

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5290485号
(P5290485)

(45) 発行日 平成25年9月18日(2013.9.18)

(24) 登録日 平成25年6月14日(2013.6.14)

(51) Int.Cl.	F 1
C08F 290/04	(2006.01) C08F 290/04
C08F 299/00	(2006.01) C08F 299/00
C08K 3/00	(2006.01) C08K 3/00
C08K 5/00	(2006.01) C08K 5/00
C08L 55/00	(2006.01) C08L 55/00

請求項の数 21 (全 50 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-551118 (P2001-551118)
 (86) (22) 出願日 平成13年1月4日 (2001.1.4)
 (65) 公表番号 特表2003-519703 (P2003-519703A)
 (43) 公表日 平成15年6月24日 (2003.6.24)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2001/000053
 (87) 國際公開番号 WO2001/051534
 (87) 國際公開日 平成13年7月19日 (2001.7.19)
 審査請求日 平成19年12月28日 (2007.12.28)
 (31) 優先権主張番号 00810023.2
 (32) 優先日 平成12年1月11日 (2000.1.11)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 396023948
 チバ ホールディング インコーポレーテッド
 Ciba Holding Inc.
 スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ
 クシュトラーセ 141
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100075225
 弁理士 篠田 文雄
 (72) 発明者 ミューレバッハ, アンドレアス
 スイス国 ツェーハー-5070 フリック
 キルヒマットヴェーク 31

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ATRPマクロモノマーからのクシ型ポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

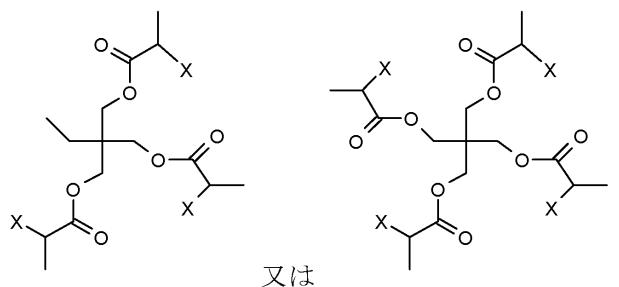
顔料分散体の調製方法であつて、式(I)：

$$\{ I_n - [(A_x - B_y)]_p - Z \}_q \quad (I)$$

(式中

I_nは、-ジクロロ-又は-ジブロモキシレン、p-トルエンスルホニルクロリド、ヘキサキス(-クロロ-又は-ブロモメチル)ベンゼン、1-フェニルクロリド又はブロミド、2-クロロ-又は2-ブロモブロピオン酸メチル又はエチル、2-ブロモ-又は2-クロロイソ酪酸メチル又はエチル、クロロ-又はブロモアセトニトリル、2-クロロ-又は2-ブロモプロピオニトリル、-ブロモベンズアセトニトリル、-ブロモ-ブチロラクトン並びに下記式：

【化26】



10

20

(式中、Xは、塩素又は臭素を表す)

の1,1,1-(トリスヒドロキシメチル)プロパン及びペンタエリトリトルから誘導される開始剤からなる群より選択される重合開始剤のフラグメントを表し;

Aは、スチレン、アクリル酸又はC₁-C₄アルキルアクリル酸のアミド、アクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステル並びにC₁-C₄アルキルアクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステルからなる群より選択される重合性モノマーのエチレン性不飽和反復単位からなるオリゴポリマー又はポリマーフラグメントを表し;

Xは、1を超える数であって、Aの反復単位の数を定義し;

Bは、Aと共に重合するモノマーフラグメントを表し、ここで該モノマーは、スチレン、アクリル酸又はC₁-C₄アルキルアクリル酸のアミド、アクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステル並びにC₁-C₄アルキルアクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステルからなる群より選択され; 10

yは、0又は0を超える数であって、Bの反復単位の数を定義し;

Zは、スチレン、アクリル酸、C₁-C₄アルキルアクリル酸、アクリル酸又はC₁-C₄アルキルアクリル酸のアミド、無水物及び塩、アクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステル及びC₁-C₄アルキルアクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁-C₄アルキルアクリル酸のアミノ官能性エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニル置換複素環化合物、スチレンスルホン酸及び塩、ビニル安息香酸及び塩、ビニルホルムアミド並びにアミドスルホン酸誘導体からなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノマーからの反復単位からなるポリマー主鎖を表し; 20

pは、1又は1を超える数であって、ポリマー主鎖Z1個当たりの部分式(A):

$$In - (A_x - B_y) - \dots \quad (A)$$

の基の数を定義し;

qは、1又は1を超える数であって、開始剤フラグメントIn1個当たりの部分式(B):

$$\dots - (A_x - B_y) - Z \quad (B)$$

の基の数を定義し;

但し、p及びqのうちの一方が1であり、他方が1を超える数である)で示されるクシ型コポリマーの存在下に、分散性無機又は有機顔料粒子を、水、有機溶媒及びそれらの混合物からなる群より選択される液状担体に分散させることを含む方法。 30

【請求項2】

クシ型コポリマーが、式(IA):

$$[In - (A_x - B_y)]_p - Z \quad (IA)$$

(式中

pは、1を超える数~100であり; そして

In、A、x、B、y及びZは、請求項1と同義である)で示されるクシ型コポリマーである、請求項1記載の方法。

【請求項3】

クシ型コポリマーが、式(IB):

$$In - [(A_x - B_y) - Z]_q \quad (IB)$$

(式中

qは、1を超える数~6であり; そして

In、A、x、B、y及びZは、請求項1と同義である)で示されるクシ型コポリマーである、請求項1記載の方法。

【請求項4】

In及びZが、請求項1と同義であり;

A及びBが、極性が異なる、スチレン、アクリル酸又はC₁-C₄アルキルアクリル酸のアミド、アクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステル並びにC₁-C₄アルキルアクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステルからなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノ 50

マーの反復単位を含むポリマーブロックを表し；

x 及び y が、請求項 1 と同義であり；

p が、1 を超える数～100 を表し；そして

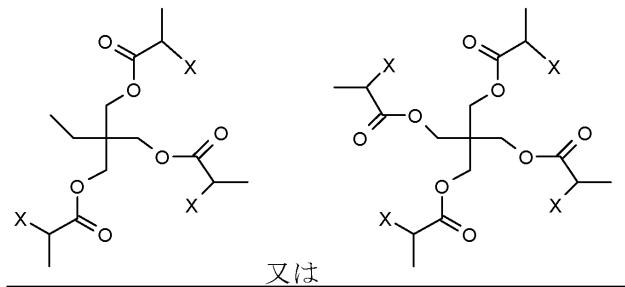
q が、1 を表す、クシ型コポリマー（I）である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

I n が、 , - ジクロロ - 又は , - ジブロモキシレン、p - トルエンスルホニルクロリド、ヘキサキス(- クロロ - 又は - ブロモメチル)ベンゼン、1 - フェニルクロリド又はブロミド、2 - クロロ - 又は 2 - ブロモプロピオン酸メチル又はエチル、2 - ブロモ - 又は 2 - クロロイソ酪酸メチル又はエチル、クロロ - 又はブロモアセトニトリル、2 - クロロ - 又は 2 - ブロモプロピオニトリル、 - ブロモベンズアセトニトリル、 - ブロモ - - ブチロラクトン並びに下記式：

10

【化 27】



20

(式中、X は、塩素又は臭素を表す)

の 1 , 1 , 1 - (トリスヒドロキシメチル) プロパン及びペンタエリトリトールから誘導される開始剤からなる群より選択される重合開始剤のフラグメントを表し；

A 及び B が、極性が異なる、4 - アミノスチレン、ジ - C₁ - C₄ アルキルアミノスチレン、スチレン、アクリル又はC₁ - C₄ アルキルアクリルアミド、アクリル又はC₁ - C₄ アルキルアクリルモノ - 若しくはジ - C₁ - C₄ アルキルアミド、アクリル又はC₁ - C₄ アルキルアクリル - ジ - C₁ - C₄ アルキルアミノ - C₂ - C₄ アルキルアミド、アクリル又はC₁ - C₄ アルキルアクリルアミノ - C₂ - C₄ アルキルアミド、アクリル酸又はC₁ - C₄ アルキルアクリル酸 - モノ - 若しくはジ - C₁ - C₄ アルキルアミノ - C₂ - C₄ アルキルエステル、アクリル酸又はC₁ - C₄ アルキルアクリル酸 - ヒドロキシ - C₂ - C₄ アルキルエステル、アクリル酸又はC₁ - C₄ アルキルアクリル酸 - (C₁ - C₄ アルキル)₃シリルオキシ - C₂ - C₄ アルキルエステル、アクリル酸又はC₁ - C₄ アルキルアクリル酸 - (C₁ - C₄ アルキル)₃シリル - C₂ - C₄ アルキルエステル、アクリル酸又是C₁ - C₄ アルキルアクリル酸 - C₁ - C₂₄ アルキルエステルからなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノマーの反復単位を含むポリマーブロックを表し；

30

x 及び y が、請求項 1 と同義であり；

40

Z が、4 - アミノスチレン及びその塩、ジ - C₁ - C₄ アルキルアミノスチレン及びその塩、アクリル酸若しくはC₁ - C₄ アルキルアクリル酸又はその無水物及び塩、アクリル酸又はC₁ - C₄ アルキルアクリル酸 - モノ - 若しくはジ - C₁ - C₄ アルキルアミノ - C₂ - C₄ アルキルエステル及びその塩、アクリル酸又はC₁ - C₄ アルキルアクリル酸 - ヒドロキシ - C₂ - C₄ アルキルエステル、アクリル酸又是C₁ - C₄ アルキルアクリル酸 - (C₁ - C₄ アルキル)₃シリルオキシ - C₂ - C₄ アルキルエステル、アクリル酸又是C₁ - C₄ アルキルアクリル酸 - (C₁ - C₄ アルキル)₃シリル - C₂ - C₄ アルキルエステル、アクリル酸又是C₁ - C₄ アルキルアクリル酸 - ヒテロシクリル - C₂ - C₄ アルキルエステル、C₁ - C₂₄ アルコキシル化ポリ - C₂ - C₄ アルキレングリコールアクリル酸又是C₁ - C₄ アルキルアクリル酸エステル、アクリル酸 - C₁ - C₂₄ アルキルエステル並びにC₁ - C₄ アルキルアクリル酸 - C₁ - C₂₄ アルキルエステルからなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノマーの反復単位を含むポリマーブロックを表し；

50

x 及び y が、アクリル又はC₁ - C₄ アルキルアクリルアミド、

アクリル又はC₁ - C₄アルキルアクリルモノ - 若しくはジ - C₁ - C₄アルキルアミド、アクリル又はC₁ - C₄アルキルアクリル - ジ - C₁ - C₄アルキルアミノC₂ - C₄アルキルアミド及びその塩、アクリル又はC₁ - C₄アルキルアクリル - アミノ - C₂ - C₄アルキルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、4 - アミノスチレン及びその塩、ジ - C₁ - C₄アルキルアミノスチレン及びその塩、ビニル置換複素環化合物、スチレンスルホン酸及び塩、ビニル安息香酸及び塩、ビニルホルムアミド並びにアミドスルホン酸誘導体からなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノマーからの反復単位からなるポリマー主鎖を表し、

p が、1を超える数～100を表し；そして

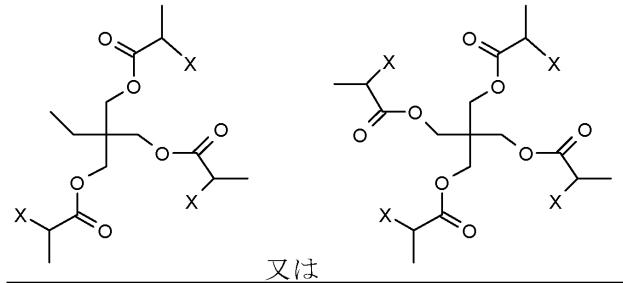
q が、1を表す、クシ型コポリマー(I)である、請求項1記載の方法。

10

【請求項6】

I n が、 - ジクロロ - 又は - ジブロモキシレン、p - トルエンスルホニルクロリド、ヘキサキス(- クロロ - 又は - ブロモメチル)ベンゼン、1 - フェネチルクロリド又はブロミド、2 - クロロ - 又は2 - ブロモプロピオン酸メチル又はエチル、2 - ブロモ - 又は2 - クロロイソ酪酸メチル又はエチル、クロロ - 又はブロモアセトニトリル、2 - クロロ - 又は2 - ブロモプロピオニトリル、 - ブロモベンズアセトニトリル、 - ブロモ - - ブチロラクトン並びに下記式：

【化28】



20

(式中、Xは、塩素又は臭素を表す)

の1, 1, 1 - (トリスヒドロキシメチル)プロパン及びペンタエリトリートールから誘導される開始剤からなる群より選択される重合開始剤のフラグメントを表し；

30

A及びBが、スチレン、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸のアミド、アクリル酸 - C₁ - C₂₄アルキルエステル並びにC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - C₁ - C₂₄アルキルエステルからなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノマーの反復単位を含むポリマー・ブロックを表し；

x及びyが、請求項1と同義であり；

Zが、アクリル酸若しくはC₁ - C₄アルキルアクリル酸又はその無水物及び塩、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - モノ - 若しくはジ - C₁ - C₄アルキルアミノ - C₂ - C₄アルキルエステル及びその塩、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - ヒドロキシ - C₂ - C₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - (C₁ - C₄アルキル)₃シリルオキシ - C₂ - C₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - (C₁ - C₄アルキル)₃シリル - C₂ - C₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - ヘテロシクリル - C₂ - C₄アルキルエステル及びその塩、C₁ - C₂₄アルコキシル化ポリ - C₂ - C₄アルキレングリコールアクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸エステル、アクリル又はC₁ - C₄アルキルアクリルアミド、アクリル又はC₁ - C₄アルキルアクリルモノ - 若しくはジ - C₁ - C₄アルキルアミド、アクリル又はC₁ - C₄アルキルアクリル - ジ - C₁ - C₄アルキルアミノC₂ - C₄アルキルアミド及びその塩、アクリル又はC₁ - C₄アルキルアクリルアミノ - C₂ - C₄アルキルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、4 - アミノスチレン及びその塩、ジ - C₁ - C₄アルキルアミノスチレン及びその塩、ビニル置換複素環化合物、スチレンスルホン酸及び塩、ビニル安息香酸及び塩、ビニルホルムアミド並びにアミドスルホン酸誘導体か

40

50

らなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノマーからの反復単位からなるポリマーブロックを表し、

p が、1 を超える数～100 を表し；そして

q が、1 を表す、クシ型コポリマー(I)である、請求項1記載の方法。

【請求項7】

顔料含有組成物と、水、有機溶媒及びそれらの混合物からなる群より選択される液状担体とを含む顔料分散体であって、ここで該顔料含有組成物が、

a) 請求項1記載のクシ型コポリマー(I)0.1～99.9重量%；及び

b) 分散性無機又は有機顔料粒子0.1～99.9重量%，

を含む、顔料分散体。

10

【請求項8】

成分 b) の分散性有機顔料粒子が、アゾ、ジスアゾ、ナフトール、ベンズイミダゾロン、アゾ縮合、金属錯体、イソインドリノン及びイソインドリン顔料からなるアゾ顔料群、キノフタロン顔料、ジオキサジン顔料、及びインディゴ、チオインディゴ、キナクリドン、フタロシアニン、ペリレン、ペリノン、アミノアントラキノン及びヒドロキシアントラキノンの群から選択されるアントラキノン、アントラピリミジン、インダントロン、フランクトロン、ピラントロン、アンタントロン、イソビオラントロン、ジケトピロロピロール及びカルバゾールからなる多環顔料群、顔料並びに真珠光沢フレークから選択される、請求項7記載の顔料分散体。

【請求項9】

20

成分 b) の分散性無機顔料粒子が、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素及びケイ酸塩、酸化鉄(III)、酸化クロム(III)、酸化チタン(IV)、酸化ジルコニア(IV)、酸化亜鉛、硫化亜鉛、リン酸亜鉛、金属酸化物リン酸混合物、硫化モリブデン、硫化カドミウム、カーボンブラック又はグラファイト、バナジン酸塩、クロム酸塩、モリブデン酸塩並びにこれらの混合物、結晶形態又は改質体からなる群より選択される、請求項7記載の顔料分散体。

【請求項10】

結合剤と、界面活性剤、安定剤、消泡剤、染料、可塑剤、チキソトロープ剤、乾燥触媒、皮張り防止剤及びレベリング剤からなる群より選択される従来の添加剤とを更に含む、請求項7記載の顔料分散体。

30

【請求項11】

a) 請求項7記載の顔料分散体；及び

b) 水性エマルション及び水性分散ポリマーから選択されるポリマー結合剤を含む被覆組成物。

【請求項12】

ポリマー結合剤が、ポリアクリラート、スチレン/アクリラートコポリマー、エチレン/酢酸ビニルコポリマー、ポリ塩化ビニルとそのコポリマー、ポリエステル、アルキドポリマー、ポリウレタン及びエポキシポリマーからなる群より選択される、請求項11記載の組成物。

【請求項13】

40

式(II)：

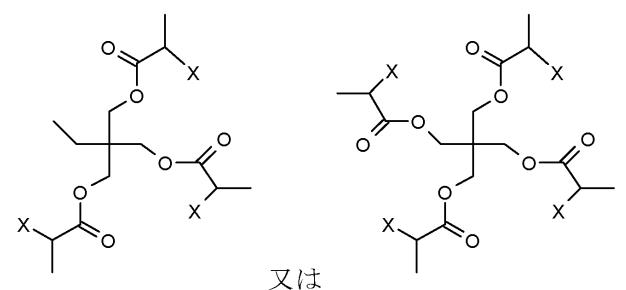
$$I_n - [(A_x - B_y) - X]_q \quad (II)$$

(式中

I_n は、、 - ジクロロ - 又は , - ジブロモキシレン、 p - トルエンスルホニルクロリド、ヘキサキス(- クロロ - 又は - ブロモメチル)ベンゼン、 1 - フェニルクロリド又はブロミド、 2 - クロロ - 又は 2 - ブロモプロピオン酸メチル又はエチル、 2 - ブロモ - 又は 2 - クロロイソ酪酸メチル又はエチル、 クロロ - 又は ブロモアセトニトリル、 2 - クロロ - 又は 2 - ブロモプロピオニトリル、 - ブロモベンズアセトニトリル、 - ブロモ - - プチロラクトン並びに下記式：

【化29】

50



(式中、Xは、塩素又は臭素を表す)

10

の1, 1, 1-(トリスヒドロキシメチル)プロパン及びペンタエリトリトールから誘導される開始剤からなる群より選択される重合開始剤のフラグメントを表し;

A及びBは、極性が異なる、スチレン、アクリル酸又はC₁-C₄アルキルアクリル酸のアミド、アクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステル及びC₁-C₄アルキルアクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステルからなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノマーの反復単位を含むポリマーブロックを表し;

xは、1を超える数であって、Aの反復単位の数を定義し;

yは、0を超える数であって、Bの反復単位の数を定義し;

Xは、スチレン、アクリル酸、C₁-C₄アルキルアクリル酸、アクリル酸又はC₁-C₄アルキルアクリル酸のアミド、無水物及び塩、アクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステル及びC₁-C₄アルキルアクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニル置換複素環化合物、スチレンスルホン酸及び塩、ビニル安息香酸及び塩、ビニルホルムアミド並びにアミドスルホン酸誘導体からなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノマー単位を表し;そして

20

qは、1又は1を超える数であって、開始剤フラグメントI n 1個当たりの部分式(B):

$$- (A_x - B_y) - X \quad (B)$$

の基の数を定義する)で示されるマクロモノマー。

【請求項14】

I n、A、B及びXが、請求項13と同義であり;

30

qが、1~4の数を表す、請求項13記載のマクロモノマー(I)。

【請求項15】

)請求項13記載のマクロモノマー(I);及び

)少なくとも1個の硬化剤

を含む組成物。

【請求項16】

式(I):

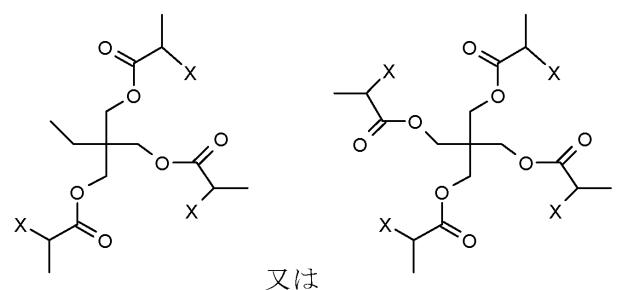
$$\{ I n - [(A_x - B_y)]_p - Z \}_q \quad (I)$$

(式中

I nは、, -ジクロロ-又は, -ジブロモキシレン、p-トルエンスルホニルクロリド、ヘキサキス(-クロロ-又は-ブロモメチル)ベンゼン、1-フェニルクロリド又はブロミド、2-クロロ-又は2-ブロモブロピオン酸メチル又はエチル、2-ブロモ-又は2-クロロイソ酪酸メチル又はエチル、クロロ-又はブロモアセトニトリル、2-クロロ-又は2-ブロモブロピオニトリル、-ブロモベンズアセトニトリル、-ブロモ- -ブチロラクトン並びに下記式:

40

【化30】



(式中、Xは、塩素又は臭素を表す)

10

の1, 1, 1-(トリスヒドロキシメチル)プロパン及びペンタエリトリトールから誘導される開始剤からなる群より選択される重合開始剤のフラグメントを表し;

Aは、スチレン、アクリル酸又はC₁-C₄アルキルアクリル酸のアミド、アクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステル並びにC₁-C₄アルキルアクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステルからなる群より選択される重合性モノマーのエチレン性不飽和反復単位からなるオリゴポリマー又はポリマーフラグメントを表し;

Xは、1を超える数であって、Aの反復単位の数を定義し;

Bは、Aと共に重合するモノマーフラグメントを表し、ここで該モノマーは、スチレン、アクリル酸又はC₁-C₄アルキルアクリル酸のアミド、アクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステル並びにC₁-C₄アルキルアクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステルからなる群より選択され;

20

yは、0又は0を超える数であって、Bの反復単位の数を定義し;

Zは、アクリル酸のアミド、C₁-C₄アルキルアクリル酸のアミド、アクリル酸又はC₁-C₄アルキルアクリル酸のアミノ官能性エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニル置換複素環化合物(ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニカルバゾール及びビニルピリジンから選択される)、並びにビニルホルムアミドからなる群より選択される重合性のエチレン性不飽和モノマーからの反復単位からなるポリマー主鎖を表し;

pは、1又は1を超える数であって、ポリマー主鎖Z1個当たりの部分式(A):

$$I_n - (A_x - B_y) - \quad (A)$$

30

の基の数を定義し;

qは、1又は1を超える数であって、開始剤フラグメントI n 1個当たりの部分式(B):

$$- (A_x - B_y) - Z \quad (B)$$

の基の数を定義し;

但し、p及びqのうちの一方が1であり、他方が1を超える数である)で示されるクシ型コポリマー。

【請求項17】

式(IA):

$$[I_n - (A_x - B_y)]_p - Z \quad (IA)$$

40

(式中

pは、1を超える数~100であり;そして

I n、A、x、B、y及びZは、請求項16と同義である)で示される、請求項16記載のクシ型コポリマー。

【請求項18】

式(IB):

$$I_n - [(A_x - B_y) - Z]_q \quad (IB)$$

(式中

qは、1を超える数~6であり;そして

I n、A、x、B、y及びZは、請求項16と同義である)で示される、請求項16記

50

載のクシ型コポリマー。

【請求項 19】

n 及び Z が、請求項 16 と同義であり；

A 及び B が、極性が異なる、スチレン、アクリル酸又は C_1 - C_4 アルキルアクリル酸のアミド、アクリル酸 - C_1 - C_{24} アルキルエステル並びに C_1 - C_4 アルキルアクリル酸 - C_1 - C_{24} アルキルエステルからなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノマーの反復単位を含むポリマーブロックを表し；

x 及び y が、請求項 16 と同義であり；

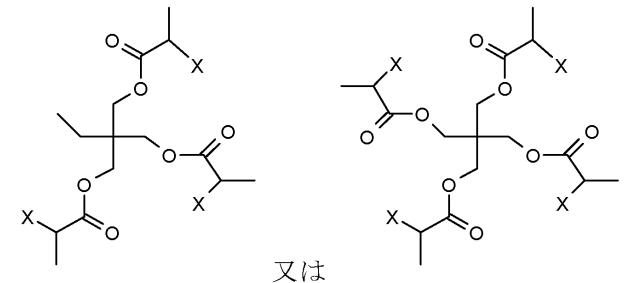
p が、1 を超える数 ~ 100 を表し；そして

q が、1 を表す、請求項 16 記載のクシ型コポリマー（I）。 10

【請求項 20】

n が、、 - ジクロロ - 又は , - ジブロモキシレン、 p - トルエンスルホニルクロリド、ヘキサキス(- クロロ - 又は - ブロモメチル)ベンゼン、 1 - フェニルクロリド又はブロミド、 2 - クロロ - 又は 2 - ブロモプロピオン酸メチル又はエチル、 2 - ブロモ - 又は 2 - クロロイソ酪酸メチル又はエチル、 クロロ - 又は ブロモアセトニトリル、 2 - クロロ - 又は 2 - ブロモプロピオニトリル、 - ブロモベンズアセトニトリル、 - ブロモ - - ブチロラクトン並びに下記式 :

【化 31】



(式中、X は、塩素又は臭素を表す)

の 1 , 1 , 1 - (トリスヒドロキシメチル) プロパン及びペンタエリトリートールから誘導される開始剤からなる群より選択される重合開始剤のフラグメントを表し； 30

A 及び B が、極性が異なる、4 - アミノスチレン、ジ - C_1 - C_4 アルキルアミノスチレン、スチレン、アクリル又は C_1 - C_4 アルキルアクリルアミド、アクリル又は C_1 - C_4 アルキルアクリルモノ - 若しくはジ - C_1 - C_4 アルキルアミド、アクリル又は C_1 - C_4 アルキルアクリル - ジ - C_1 - C_4 アルキルアミノ - C_2 - C_4 アルキルアミド、アクリル又は C_1 - C_4 アルキルアクリルアミノ - C_2 - C_4 アルキルアミド、アクリル酸又は C_1 - C_4 アルキルアクリル酸 - モノ - 若しくはジ - C_1 - C_4 アルキルアミノ - C_2 - C_4 アルキルエステル、アクリル酸又は C_1 - C_4 アルキルアクリル酸 - ヒドロキシ - C_2 - C_4 アルキルエステル、アクリル酸又は C_1 - C_4 アルキルアクリル酸 - (C_1 - C_4 アルキル)₃シリルオキシ - C_2 - C_4 アルキルエステル、アクリル酸又は C_1 - C_4 アルキルアクリル酸 - (C_1 - C_4 アルキル)₃シリル - C_2 - C_4 アルキルエステル、アクリル酸又は C_1 - C_4 アルキルアクリル酸 - ヘテロシクリル - C_2 - C_4 アルキルエステル、 C_1 - C_{24} アルコキシリ化ポリ - C_2 - C_4 アルキレングリコールアクリル酸又は C_1 - C_4 アルキルアクリル酸エステル、アクリル酸 - C_1 - C_{24} アルキルエステル並びに C_1 - C_4 アルキルアクリル酸 - C_1 - C_{24} アルキルエステルからなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノマーの反復単位を含むポリマーブロックを表し； 40

x 及び y が、請求項 16 と同義であり；

Z が、アクリル酸又は C_1 - C_4 アルキルアクリル酸 - モノ - 若しくはジ - C_1 - C_4 アルキルアミノ - C_2 - C_4 アルキルエステル及びその塩、アクリル又は C_1 - C_4 アルキルアクリルアミド、アクリル又は C_1 - C_4 アルキルアクリルモノ - 若しくはジ - C_1 - C_4 アルキルアミド、アクリル又は C_1 - C_4 アルキルアクリル - ジ - C_1 - C_4 アルキルアミノ C_2 - 50

C_4 アルキルアミド及びその塩、アクリル又は $C_1 - C_4$ アルキルアクリル - アミノ - $C_2 - C_4$ アルキルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニル置換複素環化合物（ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルカルバゾール及びビニルピリジンから選択される）、並びにビニルホルムアミドからなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノマーからの反復単位からなるポリマー主鎖を表し、

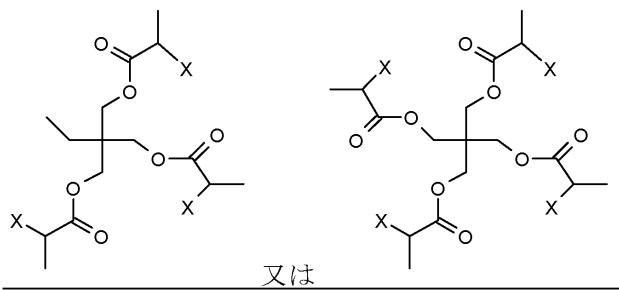
p が、1を超える数～100を表し；そして

q が、1を表す、請求項16記載のクシ型コポリマー。

【請求項21】

I n が、 - ジクロロ - 又は - ジブロモキシレン、p - トルエンスルホニルクロリド、ヘキサキス(- クロロ - 又は - ブロモメチル)ベンゼン、1 - フェニルクロリド又はブロミド、2 - クロロ - 又は2 - ブロモプロピオン酸メチル又はエチル、2 - ブロモ - 又は2 - クロロイソ酪酸メチル又はエチル、クロロ - 又はブロモアセトニトリル、2 - クロロ - 又は2 - ブロモプロピオニトリル、 - ブロモベンズアセトニトリル、 - ブロモ - - プチロラクトン並びに下記式：

【化32】



(式中、Xは、塩素又は臭素を表す)

の1, 1, 1 - (トリスヒドロキシメチル)プロパン及びペンタエリトリートールから誘導される開始剤からなる群より選択される重合開始剤のフラグメントを表し；

A及びBが、スチレン、アクリル酸又は $C_1 - C_4$ アルキルアクリル酸のアミド、アクリル酸 - $C_1 - C_{24}$ アルキルエステル並びに $C_1 - C_4$ アルキルアクリル酸 - $C_1 - C_{24}$ アルキルエステルからなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノマーの反復単位を含むポリマーブロックを表し；

x及びyが、請求項16と同義であり；

Zが、アクリル酸又は $C_1 - C_4$ アルキルアクリル酸 - モノ - 若しくはジ - $C_1 - C_4$ アルキルアミノ - $C_2 - C_4$ アルキルエステル及びその塩、アクリル又は $C_1 - C_4$ アルキルアクリルアミド、アクリル又は $C_1 - C_4$ アルキルアクリルモノ - 若しくはジ - $C_1 - C_4$ アルキルアミド、アクリル又は $C_1 - C_4$ アルキルアクリル - ジ - $C_1 - C_4$ アルキルアミノ $C_2 - C_4$ アルキルアミド及びその塩、アクリル又は $C_1 - C_4$ アルキルアクリルアミノ - $C_2 - C_4$ アルキルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニル置換複素環化合物（ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルカルバゾール及びビニルピリジンから選択される）、並びにビニルホルムアミドからなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノマーからの反復単位からなるポリマーブロックを表し、

p が、1を超える数～100を表し；そして

q が、1を表す、請求項16記載のクシ型コポリマー(I)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、クシ型コポリマー、クシ型コポリマーと分散性顔料粒子を含む組成物、ATR Pポリマーからなるマクロモノマー、マクロモノマーと硬化剤を含む組成物、及びATR P法によりマクロモノマーを調製する方法に関する。

【0002】

本発明は、特に、ATR P(原子移動ラジカル重合)マクロモノマーから調製されるク

10

20

30

40

50

シ型ポリマーを含む顔料組成物、顔料組成物から調製される顔料分散体、及び低多分散範囲、好ましくは3より低い多分散範囲、モノマーからポリマーへの変換効率の向上及びあらかじめ決めた分子量により特徴付けられるマクロモノマーに関する。

【0003】

顔料及びポリマー添加剤を含む分散体は、ほぼ無限の数の、異なる技術的な応用に使用され、例えば、被覆材料、印刷インクとして、纖維を包含するプラスチック材料、ガラス若しくはセラミック製品を着色するために、化粧品に配合するために、又は塗料系、特に自動車塗料及びカラーペーストを調製するために使用される。

【0004】

顔料分散体におけるポリマーの機能は多種多様である。それらは、特定の分散剤、例えば水又は有機溶媒中で可溶化剤として作用する。また、沈殿又は凝集を防ぐための安定剤として、適切なポリマーが必要である。ポリマーは、また、顔料分散体の光沢を改良するか、又はレオロジーを向上させる。分散剤、例えば、水、有機溶媒又はそれらの混合物の種類及び極性に応じて、種々の構造をもつポリマーが選択される。環境上の必要性から、水性顔料分散体が特に好ましい。

10

【0005】

顔料とポリマー添加剤とを含む分散体は、ほぼ無限の数の、異なる技術的な応用に使用され、例えば、被覆材料、印刷インクとして、纖維を包含するプラスチック材料、ガラス若しくはセラミック製品を着色するために、化粧品に配合するために、又は塗料系、特に自動車塗料及びカラーペーストを調製するために使用される。

20

【0006】

多数の異なる、充分に確立された方法が、ポリマーの調製に使用できる。基移動重合(GTP)は、アクリラートモノマーから特定の構造のA-Bブロックコポリマーを調製する方法である。親水性「B」ブロック(中和された酸又はアミンを含有するポリマー)により、これらのポリマーは、水性顔料分散体の調製に有用である。疎水性「A」ブロック(メタクリラートモノマーのホモ-又はコポリマー)は、界面活性であり、顔料又はエマルションポリマー表面のどちらかと会合する(H. J. Spinelli, *Progress in Organic Coatings* 27 (1996), 255-260を参照)。

【0007】

広範囲な用途及び有用性にもかかわらず、GTP法は依然としていくつかの欠点を有する。親水性/疎水性の「バランス」は、特定のアクリラート及びメタクリラートモノマーの限定されたグループを共重合することにより得られる。更に、この方法に使用される重合開始剤、例えば、U.S. 4,656,226に開示されているシリルケテンアセタール類、例えば、1-トリメチルシリルオキシ-1-イソブロキシ-2-メチルプロパンは、反応性が高く、多工程合成で調製することが難しい。このことが、注意深く乾燥及び精製した反応体の使用を必要とし、この方法の産業上の利用を制限している。

30

【0008】

U.S. 4,581,429は、ブロック及びグラフトコポリマーを含む規定のオリゴマーホモポリマー及びコポリマーを製造するポリマー鎖の、制御された又は「リビング(living)」成長によるフリーラジカル重合工程を開示している。工程の実施態様は、部分式: R R N - O - X で示される開始剤の使用である。重合工程において、フリーラジカル種 R R N - O · 及び · X が生成される。 · X は、エチレン基を含有するモノマー単位を重合できるフリーラジカル基、例えば、tert-ブチル又はシアノイソプロピル基である。モノマー単位 A は、開始剤フラグメント R R N - O · 及び · X で置換され、タイプ: R R N - O - A - X (A: ポリマーブロック) の構造に重合する。上記の特定の R R N - O - X 開始剤は、環式構造、例えば 2,2,6,6-テトラメチルピペリジンから、又は開鎖分子、例えばジ-tert-ブチルアミンから誘導される。

40

【0009】

この方法の改良がWO 96/30421に記載され、ATRP法を用いたエチレン性不飽和ポリマー、例えば、ステレン又は(メタ)アクリラートの制御又は「リビング」重合工程が開

50

示されている。この方法により、開始剤を使用し、異なる酸化状態の遷移金属、例えば、Cu(I)及びCu(II)のような酸化還元系の存在下、ラジカル原子、例えば、·Clを発生させて、「リビング」又は制御されたラジカル重合が提供される。

【0010】

規定構造のホリマーを調製するためのこれらの及び他の従来の方法の欠点は、ポリマーが直鎖状分子鎖からなることである。これらの鎖の構造変化が与える影響は、疎水性が優位なコポリマーブロックと親水性が優位なコポリマーブロックとの間の極性差を漸進的にするにすぎない。したがって、これらのコポリマーは、顔料分散体、特に水性顔料分散体において顔料を分散する能力が限られている。

【0011】

本発明が関連する課題は、特定の溶媒中に顔料を分散する高い能力があるポリマーを調製できる合成上の可能性における、より多くの選択肢に対する必要性である。この課題に対する1つのアプローチは、増加した極性差が分子構造の範囲内に存在する、新しいポリマーを調製するための合成上の可能性の選択肢を増やすことである。ポリマー構造の範囲内における極性の増加は、分散剤の両親媒性を増加させる。

【0012】

予期しなかったことに、極性の増加は、親水性優位、又は代わりに疎水性優位の規定された個別のポリマー鎖が結合している、疎水性優位、又は代わりに親水性優位のポリマー主鎖が存在する分岐鎖状ポリマーを調製することにより達成されることが見出された。ポリマー構造の範囲内での極性の増加は、特に、親水性優位の規定された個別のポリマー鎖が結合している、疎水性優位のポリマー主鎖が存在する分岐鎖状ポリマーを調製することにより、達成される。

【0013】

本発明は、式(I)：

$$\{ I_n - [(A_x - B_y)]_p - Z \}_q \quad (I)$$

(式中

I_nは、制御されたラジカル重合を活性化する触媒の存在下に、エチレン性不飽和モノマーの重合を開始できる重合開始剤のフラグメントを表す；

Aは、重合性モノマー又はオリゴポリマーのエチレン性不飽和反復単位からなるオリゴポリマー又はポリマーフラグメントを表す；

xは、1を超える数であって、Aの反復単位の数を定義する；

Bは、Aと共に重合するモノマー、オリゴポリマー又はポリマーフラグメントを表す；

yは、0又は0を超える数であって、Bのモノマー、オリゴポリマー又はポリマー反復単位の数を定義する；

Zは、重合性のエチレン性不飽和モノマーからの反復単位からなるポリマー主鎖を表す；

pは、1又は1を超える数であって、ポリマー主鎖Z1個当たりの部分式(A)：

$$I_n - (A_x - B_y) - \dots \quad (A)$$

の基の数を定義する；

qは、1又は1を超える数であって、部分式(B)：

$$- (A_x - B_y) - Z \quad (B)$$

の基の数を定義する；

但し、p及びqのうちの一方が1であり、他方が1又は1を超える数である)で示されるクシ型コポリマーに関する。

【0014】

上記の但し書きは、下記の2個の代替実施態様に関する。

i) 1個以上の基(A)が1個のポリマー主鎖Zに結合している。この場合、開始剤フラグメントI_n1個当たり1個の移動可能な基、例えば、1個の塩素又は臭素がある。あるいは、

ii) 1個以上の基(B)が1個の開始剤フラグメントI_nに結合している。この場合、6

10

20

30

40

50

個まで、好ましくは4個までの移動可能な基が、開始剤フラグメントInに結合している。

【0015】

i) の好ましい実施態様は、式(IA)：

$$\{In - (Ax - By)\}_p - Z \quad (IA)$$

(式中、pは、1~100の数であり；そしてIn、A、x、B、y及びZは上記と同義である)の分岐鎖状クシ型ポリマーに関する。

【0016】

ii) の他の好ましい実施態様は、式(IB)：

$$In - [(Ax - By) - Z]_q \quad (IB)$$

10

(式中、pは、1~6、好ましくは1~4の数であり；そしてIn、A、x、B、y及びZは上記と同義である)の分岐鎖状クシ型ポリマーに関する。

【0017】

本発明の明細書で使用される用語及び定義は、好ましくは下記の意味を有する：

本発明の記載の文脈において、用語アルキルは、メチル、エチル並びにプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル及びドデシルの異性体を含む。アリール置換アルキルの例はベンジルである。アルコキシの例は、メトキシ、エトキシ並びにプロポキシ及びブトキシの異性体である。アルケニルの例は、ビニル及びアリルである。アルキレンの例は、エチレン、n-プロピレン、1,2-又は1,3-プロピレンである。

20

【0018】

シクロアルキルのいくつかの例は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロペンチル、ジメチルシクロペンチル及びメチルシクロヘキシルである。置換シクロアルキルの例は、メチル-、ジメチル-、トリメチル-、メトキシ-、ジメトキシ-、トリメトキシ-、トリフルオロメチル-、ビストリフルオロメチル-及びトリストリフルオロメチルで置換された、シクロペンチル及びシクロヘキシルである。

【0019】

アリールの例は、フェニル及びナフチルである。アリールオキシの例は、フェノキシ及びナフチルオキシである。置換アリールの例は、メチル-、ジメチル-、トリメチル-、メトキシ-、ジメトキシ-、トリメトキシ-、トリフルオロメチル-、ビストリフルオロメチル-又はトリストリフルオロメチル置換フェニルである。アラルキルの例はベンジルである。置換アラルキルの例は、メチル-、ジメチル-、トリメチル-、メトキシ-、ジメトキシ-、トリメトキシ-、トリフルオロメチル-、ビストリフルオロメチル-又はトリストリフルオロメチル置換ベンジルである。

30

【0020】

脂肪族カルボン酸のいくつかの例は、酢酸、プロピオン酸又は酪酸である。脂環式カルボン酸の例は、シクロヘキサン酸である。芳香族カルボン酸の例は、安息香酸である。リン含有酸の例は、メチルホスホン酸である。脂肪族ジカルボン酸の例は、マロニル、マレオイル又はスクシニルである。芳香族ジカルボン酸の例はフタロイルである。

40

【0021】

用語ヘテロシクロアルキルは、窒素、硫黄及び酸素からなる群より選択されるヘテロ原子1~4個を有する複素環基1又は2個を、特定の構造の範囲内に包含する。ヘテロシクロアルキルのいくつかの例は、テトラヒドロフリル、ピロリジニル、ピペラジニル及びテトラヒドロチエニルである。ヘテロアリールのいくつかの例は、フリル、チエニル、ピロリル、ピリジル及びピリミジニルである。

【0022】

一価シリルラジカルの例は、トリメチルシリルである。

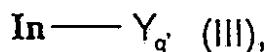
【0023】

クシ型ポリマー(I)及びマクロモノマー(II)において、Inは、式(III)：

50

【0024】

【化2】



【0025】

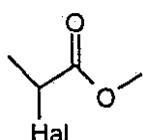
(式中、Inは、エチレン基を含有するモノマー又はオリゴマーの重合を開始できる重合開始剤のフラグメントを表し、-Yは、容易にラジカル的に移動されうる原子又は基を表し、そしてqは、1又は1を超える数である)で示される重合開始剤の重合開始剤フラグメントを表す。適切な重合開始剤は、フラグメントA及びBの原子移動ラジカル重合を開始することができ、その後、ATRP又は関連する方法において既知の反応メカニズムにより進行される。ラジカル的に移動されうる原子又は基・Xを含有する適切な重合開始剤は、WO 96/30421及びWO 98/01480に記載されている。好ましいラジカル的に移動されうる原子又は基・Xは、·C1又は·Brであり、開始剤分子からラジカルとして開裂され、続いて重合の後に、離脱基として重合性鎖末端基-Xで置換される。基Y、例えば塩素又は臭素が開始剤分子(III)に存在する場合、指数qは1である。qが1である代表的な開始剤分子(III)は、下記式：

【0026】

【化3】

10

20



【0027】

(式中、Halは、塩素又は臭素を表す)の化合物である。

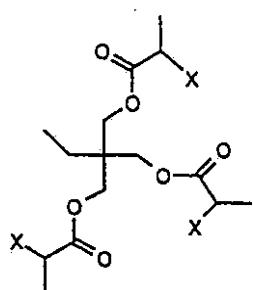
【0028】

qが3の数である代表的な開始剤分子は、下記式：

30

【0029】

【化4】



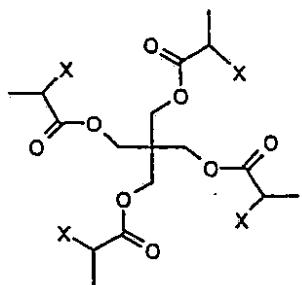
40

【0030】

の「星型」化合物であり、qが4までの数である代表的な開始剤分子は、下記式：

【0031】

【化5】



10

【0032】

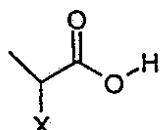
の「星型」化合物である。

【0033】

上記式中、Xは、塩素又は臭素を表す。これらの開始剤分子は、下記式：

【0034】

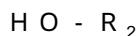
【化6】



20

【0035】

の - ハロゲンカルボン酸の反応性官能誘導体、例えば、この化合物の酸塩化物又は酸臭化物を、下記式：



(式中、 R_2 は、 OH 基と一緒にになって分岐鎖状トリヒドロキシアルコール、例えば、
1, 1, 1 - (トリスヒドロキシメチル) プロパンを表すか、又は分岐鎖状テトラヒドロ
キシアルコール、例えば、ペンタエリトリトールを表す) のアルコールと反応させること
により調製される。

30

【0036】

q が 1 であり、開始剤フラグメント I n 1 個当たり 1 個の移動されうる基 - Y が存在する開始剤 (III) の使用は、直鎖状マクロモノマー (II) を生成する。 q が 1 より大きい重合開始剤は、個別のポリマー「分岐」が開始剤フラグメント I n において互いに結合している分岐鎖状マクロモノマー (II) を生成する。分岐鎖状クシ型ポリマー (IB) は、これらのマクロモノマーから得ることができ、特に、分岐鎖状クシ型ポリマーは、上記式の「星型」開始剤から得ることができる。

【0037】

直鎖状マクロモノマーを生成する好ましい重合開始剤 (III) は、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキルハライド、 $\text{C}_6 - \text{C}_{15}$ アラルキルハライド、 $\text{C}_2 - \text{C}_8$ ハロアルキルエステル、アレーンスルホニルクロリド、ハロアルカンニトリル、 - ハロアクリラート及びハロラクトンからなる群より選択される。

40

【0038】

具体的な開始剤 (III) は、 - , - ジクロロ - 又は - , - ジプロモキシレン、 p - トルエンスルホニルクロリド (PTS)、ヘキサキス (- クロロ - 又は - プロモメチル) ベンゼン、1 - フェネチルクロリド又はプロミド、メチル又はエチル 2 - クロロ - 若しくは 2 - プロモプロピオナート、メチル又はエチル - 2 - プロモ - 若しくは 2 - クロロイソブチラート及び対応する 2 - クロロ - 若しくは 2 - プロモプロピオン酸、2 - クロロ - 又は 2 - プロモイソ酪酸、クロロ - 又はプロモアセトニトリル、2 - クロロ - 又は

50

2 - プロモプロピオニトリル、 - プロモベンズアセトニトリル、 - プロモ - - ブチロラクトン (= 2 - プロモジヒドロ - 2 (3 H) - フラノン) 及び 1 , 1 , 1 - (トリスヒドロキシメチル) プロパンから誘導される開始剤並びに上記式のペンタエリトリートールからなる群より選択される。

【 0 0 3 9 】

用語ポリマーは、オリゴマー、コオリゴマー、ポリマー又はコポリマー、例えば、ブロック、マルチブロック、星型、勾配、ランダム、コーム、高分岐状及び樹枝状コポリマーならびにグラフトコポリマーを含む。ブロックコポリマー単位 A は、1 個以上のオレフィン二重結合を有する重合性脂肪族モノマーの少なくとも 2 個の反復単位 (× 2) を含有する。ブロックコポリマー単位 B は、1 個以上のオレフィン二重結合を有する少なくとも 1 個の重合性脂肪族モノマー単位 (y = 0) を含有する。10

【 0 0 4 0 】

ポリマーブロック A と B の極性の差は、イオン性界面活性剤に存在する親水性官能基、例えば、カルボキシラート、スルホキシラート、ホスホナート、アンモニオ、アルキル化アンモニオ又はヒドロキシ基を含有するモノマー (「官能性モノマー」) の異なる量を、ポリマーブロック A 及び B においてそれぞれ共重合することにより得られる。本発明の好ましい実施態様では、ポリマーブロック A 又は B それぞれにおける官能基を含有するモノマーの含有量は、ポリマーブロック相互間で少なくとも 20 重量 % 異なる。特に好ましくは、A T R P 法又は関連する方法により調製される規定の構造のアクリル A - B ブロックコポリマーである。親水性「 B 」ブロック (中和された酸又はアミンを含有するポリマー) を伴う、これらのポリマーブロックの存在は、水性顔料分散体の調製に有用である。疎水性「 A 」ブロック (メタクリラートモノマーのホモ - 又はコポリマー) は、優位な界面活性を有し、顔料又はエマルションポリマー表面のいずれかと会合する。20

【 0 0 4 1 】

ポリマーブロック A 及び B は、両方とも、1 個のオレフィン二重結合を有する重合性モノマーの反復単位を含有してよい。これらのモノマーは、好ましくは、スチレン、アクリル酸、C₁ - C₄ アルキルアクリル酸、アクリル酸又はC₁ - C₄ アルキルアクリル酸のアミド、無水物及び塩、アクリル酸 - C₁ - C₂₄ アルキルエステル並びに C₁ - C₄ アルキルアクリル酸 - C₁ - C₂₄ アルキルエステルからなる群より選択される。

【 0 0 4 2 】

適切なスチレン類は、フェニル基において、ヒドロキシ、C₁ - C₄ アルコキシ、例えば、メトキシ又はエトキシ、ハロゲン、例えば、クロロ、及び C₁ - C₄ アルキル、例えば、メチル又はエチルからなる群より選択される 1 ~ 3 個の更なる置換基で置換されてよい。30

【 0 0 4 3 】

適切なアクリル酸又は C₁ - C₄ アルキルアクリル酸 - C₁ - C₂₄ アルキルエステル類は、メチル、エチル、n - プチル、イソブチル、tert - プチル、2 - エチルヘキシル、イソボルニル、イソデシル、ラウリル、ミリスチル、ステアリル及びベヘニルメタクリラート並びに対応するアクリラートからなる群より選択される。

【 0 0 4 4 】

2 個以上の二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーの例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール若しくはビスフェノール A のジアクリラート、4 , 4' - ビス (2 - アクリロイルオキシエトキシ) デフェニルプロパン、又はトリメチロールプロパントリアクリラート若しくはテトラアクリラートである。40

【 0 0 4 5 】

本発明の好ましい実施態様において、ポリマーブロック B は、ポリマーブロック A と比較してより親水性であり、官能基を担持するモノマーをより多量に含有する。該モノマーは、4 - アミノスチレン、ジ - C₁ - C₄ アルキルアミノスチレン、スチレン、アクリル酸、C₁ - C₄ アルキルアクリル酸、アクリル又は C₁ - C₄ アルキルアクリルアミド、アクリル又は C₁ - C₄ アルキルアクリルモノ - 若しくはジ - C₁ - C₄ アルキルアミド、アクリル50

又はC₁ - C₄アルキルアクリル - ジ - C₁ - C₄アルキルアミノ - C₂ - C₄アルキルアミド、アクリル又はC₁ - C₄アルキルアクリルアミノ - C₂ - C₄アルキルアミド、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸の無水物及び塩、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - モノ - 若しくはジ - C₁ - C₄アルキルアミノ - C₂ - C₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - ヒドロキシ - C₂ - C₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - (C₁ - C₄アルキル)₃シリルオキシ - C₂ - C₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - (C₁ - C₄アルキル)₃シリル - C₂ - C₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - ヘテロシクリル - C₂ - C₄アルキルエステル、C₁ - C₂₄アルコキシル化ポリ - C₂ - C₄アルキレングリコールアクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸エステル、アクリル酸 - C₁ - C₂₄アルキルエステル及びC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - C₁ - C₂₄アルキルエステルからなる群より選択される。
10

【0046】

適切なモノマーはまた、ビニル置換複素環化合物、例えば、N - ビニルピロリドン、スチレンスルホン酸及び塩、ビニル安息香酸及び塩、ビニルホルムアミド及びアミドスルホン酸誘導体である。

【0047】

上記の塩は、有機若しくは無機酸を用いた反応、又は四級化により得られる。

【0048】

上記官能性モノマーの具体的な例は、アクリル酸又はメタクリル酸、その酸無水物及び塩、例えば、アクリル酸又はメタクリル酸(C₁ - C₄アルキル)アンモニウム塩、アクリル酸又はメタクリル酸(C₁ - C₄アルキル)₃NH塩、例えば、アクリル酸又はメタクリル酸テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、トリメチル - 2 - ヒドロキシエチルアンモニウム塩又はトリエチル - 2 - ヒドロキシエチルアンモニウム塩、アクリル酸又はメタクリル酸トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、ジメチル - 2 - ヒドロキシエチルアンモニウム塩又はジメチル - 2 - ヒドロキシエチルアンモニウム塩である。
20

【0049】

C₁ - C₄アルキルアクリル酸モノ - 又はジ - C₁ - C₄アルキルアミノ - C₂ - C₄アルキルエステルの具体的な例は、アクリル酸又はメタクリル酸 - 2 - モノメチルアミノエチルエステル、アクリル酸又はメタクリル酸 - 2 - ジメチルアミノエチルエステル若しくは2 - モノエチルアミノエチル若しくは2 - ジエチルアミノエチルエステル、あるいはアクリル酸又はメタクリル酸 - 2 - tert - ブチルアミノエチルエステル、ならびにこれらのアミノ置換(メタ)アクリラートの対応する塩である。
30

【0050】

アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - ヒドロキシ - C₂ - C₄アルキルエステルの具体的な例は、アクリル酸若しくはメタクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチルエステル(H E A、HEMA)又はアクリル酸若しくはメタクリル酸 - 2 - ヒドロキシプロピルエステル(H P A、HPMA)である。

【0051】

上記C₁ - C₄アルキルアクリル酸 - ヘテロシクリル - C₂ - C₄アルキルエステルの具体的な例は、アクリル酸又はメタクリル酸 - 2 - (N - モルホリニル)エチルエステルである。アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸シリルオキシ - C₂ - C₄アルキルエステルは、アクリル酸又はメタクリル酸 - 2 - トリメチルシリルオキシエチルエステル(TMS - M E A、TMS - H E M A)により例示される。アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - (C₁ - C₄アルキル)₃シリル - C₂ - C₄アルキルエステルは、アクリル酸若しくはメタクリル酸 - 2 - トリメチルシリルエチルエステル又はアクリル酸若しくはメタクリル酸 - 3 - トリメチルシリル - n - プロピルエステルにより例示される。
40

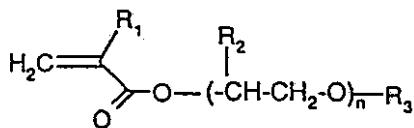
【0052】

C₁ - C₂₄アルコキシル化ポリ - C₂ - C₄アルキレングリコ - ルアクリル酸又はC₁ - C₂₄
50

⁴アルキルアクリル酸エステルは、下記式：

【0053】

【化7】



10

【0054】

(式中、R₁及びR₂は、互いに独立して、水素又はメチルを表し、そしてR₃は、C₁-C₂₄アルキル、例えばメチル、エチル、n-若しくはイソプロピル、n-、イソ-若しくはtert-ブチル、n-若しくはネオペンチル、ラウリル、ミリスチル若しくはステアリル、又はアリールC₁-C₂₄アルキル、例えばベンジル又はフェニル-n-ノニル、C₁-C₂₄アルキルアリールあるいはC₁-C₂₄アルキルアリール-C₁-C₂₄アルキルである)で示されるアクリラート及びメタクリラートにより例示される。

【0055】

アクリル酸又はC₁-C₄アルキルアクリル酸-ヘテロシクリル-C₂-C₄アルキルエステルは、アクリル酸又はメタクリル酸-2-(2-ピリジル、-1-イミダゾリル、-2-オキソ-1-ピロリジニル、-4-メチルピペリジン-1-イル、又は-2-オキソイミダゾリジン-1-イル)エチルエステルにより例示される。

20

【0056】

上記のアクリル又はC₁-C₄アルキルアクリルアミド、アクリル又はC₁-C₄アルキルアクリルモノ-若しくはジ-C₁-C₄アルキルアミド、アクリル又はC₁-C₄アルキルアクリルジ-C₁-C₄アルキルアミノ-C₂-C₄アルキルアミド及びアクリル又はC₁-C₄アルキルアクリルアミノ-C₂-C₄アルキルアミドは、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-(N,N-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、2-(N,N-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、2-(N,N-ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、2-アミノエチルアクリルアミド及び2-アミノエチルメタクリルアミドにより例示される。

30

【0057】

ビニル置換複素環化合物は、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルカルバゾール及びビニルピリジン並びに2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸によるアミドスルホン酸誘導体により例示される。

【0058】

ジ-C₁-C₄アルキルアミノスチレンは、4-N,N-ジメチルアミノスチレンにより例示される。

【0059】

40

官能基を含有する上記のモノマーを、U.S. 4,656,226及びEP-A-311 157に記載のように誘導体化して、更に親水性を与えることができる。

【0060】

上記の官能性モノマー、特に塩基性アミノ基を含有するモノマーはまた、その対応する塩の形態で使用できることが理解される。例えば、アミノ基を含有するアクリラート、メタクリラート又はスチレンは、有機若しくは無機酸とともに塩として、又は既知のアルキル化剤、例えば、塩化ベンジルを用いて四級化することにより使用できる。塩形成はまた、予め形成されたブロックコポリマーにおける引続いての反応として、適切な試薬を用いて実施することもできる。他の実施態様では、塩形成は、組成物又は配合物においてその場で実施され、例えば、顔料濃縮の調製の間に適切な中和剤を用いてブロックコポリマー

50

を塩基若しくは酸性基と反応させることにより実施される。

【0061】

本発明の好ましい実施態様において、ポリマーブロックA若しくはB又は両方は、グリシジルアクリル酸又はC₁-C₄アルキルアクリル酸エステル、2-イソシアナトエチルアクリル酸又はC₁-C₄アルキルアクリル酸エステル及びC₃-C₈アルキル又はC₃-C₈アルケニルジカルボン酸無水物からなる群より選択される反応性の官能性モノマーを有する反応生成物である。

【0062】

ポリマーブロックAの指數xは、1を超える数であって、Aのモノマー反復単位の数を定義する。その最小数は2である。xの好ましい範囲は2~1000である。

10

【0063】

yは、0又は0を超える数であって、Bのモノマー反復単位の数を定義する。yの好ましい範囲は0~1000である。

【0064】

1つの特に好ましい実施態様において、yは0を表す。この場合、マクロモノマーは、重合性末端基が末端にある1個のブロックが存在するのみである。

【0065】

クシ型コポリマー(I)において、ブロックA及びBの好ましい分子量の範囲は、約1000~100000、特に約1000~50000である。極めて好ましい範囲は、約2000~15000である。

20

【0066】

Zは、スチレン、アクリル酸、C₁-C₄アルキルアクリル酸、アクリル酸又はC₁-C₄アルキルアクリル酸のアミド、無水物及び塩、アクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステル及びC₁-C₄アルキルアクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステル、アミノ官能性アクリル酸エステル又はアミノ官能性C₁-C₄アルキルアクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニル置換複素環化合物、スチレンスルホン酸及び塩、ビニル安息香酸及び塩、ビニルホルムアミド並びにアミドスルホン酸誘導体からなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノマーの反復単位からなるポリマー主鎖を表す。

【0067】

これらのモノマーの特定の例は、ポリマーブロックA又はBを形成するモノマーに関連して上記に記載されている。

30

【0068】

指數pは、1又は1を超える数(p>1)であって、ポリマー主鎖Z1個当たりの部分式(A)の基の数を定義する。Zの側鎖の数は無制限である。本発明の好ましい実施態様では、pは1~100の数である。

【0069】

指數qは、1又は1を超える数(q>1)であって、開始剤フラグメントIn1個当たりの部分式(B)の基の数を定義する。本発明の好ましい実施態様では、qは1~6、特に1~4の数である。

【0070】

40

本発明の好ましい実施態様は、式(I)

(式中、

Inは、C₁-C₈アルキルハライド、C₆-C₁₅アラルキルハライド、C₂-C₈ハロアルキルエステル、アレーンスルホニルクロリド、ハロアルカンニトリル、-ハロアクリラート及びハロラクトンからなる群より選択される重合開始剤のフラグメントを表し、

A及びBは、極性が異なる、スチレン、アクリル酸、C₁-C₄アルキルアクリル酸、アクリル酸又はC₁-C₄アルキルアクリル酸のアミド、無水物及び塩、アクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステル及びC₁-C₄アルキルアクリル酸-C₁-C₂₄アルキルエステルからなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノマーの反復単位を含むポリマー ブロックを表し；

50

x 及び y は、上記と同義であり；

Z は、スチレン、アクリル酸、C₁ - C₄アルキルアクリル酸、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸のアミド、無水物及び塩、アクリル酸 - C₁ - C₂₄アルキルエステル及びC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - C₁ - C₂₄アルキルエステル、アミノ官能性アクリル酸エステル又はアミノ官能性C₁ - C₄アルキルアクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニル置換複素環化合物、スチレンスルホン酸及び塩、ビニル安息香酸及び塩、ビニルホルムアミド並びにアミドスルホン酸誘導体からなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノマーの反復単位を含むポリマー主鎖を表し；

p は、1 ~ 100 の数であり；そして

q は 1 である)

10

で示されるクシ型ポリマーに関する。

【0071】

本発明の特に好ましい実施態様は、式(I)

(式中、

I n は、C₁ - C₈アルキルハライド、C₆ - C₁₅アラルキルハライド、C₂ - C₈ハロアルキルエステル、アレーンスルホニルクロリド、ハロアルカンニトリル、 - ハロアクリート及びハロラクトンからなる群より選択される重合開始剤のフラグメントを表し；

A 及び B は、極性が異なる、4 - アミノスチレン、ジ - C₁ - C₄アルキルアミノスチレン、スチレン、アクリル酸、C₁ - C₄アルキルアクリル酸、アクリル又はC₁ - C₄アルキルアクリルアミド、アクリル又はC₁ - C₄アルキルアクリルモノ - 若しくはジ - C₁ - C₄アルキルアミド、アクリル又はC₁ - C₄アルキルアクリル - ジ - C₁ - C₄アルキルアミノ - C₂ - C₄アルキルアミド、アクリル又はC₁ - C₄アルキルアクリルアミノ - C₂ - C₄アルキルアミド、アクリル又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸の無水物及び塩、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - モノ - 若しくはジ - C₁ - C₄アルキルアミノ - C₂ - C₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - ヒドロキシ - C₂ - C₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - (C₁ - C₄アルキル) ₃シリルオキシ - C₂ - C₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - (C₁ - C₄アルキル) ₃シリル - C₂ - C₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - ヘテロシクリル - C₂ - C₄アルキルエステル、C₁ - C₂₄アルコキシリ化ポリ - C₂ - C₄アルキレングリコールアクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸エステル、アクリル酸 - C₁ - C₂₄アルキルエステル及びC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - C₁ - C₂₄アルキルエステルからなる群より選択される重合性のエチレン性不飽和モノマーの反復単位を含むポリマーブロックを表し；

x 及び y は、上記と同義であり；

Z は、4 - アミノスチレン及びその塩、ジ - C₁ - C₄アルキルアミノスチレン及びその塩、アクリル酸若しくはC₁ - C₄アルキルアクリル酸又はその無水物及び塩、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - モノ - 若しくはジ - C₁ - C₄アルキルアミノ - C₂ - C₄アルキルエステル及びその塩、例えば、2 - ジメチルアミノエチルメタクリート、2 - ジエチルアミノエチルメタクリート若しくは2 - t - プチルアミノエチルメタクリート、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - ヒドロキシ - C₂ - C₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - (C₁ - C₄アルキル) ₃シリルオキシ - C₂ - C₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - (C₁ - C₄アルキル) ₃シリル - C₂ - C₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸 - ヘテロシクリル - C₂ - C₄アルキルエステル及びその塩、C₁ - C₂₄アルコキシリ化ポリ - C₂ - C₄アルキレングリコールアクリル酸又はC₁ - C₄アルキルアクリル酸エステル、アクリル又はC₁ - C₄アルキルアクリルアミド、アクリル又是C₁ - C₄アルキルアクリル - ジ - C₁ - C₄アルキルアミノ - C₂ - C₄アルキルアミド及びその塩、アクリル又はC₁ - C₄アルキルアクリルアミノ - C₂ - C₄アルキルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、4 - アミノスチレン及びその塩、ジ - C₁ - C₄アルキルアミノスチレ

30

40

50

ン及びその塩、ビニル置換複素環化合物、スチレンスルホン酸及びその塩、ビニル安息香酸及びその塩、ビニルホルムアミド並びにアミドスルホン酸誘導体からなる群より選択される重合性のエチレン性不飽和モノマーの反復単位を含むポリマー主鎖を表し；

pは、1～100の数であり；そして

qは1である）

で示されるクシ型ポリマーに関する。

【0072】

極めて好ましくは、式(I)（式中、

I_nは、C₁～C₈アルキルハライド、C₆～C₁₅アラルキルハライド、C₂～C₈ハロアルキルエステル、アレーンスルホニルクロリド、ハロアルカンニトリル、～ハロアクリラート及びハロラクトンからなる群より選択される重合開始剤のフラグメントを表し；

A及びBは、スチレン、アクリル酸、C₁～C₄アルキルアクリル酸、アクリル酸又はC₁～C₄アルキルアクリル酸のアミド、無水物及び塩、アクリル酸-C₁～C₂₄アルキルエステル及びC₁～C₄アルキルアクリル酸-C₁～C₂₄アルキルエステルからなる群より選択される重合性のエチレン性不飽和モノマーの反復単位を含むポリマーブロックを表し；

x及びyは、上記と同義であり；

Zは、アクリル酸若しくはC₁～C₄アルキルアクリル酸又はその無水物及び塩、アクリル酸又はC₁～C₄アルキルアクリル酸-モノ-若しくはジ-C₁～C₄アルキルアミノ-C₂～C₄アルキルエステル及びその塩、アクリル酸又はC₁～C₄アルキルアクリル酸-ヒドロキシ-C₂～C₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁～C₄アルキルアクリル酸-(C₁～C₄アルキル)₃シリルオキシ-C₂～C₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁～C₄アルキルアクリル酸-(C₁～C₄アルキル)₃シリル-C₂～C₄アルキルエステル、アクリル酸又はC₁～C₄アルキルアクリル酸-ヘテロシクリル-C₂～C₄アルキルエステル及びその塩、C₁～C₂₄アルコキシ化ポリ-C₂～C₄アルキレングリコールアクリル酸又はC₁～C₄アルキルアクリル酸エステル、アクリル又はC₁～C₄アルキルアクリルアミド、アクリル又はC₁～C₄アルキルアクリルモノ-若しくはジ-C₁～C₄アルキルアミド、アクリル又はC₁～C₄アルキルアクリル-ジ-C₁～C₄アルキルアミノ-C₂～C₄アルキルアミド及びその塩、アクリル又はC₁～C₄アルキルアクリルアミノ-C₂～C₄アルキルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、4-アミノスチレン及びその塩、ジ-C₁～C₄アルキルアミノスチレン及びその塩、ビニル置換複素環化合物、スチレンスルホン酸及びその塩、ビニル安息香酸及びその塩、ビニルホルムアミド並びにアミドスルホン酸誘導体からなる群より選択される重合性のエチレン性不飽和モノマーからの反復単位からなるポリマーブロックを表し；

pは、1～100の数であり；そして

qは1である）

で示されるクシ型ポリマーに関する。

【0073】

クシ型ポリマー(I)ならびに下記で定義するマクロモノマー(II)は、組成物及びこの組成物に基づく分散体を調製するために更に加工され、ほとんどの場合、更なる精製工程に付することなく使用される。工業的な規模拡大が意図される場合、これは重要な利点である。特定の場合、得られたクシ型ポリマーを更なる反応工程、例えば、混和されたアミノ官能性モノマーを、有機若しくは無機酸により中和する（完全又は部分的）か、又は強アルキル化剤により四級化することによって改質することが有利でありうる。

【0074】

本発明は、また、

a) 上記と同義のクシ型コポリマー(I)；及び

b) 分散性無機又は有機顔料粒子

を含む組成物に関する。

【0075】

上記の組成物に関する本発明の好ましい実施態様において、成分b)の分散性有機顔料

10

20

30

40

50

粒子は、アゾ、ジアゾ、ナフトール、ベンズイミダゾロン、アゾ縮合、金属錯体からなるアゾ顔料群、イソインドリノン及びイソインドリン顔料、キノフタロン顔料、ジオキサジン顔料、及びインディゴ、チオインディゴ、キナクリドン、フタロシアニン、ペリレン、ペリノン、アントラキノン、例えばアミノアントラキノン又はヒドロキシアントラキノン、アントラピリミジン、インダントロン、フラバントロン、ピラントロン、アンタントロン、イソビオラントロン、ジケトピロロピロール及びカルバゾールからなる多環顔料群、顔料並びに真珠光沢フレークから選択される。

【0076】

上記の組成物に関する本発明の他の好ましい実施態様において、成分b)の分散性無機顔料粒子は、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素及びケイ酸塩、酸化鉄(III)、酸化クロム(III)、酸化チタン(IV)、酸化ジルコニア(IV)、酸化亜鉛、硫化亜鉛、リン酸亜鉛、金属酸化物リン酸混合物、硫化モリブデン、硫化カドミウム、カーボンブラック又はグラファイト、バナジン酸塩、クロム酸塩、モリブデン酸塩並びにこれらの混合物、結晶形態又は改質体からなる群より選択される。10

【0077】

上記の組成は、結合剤と、界面活性剤、安定剤、消泡剤、染料、可塑剤、チキソトロープ剤、乾燥触媒、皮張り防止剤及びレベリング剤からなる群より選択される従来の添加剤とを更に含むことができる。

【0078】

組成物はまた、水、有機溶媒及びそれらの混合物からなる群より選択される液状担体を含むことができる。20

【0079】

上記組成物、特に顔料分散体は、多様な用途に有用であり、例えば印刷工程、例としてフレキソグラフィック、スクリーン、包装、セキュリティインク、凹版又はオフセット印刷などにおけるインク若しくは印刷インクの調製に、プレプレス工程及び捺染用に、オフィス、家庭又はグラフィックの用途に、紙製品に、ペン、フェルトチップ、ファイバーチップ、ボール紙、木材、(木材)ステイン、金属、インクパッドに、若しくは衝撃印刷(打刻インクリボン)用インクに、あるいはコーティングに、例として塗料用、織物装飾及び工業用マーキングに、ローラーコーティング若しくは粉末コーティングに;又はハイソリッド、低溶媒、水含有若しくは金属被覆材料用、又は水含有配合物、水含有塗料用の自動車の仕上塗装に;又はコーティング、繊維、プラッター、若しくは金型担体用の顔料プラスチックの調製、非衝撃印刷用材料に、デジタル印刷に、昇華型熱転写印刷に、インクジェット印刷に、又は熱転写印刷に、あるいは特に400~700nmの範囲の可視光線用であり、液晶ディスプレー(LCD)若しくは電荷結合素子(CCD)の製造に使用できるカラーフィルタの製造、あるいは化粧品、トナー、又は乾式複写用トナー及び湿式複写用トナー用のトナー若しくは電子写真用トナーの調製用のポリマーインク粒子の調製に役立つ。トナーはマスター バッチとして調製され、次に着色プラスチックの調製のために、マスター バッチで順に使用される。30

【0080】

顔料をポリマー分散剤に、高速混合、ボールミル粉碎、砂粉碎、磨碎粉碎又は二本若しくは三本ロール混練のような従来の技術を使用して加える。得られる顔料分散体は、顔料を分散剤に対して約0.1:100~1000:1の割合で有する。40

【0081】

本発明は、また、顔料分散体の調製方法であり、上記と同義の式(I)で示されるクシ型ポリマーの存在下、又は代わりに下記と同義のマクロモノマー(II)の存在下に、顔料粒子を、水、有機溶媒及びそれらの混合物からなる群より選択される液状担体に分散させることを含む方法に関する。

【0082】

分散体に存在する有機溶媒は、上記(方法を参照すること)で言及されていて、好ましくは、極性の水混和性溶媒、例えば、C₁-C₄アルコール、例としてはメタノール、エタ50

ノール又はイソプロパノール、あるいはポリオール、例としてはグリセリン又はエチレン、ジエチレン、トリエチレン若しくはプロピレングリコールである。

【0083】

この方法の好ましい実施態様において、微細顔料分散体は、顔料を、場合により更なる界面活性剤の存在下に、クシ型ポリマー(I)又はマクロモノマー(II)又は両者の、溶液若しくは分散体と混合し、得られる混合物を、溶媒を留去して好ましくは乾固するまで濃縮し、場合により、得られる濃縮物を熱処理に付して、顔料とポリマーを含む混合物を調製し、それを次に続いて水性及び/又は有機溶媒に分散させることにより調製される。この方法により、容易に分散されうる改質顔料を調製できる。

【0084】

上記に定義した組成物を調製するためにあらゆる既知の方法、例えば、高速混合、ボールミル粉碎、砂粉碎、磨碎粉碎又は二本若しくは三本ロール混練を、分散体を作成する場合に、代替的に使用できる。

【0085】

本発明の他の好ましい実施態様は、分散性無機又は有機顔料粒子、及び適切な有機酸による部分若しくは完全中和、又はアルキル化剤による四級化で改質されたアミン基を含有するクシ型ポリマーを含む組成物である。これらの「改質クシ型ポリマー」は、安定化された顔料含有組成物を調製するために、異なる方法に従って使用できる。1つの実施態様において、改質クシ型ポリマーは、例えば濃縮された添加溶液として別途に調製され、次に、例えば流水中に添加される。他の実施態様において、アミン性クシ型ポリマー及び有機酸は、別々に、場合により顔料の粉碎と異なる時点で添加される。この場合、「改質クシ型ポリマー」は、顔料を粉碎している間、その場で調製される。他の実施態様において、有機酸及び/又はアミン性クシ型ポリマーを、最初に顔料上に吸着させて表面処理顔料を得ることができる。これらの表面処理顔料は、後で顔料濃縮物又は塗料配合物に、場合により更に分散剤を加えて容易に混和することができる。

【0086】

同様に特に興味深いのは、被覆組成物、例えば塗料が調製される、上記の組成物を調製する方法の、特定の実施態様である。本発明はまた、被覆用のポリマー膜を形成する結合剤が添加された組成物に関する。

【0087】

本発明の好ましい実施態様は、

- a) 上記と同義のクシ型コポリマー(I)；及び
- b) 水性エマルション及び水性分散ポリマーに基づくポリマー結合剤を含む被覆組成物に関する。

【0088】

被覆組成物は、好ましくは、組成物中に、組み合わせた成分a)及びb)を、固体結合剤100重量部当たり0.01~10重量部、特に0.05~10重量部、特別に0.1~5重量部含有する。

【0089】

結合剤は、産業用途で慣用のあらゆる結合剤、例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991, Germanyに記載されているものでよい。一般的に、膜形成結合剤は、熱可塑性又は熱硬化性樹脂、主として熱硬化性樹脂に基づく。その例は、アルキド、アクリル、ポリエステル、フェノール、メラミン、エポキシ及びポリウレタン樹脂並びにそれらの混合物である。また、放射線により硬化されうる樹脂又は自然乾燥樹脂が使用できる。

【0090】

結合剤は、任意の常温硬化性又は熱硬化性結合剤であることができ、硬化触媒の添加が有利である。結合剤の硬化を促進する適切な触媒は、例えば、Ullmann's, Vol. A18, p. 469に記載されている。

【0091】

10

20

30

40

50

結合剤が機能性アクリラート樹脂及び架橋剤を含む被覆組成物が好ましい。特定の結合剤を含有する被覆組成物の例は、下記である：

- 1) 低温又は熱架橋性アルキド、アクリラート、ポリエステル、エポキシ若しくはメラミン樹脂又はそのような樹脂の混合物に基づき、所望であれば硬化触媒を加えた塗料；
- 2) ヒドロキシル含有アクリラート、ポリエステル又はポリエーテル樹脂、及び脂肪族又は芳香族イソシアナーート、イソシアヌラート若しくはポリイソシアナーートに基づく二成分系ポリウレタン塗料；
- 3) 焼付けの間に脱封鎖される封鎖イソシアナーート、イソシアヌラート又はポリイソシアナーートに基づき、所望であればメラミン樹脂を加えた一成分系ポリウレタン塗料；
- 4) トリスアルコキカルボニルトリアジン架橋剤及びヒドロキシル基含有樹脂、例えばアクリラート、ポリエステル又はポリエーテル樹脂に基づく一成分系ポリウレタン塗料；
- 5) ウレタン構造内に遊離アミノ基を有する脂肪族若しくは芳香族ウレタンアクリラート又はポリウレタンアクリラート、及びメラミン樹脂又はポリエーテル樹脂に基づき、所望であれば硬化触媒を有する一成分系ポリウレタン塗料；
- 6) (ポリ)ケチミン及び脂肪族又は芳香族イソシアナーート、イソシアヌラート若しくはポリイソシアナーートに基づく二成分系塗料；
- 7) (ポリ)ケチミン及び不飽和アクリラート樹脂又はポリアセトアセタート樹脂又はメタクリルアミドグリコラートメチルエステルに基づく二成分系塗料；
- 8) カルボキシル - 又はアミノ含有ポリアクリラート及びポリエポキシドに基づく二成分系塗料；
- 9) 無水物基含有アクリラート樹脂及びポリヒドロキシ又はポリアミノ成分に基づく二成分系塗料；
- 10) アクリラート含有無水物及びポリエポキシドに基づく二成分系塗料；
- 11) (ポリ)オキサゾリン、及び無水物基含有アクリラート樹脂あるいは不飽和アクリラート樹脂、あるいは脂肪族若しくは芳香族イソシアナーート、イソシアヌラート又はポリイソシアナーートに基づく二成分系塗料；
- 12) 不飽和ポリアクリラート及びポリマロナートに基づく二成分系塗料；
- 13) 熱可塑性アクリラート樹脂又は外部架橋アクリラート樹脂とエーテル化メラミン樹脂との組み合わせに基づく熱可塑性ポリアクリラート塗料；
- 14) シロキサン改質又はフッ素改質アクリラート樹脂に基づく塗料系。

【0092】

本発明の組成物は、上記成分に加えて、好ましくは、立体障害アミン類、2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン及び / 又は2-ヒドロキシフェニル-2H-ベンゾトリアゾール類の光安定剤を含む。有利に添加される2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン類の光安定剤の更なる例は、特許公報、例えば、US-A-4,619,956、EP-A-434 608、US-A-5,198,498、US-A-5,322,868、US-A-5,369,140、US-A-5,298,067、WO-94/18278、EP-A-704 437、GB-A-2,297,091、WO-96/28431に見出すことができる。技術的に特に興味深いのは、2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン及び / 又は2-ヒドロキシフェニル-2H-ベンゾトリアゾール、特に2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジンの添加である。

【0093】

組成物は、上記の成分以外に更なる成分も含むことができ、例としては、溶媒、顔料、染料、可塑剤、安定剤、チキソトロープ剤、乾燥触媒及び / 又はレベリング剤である。可能な成分の例は、Ullmann's, Vol. A18, pp. 429-471に記載されているものである。

【0094】

有用な乾燥触媒又は硬化触媒は、例えば、有機金属化合物、アミン、アミノ含有樹脂及び / 又はホスフィンである。有機金属化合物の例は、金属カルボン酸塩、特に金属が Pb、Mn、Co、Zn、Zr 若しくはCu のもの、又は金属キレート、特に、金属が Al、Ti 若しくは Zr のもの、又は、例えば、有機スズ化合物のような有機金属化合物である。

10

20

30

40

50

【0095】

金属カルボン酸塩の例は、Pb、Mn若しくはZnのステアリン酸塩、Co、Zn若しくはCuのオクタン酸塩、Mn及びCoのナフテン酸塩又は対応するリノール酸塩、樹脂酸塩若しくはトール油脂肪酸塩である。

【0096】

金属キレートの例は、アセチルアセトン、エチルアセチルアセタート、サリチルアルデヒド、サリチルアルドキシム、o-ヒドロキシアセトフェノン又はエチルトリフルオロアセチルアセタートの、アルミニウム、チタン又はジルコニウムキレート及びこれらの金属のアルコキシドである。

【0097】

有機スズ化合物の例は、酸化ジブチルスズ、ジブチルスズジラウラート又はジブチルスズジオクトアートである。

【0098】

アミンの例は、特に第三級アミンであり、例えば、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-ジメチルエタノールアミン、N-エチルモルホリン、N-メチルモルホリン又はジアザビシクロオクタン(トリエチレンジアミン)及びその塩である。更なる例は、例えば、トリメチルベンジルアンモニウムクロリドのような第四級アミンである。

【0099】

アミノ含有樹脂は、結合剤であると同時に硬化触媒である。その例は、アミノ含有アクリラートコポリマーである。

【0100】

使用される硬化触媒は、ホスフィン、例えばトリフェニルホスフィンであることもできる。

【0101】

新規組成物の特定の実施態様は、放射線硬化被覆組成物である。この実施態様において、エチレン性不飽和結合を含有するモノマー又はオリゴマー化合物を本質的に含む結合剤は、適用後、化学線により硬化され、架橋された高分子量形態に変換される。組成物がUV硬化される場合は、一般的に光開始剤も含有する。対応する系は、上記参考文献、Ullmann's, Vol. A18, pp. 451-453に記載されている。放射線硬化被覆組成物において、新規安定剤はまた、所謂、立体障害アミンを添加しないでも使用できる。

【0102】

本発明の組成物は、あらゆる適切な支持体、例えば、金属、木材、プラスチック又はセラミック材料に適用することで使用される。それらは、好ましくは自動車の仕上用の仕上塗として使用される。仕上塗が、下層が着色され、上層が無着色である2層を含む場合、新規被覆組成物は、上層若しくは下層のいずれかに又は両方の層使用されるが、好ましくは上層に使用される。組成物は、例えば、はけ塗、吹付け、流延、浸漬又は電気泳動など慣用の方法で支持体に適用される(Ullmann's, Vol. A18, pp. 491-500も参照すること)。

【0103】

被覆は、結合剤系に応じて室温又は加熱により硬化されうる。被覆は、好ましくは50~150で硬化され、粉末被覆又はコイル被覆の場合は更に高温で硬化される。

【0104】

本発明により得られる被覆は、光、酸素及び熱の有害な影響に対して優れた耐性を有し、そのようにして得られた被覆、例えば塗料の良好な光安定性及び耐候性が特に言及されるべきである。

【0105】

したがって、本発明はまた、本発明のクシ型ポリマー(I)及び/又はマクロモノマー(II)を含有することによって光、酸素及び熱の有害な影響に対して安定化された被覆、特に塗料に関する。塗料は、好ましくは自動車の仕上塗である。本発明は、更に、光、酸

10

20

30

40

50

素及び／又は熱の損傷から有機ポリマーに基づく被覆を安定化させる方法で、被覆組成物をクシ型ポリマー(Ⅰ)及び／又はマクロモノマー(Ⅱ)を含む混合物と混合することを含む方法、並びに光、酸素及び／又は熱の損傷に対する安定剤としてクシ型ポリマー(Ⅰ)及び／又はマクロモノマー(Ⅱ)の化合物を含む混合物の、被覆組成物中の使用に関する。

【0106】

被覆組成物は、結合剤が可溶性の有機溶媒又は溶媒混合物を含むことができる。そうでなければ被覆組成物は、水溶液又は分散体であることができる。ビヒクルは、有機溶媒と水の混合物であることもできる。被覆組成物は、ハイソリッド塗料であってよいか、又は無溶媒(例えば、粉末被覆材料)であることができる。粉末被覆は、例えば、Ullmann's, A18, pp. 438-444に記載のものである。粉末被覆材料は、また、粉末スラリー(好ましくは水中の粉末分散体)の形態を有してよい。
10

【0107】

同様に好ましくは、自動車産業用の仕上塗として、特に塗料仕上の着色又は無着色仕上塗としての被覆組成物の使用である。下塗被覆としての代替使用も可能である。

【0108】

上記組成物又は分散系、特に被覆組成物は、更に、充填剤、例えば炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラス纖維、ガラスビーズ、タルク、カオリン、雲母、硫酸バリウム、金属酸化物及び水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉、他の天然生成物の粉末及び纖維、合成纖維、可塑剤、潤滑剤、乳化剤、顔料、レオロジー添加剤、触媒、流動助剤、蛍光増白剤、難燃剤、帯電防止剤、発泡剤を含むことができる。
20

【0109】

本発明の式(Ⅰ)のクシ型コポリマーは、式(Ⅱ)：

$$I_n - [(A_x - B_y) - X]_q \quad (II)$$

(式中、 I_n 、 A 、 B 、 x 、 y 及び q は、上記と同義であり、そして X は、重合性のエチレン性不飽和モノマー単位を表す)のマクロモノマーを異なる量の重合性のエチレン性不飽和モノマーと重合させる、それ自体既知の方法により調製される。

【0110】

重合のために既知の方法が使用され、例えば、ニトリル類、例としては $AIBN$ 、又は過酸化ベンゾイル若しくはジ-tert-ブチルペルオキシドのような過酸化物の開始剤を用いるラジカル重合である。この方法において使用されるマクロモノマー(Ⅱ)も、本発明の主題である。
30

【0111】

本発明はまた、式(Ⅱ)：

$$I_n - [(A_x - B_y) - X]_q \quad (II)$$

(式中

I_n は、制御されたラジカル重合を活性化する触媒の存在下に、エチレン性不飽和モノマーの重合を開始できる重合開始剤のフラグメントを表し；

A は、重合性モノマー又はオリゴポリマーのエチレン性不飽和反復単位からなるオリゴポリマー又はポリマーフラグメントを表し；
40

X は、1を超える数であって、 A の反復単位の数を定義し；

B は、 A と共に重合するモノマー、オリゴポリマー又はポリマーフラグメントを表し；

y は、0又は0を超える数であって、 B のモノマー、オリゴポリマー又はポリマー反復単位の数を定義し；

X は、重合性のエチレン性不飽和モノマー単位を表し；そして

q は、1又は1を超える数であって、開始剤フラグメント I_n 1個当たりの部分式(B)：

$$- (A_x - B_y) - X \quad (B)$$

の基の数を定義する)で示されるマクロモノマーに関する。

【0112】

上記マクロモノマー(II)は、下記式：



のポリマーフラグメント1個当たり1個の、重合性のエチレン性不飽和モノマー単位Xの存在により定義され、-Xの「官能価」は1である。

【0113】

本発明の好ましい実施態様は、

I_n が、 $C_1 - C_8$ アルキルハライド、 $C_6 - C_{15}$ アラルキルハライド、 $C_2 - C_8$ ハロアルキルエステル、アレーンスルホニルクロリド、ハロアルカンニトリル、-ハロアクリラート及びハロラクトンからなる群より選択される重合開始剤のフラグメントを表し；

A及びBが、極性が異なる、スチレン、アクリル酸、 $C_1 - C_4$ アルキルアクリル酸、アクリル酸又は $C_1 - C_4$ アルキルアクリル酸のアミド、無水物及び塩、アクリル酸- $C_1 - C_{24}$ アルキルエステル及び $C_1 - C_4$ アルキルアクリル酸- $C_1 - C_{24}$ アルキルエステルからなる群より選択される、重合性のエチレン性不飽和モノマーの反復単位を含むポリマー ブロックを表し；

Xが、スチレン、アクリル酸、 $C_1 - C_4$ アルキルアクリル酸、アクリル酸又は $C_1 - C_4$ アルキルアクリル酸のアミド、無水物及び塩、アクリル酸- $C_1 - C_{24}$ アルキルエステル及び $C_1 - C_4$ アルキルアクリル酸- $C_1 - C_{24}$ アルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニル置換複素環化合物、スチレンスルホン酸及び塩、ビニル安息香酸及び塩、ビニルホルムアミド並びにアミドスルホン酸誘導体からなる群より選択される重合性のエチレン性不飽和モノマー単位を表し；

qが、1~4の数である、マクロモノマー(II)に関する。

【0114】

また更なる好ましい実施態様は、 I_n 、A、x、B及びyが、クシ型ポリマー(I)に関連する上記の好ましい意味を有する、マクロモノマー(II)に関する。重合性のエチレン性不飽和モノマー単位-Xは、ポリマー主鎖Zに存在するモノマー単位に関連する上記と同じ好ましい意味を有する。

【0115】

上記に定義されたマクロモノマー(II)は、クシ型ポリマー(I)と本質的に同様にして、更に加工されうる。マクロモノマー(II)は、ほとんどの場合いかなる追加の精製工程なしで、組成物及びこれらの組成物に基づく分散体の調製のために使用される。

【0116】

したがって、本発明はまた、

- a) 上記と同義のマクロモノマー(II)；及び
 - b) 分散性無機又は有機顔料粒子
- を含む組成物に関する。

【0117】

式(I)のクシ型ポリマーを含む組成物に関しては、同じ成分b)が上記組成物に存在してよい。上記の同様の好ましい、例えば被覆組成物としての実施態様、適用及び用途が、マクロモノマー(II)を含む組成物にも適用される。組成物はまた、クシ型ポリマー(I)及びマクロモノマー(II)を含有する混合物を含んでもよい。

【0118】

本発明の特に好ましい実施態様は、

-) 上記と同義のマクロモノマー(II)；及び
 -) 少なくとも1個の硬化剤
- を含む組成物に関する。

【0119】

適切な硬化剤は、クシ型ポリマー(I)を含む被覆組成物に関して、上記に記載されている。特に適切なものは、フリーラジカル開始剤、例えばアゾ化合物、過酸化物、酸化還元開始剤系又は光開始剤である。

【0120】

10

20

30

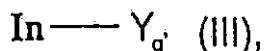
40

50

本発明はまた、In、A、B、x、y、X及びqが上記と同義であるマクロモノマー(II)の調製方法であり、触媒有効量の被酸化性遷移金属錯体触媒の存在下の原子移動ラジカル重合(ATRP)により、式(III)：

【0121】

【化8】



【0122】

(式中、Inは、エチレン基を含有するモノマー又はオリゴポリマーの重合を開始できる重合開始剤のフラグメントを表し、-Yは、ラジカル的に移動される原子又は基を表し、そしてqは、1又は1を超える数である)で示される重合開始剤の存在下に、エチレン基を含有する脂肪族モノマー又はオリゴマーを重合し、そして式(IV)：



で示される重合体において-Yを重合性のエチレン性不飽和モノマー単位-Xで置換することを含む方法に関する。

【0123】

重合工程は、水又は有機溶媒又はそれらの混合物の存在下で実施されてもよい。更なる共溶媒又は界面活性剤、例えば、グリコール若しくは脂肪酸アンモニウム塩を、反応混合物に加えてよい。溶媒の量は、可能な限り少量に保つべきである。反応混合物は、上記モノマー又はオリゴマーを、重合体に存在するモノマーに基づき1.0～99.9重量%、好ましくは5.0～99.9重量%、特に好ましくは50.0～99.9重量%の量で含んでよい。

【0124】

有機溶媒が使用される場合、適切な溶媒又は溶媒の混合物は、典型的には、純粋なアルカン類(ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン)、炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレン)、ハロゲン化炭化水素類(クロロベンゼン)、アルカノール類(メタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル)、エステル(酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル若しくは酢酸ヘキシリ)及びエーテル類(ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン)又はこれらの混合物である。

【0125】

溶媒として水が使用される場合、反応混合物に水混和性又は親水性共溶媒を補充できる。次に反応混合物は、モノマー変換を通して均質单一相に維持される。水性溶媒媒体が、重合が完全に終了するまで反応体又はポリマー生成物の沈殿若しくは相分離を防ぐ溶媒系の提供に効果的である限りは、あらゆる水可溶性又は水混和性共溶媒が使用される。この工程に有用な代表的な共溶媒は、脂肪族アルコール、グリコール、エーテル、グリコールエーテル、ピロリジン、N-アルキルピロリジノン、N-アルキルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アミド、カルボン酸及びその塩、エステル、有機硫化物、スルホキシド、スルホン、アルコール誘導体、ヒドロキシエーテル誘導体、例えば、ブチルカルビトール又はセルソルブ、アミノアルコール、ケトン等、ならびにこれらの誘導体及び混合物からなる群より選択されてもよい。特定の例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ジオキサン、エチレングリコール、ブロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、ジプロピレングリコール、テトラヒドロフラン及び他の水可溶性又は水混和性物質並びにこれらの混合物が挙げられる。水及び水可溶性又は水混和性有機溶媒の混合物が工程に選択される場合、水の共溶媒に対する重量比は、典型的には約100：0～約10：90の範囲である。

【0126】

モノマー混合物又はモノマー/オリゴマー混合物が使用される場合、モル%の計算は、混合物の平均分子量に基づく。

10

20

30

40

50

【0127】

重合温度は、約50 ~ 約180 、好ましくは約80 ~ 約150 の範囲である。約180 を超える温度では、モノマーのポリマーへの制御された変換が減少し、熱開始ポリマーのような望ましくない副産物が形成されるか、又は成分の分解が起こる。

【0128】

ATRPを活性化できる適切な触媒は、酸化還元系の低酸化状態において被酸化性錯体イオンとして存在する遷移金属錯体触媒塩である。そのような酸化還元系の好ましい例は、族V (B)、VI (B)、VII (B)、VIII、IB及びIIB元素からなる群より選択され、例えば、 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 、 Cu^0/Cu^+ 、 $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Co}^+/ \text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 Ni^0/Ni^+ 、 $\text{Ni}^+/ \text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^0/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 又は $\text{Zn}^+/ \text{Zn}^{2+}$ である。
10

【0129】

イオン電荷は、遷移金属の錯体化学において周知の陰イオンリガンド、例えば、ヒドリドイオン (H^-) 又は無機若しくは有機酸から誘導される陰イオン、例としてはハロゲン化物、例えば F^- 、 Cl^- 、 Br^- 若しくは I^- 、遷移金属とのハロゲン錯体、例えば Cu^+Br_2^- 、類 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 若しくは AsF_6^- のハロゲン錯体、酸素酸、アルコラート若しくはアセチリドの陰イオン又はシクロペンタジエンの陰イオンによって平衡している。

【0130】

酸素酸の陰イオンは、例えば、硫酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩、過臭素酸塩、過ヨウ素酸塩、アンチモン酸塩、ヒ酸塩、硝酸塩、炭酸塩、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ カルボン酸の陰イオン、例としてはギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、安息香酸塩、フェニル酢酸塩、モノ-、ジ-若しくはトリクロロ又はフルオロ酢酸塩、スルホン酸塩、例えば、メチルスルホナート、エチルスルホナート、プロピルスルホナート、ブチルスルホナート、トリフルオロメチルスルホナート(トリフラート)、非置換又は $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルキル-、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ アルコキシ-若しくはハロ-、特にフルオロ-、クロロ-若しくはプロモ置換フェニルスルホナート若しくはベンジルスルホナート、例えば、トシラート、メシラート、ブロシラート、p-メトキシ-又はp-エトキシフェニルスルホナート、ペンタフルオロフェニルスルホナート又は2,4,6-トリイソプロピルスルホナート、ホスホナート、例えば、メチル-、エチル-、プロピル-、ブチル-、フェニル-、p-メチルフェニル-又はベンジルホスホナート、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ カルボン酸から誘導されるカルボン酸塩、例えば、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、安息香酸塩、フェニル酢酸塩、モノ-、ジ-若しくはトリクロロ-又はフルオロ酢酸塩、及び $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ アルコラート、例としては直鎖状又は分岐鎖状 $\text{C}_1 - \text{C}_{12}$ アルコラート、例えば、メタノラート又はエタノラートである。
20
30

【0131】

陰イオンリガンド及び中性は、錯体陽イオンの好ましい配位数まで存在することができ、特に4、5又は6である。更なる負電荷は、陽イオン、特に一価陽イオン、例えば Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 又は $(\text{C}_1 - \text{C}_4\text{アルキル})_4\text{N}^+$ によって平衡している。

【0132】

適切な中性リガンドは、遷移金属の錯体化学において周知の無機又は有機中性リガンドである。これらは、-、-、 μ -、-型結合又はこれらの任意の組み合わせを通して、錯体陽イオンの好ましい配位数まで金属イオンに配位する。適切な無機リガンドは、アコ (H_2O)、アミノ、窒素、一酸化炭素及びニトロシルからなる群より選択される。適切な有機リガンドは、ホスフィン、例えば $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ 、 $(\text{i}-\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{P}$ 若しくは $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ 、ジ-、トリ-、テトラ-及びヒドロキシアミン、例えばエチレンジアミン、エチレンジアミノテトラアセタート (EDTA)、 $\text{N}, \text{N}-\text{ジメチル-N}, \text{N}-\text{ビス}(2-\text{ジメチルアミノエチル})\text{エチレンジアミン}$ (Me_6TREN)、カテコール、 $\text{N}, \text{N}-\text{ジメチル-1,2-ベンゼンジアミン}$ 、2-(メチルアミノ)フェノ-ル、3-(メチルアミノ)-2-ブタノール若しくは $\text{N}, \text{N}-\text{ビス}(1,1-\text{ジメチルエチル})-1,2-\text{エタンジアミン}$ 、 $\text{N}, \text{N}, \text{N}, \text{N}-\text{ペンタメチ}$
40
50

ルジエチレントリアミン(P M D E T A)、C₁ - C₈グリコール又はグリセリド、例えばエチレン若しくはプロピレングリコール又はその誘導体、例えばジ - 、トリ - 若しくはテトラグリム及び単座又は二座複素環式e⁻供与体リガンドからなる群より選択される。

【 0 1 3 3 】

複素環式e⁻供与体リガンドは、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、ビスピリジン、ピコリルイミン、- ピラン、- チオピラン、フェナントロリン、ピリミジン、ビスピリミジン、ピラジン、インドール、クマロン、チオナフテン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ビスチアゾール、イソキサゾール、イソチアゾール、キノリン、ビスキノリン、イソキノリン、ビスイソキノリン、アクリジン、クロメン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、トリアジン、チアントレン、プリン、ビスイミダゾール及びビスオキサゾールからなる群より選択される、非置換又は置換ヘテロアレンから誘導される。
10

【 0 1 3 4 】

被酸化性遷移金属錯体触媒は、そのリガンドから別個の予備反応工程で形成されうるか、又は好ましくはその遷移金属塩、例えばCu(I)Clからその場で形成され、次にそれは錯体触媒に存在するリガンドに対応する化合物を加える、例えば、エチレンジアミン、EDTA、Me₆TREN又はPMDETAを加えることにより錯体化合物に変換される。
20

【 0 1 3 5 】

被酸化性遷移金属錯体触媒塩における遷移金属は、上記の酸化還元系における低酸化状態から高酸化状態へ変換される。工程の好ましい実施態様において、Cu(I)錯体触媒塩は、対応するCu(II)酸化状態へ変換される。

【 0 1 3 6 】

現在のATRPによる重合は「リビング」重合であるため、実質的に随意に開始及び終了させることができる。工程で得られるコポリマー(IV)及びその後のマクロモノマー(II)は、低多分散性を有する。好ましくは、多分散性は、1.01~2.2、より好ましくは1.01~1.9、最も好ましくは1.01~1.5である。

【 0 1 3 7 】

順応性のある重合反応を可能にするこの種類の工程の様々な利点が、K. Matyjaszewski in ACS Symp. Ser. Vol. 685 (1998), pg. 2-30に記載されている。
30

【 0 1 3 8 】

重合性鎖末端基-Xによる移動基-Y、例えば、ハロゲンの除去は、重合体を溶媒に溶解させ、非求核塩基、例えばジアザビシクロウンデセン(DBU)の存在下、又はより高温での他の塩基の存在下に、-Xに対応するモノマー化合物を加える方法で有利に実施される。従来のエステル化反応である反応は、室温~反応混合物の沸点、好ましくは室温~100°の温度の範囲内での通常のエステル化反応の条件下で実施される。

【 0 1 3 9 】

下記の実施例は、本発明をその範囲を制限することなく説明する。

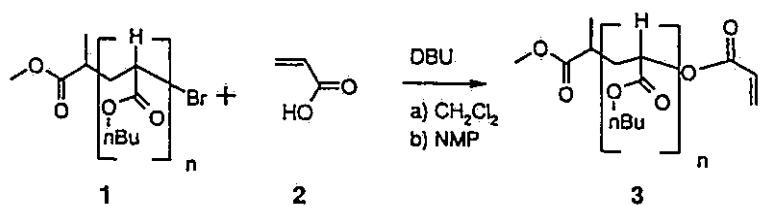
A) 合成例 40

実施例 1

1 . 1 マクロモノマーの調製 :

【 0 1 4 0 】

【化9】



【0141】

1を実施例1.2に従ってn-ブチルアクリラートからATRP法により調製した($M_n: 1300$ 、 $M_w: 1560$ 、PDI: 1.52、Br含有量: 5.31%)。1(3.32mmol、-Br末端基を有するポリマー)5.0gを電磁搅拌機を備えた25ml丸底フラスコ中の塩化メチレン5mlに溶解させた。そこにアクリル酸(Fluka社、イス、purum)0.72g(10.0mmol)及び1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)1.52g(10mmol)を加えた。僅かな発熱反応が観察された。反応混合物を室温で20時間搅拌し、溶媒を蒸発させ、酢酸エチルに溶解させ、水及び飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過した後、有機相からロータリーエバボレーターで溶媒を蒸発させ、真空下、100で1時間乾燥させた。無色で粘性の液体3を得た。収量: 3.6g(72%)。分析データ:

10

【0142】

【表1】

	C	H	Br
計算値	64.43	9.23	0.00
実測値	63.05	9.06	<0.3

20

【0143】

GPC(THF、PS標準): $M_n: 1380$ 、 $M_w: 1670$ 、PDI = 1.21

【0144】

1.1.1 溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を用いて、実施例1.1と同様の方法によりマクロモノマー3を得た。収量: 4.2g(84%)。分析データ:

30

【0145】

【表2】

	C	H	Br
計算値	64.43	9.23	0.00
実測値	63.72	9.10	<0.3

40

【0146】

GPC(THF、PS標準): $M_n: 1420$ 、 $M_w: 1760$ 、PDI = 1.23

【0147】

1.1.2 溶媒としてNMPを用いて実施例1.1と同様の方法により3と同様のマクロモノマーを得た。供給: 実施例1.2の方法により調製した末端基-Brを有するホモ

50

ポリマー、n-ブチルアクリラート75.77g(18.3mmol)；アクリル酸3.95g(54.9mmol)；DBU 8.35g(54.9mmol)；NMP 50ml。反応混合物を室温で19時間攪拌し、酢酸エチル100mlで希釈した。相分離させた後、得られた生成物を水及び飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、真空下、90°で乾燥させた。収量：64.6g(85%)；GPC(THF、PS標準)： M_n ：3900、 M_w ：5330、PDI=1.36。

【0148】

1.1.3 実施例1.1.1と同様の方法によりマクロモノマー3をkgスケールで得た。
1(実施例1.2に従って合成したポリ-n-ブチルアクリラート(M_n : 2770、 M_w : 3950、PDI = 1.43、Br含有量: 2.68%)555g(0.186mol)、末端基-Brを有するポリマー)を、NMP 350mlで希釈した。アクリル酸4.0.2g(38.3ml、0.558mol)を加え、続いてDBU 84.95g(83.1ml、0.558mol)を加えた。僅かな発熱反応(40°)が観察された。反応混合物を酢酸エチル500mlで希釈し、SiO₂ 200gを加えた。濾過し、塩化ナトリウム水溶液(25%)で抽出(3×)した後、有機相をNa₂SO₄上で乾燥させ、濾過した。溶媒相をロータリーエバボレーター中で、最初は60°(p = 100mbar)、次に100°で1時間(p < 0.1mbar)かけて溶媒を蒸発させた。収量：506g(91%)。分析データ：

【0149】

【表3】

10

20

	C	H	Br
計算値	64.91	9.27	0.00
実測値	64.70	8.94	0.55

【0150】

GPC(THF、PS標準)： M_n ：3070、 M_w ：4340、PDI = 1.41；GPC(DMF、PS標準)： M_n ：5150、 M_w ：6070、PDI = 1.18；MALDI-TOF-MS： M_n ：2180、 M_w ：2790、PDI = 1.28；二重結合分析(メルカプタンによる滴定)：0.35mg当量/g(計算値)、0.32mg当量/g(実測値)；Cu含有量：<10mg/kg

30

【0151】

1.2 ATRP法による-Br末端基を有するn-ブチルアクリラートホモポリマーの調製([M]：[I]：[CuBr]：[L] = 30：1：0.2：0.4)

【0152】

【化10】

40



4

5

【0153】

CuBr(Fluka社、purum、酢酸により洗浄して精製した)0.75g(5.2mmol)

50

及びリガンド形成剤 2 , 2 - ビピリジル (Fluka社、puriss、p.a.) 1 . 6 2 g (10 . 4 mmol) を、電磁搅拌機を備えた 250 ml 丸底フラスコに加えた。窒素により 3 回排気及びすすぎをして、フラスコから空気を除去した。n - ブチルアクリラート (BASF社、purum) 100 . 0 g (111 . 3 ml、0 . 78 mol) 及び D M F (Fluka社、puriss p.a.) 11 . 1 ml を加えた。窒素により 3 回排気及びすすぎをして、フラスコから再び空気を除去した。反応混合物を搅拌しながら 80 度で加熱した。メチル - 2 プロムプロピオナート (MBP、開始剤) 4 . 3 4 g (2 . 9 ml、2.6 mmol) を加え、反応混合物を 110 度で加熱した。これにより発熱重合反応が開始した。油浴から取り出すと、温度が 118 に上昇した。生成量は CDCl_3 における $^1\text{H-NMR}$ 分析により測定した (150 分後で 90 %)。室温に冷却した後、反応混合物を酢酸エチル 100 ml で希釈し、濾過した。中性酸化アルミニウム (クロマトグラフィー用 ALOX、Merck社) 20 g を加えた。混合物を室温で 30 分間搅拌し、濾過し、ロータリーエバポレーター中、100 度で完全に乾燥させた後、無色で粘性の液体を得た。収量：93 . 5 g (89 %)。分析データ：

【0154】

【表4】

	C	H	Br
計算値	63.90	9.20	2.20
実測値	64.10	9.10	1.93

10

20

【0155】

GPC (THF) : M_n : 3780、 M_w : 5130、PDI : 1 . 36

【0156】

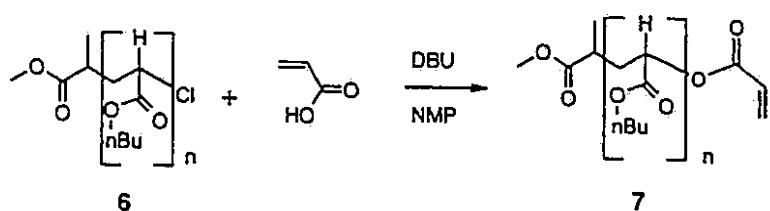
実施例 2

マクロモノマーの調製：

【0157】

【化11】

30



【0158】

6 は実施例 1 . 2 に従って n - ブチルアクリラートから ATRP 法により調製したポリマーである (M_n : 1490、PDI : 1 . 87、C1 含有量 : 1 . 92 %)。6 (5 . 40 mmol、- C1 末端基を有するポリマー) 10 . 0 g を、電磁搅拌機を備えた 100 ml 丸底フラスコ中の NMP (Fluka社、purum) 10 ml に溶解させた。そこにアクリル酸 (Fluka社、purum) 1 . 17 g (16 . 2 mmol) 及び DBU 2 . 47 g (16 . 2 mmol) を加えた。僅かな発熱反応が観察された。不透明な反応混合物を室温で 15 時間搅拌し、溶媒を蒸発させ、酢酸エチルに溶解させ、水及び飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。硫酸マグネシウム上で乾燥させ、濾過した後、有機相からロータリーエバポレーターで溶媒を蒸発させ、真空下、100 度で 1 時間乾燥させた。無色で粘性の液体 7 を得た。収量 : 5 . 88 g (53 %)。分析データ：

【0159】

40

50

【表5】

	C	H	Cl
計算値	64.22	9.09	0.00
実測値	63.73	8.95	0.60

【0160】

10

GPC (THF、PS標準) : M_n : 2000、 M_w : 4020、PDI = 2.01

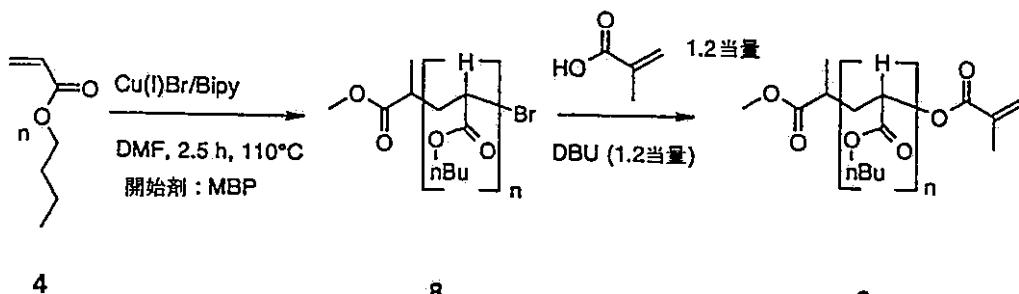
【0161】

実施例3

3.1 末端基としてメタクリラートを有するマクロモノマーの1ポット工程の合成:

【0162】

【化12】



4

8

9

【0163】

$Cu(I)Br$ 11.93 g (0.0832 mol) を 2.5 リットル反応器 (N_2 により 3 回排気及びすぎをした) に加え、続いて DMF 90 ml に溶解させた *n*-ブチルアクリラート (4) 800 g (6.24 mol) と、ビピリジン 25.92 g (0.166 mol) を加えた。混合物を攪拌し、90°に加熱して均質化した。開始剤、メチル-2-ブロモプロピオナート 34.73 g (0.208 mol) を加え、混合物を 2 時間半 110°で加熱した。 1H -NMR で 8 への 74% の変換をモニターした。混合物を酢酸エチル 400 ml で希釈し、濾過した。メタクリル酸 21.52 g (0.25 mol, 1.2 当量) 及び DBU 38.06 g (0.25 mol, 1.2 当量) を加え、反応混合物を室温で 19 時間攪拌した。反応混合物を濾過し、 SiO_2 200 g を加えた。反応混合物を再び濾過し、溶媒をロータリーエバボレーターで蒸発させた。マクロモノマー 9 を高真空中下 ($p < 0.1 \text{ mbar}$)、100°で乾燥させた。収量：僅かに橙色で透明な粘性液体 605.1 g (96.5%)。分析データ：

30

【0164】

40

【表6】

	C	H	Br
計算値	65.04	9.30	0.00
実測値	64.80	9.10	<0.3

【0165】

50

G P C (T H F 、 P S 標準) : M_n : 3 4 4 0 、 P D I = 1 . 3 6 ; G P C (D M F 、 P S 標準) : M_n : 5 2 7 0 、 M_w : 6 0 7 0 、 P D I = 1 . 1 7 ; M A L D I - T O F - M S : M_n : 2 6 4 0 、 M_w : 3 2 0 0 、 P D I = 1 . 2 1 ; 二重結合分析 (メルカプタンによる滴定) : 0 . 3 0 mg当量/g (計算値) 、 0 . 2 9 mg当量/g (実測値) ; C u 含有量 : < 1 0 mg/kg

【 0 1 6 6 】

3 . 2 末端基としてメタクリラートを有するマクロモノマーの 1 ポット工程の代替合成 :

C u (I) B r 7 . 4 6 g (0 . 0 5 2 mol) を 2 . 5 リットル反応器 (N₂ により 5 回排気及びすすぎをした) に加え、続いて n - プチルアクリラート 1 0 0 0 g (7 . 8 0 mol) 及びアセトン 3 5 0 ml を加えた。反応混合物を機械式攪拌により均質化した。 P M D E T A 9 . 0 g (0 . 0 5 2 mol) をシリンドで加え、緑色の溶液を得た。開始剤としてメチル - 2 - ブロモブロピオナート 4 3 . 4 3 g (0 . 2 6 mol) を加えた後、混合物を 6 0 に加熱した。激しい発熱反応のため、約 6 0 の温度を 4 時間維持するために、氷で冷却する必要があった。¹H - N M R で 7 4 % の変換をモニターした。反応混合物を室温に冷却し、溶媒をロータリーエバポレーターで蒸発させた。残渣を酢酸エチル 3 0 0 ml で希釈した後、S i O₂ 2 × 1 5 0 g を加えた。混合物を濾過し、マクロモノマーに直接変換した。

メタクリル酸 2 6 . 8 6 g (0 . 3 1 mol 、 1 . 2 当量) 及び D B U 4 7 . 5 1 g (0 . 3 1 mol 、 1 . 2 当量) を反応混合物に加え、次にそれを室温で 1 5 時間攪拌した。濾過した後 S i O₂ 2 0 0 g を加えた。反応混合物を半時間攪拌し、再び濾過した。溶媒をロータリーエバポレーターで蒸発させ、マクロモノマーを高真空下 (p < 0 . 1 mbar) 、 1 0 0 で乾燥させた。収量 : 僅かに黄色で透明な粘性液体 8 0 3 . 3 g (9 7 . 5 %) 。分析データ :

【 0 1 6 7 】

【表 7 】

	C	H	Br
計算値	65.06	9.30	0.00
実測値	64.79	9.68	<0.3

【 0 1 6 8 】

G P C (T H F 、 P S 標準) : M_n : 3 9 6 0 、 P D I = 1 . 1 4 ; 二重結合分析 (メルカプタンによる滴定) : 0 . 2 5 mg当量/g (計算値) 、 0 . 2 3 mg当量/g (実測値) ; C u 含有量 : < 1 0 mg/kg

【 0 1 6 9 】

3 . 3 実施例 3 . 2 と同様の方法により末端基としてメタクリラートを有するポリ (n - プチルアクリラート) マクロモノマーを C u (I) B r / P M D E T A を用いた n - プチルアクリラートの A T R P により合成した。分析データ :

【 0 1 7 0 】

【表8】

	C	H	Br
計算値	65.05	9.30	0.00
実測値	64.76	9.26	<0.3

【0171】

二重結合分析（メルカプタンによる滴定）：0.30 mg当量/g（計算値）、0.29 mg当量/g（実測値）；Cu含有量：<4.0 mg/kg

【0172】

3.4 末端基としてメタクリラートを有するマクロモノマーの1ポット工程の代替合成：反応を制御するためのCu(II)Br₂の添加：

Cu(I)Br 2.44 g (0.017 mol) 及び Cu(II)Br₂ (0.003 mol、Cu(I)の20%) 0.67 g を 750 ml 反応器 (N₂により5回排気及びすぎをした) に加え、続いてn-ブチルアクリラート 128.1 g (1.00 mol) 及びアセトン 32 g を加えた。反応器を再びN₂により4回排気及びすぎをした。PMDETA 3.46 g (0.02 mol) を加えた後、混合物を機械式攪拌により均質化した。メチル-2-ブロモプロピオナート 16.7 g (0.10 mol) を開始剤として加えた後、混合物を油浴中、63℃に予熱した。これにより発熱反応が開始し、氷で冷却しながら温度を58~65℃に維持した。¹H-NMR法により60分後に68%の変換、90分後に80%の変換が観測された。90分後、室温に冷却し、大気に暴露して反応を停止させた。Cu(I)/Cu(II)錯体触媒を濾過により除去した。少量の酢酸エチル及びSiO₂ 50 g を加えた後、混合物を再び濾過した。

メタクリル酸 10.33 g (0.12 mol、1.2当量) 及びDBU 18.27 g (0.12 mol、1.2当量) を反応混合物に加え、次にそれを室温で20時間攪拌した。形成された白色の沈殿物 (DBU·HBr) を濾過して除いた後、SiO₂ 50 g を加えた。反応混合物を半時間攪拌し、再び濾過した。溶媒をロータリーエバボレーターで蒸発させ、マクロモノマーを高真空中 (p < 0.1 mbar)、90℃で45分間乾燥させた。収量：僅かに黄色で透明な粘性液体 116.9 g (98%)。分析データ：

【0173】

【表9】

	C	H	Br
計算値	64.19	9.09	0.00
実測値	64.56	8.74	<0.30

10

20

30

40

【0174】

GPC (THF、PS標準)：M_n：1390、PDI = 1.15；二重結合分析：0.72 mg当量/g（計算値）；0.75 mg当量/g（実測値）

【0175】

3.5 末端基としてメタクリラートを有する高分子量マクロモノマーの1ポット工程の代替合成

供給：Cu(I)Br 0.71 g (0.005 mol)；n-n-ブチルアクリラート 128.1 g (1.0 mol)；アセトン 32 g；PMDETA 0.87 g (0.005 mol)

50

) ; メチル - 2 - ブロモプロピオナート 1 . 67 g ; メタクリル酸 1 . 03 g (0 . 012 mol, 1 . 2 当量) 及び DBU 1 . 83 g (0 . 012 mol, 1 . 2 当量)

反応を実施例 3 . 1 ~ 3 . 3 の工程と同様な方法により実施した。収量 : 僅かに黄色で透明な粘性液体 100 . 0 g (98 %)。分析データ :

【 0176 】

【 表 10 】

	C	H	Br
計算値	65.34	9.66	0.00
実測値	65.42	9.09	<0.30

10

【 0177 】

GPC (THF、PS 標準) : Mn : 10700, PDI = 1 . 08 ; 二重結合分析 : 0 . 093 mg当量 / g (計算値) 、 0 . 091 mg当量 / g (実測値)

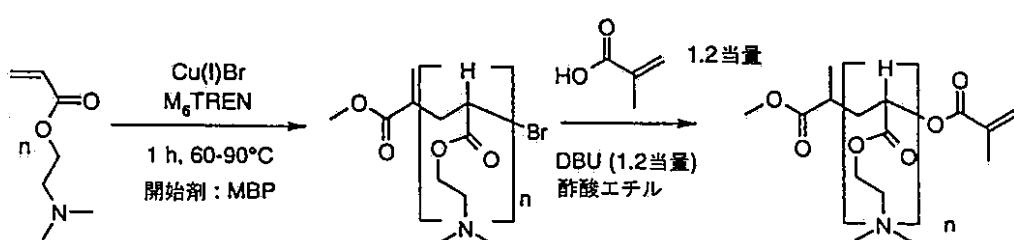
【 0178 】

実施例 4
末端基としてメタクリラートを有するマクロモノマーのポリジメチルアミノエチルアクリラート (ポリ DMAEA) からの 1 ポット工程の合成 :

20

【 0179 】

【 化 13 】



30

10

11

12

【 0180 】

Cu (I) Br 0 . 43 g (0 . 003 mol) を 50 ml 三つ首フラスコ (N₂ により 3 回排気及びすぎをした) に加え、続いて 2 - ジメチルアミノエチルアクリラート (DMAEA) (10) 28 . 63 g (0 . 20 mol) を加えた。反応器を再び N₂ により 4 回排気及びすぎをした。反応混合物を機械式攪拌により均質化し、続いてシリンドリ M e₆ T R E N 0 . 69 g (0 . 001 mol) を加え、開始剤としてメチル - 2 - ブロモプロピオナート 1 . 67 g (0 . 010 mol) を加えた。混合物を油浴中、63 °C に加熱した。激しい発熱反応のため、約 58 ~ 65 °C の温度を 1 時間維持するために、氷で冷却する必要があった。反応混合物を室温に冷却し、酢酸エチル 20 ml で希釈し、濾過した。 A l₂O₃ 14 g を加えた後、混合物を再び濾過した。

40

メタクリル酸 1 . 03 g (0 . 012 mol, 1 . 2 当量) 、 DBU 1 . 83 g (0 . 012 mol, 1 . 2 当量) 及び酢酸エチル 30 ml を、 11 を含有する反応混合物に加え、次にそれを室温で 20 時間攪拌した。形成された白色の沈殿物 (DBU · HCl) を濾過により除いた後、 S iO₂ 14 g を加えた。反応混合物を半時間攪拌し、再び濾過した。溶媒をロータリーエバボレーターで蒸発させ、マクロモノマー 12 を高真空中 (p < 0 . 1 Pa) で真空乾燥した。

50

. 1 mbar)、100で60分間乾燥させた。収量：僅かに黄色で透明な粘性液体(12)12.41g(41.0%)。分析データ：

【0181】

【表11】

	C	H	N	Br
計算値	58.29	8.93	9.02	0.00
実測値	57.64	9.25	8.90	<0.3

10

【0182】

GPC(THF、PS標準)： M_n ：1780、PDI=1.27

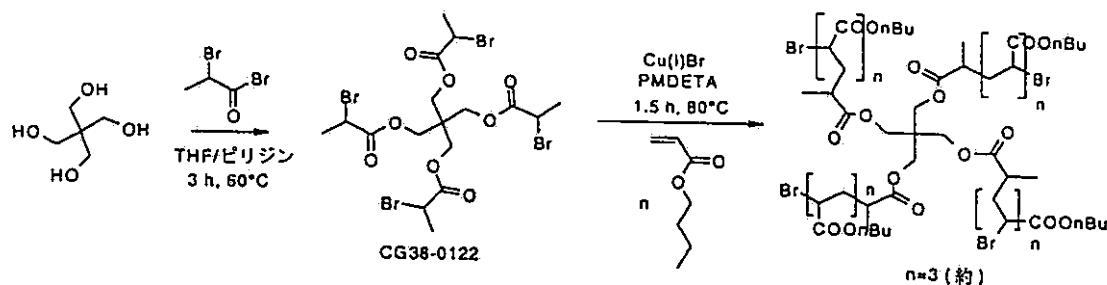
【0183】

実施例5

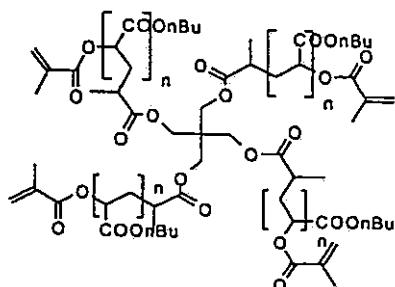
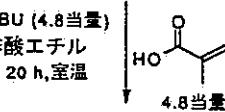
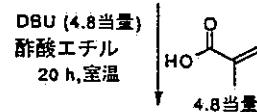
星型マクロモノマーの合成：

【0184】

【化14】



20

 $M_n=2110, M_w=2330, PDI=1.10$

官能価:>95%

30

40

【0185】

5.1

THF 250ml中に懸濁したペンタエリトリトール27.2g(0.2mol)及びピリジン63.2g(0.80mol)を1500ml丸底フラスコ(N_2 によりすすぎをした)中で攪拌した。THF 250ml中に溶解させた2-ブロモプロピオニルブロミド181.7g(0.80mol)を10~15で滴下した。混合物を油浴中、60で3時間攪拌した。室温に冷却した後、混合物を濾過し、 Na_2SO_4 上で乾燥させた。濾過し、溶媒

50

をロータリーエバポレーターで蒸発させた後、粗生成物(13)150gを得て、それをイソプロパノールから再結晶させて精製した。収量：白色の結晶35.48g(26%)；融点：94.6(DSC)；分析データ：

【0186】

【表12】

	C	H	Br
計算値	30.21	3.58	47.30
実測値	30.70	3.61	45.28

10

【0187】

5.2

Cu(I)Br 0.28g(0.002mol)及びn-ブチルアクリラート15.38g(0.12mol)を50ml三つ首フラスコ(N_2 により4回排気及びすすぎをした)に加えた。シリングを介してPMDETA 0.35g(0.002mol)を加えた後、混合物を電磁式攪拌により均質化した。ガス抜きをしたジオキサン15.4gに溶解した実施例5.1で得られた星型開始剤(13)6.76g(0.010mol)を50で加えた。混合物を油浴中、80で1時間半加熱した。 1H -NMRにより約100%の変換をモニターした。混合物を室温に冷却し、ジオキサン30mlで希釈し、濾過した。Al₂O₃ 30gを加え、混合物を再び濾過した。収量：透明な液体(14)19.88g(90%)；分析データ：

20

【0188】

【表13】

	C	H	Br
計算値	54.79	7.65	14.44
実測値	55.29	7.58	13.26

30

【0189】

GPC(THF、PS標準)： $M_n = 1770$ 、PDI = 1.27； M_n (計算値) = 2210；MALDI-TOF-MS： $M_n = 1920$ ；PDI = 1.09

【0190】

5.3

実施例5.2の方法で得られた末端Br基を有する星型ポリ(n-n-ブチルアクリラート)(14)2.0gを酢酸エチル10mlに溶解した。メタクリル酸0.342g(0.004mol、1.2当量)及びDBU 0.61g(0.012mol、1.2当量)を混合物に加え、それを室温で20時間攪拌した。DBU+HBrを含む黄色の懸濁液を濾過した後、SiO₂ 2.5gを加えた。半時間攪拌し、濾過した後、溶媒をロータリーエバポレーターで蒸発させた。マクロモノマー15を高真空下($p < 0.1 \text{ mbar}$)、100で1時間乾燥させた。収量：透明な液体2.11g(90%)；GPC(THF、PS標準)： $M_n = 2110$ 、PDI = 1.10；二重結合滴定：1.79mg当量/g(計算値)、1.80mg当量/g(実測値)

40

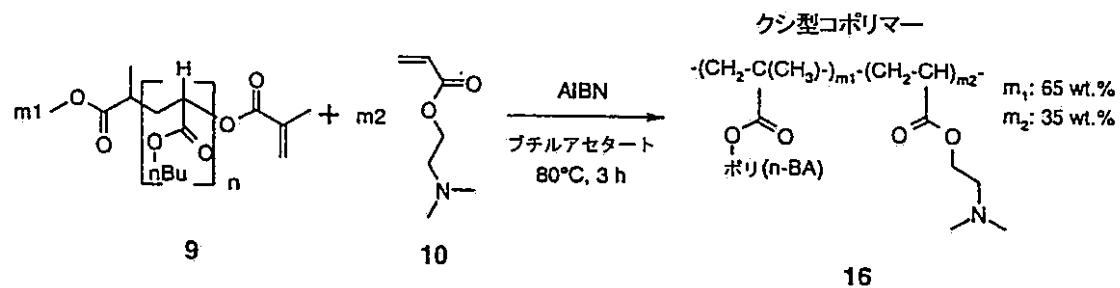
【0191】

実施例6

【0192】

50

【化15】



【0193】

6.1 マクロモノマー及びDMAEAからのクシ型コポリマーの調製

6.1.1

実施例3.1の方法により得られたマクロモノマー(9)200g(0.0581mol)、N,N-ジメチルアミノエチルアクリラート(DMAEA)10107.7g(0.752mol、35wt%)、n-ブチルアセタート233ml及びAIBN9.33g(0.0562mol、モノマーに対して3wt%)を1.5リットルの反応器(N_2 により3回排気及びすぎをした)に導入した。均質の混合物を80(最大90)の発熱反応)で3時間重合した。16を含有する混合物を顔料分散体として試験に直接使用した。乾燥サンプルの分析データ:

【0194】

【表14】

	C	H	N
計算値	62.83	9.21	3.71
実測値	62.53	8.86	3.54

30

【0195】

GPC(THF、PS標準) $M_n = 10300$ 、PDI = 3.6

【0196】

6.1.2

実施例3.2の方法により得られたマクロモノマー(9)400g(0.129mol)、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリラート(DMAEMA、Ageflex(登録商標)FM1)112.8g(0.717mol)、n-ブチルアセタート130.3g(148ml)と217.2g(246.8ml)及びAIBN 10.25g(62.4mmol)

マクロモノマーを、機械式攪拌及び真空/ N_2 入口/出口を備えた1.5リットル反応器に導入した。 N_2 ですすぎをした後、AIBNをDMAEMAに溶解させた。n-ブチルアセタート148mlを加え、混合物を攪拌して均質化した。明澄な溶液を、 N_2 により4回排気及びすぎをして酸素を除去した。反応混合物を油浴中、60で24時間加熱した。 1H -NMR分光分析法によって観察したモノマー及びマクロモノマー変換はほとんど定量的であった。n-ブチルアセタート246.8mlを加えた後、混合物を大気中、60で攪拌して均質化した。分析データを得るために少量のサンプルを完全に乾燥させた。乾燥サンプルの分析データ:

【0197】

40

【表15】

	C	H	N
計算値	64.25	9.37	2.12
実測値	63.79	9.30	2.05

【0198】

10

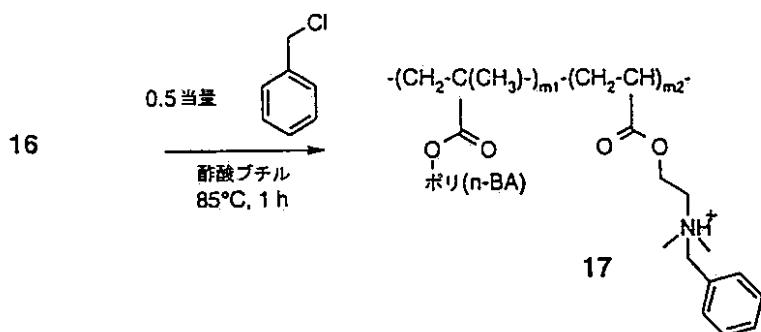
GPC (THF、RI測定) : $M_n = 72700$ 、 $M_w = 262000$ 、PDI = 3.6

【0199】

6.2 クシ型コポリマーにおける窒素の四級化：

【0200】

【化16】



【0201】

30

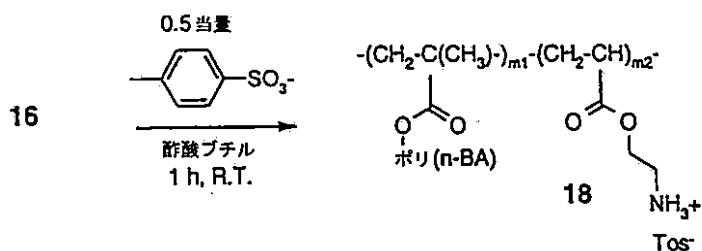
n-ブチルアセタート中の両親媒性クシ型コポリマー16の60%溶液166.6g及び酢酸ブチル12.15ml中の塩化ベンジル15.95g(0.126mol)の溶液を機械式攪拌を備えた350mlフラスコに装填した。混合物を油浴中、80で1時間加熱した。室温に冷却した後、明澄で粘性の溶液を更なる工程に使用した。収量：160g；四級化の程度：50%

【0202】

6.3 酸付加塩の形成

【0203】

【化17】



【0204】

40

n-ブチルアセタート中の両親媒性クシ型コポリマー16の60%溶液166.6g及び酢酸ブチル16g中のp-トルエンスルホン酸23.96g(0.126mol)の溶液を機械式攪拌を備えた350mlフラスコに装填した。混合物を室温で1時間攪拌し、次に80に加熱して粘性を低下させた(他のフラスコに移すために)。室温に冷却した後、

50

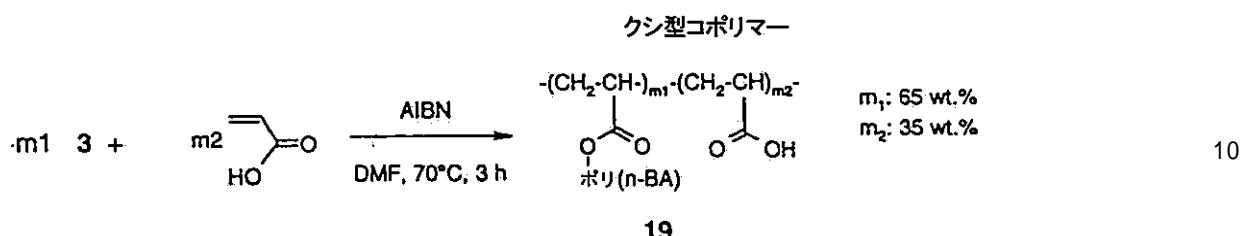
明澄で粘性の溶液を更なる工程に使用した。収量：195.7 g；中和度：50%。

【0205】

実施例7

【0206】

【化18】



【0207】

供給：実施例1.1の方法により得られたマクロモノマー（3）0.66 g（0.46 mmol）；アクリル酸0.35 g（4.9 mmol）；AIBN 30 mg（3 wt%）；DMF（Fluka社、puriss p.a.）1.0 g

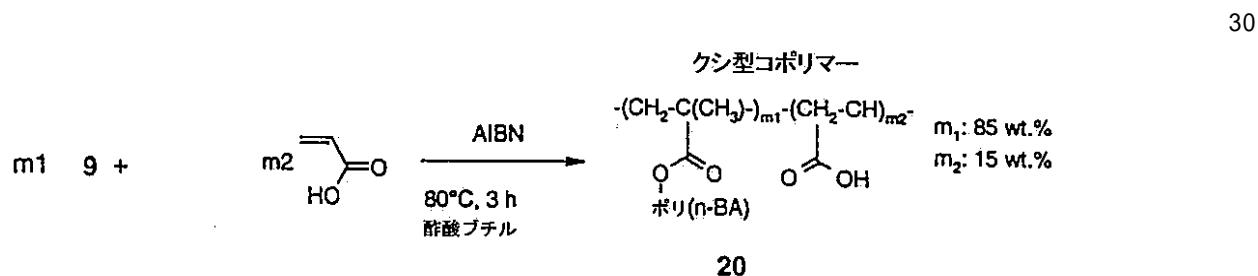
試薬を電磁搅拌機及びN₂/真空接続を備えた25 ml丸底フラスコ中で混合した。フラスコを、N₂により約10回排気及びすぎをした。フラスコを搅拌しながら60で1時間、70で2時間加熱した。¹H-NMRによる分析は、二重結合の消滅による完全な反応を示した。溶媒をロータリーエバボレーター（1時間、100）で除去した。収量：白色の弾性ポリマー（19）1.0 g。DSC：T_g（1）：-48（ポリ（n-BA）；T_g（2）：47（ポリ（n-BA-co-AA））；GPC（DMF、PS標準）：M_n：14000000；PDI = 1.15！（ミセルの形成）。

【0208】

実施例8

【0209】

【化19】



【0210】

供給：実施例3.1の方法により得られた末端アクリラート基を有するマクロモノマー（3）197.7 g（57.5 mmol）；アクリル酸34.9 g（0.484 mol）；AIBN 150 mg（3 wt%）；酢酸ブチル（Fluka社、purum）159.3 g

80の温度で実施例7と同様の方法によりこの工程を実施した。分析データ：

【0211】

【表16】

	C	H
計算値	62.81	8.69
実測値	62.47	9.08

【0212】

10
G P C (D M F 、 P S 標準) : M_n : 34000000 、 P D I = 9.8 ; 滴定による酸価の測定 : 実測値 0.98 mg当量/g 、 計算値 1.25 mg当量/g

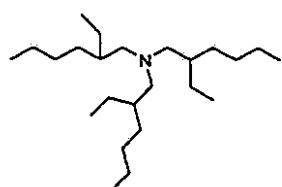
【0213】

実施例 8.1

トリス - 2 - (エチルヘキシルアミン) により部分的に中和されている (50%) 実施例 8 の両親媒性クシ型コポリマー

【0214】

【化20】



【0215】

実施例 8 のクシ型ポリマー 116.6 g (酢酸ブチル中の 60 wt% 溶液) ; トリス - 2 - (エチルヘキシルアミン) (Fluka社、purum) 20.2 g ; 酢酸ブチル (Fluka社、purum) 13.47 g ;

試薬を室温で 1 時間混合し、均質化した。混合物を更に精製しないで合成に使用した。

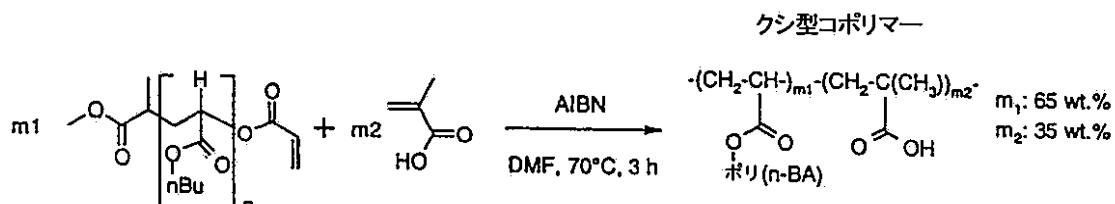
中和度 : 50 %

【0216】

実施例 9

【0217】

【化21】



21

22

【0218】

供給 : 実施例 1.1.2 の方法により得られた末端アクリラート基を有するマクロモノマー - (21) 3.25 g (0.83 mmol) ; メタクリル酸 (Fluka社、purum) 1.75 g (2.03 mmol) ; A I B N 0.15 g (3.0 wt%) ; D M F 5.0 g

試薬を電磁搅拌機及び N_2 / 真空入口を備えた 25 mL 丸底フラスコ中で混合した。フ

10

20

30

40

50

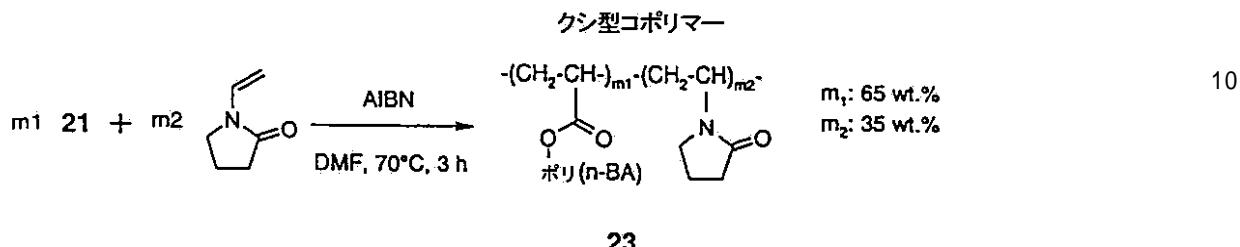
スコを、N₂により約10回排気及びすすぎをした。フラスコを70で3時間加熱した。粘性の液体を得た。ポリマーが水中に沈殿し、真空下、50で一晩乾燥させた。収量：白色の弾性ポリマー(22)4.8g

【0219】

実施例10

【0220】

【化22】



【0221】

供給：実施例1.1.2の方法により得られた末端アクリラート基を有するマクロモノマー(21)3.25g(0.83mmol)；1-ビニル-2-ピロリドン(Fluka社、pract.)1.75g(15.1mmol)；AIBN 0.15g(3.0wt%)；DMF 5.0g

試薬を電磁搅拌機及びN₂/真空入口を備えた25ml丸底フラスコ中で混合した。フラスコを、N₂により約10回排気及びすすぎをした。フラスコを70で3時間加熱した。粘性の液体を得た。次いで、ロータリーエバボレーター(1時間、100)で真空下、溶媒を除去してポリマーを得た。収量：白色の弾性ポリマー(23)5.0g(100%)

【0222】

実施例11

実施例3.2のメタクリラート末端基を有するマクロモノマー(8.5wt%)とN,N-ジメチルアクリルアミドとのコポリマーの形成：

供給：実施例3.2のマクロモノマー100.0g；N,N-ジメチルアクリルアミド(15wt%)17.64g；AIBN(3wt%)3.53g；n-ブチルアセタート80.8g

実施例7と同様の方法により重合を実施した(3時間、80)。100%変換。収率：定量。分析データ：

【0223】

【表17】

	C	H	N
計算値	64.49	9.62	2.50
実測値	62.98	8.55	2.18

【0224】

GPC(DMF、PS標準)；M_n：104000、PDI=4.3；極限粘度数(THF)：[]0.23dl/g；光散乱：慣性半径(およそミセル半径)：21nm(THF)、27nm(DMF)

【0225】

実施例12

10

20

30

40

50

実施例 3 . 2 のマクロモノマー (8 5 wt %) と N , N - ジメチルアクリルアミド (1 5 wt %) 及び 2 - (N , N - ジメチルアミノ) エチルアクリラート (1 5 wt %) の混合物とのコポリマーの形成 :

供給 : 実施例 3 . 1 のマクロモノマー (9) 8 0 . 0 g (7 0 wt %) ; N , N - ジメチルアクリルアミド 1 7 . 1 5 g (1 5 wt %) ; 2 - (N , N - ジメチルアミノ) エチルアクリラート 1 7 . 1 5 g (1 5 wt %) ; A I B N 3 . 4 3 g (3 wt %) 、 n - ブチルアセタート 7 8 . 5 g

実施例 7 と同様の方法により、重合を実施した (3 時間、 8 0) 。 1 0 0 % 変換。収量 : 定量 ; 分析データ ;

【 0 2 2 6 】

【表 1 8 】

10

	C	H	N
計算値	63.69	9.30	3.91
実測値	61.70	8.69	3.57

20

【 0 2 2 7 】

G P C (D M F 、 P S 標準) ; M _n : 2 1 0 0 0 、 P D I = 1 3 . 4 ; 極限粘度数 (T H F) : [] : < 0 . 1 d l / g ; 光散乱 : 慣性半径 (ミセル半径に相当) : 2 2 nm (T H F) 、 4 0 nm (D M F)

【 0 2 2 8 】

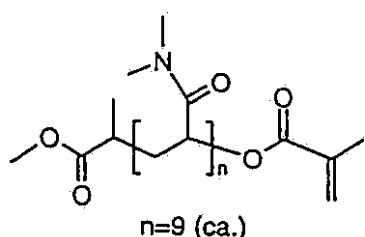
実施例 1 3

メタクリラート末端基を有するポリ (N , N - ジメチルアクリルアミド) マクロモノマーの合成

【 0 2 2 9 】

【 化 2 3 】

30



【 0 2 3 0 】

供給 : Cu (I) C l (Fluka 社、 puriss p.a.) 9 9 mg (1 . 0 mmol) ; M e ₆ T R E N 0 . 6 9 g (3 . 0 mmol) ; メチル - 2 - クロロプロピオナート (Merck Schuchardt 社) 0 . 3 g (2 . 5 mmol) ; N , N - ジメチルアクリルアミド (Fluka 社、 purum) 4 . 9 5 g (5 0 mmol) ; トルエン (Fluka 社、 puriss p.a.) 1 5 ml 、 メタクリル酸 (Fluka 社、 purum) 0 . 2 6 g (3 mmol) ; D B U (Fluka 社、 purum) 0 . 4 5 g (3 mmol)

40

C u (I) C l を 2 5 ml 反応器 (N ₂ により 5 回排気及びすすぎをした) に加え、 続いて N , N - ジメチルアクリルアミド及びトルエン 1 5 ml を加えた。反応混合物を再び N ₂ により 5 回排気及びすすぎをして、機械式攪拌により均質化した。 M e ₆ T R E N をシリジで加え、混合物を均質化し、 9 0 で 1 8 時間加熱した。 ¹H - N M R により 7 3 % の変換を観察した。反応混合物を室温に冷却し、 A l ₂O ₃ 1 0 g 上で 3 0 分間攪拌した。混合物を濾過し、第 2 工程に直接使用した。

50

メタクリル酸及びDBUを反応混合物に加え、それを次に室温で24時間攪拌した。トルエン15mlで希釈した後、SiO₂ 5gを加えた。反応混合物を半時間攪拌し、再び濾過した。溶媒をロータリーエバポレーターで蒸発させ、マクロモノマーを高真空下($p < 0.1 \text{ mbar}$)、90°で1時間乾燥させた。収量：樹脂3.1g(80%)。分析データ：GPC：(THF、PS標準)； $M_n = 1240$ 、 $M_w = 1540$ 、PDI = 1.24

【0231】

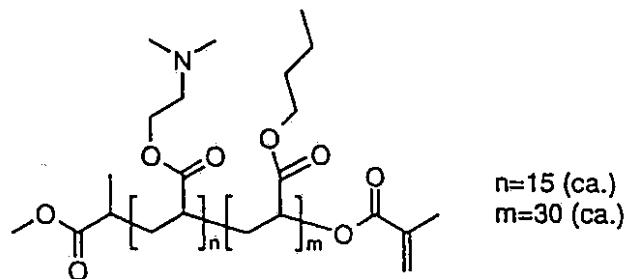
実施例14

メタクリラート末端基を有する両親媒性ブロックコポリマーマクロモノマーの合成：

【0232】

【化24】

10



【0233】

20

14.1(第1工程)

供給：Cu(I)Br (Aldrich社、冰酢酸で洗浄して精製した) 0.43g (3.0mmol)、Me₆TREN 0.69g (3.0mmol)；メチル-2-プロモプロピオナート(Fluka社、purum) 1.67g (10.0mmol)；N,N-ジメチルアミノエチルアクリラート(BASF社、techn.) 28.63g (20mmol)

実施例3.2と同様の方法により反応を実施した。Cu(I)Clを100ml反応器(N_2 により5回排気及びすぎをした)に加え、続いてN,N-ジメチルアミノエチルアクリラートを加えた。反応混合物を再び N_2 により5回排気及びすぎをして、機械式攪拌により均質化した。Me₆TRENをシリンジで加えた。均質化した後、開始剤を加えた。混合物を60°に加熱した。激しい発熱反応のため、約60°の温度を1時間維持するため、氷で冷却する必要があった。¹H-NMRで74%の変換をモニターした。反応混合物を室温に冷却し、酢酸エチル50mlで希釈し、Al₂O₃ 14g上で30分間攪拌した。混合物を濾過し、溶媒及び残留モノマーをロータリーエバポレーター(30分間、90°、HV)で留去した。収量：21.68g (95%)

30

【0234】

14.2(第2工程)

供給：上記のポリ(DMAEA) 21.68g；Cu(I)Br (Aldrich社、冰酢酸で洗浄して精製した) 0.68g (4.75mmol)；PMDETA (Fluka社、purum) 0.82g (4.75mmol)；n-ブチルアクリラート(BASF社、techn.) 97.11g (0.757mol)；アセトン37.5ml

40

第1工程のCu(I)Br及びポリ(DMAEA)を350ml反応器(N_2 により5回排気及びすぎをした)に加え、続いてn-ブチルアクリラート及びアセトンを加えた。反応混合物を再び N_2 により5回排気及びすぎをして、機械式攪拌により均質化した。PMDETAをシリンジで加え、均質化された反応化合物を、60°で18時間加熱した。¹H-NMRにより40%の変換をモニターした。反応混合物を室温に冷却し、酢酸エチル150mlで希釈し、Al₂O₃ 50g上で30分間攪拌した。混合物を濾過し、第3工程に直接使用した。

【0235】

14.3(第3工程)

上記の濾液(第2工程)を酢酸エチル150ml及びメタクリル酸1.033g (1.2mmol)

50

ol、1.2当量)で希釈した。DBU 1.82g(1.2mmol、1.2当量)を反応混合物に加え、それを次に室温で18時間攪拌した。濾過した後、SiO₂ 15gを加えた。反応混合物を半時間攪拌し、再び濾過した。溶媒をロータリーエバポレーターで蒸発させ、マクロモノマーを高真空下(p < 0.1mbar)、90°で1時間乾燥させた。収量：僅かに着色した透明な粘性液体4.8g(80%)

分析データ：

【0236】

【表19】

	C	H	N	Br
計算値	62.93	9.27	3.41	0.00
実測値	62.27	9.01	2.87	0.33

10

【0237】

GPC：(THF、PS標準)；M_n = 11200、PDI = 1.23

【0238】

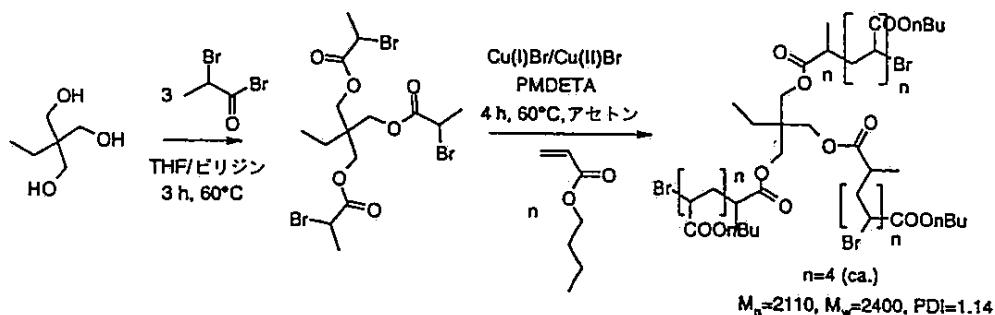
実施例16

20

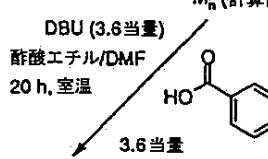
スチレン末端基を有する三官能性マクロモノマーの合成：

【0239】

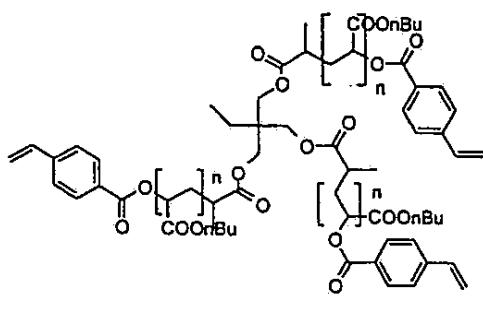
【化25】



30



40



M_n=2280, M_w=2610, PDI=1.15

M_n(計算値)=2660

【0240】

50

開始剤を、実施例5.1と同様の方法によりトリメチロールプロパン、2-ブロモプロピオニルブロミド及びピリジンから調製した。

開始剤を用いたn-ブチルアクリラートの重合、その後の4-ビニル安息香酸によるBr末端基の交換を実施例5.2及び5.3と同様の方法により実施した。

供給：Cu(I)Br（Aldrich社、冰酢酸で洗浄して精製した）6.1mg（0.425mmol）；Cu(II)Br₂（Fluka社、purum）16.8mg（0.075mmol）；開始剤1.35g（2.5mmol）；n-ブチルアクリラート（BASF社、techn.）4.81g（37.5mmol）；PMDETA（Fluka社、purum）86.7mg（0.5mmol）；アセトン1.5ml；4-ビニル安息香酸（Fluka社、purum）1.33g（9.0mmol）；DBU（Fluka社、purum）1.37g（9.0mmol）；酢酸エチル/DMF 1:1 30ml。收量：粘性ポリマー4.2g（63%）。分析データ：

【0241】

【表20】

	C	H	Br
計算値	66.29	8.45	0.00
実測値	65.98	8.24	1.04

10

20

【0242】

前駆体（4-ビニル安息香酸によるBr末端基の交換前）のBr含有量は9.83%（計算値9.74%）であった。したがって約90%の末端基が置換されており、スチレン官能性を有する。GPC：（THF、PS標準）；M_n：2280、M_w：2610、PD I = 1.15；¹H-NMR：（ppm）、重要なシグナル：7.9（d）、7.4（d）、それぞれ2H；芳香族H；6.65（dxsd）、5.75（d）、5.3（d）、それぞれ1H；スチレン単位のオレフィン性H；5.1（m）1H；エステル及びベンゾアートに対するCH；3.7~4.1（br, m）ブチルエステルの0-CH₂

【0243】

30

B) 適用例

実施例17

17.1 顔料分散体として代表的なクシ型ポリマーの評価

異なるクシ型ポリマー分散剤の性能を練り顔料調製物及びこれから製造された対応する被覆配合物において評価した。市販の分散剤を有する比較サンプルは、有機顔料のための本発明の分散剤の性能を証明した。結果は代表的な有機顔料であるIrgazin（登録商標）DPP Red B0を用いて示した。

【0244】

17.2 アルキド/メラミン型の被覆系による試験

【0245】

17.2.1 練り顔料の調製及び試験

40

下記の「処方」のアルキド混練顔料配合物を使用した：

Alkydal F310	35.47g
顔料	22.40g
シリコーン油	0.80g
分散剤（60%活性）	1.87g
キシレン/1-メトキシ-2-プロパノール/ブタノール	
70/15/15	19.46g
合計	80.00g

【0246】

50

使用された異なる分散剤の活性含有量に応じて、顔料と結合剤の比率を1に調整するために、溶媒及び樹脂により「処方」を僅かに調節した。成分を、振とう機(DIN 53238-13)を用いてガラスピーブで4時間粉碎した。粉碎後の練り顔料の粘性を、コーンプレートレオメータ(Paar Physica UDS 200)を用いて異なるずれ速度で測定した。特に中間から低速度、例えば、ずれ速度16において練り顔料の粘性を低下させることにより、いずれも効率の良い分散性を見ることができた。

【0247】

17.2.2 アルキド/メラミン型の純色被覆の調製及び試験

顔料含有量7.4%を有する純色配合物をアルキド練り顔料から下記の一般的な「処方」に従って調製した：

10

練り顔料	20.00 g
Alkydal F 310	24.40 g
Maprenal MF 650	14.11 g
キシレン/1-メトキシ-2-プロパノール/ブタノール	
70/15/15	17.49 g
合計	76.00 g

【0248】

純色配合物を湿潤厚100μmでガラス上に引き落とし、室温で乾燥させ、次に130で30分間硬化させた。光沢の測定を硬化被覆で行った。仕上塗における顔料の良好な分散性が高光沢により示された。分散剤として使用された代表的なクシ型ポリマー及び改質クシ型ポリマーを用いた適用試験の結果を表に示す。被覆系アルキド/メラミンにおけるIRGАЗИН DPP RED BOを用いた適用結果である。

20

【0249】

【表 2 1】

適用例	分散剤組成物 ¹⁾	実施例	分散剤ポリマー [%] ²⁾	ずれ速度における練り顔料の粘性：			純色被覆光 沢 20°
				1	16	128	
1	DISPERBYK 166 ³⁾		5.0	2020	1080	612	66
2	DISPERBYK 161 ³⁾		5.0	4850	2490	1560	17
3	EFKA 483 ³⁾		5.0	4830	2390	1360	48
4	P(BAMM-g-DMAEMA) _{66 - 34}	9	5.0	1220	906	628	78
5	P(BAMM-g-DMAEMA) _{66 - 34} + 50% BzCl	10	5.0	1840	821	470	73
6	P(BAMM-g-DMAEMA) _{66 - 34} + 50% PTSA	11	5.0	2370	721	347	75
7	P(BAMM-g-DMAEMA) _{85 - 15}	14	5.0	5300	865	297	71
8	P(BAMM-g-DMACM) _{85 - 15}	11	5.0	4340	715	324	73
9	P[BAMM-g-(DMACM- CO-DMAEA)] _{70 - 15 - 15}	12	5.0	876	526	411	81
10	P(BAMM-g-DMAEMA) _{78 - 22}	6,1,2	5.0	2010	1770	1700	83
11	P(BAMM-g-AA) _{85 - 15} + 50% TEHA	8,1	5.0	6140	997	317	72

1) モノマー組成物は w-% を示す
 2) 粘度：顔料に対する活性分散剤
 3) 市販顔料物

10

20

30

40

【0250】

市販の分散剤と比較して、実施例 4 ~ 11 のクシ型ポリマーが仕上塗において光沢を向上させることができが示され、練り顔料の向上されたレオロジーを与えていることが示されることがこの例から見ることができる。このことは分散剤の性能が改良されていることを証明している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 8 L 101/00	(2006.01) C 0 8 L 101/00
C 0 9 D 7/12	(2006.01) C 0 9 D 7/12
C 0 9 D 17/00	(2006.01) C 0 9 D 17/00
C 0 9 B 67/20	(2006.01) C 0 9 B 67/20 L
C 0 9 D 201/00	(2006.01) C 0 9 D 201/00
C 0 9 D 155/00	(2006.01) C 0 9 D 155/00
B 0 1 F 17/52	(2006.01) B 0 1 F 17/52

(72)発明者 リーム , フランソワ
スイス国 ツェーハー - 2800 デレモン フェネゾン 47

(72)発明者 アウシュラ , クレメンス
ドイツ国 79106 フライブルク レンヴェーク 7

(72)発明者 エックシュタイン , エルнст
ドイツ国 79618 ラインフェルデン ヒンテルム ホルツ 18

審査官 福井 美穂

(56)参考文献 特表2002-525398 (JP, A)
特表2002-534542 (JP, A)
国際公開第97/018247 (WO, A1)
国際公開第99/003938 (WO, A1)
国際公開第99/065963 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 F 290, 299
C 0 8 L 55, 101
C 0 8 K 3, 5
C 0 9 D 7, 17, 201, 155
C 0 9 B 67
B 0 1 F 17