

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5130438号
(P5130438)

(45) 発行日 平成25年1月30日(2013.1.30)

(24) 登録日 平成24年11月16日(2012.11.16)

(51) Int.Cl. F I
C09K 3/00 (2006.01) C09K 3/00 I O 3 N
C09D 5/02 (2006.01) C09D 5/02
C09D 133/00 (2006.01) C09D 133/00

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2006-139643 (P2006-139643)
 (22) 出願日 平成18年5月19日(2006.5.19)
 (65) 公開番号 特開2007-308606 (P2007-308606A)
 (43) 公開日 平成19年11月29日(2007.11.29)
 審査請求日 平成20年12月3日(2008.12.3)

(73) 特許権者 000106438
 サンノブコ株式会社
 京都府京都市東山区一橋野本町11番地
 (74) 代理人 100112438
 弁理士 櫻井 健一
 (74) 代理人 100118061
 弁理士 林 博史
 (72) 発明者 太田 晶久
 京都市東山区一橋野本町11番地 サンノ
 ブコ株式会社内
 審査官 安藤 達也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘性改良剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(メタ)アクリル酸(塩)(a)と、

【化1】



10

(式中、R¹は水素原子又はメチル、R²及びR³は水素原子、メチル又はエチル、R⁴は炭素数8～24のアルキル基、nは3～60の整数、Cは炭素原子、Hは水素原子、Oは酸素原子を表す。)で表される単量体(b)と、アルキル基の炭素数が1～4であるアルキル(メタ)アクリレート(c)と、多官能単量体(d)とを必須構成単量体とする共重合体を含有してなり、(a)～(d)の各単量体単位の合計重量に基づいて、(メタ)アクリル酸(塩)(a)単位の含有量が0.1～50重量%、単量体(b)単位の含有量が5～60重量%、単量体(c)単位の含有量が5～60重量%、多官能単量体(d)単位の含有量が0.05～5重量%であり、

20

多官能単量体 (d) がポリオキシアルキレングリコールジ (メタ) アクリレート (ただし、アルキレンオキシドを 2 種用いる場合、エチレンオキシドの含有量が全アルキレンオキシドのモル数に基づいて 3 0 ~ 9 9 . 9 モル%である)、グリセリンアルキレンオキシド付加体のトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンアルキレンオキシド付加体のトリ (メタ) アクリレート及びペンタエリスリトールアルキレンオキシド付加体のトリ (メタ) アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種であり、共重合体が、水、イソプロピルアルコール又は炭素数 3 ~ 8 のエーテルを溶媒として、溶液重合によって得られたものであることを特徴とする粘性改良剤。

【請求項 2】

さらに、溶媒を含有する請求項 1 に記載の粘性改良剤。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の粘性改良剤を含有してなる水乳化体。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載の粘性改良剤を含有してなる建材、PCM 又は重防蝕用水系エマルション塗料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は粘性改良剤に関する。

【背景技術】

20

【0002】

従来、粘性改良剤としては、高分子型粘性改良剤 { アルキル変性ポリカルボン酸 (特許文献 1)、シアノ基含有アルキル変性ポリカルボン酸 (特許文献 2) 及びアミノ基含有アルキル変性ポリカルボン酸 (特許文献 3) ; 構成単量体として、いずれも多官能単量体を含まない } 等が知られている。

【特許文献 1】特開平 1 1 - 2 4 6 7 9 9 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 2 7 9 1 5 8 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 2 5 3 5 9 6 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0003】

従来の高分子型粘性改良剤では、塗膜の平滑性、鮮映性及びタレ防止性 (仕上がり性) が不十分になるという問題がある。

すなわち、本発明の目的は、優れた仕上がり性 (平滑性、鮮映性及びタレ防止性) を付与できる粘性改良剤を提供することである。

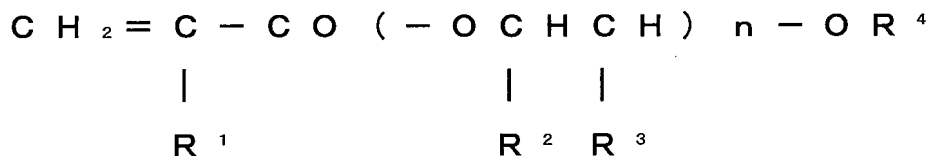
【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者は前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明に達した。すなわち、本発明の粘性改良剤の特徴は、(メタ)アクリル酸(塩)(a)と、

【化 1】

40



(式中、R¹ は水素原子又はメチル、R² 及び R³ は水素原子、メチル又はエチル、R⁴ は炭素数 8 ~ 2 4 のアルキル基、n は 3 ~ 6 0 の整数、C は炭素原子、H は水素原子、O は酸素原子を表す。) で表される単量体 (b) と、

50

アルキル基の炭素数が1～4であるアルキル(メタ)アクリレート(c)と、多官能単量体(d)とを必須構成単量体とする共重合体を含有してなり、(a)～(d)の各単量体単位の合計重量に基づいて、(メタ)アクリル酸(塩)(a)単位の含有量が0.1～50重量%、単量体(b)単位の含有量が5～60重量%、単量体(c)単位の含有量が5～60重量%、多官能単量体(d)単位の含有量が0.05～5重量%であり、
多官能単量体(d)がポリオキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート(ただし、アルキレンオキシドを2種用いる場合、エチレンオキシドの含有量が全アルキレンオキシドのモル数に基づいて30～99.9モル%である)、グリセリンアルキレンオキシド付加体のトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンアルキレンオキシド付加体のトリ(メタ)アクリレート及びペンタエリスリトールアルキレンオキシド付加体のトリ(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、
共重合体が、水、イソプロピルアルコール又は炭素数3～8のエーテルを溶媒として、溶液重合によって得られたものである点を要旨とする。

10

【発明の効果】

【0005】

本発明の粘性改良剤は、優れた仕上がり性(平滑性、鮮映性及びタレ防止性)を発揮する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

<(メタ)アクリル酸(塩)(a)>

(メタ)アクリル酸(塩)(a)とは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸塩又はメタクリル酸塩を意味する。

塩としては、アルカリ金属(ナトリウム、カリウム及びリチウム等)塩、アルカリ土類金属(マグネシウム及びカルシウム等)塩、アンモニウム塩、アルカノールアミン(モノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミン等)塩及び炭素数1～4のアルキルアミン(メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン及びブチルアミン等)塩等が含まれる。

これらの(メタ)アクリル酸(塩)のうち、アクリル酸、メタクリル酸及びメタクリル酸アンモニウム塩が好ましく、さらに好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸、特に好ましくはメタクリル酸である。

20

30

【0007】

<単量体(b)>

R¹のうち、仕上がり性の観点等から、メチルが好ましい。

R²及びR³のうち、仕上がり性の観点等から、水素原子及びメチルが好ましく、さらに好ましくは水素原子である。

炭素数8～24のアルキル基(R⁴)としては、直鎖アルキル、分岐アルキル、直鎖アルケニル及び分岐アルケニル等が含まれる。

直鎖アルキルとしては、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、n-オクタデシル、n-ノナデシル、n-エイコシル、n-ヘンエイコシル及びn-ドコシル等が挙げられる。

40

分岐アルキルとしては、2-エチルヘキシル、イソデシル、イソトリデシル及びイソステアリル等が挙げられる。

直鎖アルケニルとしては、n-オクテニル、n-デセニル、n-ウンデセニル、n-ドデセニル、n-トリデセニル、n-テトラデセニル、n-ペンタデセニル、n-ヘキサデセニル、n-ヘプタデセニル及びn-オクタデセニル等が挙げられる。

分岐アルケニルとしては、イソオクテニル、イソデセニル、イソウンデセニル、イソドデセニル、イソトリデセニル、イソテトラデセニル、イソペンタデセニル、イソヘキサデセニル、イソヘプタデセニル及びイソオクタデセニル等が挙げられる。

50

これらのうち、仕上がり性の観点等から、直鎖アルキル及び直鎖アルケニルが好ましく、さらに好ましくは直鎖アルキル、特に好ましくは n -ヘキサデシル、 n -ヘプタデシル、 n -オクタデシル、 n -ノナデシル、 n -エイコシル、 n -ヘンエイコシル及び n -ドコシルである。

n は、3～60の整数であり、好ましくは10～50の整数、さらに好ましくは20～40の整数である。この範囲であると仕上り性がさらに良好となる。

【0008】

単量体(b)としては、 n -ドコサノールエチレンオキシド3～60モル付加体の(メタ)アクリレート、 n -ヘンエイサノールエチレンオキシド3～60モル付加体の(メタ)アクリレート、 n -エイコサノールエチレンオキシド3～60モル付加体の(メタ)アクリレート、 n -ノナデカノールエチレンオキシド3～60モル付加体の(メタ)アクリレート、 n -オクタデカノールエチレンオキシド3～60モル付加体の(メタ)アクリレート及び n -ヘキサデカノールエチレンオキシド3～60モル付加体の(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの単量体のうち、 n -ドコサノールエチレンオキシド3～60モル付加体の(メタ)アクリレート、 n -オクタデカノールエチレンオキシド3～60モル付加体の(メタ)アクリレート及び n -ヘキサデカノールエチレンオキシド3～60モル付加体の(メタ)アクリレートが好ましく、さらに好ましくは n -ドコサノールエチレンオキシド3～60モル付加体の(メタ)アクリレート及び n -オクタデカノールエチレンオキシド3～60モル付加体の(メタ)アクリレートである。

【0009】

<アルキル(メタ)アクリレート(c)>

アルキル基の炭素数が1～4であるアルキル(メタ)アクリレート(c)としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート及び t -ブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのうち、仕上がり性の観点等から、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -プロピル(メタ)アクリレート及び n -ブチル(メタ)アクリレートが好ましく、特に好ましくはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート及び n -プロピル(メタ)アクリレートである。

なお、(メタ)アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

【0010】

<多官能単量体(d)>

多官能単量体(d)としては、(メタ)アクリル酸(a)、単量体(b)及びアルキル(メタ)アクリレート(c)と共重合でき、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも2個有する単量体であれば特に限定されず、2官能単量体(d1){エチレン性不飽和二重結合を2個有する単量体}、3官能単量体(d2){エチレン性不飽和二重結合を3個有する単量体}、及び4～8官能性単量体(d3){エチレン性不飽和二重結合を4～8個有する単量体}等が含まれる。

【0011】

2官能単量体(d1)としては、ポリオール(pd11)のジ(メタ)アクリレート及びポリオール(pd12)アルキレンオキシド付加体のジ(メタ)アクリレート等が含まれる。

ポリオール(pd11)としては、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-ジオール、トリシクロデカンジメチロール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメチロール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン及びグリセリン等が挙げられる。

【0012】

10

20

30

40

50

ポリオールアルキレンオキシド付加体としては、ポリオール (pd12) のアルキレンオキシド付加体であれば制限がないが、以下の範囲内が好ましい。

ポリオール (pd12) としては、上述のポリオール (pd11) の他に、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ヒドロキノン、ビスフェノールA及びビスフェノールF等が含まれる。

アルキレンオキシドの付加モル数は、ポリオール (pd12) 1モルに対して、2~100が好ましく、さらに好ましくは4~80、特に好ましくは6~60である。

アルキレンオキシドとしては、炭素数2~4のアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及びテトラヒドロフラン等)が含まれる。

なお、アルキレンオキシドは、1種でも2種でもよく、2種用いるときはブロック、ランダム又はこれらの混合のいずれでも構わない。2種用いる場合、エチレンオキシドを含むことが好ましく、エチレンオキシドの含有量(モル%)は、全アルキレンオキシドのモル数に基づいて、30~99.9が好ましく、さらに好ましくは50~99.9、特に好ましくは70~99.9である。

【0013】

3官能単量体(d2)としては、ポリオール(pd2)のトリ(メタ)アクリレート及びポリオールアルキレンオキシド付加体のトリ(メタ)アクリレート等が含まれる。

ポリオール(pd2)としては、上述のポリオール(pd12)の他に、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ジグリセリン、トリグリセリン、ジトリメチロールプロパン、トリストリメチロールプロパン及びシクロヘキサントラオール等が含まれる。

アルキレンオキシドの付加モル数は、ポリオール(pd2)1モルに対して、3~200が好ましく、さらに好ましくは6~150、特に好ましくは9~100である。

アルキレンオキシドについては上述と同じである(1種でも2種でもよく、2種用いるときの内容を含む)。

【0014】

4~8官能性単量体(d3)としては、ポリオール(pd3)のテトラ-~オクタ-(メタ)アクリレート及びポリオールアルキレンオキシド付加体のテトラ-~オクタ-(メタ)アクリレート等が含まれる。

ポリオール(pd3)としては、上述のポリオール(pd2)の他に、ソルビタン、テトラペンタエリスリトール及びヘキサペンタエリスリトール等が含まれる。

アルキレンオキシドの付加モル数は、ポリオール(pd3)1モルに対して、3~200が好ましく、さらに好ましくは6~150、特に好ましくは9~100である。

アルキレンオキシドについては上述と同じである(1種でも2種でもよく、2種用いるときの内容を含む)。

【0015】

これらの多官能単量体(d)のうち、仕上がり性の観点等から、2官能単量体(d1)及び3官能単量体(d2)が好ましく、さらに好ましくはポリオキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンアルキレンオキシド付加体のトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンアルキレンオキシド付加体のトリ(メタ)アクリレート及びペンタエリスリトールアルキレンオキシド付加体のトリ(メタ)アクリレート、特に好ましくはポリオキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート及びグリセリンアルキレンオキシド付加体のトリ(メタ)アクリレート、最も好ましくはポリオキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートである。

【0016】

共重合体を構成する単量体として、(メタ)アクリル酸(塩)(a)、単量体(b)、アルキル(メタ)アクリレート(c)及び多官能単量体(d)以外に、その他のエチレン性不飽和単量体(e)を含んでもよい。

<その他のエチレン性不飽和単量体(e)>

その他のエチレン性不飽和単量体(e)としては、(メタ)アクリル酸(a)、単量体

10

20

30

40

50

(b)、アルキル(メタ)アクリレート(c)及び多官能単量体(d)と共重合できる単量体であれば特に限定されず、公知の単量体{たとえば、特許文献2、特許文献3、特開2004-27208号公報等}等が使用できる。

これらのその他のエチレン性不飽和単量体のうち、仕上がり性の観点等から、エチレン性不飽和カルボン酸(塩)、ポリオキシアルキレン(アルキレンオキシド付加モル数2~100)(メタ)アクリル酸モノエステル、アルコキシポリアルキレングリコール(アルキレンオキシド付加モル数2~100)(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル及びアミド基含有エチレン性不飽和単量体が好ましく、さらに好ましくはクロトン酸、イソクロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、ポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数2~100)モノ(メタ)アクリレート、炭素数1~6の脂肪族アルコールエチレンオキシド付加物(エチレンオキシド付加モル数2~100)の(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ジヒドロキシエチル及び(メタ)アクリルアミド、特に好ましくはマレイン酸、フマル酸、ポリオキシエチレン(エチレンオキシド付加モル数2~100)モノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ジヒドロキシエチル及び(メタ)アクリルアミドである。

10

【0017】

(メタ)アクリル酸(塩)(a)、単量体(b)、アルキル(メタ)アクリレート(c)、多官能単量体(d)及びその他のエチレン性不飽和単量体(e)は、それぞれ、1種又は2種以上のいずれを用いてもよい。

20

【0018】

(メタ)アクリル酸(塩)(a)単位の含有量(重量%)は、(メタ)アクリル酸(塩)(a)、単量体(b)、アルキル(メタ)アクリレート(c)及び多官能単量体(d)の各単量体単位の合計重量{以下、「(a)~(d)の重量」と略する。}に基づいて、0.1~50が好ましく、さらに好ましくは1~45、特に好ましくは7~40である。

単量体(b)単位の含有量(重量%)は、(a)~(d)の重量に基づいて、5~60が好ましく、さらに好ましくは10~55、特に好ましくは20~50である。

アルキル(メタ)アクリレート(c)単位の含有量(重量%)は、(a)~(d)の重量に基づいて、5~60が好ましく、さらに好ましくは7~50、特に好ましくは10~40である。

30

多官能単量体(d)単位の含有量(重量%)は、(a)~(d)の重量に基づいて、0.05~5が好ましく、さらに好ましくは0.07~4、特に好ましくは0.1~3である。

共重合体がその他の単量体(e)を構成単位とする場合、その他の単量体(e)単位の含有量(重量%)は、(a)~(d)の重量に基づいて、1~100が好ましく、さらに好ましくは5~70、特に好ましくは10~40である。

これらの範囲であると、仕上がり性等がさらに良好となる。

【0019】

共重合体は、公知の重合法{乳化重合、溶液重合、懸濁重合及び塊状重合等(たとえば、特許文献2、特許文献3及び特開2004-27208号公報)};これらのうち、乳化重合及び溶液重合が好ましく、さらに好ましくは溶液重合である}により得られる。

40

【0020】

本発明の粘性改良剤には、溶媒(有機溶剤及び/又は水)を含有してもよい。

有機溶剤としては、アルコール及びエーテル等が含まれる。

アルコールとしては、炭素数1~8のモノオール及び炭素数2~12のジオール等が含まれる。

モノオールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール及び2-エチルヘキシ

50

ルアルコール等が挙げられる。

ジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール及びテトラプロピレングリコール等が挙げられる。

エーテルとしては、炭素数 2 ~ 12 のエーテル等が含まれ、ジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ 2 - エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル及びジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

溶媒を含有する場合、この含有量（重量％）は、共重合体の重量に基づいて、10 ~ 10000 が好ましく、さらに好ましくは 40 ~ 5000、特に好ましくは 100 ~ 3000 である。

有機溶剤及び水を含有する場合、これらの含有重量比（有機溶剤 / 水）は、10 / 90 ~ 99 / 1 が好ましく、さらに好ましくは 20 / 80 ~ 98 / 2、特に好ましくは 30 / 70 ~ 97 / 3 である。

【0021】

本発明の粘性改良剤には、他の添加剤 { 本発明以外の粘性改良剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、湿潤剤、造膜助剤、防腐剤、防カビ剤及び耐水化剤等 } を含有してもよい（たとえば、特開昭 54 - 80349 号公報に記載の添加剤等）。

他の添加剤を含有する場合、これらの合計含有量（重量％）は、共重合体の重量に基づいて、1 ~ 70 が好ましく、さらに好ましくは 2 ~ 60、特に好ましくは 3 ~ 50 である。

【0022】

本発明の粘性改良剤は、各種水性液体の粘性を改良するのに用いることができる（各種水性液体用として適している）。水性液体としては、水溶液、水乳化体及び水分散体等のいずれでもよい。

本発明の粘性改良剤は、各種水性液体のうち、水乳化体用として好適である。

水乳化体としては、アクリル樹脂エマルジョン、酢酸ビニル樹脂エマルジョン、塩化ビニル樹脂エマルジョン、アクリルスチレン樹脂エマルジョン、シリコーン樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、フッ素樹脂エマルジョン、SBR ラテックス、SBR ラテックス、ABS ラテックス、NBR ラテックス及び CR ラテックス等が挙げられる。

本発明の粘性改良剤を各種水性液体に適用する場合、本発明の粘性改良剤の含有量（重量％）は、各種水性液体の重量（粘性改良剤の重量を含まない）に基づいて、0.01 ~ 10 が好ましく、さらに好ましくは 0.02 ~ 5、特に好ましくは 0.03 ~ 3 である。この範囲であると、仕上がり性がさらに良好となる。

【0023】

本発明の粘性改良剤を含有する各種水性液体は、水系塗料用として適している。水系塗料の中でも、水系エマルジョン塗料、特に工業用エマルジョン塗料に適している。工業用エマルジョン塗料としては、水系建材塗料、PCM（プレコートメタル）及び水系自動車塗料等が挙げられる。

水系エマルジョン塗料（特に工業用エマルジョン塗料）は、エマルジョン、水性樹脂、硬化剤、顔料、有機溶剤、水及びその他の添加剤等から構成される。

エマルジョンとしては、アクリル樹脂エマルジョン、酢酸ビニル樹脂エマルジョン、塩化ビニル樹脂エマルジョン、アクリルスチレン樹脂エマルジョン、シリコーン樹脂エマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン、フッ素樹脂エマルシ

10

20

30

40

50

ン、SBRラテックス、SBRラテックス、ABSラテックス、NBRラテックス及びCRラテックス等が挙げられる。

水性樹脂としては、アクリル樹脂、ビニル樹脂、オイルフリーアルキッド樹脂、油変成アルキッド樹脂、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂等が挙げられる。

硬化剤としては、ジ - 、トリ - 、テトラ - 、ペンタ - 又はヘキサ - メチロールメラミン及びそれらのメチルエーテル化物、尿素 - ホルムアルデヒド縮合物、尿素 - メラミン縮合物等が挙げられる。

顔料としては、無機顔料（炭酸カルシウム、酸化チタン、サチンホワイト、硫酸バリウム、タルク、酸化亜鉛、石膏、シリカ及びフェライト等）及び有機顔料（カーボンブラック、キナクリドンレッド、フタロシアニンブルー、ポリスチレンピグメント等のプラスチックピグメント等）の他に、メタリック顔料（アルミニウムフレーク、銅フレーク、雲母状酸化鉄、雲母、及び雲母に金属酸化物を被覆した鱗片状粉末等）等も使用できる。

10

有機溶剤としては、上記と同様の有機溶剤等が使用できる。

その他の添加剤としては、上記と同様の添加剤等が使用できる。

本発明の粘性改良剤を水系塗料に適用する場合、本発明の粘性改良剤の含有量（重量％）は、水系塗料の重量（粘性改良剤の重量を含まない）に基づいて、0.01～10が好ましく、さらに好ましくは0.02～5、特に好ましくは0.03～3である。この範囲であると、仕上がりがさらに良好となる。

【実施例】

【0024】

20

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、部又は％とあるのは重量部又は重量％を意味する。

<実施例1>

メタクリル酸40部、アクリル酸10部、n-ヘキサデシルアルコールエチレンオキシド40モル付加物のアクリレート5部、メチルアクリレート44.95部及びグリセリンエチレンオキシド60モル付加物のトリメタクリレート0.05部からなる単量体混合物と、2,2'-アゾビスイソプロピロニトリルの1%イソプロピルアルコール溶液50部とを、それぞれ滴下ロートから1.5時間かけて一定速度で、イソプロピルアルコール350部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は70～80を保った。滴下終了後3時間同温度に保った後、40まで冷却し、本発明の粘性改良剤1{共重合体の濃度：20%}を得た。

30

【0025】

<実施例2>

メタクリル酸40部、n-ドデシルアルコールエチレンオキシド20モル付加物のアクリレート20部、メチルメタクリレート39.9部及びトリメチロールプロパンエチレンオキシド30モル付加物のトリアクリレート0.1部からなる単量体混合物と、2,2'-アゾビスイソプロピロニトリルの0.5%メチルグリコール溶液50部とをそれぞれ滴下ロートから1.5時間かけて一定速度で、メチルグリコール350部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は80～90を保った。滴下終了後3時間同温度に保った後40まで冷却し、本発明の粘性改良剤2{共重合体の濃度：20%}を得た。

40

【0026】

<実施例3>

アクリル酸0.1部、n-ドコシルアルコールエチレンオキシド50モル付加物のアクリレート60部、エチルアクリレート36.9部及び1,4-ブタンジオールエチレンオキシド30モル付加体のジメタクリレート3部からなる単量体混合物と、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリルの1%エチルジグリコール溶液50部とをそれぞれ滴下ロートから1.5時間かけて一定速度で、エチルジグリコール350部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は80～90を保った。滴下終了後3時間同温度に保った後40まで冷却し、本発明の粘性改良剤3{共重合体の濃度：20%}を得た。

50

【0027】

<実施例4>

アクリル酸1部、n-オクチルアルコールエチレンオキシド10モル付加物のメタクリレート50部、エチルメタクリレート44部及びエチレングリコールエチレンオキシド100モル付加体のジアクリレート5部からなる単量体混合物と、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]の1%ブチルジグリコール溶液50部とをそれぞれ滴下ポートから1.5時間かけて一定速度で、ブチルジグリコール350部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は80~90を保った。滴下終了後3時間同温度に保った後40まで冷却し、本発明の粘性改良剤4{共重合体の濃度:20%}を得た。

10

【0028】

<実施例5>

メタクリル酸20部、n-オクタデシルアルコールエチレンオキシド60モル付加物のアクリレート19.5部、プロピルアクリレート60部及びエチレングリコールエチレンオキシド15モル付加体のジアクリレート0.5部からなる単量体混合物と、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルの1%メチルトリグリコール溶液50部とをそれぞれ滴下ポートから1.5時間かけて一定速度でメチルトリグリコール350部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は80~90を保った。滴下終了後3時間同温度に保った後40まで冷却し、本発明の粘性改良剤5{共重合体の濃度:20%}を得た。

20

【0029】

<実施例6>

メタクリル酸30部、n-エイコシルアルコールエチレンオキシド3モル付加物のアクリレート29部、プロピルメタクリレート40部及びペンタエリスリトールエチレンオキシド90モル付加体のトリアクリレート1部からなる単量体混合物と、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルの1%ブチルグリコール溶液50部とをそれぞれ滴下ポートから1.5時間かけて一定速度でブチルグリコール350部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は80~90を保った。滴下終了後3時間同温度に保った後40まで冷却し、本発明の粘性改良剤6{共重合体の濃度:20%}を得た。

【0030】

<実施例7>

メタクリル酸50部、n-ヘンエイコシルアルコールエチレンオキシド40モル・プロピレンオキシド5モル付加物(ブロック共重合)のアクリレート43部、メチルアクリレート5部及びエチレングリコールエチレンオキシド70モル付加体のジアクリレート2部からなる単量体混合物と、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルの1%ブチルグリコール溶液50部とをそれぞれ滴下ポートから1.5時間かけて一定速度でブチルグリコール350部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は80~90を保った。滴下終了後3時間同温度に保った後40まで冷却し、本発明の粘性改良剤7{共重合体の濃度:20%}を得た。

30

【0031】

<実施例8>

メタクリル酸45部、n-オクタデシルアルコールプロピレンオキシド10モル・エチレンオキシド40モル付加物(ランダム共重合)のアクリレート44.7部、エチルメタクリレート10部及びエチレングリコールエチレンオキシド15モル付加体のジメタクリレート0.3部からなる単量体混合物と、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルの0.5%ブチルグリコール溶液50部とをそれぞれ滴下ポートから1.5時間かけて一定速度でブチルグリコール350部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は80~90を保った。滴下終了後3時間同温度に保った後40まで冷却し、本発明の粘性改良剤8{共重合体の濃度:20%}を得た。

40

【0032】

<実施例9>

50

メタクリル酸 45 部、イソトリデシルアルコールブチレンオキシド 10 モル・エチレンオキシド 40 モル付加物（ブロック共重合）のメタクリレート 47.7 部、ブチルアクリレート 7 部及びエチレングリコールエチレンオキシド 15 モル・プロピレンオキシド 5 モル付加物（ランダム共重合）のジメタクリレート 0.3 部からなる単量体混合物と、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリルの 1% イソプロピルアルコール溶液 50 部とをそれぞれ滴下ロートから 1.5 時間かけて一定速度でイソプロピルアルコール 350 部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は 70 ~ 80 を保った。滴下終了後 3 時間同温度に保った後 40 まで冷却し、本発明の粘性改良剤 9 { 共重合体の濃度：20% } を得た。

【0033】

<実施例 10>

メタクリル酸 25 部、アクリル酸 5 部、n-オクタデセニルアルコールエチレンオキシド 50 モル付加物のメタクリレート 55 部、ブチルメタクリレート 14.93 部及びペンタエリスリトールエチレンオキシド 40 モル付加体のテトラアクリレート 0.07 部からなる単量体混合物と、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリルの 1% イソプロピルアルコール溶液 50 部とをそれぞれ滴下ロートから 1.5 時間かけて一定速度で、イソプロピルアルコール 350 部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は 70 ~ 80 を保った。滴下終了後 3 時間同温度に保った後 40 まで冷却し、本発明の粘性改良剤 10 { 共重合体の濃度：20% } を得た。

【0034】

<実施例 11>

メタクリル酸 39 部、イソヘキサデセニルアルコールエチレンオキシド 35 モル・プロピレンオキシド 5 モル付加物（ランダム共重合）のメタクリレート 45 部、エチルアクリレート 14.3 部、エチレングリコールエチレンオキシド 15 モル付加体のジアクリレート 0.7 部及びアクリルアミド 1 部からなる単量体混合物と、過硫酸ナトリウムの 1% 水溶液 50 部とをそれぞれ滴下ロートから 1.5 時間かけて一定速度で、水 350 部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は 80 ~ 90 を保った。滴下終了後 3 時間同温度に保った後 40 まで冷却し、本発明の粘性改良剤 11 { 共重合体の濃度：20% } を得た。

【0035】

<実施例 12>

メタクリル酸 16.4 部、イソオクタデシルアルコールエチレンオキシド 30 モル・プロピレンオキシド 10 モル付加物（ランダム共重合）のメタクリレート 40 部、エチルメタクリレート 13.5 部、グリセリンエチレンオキシド 90 モル付加物のトリアクリレート 1.5 部及びメタクリルアミド 28.6 部からなる単量体混合物と、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルの 1% ブチルグリコール溶液 50 部とをそれぞれ滴下ロートから 1.5 時間かけて一定速度でブチルグリコール 350 部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は 80 ~ 90 を保った。滴下終了後 3 時間同温度に保った後 40 まで冷却し、本発明の粘性改良剤 12 { 共重合体の濃度：20% } を得た。

【0036】

<実施例 13>

メタクリル酸 15 部、n-ヘキサデシルアルコールエチレンオキシド 30 モル付加物のメタクリレート 36 部、エチルメタクリレート 6.8 部、1, 4-ブタンジオールエチレンオキシド 40 モル付加体のジメタクリレート 1 部及び 2-ヒドロキシエチルアクリレート 41.2 部からなる単量体混合物と、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルの 1% エチルジグリコール溶液 50 部とをそれぞれ滴下ロートから 1.5 時間かけて一定速度で、エチルジグリコール 350 部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は 80 ~ 90 を保った。滴下終了後 3 時間同温度に保った後 40 まで冷却し、本発明の粘性改良剤 13 { 共重合体の濃度：20% } を得た。

【0037】

10

20

30

40

50

<実施例 14>

メタクリル酸 25.2 部、イソテトラデセニルアルコールエチレンオキシド 7 モル付加物のアクリレート 40 部、メチルメタクリレート 9.3 部、エチレングリコールエチレンオキシド 30 モル・プロピレンオキシド 5 モル付加物（ランダム共重合）のジメタクリレート 0.7 部、2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート 20 部及びメタクリルアミド 4.8 部からなる単量体混合物と、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルの 1% ブチルジグリコール溶液 50 部とをそれぞれ滴下ロートから 1.5 時間かけて一定速度で、ブチルジグリコール 350 部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は 80 ~ 90 を保った。滴下終了後 3 時間同温度に保った後 40 まで冷却し、本発明の粘性改良剤 14 { 共重合体の濃度：20% } を得た。

10

【0038】

<実施例 15>

メタクリル酸 20 部、n-オクタデシルアルコールエチレンオキシド 50 モル付加物のメタクリレート 10 部、エチルメタクリレート 19.6 部、エチレングリコールエチレンオキシド 20 モル付加物のジメタクリレート 0.4 部、マレイン酸 10 部、メタクリルアミド 20 部及び 2-ヒドロキシエチルアクリレート 20 部からなる単量体混合物と、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリルの 0.5% イソプロピルアルコール溶液 50 部とをそれぞれ滴下ロートから 1.5 時間かけて一定速度で、イソプロピルアルコール 350 部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は 70 ~ 80 を保った。滴下終了後 3 時間同温度に保った後 40 まで冷却し、本発明の粘性改良剤 15 { 共重合体の濃度：20% } を得た。

20

【0039】

<実施例 16>

メタクリル酸 7 部、n-ヘキサデシルアルコールエチレンオキシド 40 モル付加物のメタクリレート 39 部、エチルアクリレート 50 部及びエチレングリコールエチレンオキシド 90 モル付加物のジアクリレート 4 部からなる単量体混合物と、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルの 1% エチルジグリコール溶液 50 部とをそれぞれ滴下ロートから 1.5 時間かけて一定速度で、エチルジグリコール 350 部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は 80 ~ 90 を保った。滴下終了後 3 時間同温度に保った後 40 まで冷却し、本発明の粘性改良剤 16 { 共重合体の濃度：20% } を得た。

30

【0040】

<実施例 17>

メタクリル酸 35 部、n-オクタデシルアルコールエチレンオキシド 30 モル付加物のメタクリレート 40 部、エチルメタクリレート 15 部、エチレングリコールエチレンオキシド 25 モル付加物のジメタクリレート 0.9 部及びアクリル酸ジヒドロキシエチル 9.1 部からなる単量体混合物と、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルの 1% エチルジグリコール溶液 50 部とをそれぞれ滴下ロートから 1.5 時間かけて一定速度で、ブチルグリコール 350 部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は 80 ~ 90 を保った。滴下終了後 3 時間同温度に保った後 40 まで冷却し、本発明の粘性改良剤 17 { 共重合体の濃度：20% } を得た。

40

【0041】

<比較例 1>

水 1100 部、メタクリル酸 169.9 部、メチルアルコールエチレンオキシド 90 モル付加物のアクリレート 44.6 部、エチルメタクリレート 58.5 部、ドデシルアクリレート 5.6 部及びポリオキシエチレン（エチレンオキシド 25 モル付加物）ステアрилエーテルサルフェートナトリウム塩 21.2 部の混合物を攪拌下、過硫酸カリウム 0.2% 水溶液 100 部を 3 時間かけて一定速度で滴下し反応させた。反応温度は 80 ~ 90 を保った。滴下終了後 3 時間同温度に保った後 40 に冷却し、比較用の粘性改良剤 1 { 共重合体の濃度：20% } を得た。

【0042】

50

< 比較例 2 >

アクリル酸 2.5、メタクリル酸 3.1、4部及びアクリロニトリル 2.8部からなる単量体混合物と、5%過硫酸ナトリウム水溶液 1.2部をそれぞれ滴下口から 1.5時間かけて一定速度で、水 1.23.2部へ滴下しながら、均一攪拌して反応させた。反応温度は 80~90 を保った。滴下終了後 3時間同温度に保った後 40 に冷却し、比較用の粘性改良剤 2 { 共重合体の濃度：20% } を得た。

【 0 0 4 3 】

< 比較例 3 >

水 1.10.0部、メタクリル酸 1.1.1部、エチルアクリレート 2.8部、アクリルアミド 2.8部、ドデシルアルコールエチレンオキシド 4.0モル付加物のメタクリレート 2.8部、スチレン 8.3部、ポリオキシエチレン (エチレンオキシド 8モル付加物) ラウリルエーテルリン酸ジエステルナトリウム塩 1.0部及びポリオキシエチレン (エチレンオキシド 2.0モル付加物) ラウリルエーテル 1.2部の混合物を攪拌下、過硫酸カリウム 0.2%水溶液 1.0.0部を 3時間かけて一定速度で滴下し反応させた。反応温度は 80~90 を保った。滴下終了後 3時間同温度に保った後 40 に冷却し、比較用の粘性改良剤 3 { 共重合体の濃度：20% } を得た。

【 0 0 4 4 】

実施例 1~1.7及び比較例 1~3で得た粘性改良剤の性能 (平滑性、鮮映性及びタレ防止性) を以下の方法により評価し、結果を表 1 に示した。

< タレ防止性 >

(1) 評価用エマルジョン塗料 (熱硬化型工業用エマルジョン塗料) の調製

評価用サンプル { 粘性改良剤 } 2.5部、アクリルエマルジョン (ボンコート EC-819、大日本インキ化学 (株) 製) 2.0.0部、水溶性アクリル樹脂 (ボンコート 3980、大日本インキ化学 (株) 製) 1.9.6部、水溶性メラミン樹脂 (サイメル 370、三井サイアナミッド (株) 製) 5.8部、二酸化チタン (タイペーク CR-95、石原産業 (株) 製) 1.8.9部、ブチルグリコール 6.5部、脱イオン水 4.7.0部及び消泡剤 (SNデフォーマー 1310、サンノブコ (株) 製) 3部を均一混合して、調整溶液を得た。

この調整溶液の粘度 { フォードカップ NO. 4 (安田精機製作所 (株) 製) } が 4.5秒になるように、調整溶液を脱イオン水で希釈して評価用エマルジョン塗料を得た。

【 0 0 4 5 】

(3) 塗装

脱脂したブリキ板 (20cm x 30cm、厚み：0.3mm) に評価用エマルジョン塗料をエアスプレー塗装 (ワイダー W-88 カップガン、岩田塗装機 (株) 製、膜厚傾斜塗装、排圧：4kg/cm²) して、塗装ブリキ板を得た。

なお、エアスプレー塗装において、膜厚 40µm となるように吐出量を変化させて、試し塗装した後、本塗装した。

【 0 0 4 6 】

(3) 評価

塗装ブリキ板を垂直に立てかけ 10分間ブース内でセッティング (ブース内温度：25、相対湿度：75%RH) し、直後の塗料の垂れ具合を肉眼にて観察して次の基準で評価した。

○：塗料の垂れ跡がない

△：塗料の垂れ跡が少しある

×：塗料の垂れ跡が多くある

【 0 0 4 7 】

< 平滑性 >

タレ防止性を評価した後、塗装ブリキ板を 160 のオープンに 20分間水平にして放置して焼き付けブリキ板を得た。焼き付けブリキ板を室温 (約 25) に冷却した後、塗膜表面を肉眼にて観察して次の基準で評価した。

○：ハジキ、クレーターが殆ど無い

10

20

30

40

50

○：ハジキ、クレーターが少しある
 ×：ハジキ、クレーターが多くある

【0048】

<鮮映性>

平滑性の評価に引き続き、塗膜表面について、20°グロスをそれぞれ6箇所測定し（光沢度計VGS-300A、日本電色工業（株）製）、これらの平均値を鮮映性とした。この値が高い程、鮮映性に優れていることを示す。

【0049】

<ハイシア粘度低下性>

評価用エマルジョン塗料をレオメーター（HAAKE社製、レオストレスRS75）にて、1000（1/S）での粘度を測定した。この値が低い程、ハイシア粘度低下性に優れていることを示す。

【0050】

【表1】

		加水量 注1	仕 上 り 性			
			平滑性	鮮映性	タレ防止性	粘度
実	1	25	○	74	○	100
	2	32	○	74	○	97
	3	34	○	79	○	99
	4	24	○	72	○	102
	5	36	○	79	○	100
	6	33	○	78	○	97
	7	28	○	80	○	95
施	8	29	○	82	○	93
	9	36	○	76	○	98
	10	21	○	80	○	99
例	11	28	○	82	○	94
	12	36	○	78	○	95
	13	32	○	78	○	96
	14	33	○	79	○	98
	15	25	○	75	○	98
	16	22	○	79	○	97
	17	25	○	81	○	94
比較例	1	20	×	65	×	117
	2	21	×	57	×	124
	3	23	×	58	×	119
ブランク	注2	9	△	67	×	137

注1) 調整溶液を希釈して評価用エマルジョン塗料を得るために用いた脱イオン水の量(部)

注2) ブランク：評価用サンプル{粘性改良剤}の代わりに脱イオン水を用いた以外、実施例及び比較例と同様に評価した。

仕上り性（平滑性、鮮映性及びタレ防止性）及びハイシア粘度低下性について、本発明の粘性改良剤は、比較例の粘性改良剤に比較して極めて優れていた。

【産業上の利用可能性】

【0051】

10

20

30

40

50

本発明の粘性改良剤は、各種水性液体（特に塗料等）の粘性を改良するのに用いることができる。本発明の粘性改良剤は、各種水性液体のうち、水系塗料用として好適であり、さらに水系エマルジョン塗料、特に工業用エマルジョン塗料（PCM、自動車塗料及び重防蝕塗料等）に適している。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-324717(JP,A)
特開昭55-108411(JP,A)
特開昭56-047477(JP,A)
特開2001-234085(JP,A)
特開2004-269848(JP,A)
特開平08-325308(JP,A)
特開昭61-228081(JP,A)
特開昭61-073747(JP,A)
特開2005-087286(JP,A)
特表平10-500442(JP,A)
特表2007-514025(JP,A)
特表2000-508373(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K3/00~C08K13/08
C09K3/00
C09D1/00~C09D201/10
CAPLus(STN)
REGISTRY(STN)
CASREACT(STN)