

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4634068号
(P4634068)

(45) 発行日 平成23年2月16日 (2011.2.16)

(24) 登録日 平成22年11月26日 (2010.11.26)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 59/14 (2006.01)

C O 8 G 59/14

B O 1 F 17/16 (2006.01)

B O 1 F 17/16

B O 1 F 17/42 (2006.01)

B O 1 F 17/42

B O 1 F 17/52 (2006.01)

B O 1 F 17/52

C O 9 C 3/10 (2006.01)

C O 9 C 3/10

請求項の数 18 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-165973 (P2004-165973)
 (22) 出願日 平成16年6月3日 (2004.6.3)
 (65) 公開番号 特開2004-359956 (P2004-359956A)
 (43) 公開日 平成16年12月24日 (2004.12.24)
 審査請求日 平成19年5月25日 (2007.5.25)
 (31) 優先権主張番号 DE10326147.8
 (32) 優先日 平成15年6月6日 (2003.6.6)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 598067245
 ベーイプシロンカー ヘミー ゲゼルシャ
 フト ミット ベシュレンクター ハフト
 ウング
 ドイツ連邦共和国, ベーゼル D-464
 83, アーベルシュトラッセ45
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (72) 発明者 ウド クラッペ
 ドイツ連邦共和国, エメリッヒ46446
 , エルゼバースヴェーク150
 (72) 発明者 カールハインツ ハウベンエステル
 ドイツ連邦共和国, ベーゼル46487,
 ヘルマンヘッセシュトラッセ30

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 湿潤剤又は分散剤用エポキシド付加物及びその塩

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

湿潤剤又は分散剤として使用される付加化合物であって、

(a) 該付加化合物は、(i) 単官能性又は多官能性芳香族エポキシドと(ii) 数平均分子
 量が400 g/molを超え、1分子当たり、1個の第1級又は第2級アミノ基と少な
 くとも4個のエーテル結合酸素を有するポリオキシアルキレンモノアミンとの反応により
 得られ、

(b) 出発物質中のエポキシド基の90～100%が反応しており、

(c) 該付加化合物中の芳香族基の重量分率が50%以下であり、かつ、

(d) 該付加化合物は、塩を形成することができるアミノ基を1分子当たり少なくとも1
 個含むか、または、該アミノ基が塩を形成していることを特徴とする付加化合物。

10

【請求項 2】

前記多官能性エポキシドにおいて、モル平均で、1分子当たり少なくとも1個のエポキシ
 ド基はポリオキシアルキレンモノアミンと反応しており、他の1個以上のエポキシド基は
 他のエポキシド反応性化合物と反応していることを特徴とする請求項1記載の付加化合物
 。

【請求項 3】

前記エポキシド反応性化合物が、飽和もしくは不飽和のカルボン酸及び/又はヒドロキシ
 カルボン酸、アルコール、または、第1級もしくは第2級アミンであることを特徴とする
 請求項2記載の付加化合物。

20

【請求項 4】

前記出発物質のエポキシド基の 95% 以上が反応していることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の付加化合物。

【請求項 5】

前記付加化合物が下記式で表されるリン酸とエステル塩を形成していることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の付加化合物。



(式中、 n は 1 又は 2 であり、 R^1 は炭素数 5 ~ 20 の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数 6 ~ 26 のアリール基又はアラールキル基、数平均分子量が 100 ~ 5000 g/mol のオキシアルキル化アルコールの残基、少なくとも 1 個のカルボン酸エステル基を有し、数平均分子量が 400 ~ 5000 g/mol である残基、および、少なくとも 1 個のウレタン基を有し、数平均分子量が 100 ~ 5000 g/mol である残基から選ばれた置換基を表す)。

10

【請求項 6】

前記エポキシド (i) が、ポリエーテル鎖中にエチレンオキサイド単位及び / 又はプロピレンオキサイド単位を含むポリオキシアルキレンモノアミン (ii) と反応していることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の付加化合物。

【請求項 7】

前記エポキシド (i) と前記ポリオキシアルキレンモノアミン (ii) との反応で生成した第 2 級アミノ基の 10 ~ 50% が脂肪酸と反応していることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の付加化合物。

20

【請求項 8】

(i) 単官能性又は多官能性の芳香族エポキシドと (ii) 数平均分子量が 400 g/mol を超え、1 分子当たり、1 個の第 1 級又は第 2 級アミノ基と少なくとも 4 個のエーテル結合酸素を有するポリオキシアルキレンモノアミンとを反応させて、出発物質中のエポキシド基の 90 ~ 100% を反応させることにより、芳香族基の重量分率が 50% 以下であり、かつ、塩を形成することができるアミノ基を 1 分子当たり少なくとも 1 個有する付加化合物を得る工程、および、該付加化合物を塩に変換する任意の工程とを含むことを特徴とする湿潤剤又は分散剤として使用される付加化合物の製造方法。

【請求項 9】

30

前記付加化合物が下記式で表されるリン酸とエステル塩を形成していることを特徴とする請求項 8 記載の付加化合物の製造方法。



(式中、 n は 1 又は 2 であり、 R^1 は炭素数 5 ~ 20 の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数 6 ~ 26 のアリール基又はアラールキル基、数平均分子量が 100 ~ 5000 g/mol のオキシアルキル化アルコールの残基、少なくとも 1 個のカルボン酸エステル基を有し、数平均分子量が 400 ~ 5000 g/mol である残基、および、少なくとも 1 個のウレタン基を有し、数平均分子量が 100 ~ 5000 g/mol である残基から選ばれた置換基を表す)。

【請求項 10】

40

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の付加化合物を含んでなる湿潤剤。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の付加化合物を含んでなる分散剤。

【請求項 12】

請求項 10 記載の湿潤剤を使用して顔料及び / 又は充填剤を塗料中に分散させる方法。

【請求項 13】

請求項 11 記載の分散剤を使用して顔料及び / 又は充填剤を塗料中に分散させる方法。

【請求項 14】

前記顔料及び / 又は充填剤が前記付加化合物で被覆されていることを特徴とする請求項 12 記載の分散方法。

50

【請求項 15】

前記顔料及び／又は充填剤が前記付加化合物で被覆されていることを特徴とする請求項 13 記載の分散方法。

【請求項 16】

請求項 1～7 のいずれかに記載の付加化合物で被覆した顔料。

【請求項 17】

請求項 1～7 のいずれかに記載の付加化合物で被覆した充填剤。

【請求項 18】

顔料、バインダ、および請求項 1～7 のいずれかに記載の付加化合物とを含むことを特徴とする顔料ペースト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、顔料用及び充填剤用の湿潤剤及び分散剤として機能する、エポキシドと特定のアミンとの付加化合物（反応生成物）及びその塩に関する。本発明は、更に、該付加化合物を製造する方法、有機系または水性系中の有機または無機顔料、充填剤用の湿潤剤及び分散剤としての該付加化合物の用途、および、液体系へ混合することを目的とした該分散剤で被覆した粉末状又は繊維状固体に関する。

【背景技術】

【0002】

上記付加化合物は、濃縮顔料（顔料ペースト）の製造、ならびにバインダ、塗料、プラスチック及びポリマー混合物中の固体粒子の安定化に特に好適である。付加化合物はこのような系の粘度を低下させ、流れ特性及び貯蔵安定性を改善するとともに、色の濃度を高める。

【0003】

固体を液体媒体へ混和させるには大きな機械的力が必要である。分散に要する力を低下させ、固体粒子の凝集を防止するために系に供給する総エネルギーを最小限にし、かつ、分散時間を最少にするために、分散剤を使用するのが普通である。このような分散剤は一般にアニオン系、カチオン系又は中性の界面活性物質である。この界面活性物質は、その少量を固体に直接塗付するか、分散媒体に添加する。分散操作により凝集固体が一次粒子へ完全に解凝集した後であっても、再凝集が起こって、分散操作の一部あるいは全部が無駄になる場合があることもよく知られている。不適切な分散の結果又は再凝集の結果、例えば液体系の粘度上昇、塗料及び塗膜の色ずれと光沢喪失、プラスチックの機械的強度低下などの不都合が生じる。

【0004】

現在、多くの種類の化合物が顔料及び充填剤用分散剤として用いられている。特許文献 1 には、多くの特許文献に記載の化合物が概説されている。レシチン、脂肪酸及びその塩、およびアルキルフェノールエトキシレート等の低分子量の非常に単純な化合物に加えて、複雑な構造の化合物も分散剤として用いられている。

【0005】

一連の湿潤剤及び分散剤にはエポキシドの反応生成物も含まれる。例えば、モノエポキシドとアミノイミダゾリンの反応生成物が知られている（特許文献 2 および 3 参照）。特許文献 2 は、イミダゾリン基を含むアミンとモノ又はポリエポキシドとの反応生成物の分散剤としての用途を記載している。特許文献 2 および 3 は、エポキシ - アミン付加物分野における現行の技術水準を示すものと認められる。

【0006】

ノボラック型のポリエポキシドと脂肪族、芳香族及び／又は複素環式の低分子量アミンとの混合物が、主として有機媒体中の顔料の分散剤として使用できることも知られている（特許文献 4 及び 5 参照）。

【0007】

10

20

30

40

50

(ポリ)エポキシドはバインダの構成成分として以前から周知である。このような化合物はアミン硬化剤と接触して硬化することが多い。エポキシ樹脂の硬化剤として、特定のアミン又はアミン・エポキシド付加物がこの分野における多くの最近の刊行物に記載されている。例えば、芳香族ポリエポキシドとポリオキシアルキレンアミンとを、当量比(エポキシ当量:アミン当量)1:0.1~1:0.28で反応させて得られる自己分散型硬化性エポキシ樹脂が知られている(特許文献6参照)。しかし、該エポキシ樹脂はエポキシド基含有量がかなり多く、得られる顔料濃縮液の貯蔵安定性が悪くなるので湿潤剤及び分散剤としては適さない。類似化合物が水性乳化剤として知られている(特許文献7及び8参照)。エポキシドとポリオキシアルキレンアミン、さらに、アクリル酸エステルをM i c h a e l 反応させて得た架橋剤が知られている(特許文献9および10)。これら化合物は架橋剤成分として機能することが意図されているので、架橋基の密度が高く、従って分散剤としての用途には適さない。エポキシ樹脂とアミン・エポキシド付加物との反応生成物である自己乳化型硬化性エポキシ樹脂も知られているが(特許文献11参照)、上記と同様の制約がある。上記アミン・エポキシド付加物は、ポリエポキシドとほぼ化学量論量のポリオキシアルキレンジアミンとの反応生成物である。ポリオキシアルキレンジアミンは特許文献12でも変性剤として用いられている。特許文献13~15には易水分散性変性アミン付加物が開示されている。ポリオキシアルキレンアミン(H u n t s m a n C o r p o r a t i o n から J e f f a m i n e の商標名で販売)がアミン硬化剤として使用されている。しかし今日に至るまで、遊離エポキシド基を含まない、エポキシドとポリオキシアルキレンアミンとの特定の付加物に基づく湿潤剤及び分散剤に関する記載は見当たらない。

【0008】

特許文献16は、環当たり少なくとも2個のエポキシド基を含むエポキシドと脂肪族ポリオールとの反応生成物を乳化剤として記載している。提案された化合物は、塩形成可能な窒素原子を含んでいないので、顔料及び充填剤に対して低い親和性しか示さない。

【0009】

上記分散剤全てに共通する特徴は、それぞれが狭い分野での用途のために開発されたので、特に、極性に大きな相異がある系でのこれら分散剤の併用は、制限され特殊な場合に限られる。

【0010】

主に建築用塗料業界で装飾用水性塗料又は溶媒もしくは共溶媒を含むエマルジョン塗料の着色に用いられる顔料ペーストを意味する所謂万能着色ペーストには、湿潤剤及び分散剤として、アルキルフェノールエトキシレート及びノ又はそのリン酸エステルが長い間用いられてきた。分散剤として用いられる上記エポキシド付加物とは対照的に、これら化合物は、使用するバインダとの相溶性が広い点で区別される。しかし、これら化合物は環境毒性の面で問題が指摘され、国によっては既にその使用がかなり制約されている。

【0011】

アルキルフェノールエトキシレートに変えて、脂肪族アルコールエトキシレート及びノ又はその燐酸エステルが着色ペーストの製造に使用されている。しかし、アルキルフェノールエトキシレートの優れた顔料安定化効果は、多くの場合、脂肪族アルコールエトキシレートでは達成されない。その上、脂肪族アルコールエトキシレートは泡を安定化する傾向があるなどの悪い副作用を示す。

【0012】

上記脂肪族アルコールエトキシレート及びその誘導体の他に、ブロック共重合体リン酸エステルとその塩(特許文献17~18参照)及びスチレン酸化物含有ポリアルキレンオキサイド(特許文献19~20参照)も分散剤として使用されている。しかし、これらの化合物もまた、特定のバインダ系との相溶性が劣り、顔料ペースト製造時に泡の問題も生じる。

【0013】

【特許文献1】EP-A-0318999

10

20

30

40

50

【特許文献 2】US 5, 128, 393

【特許文献 3】US 4, 710, 561

【特許文献 4】DE - A - 3 6 2 3 2 9 6

【特許文献 5】DE - A - 3 6 2 3 2 9 7

【特許文献 6】US 6, 506, 821

【特許文献 7】US 3, 945, 964

【特許文献 8】US 4, 485, 229

【特許文献 9】US 4, 051, 195

【特許文献 10】EP - A - 0 2 4 5 5 5 9

【特許文献 11】WO 96 / 2 0 9 7 1

10

【特許文献 12】DE - A - 4 3 0 9 6 3 9

【特許文献 13】EP - A - 0 0 0 0 6 0 5

【特許文献 14】DE 2 3 3 2 1 7 7

【特許文献 15】GB - A - 1 4 0 8 1 0 5

【特許文献 16】EP - A - 7 4 7 4 1 3

【特許文献 17】DE 1 0 0 2 9 6 4 8

【特許文献 18】US 2 0 0 2 0 1 1 1 8 3 A 1

【特許文献 19】DE 1 9 9 4 0 7 9 7

【特許文献 20】EP - A - 1 0 7 8 9 4 6

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

従って本発明の主たる目的は、公知分散剤の上記欠点を解消し、顔料又は充填剤（充填材）を効果的に安定化させる一方、顔料を練り込んだ塗料、ペースト又はポリマー製剤の粘度を、高充填量であっても加工が可能なレベルまで低下させる分散剤を提供することである。同時に、特に顔料ペースト及び充填剤ペーストの場合、これらの系を多くの異なるバインダや塗料に使用できるようにするには、幅広い相溶性が必要である。係るペーストは、長油アルキッド系装飾用塗料などの非極性バインダだけでなく、水性エマルジョン塗料などの極性バインダにも使用できなくてはならない。更に、本発明の分散用添加剤は、ペースト又はそのペーストを用いて調製されるバインダを互いに混合しても凝集が生じないことが必要である。

30

【課題を解決するための手段】

【0015】

驚くべきことに、芳香族を含むエポキシドと特定アミンの付加化合物及び／又はそのリン酸エステル塩は上記要件を満たすことが分かった。

【0016】

従って、本発明は、湿潤剤又は分散剤として使用される付加化合物であって、
（a）該付加化合物は、（i）単官能性又は多官能性芳香族エポキシドと（ii）数平均分子量が400 g/molを超え、1分子当たり、1個の第1級又は第2級アミノ基と少なくとも4個のエーテル結合酸素を有するポリオキシアルキレンモノアミンとの反応により得られ、

40

（b）出発物質中のエポキシド基の90～100%が反応しており、

（c）該付加化合物中の芳香族基の重量分率が50%以下であり、かつ、

（d）該付加化合物は、塩を形成することができるアミノ基を1分子当たり少なくとも1個含むか、または、塩を形成していることを特徴とする付加化合物を提供する。

上記付加化合物の混合物も、湿潤剤及び分散剤として好適である。

【発明の効果】

【0017】

本発明の付加化合物は、単官能性又は多官能性芳香族エポキシドと特定のポリオキシアルキレンモノアミンとの反応生成物である。出発物質中のエポキシド基の90～100%

50

が反応しているので、顔料及び充填剤を分散媒中に安定に分散させる効果、充填量が多い場合であっても分散液の粘度を加工可能な程度まで低下させる効果、幅広い相溶性を示し分散室の凝集を防止する効果などに優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

多官能性エポキシドの場合には、モル平均で、1分子当たり少なくとも1個のエポキシド基をポリオキシアルキレンモノアミンと反応させ、1個以上の他のエポキシド基を別のエポキシド反応性化合物と反応させるのが好ましい。これにより、本発明の湿潤剤及び分散剤の特性を変化させ、使用目的に最も適うように調整することができる。前記他のエポキシド基は、飽和もしくは不飽和のカルボン酸及び/又はヒドロキシカルボン酸、アルコール、又は、第1級もしくは第2級アミンと反応させることができる。

10

【0019】

ポリオキシアルキレンモノアミンのみと反応する2個以上のエポキシド基を持つエポキシド(ポリエポキシド)のみならず、ポリオキシアルキレンモノアミン及び他の反応物の両方と反応するポリエポキシドにおいても、エポキシド基のモル数は、常に、エポキシド基と反応する基(例えばアミノ基、又は、アミノ基と例えばカルボキシル基との混合物)のモル数以下である必要がある。従って、本発明の付加化合物のエポキシド当量は理論的には無限大に近づくことが好ましく、このため、全てのエポキシド基を反応させるのがよい。出発物質の95%を超えるエポキシド基を反応させるのが好ましい。

【0020】

20

特に好ましい態様において、本発明の付加化合物は、下記一般式：



(式中、nは1又は2であり、 R^1 は炭素数5～20の直鎖状又は分岐状アルキル基、炭素数6～26のアリール基又はアラールキル基、数平均分子量が100～5000g/molのオキシアルキル化アルコールの残基、少なくとも1個のカルボン酸エステル基を持ち数平均分子量が400～5000g/molの残基、および、少なくとも1個のウレタン基を持ち数平均分子量が100～5000g/molの残基から選ばれた置換基をあらわす)

で表されるリン酸のエステル塩の形であるのが好ましい。

【0021】

30

このリン酸エステル中の R^1 は、本発明の好ましい態様の分散剤の必須構成成分であり、少なくとも1個のエーテル結合酸素(-O-)、1個のカルボン酸エステル基(-COO-)または1個のウレタン基(-NHCOO-)を有する基、または、炭素数5以上のアルキル、アリール又はアラールキル基であることを特徴とする。 R^1 残基の数平均分子量Mnは、100～20000g/mol、好ましくは100～5000g/molであり、水素原子の一部はハロゲン原子で置換されていてもよい。更に、 R^1 残基は、塩形成に対して不活性な基、例えば、カルボキシアミド基(-NHCO-)、不活性二重結合、又はウレア基(-NHCONH-)などを含んでいてもよい。 R^1 は、好ましくは、オキシアルキル化モノアルコール及び/又はカルボン酸エステル含有モノアルコールの残基である。そのような R^1 残基の分子量は、好ましくは200～5000g/molの範囲である。この範囲を超えたり下回ると、付加生成物の効果が低下する。また、これより大きい分子量の残基は調製が困難であり、通常は市販品を入手することはできない。 R^1 残基の特に好ましい分子量は300～2500g/molである。この分子量範囲内の残基を有する付加化合物は製造および加工が容易で、効果も高い。最も好ましいのは、オキシアルキル化又はカルボン酸エステル含有モノアルコール、又は、カルボン酸エステルを含むオキシアルキル化モノアルコールの残基であって、その平均分子量が300～2500g/molである R^1 残基を有するリン酸エステルである。

40

【0022】

上記のような R^1 残基を選択すると、分散用剤が多種のバインダとの適切な相溶性を有する。

50

【0023】

本発明の付加化合物の塩形成に用いられるリン酸エステル合成方法は、例えば、Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie" Volume XII / 2, 4th edition, p. 143 ffに記載されている。

【0024】

塩形成率（ここでは、酸当量とアミン当量の比を示すものとする）は、好ましくは0.1～1であり、特に好ましくは0.5～1である。この範囲であると、上記付加化合物は種々のバインダや固体に対して最も広い有用性を示す。分散させる固体によっては、上記範囲より高いまたは低い塩形成率の付加化合物でも使用できる。例えば、酸性グレードのカーボンブラックを分散させる場合、塩基性基を過剰に有している、すなわち、エポキシド-ポリオキシアルキレンアミン付加物が対応するリン酸エステルにより完全には塩に変換されていない、分散性に優れた塩形成成分を用いることができる。塩に完全には変換されていない付加化合物の他に、場合によっては、例えば、分散される固体自身が塩基性の場合、アミン当量に対して過剰な酸を有する付加化合物を使用するのが賢明である。

10

【0025】

使用する化合物全量の最大20%まで、カルボキシル基及び/又はリン酸基を有する酸性ポリ(メタ)アクリレート塩形成成分として用いることもできる。

【0026】

本発明の付加化合物を塩に変換するほかに、アミノ基を第4級の形態にすることもできる。第4級化は、例えばアルキル又はアラールキルハライドを、ハロカルボン酸エステル又はエポキシドと共に用いて、当業者に周知の方法で行うことができる。このような態様は、例えば、アミノ基又は酸性基が、顔料濃縮液が混入されるバインダ系を崩壊させる可能性のある場合に好ましい。

20

【0027】

本発明の好ましい一態様において、付加化合物は、多価フェノールのポリグリシジルエーテルとポリエーテル鎖中にエチレンオキサイド単位及び/又はプロピレンオキサイド単位を含むポリオキシアルキレンアミンとの反応生成物、及び、そのリン酸エステル塩である。多価フェノール系の付加化合物は多くのバインダとの相溶性が優れているので好ましい。

30

【0028】

多価フェノールの具体例は、WO 96 / 20971 (16頁15行～17頁18行)に記載されている。

【0029】

WO 96 / 20971の7頁22行～10頁17行に記載されているように、ポリオキシアルキレンアミンは、第1級及び/又は第2級アミノ基を有する一方、構造単位としてアルキレンオキサイドの反応生成物を含む化合物である。使用可能なアルキレンオキサイドは、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及びスチレンオキサイドから選ばれた少なくとも1種の化合物である。上記の定義によれば、ポリオキシアルキレンモノアミンとは、平均して1分子当たり、ただ1つの第1級又は第2級アミノ基を持つポリオキシアルキレンアミンである。

40

【0030】

本発明の特に好ましい態様において、付加化合物は、ビスフェノールAエポキシドと、ポリエーテル鎖中にエチレンオキサイド単位及び/又はプロピレンオキサイド単位を含むポリオキシアルキレンアミンとの反応生成物およびそのリン酸エステル塩である。ビスフェノールAエポキシド系の付加化合物は多くのバインダとの相溶性が優れているので好ましい。

【0031】

本発明の特に好ましい他の態様において、付加化合物は、ノボラックと、ポリエーテル鎖中にエチレンオキサイド単位及び/又はプロピレンオキサイド単位を含むポリオキシア

50

ルキレンアミンとの反応生成物およびそのリン酸エステル塩である。このようは付加化合物及びその塩も種々のバインダ系との優れた相溶性を示す。

【 0 0 3 2 】

ポリオキシアルキレンアミンの特に好適な代表例としては、当業者に周知であるHuntsmann社製のJeffamine（以前は、Texaco社が製造販売）、又は、異なる種々のJeffamineの混合物が挙げられる。得られる顔料ペーストの粘度を極めて顕著に低下させることができる。

【 0 0 3 3 】

本発明の特に好ましい他の態様において、付加化合物は、ポリエポキシドを第1級アミノ基を有するポリオキシアルキレンアミンと反応させ、次いで、形成された第2級アミノ基の10～50%をステアリン酸などの脂肪酸と反応させて得た化合物である。このような付加化合物の中で特に好ましい代表例は、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の不飽和脂肪酸を多く含む付加化合物である。この種の化合物はアルキド系のバインダなどに混入することができ、多くのバインダとの相溶性が優れている。

【 0 0 3 4 】

第1級アミノ基を有するポリオキシアルキレンアミンを使用する場合、エポキシド基との反応後でもよいが好ましくは反応前に、Michael反応などによりアミノ基をアクリル酸エステルにより変性してもよい。第1級アミノ基をエポキシド基との反応前に変性する場合、Michael反応だけを行って第2級アミノ基にするのが一般的である。

【 0 0 3 5 】

更に、第1級アミノ基を有するポリオキシアルキレンアミンを用いる場合、エポキシドとの反応後に生成する第2級アミノ基をモノイソシアネートと反応させ、対応するウレア誘導体にすることができる。

【 0 0 3 6 】

ポリオキシアルキレンモノアミンを使用するのが好ましいが、これに加えて、1分子当たり2個以上のアミノ基を有するポリオキシアルキレンアミンを少量用いることもできる。このようなポリオキシアルキレンアミンを用いることにより、本発明の付加化合物の分子量大きくすることができるので、特定の用途にとって好ましい。1分子当たり2個以上のアミノ基を有するポリオキシアルキレンアミンは、反応混合物に不可逆的架橋が生じない程度に使用する。

【 0 0 3 7 】

本発明の付加化合物及びそのリン酸エステル塩は溶媒なしで、あるいは、適当な溶媒、より好ましくは水又は非揮発性担体物質に含有させて湿潤剤及び分散剤として使用される。

【 0 0 3 8 】

本発明は、湿潤剤及び分散剤としての使用に適した付加化合物を製造する方法をも提供する。該製造方法は、(i)単官能性又は多官能性の芳香族エポキシドと(ii)数平均分子量が400g/molを超え、1分子当たり、1個の第1級又は第2級アミノ基と少なくとも4個のエーテル結合酸素を有するポリオキシアルキレンモノアミンとを反応させて、出発物質中のエポキシド基の90～100%を反応させることにより、芳香族基の重量分率が50%以下であり、かつ、塩を形成することができるアミノ基を1分子当たり少なくとも1個有する付加化合物を得る工程、および、該付加化合物を塩に変換する任意の工程とを含むことを特徴とする。

【 0 0 3 9 】

分散剤は、最終製品に要求される粘度に従って、反応基に対して不活性な有機溶媒を用いて製造することも、溶媒を使用せずに製造することもできる。反応は、変性及び/又は未変性エポキシドをまず仕込み、次いで、変性及び/又は未変性ポリオキシアルキレンアミン又はこれらの混合物を素早く加える方法、あるいは、その逆の方法により行うこともできる。その後、上記した変性を更に行うこともできる。必須ではないが、最終反応工程として、リン酸エステルと反応させて塩を生成させることが好ましい。また、使用した

10

20

30

40

50

溶媒を後で除去してもよいし、他の溶媒又は担体物質で置換してもよい。

【0040】

必要に応じて、当業者に周知の酸性又は塩基性触媒を用いてエポキシド基とアミノ基との反応速度を調整してもよい。

【0041】

エポキシド基とポリオキシアルキレンアミンのアミン基との反応における転化率は、NMR測定又はHPLC測定などによってモニターできる。

【0042】

本発明の分散剤は、公知の分散剤の使用方法と同様にして使用することができる。分散剤は単独、または、バインダと共に使うこともできる。ポリオレフィンに用いる場合には、分散剤とともに、担体物質として例えば、対応する低分子量ポリオレフィンを用いるのが好ましい。

10

【0043】

本発明の反応生成物（付加化合物）を分散剤や分散安定剤として使用する他に、粉末状又は繊維状固体を本発明の反応生成物で被覆してもよい。有機又は無機固体の被覆はEP-A-0270126などに記載されている周知の方法で行うことができる。溶媒又はエマルジョン媒体は除去してもよいし、混合物中に残してペーストにしてもよい。更に、ペーストはバインダ成分、及び他の補助剤や添加剤を含んでもよい。特に、顔料の場合、顔料表面の被覆は、顔料の合成中又は合成後に例えば顔料の懸濁液に本発明の反応生成物を加えるか、顔料の仕上げ中又は仕上げ後に行うことができる。

20

【0044】

前処理した顔料は、未処理の顔料に比較してバインダへの混入が容易になるとともに、粘度特性、凝集特性及び光沢特性が向上するという点で優れている。

【0045】

粉末状及び繊維状固体の被覆剤としての上記用途に加えて、本発明の分散剤を合成樹脂の粘度低下剤や相溶剤として用いることもできる。このような合成樹脂の例としては、充填剤及び繊維を多量に含む不飽和ポリエステル樹脂から成る、シートモールディングコンパウンド（SMC）やバルクモールディングコンパウンド（BMC）として知られている系が挙げられる。これらの製造と加工については、例えば、DE-A-3643007に記載されている。高剛性、良好な表面特性及び難燃性を得るには（ $Al(OH)_3$ ）や $Mg(OH)_2$ などの充填剤を用いる場合）、これらの系に多量の充填剤や繊維を混入する必要があるが、そのようにすると、SMCやBMC混合物の粘度を大きく増加させ、繊維の濡れなどに問題が生じる。SMC及びBMC合成樹脂混合物に伴うもう一つの問題は、加工時の収縮を減らすために、これらの混合物にポリスチレン（PS）をしばしば加えることである。ポリスチレンは不飽和ポリエステル樹脂と相溶せず、これら成分は分離する。本発明の付加化合物を用いることにより、樹脂/充填剤混合物の粘度を大きく下げることができ、その結果、充填率を高くすることができる。これは、機械的性質、表面特性、および、 $Al(OH)_3$ 又は $Mg(OH)_2$ を用いる場合には難燃性の点で好ましい。ポリスチレン充填SMC又はBMC混合物を使用する場合、本発明の付加化合物を用いると、その効果的な分散特性によりポリスチレンと不飽和ポリエステル樹脂が相溶化し、混合物の貯蔵安定性および加工信頼性が向上する。

30

40

【0046】

本発明の分散剤は、分散させる固体に対して好ましくは0.5～100重量%使用する。特定の固体を分散する場合には、これより多い分散剤を必要とする場合もある。

【0047】

分散剤の量は、基本的には、分散される固体の表面積に依存する。例えば、カーボンブラックに必要な分散剤の量は、 TiO_2 などに必要な量より多い。顔料又は充填剤の例は、EP-A-0270126に記載されている。他の例としては、例えば、ジケトピロロピロール類などの有機顔料分野で新しく開発されたもののほかに、純鉄又は混合酸化物系の磁性顔料がある。更に、炭酸カルシウム、酸化カルシウムなどの鉱物充填剤および水酸化ア

50

ルミニウム、水酸化マグネシウムなどの難燃化剤を分散させることもできる。シリカなどの艶消剤も効果的に分散、安定化させることができる。

【0048】

本発明を、以下に実施例を挙げて更に説明する。特に記載のない限り、部およびパーセントは重量基準である。分子的に均一でない化合物の場合、記載した分子量は数平均分子量である。

【0049】

実施例 1

20部のEpikote 1001と、44部のJeffamine M 1000とを混合し、この混合物を窒素雰囲気中、140℃で約4時間、エポキシド基が核磁気共鳴(NMR)分析などで検出されなくなるまで加熱した。この反応溶液の組成は、エポキシド基の1モル当たり1モルの第1級アミノ基を使うように選んだ。黄色の透明な粘性のある反応溶液が得られた。この生成物は、一定時間後晶出し、過熱状態または適当な溶媒で希釈して湿潤剤及び分散剤として使用することができた。

Epikote 1001は、Shell AG社の製品で、比較的分子量の大きい固体のビスフェノールA系エポキシ樹脂である。

【0050】

実施例 2 ~ 4

実施例1の方法と同様にして、別のエポキシドをアミンと反応させた。第1表に、これらの実験の概要を示す。本実施例においても、(ポリ)エポキシドとアミンは、アミノ基およびエポキシド基が当モル比になるように用いた。確実にこの比になるようにするために、各(ポリ)エポキシドのエポキシド当量と各アミンのアミン価を測定した。

【0051】

【表1】

第1表

	エポキシド使用量	アミン使用量
実施例 2	Epikote 828 20部	Jeffamine M2070 99.4部 Jeffamine M2005 99.4部
実施例 3	Epoxy-Novolak 431 30部	Jeffamine M2070 160.3部 Jeffamine M2005 160.3部
実施例 4	Epikote 828 16部	Jeffamine M2005 176.2部

Epoxy-Novolak 431は、Dow Deutschland Inc.の製品で、液状エポキシノボラックである。

Jeffamine M2005及びJeffamine M2070は、Huntsman Petrochemical Corporationの製品であり、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド系ポリオキシアルキレンモノアミンである。

【0052】

実施例 5 ~ 10

実施例2で得たアミン価(AmN)が24mg KOH/gの反応生成物30部を、酸価(AcN)が112.5mg KOH/gのリン酸モノエステル(HO)₂PO(OR¹)(R¹=ブトキシポリプロピレングリコール)(以下、リン酸エステルAとする)6.4部と約60℃で反応させて塩を形成した。透明で粘性の褐色反応溶液が得られた。この実施例の塩形成率は1であった。

【0053】

【表 2】

第 2 表

	エポキシド／アミン付加物の 使用量	リン酸エステルの使用量	塩形成率
実施例 6	実施例 2 のエポキシド／アミン付加物 40 部	リン酸エステル B* 9.6 部	1
実施例 7	実施例 1 のエポキシド／アミン付加物 40 部	リン酸エステル B* 14.7 部	1
実施例 8	実施例 2 のエポキシド／アミン付加物 40 部	リン酸エステル B* 4.8 部	0.5
実施例 9	実施例 2 のエポキシド／アミン付加物 40 部	リン酸エステル B* 19.2 部	2
実施例 10	実施例 3 のエポキシド／アミン付加物 40 部	リン酸エステル A 8.9 部	1

*リン酸エステル B: AcN が 100 mg KOH / g のリン酸モノエステル (HO)₂P

O (OR¹) (R¹=ブトキシポリ (エチレングリコール-コプロピレングリコール))

【0054】

実施例 11

実施例 2 のエポキシド - アミン付加化合物 200 部をトール油脂肪酸 (酸価: 約 195 mg KOH / g) 24.6 部と混合した。この組成割合では、アミノ基の数はカルボキシル基の数と等しい。この混合物に p - トルエンスルホン酸触媒 0.4 g を加え、攪拌しながら 160 °C まで加熱した。反応で生成した水は、窒素をゆっくり流しながら反応混合物から除去した。この反応条件を約 3.5 時間保った後、反応温度を 200 °C まで上げた。さらに、6.5 時間後、反応溶液のアミン価は約 11 mg KOH / g のレベルまで下がった (理論的初期値: 約 22 mg KOH / g)。すなわち、全アミノ基の約 50% がトール油脂肪酸のアミド化に消費され、残りのアミノ基は塩を形成していた。黄色みを帯びた褐色の透明反応溶液が得られた。

【0055】

実施例 12

実施例 2 のエポキシド - アミン付加化合物 200 部をアクリル酸ブチル 11.1 部と Michael 反応させた。Anullex BHT を 0.25 部混合物に加え、反応混合物中の固体が 99% を超えるまで窒素雰囲気中 100 °C で約 12 時間攪拌した。残留アクリル酸ブチルは真空蒸留で除去した。透明で赤黄色の反応生成物が得られた。Anullex BHT は Archimica 社の製品で、遊離基連鎖反応を抑える安定化剤として作用する。

【0056】

実施例 13

実施例 12 の AmN が 29.1 mg KOH / g である反応生成物 25 部を、実施例 6 のリン酸エステル B 6.7 部と反応させて塩を形成した。塩形成率は 1 であった。透明な赤黄色の反応生成物が得られた。

【0057】

比較例 14 ~ 16

比較例 14 及び 15 では、本発明の付加化合物の優れた効果を示すために、本発明外の脂肪族エポキシドを用いてエポキシド付加化合物を合成した。比較付加物の場合も、エポキシドとアミンの比はアミノ基とエポキシド基が等モル比になるように選んだ。確実にこの比になるようにするために、各 (ポリ) エポキシドについてエポキシド当量、各アミンについてアミン価を測定した。

【0058】

比較例 14

実施例 1 の方法と同様にして、20 部の Grilonit RV 1814 を 124.7 部の Jeffamine M2070 と反応させた。透明で黄色の反応混合物が得られた。Grilonit RV 1814 は、Ems Primid 社の製品であり、C13 / C15 アルキルグリシジルエーテルである。

【0059】

比較例 15

アミン価 (AmN) が 23.6 mg KOH / g の実施例 14 で得た反応生成物 30 部を 6.4 部のリン酸モノエステル A と約 60 で混合した。塩形成率は 1 であった。透明な褐色反応混合物が得られた。

【0060】

比較例 16

実施例 1 の方法と同様にして、メタクリル酸グリシジル (Mn = 142 g / mol) 15 部を 197.6 部の Jeffamine M2070 と反応させた。少し濁った、無色から黄色の反応溶液が得られた。

【0061】

比較例 17、18 では、エポキシド付加化合物を DE3623297 と同様にして合成した。DE3623297 の化合物は、本発明のエポキシド付加化合物と化学的に最も類似しており、技術の現状を示す。DE3623297 の化合物は水溶性でなかったり、水で乳化できないことが多いので、該比較化合物と本発明のリン酸エステルとの塩は、その後のテストが可能になるように、水溶性又は水乳化性の塩が得られるような方法で形成した。

【0062】

比較例 17

オレイルアミン 28.2 部、アミノプロピルイミダゾール 12.6 部、サリチル酸 (触媒) 1.4 g を溶媒としての 2-ブトキシエタノール 251.2 部に加えて、この初期仕込みを 70 まで加熱した。Epikote 828 / 2-ブトキシエタノール (37.6 g / 68 g) を十分攪拌しながら 1 分間かけて加えた。次に、この反応溶液を 85 まで加熱し、この温度で 4 時間攪拌した。固体含有量が約 20%、アミン価が約 41.5 mg KOH / g の透明な黄色の反応溶液が得られた。

【0063】

比較例 18

比較例 17 の反応生成物 30 部を 11.3 部のリン酸エステル A と反応させて塩を形成した。固体含有量が約 42% の透明な黄色の反応生成物が得られた。

【0064】

性能試験例

本発明の分散剤の有効性をテストするために、種々の付加物及びそのリン酸エステル塩を用いて顔料ペーストを調製した。これと平行して、発明外の比較例 14 ~ 18 の付加物を用いて顔料ペーストを調製した。

【0065】

得られた顔料ペーストを種々のバインダ系に混入して、その性能分析を行った。得られた顔料着色塗料を塗付して硬化させた後、色濃度をドロウダウン膜について測定した。

【0066】

顔料ペーストを調製するために、まず、25 部のカーボンブラック (Degussa 社製 Spezialschwarz 100)、0.2% の Byk 017 (Byk-Chemie GmbH 社製の消泡剤)、0.3% の Crayvallac Super (Lubrizol Coating Additives GmbH 社製のレオロジー添加剤)、各湿潤剤及び分散剤、および水を混合した。添加剤は、添加剤中の活性物質の量がカーボンブラック量に対して 40% になるように使用した。この混合物に脱イオン水を加えて 100 部にした。さらに、この混合物に 100 部のガラスビーズ (直径 1 mm) を

10

20

30

40

50

加え、Getzmann社製の縦型ビードミル(Dispermat CV)中で、直径40mmのポリプロピレン円板を用いて、周速21m/秒、40で1時間分散させた。

【0067】

分散特性をテストするために、上記方法で調製したカーボンブラックコンセントレート3%、Skandex振盪機の中で10分間、市販の白色塗料と混合した。調製した塗料を、Byk-Gardner社製のコントラストチャート(No.2853)上に、湿潤状態での膜厚が100μmになるように塗布した。乾燥後、目視及びByk-Gardner社製の測色計(Colour Guide, Sphere、視野角8°)を用いて塗膜を評価した。使用した市販の白色塗料を以下に挙げる。

【0068】

1. Dulux白色インテリア塗料(ICI-Paints Deco GmbH社製の水希釈性アクリル塗料)

2. Sikkens Setaliet BW(Akzo Nobel Decorative Coatings社製のシリケート石工用塗料)

3. Sikkens Rubbol AZ, 高光沢塗料、ベース09(Akzo Nobel Decorative Coatings社製のアルキド樹脂塗料)

上記白色塗料は、塗料の種類及び極性が大きく異なるように選んだ。本発明の付加化合物が、広範囲の着色ペーストに使用する湿潤剤および分散剤として適切であることを強調するためである。

【0069】

色濃度測定の結果を第3表に示す。実施例2の付加化合物を使って調製した塗料の色濃度を100%とした。これより小さいと色濃度が劣ることを示し、大きいと色濃度が優れていることを示す。

【0070】

【表3】

第3表

付加化合物	色 濃 度 測 定		
	Dulux インテリア塗料	Setaliet 石工用塗料	Rubbol AZ アルキド樹脂
実施例1	90%	87%	95%
実施例2	100%	100%	100%
実施例6	101%	98%	105%
実施例13	92%	90%	81%
比較例14	88%	77%	61%
比較例15	83%	61%	60%
比較例16	*	*	*
比較例17	*	*	*
比較例18	*	*	*

【0071】

第3表において、*は、対応する付加化合物からカーボンブラックペーストを調製できず、色濃度が測定できなかったことを示す。分散操作前又は分散操作中に、ペーストの粘度が著しく高くなり過ぎ、あるいは、ペーストが非常に不均質になったために、分散をうまく行うことができなかった。いくつかの付加化合物は水に全く溶けなかった。比較例の生成物から形成したリン酸エステル塩の場合にも同様の結果が得られた。

【0072】

第3表から分かるように、本発明の付加化合物を用いて調製した顔料ペイントだけが欠陥のない強く着色された塗膜を与える。同様の結果が、本発明の他の分散剤を用いた顔料ペイントでも、他の顔料を用いた顔料ペイントでも得られた。

【 0 0 7 3 】

本発明外の生成物を用いがある場合には、予備混合時又は実際の分散操作中にペーストが著しく増粘し、水との相溶性が著しく悪くなり、ほとんどの場合、分散が不可能であった。本発明の付加化合物を含む顔料ペーストの場合に比べ、本発明外の生成物を用い、白色塗料と混合して得た顔料ペーストは、色測定で非常に悪い値を示した。更に、多くの場合、顔料粒子と白色塗料中のバインダとの凝集により粗粒子が生成し、塗膜に欠陥が生じた。

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
C 0 9 D 163/00 (2006.01) C 0 9 D 163/00

(72)発明者 アンドレア ベンツェック
ドイツ連邦共和国, ゲルデルン 4 7 6 0 8 , カステルヴェーク 2 9
(72)発明者 ペーター マトヒー
ドイツ連邦共和国, ヘルデッケ 5 8 3 1 3 , ファザネンヴェーク 1 1

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特開平 0 7 - 2 5 2 3 4 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 G 5 9 / 0 0 , C 0 8 L 6 3 / 0 0 , B 0 1 F 1 7 / 1 6 ,
B 0 1 F 1 7 / 4 2 , B 0 1 F 1 7 / 5 2 , C 0 9 D 1 6 3 / 0 0