

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6975792号

(P6975792)

(45) 発行日 令和3年12月1日 (2021. 12. 1)

(24) 登録日 令和3年11月10日 (2021. 11. 10)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 G 69/44 (2006. 01) C O 8 G 69/44
C O 8 G 69/48 (2006. 01) C O 8 G 69/48
C O 8 G 18/71 (2006. 01) C O 8 G 18/71
C O 9 D 7/43 (2018. 01) C O 9 D 7/43
C O 9 D 5/02 (2006. 01) C O 9 D 5/02

請求項の数 15 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2019-541083 (P2019-541083)	(73) 特許権者	598067245
(86) (22) 出願日	平成30年1月26日 (2018. 1. 26)		ベープシロンカー ヘミー ゲゼルシャ
(65) 公表番号	特表2020-506267 (P2020-506267A)		フト ミット ベシュレンクター ハフト
(43) 公表日	令和2年2月27日 (2020. 2. 27)		ウング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2018/051908		ドイツ連邦共和国、ベーゼル D-4 6 4
(87) 国際公開番号	W02018/138236		8 3, アーベルシュトラッセ 4 5
(87) 国際公開日	平成30年8月2日 (2018. 8. 2)	(74) 代理人	110002620
審査請求日	令和1年9月30日 (2019. 9. 30)		特許業務法人大谷特許事務所
(31) 優先権主張番号	17153779.8	(72) 発明者	ナゲルスディイク レネ
(32) 優先日	平成29年1月30日 (2017. 1. 30)		ドイツ連邦共和国、ベーゼル 4 6 4 8 3、
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		アーベルシュトラッセ 4 5
		(72) 発明者	ビューネ シルビア
			ドイツ連邦共和国、ベーゼル 4 6 4 8 3、
			アーベルシュトラッセ 4 5

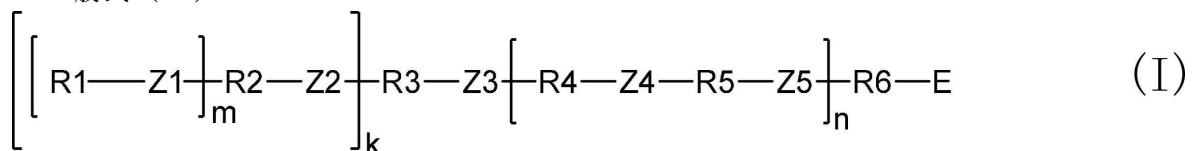
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レオロジーコントロール剤としての、及び、レオロジーコントロール剤における尿素基—及び／又はウレタン基—含有アミド、その製造及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I) :



〔式中、基 R^1 は互いに独立に、以下： $m = 1$ 及び Z^1 が共有結合である場合に水素；及び 基 $R^a - [O - (C=O)_u R^b]_v$ から成る群より選択され (R^a は、飽和又は不飽和の線状又は分岐の、1～40個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素であり； u は0であり； v は0～50であり；基 R^b は互いに独立に2～8個の炭素原子を有する線状又は分岐アルキレン基であり) ；基 R^2 は互いに独立に、場合により1個又はそれ以上のイソシアネート基を含む、6～40個の炭素原子を有する炭化水素基から成る群より選択される二価の有機基であり、基 R^3 は互いに独立に、以下： 飽和又は不飽和の、2～40個の炭素原子を有する線状又は分岐の脂肪族炭化水素基であって、場合により、1個以上のエーテル酸素原子を含み、及び／又は1個以上の水酸基を有する脂肪族炭化水素基； 8～12個の炭素原子を有する芳香脂肪族炭化水素基であって、当該芳香脂肪族炭化水素基は、場合により、1～4個の炭素原子を有する、1個又はそれ以上の線状又は分岐アルキル置換基を有する芳香脂肪族炭化水素基、から成る群より選ばれる $(k+1)$ 価有機基であり、 Z^2 が $NH - (C=O)$ 基の場合、基 R^3 は基 $N - R^2 - Z^1 - R^1$ で

あり、Z 2 及び Z 3 における N は $\text{NH}-(\text{C}=\text{O})$ のそれぞれの炭素原子に結合し、 $m = K = 1$ であり；基 R 4 は互いに独立に、飽和又は不飽和の、2～40 個の炭素原子を有する線状又は分岐の脂肪族炭化水素基であって、場合により 1 個又はそれ以上の水酸基によって置換される脂肪族炭化水素基、から成る群より選択される二価の有機基であり；基 R 5 は互いに独立に、飽和又は不飽和の、2～40 個の炭素原子を有する線状又は分岐の脂肪族炭化水素基であって、場合により炭化水素基がエーテル酸素原子及び／又は三級アミノ基を含む脂肪族炭化水素基；及び 8～40 個の炭素原子を有する芳香脂肪族炭化水素基；から成る群より選ばれる二価有機基であり、基 R 6 は、6～40 個の炭素原子を有する芳香族基の群から選択されるか、又は基 R 4 と同様に定義され、独立にこれらから選択され；基 E は互いに独立に、 COOH 又は COO^-Z^+ であり、 Z^+ は、アルカリ金属カチオン、 NH_4^+ 、ヘテロサイクリックカチオン、モノー～テトラ有機的置換アンモニウムイオンであって、その有機置換基が好ましくは 1～24 個の炭素原子を有するアルキル基、6～24 個の炭素原子を有するアリール基、7～25 個の炭素原子を有するアルキルアリール基から成る群より選択される、モノー～テトラ有機的置換アンモニウムイオンから成る群より選択され、ここで、前記アルキル基、アリール基、及びアルキルアリール基は場合により 1 個以上の水酸基及びアルカリ土類金属カチオンを有する、あるいは、Z 5 がプロトン化又は四級アミノ基の場合には Z^+ は存在しない、ここで、アルカリ土類金属カチオンの場合には Z^+ は $1/2 Z^{2+}$ であり；基 Z 1 は互いに独立に、ウレタン基、尿素基又は共有結合であり；基 Z 2 は互いに独立に、ウレタン基又は尿素基であるか、又は R 3 が基 $\text{N}-\text{R}2-\text{Z}1-\text{R}1$ である場合、Z 2 は $\text{NH}-(\text{C}=\text{O})$ 基であり；基 Z 3 はアミド基であり；基 Z 4 はアミド基であり；基 Z 5 は互いに独立に、アミド基又はアミノ基であり、当該アミノ基はプロトン化又は四級形態でもよく、この場合 Z^+ は存在しない；m は 1～5 であり；n は 1～12 であり；k は 1～5 である。】の尿素-及び／又はウレタン-置換アミド。

【請求項 2】

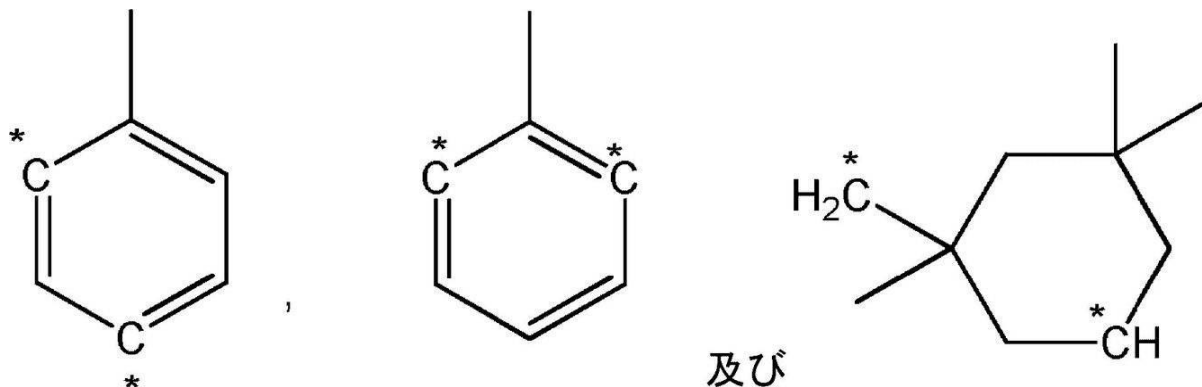
基 R 1、R 2、R 3、R 4、R 5、R 6、及び E の少なくとも 1 つは以下に定義される：

R 1 は、

(i) 6～24 個の炭素原子を有する線状又は分岐のアルキル又はアルケニル基、及び
(ii) 式 $\text{R}^a - [\text{O}-\text{R}^b]_v$ のポリエーテル基 (R^a は、1～18 個の炭素原子を有する線状又は分岐のアルキル又はアルケニル基であり、 R^b は、 C_2H_4 、 C_3H_6 及び C_4H_8 から成る群よりの 1 個又はそれ以上の基であり、v は 1～25 の整数である) から成る群から選択され；

R 2 は、以下：

【化 2】



〔前記式 (I) 中、m は 1、Z 1 は $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-$ 、Z 2 は $-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ 、記号「*」は、基 Z 1 及び Z 2 へのそれぞれの基 R 2 の結合部位を示す〕から成る群から選択され；

R 3 は、

(i) 2～6個の炭素原子を有するアルキレン基、kは1であり、及び

(ii) 好ましくは水酸基で置換される4～6個の炭素原子を有するアルキレン基、kは1、2又は3である

から成る群から選択され；

R4は、4～40個の炭素原子を有する線状又は分岐のアルキレン基又はアルケニレン基から成る群より選択され；

R5は、2～13個の炭素原子を有する線状又は分岐のアルキレン基、3～13個の炭素原子を有するシクロアルキレン基、及び7～13個の炭素原子を有するアリールアルキレン基から成る群より選択され；

R6は、4～40個の炭素原子を有する線状又は分岐のアルキレン基又はアルケニレン基から成る群より選択され；そして、

Eは、COOH基である、

請求項1に記載の尿素－及び／又はウレタン－置換アミド。

【請求項3】

基R1、R2、R3、R4、R5、R6、及びEのすべてが請求項2で定義される、請求項2に記載の尿素－及び／又はウレタン－置換アミド。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載で定義された1個又はそれ以上の尿素－及び／又はウレタン－置換アミドを含む又はそれから成るレオロジーコントロール剤。

【請求項5】

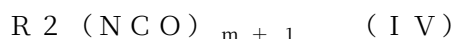
請求項4で定義されたレオロジーコントロール剤を製造する方法であって、

(A1) 式 (III)



[式中、XはO又はN (R7) (R7は、H、1～12個の炭素原子を有するアルキル基、6～12個の炭素原子を有するアリール基、又は7～12個の炭素原子を有するアルキルアリール基である) である]

の1種又はそれ以上の種を、一般式 (IV)：



の1種又はそれ以上の種と反応させるか、又は

(A2) ウレトジオン基を含む1種又はそれ以上のジイソシアネートを一般式 (II)

：

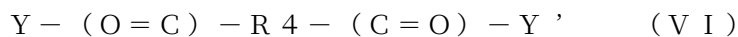


の1種又はそれ以上の種と反応させる；

(その基は (A1) で定義されたとおりである)

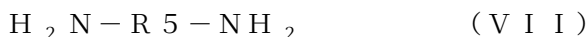
ここで、ウレトジオン機能は維持され、2つのイソシアネート基が反応して、対応するウレトジオン官能ウレタン及び／又はウレトジオン－官能尿素を与える；

(B1) 一般式 (VI)：

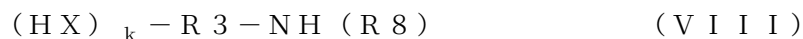


[式中、Y及びY'は互いに独立にOR^e又は塩化物であるか、あるいは、Y及びY'はY-Y'が酸素原子であるように互いに連結され、及び、R^eは水素又はR^dであり、R^dは、カルボキシル基の保護基である]

の1種又はそれ以上の種を、一般式 (VII)：



の1種又はそれ以上のジアミンと、場合により、一般式 (VIII)：



[式中、

Xは、式 (II) で定義されたとおりであり、

R8は、H、

1～12個の炭素原子を有するアルキル基であり、場合より、当該アルキル基は1個又はそれ以上のエーテル酸素原子及び／又は1個又はそれ以上の水酸基を含み、

10

20

30

40

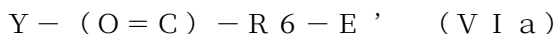
50

6～12個の炭素原子を有するアリール基、
 7～12個の炭素原子を有するアルキルアリール基、又は
 基-R3' [-Z2-R2-[Z1-R1]_{m'}]_{k'}、
 (R3'は、(k'+1)-価有機基であり、そうでなければ基R3と同様に定義され、
 R1、R2、Z1、及びZ2は式(I)で定義されたとおりであり、
 m'はmと同じに定義され、但し、k=1～4、k'=1～4、及びk+k'=2～5で
 ある)]

の1種又はそれ以上の種の存在下で反応させ；

そして、末端基-R5-NH₂の形成の場合には、この基は、以下：

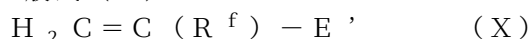
(a) 一般式(VIa)：



[E'はE又はCOOR^dであり、E'が(C=O)-Y'の場合、Y及びY'は式(VI)で定義される]

の1種又はそれ以上の種、又は

(b) 一般式(X)：

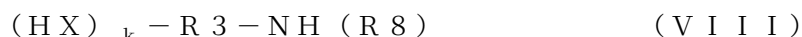


[式中、R^fは、水素、又は1又は2個の炭素原子を有するアルキル基である]

の1種又はそれ以上の種と、得られるアミド基を含むビルディングブロック(B1)が1つの末端基E'を正確に含むような化学量論比で反応する；又は

(B2) 一般式(IXa)及び／又は(IXb)：

HOOC-R4-NH₂(IXa)及び／又はHOOC-R5-NH₂(IXb)の1種又はそれ以上のアミノカルボン酸を、一般式(VIII)：



[式中、

Xは、式(III)で定義されたとおりであり、

R8は、H、

1～12個の炭素原子を有するアルキル基であり、場合より、当該アルキル基は1個又はそれ以上のエーテル酸素原子及び／又は1個又はそれ以上の水酸基を含み、

6～12個の炭素原子を有するアリール基、

7～12個の炭素原子を有するアルキルアリール基、又は

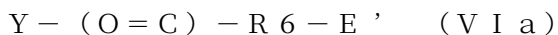
基-R3' [-Z2-R2-[Z1-R1]_{m'}]_{k'}、

(R3'は、(k'+1)-価有機基であり、そうでなければ基R3と同様に定義され、
 R1、R2、Z1、及びZ2は式(I)で定義されたとおりであり、
 m'はmと同じに定義され、但し、k=1～4、k'=1～4、及びk+k'=2～5で
 ある)]

の1種又はそれ以上の種の存在下で、縮重合反応で反応させ、

そして、このようにして得られた当該種は次に以下：

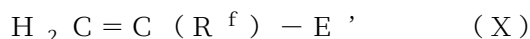
(a) 一般式(VIa)：



[式中、E'は、E又はCOOR^dであり、E'が(C=O)-Y'の場合、Y及びY'は式(VI)で定義される]

の1種又はそれ以上の種、又は

(b) 一般式(X)：



[式中、R^fは、水素、又は1又は2個の炭素原子を有するアルキル基である]

の1種又はそれ以上の種と、得られるアミド基を含むビルディングブロック(B2)が1つの末端基E'を正確に含むような化学量論比で反応する；又は

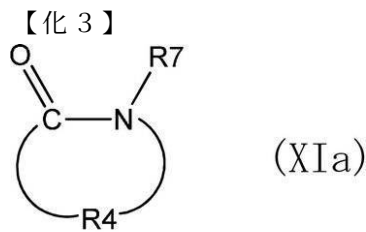
(B3) 一般式(XIa)及び／又は(XIb)：

10

20

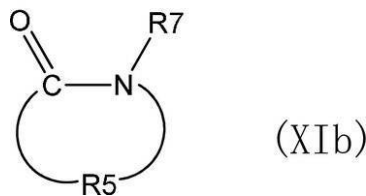
30

40



及び／又は

10



[式中、少なくとも 1 個の基 R 7 は水素である]
の 1 種又はそれ以上のラクタムを、開環重合によって、

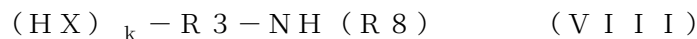
20

(a) 一般式 (X I I) :



の 1 個以上の種の存在下で、又は

(b) 一般式 (X I I I) :



[式中、

R 8 は、H、

1 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキル基であり、場合より、当該アルキル基は 1 個又はそれ以上のエーテル酸素原子及び／又は 1 個又はそれ以上の水酸基を含み、

30

6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基、

7 ~ 12 個の炭素原子を有するアルキルアリール基、又は

基 - R 3' [- Z 2 - R 2 - [Z 1 - R 1]_{m'}]_{k'} ,

(R 3' は、(k' + 1) - 価有機基であり、そうでなければ基 R 3 と同様に定義され、

R 1、R 2、Z 1、及び Z 2 は式 (I) で定義され、

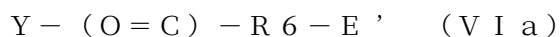
m' は m と同じに定義され、但し、k = 1 ~ 4、k' = 1 ~ 4、及び k + k' = 2 ~ 5 である)]

の 1 個以上の種の存在下で、反応させ；

ここで、(b) の場合、このようにして得られた種は、次に、以下；

(c) 一般式 (V I a) :

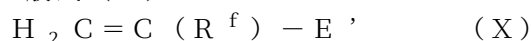
40



[式中 E' は、E 又は COOR^d であり、E' が (C = O) - Y' の場合、Y 及び Y' は式 (V I) で定義されたとおりである]

の 1 個以上の種、又は

(d) 一般式 (X) :



[式中、R^f は、水素、又は 1 又は 2 個の炭素原子を有するアルキル基である]

の 1 個以上の種

と、得られるアミド基を含むビルディングブロック (B 2) が 1 つの末端基 E' を正確に含むような化学量論比で反応する；

50

そして、次に、

(A 1) 及び／又は (A 2) から得られる 1 種又はそれ以上の種が、(B 1)、(B 2) 及び／又は (B 3) から得られる 1 種又はそれ以上の種と反応し、
E' が COOR^d の場合、保護基 R^d が脱保護され、E' が場合により塩形成によって E に変換される、方法。

【請求項 6】

請求項 1～3 のいずれか 1 項で定義された尿素－及び／又はウレタン－置換アミド、及び／又は請求項 4 のレオロジーコントロール剤、及び／又は請求項 5 の方法によって得られる 1 個又はそれ以上のレオロジーコントロール剤、の増粘剤、垂れ防止剤及び／又は沈降防止剤としての使用。

10

【請求項 7】

請求項 1～3 のいずれか 1 項で定義された 1 個又はそれ以上の尿素－及び／又はウレタン－置換アミド、及び／又は請求項 4 の 1 個又はそれ以上のレオロジーコントロール剤、及び／又は請求項 5 の方法によって得られる 1 個又はそれ以上のレオロジーコントロール剤、を含む液体組成物。

【請求項 8】

1 個又はそれ以上の極性の非プロトン性溶媒を含む、請求項 7 に記載の液体組成物。

【請求項 9】

前記液体組成物がレオロジーコントロール剤組成物である、請求項 7 又は 8 に記載の液体組成物。

20

【請求項 10】

溶媒として、N－アルキルブチロラクタム、ジアルキルスルホキシド、及びカルボキサミドから成る群から選択される少なくとも 1 個の溶媒を含む、請求項 8 又は 9 に記載の液体組成物。

【請求項 11】

(i) 5～70 重量%の、請求項 1～3 のいずれか 1 項で定義された 1 個又はそれ以上の尿素－及び／又はウレタン－置換アミド、及び／又は請求項 4 の 1 個又はそれ以上のレオロジーコントロール剤、及び／又は請求項 5 の方法によって得られる 1 個又はそれ以上のレオロジーコントロール剤、

(i i) 30～95 重量%の 1 個又はそれ以上の溶媒、及び

30

(i i i) 0～4 重量%の 1 個又はそれ以上のイオン性化合物
を含むか又はそれから成る、請求項 9 又は 10 に記載の液体組成物。

【請求項 12】

(i) 10～60 重量%の、請求項 1～3 のいずれか 1 項で定義された 1 個又はそれ以上の尿素－及び／又はウレタン－置換アミド、及び／又は請求項 4 の 1 個又はそれ以上のレオロジーコントロール剤、及び／又は請求項 5 の方法によって得られる 1 個又はそれ以上のレオロジーコントロール剤、

(i i) 40～90 重量%の 1 個又はそれ以上の極性非プロトン性有機溶媒、及び

(i i i) 0～3 重量%の、ハロゲン化物、擬ハロゲン化物、ギ酸塩、酢酸塩、及び硝酸塩から成る群から選択される、1 個又はそれ以上のイオン性化合物、
を含むか又はそれから成る、請求項 9～11 のいずれか 1 項に記載の液体組成物。

40

【請求項 13】

コーティング物質、プラスチック製剤、顔料ペースト、シーラント製剤、化粧品、セラミック製剤、吸着製剤、ガス及び油抽出において使用するための液体製剤、電気部品及び回路を製造するための液体製剤、エネルギー貯蔵媒体において使用するための液体製剤、クリーニング製品、キャスト化合物、建築材料製剤、潤滑剤、移植ごて (troweling) 化合物、ワックスエマルジョン、金属加工油剤、スプレー剤、作物防疫製剤、印刷インク、又は液体インクから成る群より選択される、請求項 7 又は 8 に記載の液体組成物。

【請求項 14】

前記液体組成物が水性組成物である、請求項 13 に記載の液体組成物。

50

【請求項 15】

前記液体組成物が、前記液体組成物の総重量基準で、0.1～7重量%の、請求項1～3のいずれか1項で定義された尿素ー及び／又はウレタンー置換アミド、及び／又は請求項4に記載のレオロジーコントロール剤、及び／又は請求項5に記載の方法によって得られるレオロジーコントロール剤を含む、請求項13又は14に記載の液体組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

水性製剤は、様々な用途において重要な役割を果たす。この場合の重要な役割は、これらの水性製剤のレオロジー性である。これらのレオロジー性は、本明細書ではレオロジー添加剤とも称されるレオロジーコントロール剤によって一般的に制御される。

10

【背景技術】

【0002】

レオロジーコントロール剤は、様々な調製物の粘性を向上させ、特定の用途のための調製物のフロー特性を最適化するのに基本的に好適である。他の目的は、そのような調製物、例えばコーティング材料の貯蔵安定性及び施工性を改善させ、このようなコーティング材料が基材に適用される場合には比較的高いフィルム厚を達成することである。

【0003】

塗料及びワニスの分野では、例えば、水系コーティングが好まれる顕著な傾向があり、水系コーティングは、溶媒含有系よりも、より環境に優しく、健康面からの反対もほとんどない。しかしながら、溶媒含有系と比べて、水系は、一般的に、かなり遅い乾燥速度、その結果の最終コーティング性によって特徴付けられる。製剤（例えば、顔料又は充填剤）中の固体の沈降は避けなければならず、適用されたコーティングの垂れは同様に望ましくない。好適なレオロジーコントロール剤は、この文脈では重要な役割を果たす。

20

【0004】

コーティング製剤、特に水性コーティング製剤がエフェクト顔料と称されるものを含む場合には、これらの顔料の配向によって役割が果たされ、その結果、可能性のある特性、例えば光沢、光輝及びフロップ挙動（すなわち、観察される角度によって材料の色彩特性の変化）を伴う。このようなエフェクト顔料の例は、金属エフェクト顔料、例えばアルミニウム顔料、真鍮顔料、金－銅、酸化銅、又は酸化鉄－アルミニウム顔料である。同様に、例えば、干渉顔料又は真珠光沢顔料、例えば、酸化金属－マイカ顔料、真珠エッセンス、塩化酸化ビスマス、又は塩基性炭酸鉛がエフェクト顔料に含まれる。

30

【0005】

水性コーティング系では、特に、溶媒含有系に対して明確な相違がある；水のより遅い蒸発のために、エフェクト顔料の急激な水平固定はない。それにもかかわらず、この効果は、非水性製剤についてもよく知られている。しかしながら、十分なデフロキュレーションに加えて、基材に関する該顔料の水平配置は、良好なフロップ、干渉及び／又は金属効果のために不可欠である。このため、レオロジーコントロール剤を使用する必要がある。一般的に言って、これらの剤は、理想的な場合には、擬塑性流動挙動の好適な最低粘度及び対応する弾性成分の確立によってそれらの効果を発生し；本明細書における臨界的意義は顔料の実際の配向のみならず、均一なフィルム厚及びマトリックス中の顔料の分布に関連する（attaches）と推定する。

40

【0006】

液体製剤、特に水性製剤を濃縮するために、様々な種類の添加剤が使用される。使用されたレオロジー補助剤は、例えば、クレイミネラル、シリカ、特定のポリアミド、又は多糖系増粘剤を含む。これらのレオロジー補助剤を用いる欠点は、それらが通常、乾燥固体の形態で存在することである。結果的に、前記レオロジー補助剤は、配置される前に、最初に統合されて、剪断力を用いて中間体を形成する。しかしながら、これは、追加の費及び複雑性を伴うので、望ましくない。更に、作業中にダストを発生し得る、乾燥粉末状生成物を用いて作業することは望ましくない。

50

【0007】

特許文献1は、特定のポリアミドとアミドワックス及び／又は水素化キャスター油との組み合わせを記載する。かかる組み合わせは、その粘度のため、扱い及び（特に水性媒体への）取り込みが通常困難であり、水素化キャスター油に基づいたレオロジー活性が例えば高度の温度不適合性を示すことが知られており、このことは、ある温度を超えた時に、添加物が非効果になる及び／又はコーティングフィルム中で破棄することを意味する。

【0008】

特許文献2は、水性分散剤として、沈降防止剤として現在採用されている、特定の中和されたポリアミドの使用を記載する。また、これらの製品について、実行性は、例えば、達成された顔料配向の取り込み又は品質を容易にするために通常十分ではない。かかる添加剤は、例えば、通常、低濃度の中間体生成物の形態で使用されるにすぎず、対応するコスト及び複雑性がある。

10

【0009】

酸性ポリアミド形態での沈降防止剤は、例えば、特許文献3及び特許文献4に記載されている。

【0010】

特許文献5には、レオロジー活性を有する尿素－ウレタン溶液が開示されている。これらの溶液は通常強力なチキソトロピック挙動を可能にするが、顔料配向の点から頻繁に限界を示す。

【0011】

20

特許文献6、特許文献7、及び特許文献8は、非極性の疎水性末端基を有するウレタン－及び／又は尿素－含有アミドを記載する。

【0012】

更なる液体用途の選択肢はアクリレート増粘剤によって提供される。これらの増粘剤は、液体形態で存在するが、その効果は強力にpH依存的であり、そのため、それらは酸性媒体で使うことができない。他の選択肢は、疎水性相互作用によって関連する経路によって働く、関連する増粘剤（例えば、ポリウレタン増粘剤）によって提供される。しかしながら、その挙動は、高度に系特異的であり、当該系の他の成分（例えば、共溶媒、又は湿潤剤及び分散剤）によって頻繁に損なわれ、多くの場合、例えば弾性に関する所望の性質を有さない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】米国特許出願公開第2012／125235号

【特許文献2】欧州特許第0877063号明細書

【特許文献3】特開2005－171155号公報

【特許文献4】国際公開第2011／052707号

【特許文献5】欧州特許出願公開第1188779号明細書

【特許文献6】独国特許出願公開第102006010721号明細書

【特許文献7】独国特許出願公開第102005015 966号明細書

40

【特許文献8】独国特許発明第102005049301号明細書

【発明の概要】

【0014】

したがって、本発明の目的は、特に、抗沈降効果及び当該効果のpH－非依存性の点から改善された性質を有する、高品質の改善された高効率のレオロジーコントロール剤を提供することである。

【0015】

本発明の調製物、好ましくは、水性調製物がコーティング物質である場合に、本発明に従って添加されないコーティング物質に比べて上記の利点を有するのみならず、顔料、特にリーフレット形エフェクト顔料配向に関する改善された性質、及び縁でのシニングの抑

50

制を有する。更なる目的は、慣用的なレオロジーコントロール剤に備わった調製物と比べて、調製物のホールドアウトを改善することである。エフェクト顔料を有する製剤、特に水性製剤の場合に、本発明の添加剤は、追加的に、対応するコーティングの一部において改善されたフロップ性を可能にする。更に、改善は、本明細書の以下に記載の説明及び実施例から明らかである。

【発明を実施するための形態】

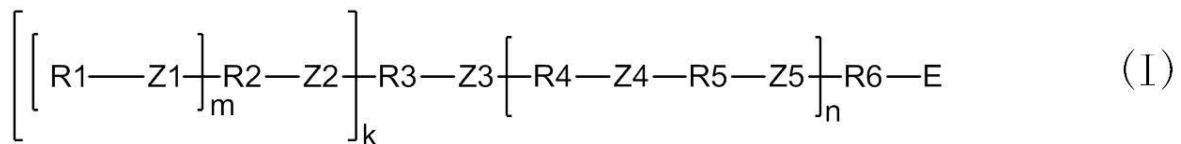
【0016】

上記の目的は、驚くべきことに、一般式 (I) の尿素-及び/又はウレタン-置換アミドの提供によって、及び、それぞれ一般式 (I) の種を含むか又はそれから成るレオロジーコントロール剤の提供によって達成された。

10

【0017】

【化1】



【0018】

[式中、

基 R¹ は互いに独立に、以下：

m = 1 及び Z¹ が共有結合である場合に水素；及び

20

基 R^a - [O - (C=O)_u R^b]_v

から成る群より選択され

(R^a は、飽和又は不飽和、好ましくは飽和の、線状又は分岐の、好ましくは線状の、1~40個、好ましくは1~32個、より好ましくは1~24個、及び非常に好ましくは1~18個又は1~13個の炭素原子を有する脂肪族炭化水素、6~40個、好ましくは6~32個、より好ましくは6~24個、及び非常に好ましくは6~18個又は6~12個又は6~10個の炭素原子を有する芳香族炭化水素、及び7~40個、好ましくは7~33個、より好ましくは7~25個、及び非常に好ましくは7~19個又は7~13個の炭素原子を有する芳香脂肪族炭化水素

から成る群より選択され；

30

u は 0 又は 1 であり；

v は 0~50、好ましくは 0~40、より好ましくは 0~25、非常に好ましくは 0~15 であり；

基 R^b は互いに独立に、二価の有機基であり、

u = 0 の場合、基 R^b は、2~24個、好ましくは 2~8個、より好ましくは 2~4個の炭素原子を有する線状又は分岐アルキレン基であり、アルキレン基が 2 個の炭素原子を含む場合、前記基は式 CH₂-O-(C=O)_w R^c (w は 0 又は 1 であり、R^c は 2~24個、好ましくは 6~18個の炭素原子を有する有機基である) を有する置換基を有していてもよい；

u = 1 の場合、基 R^b は、3~8個、好ましくは 4~6個の炭素原子を有する線状又は分岐アルキレン基であり；

40

基 [O-(C=O)_u R^b] において、各基において u の値は独立に 0 又は 1 であり、u = 0 である基 [O-(C=O)_u R^b] は好ましくは 1 個又はそれ以上ブロックに配置され、u = 1 である基 [O-(C=O)_u R^b] は好ましくは 1 個又はそれ以上ブロックに配置される)；

基 R² は互いに独立に、場合により 1 個又はそれ以上のイソシアネート基を含む、6~40個、好ましくは 6~24個、より好ましくは 6~13個、非常に好ましくは 6~10個の炭素原子を有する炭化水素基から成る群より選択される二価の有機基であり、

基 R³ は互いに独立に、以下：

飽和又は不飽和の、好ましくは飽和の、2~40個、好ましくは 2~20個、より好ま

50

しくは2～8個、非常に好ましくは2～4個の炭素原子を有する線状又は分岐の脂肪族炭化水素基であって、場合により、1個以上のエーテル酸素原子を含み、及び／又は1個以上の水酸基を有する脂肪族炭化水素基；

6～40個、好ましくは6～20個、より好ましくは6～12個、非常に好ましくは6～10個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基であって、場合により、1～10個の、好ましくは1～4個の炭素原子を有する、1個又はそれ以上の線状又は分岐アルキル置換基を有する芳香族炭化水素基；及び

8～40個、好ましくは8～20個、より好ましくは8～12個、非常に好ましくは8～10個の炭素原子を有する芳香族脂肪族炭化水素基であって、当該芳香族炭化水素基は、1～10個、好ましくは1～4個の炭素原子を有する、1個又はそれ以上の線状又は分岐アルキル置換基を有する芳香族脂肪族炭化水素基、

から成る群より選ばれる $(k+1)$ 一価有機基であり、

Z2がNH—(C=O)基の場合、基R3は基N—R2—Z1—R1であり、Z2及びZ3におけるNはNH—(C=O)のそれぞれの炭素原子に結合し、 $m=k=1$ であり；

基R4は互いに独立に、飽和又は不飽和の、好ましくは飽和の、2～40個、好ましくは4～40個、より好ましくは4～38個、非常に好ましくは30～38個の、より好ましくは30～34個の炭素原子を有する線状又は分岐の、好ましくは分岐の脂肪族炭化水素基であって、場合により1個又はそれ以上の水酸基によって置換される脂肪族炭化水素基、から成る群より選択される二価の有機基であり；

基R5は互いに独立に、

飽和又は不飽和の、好ましくは飽和の、2～40個、好ましくは2～36個、より好ましくは2～13個又は3～13個、非常に好ましくは2～8個又は4～8個の炭素原子を有する線状又は分岐の、好ましくは線状の脂肪族炭化水素基であって、場合によりエーテル酸素原子及び／又は三級アミノ基を含む脂肪族炭化水素基；

8～40個、好ましくは8～32個、より好ましくは8～24個、非常に好ましくは8～18個又は8～16個又は8～12個の炭素原子を有する芳香族脂肪族炭化水素基；及び

6～40個、好ましくは6～32個、より好ましくは6～24個、非常に好ましくは6～18個又は6～16個又は6～12個の炭素原子を有する芳香族炭化水素基；

から成る群より選ばれる二価有機基であり、

基R6は、6～40個、好ましくは6～32個、より好ましくは6～24個、非常に好ましくは6～18個又は6～16個又は6～12個の炭素原子を有する芳香族基の群から選択されるか、又は非常に好ましくは基R4と同様に定義され、独立にこれらから選択され；

基Eは互いに独立に、COOH又は COO^-Z^+ であり、 Z^+ は、アルカリ金属カチオン、 NH_4^+ 、ヘテロサイクリックカチオン、好ましくはイミダゾリウムカチオン、テトラヒドロピリミジニウムカチオン、モノー～テトラー有機的置換アンモニウムイオンであって、その有機置換基が好ましくは1～24個の炭素原子を有するアルキル基、6～24個の炭素原子を有するアリール基、7～25個の炭素原子を有するアルキルアリール基から成る群より選択される、モノー～テトラー有機的置換アンモニウムイオンから成る群より選択され、ここで、前記アルキル基、アリール基、及びアルキルアリール基は場合により1個以上の水酸基及びアルカリ土類金属カチオン、好ましくはカルシウム及びマグネシウムを有する、あるいは、Z5がプロトン化又は四級アミノ基の場合には Z^+ は存在しない、ここで、アルカリ土類金属カチオンの場合には Z^+ は $1/2 Z^{2+}$ であり；

基Z1は互いに独立に、ウレタン基、尿素基又は共有結合、好ましくは—O—(C=O)—NH—であり；

基Z2は互いに独立に、ウレタン基又は尿素基、好ましくは—NH—(C=O)—O—であるか、又はR3が基N—R2—Z1—R1である場合、Z2はNH—(C=O)基であり；

基Z3はアミド基、好ましくは—NH—(C=O)—であり；

基Z4はアミド基、好ましくは—(C=O)—NH—であり；

10

20

30

40

50

基 Z 5 は互いに独立に、アミド基、好ましくは —NH—(C=O)— 又はアミノ基であり、当該アミノ基はプロトン化又は四級形態でもよく、従ってアンモニウム基の形態であり、この場合 Z^+ は存在しない；

m は 1～5、好ましくは 1 又は 2、より好ましくは 1 であり；

n は 1～12、好ましくは 1～6、好ましくは 1～4 又は 1～3、非常に好ましくは 1 又は 2 であり；

k は 1～5、好ましくは 1～4、より好ましくは 1～3、更により好ましくは 1 又は 2、及び非常に好ましくは 1 である。]

【0019】

定義された個々の種について、記号 m、n、k 及び v は、通常、整数である。種の全体を見た時に、例えば、特に分子不均一性を有する種の場合には、v について比較的高い値の場合には、これらの記号は、個々の種のすべての合計の数平均を示す。

【0020】

本明細書における炭化水素基は、通常、定義に従って、基が炭素及び水素のみから成ることを意味する。これらの基が場合により、エーテル酸素原子等のヘテロ原子、例えば水酸基又は三級アミノ基を更に含むことができる場合には、それは明確に記載される。炭化水素基が、炭素-及びヘテロ原子-含有基、例えばイソシアナートを更に含む場合には、それも明確に記載される。炭化水素基が炭素-及びヘテロ原子-含有基を含む場合には、炭素原子は、当該炭化水素基中の炭素原子の総数に従った数をこれらの基中に含む。炭素-及びヘテロ原子-含有基は、この種の例外的な場合には、明確な命名によって炭化水素基の構成として許容されるからである。

【0021】

特に好ましくは、R 1 は、以下から成る群より選択される：

(i) 6～24 個の炭素原子を有する線状又は分岐のアルキル又はアルケニル基、及び (ii) 式 $\text{R}^a - [\text{O} - \text{R}^b]_v$ のポリエーテル基 (R^a は、1～18 個の炭素原子を有する線状又は分岐のアルキル又はアルケニル基であり、 R^b は、 C_2H_4 、 C_3H_6 及び C_4H_8 から成る群よりの 1 個又はそれ以上の基であり、v は、1～25 の整数である)。

【0022】

非常に特に好ましくは、R 1 は、以下から成る群より選択される：

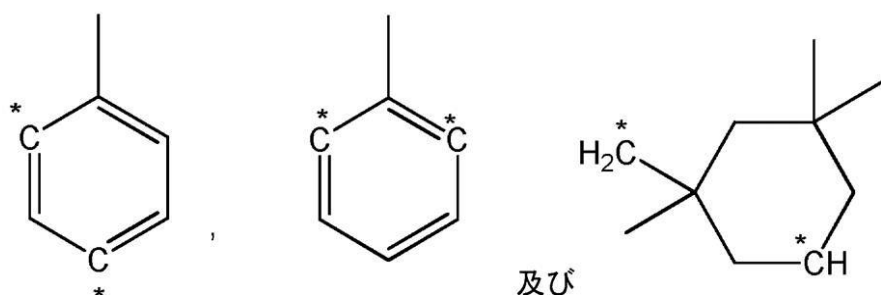
(i) 8～18 個の炭素原子を有する線状又は分岐のアルキル又はアルケニル基、及び (ii) 式 $\text{R}^a - [\text{O} - \text{R}^b]_v$ のポリエーテル基 (R^a は、1～6 個の炭素原子を有する線状又は分岐のアルキル又はアルケニル基であり、 R^b は、 C_2H_4 及び C_3H_6 から成る群よりの 1 個又はそれ以上の基であり、v は、1～15 の整数である)。

【0023】

特に好ましくは、R 2 は以下から成る群より選択される：

【0024】

【化 2】



【0025】

[式中、m は 1、Z 1 は —O—(C=O)—NH— 、Z 2 は —NH—(C=O)—O— 、記号「*」は、基 Z 1 及び Z 2 へのそれぞれの基 R 2 の結合部位を示す]

【0026】

特に好ましくは、R₃は、以下から成る群より選択される：

- (i) 2～6個の炭素原子を有するアルキレン基であって、kは1の整数である；及び
- (ii) 好ましくは水酸基によって置換される、4～6個の炭素原子を有するアルキレン基であって、kは1、2又は3の整数である。

【0027】

好ましくは、R₄は、4～40個の炭素原子を有する線状又は分岐アルキレン又はアルケニレン基から成る群より選択される。

【0028】

非常に好ましくは、R₄は、30～38個の炭素原子を有する線状又は分岐アルキレン又はアルケニレン基から成る群より選択され、Z₄及びZ₅は各々アミド基である。

10

【0029】

特に好ましくは、R₅は、2～13個の炭素原子を有する線状又は分岐アルキレン基、3～13個の炭素原子のシクロアルキレン基、及び7～13個の炭素原子を有するアリアルアルキレン基から成る群より選択される。

【0030】

非常に好ましくは、R₅は、4～8個の炭素原子を有する線状又は分岐アルキレン基、4～8個の炭素原子のシクロアルキレン基、及び7又は8個の炭素原子を有するアリアルアルキレン基から成る群より選択される。

【0031】

好ましくは、R₆は、R₄について好ましい上記の基から選択される。

20

【0032】

好ましくは、Z₃は、構造—NR₈—(C=O)—(式中、R₈は、H、1～12個の炭素原子を有するアルキル基、6～12個の炭素原子を有するアリアル基、又は7～12個の炭素原子を有するアルキルアリアル基であり、より好ましくは、水素である)のアミド基である。本明細書では、それほど好ましくはないが、R₈は、基—R₃' [—Z₂—R₂—[Z₁—R₁]_m]_k (R₃'は、(k'+1)価有機基であり、そうでなければ基R₃と同様に定義され、R₁、R₂、Z₁、及びZ₂は式(I)で定義されたとおりであり、m'はmと同じに定義され、但し、k=1～4、k'=1～4、及びk+k'=2～5、好ましくはk+k'=2～4、より好ましくはk+k'=2又は3、及び非常の好ましくはk+k'=2である)である。

30

【0033】

特に好ましくは、EはCOOH基である。

【0034】

一般式(I)の種の数平均分子量(本明細書の実験項に包括的に明らかにされているようにゲル浸透クロマトグラフィーによって決定された)は、好ましくは1000～7500 g/mol、より好ましくは1400～4000 g/mol、非常に好ましくは1600～3800 g/mol、更に非常に好ましくは2000～3000 g/molである。

【0035】

レオロジーコントロール剤

40

本発明のレオロジーコントロール剤は、一般式(I)の1又はそれ以上の種を含むか又はそれから成る。本発明の方法によって得られた反応生成物は、本発明のレオロジーコントロール剤と称される。理想的には、それらは、一般式(I)の1又はそれ以上の種を含むか又はそれから成る。本発明のレオロジーコントロール剤は、後に又は以下に記載されたレオロジーコントロール剤組成物の構成成分であり、前記組成物は、一般に、溶媒、より好ましくは極性の非プロトン性溶媒、及び場合によりイオン性成分、例えばより具体的には塩を含む。レオロジーコントロール剤及びレオロジーコントロール剤組成物は、一般的に、室温(25℃)で液体である形態である。レオロジーコントロール剤組成物は、慣習上の貯蔵形態及び添加剤の供給形態を示す。

【0036】

50

本発明のレオロジーコントロール剤の調製方法

好ましい調製方法では、本発明のレオロジーコントロール剤は、以下に記載のように、尿素基及び／又はウレタン基を含むビルディングブロック（A）と、アミド基を含むビルディングブロック（B）との反応によって調製される。ビルディングブロック（A）及び（B）及びそれを調製するために使用される種における基及び記号の定義は、式（I）及びその好ましい実施態様で使用される定義に相当する。一般的に、異なった種、例えば出発化合物及び最終化合物、を含む任意の基（radical）、任意の基（group）及び任意の記号が同一の定義を有することは本発明の文脈内に入る。同様のことが、基及び基の好ましい選択、及びそれぞれ、記号の好ましい数値範囲に当てはまる。任意の場合に例外的に異なった優先性が存在する場合には、そのように指摘される。

10

【0037】

尿素基及び／又はウレタン基を含むビルディングブロック（A）

ビルディングブロック（A）は、アルコール及び／又はアミンに対して反応する基を含み、好ましくは、それはイソシアネート基（選択肢（A1））ウレトジオン基（選択肢（A2））である。

【0038】

選択肢（A1）：尿素基及び／又はウレタン基を含むビルディングブロック

第一に、式（II）：

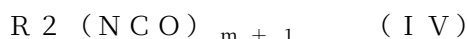


のイソシアネート官能性ビルディングブロック（A1）は、式（III）：



[式中、XはO又はN（R7）（R7は、H、1～12個の炭素原子を有するアルキル基、6～12個の炭素原子を有するアリール基、又は7～12個の炭素原子を有するアルキルアリール基である）である]

の1種又はそれ以上の種を、一般式（IV）：



の1種又はそれ以上の種と反応させることによって調製される。

【0039】

好ましくは、Xは酸素であり、mは1～4、より好ましくは1又は2、及び非常に好ましくはmは1である。

30

【0040】

ジイソシアネート（m=1）として、好ましくは、一般式（I）の基R2及び記号mの定義内に入るすべてのジイソシアネートを用いることができる。その混合物も使用することができる。

【0041】

かかるジイソシアネートの例は、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 10-デカメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、及びそれらの混合物、p-及びm-キシレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、4-4', -ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビスフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジイソシアナトジフェニルメタン、2, 4'-及び4-4'-ジイソシアナトジフェニルメタンの異性体混合物、及びC36ダイマージイソシアネートである。

40

【0042】

特に好ましいイソシアネートは、トルエンジイソシアネート（TDI）及びイソホロレンジイソシアネート（IPDI）であり、それらの異性体の組み合わせ又はそれらの異性体の混合物を含み、より特には2, 4-TDI及び2, 6-TDIの混合物を含む。

【0043】

50

ジイソシアネート及びモノアルコール又はモノアミンのこのような好ましいモノ付加物の調製はまた、例えば、特許文献5に記載されている。

【0044】

選択肢(A2)：尿素基及び／又はウレタン基を含むビルディングブロック

ジイソシアネートの二量化は、ジイソシアネート-官能性ウレトジオンの公知のルートである。これらのウレトジオンは、一般式(III)：



[式中、XはO又はN(R7)(R7は、H、1～12個の炭素原子を有するアルキル基、6～12個の炭素原子を有するアリール基、又は7～12個の炭素原子を有するアルキルアリール基である)である]

の1種又はそれ以上の種を有する2個の遊離イソシアネート基と反応して、ここで、ウレトジオン機能は維持され、対応するウレトジオン-官能ウレタン及び／又はウレトジオン-官能尿素を与える。

【0045】

選択肢(A1)で述べたジイソシアネートのジイソシアネート-官能性ウレトジオンダイマーは、特に好適である。

【0046】

好ましいXは、酸素であり、遊離のイソシアネート基は反応によって使用され、ウレタン基を与える。このようにして、ウレトジオン-官能性ジウレタンが得られる。

【0047】

特に好ましいイソシアネート-官能性ウレトジオンは、ヘキサメチレンジイソシアネート、TDI、及びIPDIのダイマーである。

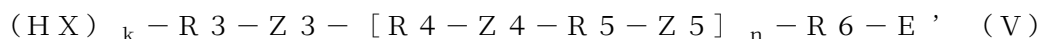
【0048】

選択肢(A1)及び(A2)の中で、選択肢(A1)が好ましい。

【0049】

アミド基を含むビルディングブロック(B)

更に、式(V)のアミド基を含むビルディングブロック(B)が調製される。



式中、E'は、E又はCOOR^dであり、R^dは、ビルディングブロック(B)とビルディングブロック(A)との反応後に、好ましくは加水分解によってEに変換される保護基を示す。基R^dは、好ましくは、アルキル基、アルケニル基、又はアルキルアリール基から成る群より選択される基であり、より好ましくはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、アリル、n-ブチル、sec-ブチル、ベンズヒドリル、及びベンジル基であり、またトリアルキルシリル基、より特にはトリメチルシリル基である。

【0050】

好ましくは、E'は基Eであり、非常に好ましくはCOOH基である。

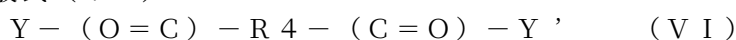
【0051】

アミド基を含むビルディングブロック(B)は、好ましくは以下の経路の1つによって調製される。

【0052】

選択肢B1：

一般式(VI)：

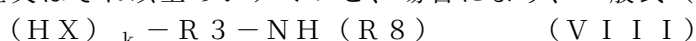


[式中、Y及びY'は互いに独立にOR^e又はハロゲン化物であるか、あるいは、Y及びY'はY-Y'が酸素原子であるように互いに連結され、R^eは水素又はR^dである]

の1種又はそれ以上の種を、一般式(VII)：



の1種又はそれ以上のジアミンと、場合により、一般式(VIII)：



[式中、

10

20

30

40

50

Xは、式 (I I I) で定義されたとおりであり、好ましくは酸素であり、

R 8 は、H、又は

1～12個の炭素原子を有するアルキル基であり、場合より、当該アルキル基は1個又はそれ以上のエーテル酸素原子及び／又は1個又はそれ以上の水酸基を含み、

6～12個の炭素原子を有するアリール基、

7～12個の炭素原子を有するアルキルアリール基、又は、あまり好ましくはないが、

基-R 3' $[-Z 2-R 2-[Z 1-R 1]_{m'}]_{k'}$

(R 3' は、(k' + 1) -価有機基であり、そうでなければ基 R 3 と同様に定義され、R 1、R 2、Z 1、及び Z 2 は式 (I) で定義され、

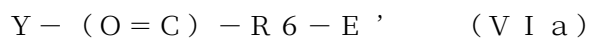
m' は m と同じに定義され、但し、k = 1～4、k' = 1～4、及び k + k' = 2～5、好ましくは k + k' = 2～4、より好ましくは k + k' = 2 又は 3、非常に好ましくは k + k' = 2 である)]

10

の1種又はそれ以上の種の存在下で反応させ；

そして、末端基-R 5-NH₂の形成の場合には、この基は、以下：

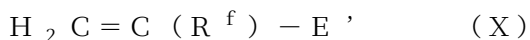
(a) 一般式 (V I a)：



[E' が (C=O)-Y' の場合、Y 及び Y' は式 (V I) で定義されたとおりである]

の1種又はそれ以上の種、又は

(b) 一般式 (X)：



20

[式中、R^f は、水素、又は1又は2個の炭素原子を有するアルキル基、より好ましくは水素である]

の1種又はそれ以上の種と、得られるアミド基を含むビルディングブロック (B) が1つの末端基 E' を正確に含むような化学量論比で反応する。

【0053】

ジカルボン酸は、好ましくは、少なくとも2個、より好ましくは3～40個の炭素原子を有する、脂肪族、環式脂肪族又は芳香族の、線状又は分岐の、飽和又は不飽和ジカルボン酸である。

【0054】

このようなジカルボン酸の例は、単独又は混合して使用される、アジピン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ウンデカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカン二酸、ドデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ドコサン二酸、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸、又はイソフタル酸である。場合によりアルキル又はアルキレン基で修飾された酸無水物、例えば無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水フタル酸及び無水コハク酸、例えばドデセニルコハク酸無水物も本発明に同様に含まれる。ポリマー性ジカルボン酸、例えばポリブタジエンのジカルボン酸も使用でき、同様に、ヒドロキシ官能性ジカルボン酸、例えば酒石酸、マレイン酸及びヒドロキシフタル酸も使用できる。

30

【0055】

ダイマー酸として当業者に知られている二量化脂肪酸も、本発明の添加物を調製するためのジカルボン酸として好ましい。これらのダイマー酸は、低モノマー量を含むばかりでなく、好ましくは5重量%以下のトリマー酸のフラクションを含んでよい。

40

【0056】

好適なオリゴマー化脂肪酸は、好ましくは、不飽和モノカルボン酸のダイマーであり、当該モノカルボン酸は、通常、10～28個の炭素原子、好ましくは12～24個の炭素原子、より好ましくは14～20個の炭素原子、及び非常に好ましくは16～18個の炭素原子を有する。

【0057】

同様に好適なオリゴマー化脂肪酸は、好ましくは、通常、10～28個の炭素原子、好ましくは12～24個の炭素原子、より好ましくは14～20個の炭素原子、及び非常に

50

好ましくは16～18個の炭素原子を有する、不飽和長鎖モノカルボン酸のダイマーであり、当該ダイマーは、3～9個の炭素原子を有する不飽和短鎖モノカルボン酸を有する。このようなダイマーの典型例は、5-（又は、6-）カルボキシ-4-ヘキシルシクロヘキ-2-エン-1-オクタン酸、21個の炭素原子を有する単環ジカルボン酸である。

【0058】

ダイマー酸を調製するための好ましい脂肪酸は、例えば、トール油脂肪酸、オレイン酸、牛脂脂肪酸、リノール酸、リノレン酸（シス及びトランス異性体）、ミリストレイン酸、シス-6-ヘキサデカン酸、（9E, 12E）-オクタデカ-9, 12-ジエノン酸、ドコサヘキサエン酸、アビエチン酸、ピマル酸、ヘキサデカトリエン酸、パリナリン酸、エイコサトリエン酸、エイコサテトラエン酸、エイコサペンタエン酸、ヘンエイコサペンタエン酸、ドコサペンタエン酸。ドコサヘキサエン酸、テトラコサペンタエン酸、テトラコサヘキサエン酸（ニシン酸）、 α -エレオステアリン酸、 β -エレオステアリン酸、 α -カレンデイン酸、 β -カレンデイン酸、クレペニン酸、ジホオ- γ -リノレン酸、ペトロセリン酸、プニカ酸、10E, 12Z-オクタデカ-9, 11-ジエノン酸、 γ -リノレン酸、エイコサジエン酸、アラキドン酸、ボセオペンタエン酸、ドコサジエン酸、ドコサテトラエン酸、ドコサペンタエン酸、テトラコサテトラエン酸、テトラコサペンタエン酸、5-ドデセン酸、7-テトラデセン酸、パルミトレイン酸、cis-13-エイコセン酸、バクセン酸、15-ドコセン酸、17-テトラコセン酸、エライジン酸、cis-11-エイコセン酸、ミード酸、エルカ酸、ネルボン酸である。

10

【0059】

ダイマー酸を調製するための好適なヒドロキシ官能性不飽和脂肪酸の例は、ジモルフエコール酸、デンシポリン酸、及びレスクエロール酸である。

20

【0060】

1つの特に好ましい実施態様では、式（VI）の種におけるR4は、30～34個の炭素原子を有する炭化水素基である。（VI）における基Y及びY'は各々水酸基であることが非常に特に好ましい。

【0061】

式（VIa）の種におけるR6は、R4の定義を有することが更に、特に好ましく、R4と同一であることが非常に特に好ましい。非常に特に好ましくは、（VIa）において、基Yは水酸基であり、基E'はCOOH基である。

30

【0062】

ジアミンH₂N-R5-NH₂は、好ましくは、エチレンジアミン、ネオペンタンジアミン、1, 2-及び1, 3-プロパンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、1, 5-ペンタンジアミン、2-ブチル-2-エチル-1, 5-ペンタンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 8-オクタメチレンジアミン、1, 12-ドデカメチレンジアミン、シクロヘキシルジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、イソホランジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、及びパラ-及びメタ-キシレンジアミンである。

【0063】

同様に使用できるジアミンは、エーテル酸素原子を含むものであり、例えば、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド基をランダムに又はブロック様配置で含み、148～4000g/molの数平均分子量を有する、4, 7-ジオキサデカン-1, 10-ジアミン、4, 11-ジオキサテトラデカン-1, 14-ジアミン、4, 7, 10-トリオキサデカン-1, 13-ジアミン、ポリオキシアルキレン-ジアミンであり、例えば、ハンツマン製ジェファーマイン（登録商標）D 230、D 400、D 2000、D 4000、及びジェファーマイン（登録商標）ED 600、ED 900、ED 2003、及びEDR 148、ポリテトラヒドロフランジアミン、例えば、ビス（3-アミノプロピル）ポリテトラヒドロフラン350、750、1100及び2100（当該数は好適な分子量を示す）として入手できる。

40

【0064】

50

1, 6-ヘキサメチレンジアミン、1, 8-オクタメチレンジアミン、及びメターキシレンジアミンを用いることが好ましい。

【0065】

種 $H_2N-R''-NR'-R''-NH_2$ (R' は $(C1-C18)$ -アルキル又は $(C1-C4)$ -アルコキシであり、 R'' は独立に $C1\sim C6$ -アルキレン基である) のアミンを使用することが同様に可能である。その1例は、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)メチルアミンである。

【0066】

使用された一般式 $(HX)_k-R3-NH(R8)$ の種は、好ましくは、第一級アミノ基を有するモノアミノアルコールであり、例えば、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-エチル-2-アミノ-1, 3-プロパンジオール、及び2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオールである。しかしながら、例えば、第二級アミノ基を有するモノアミノアルコールを使用することもでき、例えば、ジエタノールアミン、3-(2-ヒドロキシエチルアミノ)-1-プロパノール、又はジイソプロパノールアミンである。一般式 $(HX)_k-R3-NH(R8)$ の種として使用するために特に好ましくは、一級アミノ基を有する以下のモノアミノアルコールである：2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール、その中で、2-アミノエタノール及び2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオールが特に好ましい。上記アミンのすべては、水酸基上にアルコキシ化を有し、より好ましくはエトキシ化及び／又はプロポキシ化を有してよい。

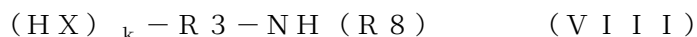
【0067】

出発物質の化学量論比は、得られたアミド基を含むビルディングブロック(B)が1つの末端基E'を正確に含むように選択される。

【0068】

選択肢B2:

B1に代わって、先ず、一般式 (IXa) 及び／又は (IXb) :
 $HOOC-R4-NH_2$ (IXa) 及び／又は $HOOC-R5-NH_2$ (IXb)
 の1種又はそれ以上のアミノカルボン酸を、一般式 (VII) :



[式中、

Xは、式 (II) のように定義されたとおりであり、好ましくは酸素であり、

R8は、H、又は

1~12個の炭素原子を有するアルキル基であり、場合より、当該アルキル基は1個又はそれ以上のエーテル酸素原子及び／又は1個又はそれ以上の水酸基を含み、

6~12個の炭素原子を有するアリール基、

7~12個の炭素原子を有するアルキルアリール基、又はあまり好ましくはないが、

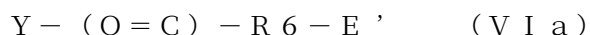
基- $R3'$ [$-Z2-R2-[Z1-R1]_{m'}$] $_k$ 、

($R3'$ は、 $(k'+1)$ -価有機基であり、そうでなければ基R3と同様に定義され、
 R1、R2、Z1、及びZ2は式 (I) で定義されたとおりであり、

m' はmと同じに定義され、但し、 $k=1\sim 4$ 、 $k'=1\sim 4$ 、及び $k+k'=2\sim 5$ 、
 好ましくは $k+k'=2\sim 4$ 、より好ましくは $k+k'=2$ 又は3、非常に好ましくは $k+k'=2$ である)]

の1種又はそれ以上の種の存在下で、重縮合反応で反応させることができ、そして、このようにして得られた当該種は次に以下：

(a) 一般式 (VIa) :



[式中、E' が $(C=O)-Y'$ の場合、Y及びY' は式 (VI) で定義されたとおりである]

10

20

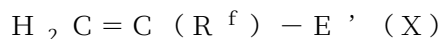
30

40

50

の1種又はそれ以上の種、又は

(b) 一般式 (X) :



[式中、 R^f は、水素、又は1又は2個の炭素原子を有するアルキル基、より好ましくは水素である]

の1種又はそれ以上の種と、得られるアミド基を含むビルディングブロック (B) が1つの末端基 E' を正確に含むような化学量論比で反応させることができる。

【0069】

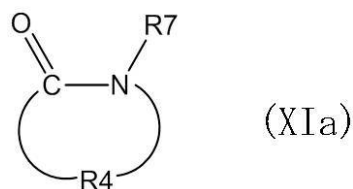
選択肢 B 3 :

更なる選択肢として、一般式 (X I a) 及び／又は (X I b) :

10

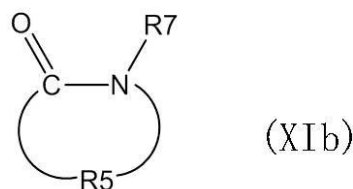
【0070】

【化3】



及び／又は

20



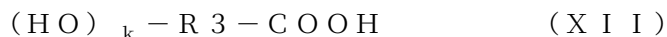
【0071】

30

[式中、少なくとも1個の基 R^7 は水素である]

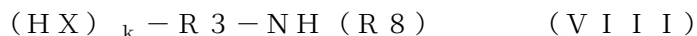
の1種又はそれ以上のラクタムを、開環重合によって、

(a) 一般式 (X I I) :



の1個以上の種の存在下で、又は

(b) 一般式 (X I I I) :



[式中、

X は、式 (I I I) で定義されたとおりであり、好ましくは酸素であり、

R^8 は、H、又は

40

1～12個の炭素原子を有するアルキル基であり、場合より、当該アルキル基は1個又はそれ以上のエーテル酸素原子及び／又は1個又はそれ以上の水酸基を含み、

6～12個の炭素原子を有するアリール基、

7～12個の炭素原子を有するアルキルアリール基、又はあまり好ましくはないが、

基- $\text{R}^{3'}$ [$-\text{Z}^2-\text{R}^2-[\text{Z}^1-\text{R}^1]_{m'}]$] $_k$ 、

($\text{R}^{3'}$ は、($k'+1$)-価有機基であり、そうでなければ基 R^3 と同様に定義され、

R^1 、 R^2 、 Z^1 、及び Z^2 は式 (I) で定義されたとおりであり、

m' は m と同じに定義され、但し、 $k=1\sim4$ 、 $k'=1\sim4$ 、及び $k+k'=2\sim5$ 、

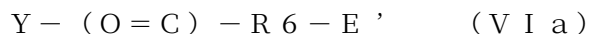
好ましくは $k+k'=2\sim4$ 、より好ましくは $k+k'=2$ 又は 3、非常に好ましくは $k+k'=2$ である)]

50

の1個以上の種の存在下で、反応させ；

ここで、(b)の場合、このようにして得られた種は、次に、以下；

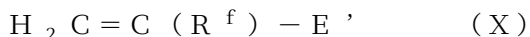
(c) 一般式 (V I a)：



[式中、E' が (C = O) - Y' の場合、Y 及び Y' は式 (V I) で定義されたとおりである]

の1個以上の種、又は

(d) 一般式 (X)：



[式中、R^f は、水素、又は1又は2個の炭素原子を有するアルキル基、好ましくは水素である]

の1個以上の種と、得られるアミド基を含むビルディングブロック (B) が1つの末端基 E' を正確に含むような化学量論比で反応させることができる

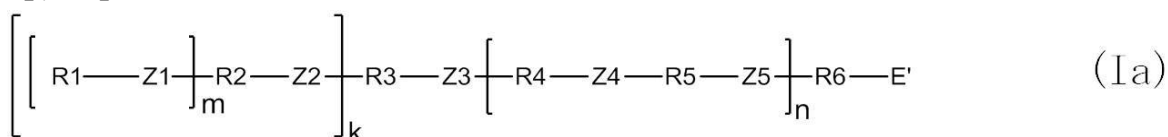
【0072】

式 (I) の種の形成

尿素基及び／又はウレタン基を含むビルディングブロック (A) の、アミド基を含むビルディングブロック (B) との反応は、構造 (I a) を形成する。

【0073】

【化4】



【0074】

これは、E' が E の時、式 (I) に対応する。E' が COOR^d (R^d は保護基) の場合、保護基を基 E に変換する必要がある。例えば、このことは、アルコール R^d OH の脱離を伴う加水分解によってなし得る。このことは、場合により、カルボン酸基の部分での塩形成を伴うか又は当該塩形成が次いで起こる。

【0075】

原則、式 (I) の種は、以下の工程によって調製することができる；

(i) プロセス (A 1) によってビルディングブロック (A)、及びプロセス (B 1 (a)) によってビルディングブロック (B) を調製し、次いで、ビルディングブロックを反応させて一般式 (I a) の種を与え、E' が COOR^d の場合、E' を E に変換する；又は

(ii) プロセス (A 1) によってビルディングブロック (A)、及びプロセス (B 1 (b)) によってビルディングブロック (B) を調製し、次いで、ビルディングブロックを反応させて一般式 (I a) の種を与え、E' が COOR^d の場合、E' を E に変換する；又は

(iii) プロセス (A 1) によってビルディングブロック (A)、及びプロセス (B 2 (a)) によってビルディングブロック (B) を調製し、次いで、ビルディングブロックを反応させて一般式 (I a) の種を与え、E' が COOR^d の場合、E' を E に変換する；又は

(iv) プロセス (A 1) によってビルディングブロック (A)、及びプロセス (B 2 (b)) によってビルディングブロック (B) を調製し、次いで、ビルディングブロックを反応させて一般式 (I a) の種を与え、E' が COOR^d の場合、E' を E に変換する；又は

(v) プロセス (A 1) によってビルディングブロック (A)、及びプロセス (B 3 (a)) によってビルディングブロック (B) を調製し、次いで、ビルディングブロックを反応させて一般式 (I a) の種を与え、E' が COOR^d の場合、E' を E に変換する；又は

(v i) プロセス (A 1) によってビルディングブロック (A)、及びプロセス (B 3 (b) (c)) によってビルディングブロック (B) を調製し、次いで、ビルディングブロックを反応させて一般式 (I a) の種を与え、E' が COOR^d の場合、E' を E に変換する；又は

(v i i) プロセス (A 1) によってビルディングブロック (A)、及びプロセス (B 3 (b) (d)) によってビルディングブロック (B) を調製し、次いで、ビルディングブロックを反応させて一般式 (I a) の種を与え、E' が COOR^d の場合、E' を E に変換する。

【0076】

特に、プロセス (A 1) 及び／又はプロセス (A 2) から得られる 1 種又はそれ以上の種は、プロセス (B 1)、プロセス (B 2) 及び／又はプロセス (B 3) から得られる 1 種又はそれ以上の種と反応することができる。E' が COOR^d の場合に、 R^d は保護基を示し、当該保護基は次に脱保護され、E' は場合により塩形成を伴い、E に変換される。

【0077】

上記の方法 (i) ～ (v i i) において、ビルディングブロック (A) を調製するために、プロセス (A 1) の代わりに、それほど好ましくないプロセス (A 2) を行うこともできる。

【0078】

方法 (i) 及び (i i) が特に好ましく、方法 (i) が非常に特に好ましい。

【0079】

一般式 (V I) 及び (V I a) の種が同一である方法 (i) がより特に好ましい。プロセス (B 1) によって得られたビルディングブロック (B) の調製において、末端基 $\text{R}^6\text{-E}$ を有するビルディングブロックが直接的に形成されるように、言い換えればプロセス B 1 (a) 及び B 1 (b) を除くように、成分の化学量論が選択される。

【0080】

本発明のレオロジーコントロール剤の貯蔵及び供給形態

実用性のためには、液体形態、好ましくは使用条件下で液体である形態、より好ましくは室温言い換えれば 25°C で液体である形態での、本発明のレオロジーコントロール剤を提供することが有用である。用語「液体形態」は本明細書では広く、よって、例えば、粘性及び高粘性で流れやすく、ペースト状又はゲル様の任意の液体形態を含む。好ましくは、本発明のレオロジーコントロール剤を含む本発明のレオロジーコントロール剤組成物はまた、室温で液体形態であり、より好ましくはレオロジーコントロール剤の溶媒溶液の形態である。

【0081】

好適な溶媒は、すべての公知の有機溶媒であり、例えば、アルコール、エステル、脂肪族及び芳香族炭化水素、ハロゲン化溶媒、特に極性非プロトン性溶媒を含む。

【0082】

1 つの特定の実施態様では、本発明のレオロジーコントロール剤組成物は、非プロトン性有機溶媒の溶液として存在する。極性の非プロトン性有機溶媒が特に好適であり、アミド、ラクタム、スルホキシド、及びイオン性液体（すなわち、融点が $\leq 80^\circ\text{C}$ の有機塩）から成る群より選択されるものが非常に好ましい。したがって、本発明の対応するレオロジーコントロール剤組成物は、これらの極性の非プロトン性有機溶媒及び／又はイオン性液体で調製されることが好ましい。

【0083】

本明細書において特に好ましい極性の非プロトン性有機溶媒は、置換又は非置換の、好ましくは非置換 N-アルキルブチロラクタム、ジアルキルスルホキシド、置換又は非置換のアミド、特にカルボキサミドである。N-アルキルブチロラクタムの例は、N-メチルブチロラクタム、N-エチルブチロラクタム、N-オクチルブチロラクタム、及び N-ヒドロキシエチルブチロラクタムである。ジアルキルスルホキシドの例はジメチルスルホキ

シドである。アミドの例は、N，N－ホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジアルキルアミドアルキルエステル、N，N－ジアルキルアミドアルキルエーテル、ヘキサメチルホスホラミド、及びアシルモルホリンである。溶媒好適性を有する好ましいイオン性液体は、置換イミダゾリウム塩、例えば、1－エチル－3－メチルイミダゾリウム酢酸塩、1－エチル－3－メチルイミダゾリウム酢酸塩、1－エチル－3－メチルイミダゾリウムエチル硫酸塩、1－ブチル－3－メチルイミダゾリウムエチル硫酸塩、1－エチル－3－メチルイミダゾリウムチオシアネート、及び1－ブチル－3－メチルイミダゾリウムチオシアネートである。

【0084】

対応する溶媒は組み合わせて使用してもよい。

10

【0085】

当該溶媒の中で、ジメチルスルホキシド、特に、窒素結合アルキル基が線状又は分岐、好ましくは線状であり、当該アルキル基は1～20個、好ましくは1～16個、より好ましくは1～12個、非常に好ましくは3～10個の炭素原子を含む、N－アルキルピロラクトラムが好ましく、N，N－ジメチルアミドアルキルエステル、N，N－ジメチルアミドアルキルエーテル、ホルミルモルホリン、及びアセチルモルホリンも好ましい。

【0086】

具体的用途によって、水との対応する混和性を有する溶媒が特に好ましく、例えば、N－メチルピロラクトラム、N－エチルピロラクトラム、N－プロピルピロラクトラム、N－ブチルピロラクトラム、及びジメチルスルホキシドが好ましい。

20

【0087】

溶媒の分解性を改善するために、塩、言い換えれば、イオン性化合物を添加するのも一般的である。好ましくは、それらは、元素周期律表の主グループI及びIIのカチオンの塩（アルカリ及びアルカリ土類）、又はアンモニウム塩、好ましくは、リチウム、カルシウム、又はマグネシウム塩、より好ましくは、リチウム又はカルシウム塩である。好ましいアニオンは、一価のアニオン、より好ましくはハロゲン化物、擬ハロゲン化物、ギ酸塩、酢酸塩及び／又は硝酸塩、非常に好ましくは塩化物、酢酸塩及び／又は硝酸塩である。

【0088】

1つの好ましい実施態様では、1種又はそれ以上の、本発明の又は本発明に従って調製された式(I)の尿素－及び／又はウレタン－置換アミド、及び／又は本発明のレオロジーコントロール剤に加えて、本発明のレオロジーコントロール剤組成物は、有機溶媒、好ましくは極性の非プロトン性有機溶媒、及び場合により1種又はそれ以上のイオン性化合物を含む。好ましい有機溶媒及びイオン性化合物は、より具体的には、上記のものであり、題目「Storage and supply forms of the rheology control agents of the invention」に記載されている。

30

【0089】

好ましくは、各々の場合に、レオロジーコントロール剤組成物の総重量に基づく、本発明のレオロジーコントロール剤組成物は、以下を含む：

(i) 5～70重量%、好ましくは0～60重量%、より好ましくは15～50重量%、非常に好ましくは15～45重量%の、式(I)の1種又はそれ以上の尿素－及び／又はウレタン－置換アミド、又は本発明のプロセスによって得られるレオロジーコントロール剤、

40

(ii) 30～95重量%、好ましくは40～90重量%、より好ましくは50～85重量%、非常に好ましくは55～85重量%の、1種又はそれ以上の溶媒、及び

(iii) 0～4重量%、好ましくは0～3重量%、より及び非常に好ましくは0～2重量%の、1種又はそれ以上のイオン性化合物。

【0090】

上記のレオロジーコントロール剤組成物は、上記の構成(i)、(ii)及び(iii)から成り、(i)、(ii)及び(iii)それぞれについての最も広い範囲又は好ましい範囲又はより好ましい範囲又は非常に好ましい範囲のパーセンテージデータは、各場

50

合において最大100重量%添加される。このような場合において、例えば、(i)の5～70重量%、(ii)の30～95重量%、及び(iii)の0～3重量%のパーセンテージデータは、最大100重量%添加され、又は、(i)の10～60重量%、(ii)の40～90重量%、及び(iii)の0～2.5重量%のパーセンテージデータは、最大100重量%添加される。

【0091】

すべての上記のレオロジーコントロール剤組成物及び下記に記載のレオロジーコントロール剤組成物において、溶媒は、好ましくは、極性、好ましくは非プロトン性の有機溶媒であり、好ましくは、N-アルキルピロラクトム、ジアルキルスルホキシド及びカルボキサミドから成る群より選択される。

10

【0092】

すべての上記のレオロジーコントロール剤組成物及び下記に記載のレオロジーコントロール剤組成物において、塩であるイオン性化合物が好ましく、好ましくはハロゲン化物、擬ハロゲン化物、ギ酸塩、酢酸塩、硝酸塩から成る群より選択され、より好ましくはハロゲン化物及び硝酸塩から成る群より選択される。

【0093】

特に好ましくは、各々の場合に、レオロジーコントロール剤組成物の総重量に基づく、本発明のレオロジーコントロール剤組成物は、以下を含む：

(i) 10～60重量%の、式(I)の1種又はそれ以上の尿素-及び/又はウレタン-置換アミド、又は本発明のプロセスによって得られるレオロジーコントロール剤、

20

(ii) 40～90重量%の、1種又はそれ以上の有機溶媒、及び

(iii) 0～3重量%の、1種又はそれ以上のイオン性化合物。

【0094】

上記の構成(i)、(ii)及び(iii)がレオロジーコントロール剤組成物の総重量基準で最大100%添加される場合には、前記組成物は(i)、(ii)及び(iii)から成る。

【0095】

非常に特に好ましくは、各々の場合に、レオロジーコントロール剤組成物の総重量に基づく、本発明のレオロジーコントロール剤組成物は、以下を含む：

(i) 15～50重量%の、式(I)の1種又はそれ以上の尿素-及び/又はウレタン-置換アミド、又は本発明のプロセスによって得られるレオロジーコントロール剤、

30

(ii) 50～85重量%の、極性非プロトン性有機溶媒の群から選択される1種又はそれ以上の有機溶媒、及び

(iii) 0～2.5重量%の、ハロゲン化物、擬ハロゲン化物、ギ酸塩、酢酸塩、硝酸塩から成る群より選択される1種又はそれ以上のイオン性化合物。

【0096】

上記の構成(i)、(ii)及び(iii)がレオロジーコントロール剤組成物の総重量基準で最大100重量%添加される場合には、前記組成物は(i)、(ii)及び(iii)から成る。

【0097】

40

格別に好ましくは、各々の場合に、レオロジーコントロール剤組成物の総重量に基づく、本発明のレオロジーコントロール剤組成物は、以下を含む：

(i) 15～45重量%の、式(I)の1種又はそれ以上の尿素-及び/又はウレタン-置換アミド、又は本発明のプロセスによって得られるレオロジーコントロール剤、

(ii) 55～85重量%の、N-アルキルピロラクトム、ジアルキルスルホキシド、及びカルボキサミドを含む群から選択される有機溶媒、及び

(iii) 0～2重量%の、ハロゲン化物及び硝酸塩から成る群より選択される1種又はそれ以上のイオン性化合物。

【0098】

上記の構成(i)、(ii)及び(iii)がレオロジーコントロール剤の総重量に基

50

づいて最大100重量%が添加される場合、前記組成物は(i)、(ii)及び(iii)から成る。

【0099】

本発明のレオロジー添加剤の使用の分野

本発明のレオロジーコントロール剤は、好ましくは水性又は非水性系のレオロジーコントロールに好適であるが、特に水性系のレオロジーコントロールに好適である。

【0100】

水系は、その主な溶媒又は実際にその単一の溶媒として水を含みものである。好まし水系は、有機溶媒及び水の総重量部基準で、35重量%未満、より好ましくは25重量%未満、非常に好ましくは20重量%未満の有機溶媒を含むものである。水系は、場合によりその塩形態に変換された式(I)の種に加えて、例えば塩、より具体的には先のセクションで述べたイオン性化合物を含む、水溶性の有機又は無機物質を含んでよい。

【0101】

本発明は、液体組成物のレオロジーコントロールのための本発明の調製物の使用にも関する。この液体組成物は、好ましくは、コーティング物質、より具体的には例えば塗料、プラスチック製剤、顔料ペースト、(例えば、エフェクト顔料ペースト)、シーラント製剤、化粧料、セラミック製剤、接着剤、ガス及び油抽出において使用するための液体製剤、電気部品及び回路を製造するための液体製剤(例えば、「プリントッド・エレクトロニクス」)、エネルギー貯蔵媒体において使用するための液体製剤(例えば、バッテリー)、クリーニング製品、キャスト化合物、建築材料製剤、潤滑剤、移植ごて(troweling)化合物、ワックスエマルジョン、金属加工油剤、スプレー剤(例えば、作物防疫製剤の蒸着補助として)、インクジェットインクの形態での印刷インク又は液体インク、の形態をとる。

【0102】

最後に、本発明は、コーティング物質、プラスチック製剤、顔料ペースト、(例えば、エフェクト顔料ペースト)、シーラント製剤、化粧料、セラミック製剤、接着剤、ガス及び油抽出において使用するための液体製剤、電気部品及び回路を製造するための液体製剤、エネルギー貯蔵媒体において使用するための液体製剤、クリーニング製品、キャスト化合物、建築材料製剤、潤滑剤、移植ごて(troweling)化合物、ワックスエマルジョン、金属加工油剤、又はスプレー剤形態、印刷インク又は液体インク、の形態であって、製剤の総重量基準で本発明のレオロジーコントロール剤の好ましくは0.1~7重量%を含む、液体組成物に関する。本発明は、好ましくは、液体組成物(言い換えれば、製剤)であって、本発明のレオロジーコントロール剤を含む液体組成物の総重量基準で、0.2~5重量%、より具体的には0.3~3重量%を含む液体組成物に関する。

【0103】

本明細書では、塗料、印刷インク、液体インク(例えば、インクジェットインク)、プラスチック製剤、化粧料、クリーニング剤、建築材料製剤、金属加工油剤、潤滑剤、グリース及び/又は接着剤の、また、天然ガス及び石油の抽出で採用された製剤における、レオロジーコントロールのためのレオロジーコントロール剤として本発明の調製物の使用が特に好ましい。

【0104】

問題の、塗料、印刷インク、及び液体インク、より好ましくはインクジェットインクは、好ましくは、水系、の塗料、印刷インク、及び液体インク、より好ましくは、インクジェットインクである。塗料は、自動車塗料のセクター、建築塗料、とりわけ、船及び橋の塗料用の保護塗料、缶用コーティング及びコイルコーティング塗料、木材及び家具塗料、工業用塗料、プラスチック、ワイヤエナメル、のコーティング用塗料、食品及び種子のコーティング用コーティング材料を含む、非常に幅広い異なった用途分野で使用され、また、カラーフィルタのために使用される着色防染の形態、例えば液晶ディスプレイの形態で使用される。塗料用途分野はまた、一般的に非常に高い割合の固体及び低割合の液体成分を有するペースト状材料を含み、例えば、いわゆる顔料ペースト又はエフェクト顔料に基

づくその他のペースト、例えば金属エフェクト顔料、アルミナ顔料、シルバー顔料、真鍮顔料、亜鉛顔料、銅顔料、ブロンズ顔料例えばゴールドブロンズ、酸化ブロンズ、又は酸化鉄－アルミナ顔料である。エフェクト顔料は、同様に、例えば、干渉顔料又は真珠光沢顔料、例えば酸化金属マイカ顔料、パールエッセンス、塩化酸化ビスマス、又は塩基性炭酸銅を含む。プラスチック製剤は、好ましくは化学的架橋操作（熱硬化性樹脂を形成するための「硬化」）によって反応する、プラスチック材料を製造するための（液体）出発材料を含んでよい。好ましいプラスチック製剤は、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、アクリレート樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ホルムアルデヒド樹脂（例えば、メラミン－ホルムアルデヒド又は尿素－ホルムアルデヒド）である。それらは、非常に幅広い異なった条件下で硬化されてよく、例えば、室温（低温硬化系）又は昇温（温加硬化系）、場合により圧力の適用（「密閉型」適用、シートモールドィング・コンパウンド又はバルクモールドィングコンパウンド）を含む。プラスチック製剤はまた、PVCプラスチックを含む。1つの特定の実施態様では、液体出発材料は水を含み、非常に極性の有機溶媒中に存在する。

10

【0105】

化粧的調製物は、パーソナルケア又はその他のヘルスケア分野で採用される、様々な、好ましくは水系の液体組成物の任意のホストでよく、例えば、ローション、クリーム、ペースト、例えば歯磨き、例えばフォーム、例えばシェービングフォーム、例えばゲル、例えばシェービングゲル、シャワーゲル又はゲル製剤中の活性医薬成分、又はその他、液体ソープ、マニキュア、口紅、及び染毛剤を含む。

20

【0106】

ワックスエマルジョンは、好ましくは、水又は有機媒体中の微粒子形態で、室温でワックス－固体の分散液である。

【0107】

スプレー剤（蒸着補助として）の場合に、焦点は、本発明のレオロジーコントロール剤の使用による、好ましくは水性スプレー組成物における、ドリフト減少又はドリフト回避にある。

【0108】

ビルディング材料製剤の場合には、問題の材料は、作業上、ペースト又は液体であり、建築分野において採用されるものでよく、好ましくは硬化後に水性又は固体となり、その例は、水硬性結合材、例えばコンクリート、セメント、水、タイル張付け材、石膏を含む。

30

【0109】

金属加工油剤の場合には、問題の系は、好ましくは水系でよい。その例は、切削油、掘削流体（金属加工で使用される）、剥離剤（例えば、通常、アルミニウムダイカスト及びファウンドリーアプリケーションのための水性エマルジョンの形態）、ファウンドリー洗浄、ファウンドリーコーティング、及び金属表面処理用流体（例えば、表面加工、表面クリーニング、及び亜鉛めっき）である。

【0110】

潤滑剤は、好ましくは、潤滑のために採用される水系組成物であり、言い換えれば、摩擦又は摩耗を減少させるために、また、力伝達、冷却、振動減衰、シーリング、及び防食のために使用される剤であり；本明細書では液体潤滑剤が好ましい。

40

【0111】

気体及び油抽出において使用するための液体製剤の場合には、問題の製剤は、好ましくは、その次の採取でリザーバ又はその他のものを開封するために採用される、水系流体である。本明細書では、掘削泥とも称される掘削液が好ましい。対応する水性製剤のために使用される分野は、例えば、水圧破碎法の分野である。使用のための更なる分野は、油系掘削泥の分野である。

【0112】

洗浄剤は、幅広い様々な目的の任意を洗浄するために役立つことができる。それらは、

50

汚染物質、残渣及び付着物の除去をもたらす又は助ける。洗浄剤はまた、洗浄剤（特に、繊維、その前駆体、及びレザーの洗浄のための）、研磨剤及び洗浄生成物（washing product）、及びパーソナルケア組成物を含む。

【0113】

問題の接着剤は、作業条件下で液体であり、表面接着及び内部強度によって被着体に結合できる、保全用資材のすべてでよい。本明細書では水系接着剤が好ましい。

【0114】

以下に、本発明を実施例によって例証する。

【実施例】

【0115】

10

試験方法

分子量の決定：

数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって決定されたモル質量分布の数平均である。モル質量分布は、DIN 55672 Part 1：2007-08に従って決定した。使用した溶離液は、ジブチルアミン（1 vol %）のテトラヒドロフラン溶液であった。キャリブレーションのため、 $M_p 1,000,000 \sim M_p 162 \text{ g/mol}$ の分子量を有する線状構造物の狭分布ポリスチレン標準を分析した。

【0116】

アミン数の決定：

アミン数は、滴定溶媒として2-プロパノールを用いてDIN 53176：2002-11に従って決定した。サンプル（少なくとも0.5 g）を80 mlのビーカーに0.1 mgの精度で秤量し、50 mlの2-プロパノールに溶解する。サンプルは、場合により、十分に溶解するまで緩やかに加熱する。サンプルをマグネチックスターラーに置き、電極を完全に浸す。サンプルは0.1 N イソプロノール性塩酸で滴定する。

20

【0117】

酸数の決定：

酸数は、滴定溶媒として2-プロパノールを用いてDIN EN ISO 2114：2002-06に従って決定した。サンプル（少なくとも0.5 g）を80 mlのビーカーに0.1 mgの精度で秤量し、50 mlの2-プロパノールに溶解する。サンプルは、場合により、十分に溶解するまで緩やかに加熱する。サンプルをマグネチックスターラーに置き、電極を完全に浸す。サンプルは0.1 N エタノール性KOHで滴定する。

30

【0118】

水酸基数の決定：

イソシアネート／ウレトジオン付加物の合成のために使用されたOH-機能原料の水酸基数は、DIN ISO 4629-1：1998-07に従って決定した。サンプル（少なくとも0.5 g）を80 mlの丸蓋のあるはかり瓶に0.1 mgの精度で秤量し、4.8 mlのOH数試薬（14.4 gのp-トルエンスルホン酸を360 mlの酢酸エチルに溶解し、約60 mlの無水酢酸と混合する）に溶解する。試薬をビュレット又はディスペンサーで加える。サンプルを水浴又はブロックサーモスタットで、50℃で15分間加熱する。室温に冷却後、サンプルを約30 mlのピリジン水混合物（3：1）と混合し、過剰の酢酸無水物を分解し、約5分間攪拌する。次いで、サンプルを0.5 N エタノール性KOHで滴定する。

40

【0119】

ポリアミドビルディングブロック（「AM」）の水酸基数は、DIN ISO 4629の基準に沿う方法を用いて決定した。サンプル（少なくとも0.5 g）を80 mlの丸蓋のあるはかり瓶に正確に秤量し、20 mlのテトラヒドロフランに溶解する。10.0 mlのOH数試薬A2（12.5 gの4-ジメチルアミノピリジンを約500 mlのテトラヒドロフランに溶解する）及び5.0 mlの試薬B（約25 mlの無水酢酸を約500 mlのテトラヒドロフランに溶解する）の添加後、サンプルをマグネチックスターラーで30分間攪拌する。約2.0 mlの水を加え、攪拌を10分間繰り返す。次いで、サン

50

ルを 0.2 N エタノール性 KOH で電位差滴定する。

【0120】

イソシアネート量の決定：

イソシアネート量は、DIN EN ISO 9369 : 1997-08 に従って決定した。サンプル（少なくとも 0.5 g）を 80 ml のビーカーに 0.1 mg の精度で秤量し、約 5 ml のクロロベンゼン（場合により加熱しながら）に溶解する。9.5 ml の 0.2 N ジブチルアミン溶液（クロロベンゼン溶液）の添加後、サンプルを攪拌し、短時間（1 分）後、約 30 ml のエタノールを加える。次いで、過剰のジブチルアミンを 0.1 N イソプロパノール性塩酸で逆滴定する。

【0121】

【表 1】

表 1：使用した材料

材料 商標名	製造者	化学的記載
アリポール 1006	クロダ	ダイマー脂肪酸
デスモジュール T100	バイエル・マテリアルサイ エンス(コベストロ)	2,4-トルエンジイソシアネート
デスモジュール T85	バイエル・マテリアルサイ エンス(コベストロ)	35% 2,6-トルエンジイソシアネート及び 65% 2,4-トルエンジイソシアネートの混 合物
デスモジュール T80	バイエル・マテリアルサイ エンス(コベストロ)	20% 2,6-トルエンジイソシアネート及び 80% 2,4-トルエンジイソシアネートの混 合物
デスモジュール N3400	バイエル・マテリアルサイ エンス(コベストロ)	脂肪族ポリイソシアネート(HDI-ウレトジ オン)
DBTL	ブレンダグ	ジラウリン酸ジブチルすず
ジェフアーミン ED-600	ハンツマン	ポリエーテルジアミン

【0122】

尿素基及び／又はウレタン基を含むビルディングブロック（A）としてのイソシアネート付加物（AD）の調製

イソシアネート付加物 AD 1：

最初に、特許文献 5 に従って、90.00 g のモノ付加物を、ラウリルアルコール及び 2,4-トルエンジイソシアネートから調製する。反応生成物はワックス様で、11.1 重量%の NCO 含量を有する。

【0123】

イソシアネート付加物 AD 2：

最初に、特許文献 5 に従って、436.8 g のモノ付加物を、125 mg KOH/g の水酸基数を有するポリエチレングリコールモノメチルエーテル、並びに 35% 2,6-トルエンジイソシアネート及び 65% 2,4-トルエンジイソシアネートの混合物から調製する。

【0124】

イソシアネート付加物 AD 3：

特許文献 5 に従って、125 g のモノ付加物を、270 mg KOH/g の水酸基数を有するブチルポリエチレングリコール、並びに 35% 2,6-トルエンジイソシアネート及び 65% 2,4-トルエンジイソシアネートの混合物から調製する。

【0125】

イソシアネート付加物 AD 4：

特許文献 5 に従って、125 g のモノ付加物を、5 mol のエチレンオキシドでエトキシ化され、140 mg KOH/g の水酸基数を有する C13-C15 脂肪アルコール、並びに 20% 2,6-トルエンジイソシアネート及び 80% 2,4-トルエンジイソシアネートの混合物から調製する。調製され付加物は 7.15 重量%の NCO を含む。

【0126】

イソシアネート付加物AD5:

特許文献5に従って、200gのモノ付加物を、イソトリデシルアルコール、並びに20% 2, 6-トルエンジイソシアネート及び80% 2, 4-トルエンジイソシアネートの混合物から調製する。調製され付加物は10.7重量%のNCOを含む。

【0127】

イソシアネート付加物AD6:

特許文献5に従って、200gのモノ付加物を、270mg KOH/gの水酸基数を有するブチルポリエチレングリコール、及びイソホロンジイソシアネートから調製する。調製され付加物は8.10重量%のNCOを含む。

10

【0128】

ウレトジオン付加物AD7:

四つ口フラスコに攪拌子、滴下漏斗、温度計及びリフラックスコンデンサーを付ける。71.42g (0.14mol)の、113mg KOH/gの水酸基数を有するポリエチレングリコールエーテルを加え、この最初の内容物(charge)を窒素雰囲気下に80℃に加熱する。次いで、28.57g (0.07mol)のデスモジュール N3400を10分間かけて滴下漏斗を用いて加え、混合物を10分間で均一化する。その後、反応の触媒のため0.01gのDBTLを加える。80℃、3時間の反応後、パール色の粘性液体を得る。

20

【0129】

アミド基を含むビルディングブロック(B)としてのポリアミド(AM)の調製

ポリアミドAM1:

四つ口フラスコに攪拌子、冷却器、温度計及び水分離器を付け、29.64gのN-エチルピロリドン及び0.07molのヘキサメチレンジアミン(10.27gの80%水性溶液)、及び0.035molのアミノエタノール(2.14g)を加える。この溶液を100℃まで加熱し、器具を窒素で不活性化する。0.105mol(61.95g)のダイマー脂肪酸を100℃でこの溶液に秤る。水分離器を付けて温度を最高170℃に徐々に上げ、反応の更なる水が蒸留されなくなるまでこの温度で維持する。調製した生成物のアミン数の決定によって反応をモニターする。水酸基数は18.9mg KOH/gである。

30

【0130】

ポリアミドAM2:

攪拌子、冷却器、温度計及び水分離器を付けた四つ口フラスコに、39.71gのN-エチルピロリドン及び0.105molのヘキサメチレンジアミン(15.40gの80%水性液)及び0.035molのアミノエタノール(2.14g)を加える。この溶液を100℃まで加熱し、器具を窒素で不活性化する。0.14mol(82.60g)のダイマー脂肪酸を100℃でこの溶液に秤る。水分離器を付けて温度を最高170℃に徐々に上げ、反応の更なる水が蒸留されなくなるまでこの温度で維持する。調製した生成物のアミン数の決定によって反応をモニターする。水酸基数は14.1mg KOH/gである。

40

【0131】

ポリアミドAM3:

攪拌子、冷却器、温度計及び水分離器を付けた四つ口フラスコに、30.23gのN-メチルピロリドン及び0.07molのm-キシリレンジアミン(9.59g)及び0.035molのアミノエタノール(2.14g)を加える。この溶液を100℃まで加熱し、器具を窒素で不活性化する。0.105mol(61.95g)のダイマー脂肪酸を100℃でこの溶液に秤る。水分離器を付けて温度を最高170℃に徐々に上げ、反応の更なる水が蒸留されなくなるまでこの温度で維持する。調製した生成物のアミン数の決定によって反応をモニターする。水酸基数は18.9mg KOH/gである。

【0132】

50

ポリアミドAM4：

攪拌子、冷却器、温度計及び水分離器を付けた四つ口フラスコに、30.42 gのN-メチルピロリドン及び0.08 molのジェファーミンED-600 (48.48 g)、及び0.08 molのアミノエタノール (4.89 g)、0.16 mol (23.38 g)のアジピン酸を加える。この器具を窒素で不活性化し、混合物を水分離器で加熱し、温度を最高170℃に徐々に上げ、反応の更なる水が蒸留されなくなるまでこの温度で維持する。調製した生成物のアミン数の決定によって反応をモニターする。水酸基数は45.9 mg KOH/gである。

【0133】

ポリアミドAM5：

10

攪拌子、冷却器、温度計及び水分離器を付けた四つ口フラスコに、29.85 gのN-メチルピロリドン、0.07 molのヘキサメチレンジアミン (10.27 gの80%水性液)、及び0.035 molの1-アミノ-2-プロパノール (2.63 g)を加える。この溶液を100℃まで加熱し、器具を窒素で不活性化する。0.105 mol (61.95 g)のダイマー脂肪酸を100℃でこの溶液に秤る。水分離器を付けて温度を最高170℃に徐々に上げ、反応の更なる水が蒸留されなくなるまでこの温度で維持する。調製した生成物のアミン数の決定によって反応をモニターする。水酸基数は21.4 mg KOH/gである。

【0134】

ポリアミドAM6：

20

攪拌子、冷却器、温度計及び水分離器を付けた四つ口フラスコに、24.65 gのN-オクチルピロリドン、0.15 molのヘキサメチレンジアミン (22.01 gの80%水性液)、及び0.05 molのアミノエタノール (3.06 g)を加える。この溶液を100℃まで加熱し、器具を窒素で不活性化する。0.2 mol (40.45 g)のデカン二酸を100℃でこの溶液に滴下する。水分離器を付けて温度を最高190℃に徐々に上げ、反応の更なる水が蒸留されなくなるまでこの温度で維持する。調製した生成物のアミン数の決定によって反応をモニターする。水酸基数は34.0 mg KOH/gである。

【0135】

ポリアミドAM7：

30

攪拌子、冷却器、温度計及び水分離器を付けた四つ口フラスコに、29.85 gのN-オクチルピロリドン、0.07 molのヘキサメチレンジアミン (10.27 gの80%水性液)、及び0.035 molの1-アミノ-2-プロパノール (2.63 g)を加える。この溶液を100℃まで加熱し、器具を窒素で不活性化する。0.105 mol (61.95 g)のダイマー脂肪酸を100℃でこの溶液に秤る。水分離器を付けて温度を最高170℃に徐々に上げ、反応の更なる水が蒸留されなくなるまでこの温度で維持する。調製した生成物のアミン数の決定によって反応をモニターする。水酸基数は19.6 mg KOH/gである。

【0136】

ポリアミドAM8：

40

攪拌子、冷却器、温度計及び水分離器を付けた四つ口フラスコに、30.23 gのN-オクチルピロリドン、0.07 molのm-キシリレンジアミン (9.59 g)、及び0.035 molのアミノエタノール (2.14 g)を加える。この溶液を100℃まで加熱し、器具を窒素で不活性化する。0.105 mol (61.95 g)のダイマー脂肪酸を100℃でこの溶液に秤る。水分離器を付けて温度を最高170℃に徐々に上げ、反応の更なる水が蒸留されなくなるまでこの温度で維持する。調製した生成物のアミン数の決定によって反応をモニターする。水酸基数は17.1 mg KOH/gである。

【0137】

ポリアミドAM9：

攪拌子、冷却器、温度計及び水分離器を付けた四つ口フラスコに、30.42 gのN-

50

オクチルピロリドン、 0.08 mol のジェファーミンED-600 (48.48 g)、 0.08 mol のアミノエタノール (4.89 g)、及び 0.16 mol (23.38 g)のアジピン酸を加える。この器具を窒素で不活性化し、水分離器を付けてこの混合物を最高 170°C に徐々に加熱し、反応の更なる水が蒸留されなくなるまでこの温度で維持する。調製した生成物のアミン数の決定によって反応をモニターする。水酸基数は 39.9 mg KOH/g である。

【0138】

ポリアミドAM10:

攪拌子、冷却器、温度計及び水分離器を付けた四つ口フラスコに、29.64 gのN-メチルピロリドン、 0.07 mol のヘキサメチレンジアミン (10.27 gの80%水性液)、及び 0.035 mol のアミノエタノール (2.14 g)を加える。この溶液を 100°C まで加熱し、器具を窒素で不活性化する。 0.105 mol (61.95 g)のダイマー脂肪酸を 100°C でこの溶液に秤る。水分離器を付けて温度を最高 170°C に徐々に上げ、反応の更なる水が蒸留されなくなるまでこの温度で維持する。調製した生成物のアミン数の決定によって反応をモニターする。水酸基数は 18.9 mg KOH/g である。

【0139】

ポリアミドAM11:

攪拌子、冷却器、温度計及び水分離器を付けた四つ口フラスコに、33.9 gのN-エチルピロリドン、 0.08 mol のブタンジアミン (7.05 g)、及び 0.04 mol のトリス (ヒドロキシメチル) アミノエタン (4.84 g)を加える。この溶液を 100°C まで加熱し、器具を窒素で不活性化する。次いで、 0.12 mol (70.8 g)のダイマー脂肪酸を 100°C でこの溶液に秤る。水分離器を付けて温度を最高 170°C に徐々に上げ、反応の更なる水が蒸留されなくなるまでこの温度で維持する。調製した生成物のアミン数の決定によって反応をモニターする。水酸基数は 46.7 mg KOH/g である。

【0140】

ポリアミドAM12:

攪拌子、冷却器、温度計及び水分離器を付けた四つ口フラスコに、167.48 gのN-エチルピロリドン、 0.26 mol のヘキサメチレンジアミン (37.75 gの80%水性液)を加える。この溶液を 100°C まで加熱し、器具を窒素で不活性化する。次いで、 0.24 mol (141.6 g)のダイマー脂肪酸を 100°C でこの溶液に秤る。水分離器を付けて温度を最高 160°C に徐々に上げ、アミン数が 18.2 mg KOH/g に近づいた時に反応を停止する。生成物の酸数は 18.2 mg KOH/g である。

【0141】

ポリアミドAM13:

特許文献6に従って、 0.132 mol のヘキサメチレンジアミン (19.17 gの80%水性液)及び 0.12 mol (70.8 g)のダイマー脂肪酸から、ポリアミドを調製した。生成物のアミン数は 18.2 mg KOH/g であり、酸数は 15.2 mg KOH/g である。

【0142】

本発明のレオロジーコントロール剤の調製

実施例B1:

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、64.68 gのN-メチルピロリドン及び29.7 gの調製したポリアミド溶液AM10 (20.79 g (0.01 mol)のポリアミドに対応)を 40°C に加熱し、器具を窒素で不活性化する。攪拌しながら、3.74 g (0.01 mol)の、約 50°C に加熱した合成イソシアネートウレタンAD1をピペットで秤る。温度を 60°C まで上げ、2.5時間維持する。得られた生成物はアンバー色で高粘性を有する。

【0143】

実施例 B 2 :

攪拌子、コンデンサー、滴下漏斗及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、996.3 g の N-エチルピロリドン及び 450.0 g の調製したポリアミド溶液 AM1 (315 g (0.15 mol) のポリアミドに対応) を 40℃ に加熱し、器具を窒素で不活性化する。攪拌しながら、61.21 g (0.15 mol) の合成イソシアネートウレタン AD3 を 20 分間で滴下漏斗によって加える。温度を 60℃ に上げ、2.5 時間維持する。得られた生成物はアンバー色で高粘性を有する (ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定された数平均 M_n は 2387 g/mol)。

【0144】

実施例 B 3 :

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、71.46 g の N-エチルピロリドン及び 29.70 g の調製したポリアミド溶液 AM1 (20.79 g (0.01 mol) のポリアミドに対応) を 40℃ に加熱し、器具を窒素で不活性化する。攪拌しながら、6.00 g (0.01 mol) の合成イソシアネートウレタン AD2 を 5 分間でピペットによって秤る。温度を 60℃ に上げ、3 時間維持する。得られた生成物はアンバー色で高粘性を有する (ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定された数平均 M_n は 2340 g/mol)。

【0145】

実施例 B 4 :

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、62.25 g の N-エチルピロリドン及び 29.70 g の調製したポリアミド溶液 AM1 (20.79 g (0.01 mol) のポリアミドに対応) を 40℃ に加熱し、器具を窒素で不活性化する。攪拌しながら、3.93 g (0.01 mol) の合成イソシアネートウレタン AD5 をピペットで加える。温度を 60℃ に上げ、2.5 時間維持する。得られた生成物はアンバー色で高粘性を有する (ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定された数平均 M_n は 2390 g/mol)。

【0146】

実施例 B 5 :

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、64.68 g の N-メチルピロリドン及び 29.7 g の調製したポリアミド溶液 AM3 (20.79 g (0.01 mol) のポリアミドに対応) を 40℃ に加熱し、器具を窒素で不活性化する。攪拌しながら、3.74 g (0.01 mol) の合成イソシアネートウレタン AD1 を約 50℃ に加温し、5 分間にピペットで秤る。温度を 60℃ に上げ、2.5 時間維持する。得られた生成物はアンバー色で高粘性を有する (ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定された数平均 M_n は 2230 g/mol)。

【0147】

実施例 B 6 :

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、64.88 g の N-メチルピロリドン及び 26.2 g の調製したポリアミド溶液 AM5 (18.34 g (0.01 mol) のポリアミドに対応) を 40℃ に加熱し、器具を窒素で不活性化する。攪拌しながら、5.90 g (0.01 mol) の合成イソシアネートウレタン AD4 を 5 分間にピペットで秤る。温度を 60℃ に上げ、2.5 時間維持する。得られた生成物はアンバー色で高粘性を有する (ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定された数平均 M_n は 2265 g/mol)。

【0148】

実施例 B 7 :

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、62.72 g の N-メチルピロリドン及び 26.21 g の調製したポリアミド溶液 AM10 (18.35 g (0.01 mol) のポリアミドに対応) 及び 5.18 g (0.01 mol) の合成イソシアネートウレタン AD6 を秤り、器具を窒素で不活性化する。温度を 60℃ に上げ、その温度

範囲を3時間維持する。得られた生成物はアンバー色で高粘性を有する（ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定された数平均 M_n は2301 g/mol）。

【0149】

実施例B8：

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、69.82 gのN-メチルピロリドン及び25.32 gの調製したポリアミド溶液AM4（17.72 g（0.02 mol）のポリアミドに対応）を、窒素下に40℃に加熱し、当該アミドに存在する残渣の水を除くために5.0 gの商業的ゼオライトと混合する。この手順で、混合物は濁る。攪拌しながら、8.08 g（0.02 mol）の合成イソシアネートウレタンAD3を5分間にピペットで秤る。温度を60℃に上げ、3時間維持する。得られた生成物はアンバー色で高粘性を有する（ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定された数平均 M_n は1481 g/mol）。

10

【0150】

実施例B9：

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、47.7 gのN-オクチルピロリドン及び16.5 gの調製したポリアミド溶液AM6（11.55 g（0.01 mol）のポリアミドに対応）を秤る。器具を窒素で不活性化し、混合物を180℃に加熱し、均一溶液を得る。攪拌しながら、6.0 g（0.01 mol）の合成イソシアネートウレタンAD2を5分間にピペットで秤る。温度を2.5時間維持する。得られた生成物は濃茶色で高粘性を有する。

20

【0151】

実施例B10：

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、80.02 gのN-エチルピロリドン及び39.54 gの調製したポリアミド溶液AM2（27.68 g（0.01 mol）のポリアミドに対応）を40℃まで加熱し、器具を窒素で不活性化する。攪拌しながら、2.95 g（0.01 mol）のステアリルイソシアネートを約45℃に加熱し、5分間にピペットで秤る。反応の触媒のために100 ppmのDBTLを加える。温度を100℃まで上げ、3時間維持する。得られた生成物は黄色で高粘性を有し、わずかに濁る。

【0152】

30

実施例B11：

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、30.21 gのN-オクチルピロリドン、40.05 gのN-ホルミルモルホリン、及び32.8 gの調製したポリアミド溶液AM8（22.96 g（0.01 mol）のポリアミドに対応）を40℃まで加熱し、器具を窒素で不活性化する。攪拌しながら、3.74 g（0.01 mol）の合成イソシアネートウレタンAD1を約50℃に加熱し、5分間にピペットで秤る。温度を60℃まで上げ、2.5時間維持する。得られた生成物は黄色かつ液体である（ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定された数平均 M_n は2521 g/mol）。

【0153】

実施例B12：

40

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、30.3 gのN-オクチルピロリドン、38.88 gのN-ホルミルモルホリン、及び28.6 gの調製したポリアミド溶液AM7（20.02 g（0.01 mol）のポリアミドに対応）を40℃まで加熱し、器具を窒素で不活性化する。攪拌しながら、5.9 g（0.01 mol）の合成イソシアネートウレタンAD4を5分間にピペットで秤る。温度を60℃まで上げ、3時間維持する。得られた生成物はアンバー色で高粘性を有する（ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定された数平均 M_n は2486 g/mol）。

【0154】

実施例B13：

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、33.21 gのN-オク

50

チルピロリドン、41.65 gのN-ホルミルモルホリン、及び28.12 gの調製したポリアミド溶液AM9 (19.68 g (0.02 mol) のポリアミドに対応) を40℃まで加熱し、器具を窒素で不活性化する。攪拌しながら、8.08 g (0.02 mol) の合成イソシアネートウレタンAD3を5分間にピペットで秤る。温度を60℃まで上げ、3時間維持する。得られた生成物はアンバー色で液体である (ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定された数平均 M_n は1603 g/mol)。

【0155】

実施例B14:

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、646.8 gのN-エチルピロリドン、297.0 gの調製したポリアミド溶液AM1 (207.9 g (0.1 mol) のポリアミドに対応) を40℃まで加熱し、器具を窒素で不活性化する。攪拌しながら、37.4 g (0.1 mol) の合成イソシアネートウレタンAD1を約50℃に加熱し、ピペットで秤る。温度を60℃まで上げ、2.5時間維持する。得られた生成物はアンバー色で高粘性を有する (ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定された数平均 M_n は2468 g/mol)。

10

【0156】

実施例B15:

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、64.68 gのN-エチルピロリドン、3.74 g (0.01 mol) の合成したイソシアネートウレタンAD1を40℃に加え、器具を窒素で不活性化する。攪拌しながら、29.7 gの調製したポリアミド溶液AM1 (20.79 g (0.01 mol) のポリアミドに対応) を約60℃に加熱し、滴下漏斗で秤る。温度を60℃まで上げ、3時間維持する。得られた生成物はアンバー色で液体である (ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定された数平均 M_n は2190 g/mol)。

20

【0157】

実施例B16:

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、646.8 gのN-エチルピロリドン、及び297.0 gの調製したポリアミド溶液AM1 (207.9 g (0.01 mol) のポリアミドに対応) を40℃に加熱し、器具を窒素で不活性化する。攪拌しながら、37.4 g (0.01 mol) の合成イソシアネートウレタンAD1を約50℃に加熱し、ピペットで秤る。温度を60℃まで上げ、2.5時間維持する。次いで、反応混合物を0.5重量%の塩化リチウムと混合し、1時間、80℃で均質化する。得られた生成物はアンバー色で液体である。

30

【0158】

実施例B17:

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、72.46 gのN-エチルピロリドン、及び30.82 gの調製したポリアミド溶液AM12 (15.41 g (0.01 mol) のポリアミドに対応) を40℃に加熱し、器具を窒素で不活性化する。攪拌しながら、13.88 g (0.01 mol) の合成ウレトジオン-ウレタンAD7を約50℃に加熱し、5分間にピペットで秤る。温度を80℃まで上げ、3時間維持する。得られた生成物は黄色で粘性である (ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定された数平均 M_n は3709 g/mol)。

40

【0159】

実施例B18:

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、66.41 gのN-エチルピロリドン、及び28.84 gの調製したポリアミド溶液AM11 (20.19 g (0.008 mol) のポリアミドに対応) を40℃に加熱し、器具を窒素で不活性化する。攪拌しながら、4.83 g (0.008 mol) の合成イソシアネートウレタンAD2を、5分間にピペットで秤る。温度を60℃まで上げ、2時間維持する。得られた生成物はアンバー色で粘性である (ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定された数平均 M_n は

50

2839 g/mol)。

【0160】

実施例 B19：

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、65.72 g の N-エチルピロリドン、及び 23.43 g の調製したポリアミド溶液 AM11 (16.40 g (0.0065 mol) のポリアミドに対応) を 40℃ に加熱し、器具を窒素で不活性化する。攪拌しながら、7.85 g (0.013 mol) の合成イソシアネートウレタン AD2 を、5 分間にピペットで秤る。温度を 60℃ まで上げ、2 時間維持する。得られた生成物はアンバー色で粘性である。

【0161】

10

実施例 B20：

攪拌子、コンデンサー及び温度計を付けた四つ口フラスコ中、67.52 g の N-エチルピロリドン、及び 20.4 g の調製したポリアミド溶液 AM11 (14.28 g (0.0056 mol) のポリアミドに対応) を 40℃ に加熱し、器具を窒素で不活性化する。攪拌しながら、10.27 g (0.017 mol) の合成イソシアネートウレタン AD2 を、5 分間にピペットで秤る。温度を 60℃ まで上げ、2 時間維持する。得られた生成物はアンバー色で粘性である。

【0162】

実施例 B21：

37.0 g の上記調製ポリアミド溶液 AM13 (25.9 g (0.012 mol) のポリアミドに対応) の生成物、及び 8.00 g (0.012 mol) の、特許文献 6 の実施例 1 に記載の合成ウレトジオン-ウレタンを、特許文献 6 に従って調製する。得られた生成物は濁って粘性である (ゲル浸透クロマトグラフィーによって決定された数平均 M_n は 3924 g/mol)。

20

【0163】

【表 2】

表 2：先行技術の比較例

比較例	名称	活性物質 (%)	製造者	説明
VB1	レオビス AS 1130	30.0	BASF	アクリレートコポリマー、水中エマルジョン
VB2	レオビス PU 1214	40.0	BASF	非イオン性ポリウレタン系会合性増粘剤
VB3	ディスパルロン AQ-610	15.0	クスマト	ポリアミド系レオロジー添加剤
VB4	ディスパルロン AQ-870	15.0	クスマト	液体ポリアミド系レオロジー添加剤
VB5	アクリソル RM 2020	20.0	Dow	非イオン性ウレタン系レオロジー修飾剤
VB6	アクリソル RM 895	23.5	Dow	溶媒非含有 HEUR レオロジー修飾剤
VB7	BYK-7420 ES	40.0	BYK-Chemie	修飾尿素溶液
VB8	アクリソル RM 8w	21.5	Dow	非イオン性ウレタン系レオロジー修飾剤
VB9	ボルチゲル LW44	47.0	ボーチャーズ	非イオン性ポリウレタン系会合性増粘剤
VB10	特許 DE 10 2006 010 721 A1 の実施例 20	30	./.	./.

30

40

【0164】

レオロジーコントロール剤の性能試験

【0165】

【表 3】

表 3：使用した材料

名称	説明	製造者
ダオタン VTW 6462	ウレタンアクリレートハイブリッド分散液	Allnex S.à r.l.
イソブタノール		Overlack AG
BYK-011	泡制止剤	BYK-Chemie GmbH
BYK-347	流れ調整剤	BYK-Chemie GmbH
DMEA	ジメチルアミノエタノール	Air Products and Chemicals Inc.
STAPA IL ハイドロラン 2154	アルミニウムエフェクト顔料	Eckart GmbH
ブチルグリコール	エチレングリコールモノブチルエーテル	Overlack AG
disperbyk-180	湿潤及び分散添加剤	BYK-Chemie GmbH
バイヒドロール A145	ポリアクリレート分散液	Covestro AG
ディスパー-byk-194	湿潤及び分散添加剤	BYK-Chemie GmbH
トロノックス RKB-4	二酸化チタン顔料	Tronox Pigments
BYK-345	流れ調整剤	BYK-Chemie GmbH
BYK-333	流れ調整剤	BYK-Chemie GmbH
ベイハイダー 304	ポリイソシアネート	Covestro AG
ダワノール PMA	1,2-プロパンジオールモノアセテートモノメチルエーテル	Dow Chemical Company
バイフェロックス 3920	黄色酸化鉄顔料	Lanxess GmbH
BYK-1730	泡制止剤	BYK-Chemie GmbH
アクチサイド MBS	殺菌剤及び殺藻剤	Thor GmbH
クラララック HS レーシングクリア VOC 923-135	2-成分クリアコート	BASF Coatings GmbH (Glasurit)
ネオクリル XK-205	アクリレートスチレンコポリマー	DSM Neurosis
AMP-90	2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール	Dow Chemical Company
BYK-024	泡制止剤	BYK-Chemie GmbH
BYK-346	流れ調整剤	BYK-Chemie GmbH

【0166】

試験系 1：アルミニウムベースコート材料のエフェクト顔料配向

エフェクト顔料スラリーは、表 4 で特定された処方に従って調製する。次に、ベースコート材料は、表 5 で特定された処方に従って調製する。次いで、各々の場合に、200 g のベースコート材料を 350 ml PE ビーカーに秤量し、ディスパーマット LV（ゲッツマン製）を用いて攪拌しながら、各々のレオロジー添加剤を導入する（5 分、800 rpm、5 cm パドルスターラー）。1. 5% 活性物質の添加量でレオロジー添加剤を使用して、コーティング系のために 600 mPa s の最小粘度を得る。最小粘度が得られない場合には、加えた各々の添加剤の量は、テクニカルデータシートで推奨された量に従って増やす。次いで、ベースコート材料は、RT で終夜保存し、次いで、DI 水を加えて、ブルックフィールド LV DV-I 粘度計（ブルックフィールド製、50 rpm でスピンドル 3）で 600～800 mPa s のスプレイ粘度に調整する。ベースコート材料は、DIN A4 アルミシート（型：下塗りアルミシート、片側は薄いグレー 285 mm×205 mm-角部、製造者：Novelis Deutschland GmbH）上に HVL P スプレイガン、1. 3 mm ノズル（Oerter & Kohne GmbH & Co. KG 製）で APL 2. 71 自動アプリケーションタを用いて塗布する。室温で 30 分間乾燥後、クリアコート材料（2 成分 PU クリアコート HS Racing Clear VOC 923-135、BASF Coatings 製）を、空気圧スプレイアプリケーション（スプレイガン：Sata Jet 4000 RP、1. 3 mm ノズル、SATA GmbH & Co. KG 製）の手段によって手動でベースコート上に塗布する。クリアコートを RT で終夜乾燥

し、次いで塗料乾燥キャビネット（FDL 115、Binder製）中で、80℃で20分間乾燥する。アルミニウム顔料配向は、BYK-Gardner製のBYK-mac iを用いてフロップ値の測定によって評価した。フロップ値が高ければ高いほど、ベースコート中のアルミニウム顔料の配向は均一になり、問題のレオロジー添加剤はエフェクト顔料の配向により好適になる。

【0167】

【表4】

表4：エフェクト顔料スラリー

ブチルグリコール	47.9 g
DISPERBYK-180	1.5 g
ディスパーマット LV, 10分, 800 rpm, 5 cmパドルスターラー	
ハイドロラン IL 2154	50.6 g
合計	100.0 g

10

【0168】

【表5】

表5：エフェクト顔料ベースコート材料

ダオタン VTW 6462	47.6 g
DI 水	14.6 g
イソブタノール	2.3 g
BYK-011	0.1 g
BYK-347	0.3 g
DMEA (10%水溶液)	1.7 g
エフェクト顔料スラリー	13.8 g
DI 水	19.6 g
合計	100.0 g
攪拌しながらの個々の成分の添加攪拌、最後の成分の添加後 10 分間の更なる攪拌、ディスパーマット LV, 5 cmパドルスターラー, 800 rpm。	

20

30

【0169】

【表 6】

表 6：添加した量及び結果

生成物	活性物質の添加量 [%]	スプレイ粘性 600m - 800 mPas	フロップ値
ブランクサンプル	-		*
VB1	1.8	790	12.9
VB6	4	210 **	12.7
VB4	0.8 (最大量)	140 **	以下参照**
VB7	2	480 **	以下参照**
B3	1.5	605	17.1
B4	1.5	660	14.9
B2	1.5	750	13.4
B14	1.5	700	13.5
B10	1.8	765	14.5
B12	1.5	730	20.9
B17	1.5	600	17.1
B18	1.5	710	19.9
B19	1.5	691	15.9
B20	1.5	595	14.9

*) レオロジー添加剤なしのブランクサンプルは、粘性が非常に低いため、コーティングに使用できなかった。

***) テクニカルデータシートに示したように最大量の使用にもかかわらず、達成した塗布粘度は非常に低く、そのためフロップは測定できなかった。

【0170】

表 6 では、比較例 VB 4、VB 6 及び VB 7 は、場合によって配置されたより高い量にもかかわらず、スプレイ塗布用の必要な最小粘度を達成せず、及び／又はこの粘度は、データシートに従って添加された量を増やすことによってさえ達成されない、ことを示す。

【0171】

比較例 VB 4 及び VB 7 のコーティング結果は、非常に芳しくなく、フロップ値は測定できない。比較例 VB 4 はテクニカルデータシートの通りに最大量で加えた。

本発明の実施例のすべては、コーティングに必要な粘度範囲に調整でき、比較例 VB 1 及び VB 6 よりも高いフロップ値を達成する。したがって、本発明の実施例は、ベースコート材料のエフェクト顔料配向を改善するための比較例よりもより好適である。

【0172】

試験系 2：エフェクト顔料ベースコート材料の貯蔵安定性

エフェクト顔料スラリー及びベースコート材料は、表 7 及び 8 で特定された処方に従って調製する。その後、各々の場合に、100 g のベースコート材料を 350 ml PE ビーカーに秤量し、ゲッツマン製ディスパーマット LV を用いて攪拌しながら、各々のレオロジー添加剤を導入する（5 分、800 rpm、5 cm パドルスターラー）。

【0173】

1. 5% 活性物質の添加量でレオロジー添加剤を使用して、コーティング系のために 600 mPas の最小粘度を得る（ブルックフィールド製ブルックフィールド LV DV-I 粘度計、50 rpm でスピンドル 3）。最小粘度が得られない場合には、加えた各々の添加剤の量は、テクニカルデータシートで推奨された量に従って増やす。次いで、ベースコート材料は、RT で終夜保存し、次いで、DI 水を加えて、ブルックフィールド製ブルックフィールド LV DV-I 粘度計（50 rpm でスピンドル 3）で 600～800 mPas のスプレイ粘度に調整する。ベースコート材料を 100 ml ガラス管に分散し、RT で 4 週間保存する。エフェクト顔料ベースコート材料の貯蔵安定性は、総体積と比較したシネレシス（パーセント）を測定することによって評価する。シネレシスの値が低ければ低いほど、コーティング材料の貯蔵安定性は良好であり、そのため、問題のレオロジー添加剤のレオロジー活性は良好になる。

【0174】

【表 7】

表 7：エフェクト顔料スラリー

ブチルグリコール	47.9 g
DISPERBYK-180	1.5 g
ディスペーマット LV, 10 分, 800 rpm, 5 cm パドルスターラー	
ハイドロラン IL 2154	50.6 g
合計	100.0 g

10

【0175】

【表 8】

表 8：エフェクト顔料ベースコート材料

ダオタン VTW 6462	47.6 g
DI 水	14.6 g
イソブタノール	2.3 g
BYK-011	0.1 g
BYK-347	0.3 g
DMEA (10%水溶液)	1.7 g
エフェクト顔料スラリー	13.8 g
DI 水	19.6 g
合計	100.0 g
攪拌しながらの個々の成分の添加、最後の成分の添加後 10 分間の更なる攪拌、ディスペーマット LV、5 cm パドルスターラー、800 rpm。	

20

【0176】

【表 9】

表 9：結果

生成物	活性物質の添加量 [%]	シネレシス [%]
ブランクサンプル	-	90
VB4	0.8 **	38
VB6	4*	85
B1	2.4*	19
B2	1.5	28
B3	1.5	0
B4	1.5	24
B7	2.3*	16
B10	1.8*	0

30

*)：600 mPas の必要な最小粘度を達成するために量を増加させなければならなかった。

**)：量は、過度に低い活性物質量のために、データシートの最大量を更に超えて増えなかった。

40

【0177】

表 9 では、本発明の生成物が、比較例と比べて、エフェクト顔料ベースコート材料によってシネレシスをほとんど与えないことが分かる。したがって、本発明の実施例は、エフェクト顔料ベースコート材料の貯蔵安定性を改善するために、比較例よりも適格である。

【0178】

試験系 3：2K PU ホワイト塗料のホールドアウト

50

ホワイト塗料は、表10で特定された処方に従って調製する。その後、各々の場合に、50 gのホワイト塗料を175 ml PEビーカーに秤量し、ディスペーマットLVを用いて攪拌しながら、0.5%の活性物質の添加量（総塗料基準）で各々のレオロジー添加剤を導入する（5分、1000 rpm、2.5 cm鋸歯状ディスク）。比較例VB3は、塗料の製造中に導入を必要とする（例えば、表11と関連した表10を参照）。次いで、サンプルをRTで1日放置し、その後、塗布条件でのレオロジー活性の指標としてホールアウト試験を行う。

【0179】

この目的のために、硬化剤溶液は、1分間、各々の塗料サンプルに特定の混合割合でスパチュラを用いて加えられ、次いで塗布される。塗布は、エリクセン製等級別ドクターブレード（モデル421/I）を用いて、BYK-ガードナーコントラストカード番号2801上に5 cm/sの速度でBYK-ガードナー製自動ドロダウンベンチを用いて30～300 μmの湿フィルム厚さで行われる。塗布後、コントラストカードは、乾燥のため、直接、水平に吊り下げられる。乾燥後、塗料が下がっていない、μm（湿）でのフィルム厚を決定する。このことは流れ又はリッジングが見られないことを意味する。同一の活性物質を用いた時にホールアウトの値が高くなればなるほど、添加剤のレオロジー活性は良好なる。当該活性に加えて、レオロジー添加剤の適合性もその好適性に重要な役割を果たす。当該適合性は、終夜乾燥後の90 μmの湿フィルム厚でBYK-ガードナー製のマイクロ・トリグロスを用いて、20°でのグロスを測定することによって評価する。グロスが高くなればなるほど、問題のレオロジー添加剤の適合性は良好になる。レオロジー添加剤が、ブランクサンプルと比べてグロスを減少させることなく、ホールアウトを改善する場合にのみ、使用に適する。

【0180】

【表10】

表10：2K PU白塗料

成分A:	ブランクサンプル 及び他の例	表11のAQ610中間体*
バイヒドロールA 145	48.0 g	48.0 g
BYK-011	1.6 g	1.6 g
DMEA (10% form)	4.2 g	4.2 g
disperbyk-194	2.1 g	2.1 g
DI 水	18.4 g	-
AQ-610 中間体 (3%フォーム)	-	20.9 g
トロノックス RKB-4	25.3 g	25.3 g
ディスペーマット CV, 30 分, 8500 rpm, 18 m/s, 1 mm ガラスビーズ (練り顔料:ビーズ比=1:1)		
BYK-345	0.3 g	0.3 g
BYK-333	0.1 g	0.1 g
合計	100.0 g	102.5 g

※: 比較生成物 (AQ610) のデータシートは、表示形式のために、塗料において使用する前の中間体として先の製造を必要とする。

成分B:	ブランクサンプル 及び他の例	表11のAQ610中間体*
ベイハイダー304	20.5 g	20.5 g
MPA	4.5 g	4.5 g
合計	25.0 g	25.0 g

混合比 A : B	40 : 10	41 : 10
-----------	---------	---------

【0181】

【表 1 1】

表 1 1：中間体AQ-610

DI 水	80.0 g
ディスパーマット CV, 20 分, 2000 rpm, 2.5 cm 鋸歯状ディスク	
VB3	20.0 g
合計	100.0 g

【0 1 8 2】

10

【表 1 2】

表 1 2：結果

生成物	ホールドアウト [μm]	20° グロス
ブランクサンプル	90	50
VB2	90	69
VB3	210	9
VB5	120	65
VB6	150	67
B1	180	60
B2	180	65
B3	350	55
B4	180	65
B7	180	51
B12	180	62
B14	180	64
B15	180	64

20

30

【0 1 8 3】

表 1 2 では、ブランクサンプルと比較して、本発明の生成物は、一方では、顕著に改善されたホールドアウトを示し、他方では、グロスを損なわない、ことが分かる。本発明の生成物と比べて、比較生成物は、良好なホールドアウト又は良好なグロスのいずれかを達成し、両方の性質を併せて達成しないが、本発明の生成物は可能である。

【0 1 8 4】

試験系 4：アクリレートスチレンコポリマークリアコートのホールドアウト

40

クリアコート材料は、表 1 3 で特定された処方に従って製造される。その後、各々の場合に、50 g のクリアコート材料を 175 ml PE ビーカーに秤量し、ディスパーマット LV を用いて攪拌しながら、0.5 % の活性物質の添加量（総塗料基準）で各々のレオロジー添加剤を導入する（5 分、1000 rpm、2.5 cm 鋸歯状ディスク）。次いで、サンプルを RT で 1 日放置し、その後、塗布条件でのレオロジー活性の指標としてホールドアウト試験を行う。

【0 1 8 5】

この目的のために、サンプルは、エリクセン製等段階的ドクターブレード（モデル 421 / I）を用いて、BYK-ガードナーコントラストカード番号 2801 上に 5 cm/s の速度で BYK-ガードナー製自動ドロダウベンチを用いて 30 ~ 300 μm の湿フ

50

ィルム厚さで塗布される。塗布後、コントラストカードは、乾燥のため、直接、水平に吊り下げられる。乾燥後、塗料が下がっていない、 μm （湿）でのフィルム厚を決定する。このことは流れ又はリッジングが見られないことを意味する。同一の活性物質を用いた時にホールドアウトの値が高くなればなるほど、添加剤のレオロジー活性は良好になる。

【0186】

【表13】

表13：アクリレート-スチレンコポリマーに基づくクリアコート

ネオクリル XK-205	75.0 g
ブチルグリコール	10.0 g
DI 水	13.4 g
BYK-024	0.5 g
BYK-346	1.0 g
AMP-90	0.1 g*
ディスパーマット LV, 5分, 1000 rpm, 4 cm 鋸歯状ディスク	
合計	100.0 g

攪拌しながらのクリアコート材料の調製。

*)：AMP-90 で pH を pH 8.2~8.5 に調整。

【0187】

【表14】

表14：結果

生成物	ホールドアウト [μm]	視覚評価
ブランクサンプル	30	十分
VB4	180	ゲル粒子
VB6	60	十分
VB8	90	十分
VB9	120	十分
VB10	200	ニブ
B2	300	十分
B3	350	十分
B4	300	十分
B14	300	十分
B17	210	十分
B18	180	十分
B19	210	十分
B20	240	十分
B21	250	十分

【0188】

表14では、本発明の生成物は、比較例と比べて、視覚的な破損なしに非常に良好なホールドアウトをもたらすことが分かる。比較例VB4は、実施例B9のホールドアウトに匹敵するホールドアウトを有するが、それにもかかわらず、それはゲル粒子を示すので、乾燥コーティングフィルムでは逆の視覚的な結果を有する。そのため、比較例VB4の加工特性又は適合性は、本発明の実施例のそれよりも低い。VB10及びB21は、B21とは反対に、VB10は、トール油脂脂肪酸でキャップされる代わりに、COOH末端基を有さないとの事実において顕著に相違する。B21に比べて、VB10は、ニブ形成のために、低いホールドアウト及び受け入れられない外観を有する。

【0189】

試験系 5：黄色酸化鉄顔料コンセントレートの貯蔵安定性

顔料コンセントレートは表 15 で特定された処方に従って調製する。その後、各々の場合に、50 g の顔料コンセントレートを 175 ml PE ビーカーに秤量し、ディスパーマット LV を用いて攪拌しながら、0.5 % の活性物質の添加量（総塗料基準）で各々のレオロジー添加剤を導入する（5 分、1000 rpm、2.5 cm 鋸歯状ディスク）。低い活性物質のため、VB3 由来の中間体のみを練り顔料に加えなければならない。次いで、顔料コンセントレートを、スナップオンの蓋付き 50 ml ガラス管に分散し、40 °C で 6 週間保存する。顔料コンセントレートの貯蔵安定性は、総体積と比較したシネレシス（パーセント）の測定及び金属スパチュラによる沈降物の視覚評価によって評価する。シネレシス及び沈降物の値が低ければ低いほど、顔料コンセントレートの貯蔵安定性は良好であり、そのため、問題のレオロジー添加剤のレオロジー活性は良好になる。

【0190】

【表 15】

表 15：黄色酸化鉄顔料コンセントレート製剤

成分：	ブランクサンプル 及び他の例	表 11 の AQ610 中間体*
DI 水	23.6 g	9.0 g
アクチサイド MBS	0.1 g	0.1 g
BYK-1730	0.5 g	0.5 g
DISPERBYK-194	12.5 g	12.5 g
AQ-610 中間体	-	16.6 g
バイフェロックス 3920	50.0 g	50.0 g
ディスパーマット CV, 20 分, 8500 rpm, 4 cm 鋸歯状ディスク, 40°C		
DI 水	13.3	13.3 g
合計	100.0 g	102.0 g

【0191】

【表 16】

表 16：結果

サンプル	シネレシス/%	沈降物, 視覚*
ブランクサンプル	45	4
VB1	38	3
VB3	40	3
VB4	35	3
B3	30	2
B11	28	2
B12	32	2-3
B13	26	2
B14	30	2

*) 沈降物: 1: なし / 2: 僅か / 3: 中程度 / 4: 重大 / 5: 非常に重大

【0192】

表 16 から、本発明の生成物は、ブランクサンプル及び比較例と比べて、比較的低いシネレシス及び比較的低い沈降物をもたらすことが分かる。したがって、本発明の実施例は、黄色酸化鉄顔料コンセントレートの貯蔵安定性を改善するために、比較例よりもより好適である。

【0193】

試験系 6：水性ベースコート中の沈降防止剤

エフェクト顔料スラリー及びベースコート材料は、表 17 及び 18 で特定された処方に

従って調製する。その後、各々の場合に、50 gのベースコート材料を100 ml ガラスビンに秤量し、RTで4日間保存する。エフェクト顔料ベースコート材料の沈降挙動は、総体積と比較してシネレシスのパーセントの測定によって評価する。シネレシスの値が低くなればなるほど、沈降防止剤の特性は良好になり、そのため、問題のレオロジー添加剤のレオロジー活性は良好になる。

【0194】

【表17】

表17：エフェクト顔料スラリー

ブチルグリコール	47.9 g
DISPERBYK-180	1.5 g
ディスパーマット LV, 10分, 800 rpm, 5 cmパドルスターラー	
ハイドロラン IL 2154	50.6 g
合計	100.0 g

10

【0195】

【表18】

表18：エフェクト顔料ベースコート材料

ダオタン VTW 6462	44.7 g
DI 水	13.7 g
イソブタノール	2.2 g
BYK-011	0.1 g
BYK-347	0.3 g
DMEA (10%水溶液)	1.6 g
エフェクト顔料スラリー	13.0 g
レオロジー添加剤 25%フォーム	4.0 g
DI 水	20.4 g
合計	100.0 g
攪拌しながらの個々の成分の添加、最後の成分の添加後10分間更に攪拌、ディスパーマット LV, 5 cmパドルスターラー, 800 rpm。	

20

30

【0196】

【表19】

表19：結果

生成物	シネレシス [%]
ブランクサンプル	91
B17	35
B21	57
VB10	64

40

【0197】

表19から、本発明の実施例はそれぞれの比較例よりも、より効果的により低いシネレシスをもたらすことが判明した。そのため、本発明の実施例は、ベースコート材料における沈降を避けるために比較例よりも好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C O 9 D 201/00 (2006.01) C O 9 D 201/00

- (72)発明者 ガウル ジルケ
ドイツ連邦共和国、バーゼル46483、アーベルシュトラッセ 45
- (72)発明者 ジェイコブス ベルトホルト
ドイツ連邦共和国、バーゼル46483、アーベルシュトラッセ 45
- (72)発明者 カルヴァート, フェレナ
ドイツ連邦共和国、バーゼル46483、アーベルシュトラッセ 45
- (72)発明者 ロイトフェルト ダニエラ
ドイツ連邦共和国、バーゼル46483、アーベルシュトラッセ 45、アルタナ マネージメン
ト サービスズ ゲーエムベーハー
- (72)発明者 ベルナルト ドミニカ
ドイツ連邦共和国、バーゼル46483、アーベルシュトラッセ 45、アルタナ マネージメン
ト サービスズ ゲーエムベーハー

審査官 佐藤 貴浩

- (56)参考文献 特開平03-160061 (JP, A)
特開平11-012529 (JP, A)
特開2007-107002 (JP, A)
特開2007-238943 (JP, A)
特開2006-306869 (JP, A)
特開2007-254742 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 G 6 9 / 0 0 - 6 9 / 5 0
C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
C 0 9 K 3 / 0 0