

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5125170号
(P5125170)

(45) 発行日 平成25年1月23日(2013. 1. 23)

(24) 登録日 平成24年11月9日(2012. 11. 9)

(51) Int.Cl.

F 1

C O 9 B 67/08 (2006. 01)

C O 9 B 67/08 C

C O 9 B 67/20 (2006. 01)

C O 9 B 67/20 A

G O 2 B 5/20 (2006. 01)

G O 2 B 5/20 1 O 1

C O 8 K 9/04 (2006. 01)

C O 8 K 9/04

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2007-84451 (P2007-84451)
 (22) 出願日 平成19年3月28日(2007. 3. 28)
 (65) 公開番号 特開2008-239869 (P2008-239869A)
 (43) 公開日 平成20年10月9日(2008. 10. 9)
 審査請求日 平成22年2月9日(2010. 2. 9)

(73) 特許権者 000002886
 D I C株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 木下 宏司
 千葉県佐倉市坂戸631番地 大日本イン
 キ化学工業株式会社 総合研究所内
 審査官 杉江 渉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーコート顔料およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料(A)表面に、非水溶媒に可溶なアルキド樹脂(B-1)および/又はアクリル変性アルキド樹脂(B-2)と非水溶媒に可溶でありかつ重合後に不溶もしくは難溶になる少なくとも1種の重合性不飽和単量体(C)を重合させたポリマー(P)を有することを特徴とするポリマーコート顔料。

【請求項 2】

顔料(A)、非水溶媒に可溶なアルキド樹脂(B-1)および/又はアクリル変性アルキド樹脂(B-2)の存在下で、該非水溶媒に可溶でありかつ重合後に不溶もしくは難溶になる少なくとも1種の重合性不飽和単量体(C)を重合させて得る請求項1に記載のポリマーコート顔料。

【請求項 3】

前記非水溶媒が脂肪族炭化水素系溶剤及び/又は脂環式炭化水素系溶剤を含む、請求項1または2に記載のポリマーコート顔料。

【請求項 4】

顔料(A)、非水溶媒及び該非水溶媒に可溶なアルキド樹脂(B-1)および/又はアクリル変性アルキド樹脂(B-2)の存在下で、該非水溶媒に可溶でありかつ重合後に不溶もしくは難溶になる少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合させることを特徴とするポリマーコート顔料の製造方法。

【請求項 5】

前記非水溶媒が脂肪族炭化水素系溶剤及び／又は脂環式炭化水素系溶剤を含む、請求項４に記載のポリマーコート顔料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、顔料表面にポリマーを有するポリマーコート顔料に関する。

【背景技術】

【０００２】

顔料は一般に不溶性の色材であるため、塗料、印刷インキ、カラーフィルター等の製造やプラスチックの着色において、溶剤や樹脂等の媒体中に顔料粒子を均一に分散させる事が重要な課題になっている。

10

顔料の分散性は顔料粒子の表面の性質に大きく依存することから、様々な表面処理による分散性の向上が試みられている。これらの処理方法としては、ロジン処理やカチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤等の各種界面活性剤処理、顔料誘導体処理、ポリマー処理がある。

【０００３】

これらの処理方法のうち、顔料表面にポリマーをコートさせることで分散性の向上を図るポリマー処理法には、*in-situ*重合法、相分離（コアセルベーション）法、液中乾燥法等がある。

その中で、*in-situ*重合法は従来より行われている方法であり、特許文献１～７に記載されている。これらの方法は全て水系条件下で行われている。例えば特許文献１および２に記載の方法では、顔料を界面活性剤や水溶性ポリマーを用いて水系媒体に安定分散後、単量体を重合することでポリマーコート顔料を得ている。また特許文献３および４に記載の方法では、重合性界面活性剤を使用してポリマーコート顔料を得ている。また特許文献５に記載の方法では、重合性官能基を有するアルキレンオキシド鎖含有化合物を使用し、顔料を分散した系で単量体を重合しポリマーコート顔料を得ている。

20

しかし、いずれの方法も、顔料が水系媒体に安定に分散できる状態が必須であるため使用できる顔料が特定されてしまうことや、得られるポリマーコート顔料の分散安定性は、水系媒体でないと得られず、有機溶媒では分散安定性が得られないといった問題があった。特許文献６に記載の方法は、顔料とモノマーとを混合後、分散安定剤を用いた懸濁重合によりポリマーコート顔料を得る方法であるが、該方法では微細なポリマーコート顔料は得られない。

30

また、特許文献７に記載の方法は、親水性の有機溶剤および水の共存媒体中、予めシランカップリング剤で表面を覆った顔料の存在下で単量体を重合してポリマーコート顔料を得る方法である。しかしシランカップリング剤となじみにくい有機顔料には適用できない。

【０００４】

溶媒として水を使用しない*in-situ*重合法としては、例えば特許文献８～１３に記載されている。これらはいずれも、誘電率１．５～２．０および表面張力１５～６０ｍＮ／ｍの非水溶媒中で*in-situ*重合法を行っている。しかし該文献に記載の方法はいずれも、表面処理された顔料を使用し、特定の分散安定剤で顔料を安定に分散させる事が必須条件であるため、汎用的ではない。

40

【特許文献１】特開２００４－１８９９２８号公報

【特許文献２】特開２００４－１８９９２９号公報

【特許文献３】特開２００５－０９７５１７号公報

【特許文献４】特開平１０－３１６９０９号公報

【特許文献５】特開２００４－１５５８１８号公報

【特許文献６】特開平１３－７２８８７号公報

【特許文献７】特開２００５－１２０３６５号公報

【特許文献８】特開２００４－２５０１号公報

50

【特許文献 9】特開 2004 - 18736 号公報

【特許文献 10】特開 2004 - 35592 号公報

【特許文献 11】特開 2004 - 083660 号公報、

【特許文献 12】特開 2004 - 107523 号公報、

【特許文献 13】特開 2004 - 107524 号公報

【0005】

このように、*in-situ* 重合法は様々な手法がなされているが、汎用の顔料に適用でき、更に、有機溶媒でも良好な分散安定性を示すポリマーコート顔料を得る手法は未だ得られていないのが現状である。

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、有機溶媒でも良好な分散安定性を示すポリマーコート顔料及びその製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、顔料表面に、特定のアルキド樹脂および／又はアクリル変性アルキド樹脂と特定のポリマーを有するポリマーコート顔料が、良好な顔料分散性を示す事を見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

20

本発明のポリマーコート顔料は、顔料、非水溶媒、非水溶媒に可溶なアルキド樹脂および／又はアクリル変性アルキド樹脂の存在下で、該非水溶媒に可溶でありかつ重合後に不溶もしくは難溶になる少なくとも 1 種の重合性不飽和単量体を重合させる、いわゆる *in-situ* 重合により得ることができる。

従来、*in-situ* 重合法は顔料が分散安定剤に微細かつ安定に分散された重合の場を必要とすると考えられていたが、本発明では前記アルキド樹脂および／又はアクリル変性アルキド樹脂で顔料の表面が濡らされる事により、形成される顔料と非水溶媒に可溶なアルキド樹脂および／又はアクリル変性アルキド樹脂の界面が重合の場になると考えられ、顔料が分散安定剤に微細かつ安定に分散された場合は必須ではないため、微細に分散された状態を形成するための顔料の表面処理等は必ずしも必要ではなく、広範囲の種類の顔料に適用できるものである。

30

【0009】

即ち、本発明は、顔料 (A) 表面に、非水溶媒に可溶なアルキド樹脂 (B - 1) および／又はアクリル変性アルキド樹脂 (B - 2) と非水溶媒に可溶でありかつ重合後に不溶もしくは難溶になる少なくとも 1 種の重合性不飽和単量体 (C) を重合することにより得られるポリマー (P) を有するポリマーコート顔料を提供するものである。

【0010】

また、本発明は、顔料 (A)、非水溶媒、及び該非水溶媒に可溶なアルキド樹脂 (B - 1) および／又はアクリル変性アルキド樹脂 (B - 2) の存在下で、該非水溶媒に可溶でありかつ重合後に不溶もしくは難溶になる少なくとも 1 種の重合性不飽和単量体 (C) を重合させるポリマーコート顔料の製造方法を提供するものである。

40

【発明の効果】

【0011】

本発明のポリマーコート顔料は有機溶媒でも良好な分散安定性を示すので、塗料、プラスチック、印刷インキ、ゴム、レザー、捺染、カラーフィルター、ジェットインキ、熱転写インキなどの有機溶剤を溶媒としたときの色材として非常に有用である。

また、本発明のポリマーコート顔料の製造方法は、未処理顔料、処理顔料、有機無機問わず、汎用の顔料に適用することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

50

(顔 料 (A))

本発明で使用する顔料 (A) は、公知慣用の有機顔料あるいは無機顔料の中から選ばれた少なくとも一種の顔料である。また、本発明は未処理顔料、処理顔料のいずれでも適用することができる。

【 0 0 1 3 】

有機顔料としては、例えば、ペリレン・ペリノン系化合物顔料、キナクリドン系化合物顔料、フタロシアニン系化合物顔料、アントラキノン系化合物顔料、フタロン系化合物顔料、ジオキサジン系化合物顔料、イソインドリノン系化合物顔料、メチン・アゾメチン系化合物顔料、ジケトピロロピロール系化合物顔料、不溶性アゾ系化合物顔料、縮合アゾ系化合物顔料等が挙げられる。有機顔料の具体例を挙げると、例えば次の通りである。

ペリレン・ペリノン系化合物顔料としては、例えば C . I . Pigment Violet 29、C . I . Pigment Red 123、同 149、同 178、同 179、C . I . Pigment Black 31、同 32、C . I . Pigment Orange 43 等の顔料が挙げられる。

キナクリドン系化合物顔料としては、例えば C . I . Pigment Violet 19、同 42、C . I . Pigment Red 122、同 202、同 206、同 207、同 209、C . I . Pigment Orange 48、同 49 等の顔料が挙げられる。

フタロシアニン系化合物顔料としては、例えば C . I . Pigment Blue 15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 6、16、C . I . Pigment Green 7、同 36 等の顔料が挙げられる。

アントラキノン系化合物顔料としては、例えば C . I . Pigment Blue 60、C . I . Pigment Yellow 24、同 108、C . I . Pigment Red 168、同 177、C . I . Pigment Orange 40 等の顔料が挙げられる。

フタロン系化合物顔料としては、例えば、C . I . Pigment Yellow 138 等の顔料が挙げられる。

ジオキサジン系化合物顔料としては、例えば C . I . Pigment Violet 23、同 37 等の顔料が挙げられる。

イソインドリノン系化合物顔料としては、例えば C . I . Pigment Yellow 109、同 110、同 173、C . I . Pigment Orange 61 等の顔料が挙げられる。

メチン・アゾメチン系化合物顔料としては、例えば C . I . Pigment Yellow 139、同 185、C . I . Pigment Orange 66、C . I . Pigment Brown 38 等の顔料が挙げられる。

ジケトピロロピロール系化合物顔料としては、例えば C . I . Pigment Red 254、同 255 等の顔料がある。

不溶性アゾ系化合物顔料としては、例えば C . I . Pigment Yellow 1、同 3、同 12、同 13、同 14、同 17、同 55、同 73、同 74、同 81、同 83、同 97、同 130、同 151、同 152、同 154、同 156、同 165、同 166、同 167、同 170、同 171、同 172、同 174、同 175、同 176、同 180、同 181、同 188、C . I . Pigment Orange 16、同 36、同 60、C . I . Pigment Red 5、同 22、同 31、同 112、同 146、同 150、同 171、同 175、同 176、同 183、同 185、同 208、同 213、C . I . Pigment Violet 43、同 44、C . I . Pigment Blue 25、同 26 等の顔料が挙げられる。

縮合アゾ系化合物顔料としては、例えば C . I . Pigment Yellow 93、同 94、同 95、同 128、同 166、C . I . Pigment Orange 31、C . I . Pigment Red 144、同 166、同 214、同 220、同 221、同 242、同 248、同 262、C . I . Pigment Brown 41、同 42 等

10

20

30

40

50

の顔料がある。

【 0 0 1 4 】

無機顔料としては、例えば、酸化チタン、硫化亜鉛、鉛白、亜鉛華、リトボン、アンチモンホワイト、塩基性硫酸鉛、塩基性ケイ酸鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、石膏、シリカ、カーボンブラック、鉄黒、コバルトバイオレット、パーミリオン、モリブデンオレンジ、鉛丹、ベンガラ、黄鉛、カドミウムイエロー、ジンクロクロメート、イエローオーカー、酸化クロム、群青、紺青、コバルトブルー等が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

本発明においては特に有機顔料であると、本発明の効果をより発揮することができ好ましく、前記キナクリドン系化合物顔料、前記フタロシアン系化合物顔料、前記不溶性アゾ系化合物顔料、前記縮合アゾ系化合物顔料を使用することが特に好ましい。

10

【 0 0 1 6 】

(非水溶媒)

本発明で使用する非水溶媒は、脂肪族および/または脂環式炭化水素系溶剤を必須とする有機溶剤である。脂肪族および/または脂環式炭化水素系溶剤としては、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シェルケミカルズ社製品の「ロウス」もしくは「ミネラルスプリットEC」、エクソンモービルケミカル社製品の「アイソパーC」、「アイソパーE」、「アイソパーG」、「アイソパーH」、「アイソパーL」、「アイソパーM」、「ナフサ3号」、「ナフサ5号」もしくは「ナフサ6号」、出光石油化学株式会社製品の「ソルベント7号」、「IPソルベント1016」、「IPソルベント1620」、「IPソルベント2028」もしくは「IPソルベント2835」、株式会社ジャパンエナジー製品の「ホワイトゾール」等が挙げられる。

20

【 0 0 1 7 】

また、本発明の効果を損なわない範囲において、他の有機溶剤を混合して使用してもよい。このような有機溶剤としては、具体的には例えば、丸善石油株式会社製品の「スワゾール100ないしは150」、トルエンもしくはキシレンの等の芳香族炭化水素系溶剤類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-*n*-ブチルもしくは酢酸アミルの等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンもしくはシクロヘキサノンの等のケトン類；またはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノールもしくは*n*-ブタノールの等のアルコール類が挙げられる。

30

混合して使用する際には、前記脂肪族および/または脂環式炭化水素系溶剤の使用量を、50質量%以上とすることが好ましく、より好ましくは60質量%以上である。

【 0 0 1 8 】

(非水溶媒に可溶なアルキド樹脂 (B - 1))

本発明で使用する非水溶媒に可溶なアルキド樹脂 (B - 1) は、非水溶媒への溶解性の高さから油長の高いアルキド樹脂の使用が好ましく、長油アルキド樹脂の使用が最も好ましい。

具体的には、たとえば、オクチル酸、ラウリル酸、ステアリン酸もしくは「バーサティック酸」(シェル社製の合成脂肪酸)の等の飽和脂肪酸；オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、エレオステアリン酸もしくはリシノール酸の等の不飽和脂肪酸；「パモリン200もしくは300」(米国ハーキュレス社製の合成乾性油脂肪酸)、支那桐油(脂肪酸)、あまに油(脂肪酸)、脱水ひまし油(脂肪酸)、トール油(脂肪酸)、綿実油(脂肪酸)、大豆油(脂肪酸)、オリーブ油(脂肪酸)、サフラワー油(脂肪酸)、ひまし油(脂肪酸)もしくは米糠油(脂肪酸)の等の(半)乾性油(脂肪酸)；または水添やし油脂肪酸、やし油脂肪酸もしくはパーム油脂肪酸の等の不乾性油(脂肪酸)などの油又は脂肪酸から選ばれる1種または2種以上の混合物を使用して、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールまたはソルビトールの等の多価アルコールの1種または2種以上と、安息香酸、*p*-*t*-ブチル安息香酸、(無水)フタル酸、ヘキサヒドロ(無水)フタル酸、テト

40

50

ラヒドロ（無水）フタル酸、テトラクロロ（無水）フタル酸、ヘキサクロロ（無水）フタル酸、テトラプロモ（無水）フタル酸、トリメリット酸、「ハイミック酸」〔日立化成工業（株）製品〕、（無水）こはく酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、（無水）イタコン酸、アジピン酸、セバチン酸または、しゅう酸などのカルボン酸の１種または２種以上とを、常法により、さらに必要に応じて、「トーレシリコーンSH-6018」〔トーレシリコーン（株）製品〕、「X-22-160AS、KR-212もしくは213」〔信越化学工業（株）製品〕のような反応性シリコーン樹脂、「カージュラE」（前掲の「パーサティック酸」のグリシジルエステル；シェル社製品）などの脂肪酸のグリシジルエステルのようなモノエポキシ化合物、または「エピクロン200もしくは400」〔大日本インキ化学工業（株）製品〕ないしは「エピコート828もしくは1001」（シェル社製品）のようなポリエポキシ化合物、あるいはトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートもしくは4,4-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）などのジイソシアネート類、これらのジイソシアネート類と上記多価アルコールや水などとの付加反応により得られるポリイソシアネート類、またはジイソシアネート類同士との（共）重合により得られるイソシアヌル環を有するポリイソシアネート類の１種または２種以上で以て、前記多価アルコールやカルボン酸などの一部を置き換えて、常法により、反応させて得られる、アルキド樹脂が挙げられる。

10

【0019】

（非水溶媒に可溶なアクリル変性アルキド樹脂（B-2））

本発明で使用する非水溶媒に可溶なアクリル変性アルキド樹脂（B-2）は、前記アルキド樹脂（B-1）の存在下に重合性不飽和単量体を重合させて得られるもの、あるいはアルキド樹脂に付加反応などによってアクリル重合体をグラフトしたもの等を指す。その際に重合される重合性不飽和単量体としては、炭素原子数4個以上のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、例えば、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、等の使用が、非水溶媒への溶解性の高さから特に好ましい。該重合性不飽和単量体は単独で使用してもよいし、複数種を組み合わせ使用してもよい。中でも、n-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリルメタクリレート等の炭素数4個から12個のアルキル基を持つ直鎖あるいは分岐のアルキル（メタ）アクリレートの使用が特に好ましい。

20

30

【0020】

また、非水溶媒への溶解性を損なわない範囲において、スチレン、*i*-メチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレンもしくはビニルトルエンの等の芳香族系ビニル系モノマー、ベンジル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノ（メタ）アクリレート、ジエチルアミノ（メタ）アクリレート、ジブプロモプロピル（メタ）アクリレートもしくはトリブプロモフェニル（メタ）アクリレートの等の（メタ）アクリレート類、マレイン酸、フマル酸もしくはイタコン酸の等の不飽和ジカルボン酸と1価アルコールとのジエステル類、安息香酸ビニル、「ベオバ」（オランダ国シェル社製のビニルエステル）の等のビニルエステル類等を適宜、前記アルキル（メタ）アクリレート類とともに共重合して使用することができる。

40

【0021】

また、前記アルキド樹脂にグラフトされるアクリル樹脂としては、前記の重合性不飽和単量体を主成分として得られる炭素原子数4個以上のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートを主成分とする重合性不飽和単量体の共重合体の使用が、非水溶媒への溶解性の高さから好ましい。

【0022】

（非水溶媒に可溶でありかつ重合後に不溶もしくは難溶になる少なくとも1種の重合性不飽和単量体（C））

本発明で使用する、非水溶媒に可溶でありかつ重合後のポリマー（P）が非水溶媒に不

50

溶もしくは難溶になるような、少なくとも1種の重合性不飽和単量体(C)は、具体的には例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレートもしくはi-プロピル(メタ)アクリレート、または(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニルもしくはフッ化ビニリデンのようなオレフィン類などの、いわゆる反応性極性基(官能基)をもたないビニル系モノマー類；(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドもしくはアルコキシ化N-メチロール化(メタ)アクリルアミド類などのアミド結合含有ビニル系モノマー類；ジアルキル〔(メタ)アクリロイロキシアルキル〕ホスフェート類もしくは(メタ)アクリロイロキシアルキルアシッドホスフェート類、またはジアルキル〔(メタ)アクリロイロキシアルキル〕ホスファイト類もしくは(メタ)アクリロイロキシアルキルアシッドホスファイト類；上記(メタ)アクリロイロキシアルキルアシッドホスフェート類ないしはアシッドホスファイト類のアルキレンオキシド付加物やグリシジル(メタ)アクリレートやメチルグリシジル(メタ)アクリレートなどエポキシ基含有ビニル系モノマーとリン酸または亜リン酸あるいはこれらの酸性エステル類とのエステル化合物をはじめ、3-クロロ-2-アシッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレートなどのリン原子含有ビニル系モノマー類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジ-2-ヒドロキシエチルフマレートもしくはモノ-2-ヒドロキシエチルモノブチルフマレートまたは、ポリプロピレングリコールもしくは、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、あるいは「ブラクセルFM、FAMモノマー」(ダイセル化学株式会社製のカプロラクトン付加モノマー)の等の重合性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類またはこれらと-カプロラクトンとの付加物などをはじめ、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸もしくはシトラコン酸の等の不飽和モノ-ないしはジカルボン酸をはじめ、これらのジカルボン酸と1価のアルコールとのモノエステル類などの重合性不飽和カルボン酸類、または前記の重合性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル類とマレイン酸、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、「ハイミック酸」、テトラクロルフタル酸もしくはドデシニルコハク酸の等のポリカルボン酸の無水物との付加物のような各種の不飽和カルボン酸類と「カージュラE」、やし油脂脂肪酸グリシジルエステルもしくはオクチル酸グリシジルエステルの等の1価のカルボン酸のモノグリシジルエステルまたはブチルグリシジリエーテル、エチレンオキシド、もしくはプロピレンオキシドの等のモノエポキシ化合物との付加物またはこれらと-カプロラクトンとの付加物あるいはヒドロキシビニルエーテルのような水酸基含有重合性不飽和単量体類；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類；グリシジル(メタ)アクリレート、(-メチル)グルシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アリルグルシジリエーテルもしくは重合性不飽和カルボン酸類またはモノ-2-(メタ)アクリロイルオキシモノエチルフタレートの等の水酸基含有ビニルモノマーと前記ポリカルボン酸無水物との等モル付加物の等の各種の不飽和カルボン酸に、「エピクロン200」、「エピクロン400」、「エピクロン441」、「エピクロン850」もしくは「エピクロン1050」(大日本インキ化学工業(株)製のエポキシ樹脂)、または「エピコート828」、「エピコート1001」もしくは「エピコート1004」(ジャパンエポキシレジン株式会社製エポキシ樹脂)、「アラルダイト6071」もしくは「アラルダイト6084」(スイス国チバ・ガイギー社製のエポキシ樹脂)、さらには「チッソノックス221」〔チッソ株式会社製のエポキシ化合物〕、または「デナコールEX-611」〔長瀬化成株式会社製のエポキシ化合物の等の、1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する各種のポリエ

10

20

30

40

50

ポキシ化合物を等モル比で付加反応させて得られるエポキシ基含有重合性化合物などのエポキシ基含有重合性不飽和単量体類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート-ヘキサメチレンジイソシアネート等モル付加物や、イソシアネートエチル(メタ)アクリレートの等のイソシアネート基とビニル基とを有するモノマーなどのイソシアネート基含有、
-エチレン性不飽和単量体類；ビニルエトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシロキシエチル(メタ)アクリレート、「KR-215、X-22-5002」(信越化学工業株式会社製品)等のシリコン系モノマー類などのアルコキシシリル基含有重合性不飽和単量体類；そして、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸もしくはシトラコン酸の等の不飽和モノ-もしくはジカルボン酸をはじめ、これらのジカルボン酸と1価アルコールとのモノエステル類などの、
-エチレン性不飽和カルボン酸類、または2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジ-2-ヒドロキシエチルフマレート、モノ-2-ヒドロキシエチル-モノブチルフマレートもしくはポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートの等の、
-不飽和カルボン酸ヒドロアルキルエステル類とマレイン酸、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、「ハイミック酸」、テトラクロルフタル酸もしくはドデシニルコハク酸の等のポリカルボン酸の無水物との付加物などのカルボキシル基含有、
-エチレン性不飽和単量体類などがある。

中でも、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート等の炭素原子数が3以下のアルキル(メタ)アクリレート類の使用が好ましい。さらに、顔料表面の表面特性を変化させ、顔料分散剤あるいは顔料分散樹脂との相互作用を高めるために、少なくとも1種のカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ヒドロキシル基、ジメチルアミノ基等の官能基を含有する重合性不飽和単量体を、共重合する事が好ましい。
また、本発明の効果を損なわない範囲において、前記重合性不飽和単量体(C)以外の汎用の単量体を併用してもよい。そのような単量体としては、例えば前述の炭素原子数4個以上のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレートや前記のアルキル(メタ)アクリレート以外の使用が可能な重合性不飽和単量体が挙げられる。

【0023】

また、重合性不飽和単量体(C)の一部に、多官能重合性不飽和単量体のような、一部架橋可能な単量体を含むと、コートされたポリマーから顔料が溶出せずになお好ましい。多官能重合性不飽和単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、またはアリルメタクリレート等が挙げられる。

【0024】

本発明のポリマーコート顔料は、顔料(A)、非水溶媒、及び該非水溶媒に可溶なアルキド樹脂(B-1)および/又はアクリル変性アルキド樹脂(B-2)の存在下で、該非水溶媒に可溶でありかつ重合後に不溶もしくは難溶になる少なくとも1種の重合性不飽和単量体(C)を重合させることで得られる。

顔料(A)と非水溶媒に可溶なアルキド樹脂(B-1)および/又はアクリル変性アルキド樹脂(B-2)は、重合を行う前に混合することが好ましい。混合方法としては、例えば、ホモジナイザー、ディスパー、ビーズミル、ペイントシェーカー、ニーダー、ロール

ミル、ボールミル、アトライター、サンドミル等を使用することが可能である。本発明においては、使用する顔料の形態は問わず、スラリー、ウエットケーキ、粉体のいずれの形態でもかまわない。即ち、本発明の製造方法においては、ウエットケーキのような水を含む顔料であっても使用可能である。

前記顔料(A)と前記アルキド樹脂(B-1)および/又はアクリル変性アルキド樹脂(B-2)の混合後に、重合性不飽和単量体(C)および後述の重合開始剤をさらに混合し、重合を行う事でポリマーコート顔料が得られる。

その際、前記アルキド樹脂(B-1)および/又はアクリル変性アルキド樹脂(B-2)の使用量は目的に応じて適宜最適化されるので特に限定はないが、通常は顔料(A)100部に対して1~200部を使用し、より好ましくは5~50部、さらに好ましくは5~30部である。

10

また、前記重合性不飽和単量体(C)の使用量も、目的に応じて適宜最適化されるので特に限定はないが、通常は顔料(A)100部に対して1~200部を使用し、より好ましくは5~50部、さらに好ましくは5~30部である。

【0025】

最終的に顔料にコートされる前記アルキド樹脂(B-1)および/又はアクリル変性アルキド樹脂(B-2)と前記重合性不飽和単量体(C)の重合により得られるポリマー(P)の合計量は、顔料(A)100部に対して、2~400部が好ましく使用され、より好ましくは10~100部、さらに好ましくは10~60部である。その際、前記アルキド樹脂(B-1)および/又はアクリル変性アルキド樹脂(B-2)の100部に対して、少なくとも1種の前記重合性不飽和単量体(C)は通常10~400部の割合で使用することが好ましく、好ましくは30~400部、さらに好ましくは50~200部である。

20

【0026】

前記顔料(A)、前記非水溶媒、及び前記アルキド樹脂(B-1)および/又はアクリル変性アルキド樹脂(B-2)の存在下で、前記重合性不飽和単量体(C)を重合させる方法は、公知慣用の重合方法によって行えばよいが、通常は重合開始剤の存在下で行う。かかる重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーベンゾエート、t-ブチル-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルハイドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、またはクメンハイドロパーオキシドなどのラジカル発生重合触媒が単独で、あるいは2種以上の併用の形で用いられる。

30

重合開始剤は該非水溶媒系に溶解し難いものもあるため、前記重合性不飽和単量体(C)に溶解し、顔料(A)と前記アルキド樹脂(B-1)および/又はアクリル変性アルキド樹脂(B-2)の混合系に加える方法が好ましい。

また、前記重合性不飽和単量体(C)あるいは重合開始剤を溶解した前記重合性不飽和単量体(C)は、重合温度に達した状態で滴下法により加えることもできるが、昇温前の常温の状態で加え、十分に混合された後に昇温し、重合させる方法が安定であり好ましい。重合温度は通常60~130の範囲である。また顔料(A)が有機顔料の場合、重合温度があまり高温では該顔料の変質や結晶成長などの形態変化が著しい場合があるため、その場合は70~100で重合することが好ましい。

40

【0027】

重合後、ろ過により重合に使用した非水溶媒等を除去し、さらに乾燥、粉碎を行う事で粉体のポリマーコート顔料として得ることができる。ろ過方法には、ヌッチェ、フィルタープレス等を使用できる。また乾燥には、箱型乾燥機、真空乾燥機、バンド乾燥機、スプレードライヤー等の公知の乾燥装置により乾燥することができる。また粉碎には、乳鉢、ハンマーミル、ディスクミル、ピンミル、ジェットミル等の公知の粉碎装置を使用することができる。

【実施例】

【0028】

50

以下、本発明を実施例により説明する。特に断りのない限り、「部」および「%」は質量基準である。

【0029】

<参考例1 アルキド樹脂(B-1)の合成>

温度計、攪拌機、デカンターおよび窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、大豆油 650部とペンタエリスリトール 137部と水酸化リチウム 0.15部とを仕込み、250℃まで昇温した。同温度で1時間保持してエステル交換を行った後、200℃まで降温して、無水フタル酸 240部およびキシレン 30部を仕込み、240℃まで昇温した。キシレン還流下、同温度で脱水しながら酸価が6となるまで約5時間反応させた後、不揮発分が60%になるように「ロウス」(シェルケミカルズ社製品、脂肪族炭化水素溶剤/芳香族炭化水素溶剤 = 70/30)で希釈し、油長が65%のアルキド樹脂(B-1-1)を得た。

10

【0030】

<参考例2 アクリル変性アルキド樹脂(B-2)の合成>

温度計、攪拌機、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、ヘプタンの750部と酢酸ブチルの100部とからなる反応溶媒を仕込んで90℃に昇温し、同温度に達したところで、アクリル酸ブチルの600部とメタクリル酸イソステアリルの250部と参考例-1で得られたアルキド樹脂(B-1-1)の250部と2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)の10部と酢酸ブチルの50部とからなる反応混合物を5時間かけて滴下し、滴下終了後も、同温度に10時間保持して反応を続行する事で、アクリル変性アルキド樹脂(B-2-1)の溶液を得た。配合比を表1に示す。

20

【0031】

<参考例3~5 アクリル変性アルキド樹脂の合成>

配合比を表1に記載の配合比とする以外は、参考例2と同様の方法によりアクリル変性アルキド樹脂(B-2-2)~(B-2-4)を得た。

【0032】

【表 1】

表1			参考例2 (B-2-1)	参考例3 (B-2-2)	参考例4 (B-2-3)	参考例5 (B-2-4)
反 応 溶 媒		ヘプタン	750	580		
		アイソパーC			578	717
		酢酸ブチル	100	50		100
反 応 混 合 物	重 合 性 不 飽 和 単 量 体	ブチルアクリレート	600	350		
		ブチルメタクリレート				750
		2-エチルヘキシルメタクリレート			550	
		イソステアリルメタクリレート	250			
		ジメチルアミノエチルメタクリレート				50
	溶 剤	アイソパーC			200	
		酢酸ブチル	50	50		50
	アルキド樹脂	参考例-1で得られたアルキド樹脂	250			
		ベッコゾールP-470-67B		970	672	
		スーパーベッコゾールW-537				333
	重 合 開 始 剤	2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)	10		10	
		t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート		10		10
不揮発分(%)			50	50	50	50

ベッコゾールP-470-67B: 大日本インキ化学工業製大豆油系アルキド樹脂、
不揮発分: 67%、溶剤:「ロウス」(シェルケミカルズ社製)

スーパーベッコゾールW-537: 大日本インキ化学工業製サフラワー油系アルキド樹脂、
不揮発分: 60%、溶剤:「ロウス」(シェルケミカルズ社製)

【 0 0 3 3 】

< 比較参考例 1 >

温度計、攪拌機、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、酢酸ブチルの 800 部を仕込んで 90 に昇温し、同温度に達したところで、2-エチルヘキシルメタクリレートの 500 部、マクロモノマー AS-6 (東亜合成株式会社製ポリスチレンマクロモノマー、分子量 6000) の 500 部、酢酸ブチルの 200 部、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)の 10 部からなる混合物を 5 時間かけて滴下し、滴下終了後も、同温度に 12 時間保持して反応を続行することで、ポリ(2-エチルヘキ

10

20

30

40

50

シルメタクリレート) - ポリスチレングラフト共重合体を得た。

【0034】

< 比較参考例 2 >

温度計、攪拌機、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、ヘプタンの900部、酢酸ブチルの100部を仕込んで90 に昇温し、同温度に達したところで、アクリル酸ブチルの1000部、2, 2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)の10部からなる混合物を5時間かけて滴下し、滴下終了後も、同温度に10時間保持して反応を続行する事で、アクリル酸ブチルのホモポリマーを得た。

【0035】

< 実施例 1 ポリマーコート顔料(1)の合成 >

ファーストゲンブルー FGF (大日本インキ化学工業株式会社のブルー顔料) のウェットケーキ(顔料分48%)の208部、ベッコゾール P - 470 - 67B (大日本インキ化学工業製大豆油系アルキド樹脂、不揮発分: 67%、溶剤: 「ロウス」(シェルケミカルズ社製))の15部、1.25mmのジルコニアビーズの600部、ヘプタンの300部をポリエチレン広口瓶に入れ、ペイントシェーカー(東洋精機株式会社)で60分間混合を行った。ヘプタンの200部で希釈した後、ジルコニアビーズを除去し、顔料混合液を作成した。

得られた顔料混合液の400部を温度計、攪拌機、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えたセパラブルフラスコに仕込んだ後、t - ブチルアクリルアミドスルホン酸の1.6部を20部のイオン交換水に溶解したものを加え、さらにメタクリル酸メチルの5部およびエチレングリコールジメタクリレートの3部の重合性単量体組成物に2, 2' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル)の2部を溶解したものとヘプタンの200部を加えた。室温で30分間攪拌を続けた後、80 に昇温し、同温度で15時間反応を続けた。降温後、濾過を行う事で、ポリマー処理顔料と重合溶剤を分離した。得られたポリマー顔料を熱風乾燥機により100 で5時間乾燥後、粉碎機にて粉碎を行う事で、ポリマーコート顔料(1)を得た。

【0036】

< 実施例 2 ~ 11 ポリマーコート顔料(2) ~ (10)の合成 >

使用する顔料(A)、アルキド樹脂(B - 1)および/又はアクリル変性アルキド樹脂(B - 2)、分散時に使用する非水溶媒、および分散後の取り出し時に使用する非水溶媒を表2及び表3に記載の通り変更する以外は実施例1と同様にして、顔料混合液を作成した。

得られた顔料混合液の400部を使用し、重合性単量体(C)を表2、及び表3に記載の通りに変更した以外は実施例1と同様にして、ポリマーコート顔料(2) ~ (10)を得た。

【0037】

10

20

30

【表 2】

表2			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
顔料混合液	アルキド樹脂(B-1)または(B-2)	種類	アルキド樹脂1	(B-1-1)	アルキド樹脂1	アルキド樹脂2	(B-2-1)
		使用量	149	40.0	22.4	8.3	20.0
	分散時の非水溶剤	ヘプタン	300.0			300.0	300.0
		アイソパーC		300.0	300.0		
	顔料(A)	種類	顔料1	顔料1	顔料6	顔料7	顔料2
		使用量	208.3	208.3	100.0	100.0	100.0
	1.25mm-ジルコニアビーズ		600	600	600	600	600
	取り出し時の非水溶剤	ヘプタン	200.0			200.0	200.0
		アイソパーC		200.0	200.0		
重合性不飽和単量体(C)	メタクリル酸メチル		5.0		3.2	2.0	2.6
	アクリル酸エチル			2.7			
	メタクリル酸			1.1			
	ジメチルアミノエチルメタクリレート				3.2		1.9
	t-ブチルアクリルアミドスルホン酸		1.6				
	2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェート				0.6		
	エチレングリコールジメタクリレート		3.0	1.6	2.6	1.3	
	ネオペンチルグリコールジメタクリレート						1.9
追加溶剤	水		20.0				
	ヘプタン		200.0			200.0	200.0
	アイソパーC			200.0	200.0		
重合開始剤	2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)		2.0			0.7	1.5
	t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート			1.8	2.0		

【0038】

顔料1：ファーストゲンブルーFGF（ウェットケーキ） C . I . Pigment Blue 15：3は、（大日本インキ化学工業株式会社製ブルー顔料） 顔料成分48.0%

顔料2：ファーストゲンブルーFGF（粉体） C . I . Pigment Blue 15：3は、（大日本インキ化学工業株式会社製ブルー顔料）

顔料3：シムラーファーストレッド4590（粉体） C . I . Pigment Red 146は、（大日本インキ化学工業株式会社製レッド顔料）

顔料4：ファーストゲングリーンS（ウェットケーキ） C . I . Pigment Green 7は、（大日本インキ化学工業株式会社製グリーン顔料） 顔料成分46%

10

20

30

40

50

顔料 5 : ファーストゲングリーン 2 Y K (粉体) C . I . P i g m e n t G r e e n 3 6 は、(大日本インキ化学工業株式会社製グリーン顔料)

顔料 6 : シムラーファーストイエロー 4 4 0 0 T (粉体) C . I . P i g m e n t Y e l l o w 1 4 は、(大日本インキ化学工業株式会社製イエロー顔料)

顔料 7 : タイペーク C R - 9 3 (粉体) 酸化チタンは、(石原産業株式会社製ルチル型酸化チタン顔料)

アルキド樹脂 1 : ベッコゾール P - 4 7 0 - 6 7 B : 大日本インキ化学工業製大豆油系アルキド樹脂、

不揮発分 : 6 7 %、溶剤 : 「ロウス」(シェルケミカルズ社製)

アルキド樹脂 2 : スーパーベッコゾール J - 5 3 7 : 大日本インキ化学工業製サフラワー油系アルキド樹脂、

不揮発分 : 6 0 %、溶剤 : 「ロウス」(シェルケミカルズ社製)

【 0 0 3 9 】

【表 3】

表3			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
顔料混合液	アルキド樹脂(B-1)または(B-2)	種類	(B-2-2)	(B-2-3)	(B-2-4)	アルキド樹脂1 ／(B-2-2)	アルキド樹脂1 ／(B-2-3)
		使用量	60.0	40.0	40.0	10.0/15.0	15.0/30.0
	分散時の非水溶剤	ヘプタン	3000		300.0	3000	
		アインパーC		300.0			300.0
	顔料(A)	種類	顔料3	顔料4	顔料4	顔料2	顔料4
		使用量	1000	217.4	217.4	1000	217.4
	1.25mm-ジルコニアビーズ		600	600	600	600	600
	取り出し時の非水溶剤	ヘプタン	2000		200.0	2000	
		アインパーC		200.0			200.0
重合性不飽和単量体(C)	メタクリル酸メチル		3.0	4.2	3.7	3.2	5.2
	アクリル酸エチル						
	メタクリル酸						1.6
	ジメチルアミノエチルメタクリレート			1.1	1.6		
	t-ブチルアクリルアミドスルホン酸		1.2			1.3	
	2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェート			0.5			
	エチレングリコールジメタクリレート		1.8	2.1	2.6		3.6
	ネオペンチルグリコールジメタクリレート					1.9	
追加溶剤	水		20.0			20.0	
	ヘプタン		2000			2000	
	アインパーC						
重合開始	2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)		1.0	2.0	2.0	1.5	2.0

【 0 0 4 0 】

顔料 1 : ファーストゲンブルー F G F (ウェットケーキ) C . I . P i g m e n t B 50

Blue 15 : 3 は、(大日本インキ化学工業株式会社製ブルー顔料) 顔料成分 48.0 %

顔料 2 : ファーストゲンブルー FGF (粉体) C. I. Pigment Blue 15 : 3 は、(大日本インキ化学工業株式会社製ブルー顔料)

顔料 3 : シムラーファーストレッド 4590 (粉体) C. I. Pigment Red 146 は、(大日本インキ化学工業株式会社製レッド顔料)

顔料 4 : ファーストゲングリーン S (ウェットケーキ) C. I. Pigment Green 7 は、(大日本インキ化学工業株式会社製グリーン顔料) 顔料成分 46 %

顔料 5 : ファーストゲングリーン 2YK (粉体) C. I. Pigment Green 36 は、(大日本インキ化学工業株式会社製グリーン顔料)

顔料 6 : シムラーファーストイエロー 4400T (粉体) C. I. Pigment Yellow 14 は、(大日本インキ化学工業株式会社製イエロー顔料)

顔料 7 : タイペーク CR-93 (粉体) 酸化チタンは、(石原産業株式会社製ルチル型酸化チタン顔料)

アルキド樹脂 1 : ベッコゾール P-470-67B : 大日本インキ化学工業製大豆油系アルキド樹脂、

不揮発分 : 67 %、溶剤 : 「ロウス」(シェルケミカルズ社製)

アルキド樹脂 2 : スーパーベッコゾール J-537 : 大日本インキ化学工業製サフラワー油系アルキド樹脂、

不揮発分 : 60 %、溶剤 : 「ロウス」(シェルケミカルズ社製)

【0041】

< 比較例 1 >

ファーストゲンブルー FGF (大日本インキ化学工業株式会社のブルー顔料) の粉体 (顔料分 100 %) の 100 部、比較参考例 1 で得られたグラフト共重合体の 20 部、1.25 mm のジルコニアビーズの 600 部、ヘプタンの 400 部をポリエチレン広口瓶に入れ、ペイントシェーカー (東洋精機株式会社) で 60 分間混合を行った。ヘプタンの 200 部で希釈した後、ジルコニアビーズを除去した。得られた顔料混合液の 400 部およびヘプタンの 200 部を温度計、攪拌機、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えたセパラブルフラスコに仕込んだ後、攪拌しながら、メタクリル酸メチルの 8 部に 2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) の 2 部を溶解したものを加えた。室温で 30 分間攪拌を続けた後、80 °C に昇温し、同温度で 15 時間反応を続けた。降温後、濾過を行いポリマーコート顔料 (H1) を得た。ろ紙が目詰まりを起こし、ろ過に長時間を要した。また、ろ過液に多くのポリマー成分の析出が見られた。

【0042】

< 比較例 2 >

ファーストゲングリーン 2YK (大日本インキ化学工業株式会社のグリーン顔料) の粉体 (顔料分 100 %) の 100 部、比較参考例 2 で得られたブチルアクリレートホモポリマーの 30 部、1.25 mm のジルコニアビーズの 600 部、ヘプタンの 400 部をポリエチレン広口瓶に入れ、ペイントシェーカー (東洋精機株式会社) で 60 分間混合を行った。ヘプタンの 200 部で希釈した後、ジルコニアビーズを除去した。得られた顔料混合液の 400 部およびヘプタンの 200 部を温度計、攪拌機、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えたセパラブルフラスコに仕込んだ後、攪拌しながら、メタクリル酸メチルの 4 部およびエチレングリコールジメタクリレートの 4 部に 2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) の 2 部を溶解したものを加えた。室温で 30 分間攪拌を続けた後、80 °C に昇温し、同温度で 15 時間反応を続けた。降温後、濾過を行いポリマーコート顔料 (H2) を得た。ろ紙が目詰まりを起こし、ろ過に長時間を要した。また、ろ過液に多くのポリマー成分の析出が見られた。

【0043】

< 応用例 1 >

実施例 1 で得られたポリマーコート顔料 (1) の 5 部およびアジスパー PB-821 (

10

20

30

40

50

味の素ファインテクノ株式会社製顔料分散剤)の2.1部を酢酸エチルの21.4部に溶解した溶液、1.25mmのジルコニアビーズの125部をポリエチレン広口瓶に入れ、ペイントシェーカー(東洋精機株式会社)で2時間分散を行った。酢酸エチルの7.1部を加え、ジルコニアビーズを除去した後、バーコーターNo.6によりガラス板に塗装した。室温にて、10時間乾燥後、ヘイズグロス計(BYKガードナー製品)にて、60°光沢を測定した結果、90であった。また、スペクトロアイ(SpectroEye)(Gretag Macbeth社製品)により、シアンの濃度(OD値)を測定した結果、1.8であり、さらに塗装膜は良好な透明性を示しており、良好な顔料分散性を示す事が確認された。

【0044】

10

<応用例2~10>

ポリマーコート顔料(1)、顔料分散剤、および溶剤を表4および表5の様に変更する以外は、応用例1と同様の方法にて、顔料分散、塗装、および評価を行った。

【0045】

<比較応用例1~4>

顔料、顔料分散剤、および溶剤を表4および表5の様に変更する以外は、応用例1と同様の方法にて、顔料分散、塗装、および評価を行った。

【0046】

【表4】

表4		応用例 1	応用例 2	応用例 3	応用例 4	応用例 5	応用例 6	応用例 7
顔料分散 時の配合	ポリマーコート顔料の 種類	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
	顔料の使用量	5	5	5	5	5	5	5
	アジスパーPB-821	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1		
	ディスパーBYK2050						4.1	4.1
	酢酸エチル	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	19.5	19.5
	1.25mmジルコニアビー ズ	125	125	125	125	125	125	125
酢酸エチル(取出し時希釈溶剂量)		7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1
塗布膜の 評価結果	光沢(60°)	90	88	35	95	91	92	95
	透明性	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
	OD値(シアン)	1.8	2.0	—	—	1.9	—	—
	OD値(マゼンタ)	—	—	—	—	—	1.9	—
	OD値(イエロー)	—	—	1.5	—	—	—	—

20

30

40

アジスパーPB-821:味の素ファインテクノ株式会社製顔料分散剤、有効成分100%

ディスパーBYK2050:BYK社製顔料分散剤、有効成分52%

【0047】

【表 5】

表5		応用例 8	応用例 9	応用例 10	比較応 用例1	比較応 用例2	比較応 用例3	比較応 用例4
顔料分 散時の 配合	ポリマーコート顔料の 種類	(8)	(9)	(10)	(H1)	(H2)	X1	X2
	顔料の使用量	5	5	5	5	5	5	5
	アジスパーPB-821		2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
	ディスパーBYK2050	4.1						
	酢酸エチル	19.5	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4
	1.25mmシリコニアビー ズ	125	125	125	125	125	126	127
酢酸エチル(取出し時希釈溶剂量)		7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1
塗布膜 の評価 結果	光沢(60°)	93	89	93	58	77	70	6
	透明性	透明	透明	透明	不透明	不透明	不透明	不透明
	OD値(シアン)	—	1.8	—	1.6	—	—	—
	OD値(マゼンタ)	—	—	—	—	—	—	—
	OD値(イエロー)	—	—	—	—	—	—	1.1

アジスパーPB-821:味の素ファインテック/株式会社製顔料分散剤、有効成分100%

ディスパーBYK2050:BYK社製顔料分散剤、有効成分52%

X1:ファーストゲングリーン2YK C. I. Pigment Green 36(大日本インキ化学工業株式会社製グリーン顔料)

X2:シムラーファーストイエロー4400T: C. I. Pigment Yellow 14(大日本インキ化学工業株式会社製イエロー顔料)

【0048】

実施例1～10で得られたポリマーコート顔料(1)～(10)を使用した塗布膜は、光沢が皆85以上と、非常に高い光沢値を与え、透明性にも優れていた(応用例3は光沢値が35と他の応用例より低い値を示すが、これは使用する顔料「シムラーファーストイエロー4400T」自体の光沢値が低いためである。比較応用例4と比較すると、光沢値が高いことがわかる。)これらの結果は分散性に優れていることを示す。比較例1及び2で得られたポリマーコート顔料(H1)～(H2)を使用した塗装膜は、光沢が低く、透明性に劣っていた。これは分散性が悪いことを示す。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明の製造方法で得られたポリマーコート顔料は、塗料、プラスチック、印刷インキ、ゴム、レザー、捺染、カラーフィルター、ジェットインキ、熱転写インキなどの色材として使用可能である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2002-285028(JP,A)
特開平07-331101(JP,A)
特開平11-302553(JP,A)
特開2003-206413(JP,A)
特開2008-088211(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09B 67/08
C09B 67/20