポリアミド	ガラス繊維	188	72
実施例19	5	ポリアミド	タルク	167	41
比較例1	18	ポリ乳酸	モンモリロナイト	560	10
比較例2	19	ポリ乳酸	モンモリロナイト	612	13
比較例3	-	ポリ乳酸	モンモリロナイト	1281	3
比較例4	18	ポリアミド	ガラス繊維	534	25
比較例5	-	ポリアミド	ガラス繊維	1352	10
比較例6	18	ポリアミド	タルク	503	13
比較例7	-	ポリアミド	タルク	1121	7

[0068] 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１～１７を用いた実施例１～１７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１８，１９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１８，１９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。

[0069] ［実施例２１～３８、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。

[0070] 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。

[0071] （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。

[0072] （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、ＩＳＯ１１３４５Ｂ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。

[0073]

[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20	1	85	112
実施例21	2	83	110
実施例22	3	82	115
実施例23	4	88	110
実施例24	5	68	140
実施例25	6	87	120
実施例26	7	71	133
実施例27	8	70	137
実施例28	9	71	135
実施例29	10	70	139
実施例30	11	75	131
実施例31	12	84	117
実施例32	13	79	124
実施例33	14	76	130
実施例34	15	81	118
実施例35	16	72	140
実施例36	17	70	139
比較例8	-	100	100
比較例9	18	90	105
比較例10	19	92	106

[0074] 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１～１７を用いた実施例２０～３６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１８，１９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。

[0075] 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] ポリオキシアルキレングリセリルエーテルの脂肪酸エステル（Ａ）を含有するフィラー用分散剤であって、

前記脂肪酸エステル（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] 前記ポリオキシアルキレングリセリルエーテルの脂肪酸エステル（Ａ）を構成する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] 前記ポリオキシアルキレングリセリルエーテルの脂肪酸エステル（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または２に記載のフィラー用分散剤。

[請求項4] 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１～３のいずれか１項に記載のフィラー用分散剤。

[請求項5] フィラーを樹脂に分散させるために用いられる、請求項１～４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/JP2018/048274

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, 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, 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	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	1-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
28.02.2019	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/JP2018/048274

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], [0031], [0032] & US 5421864 A, claims 1, 3, column 1, lines 12-26, column 2, lines 10-31, inventive examples 4, 5 & EP 585951 A2 & JP 6-126144 A	1, 3-5 2
X	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	1-5
A	JP 2009-263537 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 12 November 2009 (Family: none)	1-5
A	JP 2002-256113 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 11 September 2002 & US 2002/0042462 A1 & EP 1179561 A1	1-5
A	JP 2-75677 A (NIPPON OIL & FATS CO., LTD.) 15 March 1990 & US 5104925 A & EP 361203 A1	1-5
A	JP 7-216290 A (TOYO INK MFG CO., LTD.) 15 August 1995 (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０４８２７４

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, 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, 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	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	1-5

☑　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	国際調査報告の発送日
２８．０２．２０１９	１９．０３．２０１９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　５２７７
長岡　真
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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]，[0031]-[0032]	1,3-5
A	& US 5421864 A claims 1,3，column 1 l.12-26，column 2 l.10-31，Inventive Example 4,5 & 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・インコーポレイテツド) 1980.03.06, 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	1-5
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)	1-5
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	1-5
A	JP 2-75677 A (日本油脂株式会社) 1990.03.15, & US 5104925 A & EP 361203 A1	1-5
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)	1-5