

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6986134号
(P6986134)

(45) 発行日 令和3年12月22日(2021.12.22)

(24) 登録日 令和3年11月30日(2021.11.30)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8G 63/685	(2006.01)	CO8G	63/685
BO1F 17/52	(2006.01)	BO1F	17/52
CO8L 67/04	(2006.01)	CO8L	67/04
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L	101/00

請求項の数 7 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2020-507604 (P2020-507604)	(73) 特許権者	598067245
(86) (22) 出願日	平成30年8月7日(2018.8.7)		ベープシロンカー 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
(65) 公表番号	特表2020-529510 (P2020-529510A)		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
(43) 公表日	令和2年10月8日(2020.10.8)	(74) 代理人	110002620
(86) 国際出願番号	PCT/EP2018/071404		特許業務法人大谷特許事務所
(87) 国際公開番号	W02019/030230	(72) 発明者	オケル アンドレアス
(87) 国際公開日	平成31年2月14日(2019.2.14)		ドイツ連邦共和国、ベーゼル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
審査請求日	令和2年3月27日(2020.3.27)		
(31) 優先権主張番号	17185302.1		
(32) 優先日	平成29年8月8日(2017.8.8)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミン官能性化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アミン官能性化合物の分散剤としての使用であって、前記アミン官能性化合物が以下を含む、使用：

i . 少なくとも1つのエーテル単位E及び少なくとも1つのエステル単位Sから成る、少なくとも1つのセグメントであって、前記エーテル単位E及びエステル単位Sは、エーテル連結によって又はエステル連結によって接続され、エーテル単位E及びエステル単位Sの数の合計は少なくとも3であり、前記エーテル単位E及びエステル単位Sはランダムな順序に配列されており、前記エステル単位Sと前記エーテル単位Eとのモル比を19 : 1 ~ 1 : 1の範囲で有する、少なくとも1つのセグメント、及び

ii . 三級アミン基、三級アミン基の塩、及び四級アンモニウム基から選択される、少なくとも1つのアミン基iiであって、前記少なくとも1つのセグメントはこの少なくとも1つのアミン基iiを含む重合開始部分に共有結合により連結されている、少なくとも1つのアミン基ii。

前記エステル単位Sは、ラクトンモノマーの開環重合反応によって形成され、前記エーテル単位Eは、脂肪族、環状脂肪族、芳香族、及びノ又は芳香脂肪族グリシジルエーテル、グリシジリエステル、オレフィンオキド、及びオキセタンモノマーからなる群から選ばれるいずれか一つ以上の重合により生成され、

前記重合開始部分は、ポリエチレンイミンを含み、

前記少なくとも1つのセグメント及び前記重合開始部分の総重量に対して、アミン官能性

化合物の前記少なくとも1つのセグメントは40～98重量%である。

【請求項2】

アミン官能性化合物の湿潤剤としての使用であって、前記アミン官能性化合物が以下を含む、使用：

i . 少なくとも1つのエーテル単位E及び少なくとも1つのエステル単位Sから成る、少なくとも1つのセグメントであって、前記エーテル単位E及びエステル単位Sは、エーテル連結によって又はエステル連結によって接続され、エーテル単位E及びエステル単位Sの数の合計は少なくとも3であり、前記エーテル単位E及びエステル単位Sはランダムな順序に配列されており、前記エステル単位Sと前記エーテル単位Eとのモル比を19：1～1：1の範囲で有する、少なくとも1つのセグメント、及び

10

ii . 三級アミン基、三級アミン基の塩、及び四級アンモニウム基から選択される、少なくとも1つのアミン基iiであって、前記少なくとも1つのセグメントはこの少なくとも1つのアミン基iiを含む重合開始部分に共有結合により連結されている、少なくとも1つのアミン基ii。

前記エステル単位Sは、ラクトンモノマーの開環重合反応によって形成され、

前記エーテル単位Eは、脂肪族、環状脂肪族、芳香族、及び/又は芳香脂肪族グリシジルエーテル、グリシジルエステル、オレフィンオキシド、及びオキセタンモノマーからなる群から選ばれるいずれか一つ以上の重合により生成され、

前記重合開始部分は、ポリエチレンイミンを含み、

前記少なくとも1つのセグメント及び前記重合開始部分の総重量に対して、アミン官能性化合物の前記少なくとも1つのセグメントは40～98重量%である。

20

【請求項3】

前記重合開始部分は、前記少なくとも1つのセグメントに、エーテル基、エステル基、二級アミド基、三級アミド基、二級アミン基、及び三級アミン基から成る群のうちの一つを介して直接連結されている、請求項1又は2に記載の使用。

【請求項4】

前記エーテル単位Eは、式(IV) - [CR³⁰]₂]_n - O - から成る群から選択され、式中、nは2又は3の整数であり、R³⁰は互いに独立して1～25個の炭素原子を有する有機基又は水素を表す、請求項1～3のいずれか1項に記載の使用。

【請求項5】

顔料粒子と、アミン官能性化合物と、を含む組成物であって、前記アミン官能性化合物が以下を含む、組成物：

30

i . 少なくとも1つのエーテル単位E及び少なくとも1つのエステル単位Sから成る、少なくとも1つのセグメントであって、前記エーテル単位E及びエステル単位Sは、エーテル連結によって又はエステル連結によって接続され、エーテル単位E及びエステル単位Sの数の合計は少なくとも3であり、前記エーテル単位E及びエステル単位Sはランダムな順序に配列されており、前記エステル単位Sと前記エーテル単位Eとのモル比を19：1～1：1の範囲で有する、少なくとも1つのセグメント、及び

ii . 三級アミン基、三級アミン基の塩、及び四級アンモニウム基から選択される、少なくとも1つのアミン基iiであって、前記少なくとも1つのセグメントはこの少なくとも1つのアミン基iiを含む重合開始部分に共有結合により連結されている、少なくとも1つのアミン基ii。

40

前記エステル単位Sは、ラクトンモノマーの開環重合反応によって形成され、

前記エーテル単位Eは、脂肪族、環状脂肪族、芳香族、及び/又は芳香脂肪族グリシジルエーテル、グリシジルエステル、オレフィンオキシド、及びオキセタンモノマーからなる群から選ばれるいずれか一つ以上の重合により生成され、

前記重合開始部分は、ポリエチレンイミンを含み、

前記少なくとも1つのセグメント及び前記重合開始部分の総重量に対して、アミン官能性化合物の前記少なくとも1つのセグメントは40～98重量%である。

【請求項6】

50

少なくとも1つの有機結合剤をさらに含む、請求項5に記載の組成物。

【請求項7】

前記結合剤が、ポリウレタン、硝酸セルロース、セルロースアセトブチラート、アルキド、メラミン、ポリエステル、塩素化ゴム、エポキシド、又はアクリレート系の樹脂を含む、請求項6に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アミン官能性化合物、当該アミン官能性化合物の使用、当該アミン官能性化合物を含む組成物、及びその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

液体中に溶解又は分散形態で存在する湿潤剤は、表面張力又は界面張力を低下させ、それによってその液体の湿潤容量を増加させる。このようにして、湿潤剤は表面が液体によって容易に湿潤されるようにする。

【0003】

分散剤は一般に、結合剤、塗料、コーティング、顔料ペースト、プラスチック及びプラスチックブレンド、接着剤、及びシーリングコンパウンド中の固体粒子を安定化させるため、対応する系の粘度を低下させるため、及び流動特性を改善するために好適である。

【0004】

液体媒体中への固体の導入を可能にするためには、高い機械力が必要である。分散力を低減し、固体粒子の解膠のために必要とされる系内への総エネルギー入力を最小化し、そしてひいては分散時間を最小化するためにも、分散剤を使用することが慣例となっている。この種の分散剤は、アニオン性、カチオン性、及び/又は中性の構造を有する表面活性物質である。これらの物質は、少量で、固体に直接適用するか又は分散媒体に添加される。分散操作後に、凝集固体が一次粒子へ完全に解膠した後、再凝集が起こり、それによって分散の努力が完全に又は部分的に帳消しになってしまう場合があることもまた知られている。

20

【0005】

不適切な分散及び/又は再凝集の結果として、色ずれ、液体系における粘度の上昇、及び塗料及びコーティングにおける光沢の喪失、並びにプラスチックにおける機械的強度及び材料均質性の低下といった望まない効果が典型的に起こる。

30

【0006】

実際には、湿潤剤及び/又は分散剤として使用するために様々なタイプの化合物が考えられ得る。このことは特に、顔料、充填剤、及び繊維等の異なる分散対象粒子との多種多様な結合剤に特に基づく、多くの異なるタイプの系が存在するという事実に起因する。顔料及び充填剤の分散に関しては、分散剤は、官能基として三級アミン基又はそれらの誘導体含有して、カチオン性官能性分散剤を提供してもよい。

【0007】

特許文献1には、ポリアミン付加化合物、その製造方法、湿潤剤及び分散剤としてのこれらの使用、及び前記付加化合物を含有する塗料及びプラスチック材料が記載されている。

40

【0008】

昨今使用されている有機又は無機顔料の多様性を考慮すると、十分な安定化が十分に確保されているとは言えず、したがって、分散剤の性能のさらなる改善がなお必要とされている。特に、ポリエステルセグメントを含む分散剤は、低温度、例えば、10以下での結晶化傾向の問題を有し得る。特に、ポリカプロラクトンセグメントは、低温で結晶化する傾向が強い。分散剤の分散能は、分散剤の結晶化に起因して悪影響を受ける場合があり、及び結果として生ずる分散は、不適切な分散及び/又は再凝集を起こしがちである。これにより、色ずれ、光沢の喪失、及び/又は分散系の粘度上昇が引き起こされる場合があ

50

る。加えて、分散剤そのものの添加性等のハンドリング性も、分散剤の結晶化によって悪影響を受ける場合がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】米国特許出願公開第2017/0190840号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、本発明の目的は、分散剤の技術分野で既知の状況である上述した不都合な点を取り除くことであり、言い換えれば、粒子の効果的な安定化を提供する、及び特には顔料を分散するための、分散剤を開発することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

第一の態様では、本発明は、以下を含むアミン官能性化合物を提供する：

i . 少なくとも1つのエーテル単位E及び少なくとも1つのエステル単位から成る、少なくとも1つのセグメントであって、前記エーテル単位及びエステル単位はエーテル連結によって又はエステル連結によって接続され、エーテル単位及びエステル単位の数の合計は少なくとも3であり、前記エーテル単位及びエステル単位はランダムな順序で配列されている、少なくとも1つのセグメント、及び

ii . 三級アミン基、三級アミン基の塩、及び四級アンモニウム基から選択される、少なくとも1つのアミン基iiであって、前記少なくとも1つのセグメントはこの少なくとも1つのアミン基iiを含む重合開始部分に共有結合により連結されている、少なくとも1つのアミン基ii。

【0012】

さらなる態様では、本発明は、以下を含むアミン官能性化合物を提供する：

i . エーテル連結又はエステル連結によって互いに接続された少なくとも1つのエーテル単位及び少なくとも1つのエステル単位から成る、少なくとも1つのセグメントであって、各セグメントは2つのエステル連結間の最大部分によって画定され、エーテル単位及びエステル単位の数の合計は少なくとも3であり、前記少なくとも1つのセグメントは、2つの隣接するエーテル単位間のエーテル連結の平均数Lと、エーテル単位の平均数Eと、を含み、比Rが式(I)： $L / (E - 1)$ によって定義され、Eが1.0よりも大きい場合にはRは1.0よりも小さく、Eが1.0に等しい場合にはLは0.0よりも大きい、少なくとも1つのセグメント；及び

ii . 三級アミン基、三級アミン基の塩、及び四級アンモニウム基から選択される、少なくとも1つのアミン基であって、前記少なくとも1つのセグメントはこの少なくとも1つのアミン基iiを含む重合開始部分に共有結合により連結されている、少なくとも1つのアミン基。

【0013】

前記少なくとも1つのセグメントのエーテル単位(i a)及びエステル単位(i b)は、エーテル連結又はエステル連結によって互いに接続されている。エーテル単位(i a)は、オキシランモノマー又はオキセタンモノマー等の環状エーテルモノマーの開環重合反応によって形成されてよい。エステル単位(i b)は、ラクトンモノマー、例えばイブシロンカプロラクトン等の環状エステルモノマーの開環重合反応によって形成されてよい。

【0014】

エーテル連結は、オキシ結合、即ち-O-として定義される。エーテル連結は、2つの隣接するエーテル単位間で形成されてもよく、またエーテル単位と、エステルモノマーのヒドロキシル末端位におけるエステル単位との間で形成されてもよい。エステル連結は、下記のカルボキシレートエステル結合として定義される。

【0015】

10

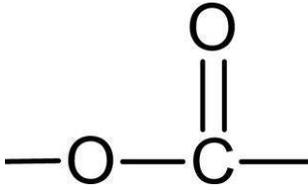
20

30

40

50

【化1】



【0016】

エステル連結は2つの隣接するエステル単位間で形成されてよく、またエーテル単位とエステルモノマーのカルボン酸末端位におけるエステル単位との間で形成されてもよい。

【0017】

前記少なくとも1つのセグメント i は、少なくとも1つのエーテル単位 (i_a) 及び少なくとも1つのエステル単位 (i_b) から成る。前記少なくとも1つのセグメント i の各々は、少なくとも1つのエーテル単位 i_a 及び少なくとも1つのエステル単位 i_b で構成される、全部で少なくとも3つの単位を有する。故に、前記少なくとも1つのセグメントのエーテル単位の平均数 E は少なくとも1.0である。 E が1.0に等しい場合には、 L は0.0よりも大きいことが必要である。 E が1.0よりも大きい場合には、比 R は1.0よりも小さい。

【0018】

前記セグメントにおけるエーテル単位及びエステル単位の並びが、本発明の基本的な態様である。一方では一般に、エーテル単位及びエステル単位の対応するブロック構造を提供することが可能であるが、他方ではそれらの構造単位がセグメント内に多少なりともランダムに共重合された構造(ランダム共重合型等)を生成することも可能である。本発明によれば、前記セグメントは、エステル単位及びエーテル単位の並びを提供するものであり、この際、2つの隣接するエーテル単位間のエーテル連結の平均数 L 及び比 R は、セグメント内でエステル単位及びエーテル単位がどのくらいランダムに配列されているかの定量的尺度として提供される。

【0019】

式(I)に従う比 R は、2つの隣接するエーテル単位間のエーテル連結の平均数 L が、前記並びに沿って、エーテル単位がエステル単位によって交代されている(統計的又は非統計的な)変化に関係しているという理解に基づく。前記並びがポリエーテルブロック及びポリエステルブロックの2ブロック構造によって形成される場合、2の隣接するエーテル単位間のエーテル連結の平均数 L は、セグメント内のエーテル単位の平均数の合計 E マイナス1つのエーテル単位(即ち $E - 1$) に等しくなる。故に、ポリエーテルブロック及びポリエステルブロックの前記2ブロック構造については、 L が $(E - 1)$ に等しいため、式(I)は1.0に等しい。

【0020】

前記セグメントが、少なくとも1つのエステル単位によって中断されるエーテル単位の並びを幾つか有する場合、2つの隣接するエーテル単位間のエーテル連結の平均数 L はそれに伴い減少することとなり、一方でセグメント内のエーテル単位の平均数 E は一定に保たれ得る。結果として、比 R はしたがって1.0未満となる。

すなわち、 $R = L / (E - 1) < 1.0$

【0021】

比 R が1.0よりも小さい場合、前記アミン官能性化合物は、分散剤としての分散能の向上などの、特性の改善を提供する。特に、このアミン官能性化合物はより低い結晶化傾向を示すため、低温においてアミン官能性化合物により提供される分散安定性が改善され得る。アミン官能性化合物の特性の改善は、そのアミン官能性化合物を分散剤として使用した場合の、色の改善、光沢の改善、及び/又は分散体の粘度の低下であり得る。加えて、その低い結晶化傾向に起因して、添加剤組成物中での前記アミン官能性化合物の取り扱いがより容易となる。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

重合開始部分

アミン官能性化合物は、重合開始部分を含む。重合開始部分は、前記エーテル単位及びエステル単位の開環重合を開始して前記少なくとも1つのセグメント i を形成するために使用される重合開始分子の残基である。前記重合開始部分はアミン基 i を含む。前記重合開始部分は、前記少なくとも1つのセグメント i に共有結合により連結されている。前記重合開始分子（即ち、重合開始化合物の）は、重合開始分子の官能基がエーテル単位とエステル単位との付加反応を開始し、それにより前記少なくとも1つのセグメント i を形成した後、セグメント i に共有結合により連結される。前記付加反応を開始するための重合開始分子の官能基の例としては、ヒドロキシル基、一級アミン基、及び二級アミン基が挙げられる。

10

【 0 0 2 3 】

前記重合開始化合物は、

一般式 (I I) : $Y(-X-H)_q$

で表され得る。式中、 Y は 1 ~ 500 個の炭素原子を含有する有機基により表され、 X は O 、 NH 、及び $/$ 又は NR^1 により表され、 $q = 1 \sim 100$ である。通常、 R^1 は独立に選択されて Y の炭素原子に対する化学結合及び $/$ 又は 1 ~ 20 個の炭素原子を含有する独立に選択された有機基により表される。

【 0 0 2 4 】

実施形態において、重合開始部分は1つのセグメントに対してのみに共有結合により連結されている。この実施形態では、重合開始分子は、典型的にモノ官能性 (q は 1 である) であり、開環重合反応時、本発明に従うセグメントの1つの鎖のみを形成可能である。代替の実施形態では、重合開始部分は1つよりも多いセグメントに共有結合により連結されている。これらの実施形態では、重合開始分子は多官能性 (q は 1 よりも大きい) であり、開環重合反応に起因して1つよりも多い鎖（本発明に従う1つよりも多いセグメント）を形成可能である。

20

【 0 0 2 5 】

アミン官能性化合物は、

一般式 (I I I) : $Y(-X-W)_q$

で表され得る。式中、 Y は、上記と同様に 1 ~ 500 個の炭素原子を含有する有機基により表され、 X は、上記と同様に O 、 NH 、及び $/$ 又は NR^1 により表され、 $q = 1 \sim 100$ であり、及び W は本発明に従うセグメントである。通常、 R^1 は独立して選択されて Y の炭素原子に対する化学結合及び $/$ 又は 1 ~ 20 個の炭素原子を含有する独立に選択された有機基により表される。

30

【 0 0 2 6 】

このアミン官能性化合物の式 (I I I) において、重合開始部分は構造 $Y-X$ により表される。故に、重合開始部分は、基 Y と、基 Y をセグメント W に共有結合により接続する連結 X とを含有する。

【 0 0 2 7 】

三級アミン基、三級アミン基の塩、及び四級アンモニウム基から好適に選択される、アミン官能性化合物の前記少なくとも1つのアミン基 i は、分散体の粒子又は繊維に対する親和的結合のための官能基を提供する。

40

【 0 0 2 8 】

加えて、アミン官能性化合物の前記少なくとも1つのアミン基 i は、エポキシド系のような求核性硬化系の硬化反応を妨げたり加速したりしない。

【 0 0 2 9 】

セグメント単位の順序

一般に、エーテル単位及びエステル単位がセグメントに沿って交互に配列される度合いが増すほど、比 R は 1.0 よりも小さくなり 0.0 に近づくことになる。典型的には、セグメントの混合物がアミン官能性化合物中に存在し、各セグメントにおいてエーテル単位

50

の平均数 E が互いに等しく（例えば 4.0 エーテル単位）及び 2 つの隣接するエーテル単位間のエーテル連結の数 L がそのセグメント内で統計的分布を有する（即ち、4.0 エーテル単位を用いる場合 0.0 ~ 3.0 の間となる）場合には、比 R は実質的に 0.5 に等しくなる。

【0030】

究極的には、セグメントの各々がエーテル単位及びエステル単位の完全な交互構造（例えば $i a - i b - i a - i b$ 構造）を有する場合には、2 つの隣接するエーテル単位間のエーテル連結の平均数 L は 0.0 に等しい（エーテル連結 L は存在しないため）。故に、完全な交互構造に対する比 R は 0.0 に等しい。

【0031】

代表的な一実施形態では、前記少なくとも 1 つのセグメントは、エステル単位とエーテル単位とのモル比が 1.9 : 1 ~ 1 : 1 の範囲である。エステル単位の量が多いほど、アミン官能性化合物の、粒子を含む分散系に対する適合性が良好となる。さらに、エステル単位の量が多く、式 (I) により定義された比 R が特定の値のセグメント構造では、所望の技術的効果が増強される。

【0032】

好ましくは、前記少なくとも 1 つのセグメントは、エステル単位とエーテル単位とのモル比が 9 : 1 ~ 1 : 1 の範囲である。

【0033】

代表的な実施形態では、エーテル単位の、隣接するエステル単位への単位連結の数は、少なくとも 2 であり、好ましくは少なくとも 3 である。エーテル単位の隣接するエステル単位への単位連結の数が多いほど、前記エーテル単位とエステル単位とが交互に配列されている度合いが大きい。

【0034】

代表的な実施形態では、比 R は 0.9 よりも小さく、好ましくは R は 0.8 よりも小さく、より好ましくは R は 0.7 よりも小さい。比 R が小さいほど、前記エーテル単位とエステル単位とが交互に配列されている度合いが大きい。

【0035】

代表的な一実施形態では、比 R は実質的に 0.5 に等しい。この実施形態では、前記少なくとも 1 つのセグメントの前記エーテル単位及びエステル単位は、ランダムな順序で配列される。前記少なくとも 1 つのセグメントのエーテル単位及びエステル単位がランダムな順序で配列される場合には、比 R は実質的に 0.5 に等しくなる。エーテル単位とエステル単位とのモル比が 1.0 : 1.0 に等しく、セグメントの付加重合反応中、エステル単位のエーテル単位への接続の機会が実質的にエーテル単位のエーテル単位への接続の機会に等しい場合には、結果として生ずるセグメントの比 R は約 0.5 である。特に、この例では、付加重合反応中に、エステル単位のエーテル単位への接続の反応速度は実質的に、エーテル単位のエーテル単位への接続の反応速度に等しい。実施例においては、セグメントの付加重合反応のためのエーテル単位とエステル単位とのモル比を調節することによって、セグメントの比 R はそれに応じて 0.5 未満又は 0.5 超に調整され得る。

【0036】

一実施例では、比 R は 0.3 ~ 0.7 であり、好ましくは比 R は 0.4 ~ 0.6 である。

【0037】

代表的な一実施形態では、比 R は実質的に 0.0 に等しい。この実施形態では、前記少なくとも 1 つのセグメントのエーテル単位及びエステル単位は、実質的に交互の順序に配列されている。比 R は少なくとも 0.0 である。前記エーテル単位とエステル単位とのモル比が 1 : 1 であり、且つ前記少なくとも 1 つのセグメントのエーテル単位及びエステル単位が完全な交互の順序に配列されている場合、比 R は 0.0 に等しい。加えて、エーテル単位とエステル単位とのモル比に関わらずエーテル単位が常に 1 以上のエステル単位によって交代されている場合も、比 R は 0.0 に等しい。これらの実施形態の全てにおいて

10

20

30

40

50

、前記少なくとも1つのセグメントの2つの隣接するエーテル単位間のエーテル連結の数Lは、0.0に等しい。

【0038】

一実施例では、比Rは0.0~0.1である。

【0039】

エーテル単位 ia

代表的な一実施形態では、前記エーテル単位は、

式(IV)： $-[CR^{30}_2]_n-O-$

から成る群から選択され、式中nは2又は3の整数であり、 R^{30} は互いに独立して1~25個の炭素原子を有する有機基又は水素を表す。

10

【0040】

R^{30} の有機基は、1~25個の炭素原子を含有する接続基 $\sim R^{101}-CH_2-O\sim$ であってよく、式中 R^{101} は独立して選択され、1~25個の炭素原子を含有する有機基により表される任意の基である。

【0041】

R^{30} が接続基 $\sim R^{101}-CH_2-O\sim$ である場合、前記エーテル単位は、他のエステル単位及び/又はエーテル単位に対して3つの連結を有し得る。実際、前記接続基は、式(II)に従うエーテル単位の両端におけるエーテル単位の2つの可能な連結に加えて、エーテル単位又はエステル単位に対する3つ目の連結の可能性を提供する。例えば、接続基 $\sim R^{101}-CH_2-O\sim$ は、 $\sim R^{101}-CH_2-O-[CR^{30}_2]_n-O-$ に従う構造要素を形成するべく、別のエーテル単位に連結され得る。

20

【0042】

nが2に等しい場合には、前記エーテル単位は、対応するエポキシ官能性モノマーの重合により生成される。好適なタイプ又は種としては、例えば、脂肪族、環状脂肪族、芳香族、及び/又は芳香脂肪族グリシジルエーテル、グリシジルエステル、及びオレフィンオキシド、例えば C_1-C_{20} -アルキルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレシルグリシジルエーテル、ナフチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、p-tert-ブチル-フェニルグリシジルエーテル、2-エチル-ヘキシルグリシジルエーテル、 $C_{12}-C_{14}$ -グリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2,3-エポキシプロピルネオデカノエート(Cardura(登録商標)E10、Resolution Performance Products)、 C_4-C_{20} -オレフィンオキシド、例えば、1,2-オクテンオキシド、1,2-ノネンオキシド、1,2-ウンデセンオキシド、1,2-ドデセンオキシド、1,2-オクタデセンオキシド、4-メチル-1,2-ペンテンオキシド、1,2-ブテンオキシド、プロペンオキシド、エチレンオキシド、スチレンオキシド、ブタジエンモノキシド、イソプレンモノキシド、シクロペンテンオキシド、及び/又は2-エチル-1,2-ブテンオキシドが挙げられる。

30

【0043】

前記エーテル単位が、接続基 $\sim R^{101}-CH_2-O\sim$ を含有する場合には、この構造単位は、例えばグリシドールのような、少なくとも1つのヒドロキシル官能基を有する対応するエポキシ官能性モノマーから誘導される。

40

【0044】

特定の実施形態では、nが2に等しい場合には、 R^{30} のうちの少なくとも1つは式 $-R^{31}-O-R^{32}$ を有するエーテル基を表し、式中、 R^{31} 及び R^{32} は互いに独立して1~30個の炭素原子を有する有機基を表す。好適なタイプ又は種としては、例えば、脂肪族、環状脂肪族、芳香族、及び/又は芳香脂肪族グリシジルエーテル、グリシジルエステル、及びオレフィンオキシド、例えば C_1-C_{20} -アルキルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレシルグリシジルエーテル、ナフチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、p-tert-ブチル-フェニルグリシジルエーテル、2-エチル-ヘキシルグリシジルエーテル、 $C_{12}-C_{14}$ -グリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルが挙げられる。これらの実施形態によるエーテル単位は、セグメン

50

トの結晶化傾向をさらに低下させる。

【0045】

nが3に等しい場合には、前記エーテル単位は、対応するオキセタンモノマーの重合により生成される。好適なタイプ又は種としては、例えば、非置換のオキセタン及びその脂肪族、環状脂肪族、芳香族、及び/又は芳香脂肪族誘導体、例えば3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン及び、3-エチル-3-(2-エチルヘキシルオキシメチル)オキセタン、3,3-ジプロピルオキセタン、3,3-ジエチルオキセタン、3-エチル-3-ブチルオキセタン、3-ブチル-3-メチルオキセタン、3-エチル-3-メチルオキセタン、及びエチルヘキシルオキセタンが挙げられる。

【0046】

前記エーテル単位が接続基 $\sim R^{101} - CH_2 - O \sim$ を含有する場合には、この構造単位は、少なくとも1つのヒドロキシル官能基を有する対応するオキセタン官能性モノマー、例えば、3-エチル-3-(ヒドロキシメチル)オキセタン、3-メチル-3-(ヒドロキシメチル)オキセタン、及び、統計的構造、ブロック構造、又は勾配構造に配列することができる1~10個のエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドによるエトキシ化又はプロキシ化により得られるそれらの誘導体から誘導される。

【0047】

エステル単位 i b

エステル単位 i b は、プロピオラクトン、バレロラクトン、ブチロラクトン、イプシロン-カプロラクトン及びデルタ-バレロラクトン等のカプロラクトンといった、環状エステルの開環重合反応により形成されてよい。イプシロン-カプロラクトンは、開環重合反応においてそれ自身及び環状エーテルの両方と反応し得る、容易に入手可能なカプロラクトンである。前記エステル単位 i b は、エーテル単位に対してランダムな順序の配列において容易に得ることができる。

【0048】

好ましい実施形態では、セグメント i は、イプシロン-カプロラクトン及び環状エーテルの開環重合反応により形成される。

【0049】

アミン基 i i

本発明において、前記アミン官能性化合物の重合開始部分は、前記少なくとも1つのアミン基 i i を含む。

【0050】

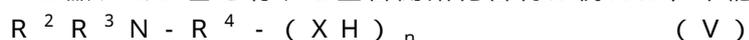
特定の実施例では、三級アミン基を含む重合開始化合物、又は一級アミン基を含む重合開始化合物、又は二級アミン基を含む重合開始化合物、又は三級アミン基、一級アミン基、及び二級アミン基の組み合わせを含む重合開始化合物が、本発明によるアミン官能性化合物の調製のために有用である。

【0051】

特定の実施例では、三級アミン基は重合開始分子の構造中に既に含有されている。故に、式(II)において、三級アミン基は基Y中に含有される。これらの実施例では、重合開始分子は、少なくとも1つのアミン基 i i を三級アミン基の形態で提供する。任意で、前記三級アミン基は塩に変換されてもよく、又は四級化されてもよい。この変換は好ましくは、セグメント i の形成後に行われる。これらの例では、前記三級アミン基は、重合開始化合物そのものの分子構造中に既に含有されている。例としては、三級アミンを有するアミノ官能性化合物及び三級アミンを有するヒドロキシル官能性化合物が挙げられる。

【0052】

三級アミン基を有する重合開始化合物は例えば、下記一般式を有する：



式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、任意で別の三級アミンを含有する、有機基である。

n は、最小で1の整数である。

X は O、NH、及び/又は NR^1 によって表される。通常、 R^1 は独立して選択されて Y

10

20

30

40

50

の炭素原子に対する化学結合及び/又は1~20個の炭素原子を含有する独立に選択された有機基により表される。

【0053】

式(II)に従う重合開始化合物のY中に含有され得る三級アミンについて：

三級アミンを有するヒドロキシ官能性化合物は、 $Y(-O-H)_q$ として作用してもよい。

【0054】

三級アミンを有する適切なヒドロキシル官能性化合物の例としては、2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノプロパノール、3-ジエチルアミノプロパノール、2-[2-(ジメチルアミノ)エトキシ]エタノール、N, N, N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N, N-ジメチルイソプロパノールアミン、N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アニリン、N, N, N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチル-ビスアミノエチルエーテル、及びN, N-ビス-(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン、トリス(2-ヒドロキシエチル)アミンが挙げられる。

【0055】

あるいは又はさらに、前記重合開始化合物の一級アミン基及び/又は二級アミン基(即ち式(II)中の基X)は、本発明によるセグメントiを形成するための環状エーテル及び環状エステルの開環付加反応を開始させるための開始剤位置として使用される官能基として作用してもよい。前記一級アミン基又は二級アミン基を用いて開環付加反応を開始させる場合、前記一級アミン基及び二級アミン基の各々は、第一付加モノマーが環状エーテルである場合には三級アミン基に変換されてもよい。

【0056】

こうして、前記重合開始化合物は最初に一級アミン基又は二級アミン基を含んでいてもよく、このアミン基は、エーテル単位及びエステル単位の付加反応を開始させるように作用し、エーテル単位へのその重合開始部分のカップリングの結果として三級アミン基に変換される。その場合には、この三級アミン基は、重合開始部分からセグメントiの隣接するエーテル単位への連結(即ちX)となる。

【0057】

三級アミン基iiに変換されることができ一級アミン基又は二級アミン基を有する重合開始化合物の典型例は、少なくとも1つの一級アミン基及び/又は少なくとも1つの二級アミン基を有するモノ官能性アミン及びポリ官能性アミンである。

【0058】

どちらにせよ、前記重合開始部分は、前記アミン官能性化合物中のセグメントiに共有結合により連結される場合、三級アミン基iiを含有する。

【0059】

代表的な実施形態では、重合開始部分は、エーテル基、エステル基、二級アミド基、三級アミド基、二級アミン基、及び三級アミン基から成る群のうちの1つを介して前記少なくとも1つのセグメントに連結される。

【0060】

前記重合開始化合物の官能基がヒドロキシル基であり且つ前記第一単位がエーテル単位である場合、前記少なくとも1つのセグメントはエーテル基を介して前記重合開始部分に連結される。

【0061】

前記重合開始化合物の官能基がヒドロキシル基であり且つ前記第一単位がエステル単位である場合、前記少なくとも1つのセグメントはエステル基を介して重合開始部分に連結される。

【0062】

前記重合開始化合物の官能基が一級又は二級アミン基であり且つ前記第一単位がエステル単位である場合、前記少なくとも1つのセグメントは二級アミド基又は三級アミド基を

10

20

30

40

50

介して重合開始部分に連結される。

【0063】

前記重合開始化合物の官能基が一級又は二級アミン基であり且つ前記第一単位がエーテル単位である場合、前記少なくとも1つのセグメントは二級アミン基又は三級アミン基を介して重合開始部分に連結される。

【0064】

本発明のさらに好ましい実施形態では、対応する重合開始剤 $Y(-X-H)_q$ はアミノヒドロキシ化合物であり、式中、 X は O 及び NH 及び $/$ 又は NR^1 により表され、ただし、 q は 2 である。

【0065】

適切なアミノヒドロキシ化合物の例としては、エタノールアミン、プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、4-アミノブタノール、5-アミノペンタノール、6-アミノヘキサノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、 N -メチルエタノールアミン、 N -エチルエタノールアミン、 N -ブチルエタノールアミン、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、ジイソプロパノールアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、及び N -(2-ヒドロキシエチル)アニリンが挙げられる。

【0066】

本発明の特定の一実施形態では、対応する重合開始剤 $Y(-X-H)_q$ はアミン化合物であり、式中、 X は NH 及び $/$ 又は NR^1 により表される。本発明によるアミン官能性化合物の合成に使用されるアミン化合物 $Y(-X-H)_q$ は、 O 及び $/$ 又は N 等の追加のヘテロ原子及び $/$ 又はエーテル、アミド、及び $/$ 又はウレア基を含有してもよい。 Y ラジカルは、前記アミン官能性化合物の形成において不活性である $C=C$ 二重結合及び $/$ 又は三級アミン基等の追加の基を含有してもよい。任意で存在するエーテル基は、ブロック構造において存在してもよく(例えば、ポリエチレンオキシドブロック-ポリプロピレンオキシドブロック)、勾配を形成してもよく、又はランダムに配列されてもよい。

【0067】

本発明の特定の一実施形態では、 X は NH 及び $/$ 又は NR^1 により表され、 $q = 1 \sim 200$ 、好ましくは $q = 2 \sim 50$ であり、 Y は $1 \sim 250$ 個のアミノ基を有する。通常、 R^1 は独立に選択されて Y の炭素原子に対する化学結合及び $/$ 又は $1 \sim 20$ 個の炭素原子を含有する独立に選択された有機基により表される。

【0068】

重合開始剤 $Y(-X-H)_q$ として使用することのできる適切なモノ官能性アミンの例としては、例えば、脂肪族、環状脂肪族、芳香族、及び $/$ 又は芳香脂肪族アミンが挙げられる。それらの例としては、ブチルアミン、ヘキシルアミン、2-エチル-1-ヘキシルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミン、ジブチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ベンジルアミン、 N -ベンジルメチルアミン、及び N -フェニルベンジルアミン、及びシクロヘキシルアミンが挙げられる。

【0069】

さらなる例としては、(硬化)タローアミン、ココスアミン、ステアリルアミン、及び $C_{16} - C_{22}$ アルキルアミンのような飽和及び不飽和一級脂肪族アミン (Ecogreen Oleochemicals GmbHより商品名 Rofamin (登録商標)タイプで入手可能) が挙げられる。飽和及び不飽和一級並びに二級脂肪族(脂肪酸)アミン (Akzo Nobel Surface Chemistry LLCより商品名 Armeen (登録商標)タイプで入手可能) もまた重合開始剤として使用し得る。

【0070】

適切なモノ官能性アミンのさらなる例は、下記一般式により表されるポリエーテルモノアミンである：



式中、 R^t は、 $1 \sim 22$ 個の炭素原子、好ましくは $1 \sim 4$ 個の炭素原子を有するアルキル

10

20

30

40

50

残基である。d [O E t]、e [O P r]、及び f [O B u] 単位はいずれの順序に配列されてもよい。これには、特に、統計的並び又は [O E t]、[O P r]、及び / 若しくは [O B u] ブロックの形での配列、又は勾配の形での配列、例えば、ポリアルキレンオキシド鎖に沿って [O E t] 若しくは他のアルコキシ単位が多めの又は少なめの形が含まれる。

【 0 0 7 1 】

適切なポリエーテルモノアミンの例には、Huntsman Corporation 製の JEFFAMINE (登録商標) Mタイプ (例えば、JEFFAMINE (登録商標) M - 2070、JEFFAMINE (登録商標) M - 2005、JEFFAMINE (登録商標) M - 600、及び JEFFAMINE (登録商標) M - 1000) 及び Huntsman Corporation 製の Surfonaamine (登録商標) Lタイプ 及び Surfonaamine (登録商標) Bタイプ (例えば、Surfonaamine (登録商標) L - 100、Surfonaamine (登録商標) L - 200、Surfonaamine (登録商標) L - 207、Surfonaamine (登録商標) L - 300、Surfonaamine (登録商標) B - 60、Surfonaamine (登録商標) B - 100、Surfonaamine (登録商標) B - 200) がある。

10

【 0 0 7 2 】

好ましくは、 $d > e > f$ である。

【 0 0 7 3 】

特に好ましくは $f = 0$ 及び比 d / e は > 1 、より良好には > 2 、さらにより良好には > 3 、例えば、 $3 \sim 50$ である。

20

【 0 0 7 4 】

三級アミンを有するアミノ官能性化合物もまた $Y(-X-H)_q$ として使用してよい。

【 0 0 7 5 】

三級アミンを有する適切なアミノ官能性化合物の例としては、2 - (ジエチルアミノ) エチルアミン、2 (ジメチルアミノ) エチルアミン、3 - (ジメチルアミノ) プロピルアミン、3 - (ジエチルアミノ) プロピルアミン、ビス - (3 - ジメチルアミノプロピル) アミン、N - (3 - アミノプロピル) イミダゾール、1 - (3 - アミノプロピル) - 2 - メチル - 1 H - イミダゾール、2 - (1 H - イミダゾール - 1 - イル) エタナミン、2 - (アミノメチル) ピリジン、4 - (アミノメチル) ピリジン及び 3 - (2 - エチル - 1 H - イミダゾール - 1 - イル) プロパン - 1 - アミン、テトラメチルイミノビスプロピルアミンが挙げられる。

30

【 0 0 7 6 】

本発明の特定の一実施形態では、対応する重合開始剤 $Y(-X-H)_q$ としてポリアミン化合物を使用することができる。適切なポリアミン化合物の例としては、脂肪族直鎖状ポリアミン、例えば 1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン (DETA)、トリエチレンテトラミン (TETA)、テトラエチレンペンタミン (TEPA)、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン、及びより高分子の類縁体、式 $NH_2 - (C_2H_4NH)_n - C_2H_4 - NH_2$ ($n > 5$) に従う直鎖状縮合物、ジプロピレントリアミン、(3 - (2 - アミノエチル) アミノプロピルアミン、N, N - ビス(3 - アミノプロピル) メチルアミン、N, N - ジメチルジプロピレントリアミン、及び N, N' - ビス(3 - アミノプロピル) - エチレンジアミン、トリス(3 - アミノプロピル) アミン、トリス(2 - アミノエチル) アミンが挙げられる。さらなる例としては、イソホロンジアミン、4, 4' - ジアミノ - ジフェニルメタン、1, 3 - 及び 1, 4 - キシリレンジアミン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン、1, 4 - ビス(アミノメチル) シクロヘキサン、1 - ピペラジンエタンアミン、N, N' - ビス - (2 - アミノエチル) ピペラジン、N - [(2 - アミノエチル) 2 - アミノエチル] ピペラジン、ポリアルキレンオキシドに基づくジ及び / 又はポリアミンが挙げられ、アミン基を有する適切な低分子量のポリエーテルの例としては、例えば、Huntsman Corporation 製の JEFFAMINE (登録商標) D、ED、EDR、T、及び SDタイプ (例えば、D

40

50

- 230、D-400、D-2000、D-4000、HK-511、ED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148、EDR-176、T-403、T-3000、T-5000、SD-231、SD-401、SD-2001、ST-404)が挙げられる。典型的に、一級、二級、及び三級アミノ基を有する脂肪族及び分枝状ポリアミン、特にポリ(C₂-C₄)-アルキレンアミンが使用される。さらに適切な種は、ポリエチレンイミンと呼ばれ、Lupasol(登録商標)(BASF SE)のようなアジリジンホモポリマーであるもの又はEpomin(登録商標)タイプ(日本触媒)として知られる化合物などである。これらの化合物は、既知のプロセス(例えばエチレンイミンの重合)に従って合成される。

【0077】

分枝状構造を有し且つ三級アミノ基を有するポリアミンは、重合の開始に関して非反応性であるため、高い粘度を引き起こさない高分子構造が可能である。

【0078】

粒子表面では、一般に低分子量は弱い吸着をもたらすことが多いが、高分子量では取り扱い及び溶解性に関する問題を引き起こす場合がある。

【0079】

実施形態において、ポリアミン重合開始化合物は、200~100,000 g/mol、好ましくは200~25,000 g/mol、最も好ましくは200~10,000 g/molの平均分子量Mnを有する。

【0080】

実施形態において、前記ポリアミンはヒドロキシル基を含有せず、少なくとも200の分子量を有し、少なくとも4、好ましくは少なくとも8個の一級又は二級アミノ基を含有する。好ましいポリアミンは少なくとも6個の三級アミノ基を含有する。

【0081】

代替の実施形態では、ポリアミンはエポキシドモノマーで修飾され、その結果ヒドロキシル基を含有する。当該修飾ポリアミンは重合開始化合物として容易に使用できる。当該修飾ポリアミンはより少ない一級アミノ基及び/又は二級アミノ基を含有し、より多くのヒドロキシル基を含有する。当該修飾ポリアミンの利点は、得られるアミン官能性化合物が、セグメントに対するより少ないアミド連結(及びセグメントに対するより多くのエステル連結又はエーテル連結)を含有し、それにより、より粘度の低いアミン官能性化合物が得られることである。

【0082】

代替の実施形態では、ポリアミンは、マルチエポキシド(ジエポキシド、トリエポキシド、テトラエポキシド、ペンタエポキシド、又はヘキサエポキシド等)の、上述したような少なくとも1つの一級アミンを有する化合物及び少なくとも1つの一級アミンを有するオリゴアミンとの付加反応により調製されてもよい。

【0083】

アミン官能性化合物

代表的な実施形態では、前記少なくとも1つのセグメント及び前記重合部分の総重量に対して、アミン官能性化合物の前記少なくとも1つのセグメントは40~98重量%である。前記少なくとも1つのセグメント及び重合部分の前記合計重量に対して、好ましくは、アミン官能性化合物の前記少なくとも1つのセグメントは50~98重量%であり、より好ましくは、アミン官能性化合物の前記少なくとも1つのセグメントは80~98重量%である。

【0084】

末端ヒドロキシル基の後修飾

本発明によるアミン官能性化合物は、重合開始部分(式(II)中Y-Xで表される)及び少なくとも1つのセグメントiを含む。セグメントiが開環重合反応に起因して形成される場合、前記少なくとも1つのセグメントiの各々は典型的に、末端ヒドロキシル基を有する。実施形態において、前記セグメントの末端OH基は、完全に又は部分的に後修

10

20

30

40

50

飾される。例えば、末端ヒドロキシル基のうちの一つ以上は、カルボン酸とのエステル化反応によって、非環状酸無水物とのアセチル化反応によって、又は(モノ)イソシアネートとのモノ付加反応によって、変換されてもよい。

【0085】

本発明の別の実施形態では、本発明によるアミン官能性化合物の分散剤としての使用が提供される。

【0086】

本発明の別の実施形態では、本発明によるアミン官能性化合物の湿潤剤としての使用が提供される。

【0087】

本発明の別の実施形態では、粒子と本発明によるアミン官能性化合物とを含む組成物が提供される。

【0088】

当該アミン官能性化合物が含有されて、粒子のための分散剤として及び/又は湿潤剤として作用し得る。

【0089】

代表的な実施形態では、組成物中のアミン官能性化合物の量は、組成物の総重量に対して0.1~50.0重量%である。好ましくは、組成物中のアミン官能性化合物の量は、組成物の総重量に対して0.1~10.0重量%である。特に、アミン官能性化合物を分散剤として使用する場合には、前記量は組成物の粒子の分散安定性を増大させる。

【0090】

安定化が難しい固体を使用する場合、本発明による湿潤剤及び分散剤の量はずっと多くてもよい。必要とされる分散剤の濃度は、一般に分散対象の固体の比表面積に依存する。故に、例えば、どの顔料が含まれるかを知ることにもまた重要であり得る。一般に、有機顔料はより高い比表面積を有したがって、より大量の分散剤を必要とする傾向があるため、無機顔料の安定化に必要な分散剤の量は一般に、有機顔料を安定化させるために必要とされる量よりも少ないと言える。湿潤剤及び分散剤の典型的な添加量は、分散対象の固体、特に顔料に対してそれぞれ、無機顔料用の場合は1~30重量%であり、有機顔料用の場合は10~50重量%である。非常に細粒化された顔料、例えば、ある種のカーボンブラックの場合には、30~100%以上の添加量が必要とされる。

【0091】

代表的な実施形態では、組成物中の粒子と前記アミン官能性化合物との重量比は、1:1~20:1の範囲である。特に、前記アミン官能性化合物を分散剤として使用する場合には、この量によって、組成物中の粒子の分散安定性が増大される。

【0092】

代表的な実施形態では、前記組成物はさらに、少なくとも一つの有機結合剤を含む。前記有機結合剤は、ポリウレタン、硝酸セルロース、セルロースアセトブチラート、アルキド、メラミン、ポリエステル、塩素化ゴム、エポキシド、及びアクリレート系の、いずれか一つの樹脂であってよい。

【0093】

本発明の別の態様では、以下の工程を含む、本発明のアミン官能性化合物の製造方法が提供される：

a) 環状エステル及び環状エーテルを開環重合反応において共に反応させることによってセグメントを調製する工程であって、前記開環重合反応は、ヒドロキシル基、一級アミン基、及び二級アミン基から選択される少なくとも一つの官能基を含む重合開始化合物により開始され、前記重合開始化合物はアミン基 i 、一級アミン基、及び二級アミン基から選択される少なくとも一つの基を含む、工程。

【0094】

前記重合開始化合物は環状エステル及び環状エーテルの開環重合反応を開始させることによって、前記セグメントを形成する。前記重合開始化合物は、一つのセグメントの形成

10

20

30

40

50

を開始させるために好適なモノ官能性であってもよく、又は少なくとも2つのセグメントの形成を開始させるために好適な多官能性であってもよい。セグメントの形成後は、セグメントに対する共有結合が形成される。このようにして、重合開始部分が形成される。前記重合開始部分は、前記セグメントに対して形成された連結を含む、元の重合開始化合物の分子構造を含む。前記セグメントに対するこの連結は、重合開始化合物の(ヒドロキシル基、一級アミン基、及び二級アミン基から選択される)元の官能基と、重合開始部分に接続される前記第一単位とにより決定される。前記第一単位は、環状エーテルから形成されるエーテル単位及び環状エステルから形成されるエステル単位のうちの1つである。

【0095】

代表的な実施形態では、工程a)における環状エステルと環状エーテルとのモル比は、19:1~1:1の範囲である。好ましくは、工程a)におけるエステル単位とエーテル単位とのモル比は、9:1~1:1の範囲である。

10

【0096】

代表的な実施形態では、工程a)において、前記重合開始化合物はポリエチレンイミンを含む。前記ポリエチレンイミンは、実施形態においては、ヒドロキシル基と一級アミン基及び/又は二級アミン基との組み合わせを含む変性ポリエチレンイミンであってもよい。

【0097】

代表的な実施形態では、工程a)において、環状エステル及び環状エーテルは、反応条件に維持された反応混合物に、実質的に同時に添加される。環状エステル及び環状エーテルを開環重合反応において共に反応させることによるセグメントの調製は、セグメントのエーテル単位及びエステル単位がランダムな順序で配列されるように行われてよい。一実施形態では、環状エステル及び環状エーテルは、反応条件に至らしめる前に、共に混合される。一実施例では、環状エステル及び環状エーテルの混合物は、セグメントのエーテル単位及びエステル単位がランダムな順序に重合されるように、制御可能に、例えば滴下により、反応混合物に添加されてよい。

20

【0098】

代表的な実施形態では、工程a)において、前記重合開始化合物は、環状エステル及び環状エーテルを含有する反応条件に維持された反応混合物に添加される。この実施形態では、工程a)は、環状エステル及び環状エーテルを含有する反応混合物を形成する工程と、この反応混合物を、付加反応のために好適な温度及び好適な雰囲気といった反応条件に至らしめる工程と、この反応混合物に前記重合開始化合物を添加する工程と、を含む。反応条件のために好適な雰囲気は、酸素を含まない雰囲気であってもよい。

30

【0099】

一実施例では、前記重合開始化合物は液体形態で前記反応混合物に滴下される。前記重合開始化合物は、溶媒に溶解されてもよく、溶解された重合開始化合物が反応混合物に滴下されてもよい。

【0100】

記載されたモノマーの開環重合を促進するいずれかの触媒を用いてもよい。代表的な触媒としては、ブロンステット/ルイス酸($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ / AlCl_3 、 BF_3 、 ZnCl_2 、希土類トリフラート類($\text{Sc}(\text{OTf})_3$)、グアニジン類、及びアミジン類、例えば、(1,5,7-トリアザピシクロ[4.4.0]デカ-5-エン(TBD)、N-メチル-1,5,7-トリアザピシクロドデセン(MTBD)、及び1,8-ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)、ホスファゼン、チオウレア-アミン、NH-カルベン、及び酵素が挙げられる(H. Sardon, A. Pascual, D. Mecerreyes, D. Taton, H. Crampil, J. Hedrick, *Macromolecules* 2015, 48, 3153-3165)。

40

【0101】

好ましい触媒の種類には、環状エステル及び環状エーテルの両方の同程度の反応性を提供する AlCl_3 / DBUのような二元触媒系がある(S. Naumann, P. Sch

50

olten, J. Wilson, A. Dove, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 14439-14445)。

【0102】

前記触媒は触媒的に有意な量で使用され、この量は、反応物の性質及び量、温度及び混合に依存する。0.001~5重量パーセントの触媒濃度が典型的であり、0.01~2重量パーセントの濃度が好ましい。

【0103】

重合反応中により多くの反応性モノマーを添加するセミバッチ製造が、関連のランダムポリマーを生成するさらなる可能性を与え得る。

【0104】

両タイプのポリマー(ブロック型及びランダム型)の特性決定のために、例えば、元素分析、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、UV及びIR分光法、GPC及びDSC等の、様々な分析方法を使用し得る。対応するホモポリマー(それぞれ1つの関連のモノマータイプに基づく)のガラス転移温度が十分に異なるならば、DSC(示差走査熱量計)測定によって、対応するホモポリマーとランダムポリマーとを識別することが可能である。ブロックポリマーとランダムポリマーとを識別するための分析方法の詳細な説明は、文献(Polymer, Synthese, Eigenschaften und Anwendung, S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014, S. 397-399)中に記載されている。

【0105】

特定の実施例においては、両タイプのポリマー(ブロック型及びランダム型)の特性決定は、以下の工程を含む方法によって行われてよい: 第一に、少なくとも1つのセグメントのエステル連結を加水分解することによって、エステル基を含まない前記少なくとも1つのセグメントの並びを得る工程。これらの並びは、いくつかの、隣接するエーテル単位間のエーテル連結Lで構成され、及び任意でエステル単位のエーテル単位に対するエーテル連結を含む、種々の並びの長さを有し得る。エーテル単位の並びの平均の数的長さは、例えばLC-MS技術及び/又はGPC技術に基づき決定されてよい。これらの測定から、隣接するエーテル単位間のエーテル連結の平均数Lが決定され得、かつエーテル単位の平均数Eが決定され得る。

【0106】

任意で、隣接するエーテル単位間のエーテル連結の平均数L、及び/又はエーテル単位の平均数Eは、例えば、NMRのような他の技術を用いて決定されてもよい。

【0107】

代表的な実施形態では、工程a)において、環状エーテルはヒドロキシル基を含む。一実施例では、環状エーテルはヒドロキシル基を1つ有するトリメチロールプロパンオキセタンモノマーである。環状エーテルの官能基はさらに、別の環状エーテル又は環状エステルと反応してセグメントの他の単位に対する少なくとも3つの連結を有するエーテル単位を形成してもよい。このようにして、分枝状セグメントが形成される。

【0108】

代表的な実施形態では、工程a)において、前記重合開始化合物は、1分子当たり少なくとも2つの開環重合反応を開始させる多官能性の開始剤であって、重合開始化合物の前記少なくとも1つの官能基は、2つのヒドロキシル基、2つの二級アミン基、及び一級アミン基から成る群のうちの少なくとも1つを含む。この実施形態では、前記重合開始化合物は、同じ重合開始化合物からの少なくとも2つの鎖の形成を開始させることにより多官能性である。このようにして、多官能性の重合開始化合物は、同じ重合開始化合物から、工程a)中に少なくとも2つのセグメントが形成されることを可能にする。

【0109】

本発明の別の態様では、以下を含むアミン官能性化合物が提供される:

i. エーテル連結又はエステル連結によって互いに接続されているエーテル単位及びエス

10

20

30

40

50

テル単位から成る、少なくとも1つのセグメントであって、前記少なくとも1つのセグメントの前記エーテル単位及びエステル単位はランダムな順序で配列されている、少なくとも1つのセグメント；及び

i i . 三級アミン基、三級アミン基の塩、及び四級アンモニウム基から選択される、少なくとも1つのアミン基であって、前記少なくとも1つのセグメントはアミン基 i i を含む重合開始部分に連結されている、少なくとも1つのアミン基。

【0110】

本発明の別の態様では、本発明によるアミン官能性化合物の製造方法による得ることのできるアミン官能性化合物が提供され、前記少なくとも1つのセグメントのセグメントの前記エーテル単位及びエステル単位はランダムな順序で配列され、前記アミン官能性化合物は、三級アミン基、三級アミン基の塩、及び四級アンモニウム基から選択される少なくとも1つのアミン基 i i を含み、この少なくとも1つのアミン基は、前記少なくとも1つのセグメントに共有結合により連結され、前記少なくとも1つのセグメントは、アミン基 i i を含む重合開始部分に連結されている。

【0111】

適用例

本発明のアミン官能性化合物は特に、例えば、塗料及びワニス、印刷インク、紙コーティング、皮革着色料及び織物着色料、ペースト、顔料濃縮物、セラミック、又は化粧用製剤の、製造又は加工のような、分散剤を使用する既知の分野において、及びとりわけ、これらの製品が顔料及び/又は充填剤のような固体を含む場合に、使用される。

【0112】

本発明のアミン官能性化合物はまた、合成、半合成、又は天然の巨大分子物質、例えばポリ塩化ビニル、飽和又は不飽和ポリエステル、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエチレン又はポリプロピレン等のポリオレフィンに基づくキャストリングコンパウンド及び/又はモールディングコンパウンドの製造又は加工において、使用することもできる。対応するポリマーを、例えば、キャストリングコンパウンド、PVCプラスチック、ゲルコート、ポリマーコンクリート、印刷回路基板、産業用塗料、木材及び家具用ワニス、車両仕上げ剤、海洋塗料、耐食塗料、缶コーティング及びコイルコーティング、装飾塗料及び建築塗料を製造するために、使用することができる。慣例的な結合剤の例としては、ポリウレタン、硝酸セルロース、セルロースアセトブチレート、アルキド、メラミン、ポリエステル、塩素化ゴム、エポキシド、及びアクリレートに基づく樹脂が挙げられる。水系コーティングの例としては、例えば、自動車車体用陰極性又は陽極性電着コーティング系が挙げられる。さらなる例としては、レンダー、ケイ酸塗料、エマルジョン塗料、水希釈可能なアルキドに基づく水系塗料、アルキドエマルジョン、ハイブリッド系、2成分系、ポリウレタン分散体、及びアクリレート分散体が挙げられる。

【0113】

本発明のアミン官能性化合物は特に、顔料濃縮物のような固体濃縮物を製造するための分散剤としても好適である。この目的のためには、例えば、アミン官能性化合物を有機溶媒、可塑剤、及び/又は水等のキャリア媒体中に導入して、分散用の固体を攪拌しながら加える。

【0114】

これらの濃縮物はさらに、結合剤及び/又は他の補助剤を含んでもよい。しかしながら、本発明のアミン官能性化合物を用いて、特に、結合剤を含まない安定な顔料濃縮物を製造することが可能である。前記ポリマーを用いて、顔料プレスケーキから流動可能な固体濃縮物を製造することも可能である。この場合、本発明のポリマーを、有機溶媒、可塑剤、及び/又は水を未だ含み得るプレスケーキと混和して、得られた混合物を分散する。様々な方法で製造される固体濃縮物をその後、例えばアルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリレート樹脂、ポリウレタン樹脂、又はエポキシ樹脂等の、様々な基材に組み込むことができる。顔料はしかしながら、溶媒を用いずに無溶媒で直接、本発明によるアミン官能

10

20

30

40

50

性化合物中に分散させることもでき、その場合は熱可塑性及び熱硬化性プラスチック製剤を顔料化するために特に好適である。

【0115】

本発明のアミン官能性化合物はまた、「サーマルインクジェット」及び「バブルジェットプロセス」等の「ノンインパクト」印刷プロセス用のインクの製造においても有利に使用できる。これらのインクは、例えば、水性インク製剤、溶媒系インク製剤、UV用途用の無溶媒又は低溶媒インク、及びワックス様インクであってもよい。

【0116】

本発明のアミン官能性化合物はまた、液晶ディスプレイ、液晶スクリーン、色分解装置、センサー、プラズマスクリーン、SED系のディスプレイ（表面伝導型電子放出素子ディスプレイ）、及びMLCC（積層セラミック化合物）用のカラーフィルターの製造にも有利に使用され得る。この場合、カラーレジストとも呼ばれる液体カラーフィルターワニスを、スピンコーティング、ナイフコーティング、これら2つの組み合わせ等の種々の適用プロセスのいずれかによって、又は例えばインクジェットプロセス等の「ノンインパクト」印刷プロセスを介して適用することができる。MLCC技術は、マイクロチップ及び印刷回路基板の製造において使用される。

10

【0117】

本発明のアミン官能性化合物はまた、例えば、メイクアップ、パウダー、リップスティック、毛髪着色剤、クリーム、ネイルワニス、及び日焼け止め製品等の化粧用製剤の製造に使用することもできる。これらの製品は、例えばW/O又はO/Wエマルジョン、溶液、ゲル、クリーム、ローション、又はスプレーのような通常の形態で存在してもよい。本発明のポリマーは、これらの製剤を製造するために使用される分散体において有利に使用することができる。これらの分散体は、水、ひまし油、又はシリコンオイル等の、これらの目的のためのコスメトロジーにおいて慣用されているキャリア媒体と、固体とを含んでもよく、固体の例としては、有機顔料、及び二酸化チタン又は酸化鉄等の無機顔料が挙げられる

20

【0118】

最後に、この種の分散剤はまた、基材上に色素性のコーティングを製造するために使用されてもよく、この場合、この色素性の塗料は基材上に塗布され、基材に塗布されたこの色素性の塗料は乾燥され、焼成若しくは硬化され、又は架橋される。

30

【0119】

本発明のアミン官能性化合物は、単独で使用することもでき、又は慣用的な結合剤と併用することもできる。ポリオレフィン中で使用する場合、例えば、対応する低分子量ポリオレフィンをキャリア材料としてアミン官能性化合物と共に使用することが有利であり得る。

【0120】

本発明のアミン官能性化合物の別の可能な使用は、粉末粒子及び/又は繊維粒子の形態で分散可能な固体、より詳細には分散可能な顔料又はポリマー性の充填剤の製造にあり、この場合、粒子は、アミン官能性化合物でコーティングされる。有機及び無機固体のこの種のコーティングは、既知の態様において行われる。この場合の溶媒又はエマルジョン媒体は、除去されてもよく、又は混合物中に残存してペーストを形成してもよい。これらのペーストは、慣用的に市販される製品であり、及びさらに結合剤画分を含んでもよく、またさらに補助剤及びアジュバントを含んでもよい。

40

【0121】

特に顔料の場合には、顔料表面のコーティングは、顔料の合成中又は合成後に、例えばアミン官能性化合物の顔料懸濁液への添加により、又は顔料コンディショニングの間又はその後で、行われてもよい。このようにして前処理された顔料は、組み込みが大いに簡単となるために、及び、粘度、フロキュレーション、及び光沢特性の改善のためにも、及び未処理の顔料と比較して色強度が増大されるために、注目に値する。

【0122】

50

顔料の例としては、モノ、ジ、トリ、及びポリアゾ顔料、オキサジン、ジオキサジン、及びトリアジン顔料、ジケトピロロピロール、フタロシアニン類、ウルトラマリン、及び他の金属錯体顔料、インジゴ顔料、ジフェニルメタン、トリアリールメタン、キサンテン類、アクリジン、キナクリドン、メチン顔料、アントラキノン、ピラントロン、ペリレン、及び他のポリ環状カルボニル顔料が挙げられる。有機顔料のさらなる例は、学術論文：W. Herbst, K. Hunger 「Industrial Organic Pigments」、1997（発行元：Wiley-VCH、ISBN：3-527-288368）中に見ることができる。無機顔料の例としては、カーボンブラック、グラファイト、亜鉛、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、リン酸亜鉛、硫酸バリウム、リソフオン、酸化鉄、ウルトラマリン、リン酸マンガン、アルミン酸コバルト、スズ酸コバルト、亜鉛酸コバルト、酸化アンチモン、硫化アンチモン、酸化クロム、クロム酸亜鉛や、ニッケル、ビスマス、バナジウム、モリブデン、カドミウム、チタン、亜鉛、マンガン、コバルト、鉄、クロム、アンチモン、マグネシウム、アルミニウムに基づく混合金属酸化物（例としては、ニッケルチタンイエロー、バナジン酸モリブデン酸ビスマスイエロー、又はクロムチタンイエローが挙げられる）に基づく顔料が挙げられる。さらなる例は、学術論文：G. Buxbaum 「Industrial Inorganic Pigments」、1998（発行元：Wiley-VCH、ISBN：3-527-28878-3）中に見ることができる。無機顔料はまた、純粋な鉄、酸化鉄、及び酸化クロム又は混合酸化物系の磁性顔料、アルミニウム、亜鉛、銅、又は真鍮から構成されるメタリックエフェクト顔料、及びパール顔料、蛍光及び燐光顔料等であることができる。さらなる例としては、粒径100nm未満のナノスケール有機又は無機固体、例えば特定の種類のカーボンブラック又は金属又は半金属の酸化物及び/又は水酸化物から成る粒子、及びまた、混合金属及び/又は半金属の酸化物及び/又は水酸化物から成る粒子等が挙げられる。例えば、アルミニウム、ケイ素、亜鉛、チタン等の酸化物及び/又は酸化水酸化物を、この種の極度に細粒化された固体を製造するために採用することができる。これらの酸化性の及び/又は水酸化性の及び/又は酸化水酸化性の粒子が製造されるプロセスは、例えば、イオン交換操作、プラズマ操作、ゾルゲルプロセス、沈殿、粉碎（例えば摩砕による）又は火炎加水分解法等の多種多様な方法のいずれかによって行われてよい。これらのナノスケール固体はまた、無機コア及び有機シェル又はその逆から成る、いわゆるハイブリッド粒子であってもよい。粉末又は繊維形態の充填剤の例としては例えば、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、珪藻土、珪質土、石英、シリカゲル、タルク、カオリン、雲母、パーライト、長石、微細に摩砕されたスレート、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、カルサイト、ドロマイト、ガラス、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）又は炭素の、粉末又は繊維形態の粒子から構成されるものが挙げられる。顔料又は充填剤のさらなる例は、例えば、欧州特許出願公開第0270126号に見られる。例えばアルミニウム又はマグネシウムの水酸化物等の難燃剤及びシリカ等の艶消し剤もまた、同様に効果的な分散及び安定化に適應できる。

【0123】

さらに、本発明のアミン官能性化合物はまた、乳化剤、相媒介物（液体/液体適合剤）、又は接着促進剤としても使用できる。

【0124】

以下、本発明を実施例によってより詳細に説明する。

【実施例】

【0125】

分子均質性を有さない物質の場合には、記載される分子量は（下記においても上記の既述と同様に）数的な意味での平均値を表す。分子量又は数平均分子量 M_n は、滴定可能なヒドロキシル又はアミノ基が存在する場合には、そのOH価又はアミン価をそれぞれ測定することによる末端基測定によって決定される。末端基測定が適用できない化合物の場合には、数平均分子量は、ポリスチレン標準物質に対するゲル浸透クロマトグラフィによって決定される。別途特記しない限り、百分率は重量百分率である。

【0126】

非揮発性成分の測定

サンプル(2.0 ± 0.1 gの試験物質)を、予め乾燥させたアルミニウムるつぼ中で秤量し、150 の炉中で20分間乾燥させ、デシケータ中で冷却して、再秤量した。残渣はサンプル中の固体含有量に相当する(ISO 3251)。

【0127】

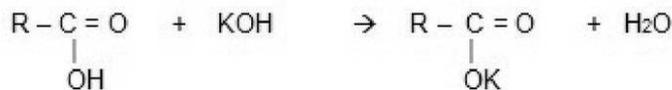
酸価の測定

酸価は、規定の条件下で1gの物質を中和するのに必要なKOHをmgで表した量である。酸価は、DIN EN ISO 2114に従い、エタノール中の0.1N KOHを用いた中和反応により決定した。

10

【0128】

【化2】



【0129】

ヒドロキシル価の測定

アルコール性ヒドロキシル基を、過剰の無水酢酸を用いたアセチル化により反応させた。水を加えて過剰の無水酢酸を酢酸へと分解し、エタノール性KOHを用いて逆滴定した。ヒドロキシル価は、1gの物質をアセチル化したときに結合される酢酸量と等価のKOHをmgで表した量であると理解された。(ISO 4629による)

20

【0130】

アミン価の測定

酢酸中の過塩素酸(HClO₄)は、一級、二級、及び三級アミン基だけではない窒素を含有する有機塩基のための好適な滴定剤であることが分かっている。酢酸等の酸溶媒は、有機弱塩基の測定における検査(良好な溶解性、プロトン供与性酸溶媒)に合格している。シクロヘキサン、ジオキサン、クロロベンゼン、アセトン、及びメチルエチルケトン等の不活性溶媒の添加により、非常に弱い塩基の滴定を改良することができる。(DIN 16945による)



30

【0131】

NMR測定

Brucker DPX 300にて300MHz (¹H)又は75MHz (¹³C)でNMR測定を行った。使用された溶媒は、重クロロホルム(CDC₃)及び重ジメチルスルホキシド(DMSO-d₆)であった。

【0132】

中間生成物の調製：第一工程

本発明による実施例

調製法1

環流凝縮器、KPG攪拌器、温度センサー、及び窒素ラインを備えたクリーン乾燥四つ口フラスコ(500ml)に、ラクトン及びエポキシドの混合物を仕込み、80 に加熱した。次いでこの混合物に重合開始剤をゆっくりと加えた。添加終了後、混合物を140 に加熱し、2時間攪拌した。次いで、反応混合物を40 に冷却し、触媒を加えて140 まで昇温した。エポキシド及びラクトンモノマーの導入はNMRにより判定した。

40

【0133】

【表 1】

表 1：方法 1 により調製された中間生成物

実施例	重合開始剤	重量%	ラクトン	重量%	エポキシド	重量%	触媒	重量%
A1	PEI300	3.72	CAPA	55.88	2-EHGE	39.45	AlCl ₃ /DBN	0.80/0.15
A2	PEI300	1.23	CAPA	53.60	2-EHGE	44.22	AlCl ₃ /DBN	0.80/0.15
A3	PEI300	8.12	VAL	61.88	2-EHGE	29.05	AlCl ₃ /DBN	0.80/0.15
A4	PEI300	3.91	VAL	67.13	2-EHGE	28.01	AlCl ₃ /DBN	0.80/0.15
A5	PEI300	4.41	CAPA	67.10	CGE	27.54	AlCl ₃ /DBN	0.80/0.15
A6	PEI300	6.51	CAPA	56.63	C12-C14 -アルキルGE	35.91	AlCl ₃ /DBN	0.80/0.15
A7	PEI300	3.02	CAPA	46.01	C12-C14 -アルキルGE	50.02	AlCl ₃ /DBN	0.80/0.15
A8	PEI1300	7.46	CAPA	64.88	2-EHGE	26.71	AlCl ₃ /DBN	0.80/0.15
A9	PEI1300	4.33	CAPA	47.02	C12-C14 -アルキルGE	47.70	AlCl ₃ /DBN	0.80/0.15
A10	PEI1300	6.61	CAPA	71.80	CGE	20.64	AlCl ₃ /DBN	0.80/0.15
A11	PEI2000	4.67	CAPA	60.93	2-EHGE	35.45	AlCl ₃ /DBN	0.80/0.15
A12	PEI2000	3.70	CAPA	61.94	C12-C14 -アルキルGE	31.42	AlCl ₃ /DBN	0.80/0.15
A13	PEI2000	9.30	CAPA	60.68	CGE	29.07	AlCl ₃ /DBN	0.80/0.15
A14	PEI2000	3.67	CAPA	55.91	2-EHGE	39.47	AlCl ₃ /DBN	0.80/0.15

10

20

30

40

PEI (数字) = ポリエチレンイミン (分子量)、VAL = -バレロラクトン、CAPA = -カプロラクトン、2-EHGE = 2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、CGE = o-クレシルグリシジルエーテル、C12-C14-アルキルGE = C12-C14アルキルグリシジルエーテル、DBN = 1,5-ジアザビシクロ(4.3.0)ノナ-5-エン、AlCl₃ = 三塩化アルミニウム

【0134】

比較中間生成物の調製：第一工程

調製法 2

環流凝縮器、KPG 攪拌器、温度センサー、及び窒素ラインを備えたクリーン乾燥四つ口フラスコ (500 mL) にエポキシドを仕込み、80 に加熱した。次いでこの混合物

50

に重合開始剤をゆっくりと加えた。添加終了後、140 に昇温し、混合物を2時間撹拌した。次いで、反応混合物を40 に冷却し、触媒を加えて140 まで昇温した。エポキシドが完全に反応するまで(NMRにより制御)反応混合物をこの温度で撹拌した。次いで、140 にラクトンをゆっくりと加えた。エポキシド及びラクトンモノマーの導入はNMRにより判定した。

【0135】

【表2】

表2：方法2により調製された中間生成物

実施例	重合開始剤	重量%	ラクトン	重量%	エポキシド	重量%	触媒	重量%
B1*	PEI300	3,72	CAPA	55,88	2-EHGE	39,45	AlCl ₃ /DBN	0,80/0,15
B2*	PEI300	1,23	CAPA	53,60	2-EHGE	44,22	AlCl ₃ /DBN	0,80/0,15

10

PEI(数字) = ポリエチレンイミン(分子量)、CAPA = ε-カプロラクトン、2-EHGE = 2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、DBN = 1,5-ジアザビシクロ(4.3.0)ノナ-5-エン、AlCl₃ = 三塩化アルミニウム

【0136】

20

生成物の調製：第二工程

比較サンプルには(*)印を付す。

【0137】

調製法3

還流凝縮器、KPG撹拌器、温度センサー、及び窒素ラインを備えたクリーン乾燥四つ口フラスコ(500mL)に、上記中間生成物及びトール油脂肪酸を仕込み、50 に加熱した。反応混合物をこの温度で2時間撹拌した。その後、酸価及びアミン価を決定する。

【0138】

【表3】

30

表3：方法3により調製された中間生成物

実施例	中間生成物	重量%	後修飾	重量%	溶媒	活性物質
L1*	B1*	97,71	TÖF	2,29	-	100
L2	A1	98,20	TÖF	1,80	-	100
L3*	B2*	99,16	TÖF	0,84	-	100
L4	A2	99,39	TÖF	0,61	-	100

TÖF = トール油脂肪酸

【0139】

適用例

(*)のマークが付されたサンプルは、比較例である。

40

【0140】

適用例1

(*)のマークが付されたサンプルは、比較例である。

【0141】

加工方法1

適用試験の間、添加剤L2をL1*と、及び添加剤L4をL3*と比較した。

【0142】

適用試験に使用された原料

Ebecryl4381：UV/EB硬化性樹脂-30%のジプロピレングリコールジアクリレート(DPGDA)に希釈された不飽和ポリエステル樹脂、Allnexより購入

50

LaromerDPGDA：ジプロピレングリコールジアクリレート、BASFより購入
Irgacure1173：反応性及び放射線硬化接着剤において使用される2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、IGMより購入

ACEMATTHK440：未処理シリカ系艶消し剤、Evonikより購入

BYK-088：溶剤系のための消泡剤、BYK Chemie GmbHより購入

BYK-306：環境硬化プラスチック系及び溶剤型コーティング系のためのシリコン含有表面添加剤、BYK Chemie GmbHより購入

BYK-350：溶剤系及び無溶剤系のためのアクリル系レベリング添加剤、BYK Chemie GmbHより購入

【0143】

UVマットベースの調製

高品質UVマットベースを得るためには、艶消し剤の十分な湿潤及び分散が重要である。下記の性質により、使用される添加剤の効果が示される：

光沢の減少（低い光沢が好ましい）、表面外観（なめらかで繊細なものが好ましい）、及び塗料粘度（低粘度／流動性が好ましい）。

【0144】

製剤の詳細組成を表4に示す。

【0145】

【表4】

表4：製剤の組成

ポジション	原料	組成 [重量%]
1	Ebecryl4381	30.2
2	LaromerDPGDA	46.5
3	Irgacure1173	5.0
4	BYK-088	0.4
5	BYK-306	0.2
6	BYK-350	0.2
7	LaromerDPGDA	1.0
8	湿潤及び分散用添加剤	1.5
9	ACEMATTHK440	15
合計		100.0

【0146】

UVマットベースを調製するために、ポジション1-3に示した第一原料をディソルバー（1865rpm）により短時間混合した。次いでこの混合物に、ポジション4-7に示した添加剤を加えて1865rpmにてさらに3分間攪拌した。その後、湿潤及び分散用添加剤（ポジション8）を攪拌しながら混合物に加えた。最後に、艶消し剤（ポジション9）を加え、混合物全体を1865rpmで10分間攪拌した。最終コーティングを黒色PMMA（ポリメチルメタクリレート）パネルに塗布し、IST Metz GmbH製の水銀UVランプ（スピード：5m/分、100%強度）を用いて硬化した。

【0147】

適用試験の結果を以下に示す。

【0148】

結果

試験されたコーティング系において、添加剤L2及びL4は、対応するサンプルL1*及びL3*と比較して良好な粘度低下をもたらし、高負荷コーティング（15-20重量%の艶消し剤を含有するコーティング）の処方を可能にする。低い粘度はローラーコーターによる塗布を助け、最終コーティングにおける艶消し剤のレベリング及び配向を改善する。L2及びL4を用いて調製されたコーティングの外観及び感触（haptic）は、表6に示すように非常になめらか且つ繊細であり、高品質の表面の感覚を提供する。

【0149】

【表5】

表5：粘度測定の結果

L2及びL4は、比較サンプルL1*及びL3*と比較して低いコーティング粘度をもたらす。

サンプル	L1*	L2	L3*	L4
剪断速度 1 / s	粘度 mPa·s	粘度 mPa·s	粘度 mPa·s	粘度 mPa·s
1	83	50	46	38
10	10	5	14	5

【0150】

10

【表6】

表6：コーティング表面外観

L2及びL4は、L1*及びL3*と比較して顕著に良好な表面外観をもたらす。

	表面外観
L1*	ざらざら、粗い
L2	なめらか、繊細
L3*	ざらざら、粗い
L4	なめらか、繊細

フロントページの続き

- (72)発明者 ギーベルハウス イリナ
ドイツ連邦共和国、ベゼン4 6 4 8 3、アーベルシュトラッセ 4 5、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 ジョーンキー ギヨーム ヴォイチェフ
ドイツ連邦共和国、ベゼン4 6 4 8 3、アーベルシュトラッセ 4 5、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 トイヴィゼン ハンス - ヨセフ
ドイツ連邦共和国、ベゼン4 6 4 8 3、アーベルシュトラッセ 4 5、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 ロレンズ マルクス
ドイツ連邦共和国、ベゼン4 6 4 8 3、アーベルシュトラッセ 4 5、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 ヴォゲル アン
ドイツ連邦共和国、ベゼン4 6 4 8 3、アーベルシュトラッセ 4 5、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 ベーマ イェルク
ドイツ連邦共和国、ベゼン4 6 4 8 3、アーベルシュトラッセ 4 5、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 中村 英司

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2012/0059088 (US, A1)
特開昭61-243823 (JP, A)
特開平11-197485 (JP, A)
特開平02-056230 (JP, A)
特表2015-502997 (JP, A)
国際公開第2013/072052 (WO, A1)
特表2017-536457 (JP, A)
国際公開第2016/085663 (WO, A1)
米国特許出願公開第2013/0231418 (US, A1)
国際公開第2013/165701 (WO, A1)
特表2011-502844 (JP, A)
韓国登録特許第0962998 (KR, B1)
韓国登録特許第0669161 (KR, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/685