

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5733817号  
(P5733817)

(45) 発行日 平成27年6月10日(2015. 6. 10)

(24) 登録日 平成27年4月24日(2015. 4. 24)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 290/06 (2006. 01)

C O 8 F 290/06

C O 8 F 212/02 (2006. 01)

C O 8 F 212/02

C O 8 F 220/02 (2006. 01)

C O 8 F 220/02

C O 8 F 216/14 (2006. 01)

C O 8 F 216/14

B O 1 F 17/52 (2006. 01)

B O 1 F 17/52

請求項の数 10 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-521331 (P2010-521331)  
 (86) (22) 出願日 平成20年7月23日 (2008. 7. 23)  
 (65) 公表番号 特表2010-536964 (P2010-536964A)  
 (43) 公表日 平成22年12月2日 (2010. 12. 2)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/006023  
 (87) 国際公開番号 W02009/024235  
 (87) 国際公開日 平成21年2月26日 (2009. 2. 26)  
 審査請求日 平成23年5月10日 (2011. 5. 10)  
 (31) 優先権主張番号 102007039785. 4  
 (32) 優先日 平成19年8月23日 (2007. 8. 23)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 398056207  
 クラリアント・ファイナンス・（ビーブイ  
 アイ）・リミテッド  
 イギリス領ヴァージン諸島、トートーラ、  
 ロード・タウン、ウィックハムズ・ケイ、  
 シトコ ビルディング（番地なし）  
 (74) 代理人 100069556  
 弁理士 江崎 光史  
 (74) 代理人 100111486  
 弁理士 鍛冶澤 實  
 (74) 代理人 100139527  
 弁理士 上西 克礼  
 (74) 代理人 100164781  
 弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

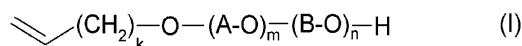
(54) 【発明の名称】 アリルエーテル及びビニルエーテルベースの非イオン性水溶性添加剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

モノマー（A）、（B）及び（C）を重合して得られるコポリマーであって、ここで、  
 （A）は下記式（I）で示されるモノマーであり、

【化 1】

[ 式中、A は、C<sub>2</sub> - ~ C<sub>4</sub> - アルキレンを表し、そして、B は、A とは異なる C<sub>2</sub> - ~ C<sub>4</sub> - アルキレンを表し、

k は、0 又は 1 の数値であり、

m は、0 ~ 500 の数値であり；

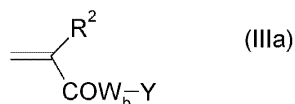
n は、0 ~ 500 の数値であり、

ここで m + n の合計は、1 ~ 1000 である。 ] ；

（B）は芳香族基を有するエチレン性不飽和モノマーであり；そして、

（C）は、下記式（III a）又は下記式（III b）の化合物であり；

【化 2】



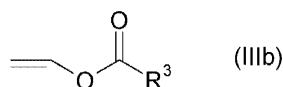
[ 式中、

$R^2$  は、水素又はメチルを表し、

$Y$  は、1～30個のC原子を有する脂肪族炭化水素基を表し、該基は直鎖、分岐鎖、又は環状構造であってもよく、ヘテロ原子O、N及び/又はSを含んでいても良く、また、不飽和であってもよく、

$W_b$  は、酸素又はNH基を表す。]

【化3】



[  $R^3$  は、1～30個のC原子を有する脂肪族炭化水素基を表し、該基は直鎖、分岐鎖、又は環状構造であることができ、ヘテロ原子O、N及び/又はSを含んでいても良く、また、不飽和であってもよい。]

前記コポリマー。

【請求項2】

モノマー(A)のモル分率が1～80%、モノマー(B)のモル分率が0.1～80%であり、そしてモノマー(C)のモル分率が0.1～80%であることを特徴とする、請求項1に記載のコポリマー。

【請求項3】

モノマー(A)のモル分率が10～70%、モノマー(B)のモル分率が10～60%であり、そしてモノマー(C)のモル分率が10～60%であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のコポリマー。

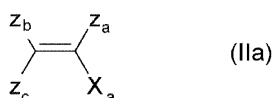
【請求項4】

アルキレンオキシド単位(A-O)<sub>m</sub>及び(B-O)<sub>n</sub>がブロック状に配置されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項5】

モノマー(B)が、下記式(IIa)又は下記式(IIb)の化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のコポリマー：

【化4】



[ 式中、

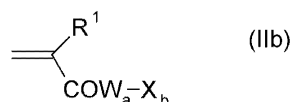
$X_a$  は、3～30個のC原子を有する芳香族基又は芳香脂肪族基を表し、該基は一つか二つ以上のヘテロ原子N、O及びSを任意に含んでいても良く、

$Z_a$  は、H又は(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-アルキルを表し、

$Z_b$  は、H又は(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-アルキルを表し、そして、

$Z_c$  は、H又は(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-アルキルを表している。]

【化5】



[ 式中、 $R^1$  は、水素又はメチルを表し、

$X_b$  は、3～30個のC原子を有する芳香族基又は芳香脂肪族基であり、該基は一つか二つ以上のヘテロ原子N、O及びSを任意に含んでいても良く、

$W_a$  は、酸素又はNH基を表す。]

【請求項6】

モノマー(B)が、スチレン、1-ビニルイミダゾール、ベンジルメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート又はフェネチルメタクリレートであることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項7】

10

20

30

40

50

モノマー（Ｃ）が、アクリル酸及びメタクリル酸のアルキルエステル又はアルキルアミドであり、ただしアルキルがメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、２－エチルヘキシル、２－エトキシエチル、ミリスチル、ラウリル又はオクタデシルであることを特徴とする請求項１～６のいずれか一項に記載のコポリマー。

【請求項８】

請求項１～７のいずれか一項に記載のコポリマーを製造する方法において、モノマー（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）をフリーラジカル重合する、上記製造方法。

【請求項９】

分散剤としての、請求項１～７のいずれか一項に記載のコポリマーの使用。

【請求項１０】

フィラーのための分散剤としての、請求項１～７のいずれか一項に記載のコポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明の対象は、水性顔料調合物のための分散剤として使用することができる新規の非イオン性コポリマー及びそのコポリマーを製造するための方法である。

【背景技術】

【０００２】

これまでの慣用のノボラックベースの非イオン性分散剤は、その製造過程の結果として、アルキルフェノールの残渣、しばしばニルフェノールの残渣、及びそれらのエトキシレートの残渣を含んでいる。アルキルフェノールエトキシレート又はその分解生成物は、環境中で殆ど分解されないで、蓄積する。これらは水生生物に対してホルモン効果を有し問題となる。従って、多くの国では、オープンループシステムでアルキルフェノール又はそのエトキシレートを含む物質の使用を制限するか又は禁止する法律（例えば、２００３／５３／ＥＣ）が導入されている。

【０００３】

米国特許第２００５ ０８５ ５６３号明細書には、ビニルにより官能化されたポリエーテル及びスチレンオキシドの共重合により得られる分散剤が記載されている。欧州特許出願公開第０ ８９４ ８１１Ａ号明細書及び欧州特許出願公開第０ ７３６ ５５３Ａ号明細書には、不飽和カルボン酸誘導体及びオキシアルキレングリコールアルキルエーテル並びにジカルボン酸誘導体をベースとするコポリマーが記載されており、これらは水硬性結合剤、特に、セメントで使用するのに適している。独国特許発明第１００ １７ ６６７Ａ号明細書には、水性顔料調合物を製造するためにこのコポリマーを使用することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】米国特許第２００５ ０８５ ５６３号明細書

【特許文献２】欧州特許出願公開第０ ８９４ ８１１Ａ号明細書

【特許文献３】欧州特許出願公開第０ ７３６ ５５３Ａ号明細書

【特許文献４】独国特許発明第１００ １７ ６６７Ａ号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

従来の研究で、非イオン性のノボラックシステムと同等の分散剤を合成するのは未だ非常に困難であるということが分かっている。したがって、有機顔料を４０％を超える高濃度で低粘度分散体に分散することができる新規の分散剤の需要が存在している。この分散体は容易に製造できる必要がある：すなわち顔料が容易に湿潤され、容易に水性媒体になじむ必要がある。分散体は高く再生可能な色強度を有しそして数年の間にわたり安定性を

10

20

30

40

50

保持する必要がある。同様に、さらなる色彩パラメータ、例えば、色相角及び色さえも再生可能で安定性を有する必要がある。さらに、分散体は、低い粘度を有する必要がある；顔料は凝集や綿状沈殿を起こしてはならず、懸濁や沈殿を起こしてはならない。分散体は、適用媒体中で、発泡してはならず、また、発泡体を生じさせても、発泡を促進させてもならない。さらに、分散剤は種々の適用媒体の分散体に対しての広い相溶性に貢献する必要がある。さらに、分散体は、せん断安定性を備えている必要がある。すなわち、色強度又は色調がせん断の下に変化してはならず、また分散体は、これらの条件下で綿状沈殿とならない安定性を保有する必要がある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

10

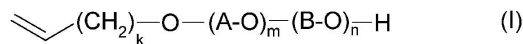
本発明者は驚くべきことに、ポリエチレン - ノポリプロピレングリコール - モノビニルエーテル若しくは - モノアリルエーテルからなるマクロモノマーにより製造される特定の非イオン性櫛型コポリマーにより当該課題が解決されることを見出した。

【0007】

従って、本発明の対象は、モノマー（A）、（B）及び（C）を重合して得られるコポリマーであり、ここで、

（A）は式（I）で示されるモノマーであり、

【化1】



20

[式中、

Aは、 $\text{C}_2$  - ~  $\text{C}_4$  - アルキレンを表し、そして、

Bは、Aとは異なる $\text{C}_2$  - ~  $\text{C}_4$  - アルキレンを表し、

kは、0又は1の数値であり、

mは、0 ~ 500、好ましくは0 ~ 50の数値であり；

nは、0 ~ 500、好ましくは0 ~ 50の数値であり、

ここで $m + n$ の合計は、1 ~ 1000である。]；

（B）は芳香族基を有するエチレン性不飽和モノマーであり；そして、

（C）はアルキル基を有するエチレン性不飽和モノマーである。

【0008】

30

本発明のコポリマーは、フリーラジカル重合の開始、又は連鎖移動反応、又は連鎖停止反応により形成される通常の末端基、例えば、プロトン、フリーラジカル開始剤由来の基、又は連鎖移動剤由来の硫黄含有基を有している。

【0009】

モノマーのモル比は、モノマー（A）のモル分率が1 ~ 80%、モノマー（B）のモル分率が0.1 ~ 80%及びモノマー（C）のモル分率が0.1 ~ 80%であるのが好ましい。モノマーのモル比は、特に好ましくは、モノマー（A）のモル分率が10 ~ 70%、モノマー（B）のモル分率が10 ~ 60%及びモノマー（C）のモル分率が10 ~ 60%である。

【0010】

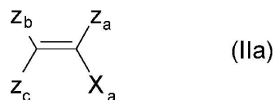
40

好ましいモノマー（A）は、Aがエチレン、Bがプロピレンを意味するか、又は、Aがプロピレン、Bがエチレンを意味するものである。アルキレンオキシド単位 $(\text{A}-\text{O})_m$ 及び $(\text{B}-\text{O})_n$ は、ランダムに、又は好ましい実施形態においては、ブロック状に配置され存在していてもよい。原則として、アルキレンオキシド単位の総量は、 $n + m = 1 \sim 1000$ であってもよく、好ましくは1 ~ 500、特に2 ~ 100、特に好ましくは5 ~ 100である。

【0011】

好ましいモノマー（B）は、式（IIa）又は式（IIb）で示される：

## 【化 2】



[ 式中、

$X_a$  は、3 ~ 30 の C 原子を有する芳香族基又は芳香脂肪族基を表し、該基は一つか二つ以上のヘテロ原子 N、O 及び S を任意に含んでも良く、

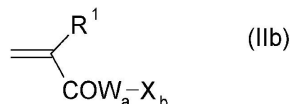
$Z_a$  は、H 又は (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) - アルキルを表し、

$Z_b$  は、H 又は (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) - アルキルを表し、そして、

$Z_c$  は、H 又は (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) - アルキルを表す。 ] ;

10

## 【化 3】



[ 式中、

$R^1$  は、水素又はメチルを表し、

$X_b$  は、3 ~ 30 の C 原子を有する芳香族基又は芳香脂肪族基を表し、該基は一つか二つ以上のヘテロ原子 N、O 及び S を任意に含んでも良く、

$W_a$  は、酸素又は N H 基を表す。 ]

## 【 0 0 1 2 】

20

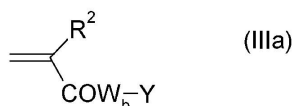
モノマー (B) は、例えば、アクリル酸及びメタクリル酸の以下のエステル及びアミドを包含している：フェニル、ベンジル、トリル、2 - フェノキシエチル、フェネチル。さらにモノマー (B) としては、スチレン及びその誘導体などのビニル芳香族モノマーがあり、例えば、ビニルトルエン、アルファ - メチルスチレンである。芳香族単位としては、また、複素芳香族とすることもでき、例えば、1 - ビニルイミダゾールである。特に好ましいモノマー (B) として以下のものとすることができる：スチレン、1 - ビニルイミダゾール、ベンジルメタクリレート、2 - フェノキシエチルメタクリレート及びフェネチルメタクリレート。

## 【 0 0 1 3 】

好ましいモノマー (C) は、式 (III a) 又は式 (III b) で示される：

30

## 【化 4】



[ 式中、

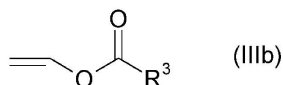
$R^2$  は、水素又はメチルを表し、

Y は、1 ~ 30 個の C 原子、好ましくは 6 ~ 30 個の C 原子、特に好ましくは 9 ~ 20 個の C 原子を有する脂肪族炭化水素基を表し、直鎖、分岐鎖、又は環状構造であることができ、ヘテロ原子 O、N 及び / 又は S を含んでも良く、また、不飽和とすることもでき、

40

$W_b$  は、酸素又は N H 基を表す。 ] ;

## 【化 5】



[ 式中、

$R^3$  は、1 ~ 30 個の C 原子、好ましくは 6 ~ 20 個の C 原子、特に好ましくは 8 ~ 12 個の C 原子を有する脂肪族炭化水素基を表し、直鎖、分岐鎖、又は環状構造であることができ、ヘテロ原子 O、N 及び / 又は S を含んでも良く、また、不飽和とすることもできる。 ]

50

## 【 0 0 1 4 】

モノマー（C）としては、例えば、アクリル酸及びメタクリル酸の以下のエステル及びアミドが挙げられる：メチル - 、エチル - 、プロピル - 、イソプロピル - 、n - ブチル - 、イソブチル - 、t - ブチル - 、ペンチル - 、ヘキシル - 、2 - エチルヘキシル - 、3 , 3 - ジメチルブチル - 、ヘプチル - 、オクチル - 、イソオクチル - 、ノニル - 、ラウリル - 、セチル - 、ステアリル - 、ベヘニル - 、シクロヘキシル - 、トリメチルシクロヘキシル - 、t - ブチルシクロヘキシル - 、ボルニル - 、イソボルニル - 、アダマンチル - 、( 2 , 2 - ジメチル - 1 - メチル ) プロピル - 、シクロペンチル - 、4 - エチル - シクロヘキシル - 、2 - エトキシエチル - 、テトラヒドロフルフリル - 及びテトラヒドロピラニル - 。

10

## 【 0 0 1 5 】

モノマー（C）としては、さらにカルボン酸のビニルエステルが含まれ、例えば、ラウリン酸ビニルエステル、ミリスチン酸ビニルエステル、ステアリン酸ビニルエステル、ベヘン酸ビニルエステル、ピバリン酸ビニルエステル、ネオヘキサノ酸ビニルエステル、ネオヘプタン酸ビニルエステル、ネオオクタン酸ビニルエステル、ネオノナン酸ビニルエステル、ネオデカン酸ビニルエステル、及びネオウンデカン酸ビニルエステルがある。この場合、これらのカルボン酸の混合物のビニルエステルも同様に使用することができる。

## 【 0 0 1 6 】

好ましいモノマー（C）としては、アクリル酸及びメタクリル酸の以下のアルキル - エステル及びアルキル - アミドが挙げられる：メチル - 、エチル - 、プロピル - 、ブチル - 、イソブチル - 、2 - エトキシエチル - 、ミリスチル - 、オクタデシル - 、及び、特に好ましくは2 - エチルヘキシル - 及びラウリル - 。

20

## 【 0 0 1 7 】

本発明のコポリマーは、 $10^3 \text{ g/mol} \sim 10^9 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $10^3 \sim 10^7 \text{ g/mol}$ 、特に好ましくは $10^3 \sim 10^5 \text{ g/mol}$ の分子量を有する。

## 【 0 0 1 8 】

モノマー（A）と芳香族及び脂肪族モノマー（B）及び（C）を組み合わせることによって、ノボラックタイプの分散剤の特性をまさに模倣することになり、それにより非常に類似した特性プロファイルが得られる。

30

## 【 0 0 1 9 】

本発明のコポリマーの製造は、フリーラジカル重合によって行うことができる。重合反応は、連続式、バッチ式、又は半連続式により行うことができる。重合反応は、沈殿重合、乳化重合、溶液重合、バルク重合又はゲル重合により実施することが有利である。本発明のコポリマーの特性プロファイルのためには、溶液重合が特に有利である。

## 【 0 0 2 0 】

重合反応の溶媒としては、実質的にフリーラジカル重合反応に不活性であるすべての有機又は無機溶媒を使用することができ、例えば、エチルアセテート、n - ブチルアセテート又は1 - メトキシ - 2 - プロピルアセテート、並びにアルコール、例えば、エタノール、i - プロパノール、n - ブタノール、2 - エチルヘキサノール又は1 - メトキシ - 2 - プロパノールばかりでなく、ジオール、例えば、エチレングリコール及びプロピレングリコールである。また、ケトン、例えば、アセトン、ブタノン、ペンタノン、ヘキサノン及びメチルエチルケトン、並びに、酢酸、プロピオン酸、及び酪酸のアルキルエステル、例えば、エチルアセテート、ブチルアセテート及びアミルアセテート、並びにエーテル、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、及びエチレングリコール - 及びポリエチレングリコール - モノアルキルエーテル及び - ジアルキルエーテルが使用することができる。同じく、芳香族溶媒、例えば、トルエン、キシレン、高沸点アルキルベンゼンも使用することができる。本発明のコポリマーの使用目的に従って溶媒を選択する場合も、溶媒混合物の使用も同様に考えられる。水；低級アルコール；好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール、イソ - 、sec - 及びt - ブタノール、2 - エチルヘキサノール、

40

50

ブチルグリコール並びにブチルジグリコール、特に好ましくはイソ - プロパノール、*t* - ブタノール、2 - エチルヘキサノール、ブチルグリコール及びブチルジグリコール；5 ~ 30個の炭素原子を有する炭化水素、並びにこれらの混合物及びエマルジョンの使用が好ましい。

#### 【0021】

特に好ましい溶媒は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソプロパノールである。

#### 【0022】

重合反応は、標準圧、又は高圧下若しくは減圧下で0 ~ 180 の温度範囲、より好ましくは10 ~ 100 で行うことが好ましい。場合によっては、重合は保護ガス雰囲気下、好ましくは窒素雰囲気下で行うこともできる。

10

#### 【0023】

重合の開始には、高エネルギー線、電磁波、機械的エネルギー又は慣用の化学重合開始剤、例えば、有機ペルオキシド、例えば、ベンゾイルペルオキシド、*tert* - ブチルヒドロペルオキシド、メチルエチルケトン - ペルオキシド、クモイル (Cumoyl) ペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド (DLP)、又は、アゾ開始剤、例えば、アゾジイソブチロニトリル (AIBN)、アゾビスアミドプロピル - ヒドロクロライド (ABAH) 及び2, 2' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル) (AMBN) を使用することができる。同様に、合目的的に、無機ペルオキシド化合物が含まれ、例えば、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  又は $\text{H}_2\text{O}_2$  であり、場合によっては、還元剤 (例えば、亜硫酸水素ナトリウム、アスコルビン酸、硫酸鉄 (II)) 又は、還元成分として脂肪族又は芳香族スルホン酸 (例えば、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸) を含む酸化還元系との組み合わせが含まれる。

20

#### 【0024】

分子量調整剤として、慣用の化合物が使用される。適当な既知の分子量調整剤としては、例えば、アルコール、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n* - ブタノール、*sec* - ブタノール及びアミルアルコール、アルデヒド、ケトン、アルキルチオール、例えば、ドデシルチオール及び*tert* - ドデシルチオール、チオグリコール酸、イソオクチルチオグリコレート、及び幾つかのハロゲン化合物、例えば、四塩化炭素、クロロホルム、及び、メチレンクロライドが挙げられる。

30

#### 【0025】

さらなる本発明の対象は、分散剤として、特に、顔料又はフィラー向けの分散剤、例えば、分散体の着色、レーキ顔料、ペイント、コーティング剤、及び印刷インキの着色、並びに、また、紙、厚紙及び繊維の着色に使用される水性ピグメント濃厚液の製造においての分散剤としての本発明のコポリマーの使用である。

#### 【0026】

合成例

合成例 1

攪拌器、還流冷却器、内部温度計及び窒素注入口を有するフラスコ中に、最初に、モノマー A、モノマー C 及び、適切ならば、溶剤中の分子量調整剤を窒素雰囲気下装入した。その後、温度を攪拌しながら80 にし、そして、1時間以内に開始剤の溶液を計量供給した。同時に、モノマー B の計量添加を開始し、3時間後に終了した。その後、続いてさらに2時間この温度で攪拌し、減圧下に溶媒を除去した。

40

#### 【0027】

合成例 2

攪拌器、還流冷却器、内部温度計及び窒素注入口を有するフラスコ中に、最初に、モノマー A、モノマー C 及び、場合によっては、分子量調整剤、及び酸化還元開始剤系の溶媒成分 1 (アスコルビン酸) を窒素雰囲気下投入した。その後、攪拌しながら温度を80 にし、そして、3時間以内に酸化還元開始剤系の成分 2 (*t* - BuOOH) の溶液を計量供給した。同時に、モノマー B の計量供給を開始し、3時間後に終了した。その後、続き

50

て更に2時間この温度で攪拌し、減圧下、溶媒を除去した。

【0028】

以下の3つの表には上記2つの一般的な合成例と類似の合成例が含まれている。

AMBN = 2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)

【0029】

【表1】

表 1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
モノマー C	2-エチルヘキシルメタクリレート	136.4g								
	ラウリルメタクリレート		175.0g							
	ステアリルメタクリレート				232.8g					
	イソボルニルメタクリレート						152.9g			
	テトラヒドロフルフルメタクリレート								117.1g	
	ネオノナン酸ビニルエステル			78.3g						78.3g
	ネオデカン酸ビニルエステル		84.3g					84.3g		
モノマー B	ネオウンデカン酸ビニルエステル					90.3g				
	1-ビニルイミダゾール				64.7g		64.7g			
	スチレン	71.6g	41.6g	41.6g						41.6g
	ベンジルメタクリレート					70.4g		70.4g		
	フェニルメタクリレート		130.8g							
モノマー A	2-フェノキシエチルメタクリレート								141.8g	
	ポリグリコール 1		300g	300g		300g				300g
	ポリグリコール 2	378.4g		378.4g		378.4g			378.4g	
	ポリグリコール 3						685g			
開始剤	ポリグリコール 4							3000g		
	AMBN	16.5g	13.4g	13.4g	16.5g	13.4g	16.5g	13.4g		
	ジベンゾイルペルオキシド			20.8g						
調整剤	アスコルビン酸/t-BuOOH								17.51g/ 7.73g	17.51g/ 7.73g
	ドデカンチオール	16.5g		16.5g	16.5g		16.5g		16.5g	13.4g
溶媒	エチルメルカプタン			4.2g						
	メチルエチルケトン	660g	660g		660g			660g	660g	660g
	メチルイソブチルケトン		660g	660g						
	イソプロパノール					660g	660g			
作成した合成例...										
得られたポリマーのMw										
	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2
	14000	18500	10300	9000	12800	17900	15400	26200	11000	8800

【0030】

10

20

30



【表 2】

	表 2	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
モノマー C	2-エチルヘキシルメタクリレート	136.4g									
	ラウリルメタクリレート			175.0g							
	ステアリルメタクリレート					232.8g					
	イソボルニルメタクリレート							152.9g			
	テトラヒドロフルフリルメタクリレート									117.1g	
	ネオノナン酸ビニルエステル				78.3g						78.3g
	ネオデカン酸ビニルエステル		84.3g						84.3g		
モノマー B	ネオウンデカン酸ビニルエステル						90.3g				
	1-ビニルイミダゾール					64.7g		64.7g			
	スチレン	71.6g	41.6g		41.6g						41.6g
	ベンジルメタクリレート						70.4g		70.4g		
モノマー A	フェネチルメタクリレート			130.8g							
	2-フェノキシエチルメタクリレート									141.8g	
	ポリグリコール 5						210g				
モノマー A	ポリグリコール 6		300g		300g				300g		300g
	ポリグリコール 7	378.4g		378.4g		378.4g		378.4g		378.4g	
開始剤	AMBN	16.5g	13.4g		13.4g	16.5g	13.4g		13.4g		
	ジベンゾイルペルオキシド			20.8g				20.8g			
	アスコルビン酸/t-BuOOH									17.51g/ 7.73g	17.51g/ 7.73g
調整剤	ドデカンチオール		13.4g	16.5g			13.4g	16.5g			13.4g
	エチルメルカプタン				4.2g				4.2g		
溶媒	メチルエチルケトン	660g	660g			660g	660g			660g	660g
	メチルイソブチルケトン			660g	660g						
	イソプロパノール							660g	660g		
	標準した合成例...	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2
	得られたポリマーのMw	16200	7500	6190	8200	14600	7000	15000	8900	14700	9200

【 0 0 3 1 】  
【表 3】

	表 3	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
モノマー C	2-エチルヘキシルメタクリレート	136.4g									
	ラウリルメタクリレート			175.0g							
	ステアリルメタクリレート					232.8g					
	イソボルニルメタクリレート							152.9g			
	テトラヒドロフルフリルメタクリレート									117.1g	
	ネオノナン酸ビニルエステル				78.3g						
	ネオデカン酸ビニルエステル		84.3g						84.3g		78.3g
モノマー B	ネオウンデカン酸ビニルエステル						90.3g				
	1-ビニルイミダゾール					64.7g		64.7g			
	スチレン	71.6g	41.6g		41.6g						41.6g
	ベンジルメタクリレート						70.4g		70.4g		
モノマー A	フェネチルメタクリレート			130.8g							
	2-フェノキシエチルメタクリレート									141.8g	
	ポリグリコール 8		300g			300g			300g		
	ポリグリコール 9	429g			429g					429g	
モノマー A	ポリグリコール 10			876g				876g			
	ポリグリコール 11						1224g				1224g
開始剤	AMBN	16.5g	13.4g		13.4g	16.5g	13.4g		13.4g		
	ジベンゾイルペルオキシド			20.8g				20.8g			
	アスコルビン酸/t-BuOOH									17.51g/ 7.73g	17.51g/ 7.73g
調整剤	ドデカンチオール	16.5g	13.4g			16.5g				16.5g	
	エチルメルカプタン				4.2g				4.2g		
溶媒	メチルエチルケトン	660g	660g			660g	660g				
	メチルイソブチルケトン			660g	660g			660g	660g		
	イソプロパノール									660g	660g
	標準した合成例...	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2
	得られたポリマーのMw	8400	7900	13900	9000	8100	26200	15000	8600	8900	24800

## 【 0 0 3 2 】

表 1 ～ 3 のモノマー A の組成

ポリグリコー ル 1	ポリアルキレングリコールモノビニルエーテル (式 (I), $k=0$ , $n=0$ , $m=11.5$ ; (A-O) が $(CH_2CH_2O)$ に相当し, モル質量 約550g/mol	
ポリグリコー ル 2	ポリアルキレングリコールモノビニルエーテル (式 (I), $k=0$ , $n=0$ , $m=24$ ; (A-O) が $(CH_2CH_2O)$ に相当し, モル質量 約1100g/mol	
ポリグリコー ル 3	ポリアルキレングリコールモノビニルエーテル (式 (I), $k=0$ , $n=0$ , $m=44.5$ ; (A-O) が $(CH_2CH_2O)$ に相当し, モル質量 約2000g/mol	
ポリグリコー ル 4	ポリアルキレングリコールモノビニルエーテル (式 (I), $k=0$ , $n=0$ , $m=135.4$ ; (A-O) が $(CH_2CH_2O)$ に相当し, モル質量 約6000g/mol	10
ポリグリコー ル 5	ポリアルキレングリコールモノアリルエーテル (式 (I), $k=1$ , $n=0$ , $m=6.6$ ; (A-O) が $(CH_2CH_2O)$ に相当し, モル質量 約350g/mol	
ポリグリコー ル 6	ポリアルキレングリコールモノアリルエーテル (式 (I), $k=1$ , $n=0$ , $m=10$ ; (A-O) が $(CH_2CH_2O)$ に相当し, モル質量 約500g/mol	
ポリグリコー ル 7	ポリアルキレングリコールモノアリルエーテル (式 (I), $k=1$ , $n=0$ , $m=21.4$ ; (A-O) が $(CH_2CH_2O)$ に相当し, モル質量 約1000g/mol	
ポリグリコー ル 8	ポリアルキレングリコールモノアリルエーテル (式 (I), $k=1$ , エチ レンオキシド/プロピレンオキシドー比 6:4 (ランダムポリマー), モル質量 約500g/mol	20
ポリグリコー ル 9	ポリアルキレングリコールモノアリルエーテル (式 (I), $k=1$ , エチ レンオキシド(B-O)/プロピレンオキシド (A-O)ー比 11:4 (ブロック コポリマー), モル質量 約750g/mol	
ポリグリコー ル 10	ポリアルキレングリコールモノアリルエーテル (式 (I), $k=1$ , エチ レンオキシド (B-O)/プロピレンオキシド (A-O)ー比 20:10 (ブロック コポリマー), モル質量 約1500g/mol	
ポリグリコー ル 11	ポリアルキレングリコールモノアリルエーテル (式 (I), $k=1$ , エチ レンオキシド/プロピレンオキシドー比 20:20 (ランダムポリマー), モル質量 約2100g/mol	30

## 【 0 0 3 3 】

## 使用例

## 顔料調合物の製造

粉末、顆粒又はプレスケークのいずれかとして顔料を、分散剤及びその他の補助剤と共に脱イオン水でペースト化し、その後、溶解器 (例えば、Firma VMA - Getzmann GmbH、Type AE3-M1) 又は他の適切な装置を使用して、均質化し、そして前分散させた。その後、ビーズミル (例えば、VMA-GetzmannのAE3-M1) 又はその他の適当な分散装置を使用して微分散を生じさせたが、ここで、粉碎は、大きさ  $d = 1$  のシリ珪岩 (Siliquarzitperlen) ビーズ又はジルコニウム混合酸化物ビーズにより、冷却しつつ、所望の色強度及び色調が得られるまで行った。その後、所望の顔料最終濃度となるように分散体を脱イオン水で調整し、粉碎媒体を分離し、そして、顔料調合物を単離した。

## 【 0 0 3 4 】

## 顔料調合物の評価

色強度及び色相は D I N 5 5 9 8 6 に従い測定した。摩擦試験 (R u b - O u t - T e s t) のために、エマルジョンペイントを顔料分散体と混合した後にペイントカードに適用した。その後、適用された塗膜をペイントカードの下の方の部分について指で摩擦した。その時、近接の摩擦していない部分と比較して摩擦部分が強い色又は輝く色を有している場合は、適合性がない (独国特許発明第 2 6 3 8 9 4 6 号明細書に記載の摩擦試験 (R u b - O u t - T e s t))。色強度及び着色すべき媒体との適合性は、屋外用塗料のため

40

50

の分散ペイントを使用して測定した（水性 20%  $\text{TiO}_2$ ）。

【0035】

粘度は、Haake社製の円錐平板粘度計（Roto Visc o 1）により20（チタン円錐体：\_\_60mm、1°）で測定し、粘度のせん断速度との関係を0～200  $\text{s}^{-1}$ の範囲で調べた。粘度は、せん断速度60  $\text{s}^{-1}$ で測定した。分散体の貯蔵安定性を評価するために、調合物を製造した後すぐに粘度を測定し、そして、また、50で4週間貯蔵した後にも、粘度を測定した。

【0036】

以下の実施例に記載された顔料調合物を上記の方法で製造した。ここで、顔料調合物が100部となるように以下の組成が使用された。この実施例中の部は重量部である：

10

50部 C . I . ピグメントイエロー 1

6部 合成例3のポリマー（表）

1部 湿潤剤

10部 プロピレングリコール

0.2部 保存剤

32.8部 水

【0037】

顔料調合物は、白色の分散体中で高い色強度を有し、安定である。摩擦試験は、摩擦した部分と比較して色強度の差を示さなかった。分散体は、50で28日間の貯蔵後でも未だに同様に容易に流動したので、良好な流動性と貯蔵安定性を有することがわかった。製造後の粘度は494  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ である。

20

---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**B 0 1 F 17/42 (2006.01)** B 0 1 F 17/42

- (72)発明者 フェヒナー・ビエルン  
 ドイツ連邦共和国、6 5 8 1 7 エブシュタイン、ハインリヒ - ハイネ - ストラーセ、1 4
- (72)発明者 シェーファー・カルステン  
 ドイツ連邦共和国、8 4 4 5 3 ミュールドルフ・アム・イン、オーダーストラーセ、4 0 ゲー
- (72)発明者 ヴェルンドレ・アレクサンダー  
 ドイツ連邦共和国、6 0 3 1 3 フランクフルト・アム・マイン、ハイリヒクロイツガッセ、9 ア  
 —

審査官 細井 龍史

- (56)参考文献 特許第5 4 8 9 9 9 8 ( J P , B 2 )  
 国際公開第2 0 0 9 / 0 1 6 2 1 3 ( WO , A 1 )  
 特表2 0 1 0 - 5 3 6 9 6 2 ( J P , A )  
 特表平0 6 - 5 0 2 6 8 1 ( J P , A )  
 特開平0 8 - 2 8 3 3 5 0 ( J P , A )  
 特開2 0 0 7 - 1 1 9 6 2 0 ( J P , A )  
 特開平0 5 - 2 5 5 4 5 2 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 9 9 / 0 8  
 B 0 1 F 1 7 / 4 2  
 B 0 1 F 1 7 / 5 2