

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5602434号  
(P5602434)

(45) 発行日 平成26年10月8日 (2014. 10. 8)

(24) 登録日 平成26年8月29日 (2014. 8. 29)

(51) Int. Cl.		F I
<b>CO8L 55/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 55/00
<b>CO8L 33/04</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 33/04
<b>CO8L 79/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 79/02
<b>CO8F 290/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 290/06
<b>BO1F 17/52</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1F 17/52

請求項の数 5 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2009-552163 (P2009-552163)  
 (86) (22) 出願日 平成20年2月25日 (2008. 2. 25)  
 (65) 公表番号 特表2010-520342 (P2010-520342A)  
 (43) 公表日 平成22年6月10日 (2010. 6. 10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/052214  
 (87) 国際公開番号 W02008/107326  
 (87) 国際公開日 平成20年9月12日 (2008. 9. 12)  
 審査請求日 平成23年2月22日 (2011. 2. 22)  
 (31) 優先権主張番号 07103528.1  
 (32) 優先日 平成19年3月5日 (2007. 3. 5)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155  
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア  
 BASF SE  
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)  
 D-67056 Ludwigshafen, Germany  
 (74) 復代理人 100116975  
 弁理士 磯山 朝美  
 (74) 代理人 100061815  
 弁理士 矢野 敏雄  
 (74) 代理人 100099483  
 弁理士 久野 琢也

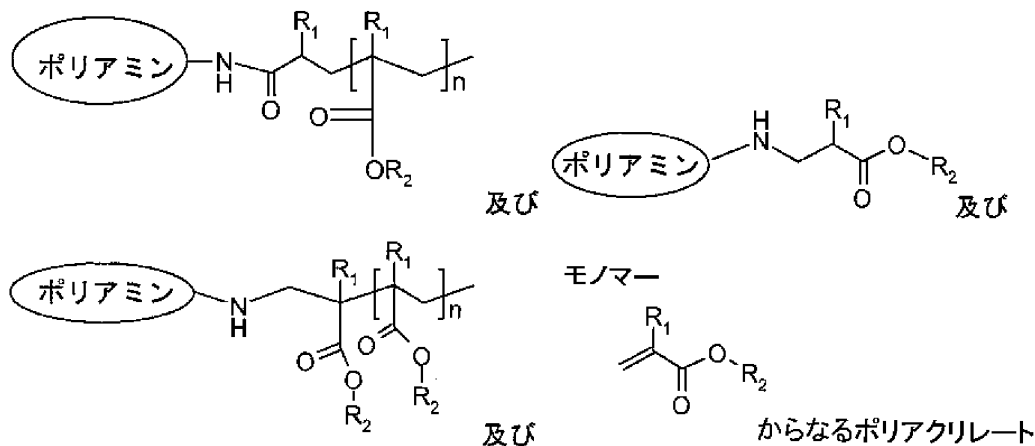
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアミン-ポリアクリレート分散剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

【化1】



を含む液体混合物であり、

R<sub>1</sub>は、独立して、水素、C<sub>1-20</sub>アルキル、アリアル、ヘテロアリアル又は置換されたアリアルであり、

R<sub>2</sub>は、独立して、C<sub>1-20</sub>アルキル、アリアル、ヘテロアリアル又は置換されたアリアル

ルであり、

nは、1～1000の数であり、

該混合物は、 $42100 \text{ g/mol} \sim 150000 \text{ g/mol}$ の質量平均分子量、及び3より多い多分散性 $M_w/M_n$ を有する、前記液体混合物。

【請求項2】

ポリアミンがポリエチレンジアミンであり、 $R_1$ が水素又はメチルであり、 $R_2$ が $C_{1-20}$ アルキルであり、かつnが5～100である、請求項1に記載の液体混合物。

【請求項3】

請求項1又は2で定義された液体混合物を、遊離基開始剤の存在下で、有機溶剤中でポリアミンとアクリレートモノマーとを共重合することにより製造する方法において、

1. ポリアミンとアクリレートモノマーとの質量比が、1:5～1:100の範囲であり、

2. 遊離基開始剤とアクリレートモノマーとの質量比が、1:5～1:100の範囲であり、

3. 該方法を、10～200の温度で、不活性ガス雰囲気下で、ワンポットで実施し、

4. 該方法は、少なくとも、ポリアミンアミド又はポリアミンイミドを得るためのアクリレートとポリアミンとのエステル交換反応、ポリアミンアクリレートを得るためのポリアミンとアクリレートモノマーとのマイケル付加反応、及びポリアミン-g-ポリアクリレートを得るためのポリアミンとアクリレートモノマーとのグラフト重合を含む、製造方法。

【請求項4】

請求項3に記載の方法によって得ることができる、液体混合物。

【請求項5】

分散剤としての、請求項1、2または4に記載の液体混合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアミン-g-ポリアクリレートブレンドに基づく液体分散剤、その製造、及び溶剤系におけるその使用に関する。

【0002】

ポリエチレンジアミン-ポリメチルメタクリレートは、ポリアミンの窒素原子上で遊離基を生じることを含む、従って、アクリレートのラジカル重合を開始することができる、エマルジョンラジカル重合法によって得られたコアシェルラテックスの製造を記載しているUS6573313号から公知である。生成物は、遺伝子デリバリーキャリアーとして使用されるために作られている。

【0003】

分散剤として使用されるグラフトコポリマーは、例えば、ポリアミン-g-ポリエステル、又はポリアミン-g-ポリエーテルである。公報WO00/024503号、WO04/078333号、WO99/049963号、WO94/021368号は、グラフト鎖が、酸とアミン基との中和及びアミド化(amidification)反応の双方によってPAI上にグラフトされた、ヒドロキシカルボン酸の縮合重合から得られた、1つの酸基とエンドカップされる(end-capped)、PAIに基づく分散剤の系列に関する。該グラフト鎖は、非極性である。分散剤は、主に、非極性溶剤系ペイント系において使用される。

【0004】

公報WO01/080987号、WO98/019784号、US9599947号、EP0208041号及びWO99/055763号、US6583213号は、グラフト鎖が、ラクトン及び/又はそれらの誘導体の開環重合から得られる、PAIに基づく分散剤の系列を主張している。該グラフト鎖は、酸とアミン基との中和及びアミド化反応に

10

20

30

40

50

よって P A I 上にグラフトされた、ラクトン又はアルカリ置換されたラクトンの開環重合を開始させるカルボン酸によって得られた、1つの酸基でエンドキャップされたポリエステルであり、又は該グラフト鎖は、マイケル付加 ( M i c h a e l a d d i t i o n ) による P E I 主鎖上にグラフトされた、ラクトンの開環重合を開始させる 2 - ヒドロキシエチルアクリレートによって得られた、1つのエチレン性不飽和基でエンドキャップされたポリエステルである。

## 【 0 0 0 5 】

W O 0 5 / 0 1 0 1 0 9 号は、P A I を基礎とするポリエステル液体分散剤の種類を請求する。そのグラフト鎖は、無水コハク酸と  $C H_3 - ( E O )_m - ( P O )_n - N H_2$  とのエステル化によって得られる、1つの酸基でエンドキャップさせたポリエーテルである。このポリエーテル鎖は、中和及びアミド化反応によって P A I 上にグラフトされる。その分散剤は、極性有機又は水性ペイント系において適用される。

10

## 【 0 0 0 6 】

一般に、要求された P A I - g - ポリエステル及び P A I - g - ポリエーテルのグラフト鎖は、それらの使用を制限する、例えば低い温度適用が不可能であり、その貯蔵安定性が良好でない等である、高い  $T_g$  及び結晶性を有する。さらに、これらの分散剤は、"グラフト"アプローチ、すなわちグラフト側鎖を最初に合成し、そして P A I 主鎖上にそれらをグラフトすることによって全て製造され、従って少なくとも 2 工程又は多工程が、製造のために要求される。

## 【 0 0 0 7 】

U S 2 0 0 2 / 1 4 3 0 8 1 号は、コア及びシェルを含む両親媒性ナノ粒子を開示している。それらの粒子の製造方法は、ビニルモノマーの水性系におけるポリエチレンイミン上へのグラフト重合を含む。グラフトコポリマー及びポリメチルメタクリレートホモポリマーの分子量は、5 0 0 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 0 の範囲である。重合ビニルモノマーの多分散性  $M_w / M_n$  は、1 . 5 ~ 3 の範囲である。そのコアシェル粒子は、例えば、薬物キャリアーとして使用される。ポリマーが、革仕上げ、ペイント紙、及び織物産業において潜在的な適用を見出すことのみが言及される。分散剤としての使用は、特に記載されていない。

20

## 【 0 0 0 8 】

本発明の 1 つの観点点は、溶剤系において低温適用、及び低粘度適用のために使用することができる、良好な貯蔵安定性を有する液体分散剤を提供することである。

30

## 【 0 0 0 9 】

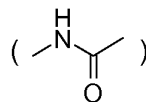
従って、本発明は、一般式 1

## 【 化 1 】



[ 式中、  
T は、ポリアミン又はポリイミンであり、  
A 1 は、アミド

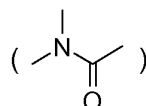
## 【 化 2 】



40

又は、イミド

## 【 化 3 】



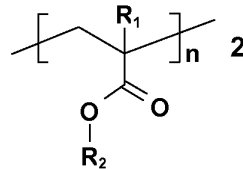
から選択された橋かけ結合 ( b r i d g i n g b o n d ) であり、

A 2 は、- N - C - 橋かけ結合であり、

Y は、一般式 2

50

## 【化4】



[ 式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は、独立して、水素又は $C_{1-20}$ アルキル、アリアル、ヘテロアリアル、置換されたアリアルであり、

$n$ は、1～1000の数である ]

で示されるアクリレート残基である ]で示される液状ポリアミン - g - ポリアクリレート - グラフトコポリマーブレンド、又は式1とYとの混合物に関し、その際、該ポリアミン - g - ポリアクリレート - グラフトコポリマーブレンドは、 $42100 \text{ g/mol} \sim 150000 \text{ g/mol}$ の質量平均分子量、及び3より大きい多分散性 $M_w / M_n$ を有する。

## 【0010】

## 定義

本明細書で使用される"グラフトコポリマー"と言う用語は、いわゆる"grafting from"法によって製造されるコポリマーを言う。アクリレート基は、ポリアミン主鎖に沿って側基として結合される。その側鎖は、ポリアミン主鎖にグラフトされた後に蓄積される。

## 【0011】

液状は、結晶を意味しない。

## 【0012】

"ポリアミン - g - ポリアクリレート - グラフトコポリマーブレンド"と言う用語は、1つ以上のコポリマーが、遊離基重合 ( $A2 = NC$ )、マイケル付加 ( $A2 = N - C$ )、及びエステル交換 ( $A1 = \text{アミド又はイミド}$ )によって得ることができる物を意味する。

## 【0013】

"ポリアミン"と言う用語は、1分子毎に2つ以上の第1級又は第2級アミン基を含有する化合物を意味する。ポリアミンは、 $MW 100 \sim 100000 \text{ g/mol}$ 、有利には $500 \sim 50000 \text{ g/mol}$ を有する、ポリ( $C_{2-6}$ -アルキレンイミン)、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、又はポリ(アミド-アミン)デンドリマーから選択される。

## 【0014】

ポリ( $C_{2-6}$ -アルキレンイミン)は、例えばポリプロピレン-イミン又はポリエチレンイミン、有利にはポリエチレンイミンである。

## 【0015】

$n$ は、有利には5～100である。そのポリアクリレート鎖 ( $n > 1$ )は、1種類のアクリレートモノマーの単独重合から、又は2種類以上の異なるアクリレートモノマーのランダム共重合から得ることができる。

## 【0016】

$R_1$ は、有利には水素又はメチルである。

## 【0017】

$R_2$ は、有利には、水素、又は直鎖もしくは分枝鎖を含む炭素原子1～20個を有するアルキル鎖である。例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $sec$ ブチル、 $tert$ ブチル、 $n$ -ヘキシル、2-ヒドロキシエチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、ボルニル、イソボルニル、イソデシル、ラウリル、ミリスチル、ステアリル、シクロヘキシルである。

## 【0018】

アリアルは、有利にはフェニル、ナフチルである。

## 【0019】

置換されたアリアルは、有利には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $sec$ ブチル、 $tert$ ブチル、 $n$ -ヘキシル、クロロの置換基を有する、置換さ

10

20

30

40

50

れたフェニル及び置換されたナフチルである。

【0020】

ヘテロアリアルは、有利にはボルニル、イソボルニル、フルフリルである。

【0021】

請求項1に記載されている液状ポリアミン - g - ポリアクリレート - グラフトコポリマーブレンドが好ましく、その際、Tは、ポリエチレンイミンであり、R<sub>1</sub>は、水素又はメチルであり、かつR<sub>2</sub>は、C<sub>1-20</sub>アルキルであり、かつnは、5 ~ 100である。

【0022】

方法

本発明のポリアミン - g - ポリアクリレート - グラフトコポリマーブレンドは、遊離基開始剤の存在下で、有機溶剤中でポリアミンとアクリレートモノマーとを共重合することによって製造され、その際、

1. ポリアミンとアクリレートモノマーとの質量比は、1 : 5 ~ 1 : 100の範囲であり、

2. 遊離基開始剤とアクリレートモノマーとの質量比は、1 : 5 ~ 1 : 100の範囲であり、

3. その方法を、10 ~ 200の温度で、不活性ガス雰囲気下で、ワンポットで実施し、

4. 該方法は、少なくとも、ポリアミンアミド又はポリアミンイミドを得るためのアクリレートとポリアミンとのエステル交換反応、ポリアミンアクリレートを得るためのポリアミンとアクリレートモノマーとのマイケル付加反応、及びポリアミン - g - ポリアクリレートを得るためのポリアミンとアクリレートモノマーとのグラフト共重合を含む。

【0023】

さらに本発明は、前記の方法による方法によって得ることができる液状ポリアミン - g - ポリアクリレート - グラフトコポリマーブレンドに関する。

【0024】

アクリレートモノマーは、 $CH_2 = CR_1COOR_2$  [式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、独立して、水素、又はアルキル、アリアル、ヘテロアリアル、置換されたアリアルである]として示されることができ、例えばn - ブチルアクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、イソ - ブチルメタクリレート、tert - ブチルアクリレート、n - ブチルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等である。

【0025】

遊離基開始剤は、2, 2' - アゾ - ビス (イソブチロニトリル) (AIBN)、過硫酸カリウム、2, 2' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) 二塩化水素化物、及びアルキルヒドロペルオキシド、例えばベンゾイルペルオキシド、ジ - tert - ブチルペルオキシド、t - ブチルヒドロキシペルオキシド、クメンヒドロキシペルオキシド、p - イソプロピルクメンヒドロペルオキシド、p - メンタンヒドロペルオキシド、又はピナンヒドロキシペルオキシド等から選択されうる。

【0026】

2, 2' - アゾ - ビス (イソブチロニトリル) が好ましい。

【0027】

ポリアミンとアクリレートモノマーとの質量比は、有利には1 : 5 ~ 1 : 50である。

【0028】

遊離基開始剤とアクリレートモノマーとの質量比は、有利には1 : 5 ~ 1 : 50である。

【0029】

この質量比は、ポリアクリレート成分の分子量を決定する。

10

20

30

40

50

## 【0030】

その反応温度は、有利には20 ~ 120 である。

## 【0031】

不活性ガスは、有利には窒素である。

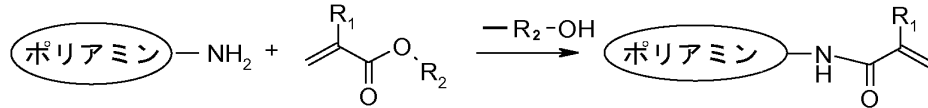
## 【0032】

以下の図は、ポリアミン - g - ポリアクリレート - グラフトコポリマーブレンドの製造のための代表的な反応図である。

## 【0033】

エステル交換反応は、以下のように記載されることができる：

## 【化5】

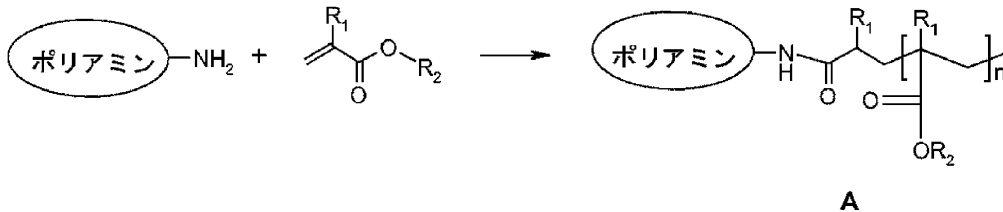


10

## 【0034】

ポリアミンアミドは、前記で示されたエステル交換法によって得られる。遊離基開始剤の存在において、該ポリアミンアミドを、式Aのポリアミンアミド - ポリアクリレートコポリマーへとさらに反応させ、その際  $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  は、前記で定義されたものである。

## 【化6】

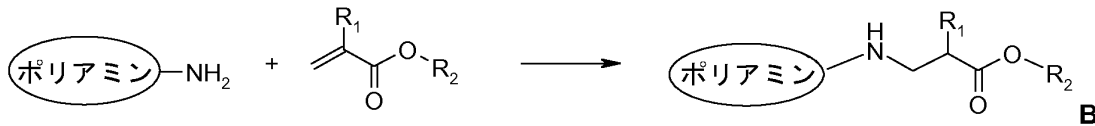


20

## 【0035】

マイケル付加を、以下のように記載することができる：

## 【化7】



30

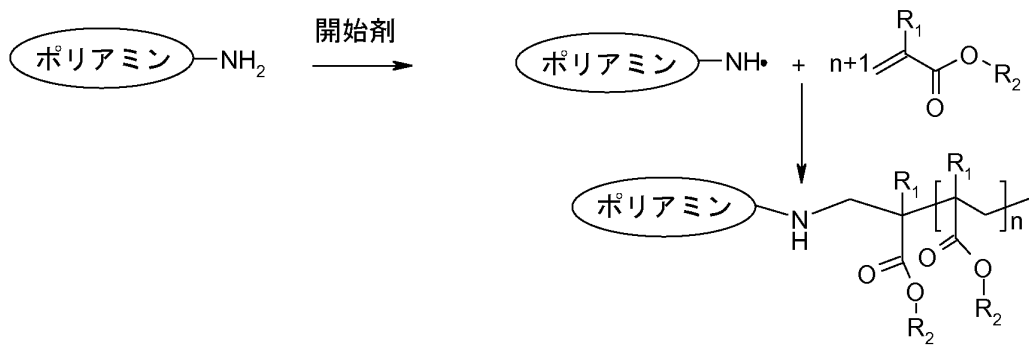
## 【0036】

ポリアミンのアクリレートの不飽和結合への求核付加は、式Bのポリアミンアクリレートを導き、その際  $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  は、前記で定義されたものである。

## 【0037】

グラフト共重合は、以下のように記載されることができる：

## 【化8】



40

## 【0038】

grafting from法において、ポリアミンは、遊離基重合を開始するための

50

マクロ開始剤として使用される。そのアクリレート鎖は、式Cのポリアミン - g - ポリアクリレートを得るために製造され、その際  $R_1$  及び  $R_2$  は、前記で定義されたものである。

【0039】

ラジカル重合は、ポリアクリレートYを導く。

【0040】

【化9】

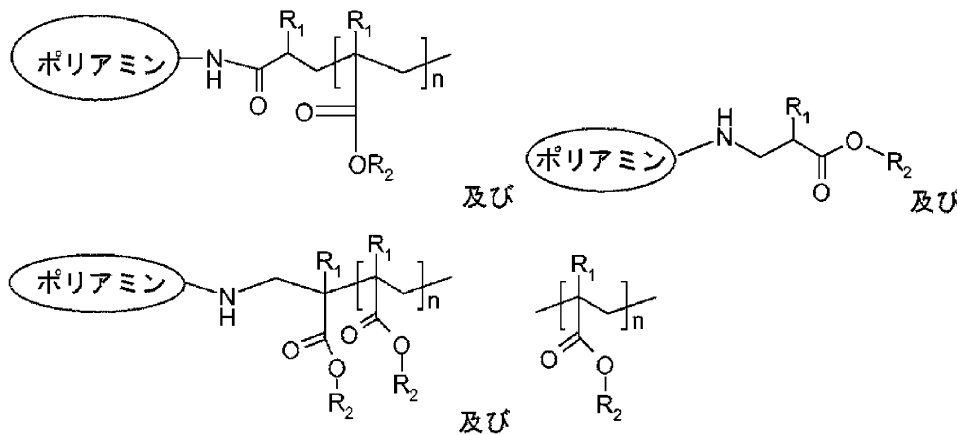


10

【0041】

本発明は、さらに、

【化10】



20

のブレンドを含む、液状ポリアミン - g - ポリアクリレート - グラフトコポリマーブレンドに関し、その際  $R_1$  及び  $R_2$  並びに  $n$  は、前記で定義されたものであり、かつ該ポリアミン - g - ポリアクリレート - グラフトコポリマーブレンドは、 $42100 \text{ g/mol} \sim 150000 \text{ g/mol}$  の質量平均分子量、及び3より多い多分散性  $M_w / M_n$  を有する。

30

【0042】

(A + B + C + Y) を含有するブレンドは、低い  $T_g$  を有しかつ結晶化していない透明なコハク色の液体である。該ブレンドは、全て低い温度適用のための分散剤として使用される。該分散剤は、非極性から極性の広い範囲で、種々の有機溶剤中で溶解する。適用において、該分散剤は、驚くべきことに、特にTPAを有する分散剤の良好な相容性のためのTPAペイントに関して、優れた顔料分散効果を示す。その結果、その顔料濃縮物は、高い顔料の添加量を意味する、低い粘度を示し、従って高い生産性を達成することができる。該分散剤は、低い凝集、少ないブツ (seeding)、高い光沢度、よりよい染色特性、顔料濃縮物のより低い粘度、より低い温度の貯蔵安定性等を示す。その塗料は、高い光沢度及び良好な染色特性を示し、先行技術に対して明白な優れた性能を、アルキド、CAB、及びTPAペイント系において達成される。

40

【0043】

分散剤溶液は、本発明の生成物が、使用において容易であり、かつ低い温度適用において適用されることができるとを意味する、より低い温度で安定 (50% 溶液、少なくとも2週間 - 15 未満で安定) して保つ。

【0044】

さらに、該分散剤のガラス転移温度、結晶性及び極性は、アクリレートモノマーのタイプ、アクリレートモノマーとポリアミンとの比、遊離基開始剤とアクリレートモノマーとの比、及び反応条件を調整することによって、容易に調整されることができる。

50

## 【0045】

出発材料の実施容易性

種々の分子量を有するポリエチレンイミンは、Nippon Shukubai社から市販の製品である。

## 【0046】

MW10000を有するポリビニルアミンは、Mitsubishi Kasei社から市販されている。

## 【0047】

MW10000を有するポリアリルアミンは、Nitto Boseki社から市販されている。

10

## 【0048】

ポリプロピレンイミン dendrimer は、DSM Fine Chemicals社から市販されており、かつポリ(アミド-アミン) dendrimer は、Aldrich Chemical Company社から市販されている。

## 【0049】

アクリレートモノマー、2,2'-アゾ-ビス(イソブチロニトリル)及びt-ブチルヒドロペルオキシドは、通常の市販の製品である。

## 【0050】

使用

ポリアミン-g-ポリアクリレート-グラフトコポリマーブレンドは、広い適用分野、例えば塗料、インク、電子材料において、特に低い温度及び低い粘度適用において分散剤として使用される。

20

## 【0051】

本発明のポリアミン-グラフト-ポリアクリレートは、溶剤を基礎とした系において、例えば溶剤を基礎とした有機及び無機顔料分散液において、例えばアルキド、CAB(セルロースアセテートブチレート)、UV(紫外線)、及びTPA(熱可塑性アクリレート)ペイント系において、一般の産業塗料において、特に自動車塗料において、並びに印刷インク及びグラフィックアートにおいて、使用される。

## 【0052】

実施例

実施例1

PEISP-200(MW10000)5.0g、BA50.0g、AIBN6.3g、及びトルエン85mLの混合物を、窒素下で、35で24時間、そして60で70時間攪拌した。そして、トルエンを、減圧系下で取り除いた。その生成物を、黄色い液体として得た。

30

## 【0053】

【表 1】

化学薬品の略記とそれらの供給業者		
略記	化学薬品名	供給業者
PEI	ポリエチレンイミン	Nippon Shukubai
PVA	ポリビニルアミン	Mitsubishi Kasei
PAA	ポリアリルアミン	Nitto Boseki
DPPI	デンドリマー ポリプロピレンイミン	DSM Fine Chemicals
DPAMAM	デンドリマー ポリ(アミド-アミン)	Aldrich Chemical Company
TEPA	テトラエチレンペンタミン	
BA	n-ブチルアクリレート	
MA	メチルアクリレート	
MMA	メチルメタクリレート	
i-BMA	イソ-ブチルアクリレート	
t-BA	Tert-ブチルアクリレート	
BMA	n-ブチルメタクリレート	
AIBN	2,2'-アゾ-ビス(イソブチロニトリル)	
TBHP	t-ブチルヒドロペルオキシド	
d-TBP	ジ-tert-ブチルペルオキシド	
BPO	ベンゾイルペルオキシド	

10

20

30

## 【 0 0 5 4 】

実施例 2 ~ 6 4

実施例 2 ~ 6 4 を、ポリアミン、アクリレートモノマー、遊離基開始剤、及び反応条件のタイプ及び量を、以下の第 1 表において記載されているように変動させることを除いて、全て実施例 1 と同様の方法で製造した。

## 【 0 0 5 5 】

40

【表 2 - 1】  
第 1 表

実施例	原材料			反応条件	外観
	ポリアミン	アクリレート モノマー	遊離基 開始剤		
2	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	黄色い液体
3	PEI, SP-200 5.0 g	BA 150 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体
4	PEI SP-018 (MW 1,800) 5.0 g	BA 100 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	黄色い液体
5	PEI SP-006 (MW 600) 5.0 g	BA 100 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	黄色い液体
6	TEPA 3.0 g	BA 100 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	黄色い液体
7	PVA200 (MW 10,000) 3.3 g	BA 100 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体
8	PAA150 (MW 10,000) 4.4 g	BA 100 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体
9	DPPI CU-D32 (MW 3,500) 8.5 g	BA 100 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	黄色い液体
10	DPPI CU-D64 (MW 7,100)	BA 100 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	黄色い液体

10

20

30

【表 2 - 2】

	8.5 g				
11	DPAMAM(G3) (MW 6,900) 16.7 g	BA 100 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	黄色い液体
12	DPAMAM(G4) (MW 14,200) 17.1 g	BA 100 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	黄色い液体
13	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	AIBN 5.0 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	黄色い液体
14	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	AIBN 3.8 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体
15	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	AIBN 2.5 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体
16	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	AIBN 1.7 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体
17	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 30時間 60 °C	黄色い液体
18	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 100時間 60 °C	黄色い液体
19	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 120時間 60 °C	黄色い液体
20	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 20時間 90 °C	黄色い液体
21	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 50時間 90 °C	黄色い液体
22	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 80時間 90 °C	黄色い液体
23	PEI, SP-200 5.0 g	BMA 111 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体
24	PEI, SP-200 5.0 g	MA 67 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体

10

20

30

40

【表 2 - 3】

25	PEI, SP-200 5.0 g	MMA 78 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	固体	
26	PEI, SP-200 5.0 g	t-BA 100 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体	
27	PEI, SP-200 5.0 g	i-BMA 111 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体	10
28	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	TBHP 6.9 g	24時間 35 °C 70時間 90 °C	黄色い液体	
29	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	TBHP 5.5 g	24時間 35 °C 70時間 90 °C	黄色い液体	
30	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	TBHP 4.1 g	24時間 35 °C 70時間 90 °C	黄色い液体	
31	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	TBHP 2.8 g	24時間 35 °C 70時間 90 °C	粘性の 黄色い液体	20
32	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	TBHP 1.4 g	24時間 35 °C 70時間 90 °C	粘性の 黄色い液体	
33	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	TBHP 6.9 g	24時間 35 °C 20時間 120 °C	黄色い液体	
34	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	TBHP 6.9 g	24時間 35 °C 40時間 120 °C	黄色い液体	
35	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	TBHP 6.9 g	24時間 35 °C 80時間 120 °C	黄色い液体	30
36	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	d-TBP 5.6 g	24時間 35 °C 70時間 90 °C	黄色い液体	
37	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	d-TBP 3.4 g	24時間 35 °C 70時間 90 °C	黄色い液体	
38	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	BPO 10.6 g	24時間 35 °C 70時間 90 °C	黄色い液体	
39	PEI, SP-200 5.0 g	BA 100 g	BPO 6.4 g	24時間 35 °C 70時間 90 °C	黄色い液体	40
40	PEI, SP-200	BA 80 g	AIBN	24時間 35 °C	黄色い液体	

【表 2 - 4】

	5.0 g	MMA 16 g	6.3 g	70時間 60 °C	
41	PEI, SP-200 5.0 g	BA 60 g MMA 31 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体
42	PEI, SP-200 5.0 g	BA 60 g MA 27 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体
43	PEI, SP-200 5.0 g	BA 60 g t-BA 40 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	黄色い液体
44	PEI, SP-200 5.0 g	BA 60 g BMA 44 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体
45	PEI, SP-200 5.0 g	BA 40 g MMA 47 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体
46	PEI, SP-200 5.0 g	BA 20 g MMA 62 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	固体
47	PEI, SP-200 5.0 g	MA 54 g i-BMA 22 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体
48	PEI, SP-200 5.0 g	MA 40 g i-BMA 44 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体
49	PEI, SP-200 5.0 g	MA 40 g MMA 31 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	固体
50	PEI, SP-200 5.0 g	MA 40 g t-BA 40 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体
51	PEI, SP-200 5.0 g	MA 27 g i-BMA 67 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体
52	PEI, SP-200 5.0 g	MA 13 g i-BMA 89 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体
53	PEI, SP-200 5.0 g	MMA 31 g t-BA 60 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体

10

20

30

40

【表 2 - 5】

54	PEI, SP-200 5.0 g	i-BA 40 g t-BA 60 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	黄色い液体	
55	PEI, SP-200 5.0 g	i-BA 60 g t-BA 40 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	黄色い液体	
56	PEI, SP-200 5.0 g	BMA 66 g t-BA 40 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	黄色い液体	
57	PEI, SP-200 5.0 g	BMA 44 g t-BA 60 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	黄色い液体	10
58	PEI, SP-200 5.0 g	BMA 66 g i-BA 40 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体	
59	PEI, SP-200 5.0 g	BMA 44 g i-BA 60 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	黄色い液体	
60	PEI, SP-200 5.0 g	BA 40 g MMA 23 g i-BA 30 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体	20
61	PEI, SP-200 5.0 g	BA 60 g MMA 16 g i-BA 20 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体	
62	PEI, SP-200 5.0 g	MA 13 g BMA 67 g t-BA 20 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	黄色い液体	
63	PEI, SP-200 5.0 g	MA 20 g BMA 44 g t-BA 30 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	黄色い液体	30
64	PEI, SP-200 5.0 g	MMA 23 g BMA 44 g t-BA 30 g	AIBN 6.3 g	24時間 35 °C 70時間 60 °C	粘性の 黄色い液体	

【 0 0 5 6 】

前記実施例の分子量を、以下の第 2 表において示した。

【 0 0 5 7 】

【表3】

第2表.

実施例	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
2	8,650	42,400	4.9
12	21,600	83,000	3.8
22	18,400	81,200	4.4
26	10,060	52,300	5.2
27	9,320	45,700	4.9
43	13,300	42,100	3.2
54	14,040	63,200	4.5
62	10,050	55,300	5.5

M<sub>w</sub>: 質量平均分子量M<sub>n</sub>: 数平均分子量

## 【0058】

## 性能の判別検査

得られた試料の分散効果を試験するために、樹脂を有さない顔料濃縮物を、調合物1によって製造した。そのミルベースを、Scandex振とう機中で、1.5時間、ガラスビーズを使用して分散した。その後、該ミルベースを濾過し、そして室温で一昼夜保持した。試験のためのレットダウン(let-down)(調合物2)は、焼き付けエナメル、CABベースコート及びTPAベースコートに基づいた。調合物3は、焼き付けエナメル、CABペイント、及びTPAペイントのためのペイント調合物を示す。そのペイント配合物を、5分間2000rpmで、高速攪拌下で、混合し、そしてポリエステル膜上で、35~75μmの膜厚で適用した。ドロウダウン(draw-down)の製造後に、ペイントの残りを、注ぎ試験のために、酢酸ブチルで1:1で希釈した。

## 【0059】

最初に、競合品種を、特許、例えばWO 9421368号、USP 6583213号、及びUSP 6599947号等によって合成した。これらの品種の性能を、調合物1、2及び3によって試験した。結果は、本明細書中で代表的な分散剤としてみなされた、競合性のある製品Aが、他のものより良く実施できることを示した。

## 【0060】

【表4】

調合物1. 顔料濃縮物の製造

	成分/顔料濃縮物番号	1	2	3
1)	分散剤(100% 固体)	5.35	5.40	3.62
2)	1-メトキシ-2-プロピルアセテート (MPA)	19.65	26.60	31.38
3)	Pigment White 21	75.00		
4)	Pigment Black 7 (Special Black 100)		18.00	
5)	Pigment Blue 15:2			15.00
6)	3.0 mm ガラスビーズ	100.0	100.0	100.0
	合計(g)	200.0	150.0	150.0

## 【0061】

【表 5】

## 調合物 2. レットダウン系

a) 焼き付けエナメル	Vialkyd AC 451	68.4	
	Maprenal MF 650	31.4	
	Ciba®EFKA®3030	0.2	
	Total	100	
b) CAB ベースコート	CAB 531-1	11.2	10
	酢酸ブチル	51.9	
	Uracron CR 226 XB	32.1	
	Uramex MF 821	4.8	
	合計	100.0	
c) TPA ベースコート	Paraloid B66	40	
	キシレン	8.0	20
	トルエン	38	
	MPA	13.5	
	Ciba®EFKA®3030	0.5	
	合計	100.0	

**Vialkyd AC 451:** アルキド樹脂, UCB社

**Maprenal MF 650:** メラミン樹脂, Degussa社

**Ciba®EFKA®3030** は、改質されたポリシロキサン溶液スリップ及びレベリング剤である

**CAB-531:** Eastman Chemical社から市販されている酢酸酪酸ブチレート材料

**Uracron CR 226 XB:** DSM 塗料用樹脂 Uracron CR, OHアクリル

**Uramex MF 821:** DSM 塗料用樹脂 Uramex (アミノ)

**Paraloid B66:** 熱可塑性アクリレート, Rohm Haas社

【 0 0 6 2 】

【表 6】

## 調合物 3. CAB及び焼き付けエナメルペイント

コード	1	2	3
レットダウン(調合物 2a又2b)	9.0	7.5	7.0
PC 白(調合物 1における 2)	-	2.0	3.0
PC 色(調合物 1における 4-6)	1.0	0.5	--
合計 /g	10.0	10.0	10.0

【 0 0 6 3 】

第 1 表における実施例 1 ~ 6 4 の性能を、調合物 1、2 及び 3 によって試験した。その顔料濃縮物が良く流れ、かつその粘度が、競合性のある製品 A と同等、又はそれよりも低いことを観察した。該顔料濃縮物のレオロジー挙動を、CRモード下で、Thermo-Haake RheoStress 600 装置で測定した。該顔料濃縮物の最初の粘度 (

$\eta_0$ )及び動的粘度( $\eta_t$ )を、第3表で示す。粘度曲線によって、Pigment White濃縮物(PW21)は、ニュートン流動であるが、一方Pigment Black濃縮物(Special Black-100)は、擬塑性流動である。Pigment Blue濃縮物(PB15:2)は、チキソトロピー性で塑性流動であるが、しかし低い剪断応力(、第3表において)下で、容易に流動することができた。

【0064】

【表7】

第3表. 顔料濃縮物のレオロジーデータ

実施例	PW 21		Special Black 100		PB 15:2	
	$\eta_0$ mPas	$\eta_t$ mPas	$\eta_0$ mPas	$\eta_t$ mPas	$\tau / \text{Pa}$ (降伏点)	$\eta_t$ mPas
競合製品 A	1000	360	>1000	300	50	150
2	480	210	620	160	30	90
12	450	200	600	155	30	85
22	700	330	380	80	25	75
26	520	220	330	70	20	70
27	750	300	400	80	25	75
43	560	250	370	80	35	90
54	450	210	350	65	18	60
62	340	180	520	150	25	65

競合製品Aは、USP6583213号、実施例9によって製造される  
(2-ヒドロキシエチルアクリレート-イプシロン-カプロラクタン-, .デルタ.-バレロラクタン  
(1:8:8) PEI (13:1)

【0065】

焼き付けエナメルペイント、CABペイントにおいて、及び特にTPAペイントにおいて試験された、分散剤の性能は、一般的に、非常に良好な、十分な結果、例えば高い光沢(平均して、60°で約80)、ブツがない、消されない、良好な色強度等(第4表)であった。

【0066】

## 【表 8】

第 4 表 . TPA ペイント系における分散効果

実施例	ドローダウンの光沢度			ブツ			注ぎの光沢		
	20°/60°						20°/60°		
	白	黒	青	白	黒	青	白	黒	青
競合製品 A	51/76	46/76	60/80	5	3	4	63/83	62/81	42/77
2	72/82	75/83	78/85	1	1	1	70/81	74/83	54/82
9	70/81	76/84	75/83	2	1	1	69/80	75/84	52/80
12	71/82	72/83	79/87	2	2	1	70/82	72/82	58/85
19	69/80	74/82	75/81	2	1	2	67/79	71/80	51/79
22	74/83	74/84	76/83	1	1	2	71/82	73/82	52/80
26	71/80	74/82	77/84	2	1	1	69/80	73/83	52/81
27	73/82	74/84	77/86	1	1	1	71/82	72/82	55/83
40	70/81	68/79	76/83	2	2	2	67/78	70/80	50/79
42	71/83	74/80	77/85	1	2	1	69/80	72/80	53/83
43	70/81	76/84	75/82	2	1	2	70/80	75/84	52/80
59	71/81	73/82	76/84	1	2	2	69/79	71/82	53/81
64	73/83	73/82	79/86	1	1	1	71/81	72/81	55/83

実験結果: s = ブツ; 1 = ブツ無し, 及び 5 = 多くのブツ

## 【 0 0 6 7 】

溶解性試験において、試料を、最初に、濃度 5 0 % ( w / w ) で種々の溶剤中で溶解し、そして 2 5 及び - 1 5 で、それぞれ 1 ヶ月間保持した。明らかに、本発明の分散剤は、競合製品の溶解性と比較して、改良された溶解性を有する ( 第 5 表 ) 。本発明の試料は、少ない結晶性を有し、かつ種々の溶剤系におけるそれらの競合性が、競合製品 A と比較して良好であることを示す。

## 【 0 0 6 8 】

10

20

30

【表 9】

第 5 表 . 種々の溶剤における試料の溶解度 (50%, w/w)

実施例	MPA		<i>n</i> -酢酸ブチル		2-ブタノン		キシレン	
	25°C	-15°C	25°C	-15°C	25°C	-15°C	25°C	-15°C
製品 A	+ -	-	+ -	-	+	+ -	+	+ -
2	+	+	+	+	+	+	+	+
12	+	+	+	+	+	+	+	+
26	+	+	+	+	+	+	+	+
27	+	+	+	+	+	+	+	+
40	+	+	+	+	+	+	+	+
43	+	+	+	+	+	+	+	+
54	+	+	+	+	+	+	+	+
62	+	+	+	+	+	+	+	+

10

20

実験結果:   +: 溶解度は良好であり、かつその溶液は、透明である;  
 + -: 溶解度は中間値であり、かつ部分的に結晶化されている;  
 -: 溶解度は乏しく、かつ全体的に結晶化されている

## フロントページの続き

- (74)代理人 100112793  
弁理士 高橋 佳大
- (74)代理人 100128679  
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 フイグアン コウ  
スイス国 バーゼル リフシュトラーセ 20
- (72)発明者 ヤンフェイ リュウ  
中華人民共和国 上海 上海 ブードン ディストリクト ユ チャオ ロード 288 42 -  
201

審査官 中村 英司

- (56)参考文献 特開2003-321666(JP,A)  
特開昭59-001509(JP,A)  
特開2002-226587(JP,A)  
特開昭62-223060(JP,A)  
米国特許出願公開第2002/0143081(US,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08L 79/00  
C08L 55/00  
C08L 33/00