

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3776013号

(P3776013)

(45) 発行日 平成18年5月17日(2006.5.17)

(24) 登録日 平成18年3月3日(2006.3.3)

(51) Int. Cl.

F I

<b>BO1F 17/52</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1F 17/52
<b>CO8F 8/30</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 8/30
<b>CO8F 290/04</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 290/04
<b>CO9B 67/20</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9B 67/20
<b>CO9B 67/46</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9B 67/46

L  
B

請求項の数 22 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-250478 (P2001-250478)
(22) 出願日	平成13年8月21日(2001.8.21)
(65) 公開番号	特開2002-143668 (P2002-143668A)
(43) 公開日	平成14年5月21日(2002.5.21)
審査請求日	平成13年8月21日(2001.8.21)
(31) 優先権主張番号	09/643701
(32) 優先日	平成12年8月22日(2000.8.22)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	390023674
	イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
	アンド・カンパニー
	E. I. DU PONT DE NEMO
	URS AND COMPANY
	アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
	ントン、マーケット・ストリート 100
	7
(74) 代理人	100077481
	弁理士 谷 義一
(74) 代理人	100088915
	弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフトコポリマー顔料分散剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリマーバックボーン及び該バックボーンに結合されたマクロモノマー側鎖を有するグラフトコポリマーを含む、顔料分散剤としての使用に適した組成物において、

(1) ポリマーバックボーンは、重合されたエチレン性不飽和モノマーから本質的になり、

(2) 側鎖は、単一末端部分でバックボーンに結合され、重合されたエチレン性不飽和モノマーから本質的になるマクロモノマーであり；

グラフトコポリマーは、バックボーン、側鎖のどちらか又は両方に結合し、アセトアセチルアミン顔料固着基がバックボーン、側鎖又は両方の官能性アセトアセテート基を第一級アミンと反応することによって生成されることを特徴とする組成物。

【請求項2】

グラフトコポリマーが重合されたアクリル性及びノ又はメタクリル性モノマーから形成されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

顔料固着基がアセトアセテート官能性アクリル性及びノ又はメタクリル性モノマーをバックボーン、側鎖又は両方に共重合し、該コポリマーに構築されたアセトアセテート基を第一級アミンと反応することにより形成されることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

顔料固着基を形成するために使用される第一級アミンが、アミンを含む脂肪族、芳香族、

10

20

及び複素環基からなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

顔料固着基が、第三級アミン官能基を含み、さらに、グラフトコポリマー上に第四級アンモニウム基を生成するために四級化されることを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

グラフトコポリマーが、10～90重量%のポリマーバックボーン及びそれに応じた90～10重量%のマクロモノマー側鎖を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

グラフトコポリマーが20～80重量%のポリマーバックボーン及びそれに応じた80～20%のマクロモノマー側鎖を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 8】

グラフトコポリマーが3,000～100,000の重量平均分子量を持つことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

マクロモノマー側鎖が1,000～30,000の重量平均分子量を持つことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】

固着基がバックボーンに位置することを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

固着基が側鎖に位置することを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

20

【請求項 12】

アセトセテート基を形成するために使用されるモノマーが少なくとも1重量%のグラフトコポリマーを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 13】

グラフトコポリマーが、追加の固着基として、バックボーン若しくはマクロモノマーのどちらか又は両方に非環状又は環状アミド基をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 14】

グラフトコポリマーが、ヒドロキシル基をバックボーン若しくはマクロモノマーのどちらか又は両方にさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 15】

グラフトコポリマーを含む顔料分散剤として使用するのに適した組成物において、該グラフトコポリマーが3,000～10,000の重量平均分子量を持ち、10～90重量%のポリマーバックボーン及び90～10重量%の、バックボーンに結合したマクロモノマー側鎖を含み、

(1) ポリマーバックボーンが、重合されたエチレン性不飽和モノマーから本質的になり、

(2) 側鎖が、単一末端部分でバックボーンに結合され、重合されたエチレン性不飽和モノマーであって、コバルト連鎖移動剤の存在下で重合され、1,000～30,000の重量平均分子量を持つモノマーから本質的になるマクロモノマーであり；

40

グラフトコポリマーが、グラフトコポリマーの重量に基づき、2から70重量%の、バックボーン、側鎖又は両方に重合された官能性アセトアセテート基を含む重合されたエチレン性不飽和モノマーを含み、コポリマーのアセトアセテート基が、第一級アミンを結合した化合物と反応され、グラフトコポリマー上にアセトアセチル顔料固着基を生成することを特徴とする組成物。

【請求項 16】

前記グラフトコポリマーが重合されたメタクリル及び/又はアクリルモノマーから形成されることを特徴とする請求項 15 に記載の組成物。

【請求項 17】

前記グラフトコポリマーが、グラフトコポリマーの総重量に基づき、30重量%までのヒ

50

ドロキシル基をバックボーン若しくはマクロモノマーのどちらか又は両方にさらに含有することを特徴とする請求項 16 に記載の組成物。

【請求項 18】

前記グラフトコポリマーが、グラフトコポリマーの総重量に基づき、20重量%までの非環状若しくは環状アミド基をバックボーン若しくはマクロモノマーのどちらか又は両方にさらに含有することを特徴とする請求項 16 に記載の組成物。

【請求項 19】

顔料固着基が第三級アミン官能基を含み、グラフトコポリマーに第四級アンモニウム基を生成するためにさらに四級化されることを特徴とする請求項 16 に記載の組成物。

【請求項 20】

固着基がバックボーンに位置することを特徴とする請求項 15 の組成物。

【請求項 21】

固着基がマクロモノマー側鎖に位置することを特徴とする請求項 15 の組成物。

【請求項 22】

請求項 1 又は 15 に記載の組成物により分散された有機溶媒中の顔料を含む顔料分散物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高分子顔料分散剤に関し、特に、アセトアセチルアミン顔料固着基を持つグラフトコポリマー顔料分散剤に関する。これらの分散剤は調製が容易であり、様々な種類の顔料を分散させる際に有用である。

【0002】

【従来の技術】

有機液体中で顔料を分散させるのに効果的な高分子顔料分散剤は当分野で公知であり、種々の溶剤系コーティング組成物に使用される顔料分散剤を形成するのに使用される。現今では、そのような顔料分散剤は例えば、自動車及びトラック用の、溶剤系外壁用塗料に使用されている。

【0003】

高分子分散剤に関する過去の活動の多くは、ランダムポリマーに関係するものであったが、このような比較的効率の悪い物質は、ABブロックコポリマー又はグラフト構造体を有する構造化顔料分散剤に交換されつつある。過去に使用されていたグラフトコポリマー分散剤は、例えば、1998年12月22日に発行されたHuybrechtsの米国特許第5,852,123号に記載されている。そのようなグラフトコポリマー分散剤は、ポリマーバックボーン、及びバックボーンにグラフト化されたマクロモノマー側鎖を含み、マクロモノマー又はバックボーンのいずれか、すなわち、顔料粒子の表面に吸着するように設計された顔料固着基として知られる極性基に結合し、それゆえ、コポリマー分散剤を顔料表面に結合する。これらの分散剤の顔料表面への結合又は固着を改善する必要がある。分散剤の顔料粒子表面に対する非効率的な固着は非常に望ましくない。それは、これにより顔料粒子が互いに十分接近して凝集し、顔料の分散、そして最終的には安定性及びレオロジーの乏しい塗料及び退色を引き起こすからである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

現今、多くの現代の顔料は、化学的又は物理学的にその表面に官能基を組み入れる処理がされ、これらの性能が高められている。これは、重合分散剤の顔料表面に対する結合力を高める可能性を示している。なぜならば、これらの官能基は次に、分散安定性及びレオロジーの改良のために、分散剤ポリマーをこれらの表面に固着させるための潜在的な部位になるからである。一般に使用されている表面処理剤は、スルホネート及びカルボキシレートのような酸性基を持つ顔料誘導体である。当然に、塩基性アミノ基を持つ分散剤ポリマーは、酸-塩基相互作用によって、これらの酸性基とより強い結合力をもち、より効果的になることが可能となる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 5 】

塩基性アミン官能基を分散剤ポリマーに導入する直接及び間接的方法がいくつかある。しかし、それらはすべてある重大な欠点を持つ。例えば、アミンを含むモノマーは合成の間、直接分散剤と共重合可能である。しかしながら、商業的に入手できるアミンを含むモノマーは殆どない。アミン基はまた、アミン化合物を、グリシジルメタクリレートのようなモノマーを介してポリマー中に構築されたエポキシド基と反応することにより、導入される。しかし、二級アミンのみがポリマーを架橋/ゲル化することなくエポキシドと完全に反応することができる。選択も制限される。

## 【 0 0 0 6 】

それゆえ、新しい化学及びアミン基の種類の選択を広げる便利な方法が、前記顔料分散剤の性能を最適化するために依然として必要である。

10

## 【 0 0 0 7 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は顔料分散剤として使用するのに適した組成物を提供する。これは、グラフトコポリマー、好ましくは、アクリル性グラフトコポリマーを含み、このグラフトコポリマーは、重量平均分子量が約 3,000 ~ 100,000 であり、約 10 ~ 90 重量%のポリマーバックボーン及び、それに応じて約 90 ~ 10 重量%の、バックボーンに結合されたマクロモノマー側鎖を含み、(1)ポリマーバックボーンが重合されたエチレン性不飽和モノマーから形成され、(2)側鎖がマクロモノマーであって、単一の末端部分でバックボーンに結合されており、重合されたエチレン性不飽和モノマーから形成され、約 1,000 ~ 30,000 の重量平均分子量を有するマクロモノマーであり；

20

、グラフトコポリマーは、グラフトコポリマーの総重量に基づき、約 2 から 70 重量%の重合されたエチレン性不飽和モノマーを含み、該モノマーは、バックボーン、側鎖又はその両方に重合されたアセトアセテート官能基を含み、コポリマーのアセトアセテート基は第一級アミンを結合した化合物と反応し、アセトアセチルアミン顔料固着基をグラフトコポリマー上に生成する。

## 【 0 0 0 8 】

本発明はまた、安定でかつ、本発明の顔料分散剤を、任意の数の商業的に入手できる顔料及び適切な有機液体キャリアーと組み合わせることによって形成される非凝集性顔料分散剤を提供する。これらの分散剤は、溶剤系コーティング、特に自動車の塗料であって、これらが固有な色を塗料に付与し、同時に顔料の使用効率の改善、より低い塗料粘度及び揮発性有機溶媒の放出の低減をもたらすコーティングに特に有用である。

30

## 【 0 0 0 9 】

## 【発明の実施の形態】

本発明の新規な顔料分散剤は、マクロモノマーの存在下で、エチレン性不飽和バックボーンモノマーの共重合により形成されたグラフトコポリマーを含む。エチレン性不飽和末端基を一つだけ持つマクロモノマーは、グラフトコポリマーの側鎖を形成し、最初に調製される。それから、それは、バックボーン組成物用に選択されたエチレン不飽和モノマーと共重合され、グラフト構造体を形成する。

## 【 0 0 1 0 】

グラフトコポリマーは約 10 ~ 90 重量%、好ましくは、約 20 ~ 80 重量%のポリマーバックボーン及びそれに応じた約 90 ~ 10 重量%、好ましくは、約 80 ~ 20 重量%の側鎖を含む。グラフトコポリマーの重量平均分子量は、約 3,000 ~ 100,000、好ましくは、約 10,000 ~ 40,000 である。グラフトコポリマーの側鎖は、重量平均分子量が約 1,000 ~ 30,000、好ましくは、約 2,000 ~ 15,000 のマクロモノマーから形成される。ここで言及したすべての分子量は、ポリメタクリル酸標準を使用したGPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)によって決定されている。

40

## 【 0 0 1 1 】

本発明における有用なマクロモノマーは、グラフトコポリマーのバックボーンに重合されるエチレン性不飽和末端基を一つしか含まない。好ましいマクロモノマーは、重合された

50

アクリルモノマーから、特に主に、メタクリル酸の重合されたモノマー、そのエステル、又はこれらのモノマーの混合物から形成される。好ましいモノマーは、メタクリル酸、アルキルメタクリレート、脂環式メタクリレート、及びアリールメタクリレートを含む。使用可能な典型的なアルキルメタクリレートは、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ノニルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート、エトキシトリエチレングリコールメタクリレートなどのようなアルキル基に1~18の炭素原子を持つ。トリメチルシクロヘキシルメタクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレートなどのような脂環式メタクリレートもまた使用可能である。ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレートなどのようなアリールメタクリレートもまた使用可能である。

10

**【0012】**

アクリル酸、アルキルアクリレート、脂環式アクリレート及びアリールアクリレートのような他のエチレン性不飽和モノマーもまた、マクロモノマーの形成に使用可能である。好ましいアルキルアクリレートは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレートなどのようにアルキル基に1~18の炭素原子を持つ。シクロヘキシルアクリレート、トリメチルシクロヘキシルアクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシルアクリレートなどのような脂環式アクリレートを使用可能である。ベンジルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレートなどのようなアリールアクリレートもまた使用可能である。アクリルモノマーの他に、マクロモノマーの形成に使用可能な他の重合可能なモノマーは、スチレン、*t*-ブチルスチレン及びビニルトルエンなどのようなビニル芳香族を含む。メタクリロニトリル及びアクリロニトリルモノマーもまた使用可能である。

20

**【0013】**

結果的に得られたマクロモノマーは、バックボーンモノマーと重合され、グラフトコポリマーを形成するエチレン性不飽和末端基を一つのみ持つことを確実にするため、マクロモノマーはフリーラジカル重合法によって最も便利に調製される。この方法では、マクロモノマー組成物として選択されたエチレン性不飽和モノマーは、 $Co^{+2}$ 基、 $Co^{+3}$ 基又は両方を含むコバルト触媒の連鎖移動剤の存在下で重合される。マクロモノマー重合は、従来の重合開始剤を使用して有機溶媒又は溶媒のブレンド中で行われる。典型的には、マクロモノマーを調製する方法の最初のステップでは、モノマーは不活性有機溶媒及びコバルト連鎖移動剤と混合され、通常反応混合物の還流温度に熱される。それに続くステップでは、追加のモノマー及びコバルト連鎖移動剤と、従来のアゾ又はペルオキシド型の重合開始剤が添加され、所望の分子量のマクロモノマーが形成されるまで、重合は還流状態で続けられる。

30

40

**【0014】**

好ましいコバルト連鎖移動剤は、Janowiczらに対する米国特許第4,680,352号及びJanowiczらに対する4,722,984号に記述されており、これらは全体として参照文献として組み込まれる。最も好ましいコバルト連鎖移動剤は、ペンタシアノコバルテート(II)、ジアクアピス(ボロンジフルオロジメチルグリオキシマト)コバルテート(II)、及びジアクアピス(ボロンジフルオロフェニルグリオキシマト)コバルテート(II)である。典型的には、これらの連鎖移動剤は、重合されている特定のモノマー及び所望の分子量に基づき、約2~5000ppmの濃度で使用される。そのような濃度を使用することにより、所望の分子量を持つマクロモノマーが調製される。

50

## 【0015】

マクロモノマーが前記のように生成された後、溶媒を任意に除去し、バックボーンモノマーを、従来のフリーラジカル重合によりベースとなるグラフト構造体を調製するために、追加の溶媒及び連鎖移動剤と共にマクロモノマーに添加する。バックボーンモノマーは、任意の従来のアゾ又はペルオキシド型開始剤及び前記の有機溶媒を使用して、マクロモノマーの単一末端不飽和基によって、マクロモノマーと共重合される。そのように形成されたバックボーンは重合されたエチレン性不飽和モノマーを含み、マクロモノマーで使用するために先に列記した任意のモノマーもまたバックボーンに使用されうる。好ましくは、バックボーンは重合されたアクリルモノマー、特に先に列記した重合された、アクリル酸、アルキルアクリレート、脂環式アクリレート、及びアリールアクリレートモノマーから形成される。他の好ましいモノマーは、先に列記したメタクリル酸、アルキルメタクリレート、脂環式メタクリレート又はアリールメタクリレートモノマーを含む。重合は、一般的に所望の分子量を持つグラフトコポリマーが形成されるまで、反応混合物の還流温度で続けられる。

10

## 【0016】

マクロモノマー又はグラフトコポリマーの形成に使用可能である典型的な溶媒は、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、及びイソプロパノールのようなアルコール；アセトン、ブタノン、ペンタノン、ヘキサノン及びメチルエチルケトンのようなケトン；エチルアセテート、ブチルアセテート、酢酸アミルのような、酢酸、プロピオン酸及び酪酸のアルキルエステル；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、並びに、セロソルブ及びカルピトールのような、エチレングリコール及びポリエチレングリコールのモノアルキル及びジアルキルエーテルのようなエーテル；並びに、エチレングリコール及びプロピレングリコールのようなグリコール；及びこれらの混合物である。

20

## 【0017】

一般的に使用されている任意のアゾ又はペルオキシ重合開始剤は、マクロモノマー又はグラフトコポリマーの調製に使用可能である。ただし、それは溶媒及びモノマー混合物の溶液中で溶解性を有し、重合温度において適切な半減期を持つことが条件である。ここで使用した“適切な半減期”とは、約10分から4時間の半減期である。最も好ましいのは、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(メチルブチロニトリル)、及び1, 1'-アゾビス(シアノシクロヘキサン)のようなアゾ型開始剤である。ペルオキシベースの開始剤の例は、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、*t*-ブチルピバレート、*t*-ブチルペルオクトエートであり、これらも使用することができるが、ただし、それらは、マクロモノマーの反応条件下で連鎖移動剤と不利に反応しないことが条件である。

30

## 【0018】

本発明のグラフトコポリマーもまた、バックボーン若しくはマクロモノマー側鎖のどちらか又は両方に付着した極性顔料固着基を含む。好ましくは、顔料固着基は、グラフトコポリマーのバックボーンに集中させられている。本発明で採用された顔料固着基はアセトアセチルアミン基であり、これは、官能性アセトアセテート基を含むエチレン性不飽和モノマーを、バックボーン又は側鎖又は両方に共重合させ、引き続いて、バックボーン又は側鎖のどちらか又は両者に組み込まれたアセトアセテート基を第一級アミンと反応することにより得ることができ、そのようにして得ることが好ましい。反応生成物アセトアセチルアミンはアセトアセテート基と第一級アミンの1/1モル等量付加物である。100%のアセトアセテート基が反応するように、又は、100%近くが適切に達成できるように、すなわち分散剤分子中のアセトアセテート基が本質的に未反応のまま残らないように、反応条件が選択されることが好ましい。典型的には、前記のグラフトコポリマーが形成された後、第一級アミン及び追加の溶媒をポリマー溶液に加え、すべてのアセトアセテート基が反応され、アセトアセチルアミン固着基が形成されるまで、反応を継続する。アセトアセチルアミン基をグラフトコポリマーに導入するもう一つの方法はアセトアセテートモノマーを第一級アミンと反応させ、それに続いてこのアセトアセチルアミンモノマーをバック

40

50

クボーン、側鎖、又は両方に重合することによる。

【0019】

グラフトコポリマーにアセトアセテート機能を導入するのに有用な好ましいエチレン性不飽和アセトアセテート官能性モノマーは、アセトアセトキシエチルメタクリレートである。アセトアセテート官能基をグラフトコポリマーに導入するのに使用可能な他のモノマーの例は、アセトアセトキシエチルアクリレート、アセトアセトキシプロピルメタクリレート、アセトアセトキシプロピルアクリレート、アリルアセトアセテート、アセトアセトキシブチルメタクリレート、アセトアセトキシブチルアクリレートなどを含む。一般的に、任意の重合性ヒドロキシ官能性モノマーは、ジケトン又は他の適切なアセトアセテート化剤との反応によって、対応するアセトアセテートに変換できる。この他には、ヒドロキシ

10

【0020】

固着基の形成に有用な第一級アミンの例は、芳香族アミン、脂肪族アミン、及び複素環基を含む第一級アミンである。使用可能な芳香族アミンはN-ベンジルアミン、フェネチルアミン、4-フェニルブチルアミン、2,2-ジフェニルエチルアミンなどを含む。プロピルアミン、ブチルアミン、アミノエタノール、2-アミノ-1-ブタノール、N,N-ジメチルアミノプロピルアミンなどのような脂肪族アミンもまた使用可能である。複素環

基を含む第一級アミンもまた有利に使用可能である。なぜならば、複素環基と顔料表面間の付加的な相互作用が分散安定性をさらに増加させるからである。複素環基は、環の一部として1又はそれ以上の窒素原子、及び、任意に酸素及び/又は硫黄原子を含む単核又は二核の5から7員環でありうる。有用な例は、4-(アミノエチル)モルホリン、2-(2-アミノエチル)-1-メチルピロリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、2-(2-アミノエチル)ピリジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペリジン、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、4-(3-アミノプロピル)モルホリン、1-(3-アミノプロピル)-2-ピペコリン、1-(3-アミノプロピル)-2-ピロリジノンなどを含む。複素環イミダゾール基を含む第一級アミンは特に好ましい。

20

30

【0021】

ある実施形態では、第一級アミン化合物は、アセトアセチルアミン形成のための第一級アミン官能基及び第三級アミン官能基の両方を含みうる。この場合において、第三級アミン官能性グラフトコポリマーは、プロトン源又はアルキル化剤で処理され、処置され、顔料固着基としてグラフトコポリマーにカチオン性四級アンモニウム基を形成することができ、そのようになることが好ましい。アルキル化の総量は、第三級アミン部分の少なくとも約30%、好ましくは少なくとも約50%から100%までであるべきである。典型的なアルキル化剤は、ハロゲン化アラキル、ハロゲン化アルキル、アルキルトルエンスルホネート、又はトリアルキルホスフェートを含む。特に十分であると認められたアルキル化剤は、ベンジルクロリド、メチルトルエンスルホネート、及びジメチルスルホネートを含む

40

【0022】

必要とされるアセトアセテート官能性モノマーの量は、個々の最終用途の適用例に必要な顔料固着の所望の程度に依存して、場合場合で変化する。一般的に、グラフトコポリマーの顔料固着基を形成するのに使用されるアセトアセテート官能性モノマーは、グラフトポリマーに適切な顔料固着機能を付与するためには、グラフトコポリマーの総重量に基づき、少なくとも約1重量%であるべきである。より低い濃度では、凝集を避けるための顔料との十分な相互作用がない。特に極性のより高い溶媒においてそうである。これらのモノマーの好ましい濃度は、グラフトコポリマーの総重量に基づき、約2から約70重量%であり、さらに好ましくは約5~20重量%である。

50

## 【0023】

アセトアセチルアミン顔料固着基に加えて、グラフトコポリマーもまた、選択された固着セグメントに1又はそれ以上の追加の固着基を含みうる。特にアセトアセチルアミン固着基と共にうまく働く有用な固着基は、非環状又は環状アミド基である。これらの固着基は、非環状又は環状アミド官能基を含むエチレン性不飽和モノマーを重合の間に所望のセグメントに共重合させることにより得ることができ、そのようにして得ることが好ましい。アクリル性アミドモノマー、メタクリック性アミドモノマー及び他のビニルアミドモノマーが一般的に好ましい。

## 【0024】

非環状アミド基の導入に使用可能なモノマーの有用な例は、N - メチルメタクリルアミド、N - エチルメタクリルアミド、N - オクチルメタクリルアミド、N - ドデシルメタクリルアミド、N - (イソブトキシメチル)メタクリルアミド、N - フェニルメタクリルアミド、N - ベンジルメタクリルアミド、N, N - ジメチルメタクリルアミドなどのようなメタクリルアミド、及び、N - メチルアクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N - t - ブチルアクリルアミド、N - (イソブトキシメチル)アクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N, N - ジエチルアクリルアミド、N, N - ジブチルアクリルアミドなどのようなアクリルアミドを含む。環状アミド基の導入に使用可能な他のモノマーは、環状アミド基を結合したメタクリル性及びアクリル性及び他のビニルモノマー、特にN - ビニル - 2 - ピロリジノンなどを含む。一般的に、グラフトコポリマーは、コポリマーの総重量に基づき、20重量%までのそのようなアミド官能性モノマーを含みうる。

## 【0025】

前記固着基に加え、クラフトコポリマーもまた、グラフトコポリマーの総重量に基づき、約30重量%までの、ヒドロキシル基のような官能基を含むエチレン性不飽和モノマーを含むことができ、含むことが好ましい。その官能基は、結果として分散剤となって最終的なネットワークの不変的な部分になりうる塗料成分に存在するフィルム形成性成分と反応する。この構造体は、フィルムの接着性を高め、一般に塗料の全体的な機械的特性を改善し、分散剤が未反応の成分を残したままの場合に起こりうる、老化によるフィルムの劣化又は相間剥離を防止する。例えば、ヒドロキシル基はバックボーン又はマクロモノマーアーム、又は両方に配置されうる。望ましい場所は、顔料固着基を伴うセグメントである。

## 【0026】

広範囲にわたるさまざまなエチレン性不飽和モノマーを使用して、重合の間にヒドロキシル基を所望のセグメントへ導入することができるが、アクリルモノマー、及び、特にヒドロキシ官能性アクリレート及びメタクリレートモノマーが好ましい。使用可能なヒドロキシ官能性メタクリレートは、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルメタクリレートなどを含む。2 - ヒドロキシルエチルアクリレート、3 - ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレートなどのヒドロキシアクリレートもまた使用可能である。

## 【0027】

本発明の特に有用なグラフトコポリマーは以下に示す実施例に例示される。

## 【0028】

任意の特別な理論に結び付けるつもりはないが、これらのグラフトポリマーは、顔料分散剤として使用されるとき、顔料粒子に固着し、顔料粒子を取り囲むポリマー層を形成することによって、働くと考えられる。その層は、周囲の溶媒媒体に広がり、顔料粒子の立体的な安定性を提供する。そうであれば、分散剤ポリマーと顔料表面間で相互作用が不十分でない限り、顔料粒子はお互いに十分に接近して凝集することがない。ここで使用された顔料固着基は、より広範囲の顔料と十分効果的に相互作用をすることが認められている。そして、このことは本発明のグラフトコポリマーが、より広範囲の顔料によって選択的に吸着されることを可能とし、顔料表面への吸着と競争しうる、塗料系に存在する極性溶媒又は他の極性官能基によって、顔料表面から置換されることがない。したがって、安定で、非凝集性の分散剤又はミルベースが本発明のグラフトコポリマーから容易に形成されう

10

20

30

40

50

る。

【0029】

顔料分散又はミルベースを形成するためには、典型的には、顔料を従来通りの有機溶媒又はブレンド中のグラフトコポリマーに加え、高速ミキシング、ボールミル粉碎、サンドグラインディング、磨砕器によるグラインディング、又は2本若しくは3本ロールミリングのような従来の技術を用いて分散する。得られた顔料分散物は、約0.1/100から2000/100の分散剤結合剤質量比の顔料を有する。

【0030】

塗料に使用されている従来の顔料のいずれを用いても、顔料分散物を形成することができる。適切な顔料の例は、二酸化チタン、様々な色の酸化鉄、及び酸化亜鉛のような金属酸化物；カーボンブラック；タルク、チャイナクレ、バライト、カーボネート、シリケートのような充填剤顔料；キナクリドン、フタロシアニン、ペリレン、アゾ顔料のような広範囲にわたる有機顔料、及びカルバゾールバイオレット、イソインドリノン、イソインドロン、チオインジゴレッド、及びベンズイミダゾリノンのようなインダントロンカルバゾール；及びアルミニウムフレーク、真珠箔フレークなどのような金属フレークを含む。

10

【0031】

酸化防止剤、フロー制御剤、UV安定剤、消光剤及び吸光剤のような他の光学成分、及び、ヒュームドシリカ、マイクロゲルのようなレオロジー制御剤を顔料分散物に加えることが望ましい。アクリル、アクリロウレタン、ポリエステルウレタン、ポリエステル、アルキッド、ポリエーテルなどのような、他のフィルム形成性ポリマーもまた加えられうる。

20

【0032】

本発明の顔料分散物は、プライマー、プライマーサーフェーサー、モノコートでありうるトップコート、又はクリアコート/ベースコート仕上げのベースコートのような媒質系コーティング又は塗料組成物に添加することができる。

【0033】

これらの組成物は、ヒドロキシ官能性アクリル性及びポリエステル樹脂のようなフィルム形成性ポリマー、及び、ブロック化されたイソシアネート、アルキル化されたメラミン、ポリイソシアネート、エポキシ樹脂などのような架橋剤を含みうる。好ましくは、グラフトコポリマーは、架橋剤と反応することにより、最終的なネットワーク構造の一部になる官能基を含む。

30

【0034】

以下の例は本発明を例示する。すべての部及びパーセンテージは、特に示さない限り、重量を基準とする。すべての分子量は、ポリメチルメタクリレート標準を用いた(GPC)ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定されている。Mnは数平均分子量を表し、Mwは重量平均分子量を表す。すべての粘度測定は、ガードナー・ホルツスケールを使用して報告されている。

【0035】

【実施例】

マクロモノマーを調製し、グラフトコポリマー分散剤に配合した。次いで、これらのポリマー分散剤を顔料分散剤に配合し、性能を評価した。

40

【0036】

実施例1

AAEM/ETEGMAマクロモノマー、85/15重量%の調製

本実施例は、本発明のグラフトコポリマーの形成に使用可能なマクロモノマーの調製を例示する。5リットルのフラスコに、温度計、スターラー、滴下ロート、加熱用マントル、還流コンデンサー、及び反応物質上を覆う窒素のガスシールを維持する手段を備え付けた。フラスコを窒素陽圧下に保持し、以下の成分を使用した。

【0037】

【表1】

<u>部分1</u>	<u>重量</u> <u>(グラム)</u>	
メチルエチルケトン	575.0	
2-アセトアセトキシエチルメタクリレート (AAEM)	367.2	
エトキシトリエチレングリコールメタクリレート (ETEGMA)	64.8	
<u>部分2</u>		
ジアクアビス (ボロンジフルオロジフェニルグリオキシマト) コバルテート (II)、Co (DPG-BF <sub>2</sub> )	0.216	10
メチルエチルケトン	60.0	
<u>部分3</u>		
2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (V a zo (商標登録) 52、デュポン、ウィルミントン、DEより)	3.0	
メチルエチルケトン	45.0	
<u>部分4</u>		
2-アセトアセトキシエチルメタクリレート (AAEM)	1468.8	20
エトキシトリエチレングリコールメタクリレート (ETEGMA)	259.2	
<u>部分5</u>		
2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (V a zo (商標登録) 52、デュポン、ウィルミントン、DE)	30.0	
メチルエチルケトン	450.0	
	総量 3323.22	

30

## 【0038】

部分1の混合物をフラスコに充填し、混合物を還流温度まで加熱し、約10分間還流した。それから、部分2溶液を5分以上かけてフラスコに加え、反応混合物をさらに10分間還流した。それから、部分3を、反応混合物を還流温度に保持しつつ、5分間にわたって加えた。それから、反応混合物を添加工程を通して、還流温度に保持しながら、部分4及び部分5を、240分間にわたって反応容器に同時に添加した。還流をさらに2時間続け、溶液を室温まで下げ、熟成した。得られたマクロモノマー溶液は薄黄色で透明な高分子溶液であり、ガードナー-ホルツ粘度のA-4と共に、約64%の固体含有量を有していた。マクロモノマーは、3,556 Mw及び2,240 Mnを有していた。

## 【0039】

40

## 実施例2

BMA/MMAマクロモノマー、50/50重量%の調製

本実施例は本発明のグラフトコポリマーを形成するのに使用できるマクロモノマーの調製を例示する。

## 【0040】

5-リットルフラスコを例1のように装備した。フラスコを窒素陽圧下に保持し、以下の成分を使用した。

## 【0041】

## 【表2】

部分1重量(グラム)

メチルエチルケトン	837.0
ブチルメタクリレート (BMA)	216.0
メチルメタクリレート (MMA)	216.0

部分2

ジアクビス (ボロンジフルオロジフェニルグリオキシマト)	0.086
コバルテート (I I)、C o (D P G - B F <sub>2</sub> )	
メチルエチルケトン	60.0

10

部分3

2, 2' -アゾビス (2, 4 -ジメチルバレロニトリル) (V a z o (商標登録) 5 2、デュポン、ウィルミントン、D E より)	3.0
メチルエチルケトン	60.0

部分4

ブチルメタクリレート (BMA)	864.0
メチルメタクリレート (MMA)	864.0

20

部分5

2, 2' -アゾビス (2, 4 -ジメチルバレロニトリル) (V a z o (商標登録) 5 2、デュポン、ウィルミントン、D E より)	30.0
メチルエチルケトン	450.0

総量 3600.09

30

## 【 0 0 4 2 】

例 1 の手順を繰り返した。得られたマクロモノマー溶液は、淡黄色で透明な高分子溶液であり、ガードナー - ホルツ粘度の A と共に約 5 1 . 8 % の固体含有量を有していた。マクロモノマーは 5 , 1 8 3 M w 及び 1 , 8 2 5 M n であった。

## 【 0 0 4 3 】

## 実施例 3

B M A / M M A マクロモノマー、5 0 / 5 0 重量 % の調製

本実施例は実施例 2 よりも高い分子量のマクロモノマーの調製を例示する。

## 【 0 0 4 4 】

1 2 リットルフラスコを実施例 1 のように装備した。フラスコを窒素陽圧下に保持し、以下の成分を使用した。

40

## 【 0 0 4 5 】

## 【 表 3 】

部分 1重量(グラム)

メチルエチルケトン	1320.0
メチルメタクリレート (MMA)	518.4
ブチルメタクリレート (BMA)	518.4

部分 2

ジアクアビス (ボロンフルオロフェニルグリオキシマト)	0.102
コバルテート (I I), Co (DPG-BF <sub>2</sub> )	
メチルエチルケトン	167.9

10

部分 3

2, 2'-アゾビス (メチルブチロニトリル) (V a z o (商標登録) 67、デュポン、ウィルミントン、DEより)	8.49
メチルエチルケトン	110

部分 4

メチルメタクリレート (MMA)	2073.6
ブチルメタクリレート (BMA)	2073.6

部分 5

2, 2'-アゾビス (メチルブチロニトリル) (V a z o (商標登録) 67、デュポン、ウィルミントン、DEより)	84.9
メチルエチルケトン	1100

20

総量 7975.39

**【 0 0 4 6 】**

部分 2 溶液をフラスコに加える前に、部分 1 混合物を 10 分間ではなく 20 分間還流したこと以外は、実施例 1 の手順を繰り返した。得られたマクロモノマー溶液は、淡黄色の透明なポリマー溶液であり、約 65.3% の固体含有量であった。マクロモノマーは 5, 617 Mw 及び 3, 677 Mn であった。

30

**【 0 0 4 7 】**

## 実施例 4

BMA / MMA マクロモノマー、70 / 30 重量% の調製

本実施例は、本発明のグラフトコポリマーを形成するのに使用できるマクロモノマーの調製を例示する。

**【 0 0 4 8 】**

12 リットルフラスコを実施例 1 のように装備した。フラスコを窒素陽圧下に保持し、以下の成分を使用した。

40

**【 0 0 4 9 】****【 表 4 】**

<u>部分 1</u>	<u>重量</u> <u>(グラム)</u>	
メチルエチルケトン	1320.0	
メチルメタクリレート (MMA)	311.0	
ブチルメタクリレート (BMA)	725.8	
<u>部分 2</u>		
ジアクアビス (ボロンジフルオロジフェニルグリオキシマ ト) コバルテート (I I), C o (DPG-BF <sub>2</sub> )	0.114	
メチルエチルケトン	178.3	10
<u>部分 3</u>		
2, 2'-アゾビス (メチルブチロニトリル) (V a z o (商 標登録) 6 7、デュポン、ウィルミントン、DEより)	7.54	
メチルエチルケトン	110	
<u>部分 4</u>		
メチルメタクリレート (MMA)	1244.2	
ブチルメタクリレート (BMA)	2903.3	
<u>部分 5</u>		
2, 2'-アゾビス (メチルブチロニトリル) (V a z o (商 標登録) 6 7、デュポン、ウィルミントン、DEより)	75.4	20
メチルエチルケトン	1100	
	総量 7975.35	

## 【 0 0 5 0 】

部分 2 溶液をフラスコに加える前に、部分 1 混合物を 1 0 分間ではなく約 2 0 分間還流した  
こと以外は、実施例 1 の手順を繰り返した。得られたマクロモノマー溶液は淡黄色の透  
明なポリマー溶液で、ガードナー - ホルツ粘度の I と共に約 6 3 . 2 % の固体含有量を有  
していた。マクロモノマーは 6 , 1 4 8 M 及び 3 , 8 6 3 M n であった。 30

## 【 0 0 5 1 】

## 実施例 5

アームにアセトアセチルアミン基を持つリバースグラフトコポリマー ( reverse graft co  
polymer ) の調製

本実施例は、アセトアセチル / アミン基を含む本発明のリバースグラフトコポリマーの調  
製を示す。特にブチルアクリレート - c o - メチルメタクリレート - g - 2 - アセトアセ  
トキシエチルメタクリレート ( 1 - ( 3 - アミノプロピル ) イミダゾール ) - c o - エト  
キシトリエチレングリコールメタクリレート、 4 0 . 9 3 / 3 1 . 8 3 / / 1 5 . 4 6 ( 40  
9 . 0 5 ) / 2 . 7 3 重量 %。「リバース」とは、固着基がマクロモノマーアームに集中  
させられていることを意味する。

## 【 0 0 5 2 】

2 - リットルフラスコを実施例 1 のように装備した。フラスコを窒素陽圧下に保持し、以  
下の成分を使用した。

## 【 0 0 5 3 】

## 【 表 5 】

<u>部分1</u>	<u>重量</u>	
	<u>(グラム)</u>	
例1のマクロモノマー	246.2	
メチルエチルケトン	100	
<u>部分2</u>		
t-ブチルペルオキシピバレート (75%、エルファトケムノースアメリカ社、フィラデルフィア、PA)	2.50	
メチルエチルケトン	30	10
<u>部分3</u>		
ブチルアクリレート	360.0	
メチルメタクリレート	280.0	
<u>部分4</u>		
t-ブチルペルオキシピバレート (75%、エルファトケムノースアメリカ社、フィラデルフィア、PA)	18.0	
メチルエチルケトン	180.0	
<u>部分5</u>		20
t-ブチルペルオキシピバレート (75%、エルファトケムノースアメリカ社、フィラデルフィア、PA)	2.5	
メチルエチルケトン	30	
<u>部分6</u>		
1-(3-アミノプロピル)イミダゾール(アルドリッチケミカル社、ミルウォーキー、WI)	81.1	
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	240.0	
総量	1570.3	30

## 【0054】

部分1をフラスコに充填し、混合物を還流温度まで熱し、約10分間還流した。部分2を5分間にわたって加えた。それから、反応混合物を還流温度に保持している間、部分3及び部分4を同時に3時間にわたって加えた。反応混合物を1時間還流した。部分5を5分間にわたって加え、反応混合物をさらに2時間還流した。部分6混合物を加え、さらに3時間還流した。冷却後、ポリマー溶液を熟成し、ガードナー-ホルツ粘度のVを有する53.6%のポリマー溶液を得た。1-(3-アミノプロピル)イミダゾールと反応する前のグラフトコポリマーは53,182 Mw及び13,971 Mnを有していた。

40

## 【0055】

## 実施例6

アームにアセトアセチルアミン基を持つリバースグラフトコポリマーの調製

本実施例は、アセトアセチル/アミン基を含む本発明のリバースグラフトコポリマーの準備を示す。特にブチルアクリレート-co-2-エチルヘキシルアクリレート-co-メチルメタクリレート-co-2-ヒドロキシエチルメタクリレート-g-2-アセトアセトキシエチルメタクリレート(1-(3-アミノプロピル)イミダゾール)-co-エトキシトリエチレングリコールメタクリレート、18.19/27.29/18.19/9.10//15.46(9.05)2.73重量%の調製を示す。

## 【0056】

50

2 - リットルフラスコを実施例 1 のように装備した。フラスコを窒素陽圧下に保持し、以下の成分を使用した。

【 0 0 5 7 】

【表 6】

部分 1	重量 (グラム)	
実施例 1 のマクロモノマー	246.2	
メチルエチルケトン	100	
部分 2		10
t-ブチルペルオキシピバレート (75%、エルファトケムノースアメリカ社、フィラデルフィア、PA)	2.50	
メチルエチルケトン	30	
部分 3		
ブチルアクリレート	160.0	
2-エチルヘキシルアクリレート	240.0	
メチルメタクリレート	160.0	
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	80.0	20
部分 4		
t-ブチルペルオキシピバレート (75%、エルファトケムノースアメリカ社、フィラデルフィア、PA)	18.0	
メチルエチルケトン	180.0	
部分 5		
t-ブチルペルオキシピバレート (75%、エルファトケムノースアメリカ社、フィラデルフィア、PA)	2.5	
メチルエチルケトン	30	30
部分 6		
1-(3-アミノプロピル)イミダゾール (アルドリッチケミカル社、ミルウォーキー、WI)	81.1	
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	186.0	
総量	1516.3	

【 0 0 5 8 】

実施例 5 の手順を繰り返した。冷却後、ポリマー溶液を熟成し、ガードナー - ホルツ粘度の V を有する 55.7% のポリマー溶液を得た。1-(3-アミノプロピル)イミダゾールと反応する前のグラフトコポリマーは、50,758 Mw 及び 13,634 Mn を有していた。

【 0 0 5 9 】

実施例 7

バックボーンにアセトアセチルアミン基を持つレギュラーグラフトコポリマーの調製  
本実施例は、アセトアセチル/アミン基を含む本発明のレギュラーグラフトコポリマー、特に 2-フェノキシエチルアクリレート - 2-アセトアセトキシエチルメタクリレート (1-(3-アミノプロピル)イミダゾール) - g-メチルメタクリレート - co-ブチルメタクリレート、44.76 / 17.91 (10.47) / / 13.43 / 13.43 重 50

量%の調製を示す。「レギュラー」とは、固着基がバックボーンに集中させられていることを意味する。

【0060】

2 - リットルフラスコを実施例1のように装備した。フラスコを窒素陽圧下に保持し、以下の成分を使用した。

【0061】

【表7】

部分1	重量 (グラム)	
例2のマクロモノマー	400.0	10
ブチルアセテート	100.0	
<u>部分2</u>		
t-ブチルペルオクトエート (エルファトケムノースアメリカ社、フィラデルフィア、PA)	2.00	
ブチルアセテート	30	
<u>部分3</u>		
2-フェノキシエチルアクリレート	400.0	20
2-アセトアセトキシエチルメタクリレート (AAEM)	160.0	
<u>部分4</u>		
t-ブチルペルオキシピバレート (75%、エルファトケムノースアメリカ社、フィラデルフィア、PA)	17.5	
メチルエチルケトン	75.0	
ブチルアセテート	75.0	
<u>部分5</u>		
t-ブチルペルオクトエート (エルファトケムノースアメリカ社、フィラデルフィア、PA)	2.0	30
ブチルアセテート	30	
<u>部分6</u>		
1-(3-アミノプロピル) イミダゾール (アルドリッチケミカル社、ミルウォーキー、WI)	95.5	
総量		1387.0

【0062】

部分5の添加後、反応混合物をさらに2時間ではなく、さらに1時間だけ還流したこと以外は、例5の手順を繰り返した。冷却後、ポリマー溶液を熟成し、ガードナー - ホルツ粘度のZ9を有する69.4%のポリマー溶液を得た。1-(3-アミノプロピル) イミダゾールと反応する前のグラフトコポリマーは47,551 Mw及び9,951 Mnを有していた。

【0063】

実施例8

バックボーンにアセトアセチルアミン及び非環状アミド基を持つレギュラーグラフトコポリマーの調製

本実施例は、アセトアセチル/アミン基及び非環状アミド基を含む本発明のレギュラーグ

40

50

ラフトコポリマー、特にN, N - ジメチルアクリルアミド - c o - 2 - ヒドロキシエチルアクリレート - 2 - アセトアセトキシエチルメタクリレート ( 1 - ( 3 - アミノプロピル ) イミダゾール ) - g - メチルメタクリレート - c o - ブチルメタクリレート、 1 1 . 5 9 / 7 . 7 3 / 5 . 8 0 ( 3 . 3 9 ) / / 3 5 . 7 5 / 3 5 . 7 5 重量 % の調製を示す。

【 0 0 6 4 】

2 - リットルフラスコを実施例 1 のように装備した。フラスコを窒素陽圧下に保持し、以下の成分を使用した。

【 0 0 6 5 】

【表 8】

部分 1	重量 (グラム)	10
実施例 3 からのマクロモノマー	819.7	
エチルアセテート	25.0	
部分 2		
N, N - ジメチルアクリルアミド	86.4	
2 - アセトアセトキシエチルメタクリレート (AAEM)	43.2	
2 - ヒドロキシエチルアクリレート	57.6	
部分 3		20
t - ブチルペルオクトエート (エルファトケムノースアメリカ社、フィラデルフィア、PA)	10.0	
エチルアセテート	90.0	
部分 4		
1 - ( 3 - アミノプロピル ) イミダゾール (アルドリッチケミカル社、ミルウォーキー、WI)	25.78	
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	350.0	
部分 5		30
ブチルアセテート	313.8	
総量	1821.48	

【 0 0 6 6 】

部分 1 をフラスコに充填し、混合物を還流温度に熱し、約 1 0 分間還流した。反応混合物を還流温度に保持しながら、部分 2 及び 3 を同時に 3 時間かけて加えた。反応混合物を 1 時間還流した。部分 4 混合物を加え、揮発性溶媒約 3 0 0 グラムを、徐々に反応温度を上昇させることにより、蒸留した。蒸留に必要な時間を含む総反応時間は 3 時間である。部分 5 を加えた。冷却後、ポリマー溶液を熟成し、ガードナー - ホルツ粘度の X + 1 / 4 を有する 5 2 . 2 % のポリマー溶液を得た。1 - ( 3 - アミノプロピル ) イミダゾールと反応する前のグラフトコポリマーは、2 3 , 1 4 3 M w 及び 8 , 2 1 8 M n を有していた。

【 0 0 6 7 】

実施例 9

バックボーンにアセトアセチルアミン基を持つレギュラーグラフトコポリマーの調製  
本実施例は、アセトアセチル / アミン基を含む本発明のレギュラーグラフトコポリマー、特にメチルアクリレート - c o - 2 - ヒドロキシエチルアクリレート - 2 - アセトアセトキシエチルメタクリレート ( 1 - ( 3 - アミノプロピル ) イミダゾール ) - g - メチルメタクリレート - c o - ブチルメタクリレート、 1 1 . 5 9 / 7 . 7 3 / 5 . 8 0 ( 3 . 3 9 ) / / 5 0 . 0 4 / 2 1 . 4 5 重量 % の調製を示す。

## 【0068】

2 - リットルフラスコを実施例1のように装備した。フラスコを窒素陽圧下に保持し、以下の成分を使用した。

## 【0069】

## 【表9】

部分1	重量 (グラム)	
例4からのマクロモノマー	901.7	
エチルアセテート	27.5	10
部分2		
メチルアクリレート	95.0	
2-アセトアセトキシエチルメタクリレート (AAEM)	47.5	
2-ヒドロキシエチルアクリレート	63.4	
部分3		
t-ブチルペルオクトエート (エルファトケムノースアメ リカ社、フィラデルフィア、PA)	11.0	
エチルアセテート	99.0	20
部分4		
1-(3-アミノプロピル) イミダゾール (アルドリッチ ケミカル社、ミルウォーキー、WI)	25.78	
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	350.0	
部分5		
ブチルアセテート	313.8	
総量	1934.68	

30

## 【0070】

部分1をフラスコに充填し、混合物を還流温度に加熱し、約10分間還流した。反応混合物を還流温度に保持しながら、部分2及び3を、同時に3時間かけて加えた。反応混合物を1時間還流した。冷却後、プレポリマー約100gのサンプルを反応容器から取り出し、分散試験用の比較例として使用した。反応混合物を窒素のガスシールのもとで再び還流するように加熱した。部分4混合物を加え、揮発性溶媒330.0グラムを、徐々に反応温度を上昇させることにより蒸留した。蒸留に必要な時間を含む総反応時間は3時間である。部分5を加えた。冷却後、ポリマー溶液を熟成し、ガードナー-ホルツ粘度のMを有する50.8%ポリマー溶液を得た。1-(3-アミノプロピル)イミダゾールと反応する前のグラフトコポリマーは19,698 Mw及び7,640 Mnを有していた。

40

## 【0071】

## 実施例10

バックボーンにアセトアセチルアミン及び環状アミド基を持つグラフトコポリマーの調製本実施例は、アセトアセチル/アミン基及び環状アミド基を含む本発明のレギュラーグラフトコポリマー、特にN-ビニル-2-ピロリジノン-co-2-ヒドロキシエチルアクリレート-2-アセトアセトキシエチルメタクリレート(1-(3-アミノプロピル)イミダゾール)-g-メチルメタクリレート-co-ブチルメタクリレート、11.59/7.73/5.80(3.39)/50.04/21.45重量%の調製を示す。

## 【0072】

2 - リットルフラスコを実施例1のように装備した。フラスコを窒素陽圧下に保持し、以

50

下の成分を使用した。

【0073】

【表10】

部分1

重量

(グラム)

例4からのマクロモノマー

819.7

エチルアセテート

25.0

部分2

N-ビニル-2-ピロリジノン

86.4

10

2-アセトアセトキシエチルメタクリレート (AAEM)

43.2

2-ヒドロキシエチルメタクリレート

57.6

部分3

t-ブチルペルオクトエート (エルファトケムノースアメリカ社、フィラデルフィア、PA)

10.0

エチルアセテート

90.0

部分4

1-(3-アミノプロピル)イミダゾール (アルドリッチケミカル社、ミルウォーキー、WI)

25.78

20

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

350.0

部分5

ブチルアセテート

313.8

総量 1821.48

【0074】

実施例8の手順を繰り返した。冷却後、ポリマー溶液を熟成し、ガードナー-ホルツ粘度のWを有する49.9%ポリマー溶液を得た。1-(3-アミノプロピル)イミダゾールと反応する前のグラフトコポリマーは28,152 Mw及び9,110 Mnを有していた。

30

【0075】

比較例1

これは、比較目的用の、特定の顔料固着基を含まないグラフトコポリマー、特に、以下の成分を使用したマクロモノマーからの、メチルアクリレート-co-2-ヒドロキシエチルアクリレート-g-ブチルメタクリレート-co-メチルメタクリレート、17/8/37.5/37.5重量%の調製を示す。

【0076】

40

【表11】

<u>部分1</u>	<u>重量</u> <u>(グラム)</u>	
例3からのマクロモノマー	830.8	
エチルアセテート	10.0	
<u>部分2</u>		
メチルアクリレート	122.4	
2-ヒドロキシエチルアクリレート	57.6	
<u>部分3</u>		
t-ブチルペルオクトエート (エルファトケムノースアメ リカ社、フィラデルフィア、PA)	9.0	10
エチルアセテート	90.0	
<u>部分4</u>		
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	480.2	
	総量 1600.00	

## 【0077】

実施例2の手順を繰り返し、49.1%の透明ポリマー溶液を得た。このグラフトコポリマーはメチルアクリレートのコポリマー、及びバックボーンに2-ヒドロキシエチルアクリレート、及びアームにブチルメタクリレート及びメチルメタクリレートのランダムコポリマーを含む。グラフトコポリマーは52,927 Mw及び12,000 Mn及びガードナー-ホルツ粘度のPを有していた。

20

## 【0078】

## 比較例2

AAEM基がアミンと反応する前に、例9のプレポリマーを抽出し、比較目的のためここで使用した。それは、アセトアセチル基のみを含むレギュラーグラフトコポリマー、特にメチルアクリレート-co-2-ヒドロキシエチルアクリレート-2-アセトアセトキシエチルメタクリレート-g-メチルメタクリレート-co-ブチルメタクリレート、12/8/6/51.8/22.2重量%であった。これは、ガードナー-ホルツ粘度のVを有する63.8%の透明なポリマー溶液であった。グラフトコポリマーは19,698 Mw及び7,640 Mnを有していた。

30

## 【0079】

## 比較例3

## アセトアセチルアミン基のランダムコポリマーの調製

これは、アセトアセチル/アミン基を含むランダムコポリマー、特にメチルアクリレート-co-2-ヒドロキシエチルアクリレート-co-2-アセトアセトキシエチルメタクリレート(1-(3-アミノプロピル)イミダゾール)-co-ブチルメタクリレート-co-メチルメタクリレート、11.59/7.73/5.80(3.39)/50.04/21.45重量%の調製を示した。それは、ポリマー構造において唯一の違いを持つ、例9の正確なモノマー組成を有していた。

40

## 【0080】

2-リットルフラスコを実施例1のように装備した。フラスコを窒素陽圧下に保持し、以下の成分を使用した。

## 【0081】

## 【表12】

<u>部分 1</u>	<u>重量</u> <u>(グラム)</u>	
ブチルアセテート	554.6	
<u>部分 2</u>		
メチルアクリレート	86.4	
2-アセトアセトキシエチルメタクリレート (AAEM)	43.2	
2-ヒドロキシエチルアクリレート	57.6	
ブチルメタクリレート	373.0	10
メチルメタクリレート	159.8	
<u>部分 3</u>		
t-ブチルペルオキシイソブチレート (75重量%、エル フアトケムノースアメリカ社、フィラデルフィア、PA)	15.4	
ブチルアセテート	150.0	
<u>部分 4</u>		
1-(3-アミノプロピル)イミダゾール (アルドリッチ ケミカル社、ミルウォーキー、WI)	25.8	
ブチルアセテート	24.7	20
	総量 1490.5	

## 【0082】

部分1をフラスコに充填し、混合物を還流温度に加熱し、約10分間還流した。反応混合物を還流温度に保持しながら、部分2及び3を同時に3時間かけて加えた。反応混合物を約1時間還流した。部分4混合物を加え、さらに3時間還流した。冷却後、ポリマー溶液を熟成し、ガードナー-ホルツ粘度のNを有する50.3%ポリマー溶液を得た。1-(3-アミノプロピル)イミダゾールと反応する前のランダムコポリマーは21,946 Mw及び9,709 Mnを有していた。 30

## 【0083】

## 実施例11

## 分散剤特性の評価

分散剤の効果は顔料、溶媒及び分散剤の混合物をサンドグライディング及びオリンパスの顕微鏡、40x、で分散質を観察することによって決定された。よく分散された系は、均一な外観を有しており、顔料粒子は活発なブラウン運動を示した。対照的に凝集した系は、比較的透明な溶媒の区域に散在する凝集した顔料の塊の島を有していた。

## 【0084】

分散サンプルを以下の方法によって調製した。2oz、ガラスボトルにサンド15gm、ブチルアセテート20gm、顔料2gm及びグラフトコポリマー分散剤溶液を加えた。ボトルを密封し、レッドデビルプラントシェーカー (Red Devil plant shaker) で15分間かき混ぜた。 40

## 【0085】

## 【表13】

## 結果

顔料	Ex5	Ex6	Ex7	Ex8	Ex9	Ex10	CEx1	CEx2	CEx3
1	D	D	F	F	n a	n a	F	NA	n a
2	D	D	D	F	F	S F	F	F	F
3	F	F	F	D	D	D	F	F	D
4	D	D	D	D	D	D	D	D	D
5	D	S F	D	D	D	D	F	F	D
6	D	S F	D	D	D	D	D	D	F
7	F	F	F	F	F	F	F	F	F
8	D	S F	D	D	D	D	D	D	D
9	D	D	D	D	D	D	D	D	D
10	F	F	D	D	D	D	F	D	D
11	D	D	D	F	F	F	F	F	F
12	D	D	D	D	D	D	D	D	D
13	D	S F	D	D	D	D	F	F	F
14	D	F	F	D	D	D	D	D	F
15	D	D	D	D	D	D	D	D	D
16	D	D	D	D	D	D	D	F	F

10

20

## 【0086】

D：脱凝集化又は分散化

S F：わずかに凝集

F：凝集

n a：利用不可能

1 . Monastral Red YRT-759D (Ciba-Geigy Corp., Pigment Div., Newport, DE)

2 . Irgazin DDP Red B0 (Ciba-Geigy Corp., Pigment Div., Newport, DE)

3 . Raven 5000 Carbon black (Columbian Chemicals Co., Atlanta, GA)

4 . Titanium dioxide R706 (Dupont Co., Wilmington, DE)

5 . Sunfast green7 (Sun Chemical Corp., Cincinnati, OH)

6 . Endurophthal blue BT-617D (Clariant Corp., Coventry, RI)

7 . Irgazin blue ATC (Ciba-Geigy Corp., Pigment Div., Newport, DE)

8 . Magenta RT-355D (Ciba-Geigy Corp., Pigment Div., Newport, DE)

9 . Perylene maroon R-6436 (Bayer Corp., Pittsburgh, PA)

10 . Sicotrans red (BASF Corp., Colorant Division, Mount Olive, NJ)

11 . Hostaperm yellow (Ciba-Geigy Corp., Pigment Div., Newport, DE)

12 . Irgacolor yellow (Ciba-Geigy Corp., Pigment Div., Newport, DE)

13 . Irgazin blue X-3367 (Ciba-Geigy Corp., Pigment Div., Newport, DE)

14 . Violet RT-101D (Ciba-Geigy Corp., Pigment Div., Newport, DE)

15 . Bayferrox 3920 (Bayer Corp., Pittsburgh, PA)

16 . Monastral magenta RT-143D (Ciba-Geigy Corp., Pigment Div., Newport, DE)

## 【0087】

これらのテスト結果に基づくと、グラフト構造、及び、ヒドロキシル及びアセトアセチル基のような極性基が、比較例1及び2におけるように若干の分散力をポリマーに提供していた。比較例3は、本発明の強い顔料固着基があれば、ランダムコポリマーでさえもいくつかの顔料を分散させることを示している。しかしながら、顔料固着基が安定基から区

30

40

50

分されているグラフト構造を伴い、アミド官能基及び本発明の追加の特定の顔料固着基を持つものは、広範囲の顔料タイプに対して十分により効果的である。

【 0 0 8 8 】

様々な修飾、変更、付加又は本発明における組成物の成分の置換は、本発明の趣旨及び目的から逸脱することなく、当業者には明らかであろう。本発明は、ここで説明した例示的な実施形態に制限されることなく、むしろ特許請求の範囲によって定義される。

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
C 0 9 D 17/00 (2006.01) C 0 9 D 17/00

(72) 発明者 シェアウ - ホウア マ  
アメリカ合衆国 1 9 3 8 2 ペンシルベニア州 ウェスト チェスター トゥワデル ドライブ  
1 2 3 5

審査官 山田 充

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B名)

B01F 17/52

C08F 8/30

C08F290/04

C09B 67/20

C09B 67/46

C09D 17/00