

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5164835号
(P5164835)

(45) 発行日 平成25年3月21日 (2013. 3. 21)

(24) 登録日 平成24年12月28日 (2012. 12. 28)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 D 17/00 (2006. 01)
C O 8 K 5/00 (2006. 01)
C O 8 L 101/00 (2006. 01)
C O 8 L 23/26 (2006. 01)
C O 9 D 201/00 (2006. 01)

請求項の数 7 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-517002 (P2008-517002)
(86) (22) 出願日 平成18年6月13日 (2006. 6. 13)
(65) 公表番号 特表2008-544044 (P2008-544044A)
(43) 公表日 平成20年12月4日 (2008. 12. 4)
(86) 国際出願番号 PCT/US2006/022926
(87) 国際公開番号 W02006/138269
(87) 国際公開日 平成18年12月28日 (2006. 12. 28)
審査請求日 平成21年5月29日 (2009. 5. 29)
(31) 優先権主張番号 60/691, 156
(32) 優先日 平成17年6月16日 (2005. 6. 16)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 507370530
ルブリゾル リミテッド
イギリス国 ディーイー56 4 エーエヌ
ダービーシャー, ハーゼルウッド ダ
ービー, ネザー レーン, ザ ノウル
(74) 代理人 100078282
弁理士 山本 秀策
(74) 代理人 100062409
弁理士 安村 高明
(74) 代理人 100113413
弁理士 森下 夏樹

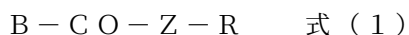
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分散剤およびその組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

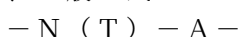
(i) 粒子状顔料、(ii) 有機媒体、ならびに (iii) ヒドロカルビル置換アシル化剤の塩であって、該ヒドロカルビル置換アシル化剤の塩が、スクシンイミド官能基をさらに含み、該ヒドロカルビル置換アシル化剤の塩が、式 (1) :



[式中、

Bは、-CO-基と共にポリイソブチレン無水コハク酸の残基である300~5000の数平均分子量のポリイソブチレンに基づく疎水性アルキル鎖を含み；

Zは、酸素原子または窒素原子を介してカルボニル基に結合している2価の架橋基であり、一般に式：



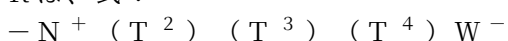
によって表すことができ；

式中、

Tは、水素、またはC₁~₁₈ヒドロカルビル基、またはポリイソブチレン無水コハク酸の残基であり；

Aは、2~6個の炭素原子を含有するアルキレンもしくはヒドロキシアルキレン基であり；

Rは、式：



10

20

によって表される第四級アンモニウム基であり；
式中、

T^2 、 T^3 および T^4 は、それぞれ独立して、水素、必要に応じて置換されているアルキル、アルカリールまたはシクロアルキル基であるか、あるいは R は、N-オキシド官能化第四級アンモニウム基であり；

W^- は、無色または有色のアニオンである]
の化合物およびその塩である、ヒドロカルビル置換アシル化剤の塩を含む、組成物。

【請求項 2】

前記第四級アンモニウム基が、ハロゲン化物、水酸化物、スルホネート、アルキルスルフェート、ホスフェート、 $C_{1 \sim 12}$ アルキルホスフェート、ジ $C_{1 \sim 12}$ アルキルホスフェート、ホウ酸塩、 $C_{1 \sim 12}$ アルキルホウ酸塩、亜硝酸塩、硝酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、アルカノエート、O、O-ジ $C_{1 \sim 12}$ アルキルジチオホスフェートおよびそれらの混合物からなる群から選択されるアニオン性第四級化対イオンを有する、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 3】

前記有機媒体が有機液体またはプラスチック材料である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記有機液体が、総有機液体を基準として少なくとも 0.1 重量%の極性有機液体を含む、請求項 3 に記載の組成物。

20

【請求項 5】

請求項 1 に記載の組成物を含む、塗料またはインキ。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の組成物を含む、ミルベース。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の組成物を含む、分散剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(発明の分野)

30

本発明は、分散剤の塩、粒子状固体および有機媒体を含む新規な組成物に関する。本発明は、さらに、インキ、ミルベース、プラスチックおよび塗料などの媒体中のその分散剤の用途に関する。

【背景技術】

【0002】

(発明の背景)

インキ、塗料、ミルベース、およびプラスチック材料などの多くの配合物は、有機媒体中に粒子状固体を均一に分布させるための効果的な分散剤を必要とする。その有機媒体は、極性から非極性の有機媒体まで変化し得る。ポリ（低級アルキレン）イミン鎖などの末端塩基性基を含有する分散剤は周知であり、一般に、ポリイミンの、末端酸基を含有するポリエステル鎖との反応により調製され、その反応はアミドと塩の形の混合物を生ずる。しかしながら、これら分散剤の多くは、粘度および安定性の特性に対しては保持する性能が限定されており、印刷インキまたは塗料に組み込まれた場合、流動特性の劣るインキまたは塗料を与える。したがって、流動特性、粘度および安定性の特性の少なくとも 1 つについて容認される性能を提供することが可能な分散剤の必要性が存在する。

40

【0003】

特許文献 1 は、無塩のスクシンイミド分散剤から誘導された分散剤を用いる銅フタロシアニンの製造方法を開示している。そのスクシンイミド分散剤は、アルキレンアミンとポリイソブチレン無水コハク酸とから誘導される。

【0004】

50

特許文献 2 は、少なくとも 1 つのカルボキシル基またはその塩を有するポリマーおよび少なくとも 1 つのカップリング剤を含むポリマー変性顔料を開示している。このポリマーは、無水酢酸または無水コハク酸などのアシル化剤と反応したポリアミンの誘導体を含む。

【0005】

特許文献 3 は、ポリヒドロキシカルボン酸の、ジアミン特にアルキレンジアミンおよびそれらの塩との反応によって得ることができるポリエステルアミン分散剤を開示している。

【0006】

特許文献 4 は、2 部のポリヒドロキシカルボン酸を 1 部のジアルキレントリアミンと反応させることによって得ることができるポリエステルアミン分散剤を開示している。

【0007】

それ故、印刷インキまたは塗料に組み込まれた場合にインキおよび塗料に容認できる流動特性を与える容認できる粘度および安定性の特性を備えた分散剤を所有することは有利である。

【特許文献 1】 米国特許第 5, 721, 358 号明細書

【特許文献 2】 米国特許出願公開第 2003/0213410 号明細書

【特許文献 3】 英国特許第 1, 373, 660 号明細書

【特許文献 4】 米国特許第 5, 000, 792 号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0008】

(発明の要旨)

特定の分散剤が、粒子状固体を一連の有機媒体、特に非極性有機媒体中に分散させる優れた能力を有することが見出された。その上その分散剤のいくつかは新規である。

【0009】

かくして、本発明によれば、(i) 粒子状固体、(ii) 有機媒体、および (iii) ヒドロカルビル置換アシル化剤の塩を含む組成物が提供される。

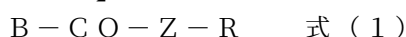
【0010】

一実施形態において、本発明は、ヒドロカルビル置換アシル化剤のヒドロカルビル置換カーボネート塩を含む分散剤を提供する。

【0011】

一実施形態において、本発明は、組成物であって、(i) 粒子状固体、(ii) 有機媒体、および (iii) 式 (1) の化合物およびその塩を含む組成物を提供する。

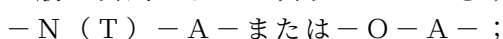
【0012】



式中、

B は、 $-CO-$ 基と共にポリイソブチレン無水コハク酸の残基である 300～5000 の数平均分子量のポリイソブチレンに一般的には基づく疎水性アルキル鎖を含み；

Z は、酸素原子または窒素原子を介してカルボニル基に結合している 2 価の架橋基であり、一般に次式によって表すことができ；

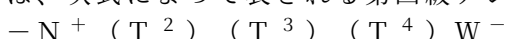


式中、

T は、水素、または $C_{1\sim 18}$ ヒドロカルビル基、または A によって表される基、またはポリイソブチレン無水コハク酸の残基であり；

A は、2～6 個の炭素原子を含有するアルキレンもしくはヒドロキシアルキレン基であり；

R は、次式によって表される第四級アンモニウム基であり；



式中、

10

20

30

40

50

T^2 、 T^3 および T^4 は、それぞれ独立して、水素、必要に応じて置換されているアルキル、アルカールまたはシクロアルキル基であるか、あるいは R は、N-オキシド官能化第四級アンモニウム基であり；

W^- は、無色または有色のアニオンである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

発明の詳細な説明

本発明は、上で定義した組成物を提供する。

【0014】

一実施形態において、ヒドロカルビル置換アシル化剤の塩は、スクシンイミド官能基を含む。一般的には、そのスクシンイミド官能基は、アミンまたは反応性のその同等物から誘導される。

10

【0015】

一実施形態において、ヒドロカルビル置換アシル化剤の塩は、リチウム、カリウムまたはナトリウムなどのアルカリ金属の塩であり得る。別法では、その塩は、アンモニア、アミン、アンモニウムカチオンまたは第四級アンモニウムカチオンにより形成することができる。一実施形態において、ヒドロカルビル置換アシル化剤の塩は、アンモニウム塩である。一実施形態において、ヒドロカルビル置換アシル化剤の塩は、スクシンイミドヒドロカルビル置換アシル化剤のアンモニウム塩および／または第四級アンモニウム塩を含む。

【0016】

20

一実施形態において、スクシンイミドヒドロカルビル置換アシル化剤のアンモニウム塩および／または第四級アンモニウム塩は、分散剤である。

【0017】

(ヒドロカルビル置換アシル化剤)

そのヒドロカルビル置換アシル化剤は、いくつかの実施形態において、300から5000、450から4000、500から3000または550から2500まで変化する数平均分子量のヒドロカルビル基を一般的には有する。いくつかの実施形態において、そのヒドロカルビル基は、約550、または約750、または950から1000、あるいは約1600または約2300の数平均分子量を有する。

【0018】

30

一実施形態において、そのヒドロカルビル基は、ポリマーを含む。適当なポリマーの例としては、ポリオレフィンまたはポリアルキレンオキシドが挙げられる。

【0019】

一実施形態において、そのポリマーは、少なくとも1つのオレフィンまたはオレフィン類のそれとの組合せから誘導することができる。

【0020】

いくつかの実施形態において、そのポリマーは、2から8個または3から6個の炭素原子を含有するオレフィンから誘導される。適当なオレフィンの例としては、プロピレン、イソブチレン、ペンテンまたはヘキセンが挙げられる。一般的にはそのポリマーはイソブチレンから誘導されてポリイソブチレンを生じる。

40

【0021】

一実施形態において、そのポリマーは、末端 $C=C$ 二重結合基、すなわちビニリデン基を有する。一般的には、存在するそのビニリデン基の量は、重要ではなく、それはスクシネート化ポリマー（特にスクシネート化ポリイソブチレン）が塩素経路によるかまたは塩素を含まない経路から調製することができるためである。

【0022】

存在するビニリデン基の量は、一般的には、ポリマー分子の少なくとも2重量%、または少なくとも40%、または少なくとも50%、または少なくとも60%、または少なくとも70%である。しばしば、存在するビニリデン基の量は、約75%、約80%または約85%である。

50

【0023】

そのポリマーは、Glissopal（登録商標）1000またはGlissopal（登録商標）2300（BASFから市販）、TPC（登録商標）555、TPC（登録商標）575またはTPC（登録商標）595（Texas Petroleum Chemicalsから市販）の商標名で商業的に入手することができる。

【0024】

（アシル化剤）

本発明のアシル化剤は、カルボン酸またはその酸無水物などの1つまたは複数の酸官能基を備えた化合物であり得る。アシル化剤の例としては、 α 、 β -不飽和モノまたはポリカルボン酸、酸無水物エステルまたはそれらの誘導体が挙げられる。アシル化剤の例としては、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、マレイン酸または無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸または無水イタコン酸、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

10

【0025】

（アミン）

当該アミンは、当技術分野で知られているアミンであり、置換モノアミン、ポリアミンまたはそれらの混合物などの環状（芳香族および／または非芳香族）アミンが挙げられる。当業者であれば第四級アンモニウム塩を形成することができる適当なアミン化合物を承知していよう。

【0026】

一実施形態において、このアミンは、少なくとも1つの反応性N-H結合（窒素水素結合）を有する。このアミンは1つまたは複数の第一級および第二級アミン官能基を含有することができる。別法では、このアミンは、1つまたは複数の第一級および第三級アミン官能基を含有することができる。場合によって、このアミンは、他の官能基、例えばヒドロキシルなどによりさらに置換されていてもよい。

20

【0027】

一実施形態における置換モノアミンは、1から22個の炭素原子を有しており、ヒドロカルビル置換アシル化剤との反応が可能な基によりさらに置換されている。一般的には、このモノアミンは、第二級または第三級アミン官能基を含有する。

【0028】

第四級アンモニウムカチオンは、第四級アンモニウムカチオンまたはピリジニウムカチオンなどのベンズアルコニウムカチオンであり得る。一実施形態におけるこの第四級アンモニウムカチオンは、6から20個までの炭素原子を含有する1つまたは複数のアルキル基を含有する。

30

【0029】

適当なアミン類の例としては、N，N-ジメチルーアミノプロピルアミン、N，N-ジエチルーアミノプロピルアミン、N，N-ジメチルーアミノエチルアミン、エチレンジアミン、1，2-プロピレンジアミン、1，3-プロピレンジアミン、異性体ブチレンジアミン類、ペンタンジアミン類、ヘキサレンジアミン類、ヘプタンジアミン類、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、ジブチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミン、ペンタエチレンヘキサアミン、ヘキサメチレンテトラミン、およびビス（ヘキサメチレン）トリアミン、ジアミノベンゼン類、ジアミノピリジン類またはそれらの混合物が挙げられる。

40

【0030】

その他の適当な第四級アンモニウムカチオンの例としては、テトラエチルアンモニウム、N-オクタデシル-N，N，N-トリメチルアンモニウム、N，N-ジドデシル-N，N-ジメチルアンモニウム、N-ベンジル-N，N，N-トリメチルアンモニウムおよびN-ベンジル-N-オクタデシル-N，N-ジメチルアンモニウムカチオンが挙げられる。

【0031】

50

一実施形態におけるポリアミン類としては、エチレンジアミンおよびN-メチルプロピレンジアミンなどのアルキレンジアミンまたは置換アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミン類、例えば、テトラエチレンペンタミンおよびポリエチレンポリアミンボトムス、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノールなどの1つまたは複数のヒドロキシ基を含有するアルカノールアミン、1-(3-アミノプロピル)イミダゾールおよび4-(3-アミノプロピル)モルホリンなどのアミノアルキル置換複素環式化合物、1-(2-アミノエチル)ピペリジン、3,3-ジアミノ-N-メチルジプロピルアミン、3,3-アミノビス(N,N-ジメチルプロピルアミン)、米国特許第5653152号に記載されているポリエチレンポリアミン類のトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンとの縮合物類などのポリアミン類のポリヒドロキシ化合物との縮合物類、あるいはそれらの混合物が挙げられる。

10

【0032】

ポリアミン混合物のその他の有用な種類は、しばしば「ポリアミンボトムス」と称される上記のポリアミン混合物のストリッピングから生ずる残留物として残るものである。一般に、アルキレンポリアミンボトムスは、2%未満、通常は1%(重量基準で)未満の約200℃より低温で沸騰する物質を有するものとして特徴づけることができる。テキサス州フリーポートのDow Chemical Companyから得られ、「E-100」と呼ばれる上記のエチレンポリアミンボトムスの典型的な試料は、15.6℃において1.0168の比重、33.15重量パーセントの窒素および40℃で121センチストークスの粘度を有する。ガスクロマトグラフィー分析によれば、上記試料は、約0.93%の「ライトエンド」(ほとんど十中八九は、DETA)、0.72%のTETA、21.74%のテトラエチレンペンタミンおよび76.61%のペンタエチレンヘキサミン以上(重量基準で)を含有する。これらのアルキレンポリアミンボトムスとしては、環状縮合生成物、例えば、ピペラジン以上のジエチレントリアミンまたはトリエチレントトラミンの類似物が挙げられる。

20

【0033】

一実施形態において、アンモニウム塩および/または第四級アンモニウム塩は、塩化物、ヨウ化物または臭化物などのハロゲン化物類、水酸化物、スルホネート類、ジメチルスルフェートなどのアルキルスルフェート類、スルトン類、ホスフェート類、C₁~12アルキルホスフェート類、ジC₁~12アルキルホスフェート類、ホウ酸塩、C₁~12アルキルホウ酸塩、亜硝酸塩、硝酸塩、炭酸塩、重炭酸塩、アルカノエート類、O, O-ジ-C₁~12アルキルジチオホスフェート類またはそれらの混合物を含むアニオン性第四級化対イオンを有する。

30

【0034】

一実施形態において、その第四級化対イオンは、ジメチルスルフェートなどのジアルキルスルフェート類、N-オキシド類、プロパンおよびブタンスルトンなどのスルトン類、メチルおよびエチルの塩化物、臭化物もしくはヨウ化物または塩化ベンジルなどのアルキルまたはアラアルキルハロゲン化物類、およびジメチルまたはジエチルカーボネートなどのヒドロカルビル(またはアルキル)置換炭酸塩から誘導することができる。

【0035】

一実施形態において、当該分散剤は、ヒドロカルビル置換アシル化剤のヒドロカルビル置換カーボネート塩を含む。

40

【0036】

他の実施形態において、第四級対イオンは、塩酸、硫酸、酢酸、プロピオン酸、ギ酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、安息香酸、または少なくとも1つのスルホン酸またはカルボン酸を含有する有機染料、特に例えば1971年に発行されたカラーインデックス(Colour Index)の第3版に記載されている少なくとも1つのスルホン酸基またはカルボン酸基を含有するアゾ、アントラキノまたはフタロシアニン染料から誘導することができる。

【0037】

50

ヒドロカルビル置換アシル化剤の適当な塩の例としては、

(a) 米国特許第4253980号および／または米国特許第3778371号に記載され、特許請求されている分散剤、すなわち、ピリジニウム塩のポリイソブチレンスクシンイミドエステルラクトン、

(b) 米国特許第4326973号および／または米国特許第4338206号に記載され、特許請求されている分散剤、すなわち、ピリジニウム塩のポリイソブチレンスクシンイミド、および

(c) 米国特許第5254138号に記載され、特許請求されている分散剤、すなわち、ポリアルキル無水コハク酸のポリアミノヒドロキシアルキル第四級アンモニウム塩との反応生成物が挙げられる。

10

【0038】

(a)、(b) および (c) におけるヒドロカルビル置換アシル化剤のアンモニウム塩および／または第四級アンモニウム塩を調製する方法は、各特許の実施例にさらに開示されている。

【0039】

適当なスクシンイミドの第四級アンモニウム塩のその他の例としては、ポリイソブテニル(335)-N, N, N-トリメチルプロパー1, 3-ジアミンスクシンイミドヨウ化第四級アンモニウム、ポリイソブテニル(335)-N-メチル-N-(3-アミノプロピル)モルホリノスクシンイミドヨウ化第四級アンモニウム、ポリイソブテニル(1200)-N, N, N-トリメチルプロパー1, 3-ジアミノスクシンイミドヨウ化第四級アンモニウム、ポリイソブテニル(850)-N, N, N-トリメチルエター1, 2-ジアミノスクシンイミドヨウ化第四級アンモニウム、ポリプロペニル(700)-N, N, N-トリエチルプロパー1, 3-ジアミノスクシンイミド臭化第四級アンモニウム、ポリイソブテニル(335)-N-メチル-N-(3-アミノプロピル)ピペラジノスクシンイミドヨウ化第四級アンモニウムおよびポリプロペニル(800)-N-メチル-N-(2-アミノエチル)ピペラジノスクシンイミド塩化第四級アンモニウムが挙げられる。ヨウ化第四級アンモニウム塩を調製する方法は、米国特許第4171959号に記載されている。

20

【0040】

一実施形態において、上の式(1)は、分散剤である。式(1)由来の、Aによって表される基の例としては、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレンおよび2-ヒドロキシトリメチレンが挙げられる。

30

【0041】

式(1)由来の、Tによって表される基の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、ヘキシル、オクチルおよびオクタデシルが挙げられる。

【0042】

式(1)由来の、 T^2 、 T^3 および T^4 によって表される基の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、ヘキシル、オクチルおよびオクタデシルなどのアルキル、2-ヒドロキシエチルなどのヒドロキシル低級アルキル、ならびにシクロヘキシルが挙げられる。

40

【0043】

式(1)由来の、アミン基と塩を形成する酸の例またはアニオン W^- を含有する例は、任意の無機酸または無色もしくは有色の有機酸、例えば、塩酸、硫酸、ジメチルスルフェート、酢酸、プロピオン酸、ギ酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、安息香酸、または少なくとも1つのスルホン酸またはカルボン酸を含有する有機染料、特に例えば1971年に発行されたカラーインデックス(Colour Index)の第3版に記載されている少なくとも1つのスルホン酸基またはカルボン酸基を含有するアゾ、アントラキノンまたはフタロシアニン染料であり得る。

【0044】

組成物中に存在する粒子状固体は、有機媒体中に実質的に不溶性である任意の無機また

50

は有機の固体材料であり得る。一実施形態において、その粒子状固体は顔料である。

【0045】

適当な固体の例は、溶剤型インキ用の顔料；塗料およびプラスチック材料用の顔料、体質顔料ならびに充填剤；分散染料；溶媒染浴、インキおよびその他の溶媒適用システム用の蛍光増白剤および繊維助剤；油性および逆エマルジョン型ボーリング泥水用の固体；ドライクリーニング液中の汚れおよび固体の粒子；粒子状窯業製品；磁性材料および磁性記録媒体；複合材料用のガラス、スチール、炭素およびホウ素などの繊維；ならびに有機媒体中のディスパージョンとして適用される殺虫剤、農薬および医薬品である。

【0046】

一実施形態において、その固体は、例えばカラーインデックス (Colour Index) (1971年) の第3版およびその後の改訂版、および「顔料」の見出しのある章の下でのそれへの補足に記載されている顔料の任意の認証されている種類からの有機顔料である。有機顔料の例は、アゾ、ジスアゾ、縮合アゾ、チオインジゴ、インダンスロン、イソインダンスロン、アンサンスロン、アントラキノ、イソジベンズアンスロン、トリフェンジオキサジン、キナクリドンおよびフタロシアニンシリーズ、特に銅フタロシアニンおよびその核ハロゲン化誘導体、ならびにさらに酸性、塩基性および媒染染料のレーキ類に由来するものである。カーボンブラックは、厳密には無機であるが、その分散特性においては、より有機顔料のように挙動する。一実施形態において、有機顔料は、フタロシアニン類、特に銅フタロシアニン類、モノアゾ類、ジアゾ類、インダンスロン類、アントランスロン類、キナクリドン類およびカーボンブラック類である。

【0047】

無機固体としては、体質顔料類および充填剤類、例えばタルク、カオリン、シリカ、バライトおよび白亜など；粒子状セラミック材料類、例えばアルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、窒化ケイ素、窒化ホウ素、炭化ケイ素、炭化ホウ素、混合ケイ素-アルミニウム窒化物および金属チタン酸塩など；粒子状磁性材料類、例えば、遷移金属類特に鉄およびクロムの磁性酸化物、例えば $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、およびコバルトをドーブした酸化鉄、酸化カルシウム、フェライト特にバリウムフェライトなど；ならびに金属粒子類、特に金属鉄、ニッケル、コバルト、銅およびそれらの合金類が挙げられる。

【0048】

その他の有用な固体材料としては、農薬類、例えば殺菌剤類のフルトリアフェン (flutriafen)、カルベンダジム、クロロタロニルおよびマンコゼブなどが挙げられる。

【0049】

本発明の組成物中に存在する有機媒体は、一実施形態においてはプラスチック材料であり、別の実施形態においては有機液体である。その有機液体は、非極性または極性の有機液体であることができる。

【0050】

極性有機液体として使用することができる有機液体の例は、インキ類、塗料類ならびに塗料類およびインキ類などの様々な用途で使用するためのチップの調製に適するようなフィルム形成性樹脂である。かかる樹脂の例としては、ポリアミド類、例えば Versamid (商標) および Wolfamid (商標) など、ならびにセルロースエーテル類、例えばエチルセルロースとエチルヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロースと酢酸酪酸セルロース樹脂類 (それらの混合物を含む) などが挙げられる。塗料樹脂類の例としては、短油アルキッド/メラミン-ホルムアルデヒドまたは長油アルキッドが挙げられる。

【0051】

一実施形態において、非極性有機液体は、脂肪族基、芳香族基またはそれらの混合物を含有する化合物である。非極性有機液体としては、非ハロゲン化芳香族炭化水素類 (例えばトルエンおよびキシレン)、ハロゲン化芳香族炭化水素類 (例えば、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン)、非ハロゲン化脂肪族炭化水素類 (例えば、6個以上の炭素原子を含有し完全に飽和しているものと部分的に飽和しているものとの両方の直

10

20

30

40

50

鎖状および分枝状脂肪族炭化水素類)、ハロゲン化脂肪族炭化水素類(例えば、ジクロロメタン、四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエタン)および天然の非極性有機物類(例えば植物油、ヒマワリ油、アマニ油、テルペン類およびグリセリド類)が挙げられる。

【0052】

一実施形態において、有機液体は、総有機液体を基準として少なくとも0.1重量%または1重量%以上の極性有機液体を含む。一実施形態において、その有機液体は水を含まない。

【0053】

当該プラスチック材料は、熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂であり得る。本発明で有用な熱硬化性樹脂としては、加熱し、触媒作用を加え、またはUV照射にさらされたとき、相対的に不溶解性となる化学反応を受ける樹脂が挙げられる。熱硬化性樹脂における典型的な反応としては、不飽和二重結合の酸化、エポキシ/アミン、エポキシ/カルボニル、エポキシ/ヒドロキシル、ポリイソシアネート/ヒドロキシ、アミノ樹脂/ヒドロキシ成分の使用によって生じる反応、ポリアクリレートのフリーラジカル反応、エポキシ樹脂とビニルエーテルのカチオン重合、シラノールの縮合が挙げられる。

【0054】

一実施形態において、熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン類、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリカーボネート、ポリウレタン類、ポリスチレン(polystyrenics)、ポリ(メタ)アクリレート類、セルロース類およびセルロース誘導体類が挙げられる。前記組成物は、多くの方法により調製することができるが、溶解混合および乾燥固形混合が一般的な方法である。

【0055】

必要に応じて、該組成物は、その他の成分、例えば、樹脂(これらは事前に有機媒体を構成する性質は有さない)、結合剤、流動性付与剤、堆積防止剤、可塑剤、界面活性剤、消泡剤、レオロジー調整剤、レベリング剤、光沢調整剤および保存料を含有することができる。

【0056】

該組成物は、一般的には1から95重量%までの粒子状固体を含有し、その正確な量はその固体の性質に依存し、その量はその固体の性質およびその固体と極性有機液体の相対密度に依存する。例えば、その固体が有機顔料などの有機物質である組成物は、組成物の全体重量を基準として、一実施形態においては、15から60重量%の固体を含有し、一方その固体が、無機の顔料、充填剤または体質顔料などの無機材料である組成物は、一実施形態においては、40から90重量%の固体を含有する。

【0057】

該組成物は、分散体を調製するための通常の既知の方法のいずれかによって調製することができる。かくして、固体と、有機媒体と分散剤とを任意の順序で混合し、その混合物を次に、分散体が形成されるまで、例えばボールミル粉砕、ビーズミル粉砕、グラベルミル粉砕(gravel milling)またはプラスチックミル粉砕(plastic milling)することによって固体の粒子を適切な大きさに小さくする機械的処理にかけることができる。別法では、その固体はその粒径を小さくするために、独立して、または有機媒体もしくは分散剤のいずれかと混合して処理し、他の1つの成分または複数の成分をその後に添加し、その混合物を攪拌して組成物を提供することもできる。

【0058】

本発明の組成物は、液体分散体に特に適している。一実施形態において、かかる分散体組成物は、

(a) 0.5から30部の粒子状固体、

(b) 0.5から30部の式(1)の化合物および/またはヒドロカルビル置換アシル化剤の塩、および

(c) 40から99部の有機液体を含み;ここですべての部は、重量部であり、量の(a)+(b)+(c)=100である。

【0059】

一実施形態において、構成要素a)は、0.5から30部の顔料を含み、該分散体は(液体)インキ、塗料およびミルベースとして有用である。

【0060】

組成物が乾燥した形の粒子状固体および式(1)の分散剤ならびに／またはヒドロカルビル置換アシル化剤の塩を含むことを必要とする場合、その有機液体は、一般的には揮発性であり、その結果それは粒子状固体から蒸発などの簡単な分離手段によって容易に除去することができる。一実施形態において、該組成物は、有機液体を含む。

【0061】

乾燥組成物が本質的に式(1)の分散剤および／またはヒドロカルビル置換アシル化剤の塩ならびに粒子状固体からなる場合、それは、一般的には、粒子状固体の重量を基準として、少なくとも0.2%、少なくとも0.5%または少なくとも1.0%の式(1)の分散剤および／またはヒドロカルビル置換アシル化剤の塩を含有する。一実施形態において、該乾燥組成物は、粒子状固体の重量基準で、100重量%を越えない、50重量%を越えない、20重量%を越えないまたは10重量%を越えない式(1)の分散剤および／またはヒドロカルビル置換アシル化剤の塩を含有する。

10

【0062】

上文で開示したように、本発明の組成物は、粒子状固体が式(1)の化合物および／またはヒドロカルビル置換アシル化剤の塩の存在する有機液体中でミル粉碎されるミルベースを調製するのに適している。

20

【0063】

かくして、本発明のなおもさらなる態様によれば、粒子状固体、有機液体および式(1)の化合物ならびに／またはヒドロカルビル置換アシル化剤の塩を含むミルベースが提供される。

【0064】

一般的に、該ミルベースは、ミルベースの全体重量を基準として20から70重量%の粒子状固体を含有する。一実施形態において、該粒子状固体は、ミルベースの10重量%未満または20重量%未満であることはない。かかるミルベースは、ミル粉碎する前か後のいずれかに添加した結合剤を必要に応じて含むことができる。

【0065】

その結合剤は、有機液体の蒸発に伴って組成物を結合することができるポリマー材料である。

30

【0066】

該ミルベース中の分散剤の量は、粒子状固体の量に依存するが、一般的にはミルベースの0.5から5重量%である。

【0067】

本発明の組成物から製造される分散体およびミルベースは、コーティング類および塗料類、とりわけハイソリッド塗料類；インキ類、とりわけインキが熱または圧電手段によって一般的にはオリフィスから噴出されるドロップオンデマンド印刷機の場合における非接触印刷のためのインキを含む特にフレキシインキ、グラビアインキおよびスクリーンインキ；非水性セラミックプロセス類、特にテープコーティング、ドクターブレード、押出しおよび射出成型タイプのプロセス類；複合材類、化粧品類、接着剤類およびプラスチック材料類における用途に特に適している。

40

【0068】

本発明を以下の実施例によりさらに説明するが、量についての言及は、変更の断りがない限りすべて重量部である。

【実施例】

【0069】

(中間体1：3-ジメチルアミノプロピルアミンによるスクシンイミドの合成)

数平均分子量が950～1000(そしてポリイソブチレン鎖当りの無水マレイン酸の

50

平均が1.3)のポリイソブチレン無水コハク酸(203.7g)を、窒素のゆっくりした流れのもとで、100℃で攪拌した後、3-ジメチルアミノプロピルアミン(DMAPAとも呼ぶ)(31.22g)をゆっくり滴下して加え、その混合物を100℃で3時間にわたって攪拌した。その混合物を次に窒素雰囲気下で、185℃で3時間攪拌し、過剰のDMAPAをこの段階の間に除去する。褐色の粘稠な液体(216g)が得られる。生成物の塩基当量は、1093mgと測定される。これが中間体1である。

【0070】

(中間体2～14)

中間体2から14をポリイソブチレン無水コハク酸の特性値が次のものであること以外は中間体1と同様の工程によって調製する：

【0071】

【表1-1】

中間体	PIBSAのポリイソブチレンの数平均分子量	PIBSAの調製方法	PIBSA対無水マレイン酸の比率
2	550	DA	1:1.2
3	1000	DA	1:1.6
4	1550	DA	1:1.3
5	1000	DA	1:1.3
6	1000	CL	1:1.6
7	1550	DA	1:2.24
8	2300	DA	1:1.2
9	2000	CL	1:1.6
10	2000	CL	1:1.7
11	2000	CL	1:1.9

【0072】

【表1-2】

中間体	PIBSAのポリイソブチレンの数平均分子量	PIBSAの調製方法	PIBSA対無水マレイン酸の比率
12	1100	DA	1:1.2
13	1400	DA	1:1.2
14	1600	DA	1:1.2

脚注：

DA PIBSAを、直接アルキル化法または「エン」反応によって調製する。この「エン」反応は、B. C. TrivediおよびB. C. Culbertsonにより編集され、1982年にPlenum Pressにより出版されたMaleic Anhydrideの147～148頁に要約されている。

【0073】

CLは、米国特許第6440905号、または同第6165235号、または同第3172892号、または同第4234435号に記載されているようなディールスアルダー法によって調製されたPIBSAを示す。

【0074】

(中間体15～21)

中間体 15 から 21 は、以下に明らかにされている違いを除いて中間体 1 と同様の方法で調製される：

【0075】

【表 1-3】

中間体	PIBSAのポリイソブチレンの数平均分子量	PIBSAの調製方法	アミン
15	1100	DA	3,3'-イミノビスプロピルアミン
16	1400	DA	3,3'-イミノビスプロピルアミン
17	1600	DA	3,3'-イミノビスプロピルアミン
18	1100	DA	N,N,N'-トリメチルエチレンジアミン
19	1400	DA	N,N,N'-トリメチルエチレンジアミン
20	1600	DA	N,N,N'-トリメチルエチレンジアミン
21	1000	DA 1:1.3	テトラエチレンペンタミン

(分散剤 1)

中間体 1 (100 g) を、窒素のゆっくりした気流下でトルエン (110.96 g) 中で 15 分間攪拌した後、ジメチルスルフェート (10.96 g) を加える。得られた混合物を、次に 90 °C でさらに 4 時間攪拌し、褐色の液体 (220 g) を生じさせる。これが分散剤 1 である。

【0076】

(分散剤 2 ~ 11)

分散剤 2 から 11 は、中間体 2 から 11 をそれぞれに使用する以外は分散剤 1 について記載したものと同様の方法によって調製する。

【0077】

比較例 1 は、分散剤なしで調製したミルベースである。

【0078】

(分散剤 12)

500 ml のフランジフラスコに中間体 1 (200 g、1 当量) を仕込む。その内容物を攪拌し、90 °C に加温する。塩化ベンジル (13.5 g、0.11 モル、0.95 当量) を 35 分かけて滴下して加え、その混合物を 70 時間攪拌する。得られる生成物は、褐色の粘稠な液体で、収量は 204 g (96 %) である。

【0079】

(分散剤 13)

600 ml のオートクレーブに、中間体 1 (200 g、1 当量)、ジメチルカーボネート (19.91 g、0.22 モル、2 当量) およびメタノール (35.56 g、1.11 モル、10 当量) を仕込む。容器を窒素で 3 回パージし、内容物を 145 psi で 20 時間 140 °C に加熱する。内容物を次に冷却し、過剰のジメチルカーボネートおよびメタノールを真空蒸留によって除去する。得られる生成物は、収量 246 g (97 %) の褐色の液体である。

【0080】

(分散剤 14)

50 ml のフラスコに中間体 1 (10 g、1 当量) およびトルエン (11.2 g) を仕込む。その内容物を攪拌し、90 °C に温める。1, 3-プロパンスルホン (1.02 g、0.0083 モル、0.95 当量) を 35 分間かけて滴下して加え、その混合物を 1 時間

10

20

30

40

50

攪拌する。得られる生成物は、22 g の収量（96%）の琥珀色の液体である。

【0081】

（分散剤15～24）

分散剤15から24は、中間体12から21をそれぞれに使用した以外は分散剤1について記載したものと同様の方法によって調製する。

【0082】

（分散剤25）

分散剤25は、516.5 g の中間体1と同様の方法で調製した生成物を、192.7 g のメタノール、27.4 g の酢酸および109.8 g のスチレンオキシドと容器中であらかじめ混合することにより調製する。その容器の内容物を、70℃で4時間還流させる。その生成物を、ディーンスターク装置を用いてメタノールを蒸留するために100℃に加熱し、続いて過剰のスチレンオキシドを除去する。得られた生成物は、周囲温度まで冷却する。

【0083】

（ミルベースの調製）

分散剤1～24および比較例1を使用して一連のマゼンタ色のミルベースを調製する。そのミルベースは、分散剤1から11（0.38 g）を6.47 g のトルエンの溶媒混合物中に溶解することによって調製する。ガラスビーズ（3 mm、17 部）およびMonastrol Blue BG（旧Heubach、ビグメントブルー15.1 部）、0.15 g のソルスパス（登録商標）5000（流動化剤）を加え、その混合物を水平振とう器上で16時間振とうした。得られた分散体は、次いでAからE（良から不良）の任意の尺度を用いて流動性の評価をした。分散剤2から11に対して得られたミル粉碎グレードを下の表2に示す。比較例1は、Eのミル粉碎グレードを有する。

【0084】

【表2】

表 2

例	トルエン	例	トルエン
2	C	14	B
3	B	15	A/B
4	B	16	A/B
5	B	17	A/B
6	C	18	B/C
7	B	19	B
8	A/B	20	B/C
9	C/D	21	C
10	C	22	B/C
11	C	23	B
12	A/B	24	C
13	B	コントロール	E

本明細書で使用される用語「ヒドロカルビル置換基」または「ヒドロカルビル基」は、当業者には周知のその通常の意味で使用される。特にそれは分子の残り部分に直接結合している炭素原子を有しており、主として炭化水素特性を有している基を指す。

ヒドロカルビル基の例としては、

（i）炭化水素置換基、すなわち、脂肪族（例えばアルキルまたはアルケニル）、脂環式（例えばシクロアルキル、シクロアルケニル）置換基、ならびに芳香族置換、脂肪族置換、および脂環式置換の芳香族置換基、さらには環が分子の別の部分を介して完成している（例えば2つの置換基が一緒に1つの環を形成している）環状置換基；

（ii）置換炭化水素置換基、すなわち、置換基の主として炭化水素の性質を本発明に照らして変えることのない非炭化水素基（例えば、ハロ（特にクロロおよびフルオロ）、ヒドロキシ、アルコキシ、メルカプト、アルキルメルカプト、ニトロ、ニトロソ、および

スルホキシ)を含有する置換基；

(i i i) ヘテロ置換基、すなわち、本発明に照らして主として炭化水素特性を有しているが、本来なら炭素原子だけで構成されている環または鎖中に炭素以外を含有している置換基が挙げられる。ヘテロ原子としては、硫黄、酸素、窒素が挙げられ、ピリジル、フリル、チエニルおよびイミダゾリルなどの置換基を包含する。一般に、2個以下、または1個以下の非炭化水素置換基がヒドロカルビル基中の10個の炭素原子毎に存在し、一般的にはヒドロカルビル基中には非炭化水素置換基は存在しない。

【0085】

上で引用したそれぞれの文献は、参照により本明細書に組み込まれる。実施例の場合、または別に明記されている場合を除いて、材料の量、反応条件、分子量、炭素原子の数などを特定している本記述中のすべての数量は、単語「約」によって修正されるものと理解されるべきである。他に指摘のない限り、本明細書で言及されている各化学物質または組成物は、異性体、副生成物、誘導体、および商用銘柄には存在することが通常理解されているその他のそのような物質を含んでいる可能性のある商用銘柄であると解釈すべきである。しかしながら、各化学成分の量は、他に指摘のない限り、市販材料中に習慣的に存在し得る任意の溶媒または希釈油を除外して存在する。本明細書に示されている上限および下限量、範囲、ならびに比率の限界は、独立して組合せることができるものと理解すべきである。同様に、本発明の各要素の範囲および量は、任意の他の要素の範囲および量と一緒に使用することができる。

10

【0086】

本発明の少数の実施形態が上では記載されているに過ぎないが、本発明の精神および範囲から逸脱することなく多くの修正を加えることができることを認識すべきである。すべてのそのような修正は、以下の特許請求の範囲によってのみ限定される本発明に含まれるものである。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 D	7/12	(2006.01)
C 0 9 D	11/00	(2006.01)
B 0 1 F	17/18	(2006.01)
B 0 1 F	17/52	(2006.01)

C 0 9 D	7/12
C 0 9 D	11/00
B 0 1 F	17/18
B 0 1 F	17/52

(72)発明者 セットフォード, ディーン
 イギリス国 エム9 8ゼットエス グレーター マンチェスター, ブラックリー, ヘキサゴ
 ン タワー, ピー. オー. ボックス 42

(72)発明者 シンプソン, ニール エル.
 イギリス国 エム9 8ゼットエス グレーター マンチェスター, ブラックリー, ヘキサゴ
 ン タワー, ピー. オー. ボックス 42

審査官 牟田 博一

(56)参考文献 国際公開第2004/058874 (WO, A1)
 米国特許第4326973 (US, A)
 特表2003-507540 (JP, A)
 国際公開第2004/065430 (WO, A1)
 特表2005-504150 (JP, A)
 特表2008-528791 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C09C 1/00～ 3/12
 C09D 1/00～201/10