

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5035938号  
(P5035938)

(45) 発行日 平成24年9月26日(2012.9.26)

(24) 登録日 平成24年7月13日(2012.7.13)

(51) Int. Cl. F I  
 C O 9 D 17/00 (2006.01) C O 9 D 17/00  
 C O 8 F 4/40 (2006.01) C O 8 F 4/40  
 C O 8 F 293/00 (2006.01) C O 8 F 293/00

請求項の数 7 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2000-592338 (P2000-592338)	(73) 特許権者	396023948
(86) (22) 出願日	平成11年12月27日 (1999.12.27)		チバ ホールディング インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2002-534542 (P2002-534542A)		Ciba Holding Inc.
(43) 公表日	平成14年10月15日 (2002.10.15)		スイス国, 4057 バーゼル, クリベツクシュトラーセ 141
(86) 国際出願番号	PCT/EP1999/010395	(74) 代理人	100068618
(87) 国際公開番号	W02000/040630		弁理士 粁 経夫
(87) 国際公開日	平成12年7月13日 (2000.7.13)	(74) 代理人	100093193
審査請求日	平成18年12月14日 (2006.12.14)		弁理士 中村 壽夫
(31) 優先権主張番号	98124860.2	(74) 代理人	100104145
(32) 優先日	平成10年12月31日 (1998.12.31)		弁理士 宮崎 嘉夫
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100104385
			弁理士 加藤 勉

最終頁に続く

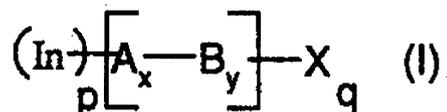
(54) 【発明の名称】 ATRPポリマー含有の顔料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

a) 0.1重量%ないし99.9重量%の次式(I)

【化1】



で表されるブロックコポリマー(式中、Inは、塩化ベンジル、 $\text{C}_6\text{H}_4$  - ジクロロキシレン若しくは  $\text{C}_6\text{H}_2$  - ジブromoキシレン、ヘキサキス - ( $\text{C}_6\text{H}_4$  - クロロメチル) - ベンゼン、ヘキサキス - ( $\text{C}_6\text{H}_4$  - ブロモメチル) - ベンゼン、2 - クロロプロピオン酸、2 - ブロモプロピオン酸、2 - クロロイソ酪酸、2 - ブロモイソ酪酸、1 - 塩化フェネチル、1 - 臭化フェネチル、メチル2 - クロロプロピオン酸、エチル2 - クロロプロピオン酸、メチル2 - ブロモプロピオン酸、エチル2 - ブロモプロピオン酸、エチル - 2 - ブロモイソ酪酸若しくはエチル - 2 - クロロイソ酪酸、クロロアセトニトリル、ブロモアセトニトリル、2 - クロロプロピオニトリル若しくは2 - ブロモプロピオニトリル、 $\text{C}_6\text{H}_4$  - ブロモ - ベンズアセトニトリル及び  $\text{C}_6\text{H}_4$  - ブロモ -  $\text{C}_6\text{H}_4$  - ブチロラクトンから選ばれる重合開始剤の重合開始フラグメントを表し；及び pは、1又は2であり；

A及びBは、極性の異なる、及びエチレン性不飽和モノマーの反復する単位からなるポリマーブロックを表し及び

ここで、極性の違いが、ポリマーブロックA及びBと官能性モノマーの異なる量との共重合により得られ、

及びここで、ポリマーブロックBが、ポリマーブロックAと比較してより親水性であり、及びより多くの官能基を所有するモノマーからなるものであって、該モノマーが、アクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリル酸、又はそれらの無水物及び塩類、アクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリル酸 - モノ - 又はジ - 炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ - 炭素原子数2ないし4のアルキルエステル及びそれらの塩類、アクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリル酸 - ヒドロキシ - 炭素原子数2ないし4のアルキルエステル、アクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリル酸 - (炭素原子数1ないし4のアルキル)<sub>3</sub>シリルオキシ - 炭素原子数2ないし4のアルキルエステル、アクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリル酸 - (炭素原子数1ないし4のアルキル)<sub>3</sub>シリル - 炭素原子数2ないし4のアルキルエステル、アクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリル酸 - 複素環 - 炭素原子数2ないし4のアルキルエステル及びそれらの塩類、炭素原子数1ないし2 4のアルコキシ化ポリ - 炭素原子数2ないし4のアルキレングリコールアクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリル酸エステル、アクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリルアミド、アクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリルモノ - 又は - ジ - 炭素原子数1ないし4のアルキルアミド、アクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリル - ジ - 炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ - 炭素原子数2ないし4のアルキルアミド及びそれらの塩類、アクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリル - アミノ - 炭素原子数2ないし4のアルキルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、4 - アミノスチレン及びその塩類、ジ - 炭素原子数1ないし4のアルキルアミノスチレン及びその塩類、ビニル基置換された複素環化合物、スチレンスルホン酸及びその塩類、安息香酸ビニル及び塩類、ビニルホルムアミド及びスルホン酸アミド誘導体、からなる群より選ばれ、

x及びyは、0以上の数字であり、ポリマーブロックA及びB中のモノマーの反復する単位の数を定義し；

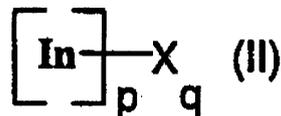
Xは、塩素原子又は臭素原子を表し；及び

qは、0以上の数字を表す。);及び

b) 0.1ないし99.9重量%の分散性無機又は有機顔料粒子を含む組成物の調製方法であって、

該方法が、次式(II)

【化2】



(式中、In、p及びqは上記に定義されているとおりであり、Xは塩素原子又は臭素原子を表す)で表される重合開始剤及び制御された原子ラジカル重合を活性化することができる触媒の存在下、フラグメントA及びBを、原子移動重合(ATRP)により共重合させること、及び

アゾ、ジスアゾ、ナフトール、ベンズイミダゾロン、アゾ縮合物、金属錯体、イソインドリノン、及びイソインドリン顔料から選ばれるアゾ顔料群、キノフタロン顔料、ジオキサジン顔料、及びインディゴ、チオインディゴ、キナクリドン、フタロシアニン、ペリレン、ペリオノンから選ばれる多環式顔料群、アミノアントラキノン又はヒドロキシアントラキノン、アントラピリミジン、インダントロン、フラバントロン、ピラントロン、アンタントロン及びイソピオラントロンから選ばれるアントラキノン、ジケトピロールピロール、及びカルバゾール、顔料及び真珠光沢のフレーク、からなる群より選ばれるか、或いはアルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、及びケイ酸塩、酸化鉄(III)、酸化ク

ロム(III)、酸化チタン(IV)、酸化ジルコニウム(IV)、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、リン酸亜鉛、混合した金属リン酸、硫酸モリブデン、硫酸カドミウム、カーボンブラック又はグラファイト、バナジン酸塩、クロム酸塩及びモリブデン酸塩、及びそれらの混合物、結晶体、又は変性体、からなる群より選ばれる分散性顔料粒子、及び  
所望により、アルキド、アクリル酸、ポリエステル、フェノール、メラミン、エポキシ及びポリウレタン樹脂、及びそれらの混合物からなる群より選ばれるバインダー、  
炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラス繊維、ガラスビーズ、タルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、金属酸化物、及び金属水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉、  
他の天然物の粉体及び繊維、並びに、合成繊維からなる群より選ばれる充填剤又は  
界面活性剤、安定剤、消泡剤、染料、可塑剤、チキソトロップ剤、乾燥触媒、皮張り防止剤及び均展剤からなる群より選ばれる他の慣用的な添加剤を添加することよりなる、  
 前記調製方法。

10

## 【請求項2】

ポリマーブロックA又はBそれぞれの中の官能性モノマーの含有量がもう一方のポリマーブロックと少なくとも20重量%異なり、及びポリマーブロックB中の官能性ポリマーの含有量がポリマーブロックAと比較して少なくとも20重量%高い、請求項1に記載の組成物の調整方法。

## 【請求項3】

A及びBが、スチレン、アクロレイン、及びアクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリル酸 - 炭素原子数1ないし24のアルキルエステルからなる群より選ばれる重合性モノマーの反復する単位を含むポリマーブロックを表す、請求項1に記載の組成物の調製方法。

20

## 【請求項4】

ポリマーブロックA又はBもしくは両方が、グリシジルアクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリル酸エステル、2-イソシアネートエチルアクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリル酸エステル、及び炭素原子数3ないし8のアルキル - 又は炭素原子数3ないし8のアルケニル - ジカルボン酸無水物、からなる群より選ばれる反応性の極性モノマーとの反応生成物である請求項1に記載の組成物の調製方法。

## 【請求項5】

a) 0.1ないし99.9重量%のブロックコポリマー(I)；  
 ここで、I n、X、p、及びqは、請求項1に定義されているとおりであって、  
 Aは、アクリル -、又はメタクリル酸 - 炭素原子数1ないし24のアルキルエステルの反復する単位からなるポリマーブロックを表し；

30

Bは、官能基を有する少なくとも50重量%のモノマーと共重合されているアクリル -、又はメタクリル酸 - 炭素原子数1ないし24のアルキルエステルの反復する単位からなるポリマーブロックであって、該モノマーは、アクリル又はメタクリル酸、及びそれらの塩類、アクリル又はメタクリル酸 - モノ - 又は - ジ - 炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ - 炭素原子数2ないし4のアルキルエステル、及びそれらの塩類、アクリル又はメタクリル酸 - ヒドロキシ - 炭素原子数2ないし4のアルキルエステル、アクリル又はメタクリルアミド、アクリル又はメタクリル - モノ - 又は - ジ - 炭素原子数1ないし4のアルキルアミド、アクリル又はメタクリル - アミノ - 炭素原子数2ないし4のアルキルアミド、及びビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、又はそれらの塩類、及びビニルカルバゾールからなる群より選ばれるビニル基置換された複素環化合物、からなる群より選ばれるような前述ポリマーブロックを表し；

40

x及びyは0以上の数字であり、A及びB中のモノマーの反復する単位の数を定義しており；及び

Xはポリマー鎖の末端基を表し；及び

b) 0.1ないし99.9重量%の分散性顔料粒子からなる請求項1に記載の組成物の調製方法。

## 【請求項6】

50

顔料分散系の調製方法であって、

a) 請求項 1 に記載のブロックコポリマー；

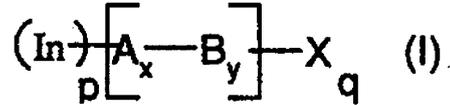
b) 分散された顔料粒子；

及び水、有機溶媒及びそれらの混合物からなる群より選ばれる液体キャリアーからなる相を分散させることを含む方法。

【請求項 7】

a) 0.1 重量%ないし 99.9 重量%の次式 (I)

【化 3】



10

で表されるブロックコポリマー（式中、In は、塩化ベンジル、 $\alpha$ -ジクロロキシレン若しくは  $\beta$ -ジプロモキシレン、ヘキサキス-( $\alpha$ -クロロメチル)-ベンゼン、ヘキサキス-( $\beta$ -プロモメチル)-ベンゼン、2-クロロプロピオン酸、2-プロモプロピオン酸、2-クロロイソ酪酸、2-プロモイソ酪酸、1-塩化フェネチル、1-臭化フェネチル、メチル 2-クロロプロピオン酸、エチル 2-クロロプロピオン酸、メチル 2-プロモプロピオン酸、エチル 2-プロモプロピオン酸、エチル-2-プロモイソ酪酸若しくはエチル-2-クロロイソ酪酸、クロロアセトニトリル、プロモアセトニトリル、2-クロロプロピオニトリル若しくは 2-プロモプロピオニトリル、 $\alpha$ -プロモ-ベンズアセトニトリル及び  $\beta$ -プロモ- $\gamma$ -ブチロラクトンから選ばれる重合開始剤の重合開始フラグメントを表し；及び

20

p は、1 又は 2 であり；

A 及び B は、極性の異なる、及びエチレン性不飽和モノマーの反復する単位からなるポリマーブロックを表し及び

ここで、極性の違いが、ポリマーブロック A 及び B と官能性モノマーの異なる量との共重合により得られ、

及びここで、ポリマーブロック B が、ポリマーブロック A と比較してより親水性であり、及びより多くの官能基を所有するモノマーからなるものであって、該モノマーが、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸、又はそれらの無水物及び塩類、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸-モノ-又はジ-炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ-炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルエステル及びそれらの塩類、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸-ヒドロキシ-炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルエステル、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸-(炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル)<sub>3</sub>シリルオキシ-炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルエステル、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸-(炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル)<sub>3</sub>シリル-炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルエステル、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸-複素環-炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルエステル及びそれらの塩類、炭素原子数 1 ないし 2 4 のアルコキシル化ポリ-炭素原子数 2 ないし 4 のアルケングリコールアクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸エステル、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリルアミド、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリルモノ-又は-ジ-炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミド、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル-ジ-炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ-炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルアミド及びそれらの塩類、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル-アミノ-炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、4-アミノスチレン及びその塩類、ジ-炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノスチレン及びその塩類、ビニル基置換された複素環化合物、スチレンスルホン酸及びその塩類、安息香酸ビニル及び塩類、ビニルホルムアミド及びスルホン酸アミド誘導体、からなる群より選ばれ、

30

40

x 及び y は、0 以上の数字であり、ポリマーブロック A 及び B 中のモノマーの反復する単

50

位の数に定義し；

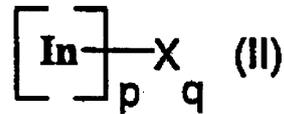
Xは、塩素原子又は臭素原子を表し；及び

qは、0以上の数字を表す。）；及び

b) 0.1ないし99.9重量%の分散性無機又は有機顔料粒子を含む組成物の調製方法であって、

該方法が、次式(II)

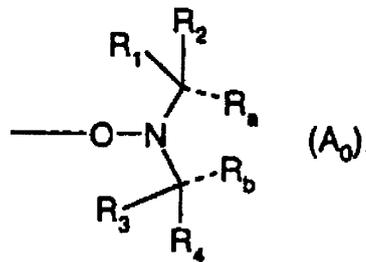
【化4】



10

(式中、In、p及びqは上記に定義されているとおりであり、Xは塩素原子又は臭素原子を表す)で表される重合開始剤及び制御された原子ラジカル重合を活性化することができる触媒の存在下、フラグメントA及びBを、原子移動重合(ATRP)により共重合させること、及びハロゲンXを部分的に次式

【化5】



20

(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>のうち1つは炭素原子数1ないし7のアルキル基を表し、もう一方は炭素原子数1ないし4のアルキル基、又は炭素原子数1ないし4のアルコキシカルボニル基又は、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基によって置換された炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し；又はR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は隣接した炭素原子を一緒に、炭素原子数3ないし7のシクロアルキル基を表し；

30

R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>として定義されたとおりであり；

R<sub>a</sub>は、炭素原子数1ないし4のアルキル基、シアノ基、炭素原子数1ないし4のアルコキシカルボニル基、炭素原子数1ないし4のアルカノイルオキシ基、炭素原子数1ないし4のアルカノイルオキシ-炭素原子数1ないし4のアルキル基、カルバモイル基、モノ-又はジ-炭素原子数1ないし4のアルキルカルバモイル基、モノ-又はジ-2-ヒドロキシ-エチルカルバモイル基、アミジノ基、2-イミダゾリル基、1-ヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-2-プロピルカルバモイル基、又は1,1-ジヒドロキシメチル-2-ヒドロキシカルバモイル基を表し；

R<sub>b</sub>は、R<sub>a</sub>として定義されたとおりであるか；或いはR<sub>a</sub>及びR<sub>b</sub>は、一緒に二価の基を表し、及び5-、6-、7-、又は8-メンバーの脂肪族又は芳香族複素環基を形成し、前記基は窒素原子、酸素原子、硫黄原子からなる群より選ばれる1ないし3の他の複素原子を含み得る)

40

で表される異なるポリマー鎖末端基に置換すること、及び

アゾ、ジスアゾ、ナフトール、ベンズイミダゾロン、アゾ縮合物、金属錯体、イソインドリノン、及びイソインドリン顔料から選ばれるアゾ顔料群、キノフタロン顔料、ジオキサジン顔料、及びインディゴ、チオインディゴ、キナクリドン、フタロシアニン、ペリレン、ペリオノンから選ばれる多環式顔料群、アミノアントラキノン又はヒドロキシアントラキノン、アントラピリミジン、インダントロン、フラバントロン、ピラントロン、アントラントロン及びイソピオラントロンから選ばれるアントラキノン、ジケトピロールピロール、及びカルバゾール、顔料及び真珠光沢のフレーク、からなる群より選ばれるか、或いは

50

アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、及びケイ酸塩、酸化鉄(III)、酸化クロム(III)、酸化チタン(IV)、酸化ジルコニウム(IV)、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、リン酸亜鉛、混合した金属リン酸、硫酸モリブデン、硫酸カドミウム、カーボンブラック又はグラファイト、バナジン酸塩、クロム酸塩及びモリブデン酸塩、及びそれらの混合物、結晶体、又は変性体からなる群より選ばれる分散性顔料粒子、及び  
 所望により、アルキド、アクリル酸、ポリエステル、フェノール、メラミン、エポキシ及びポリウレタン樹脂、及びそれらの混合物からなる群より選ばれるバインダー、炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラス繊維、ガラスビーズ、タルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、金属酸化物、及び金属水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉、他の天然物の粉体及び繊維、並びに、合成繊維からなる群より選ばれる充填剤又は界面活性剤、安定剤、消泡剤、染料、可塑剤、チキソトロップ剤、乾燥触媒、皮張り防止剤及び均展剤からなる群より選ばれる他の慣用的な添加剤を添加することよりなる、前記調製方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ATRPポリマー及び分散性無機又は有機顔料粒子を含有する組成物、前記組成物の調製方法、ATRPポリマー及び分散性無機又は有機顔料粒子を含有する顔料分散、顔料分散の調製方法、及びコーティング、画像、ラッカーその他を調製する為の前記顔料分散の使用に関する。

20

【0002】

本発明は、特に、低多分散範囲、好ましくは、3以下の低多分散範囲を特徴とするATRP(原子移動重合)ポリマーを含む顔料組成物、励起されたモノマーのポリマーへの転換効率、及び予備決定された分子量、及び前記顔料組成物から調製される顔料分散に関する。

【0003】

【従来の技術】

顔料とポリマー添加剤を含む分散系は、ほとんど無数の異なる技術的用途で使用されている、例えば、コーティング材料、印刷インクとして、繊維、ガラス、セラミック生成物を含む着色プラスチック材料の為、化粧品の処方の為、又は塗料系の調製、特に自動塗装及び分散色の為である。

30

【0004】

顔料分散におけるポリマーの機能は、多種多様である。それらポリマーは、与えられた分散剤、例えば水又は有機溶媒中で可溶化剤として作用し得る。適切なポリマーは又、沈殿や凝集を防ぐ為に安定剤として必要とされる。ポリマーは又、顔料分散の光沢を改善し、そのレオロジーを高め得る。分散剤、例えば水、有機溶媒、又はそれらの混合物のタイプと極性次第で、様々な構造のポリマーが選択される。環境問題の観点から、水性の顔料分散が特に好ましい。

【0005】

基転移重合(GTP)は、定義された構造のアクリルA-Bブロックコポリマーを生成する方法である。親水性の“B”ブロック(ポリマー含有の中和された酸又はアミン)によって、これらポリマーは、水を主材料とした顔料分散の調製に使用できる。疎水性の“A”ブロック(メタクリレートモノマーのホモ-又はコポリマー)は、H. J. Spinelli, Progress in Organic Coatings 27(1996), 255-260を参照すると、表面活性を持ち、顔料が、乳化ポリマー表面のどちらかと関連する。

40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

GTP法は、まだ幾つかの欠点を持っている。親水性/疎水性のいわゆる“均衡”は、特殊なアクリレート及びメタクリレートモノマーの限定された基を共重合することにより成

50

り立つ。さらに、この方法で用いられるU.S. 4 6 5 6 2 2 6に開示されているシリルケテンアセタールのような重合開始剤、例えば1-トリメチルシリルオキシ-1-イソプロトキシ-2-メチルプロペンは、高い反応性を持ち、これは、注意深く乾燥され、精製された反応物の使用を必要とし、このことは工業的な用途においてこの方法の使用を制限する。

【0007】

それゆえ、顔料分散における使用の為に、定義された構造のポリマーを調製する為の改善された重合方法の使用が望まれている。

【0008】

U.S. 4 5 8 1 4 2 9は、ブロック及びグラフトコポリマーを含む、定義されたオリゴマー性ホモポリマー及びコポリマーを生成する制御された、又は“リビング”ポリマー鎖の成長による遊離ラジカル重合法を開示している。前記方法の一態様は、部分的な式R R N - - Xで表される開始剤の使用である。その重合方法において、遊離ラジカル種R R N - ・、及び・Xが生成される。・Xは、遊離ラジカル基、例えばエチレン基を含有するモノマー単位を重合することが出来る第三ブチル又はシアノイソプロピルラジカルである。モノマー単位Aは、開始剤フラグメントR R N - ・及び・Xによって置換されており、R R N - - A - X (A:ポリマーブロック)の型の構造へ重合する。前述した特異なR R N - - X開始剤は、2,2,6,6-テトラメチルピペリジンのような環状構造、又はジ-第三ブチルアミンのような開鎖分子由来のものである。

【0009】

WO 9 6 / 3 0 4 2 1は、ATRP法を使用することによって、スチレン又は(メタ)アクリレートのようなエチレン性不飽和ポリマーの制御された、又はいわゆる“リビング”重合方法を開示している。この方法によると、いわゆる“リビング”又は制御されたラジカル重合を与える、異なる酸化状態の遷移金属のレドックス系、例えばCu(I)及びCu(II)の存在下、・Clのようなラジカル原子を生成する開始剤が使用されている。

【0010】

驚くべきことに、スチレン又は(メタ)アクリレートのようなエチレン性不飽和ポリマーの制御された、又は“リビング”重合方法により得られるポリマーは、ATRP法、又は関連する方法を使用することにより、顔料組成物、又はこれらの組成物から調製される顔料分散体を調製するのに特に有益であることが分かってきている。

【0011】

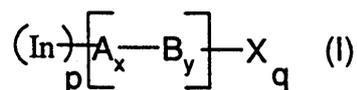
【課題を解決するための手段】

本発明は、

a) 0.1重量%ないし99.9重量%の

次式(I)

【化3】



で表されるブロックコポリマー

(式中、Inは、制御されたラジカル重合の活性化をすることが出来る触媒の存在下、エチレン性不飽和モノマーの原子移動重合(ATRP)の開始が可能な重合開始剤の重合開始剤フラグメントを表し；

pは、0以上の数字であり、開始剤フラグメントの数を定義し；

A及びBは、極性が異なり、及びエチレン性不飽和モノマーの反復する単位からなるポリマーブロックを表し；

x及びyは、0以上の数字であり、ポリマーブロックA及びB中のモノマーの反復する単位の数を定義し；

Xは、ポリマー鎖の末端基を表し；及び

10

20

30

40

50

q は、0 以上の数字を表す)、  
及び

b) 0.1 ないし 99.9 重量%の分散性無機又は有機顔料粒子  
からなる組成物、  
に関する。

【0012】

本発明は又、

a) 式(I)のブロックコポリマー、ここでIn、A、B、X、x、y、p、及びqは、  
請求項1で定義されているとおりであり；及び

b) 分散された顔料粒子；及び

水、有機溶媒及びそれらの混合物からなる群より選ばれる液体キャリアー、  
からなる分散相を含む顔料分散、に関する。

【0013】

顔料分散は、様々な用途に有益である、例えば、フレキシグラフィック、スクリーン、パ  
ッケージング、セキュリティーク、凹版又はオフセット印刷のようなインクの調製又  
は印刷工程における印刷インクの為、予備プレス段階の為、及び捺染の為、事務所、家又  
はグラフィック用途の為、紙製品の為、ペン、フェルトチップ、繊維チップ、カード、材  
木、(材木)染色、金属、インクのパッド、又は衝撃印刷の為のインクの為、(衝撃圧イ  
ンクリボン付きの)、又は着色剤の調製の為、コーティング、例えば塗料の為、織物の装  
飾、及び工業的なマーキングの為、ローラーコーティング又は粉体コーティング、又は自  
動車の仕上げの為、ハイソリッド、低溶媒、水含有又は金属コーティング材料の為、又は  
水含有処方、水含有塗料の為、又はコーティング、繊維、大皿或いは鋳型のキャリアーの  
為の顔料プラスチックの調製の為、又は無衝撃印刷の材料の為、デジタル印刷の為、熱ワ  
ックス転移印刷の為、インクジェット印刷の為、又は熱転移印刷の為、又は特に液晶ディ  
スプレイ(LCDs)、又はチャージコンバインドデバイス(CCDs)の製造に使用され  
る400nmないし700nmの範囲の可視光の為のカラーフィルターの調製の為、又は  
化粧品、トナー、又はドライコピートナー、及び液体コピートナーのトナーの調製の為  
のポリマーインク粒子の調製の為、トナーの調製の為、又は電子写真のトナーである。前  
述トナーは、マスターバッチにおいて調製され得、そして次には着色プラスチックの調製  
の為にマスターバッチ中で使用される。

【0014】

本発明において特異に使用される言葉と定義は、好ましくは以下の意義を持つ。

【0015】

本発明の記載の関連性では、アルキルという用語は、メチル、エチル、及びプロピル、ブ  
チル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、及びド  
デシルの異性体を含む。アリール置換されたアルキルの1つの例はベンジルである。アル  
コキシの例は、メトキシ、エトキシ、及びプロポキシ並びにブトキシの異性体である。アル  
ケニルの例は、ビニル及びアリルである。アルキレンの例は、エチレン、n-プロピレ  
ン、1,2-又は1,3-プロピレンである。

【0016】

シクロアルキルのいくつかの例は、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シ  
クロヘキシル、メチルシクロペンチル、ジメチルシクロペンチル、及びメチルシクロヘキ  
シルである。置換されたシクロアルキルの例は、メチル-、ジメチル-、トリメチル-、  
メトキシ-、ジメトキシ-、トリメトキシ-、トリフルオロメチル-、ビス-トリフルオ  
ロメチル-、及びトリス-トリフルオロメチル置換されたシクロペンチル及びシクロヘキ  
シルである。

【0017】

アリールの例は、フェニル及びナフチルである。アリールオキシの例は、フェノキシ及び  
ナフチルオキシである。置換されたアリールの例は、メチル-、ジメチル-、トリメチル  
-、メトキシ-、ジメトキシ-、トリメトキシ-、トリフルオロメチル-、ビス-トリフ

10

20

30

40

50

ルオロメチル -、又はトリス - トリフルオロメチル置換されたフェニルである。アルアルキルの例は、ベンジルである。置換されたアルアルキルの例は、メチル -、ジメチル -、トリメチル -、メトキシ -、ジメトキシ -、トリメトキシ -、トリフルオロメチル -、ビス - トリフルオロメチル -、又はトリス - トリフルオロメチル置換されたベンジルである。

【 0 0 1 8 】

脂肪族カルボン酸のいくつかの例は、酢酸、プロピオン酸、又は酪酸である。環状脂肪族カルボン酸の例は、シクロヘキサノン酸である。芳香族カルボン酸の例は、安息香酸である。リン含有の酸の例は、メチルホスホン酸である。脂肪族ジカルボン酸の例は、マロン酸、マレオイル酸、又はコハク酸である。芳香族ジカルボン酸の例は、フタル酸である。

10

【 0 0 1 9 】

複素環式アルキルという用語は、与えられた構造の範囲内で、1つ又は2つの、そして複素アリアルは1ないし4の複素原子を包含し、前記複素原子は、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子からなる群より選ばれる。複素環式アルキルの幾つかの例は、テトラヒドロフリル、ピロリジニル、ピペラジニル、及びテトラヒドロチエニルである。ヘテロアリアルいくつかの例は、フリル、チエニル、ピロリル、ピリジル及びピリミジニルである。

【 0 0 2 0 】

一価のシリル基の例は、トリメチルシリルである。

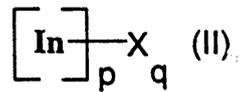
【 0 0 2 1 】

成分 a )

20

ブロックコポリマー ( I ) において、基 I n は重合開始剤の重合開始剤フラグメント :

【 化 4 】



を表し、

ここで I n、p 及び q は上に定義したとおりであって、フラグメント A 及び B の原子移動重合が出来、そしてその後に、A T R P という用語又は関連する方法の下に知られている反応機構によって進行する。ラジカル転移可能な原子又は基・X を含有する適切な重合開始剤は、W O 9 6 / 3 0 4 2 1、及び W O 9 8 / 0 1 4 8 0 に記載されている。好ましいラジカル転移可能な原子又は基・X は、・Cl、又は・Br であって、開始剤分子からラジカルとして切り離され、そしてその後に重合後に離脱基として N 化合物に置き換わる。1つの基・X が重合開始剤 ( I I ) 中に存在 ( q = 1 ) している場合、索引の p は 1 である。重合開始剤は又、1つ以上の基・X を含み得る。この場合、q は 2 又は 3 になり得る。重合開始剤は又、二機能性であり得る。この場合、p 及び q は 2 になり得る。

30

【 0 0 2 2 】

好ましい重合開始剤 ( I I ) は、炭素原子数 1 ないし 8 のハロゲン化アルキル、炭素原子数 6 ないし 1 5 のハロゲン化アルアルキル、炭素原子数 2 ないし 8 のハロアルキルエステル、アレーン塩化スルホニル、ハロアルカンニトリル、 - ハロアクリレート及びハロラクトンからなる群より選ばれる。

40

【 0 0 2 3 】

特異な開始剤は、 - ジクロロ - 又は - ジブromoキシレン、p - トルエン塩化スルホニル ( P T S )、ヘキサキス - ( - クロロ -、又は - ブromoメチル ) - ベンゼン、2 - クロロ -、又は 2 - ブromoプロピオン酸、2 - クロロ - 又は 2 - ブromoイソ酪酸、1 - 塩化フェネチル又は 1 - 臭化フェネチル、メチル又はエチル 2 - クロロ - 又は 2 - ブromoプロピオン酸、エチル - 2 - ブromo - 又はエチル - 2 - クロロイソ酪酸、クロロ - 又は ブromoアセトニトリル、2 - クロロ - 又は 2 - ブromoプロピオニトリル、 - ブromo - ベンズアセトニトリル、及び - ブromo - - ブチロラクトン ( = 2 - ブromo - ジヒドロ - 2 ( 3 H ) - フラノン ) からなる群より選ばれる。

50

## 【 0 0 2 4 】

ポリマーという用語は、オリゴマー、コオリゴマー、又はブロック、マルチブロック、スター、グラジエント、ランダム、コーム、ハイパーブランチド、及びデンドリティックコポリマー、並びにグラフト又はコポリマーのようなポリマー又はコポリマーである。ブロックコポリマー単位 A 及び B は、1 つか又はそれ以上のオレフィン二重結合を含む重合性脂肪族モノマーの少なくとも 2 つの反復する単位を含有している。

## 【 0 0 2 5 】

A 及び B 中に存在する脂肪族モノマー単位は、極性が異なり、及び 1 つ又はそれ以上のオレフィン二重結合を含む。極性の違いは、ポリマーブロック A 及び B と、異なる量のモノマーとの共重合によって生じ、該モノマーは、カルボキシレート、スルホキシレート、ホスホネート、アンモニオ、アルキル化アンモニオ、又は水酸化基のようなイオン性界面活性剤中に存在する親水性官能基を含んでいる。本発明の好ましい態様において、各々のポリマーブロック A 又は B 中の官能基を含むモノマーの量は、他方のポリマーブロックと少なくとも 20 重量%異なる。特に好ましいのは、ATRP 法又は関連する方法によって調製される定義された構造のアクリル A - B ブロックコポリマーである。親水性の“B”ブロック（中和された酸又はアミン含有ポリマー）によって、これらポリマーブロックの存在は、水に基づいた顔料分散体を調製するのに有益である。疎水性の“A”ブロック（メタクリレートモノマーのホモ - 又はコポリマー）は、表面活性であり、顔料、又は乳化ポリマー表面のどちらかと関連する。

## 【 0 0 2 6 】

ポリマーブロック A 及び B の両方は、1 つのオレフィン二重結合を持つ重合性モノマーの反復する単位を含み得る。これらのモノマーは、スチレン、アクロレイン、及びアクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸 - 炭素原子数 1 ないし 2 4 のアルキルエステルからなる群より選ばれる。

## 【 0 0 2 7 】

適切なスチレンは、フェニル基において、水酸基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基、例えばメトキシ基、又はエトキシ基、ハロゲン原子、例えば塩素、及び炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基、例えばメチル基又はメチル基からなる群より選ばれる 1 つないし 3 つの付加的な置換基によって置換され得る。

## 【 0 0 2 8 】

適切なアクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸 - 炭素原子数 1 ないし 2 4 のアルキルエステルは、メチル、エチル、n - ブチル、イソブチル、第三ブチル、2 - エチルヘキシル、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、及びベヘニルメタクリレート及び対応するアクリレートからなる群より選ばれる。

## 【 0 0 2 9 】

2 つ又はそれ以上の二重結合を含むモノマーの例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、又はビスフェノール A、4,4' - ビス(2 - アクリロイルオキシエトキシ) - ジフェニルプロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、又はトリメチロールプロパントテトラアクリレートのジアクリレートである。

## 【 0 0 3 0 】

本発明の好ましい態様において、ポリマーブロック B は、ポリマーブロック A と比較してより親水性であり、及び官能基を保持するモノマーのより多くの量からなる。前記モノマーは、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸又はそれらの無水物及び塩類、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸 - モノ - 又は - ジ - 炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ - 炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルエステル及びそれらの塩類、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸 - ヒドロキシ - 炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルエステル、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸 - (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル)<sub>3</sub>シリルオキシ - 炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルエステル、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸 - (炭素

10

20

30

40

50

原子数 1 ないし 4 のアルキル)<sub>3</sub>シリル - 炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルエステル、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸 - 複素環式 - 炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルエステル及びそれらの塩類、炭素原子数 1 ないし 2 4 のアルコキシ化ポリ - 炭素原子数 2 ないし 4 のアルキレングリコールアクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸エステル、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリルアミド、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリルモノ - 又は - ジ - 炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミド、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル - ジ - 炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ - 炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルアミド及びそれらの塩類、アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル - アミノ - 炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、4 - アミノスチレン及びそれらの塩類、ジ - 炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノスチレン及びそれらの塩類、ビニル基置換された複素環化合物、スチレンスルホン酸、及び塩類、安息香酸ビニル及び塩類、ビニルホルムアミド及びアミドスルホン酸誘導体、からなる群より選ばれる。

【0031】

上述した塩類は、有機又は無機酸との反応により、又は四量化により得られる。

【0032】

上述した官能性モノマーの特異な例は、アクリル酸又はメタクリル酸、酸無水物及びそれらの塩類、例えば、アクリル酸又はメタクリル酸テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム、トリメチル - 2 - ヒドロキシエチルアンモニウム又はトリエチル - 2 - ヒドロキシエチルアンモニウム塩、アクリル酸又はメタクリル酸トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム、ジメチル - 2 - ヒドロキシエチルアンモニウム又はジメチル - 2 - ヒドロキシエチルアンモニウム塩のようなアクリル酸又はメタクリル酸 - (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル)アンモニウム塩、アクリル酸又はメタクリル酸 - (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル)<sub>3</sub>NH塩である。

【0033】

炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸 - モノ - 又は - ジ - 炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ - 炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルエステルの特異な例は、アクリル又はメタクリル酸 - 2 - モノメチルアミノエチルエステル、アクリル又はメタクリル酸 - 2 - ジメチルアミノエチルエステル、又は 2 - モノエチルアミノエチル又は 2 - ジエチルアミノエチルエステル又はアクリル又はメタクリル酸 - 2 - 第三ブチルアミノエチルエステル、並びにこれらのアミノ置換された(メタ)アクリレートに対応する塩類である。

【0034】

アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸 - ヒドロキシ - 炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルエステルの特異な例は、アクリル又はメタクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチルエステル(HEA、HEMA)又はアクリル又はメタクリル酸 - 2 - ヒドロキシプロピルエステル(HPA、HPMA)である。

【0035】

上述の炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸 - 複素環 - 炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルエステルの特異な例は、アクリル又はメタクリル酸 - 2 - (N - モルホリニル) - エチルエステルである。アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸 - シリルオキシ - 炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルエステルは、アクリル又はメタクリル酸 - 2 - トリメチルシリルオキシエチルエステル(TMS - HEA、TMS - HEMA)によって例示される。アクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸 - (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル)<sub>3</sub>シリル - 炭素原子数 2 ないし 4 のアルキルエステルは、アクリル又はメタクリル酸 - 2 - トリメチルシリルエチルエステル、又はアクリル又はメタクリル酸 - 3 - トリメチルシリル - n - プロピルエステルによって例示される。

【0036】

炭素原子数 1 ないし 2 4 のアルコキシ化ポリ - 炭素原子数 2 ないし 4 のアルキレングリコールアクリル又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアクリル酸エステルは、次式(II)

10

20

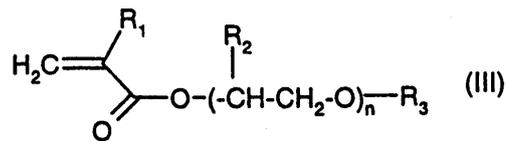
30

40

50

I )

【化 5】



(式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は互いに独立して水素原子、又はメチル基を表し、 $\text{R}_3$ はメチル基、エチル基、 $n$ -又はイソプロピル基、 $n$ -、イソ-、又は第三ブチル基、 $n$ -又はネオペンチル基、ラウリル基、ミリスチル基又はステアリル基のような炭素原子数1ないし24のアルキル基、又はベンジル基又はフェニル- $n$ -ノニル基、炭素原子数1ないし24のアルキルアリアル基、又は炭素原子数1ないし24のアルキルアリアル-炭素原子数1ないし24のアルキル基のようなアリアル-炭素原子数1ないし24のアルキル基を表す)

のアクリレート及びメタクリレートによって例示される。

【0037】

アクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリル酸-複素環-炭素原子数2ないし4のアルキルエステルは、アクリル又はメタクリル酸-2-(2-ピリジル、-1-イミダゾリル、-2-オキソ-1-ピロリジニル、-4-メチルピペリジニ-1-イル、又は-2-オキソ-イミダゾリジニ-1-イル)-エチルエステルによって例示される。

【0038】

上述のアクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリルアミド、アクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリルモノ-、又は-ジ-炭素原子数1ないし4のアルキルアミド、アクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリル-ジ-炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ-炭素原子数2ないし4のアルキルアミド、及びアクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリル-アミノ-炭素原子数2ないし4のアルキルアミドは、アクリルアミド、メタクリルアミド、 $N,N$ -ジメチルアクリルアミド、 $N,N$ -ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-( $N,N$ -ジメチルアミノエチル)-アクリルアミド、2-( $N,N$ -ジメチルアミノエチル)-メタクリルアミド、2-( $N,N$ -ジメチルアミノプロピル)-メタクリルアミド、2-アミノエチルアクリルアミド、及び2-アミノエチルメタクリルアミドによって例示される。

【0039】

ビニル基置換された複素環化合物は、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルカルバゾール、及びビニルピリジン、及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸によるアミドスルホン酸誘導体によって例示される。

【0040】

ジ-炭素原子数1ないし4のアルキルアミノスチレンは、4- $N,N$ -ジメチルアミノスチレンによって例示される。

【0041】

上述した官能基を含むモノマーは、U.S. 4656226、及びEP-A-311157に記載されているように、より疎水性へと誘導され得る。

【0042】

上述した官能性モノマー、とりわけ塩基性モノマーは又、それらの対応する塩の形においても使用され得ることが理解されている。例えば、アミノ基を含有するアクリレート、メタクリレート、又はスチレンは、有機又は無機酸による塩として、又は塩化ベンジルのような既知のアルキル化剤による四量化を経ることにより使用され得る。前記塩形成は又、適切な試薬により予備形成されたブロックコポリマー上におけるその後の反応と同時にされ得る。他の態様においては、前記塩形成は、処方中、例えば顔料濃縮物の調製の間、ブロックコポリマーを適切な中和剤により塩基又は酸群と反応させることによって成される。

10

20

30

40

50

## 【0043】

本発明の好ましい態様においては、ポリマーブロックA又はB、又はその両方は、グリシジルアクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリル酸エステル、2-イソシアネートエチルアクリル又は炭素原子数1ないし4のアルキルアクリル酸エステル、及び炭素原子数3ないし8のアルキル-又は炭素原子数3ないし8のアルケニル-ジカルボン酸無水物からなる群より選ばれる反応性の極性モノマーとの反応生成物である。

## 【0044】

xは1以上の数字であり、Aにおけるモノマーの反復する単位の数を定義している。その最も低い数は2である。好ましいxの範囲は、2ないし1000である。

## 【0045】

yは0か又は0以上の数字であり、及びBにおけるモノマーの反復する単位の数を定義している。好ましいyの範囲は、0ないし1000である。

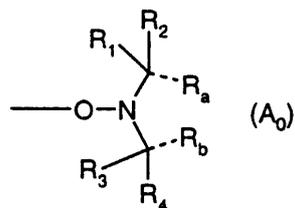
## 【0046】

ブロックコポリマー(I)において、ブロックA及びBの好ましい分子量の範囲は、およそ1000ないし100000であり、特にはおよそ1000ないし50000である。さらに好ましい範囲は、およそ2000ないし15000である。

## 【0047】

ブロックコポリマー(I)において、基Xは、ポリマー鎖末端基を表す。この末端基は、ATRP法において使用される重合開始剤によって決定され、とりわけハロゲン原子、とりわけ塩素原子又は臭素原子である。ハロゲン原子は、鎖末端基として望ましくはなく、その後の段階において、TEMP (= 2, 2, 6, 6テトラメチルピペリジル-1-オキシド)由来の他の鎖末端基、及び部分的に次式

## 【化6】



(式中、

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>のうち1つは炭素原子数1ないし7のアルキル基を表し、もう一方は炭素原子数1ないし4のアルキル基、又は炭素原子数1ないし4のアルコキシカルボニル基又は、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基によって置換された炭素原子数1ないし4のアルキル基を表し；又は

R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は隣接した炭素原子と一緒に、炭素原子数3ないし7のシクロアルキル基を表し；

R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>として定義されたとおりであり；

R<sub>a</sub>は、炭素原子数1ないし4のアルキル基、シアノ基、炭素原子数1ないし4のアルコキシカルボニル基、炭素原子数1ないし4のアルカノイルオキシ基、炭素原子数1ないし4のアルカノイルオキシ-炭素原子数1ないし4のアルキル基、カルバモイル基、モノ-又はジ-炭素原子数1ないし4のアルキルカルバモイル基、モノ-又はジ-2-ヒドロキシ-エチルカルバモイル基、アミジノ基、2-イミダゾリル基、1-ヒドロキシ-2-ヒドロキシメチル-2-プロピルカルバモイル基、又は1,1-ジヒドロキシメチル-2-ヒドロキシカルバモイル基を表し；

R<sub>b</sub>は、R<sub>a</sub>として定義されたとおりであるか；或いは

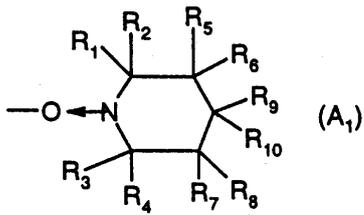
R<sub>a</sub>及びR<sub>b</sub>は、一緒に二価の基を表し、及び5-、6-、7-、又は8-メンバーの脂肪族又は芳香族複素環基を形成し、前記基は窒素原子、酸素原子、硫黄原子からなる群より選ばれる1ないし3の他の複素原子を含み得る)

で表されるようなそれらの誘導体に置換される。

【 0 0 4 8 】

好ましい態様は、次式

【化 7】



10

で表される基に関連し、4 - 位において、1つ又は2つの置換基によって置換されている。

部分的な式 A<sub>1</sub>において、

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及び R<sub>4</sub>は、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表し；

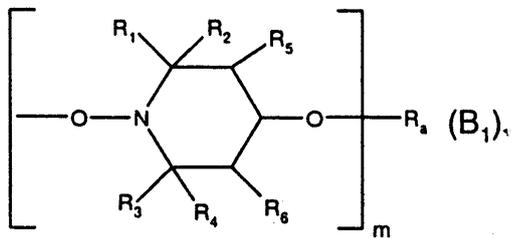
R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、及び R<sub>8</sub>は、水素原子を表し；及び

R<sub>9</sub>及び R<sub>10</sub>の 1つは互いに独立して水素原子、又は置換基を表すか、或いは R<sub>9</sub>及び R<sub>10</sub>は両方とも置換基を表す。

【 0 0 4 9 】

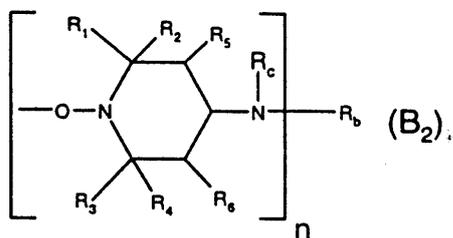
式 A<sub>1</sub>で表される基の代表的な例は、基

【化 8】



20

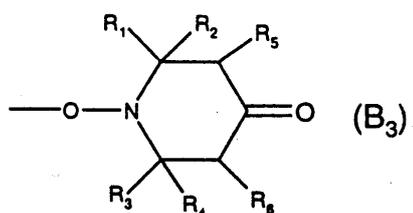
【化 9】



30

、及び

【化 10】



40

〔式中、

m が 1 ならば；

50

$R_a$ は、水素原子、又は中断されていないか或いは1つかそれ以上の酸素原子、2 - シアノエチル、ベンゾイル、グリシジルによって中断されている炭素原子数1ないし18のアルキル基を表すか、又は2ないし12の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸の1価基、7ないし15の炭素原子を有する環状脂肪族カルボン酸の1価基、3ないし5の炭素原子を有する a , b - 不飽和カルボン酸の1価基、又は7ないし15の炭素原子を有する芳香族カルボン酸の1価基を表し；

mが2ならば；

$R_a$ は、2ないし36の炭素原子を持つ脂肪族ジカルボン酸の二価基を表し；

nは1がならば；

$R_b$ は、炭素原子数1ないし12のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、炭素原子数7ないし8のアルアルキル基、炭素原子数2ないし18のアルカノイル基、炭素原子数3ないし5のアルケノイル基、又はベンゾイル基を表し；及び

$R_c$ は、炭素原子数1ないし18のアルキル基、炭素原子数5ないし7のシクロアルキル基、未置換の、又はシアノ基、カルボニル基、又はカルバミド基、グリシジル基によって置換されている炭素原子数2ないし8のアルケニル基を表すか、又は式 -  $CH_2CH(OH) - Z$ 、-  $CO - Z$ 、又は -  $CONH - Z$  (式中、Zは水素原子、メチル基、又はフェニル基を表す) を表す]

である。

#### 【0050】

もう1つの特に好ましい態様は、 $R_9$ 及び $R_{10}$ の1つが水素原子を表し、及び他の1つが炭素原子数1ないし4のアルカノイルアミノ基を表す基  $A_1$  に関する。

#### 【0051】

#### 成分 (b)

適切な分散性有機顔料は、アゾ、ジスアゾ、ナフトール、ベンズイミダゾロン、アゾ縮合物、金属錯体、イソインドリノン、及びイソインドリン顔料からなるアゾ顔料群、キノフタロン顔料、ジオキサジン顔料、及びインディゴ、チオインディゴ、キナクリドン、フタロシアニン、ペリレン、ペリオノンからなる多環式顔料群、アミノアントラキノン又はヒドロキシアントラキノン、アントラピリミジン、インダントロン、フラバントロン、ピラントロン、アンタントロン、イソピオラントロンのようなアントラキノン、ジケトピロールピロール、及びカルバゾール、例えばカルバゾールバイオレット、顔料、真珠光沢のフレーク等からなる群より選ばれる。有機顔料のさらなる例は、モノグラフ：W. Herbst, K. Hunger, "Industrielle organische Pigmente", 2<sup>nd</sup> Edition, 1995, VCH Verlagsgesellschaft, ISBN: 3-527-28744-2で見ることが出来る。

#### 【0052】

適切な分散性無機顔料は、アルミニウム、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化ケイ素及びケイ酸塩、酸化鉄(III)、酸化クロム(III)、酸化チタン(IV)、酸化ジルコニウム(IV)、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、リン酸亜鉛、混合した金属リン酸、硫酸モリブデン、硫酸カドミウム、カーボンブラック、又はグラファイト、バナジン酸ピスマスのようなバナジン酸塩、クロム酸鉛(IV)のようなクロム酸塩、及びモリブデン酸鉛(IV)のようなモリブデン酸塩、及びルチル、アナターズ、マイカ、タルク、カオリンのようなそれらの混合物、結晶体、又は変性体のような金属フレークからなる群より選ばれる。

#### 【0053】

前記組成物は、組成 a ) ポリマー、及び b ) 顔料、の他に、コーティング組成物を調製する為の慣用的な結合材料、例えば、塗料、充填剤、及び界面活性剤、安定剤、消泡剤、染料、可塑剤、チキソトロップ剤、乾燥触媒、皮張り防止剤、均染剤からなる群より選ばれる、他の慣用的な添加剤を含み得る。前記組成物は又、抗酸化剤、光安定剤、例えばUV安定剤又は吸収剤であり、これは、例えばヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニル - ベンゾフェノン、オキササルアミド、又はヒドロキシフェニル - S - トリアジン型であり、流れ調整剤、例えば熱分解法シリカ、マイクロゲル、スクリーナー、クエ

10

20

30

40

50

ンチャー、又は吸収剤等のレオロジー調整剤である。これらの添加剤は、いわゆる立体障害性アミン（HALS）と共に又はなしに、個別に又は混合して添加され得る。

【0054】

前記組成物は、上述したポリマー成分a)を、0.1重量%ないし99.9重量%の量で含み得、好ましくは0.1重量%ないし50.0重量%、そして特に好ましくは1.0重量%ないし30.0重量%である。

【0055】

本発明の特に好ましい態様は、

a) 0.1ないし99.9重量%のブロックコポリマー(I)；

ここで、In、X、p、及びqは、上に定義されているごとくであって、

Aは、アクリル-、又はメタクリル酸-炭素原子数1ないし24のアルキルエステルの反復する単位からなるポリマーブロックを表し；

Bは、官能基を有する少なくとも50重量%のモノマーと共重合されているアクリル-、又はメタクリル酸-炭素原子数1ないし24のアルキルエステルの反復する単位からなるポリマーブロックであって、該モノマーは、アクリル又はメタクリル酸、及びそれらの塩類、アクリル又はメタクリル酸-モノ-又は-ジ-炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ-炭素原子数2ないし4のアルキルエステル、及びそれらの塩類、アクリル又はメタクリル酸-ヒドロキシ-炭素原子数2ないし4のアルキルエステル、アクリルアミド又はメタクリルアミド、アクリル又はメタクリル-モノ-又は-ジ-炭素原子数1ないし4のアルキルアミド、アクリル又はメタクリル-アミノ-炭素原子数2ないし4のアルキルアミド、及びビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、及びビニルカルバゾールからなる群より選ばれるビニル基置換された複素環化合物、

からなる群より選ばれるような前述ポリマーブロックを表し；

x及びyは0以上の数字であり、A及びB中のモノマーの反復する単位の数を定義しており；及び

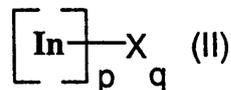
Xはポリマー鎖の末端基を表し；及び

b) 0.1ないし99.9重量%の分散性顔料粒子、からなる組成物に関する。

【0056】

本発明のもう1つの態様は、組成a)及びb)、及び随意に結合材料、充填剤、又は他の慣用的な添加剤を含む上述の組成物の調製方法であって、重合開始剤次式(II)

【化11】



(式中、In、p及びqは請求項1に定義されているとおりであり、Xはハロゲン原子を表す)、及び制御された原子ラジカル重合を活性化することができる触媒的に効果的な量の触媒の存在下、フラグメントA及びBを、原子移動重合(ATRP)により共重合させること、及びハロゲンXを異なるポリマー鎖末端基Xに置換すること、及び分散性顔料粒子、所望によりバインダー、充填剤又は他の慣用的な添加剤を添加することよりなる、前記調製方法に関する。

【0057】

前記重合方法は、水、又は有機溶媒、又はそれらの混合物存在下において実行される。他の共溶媒、又はグリコール或いは脂肪酸のアンモニウム塩のような界面活性剤が、反応混合物に添加され得る。溶媒の量は、可能な限り低く保持しなければならない。反応混合物は、上述のモノマー又はオリゴマーを、重合物中に存在するモノマーに基づいて、1.0重量%ないし99.9重量%の量で含み得、好ましくは5.0重量%ないし99.9重量%、そしてとりわけ好ましくは50.0重量%ないし99.9重量%である。

【0058】

有機溶媒が使用される場合、適切な溶媒、又は溶媒混合物は、典型的に純アルカン類（ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン）、炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン）、ハロゲン化炭化水素類（クロロベンゼン）、アルカノール類（メタノール、エタノール、エチレングルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル）、エステル類（酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸ヘキシル）、及びエーテル類（ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン）、又はそれらの混合物である。

【 0 0 5 9 】

水が溶媒として使用された場合、反応混合物は、水と混和性の、又は親水性の共溶媒によって補われる。反応混合物はその後、モノマー転換の間中、均質の単一相中にあるだろう。水性溶媒媒体が、重合が完全に完了するまで反応物又はポリマー生成物の沈殿又は相分離を防ぐ溶媒系を供給するのに効果的である限り、どの水溶解性、又は水と混和性の共溶媒も使用され得る。前記方法に使用される共溶媒の典型的な例は、脂肪族アルコール、グリコール、エーテル、グリコールエーテル、ピロリジン、N-アルキルピロリジノン、N-アルキルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アミド、カルボン酸、及びそれらの塩類、エステル、有機硫化物、スルホキシド、スルホン、アルコール誘導体、ブチルカルビトール、又はセロソルブ、アミノアルコール、ケトン等のようなヒドロキシエーテル誘導体、並びにそれらの誘導体、又は混合物である。特異な例は、メタノール、エタノール、プロパノール、ジオキサン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、ジプロピレングリコール、テトラヒドロフラン、及び他の水溶解性又は水と混和性の材料、及びそれらの混合物である。水と、水可溶性又は水と混和性の有機溶媒との混合物が前記方法の為に選択される場合、水と共溶媒の重量比は、典型的に、約 1 0 0 : 0 ないし約 1 0 : 9 0 の範囲内である。

【 0 0 6 0 】

モノマー混合物、又はモノマー/オリゴマー混合物が使用される場合、モル%の計算は、前記混合物の平均分子量に基づく。

【 0 0 6 1 】

本発明の親水性モノマー、ポリマー、及びコポリマーは、互いから、又は重合反応混合物から、例えば蒸留、沈殿、抽出、反応媒体のpH変化、又は他の良く知られた慣用的な分離技術によって分離され得る。

【 0 0 6 2 】

重合温度は、約 5 0 ないし約 1 8 0 、好ましくは約 8 0 ないし約 1 5 0 の範囲であろう。約 1 8 0 以上の温度において、モノマーのポリマーへの制御された転換は減少し、熱によって生じるポリマーのような望ましくない副生成物が形成し、又は成分の分解が生じ得る。

【 0 0 6 3 】

制御されたラジカル重合を活性化することができる適切な触媒は、遷移金属錯体触媒塩であり、レドックス系のより低い酸化状態において酸化性錯体イオンとして存在する。そのようなレドックス系の好ましい例は、 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^0/\text{Cu}^+$ 、 $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^0/\text{Ni}^+$ 、 $\text{Ni}^+/\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^0/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 、又は $\text{Zn}^+/\text{Zn}^{2+}$ のようなV(B)族、VI(B)族、VII(B)族、VIII族、IB族、又はIIB族元素である。

【 0 0 6 4 】

イオン価は、水素イオン( $\text{H}^+$ )、又は無機酸或いは有機酸由来の陰イオン、例えば、ハロゲン化物、例えば $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、又は $\text{I}^-$ 、 $\text{Cu}^1\text{Br}_2^-$ のような遷移金属とのハロゲン錯体、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、又は $\text{AsF}_6^-$ 、の型のハロゲン錯体、オキソ酸、又はアルコラート、アセチリドの陰イオン又はシクロペンタジエンの陰イオンのように 遷移金属の錯体化学において一般に知られている陰イオン配位子により釣り合っている。

【 0 0 6 5 】

酸素酸の陰イオンは、例えば、硫酸塩、リン酸塩、過塩素酸塩、過臭素酸塩、過ヨウ素酸

10

20

30

40

50

塩、アンチモネート、ヒ酸塩、硝酸塩、炭酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、安息香酸塩、酢酸フェニル、モノ -、ジ -、又はトリクロロ -、或いは -フルオロアセテートのような炭素原子数 1 ないし 8 のカルボン酸のアニオン、スルホネート、例えば、メチルスルホネート、エチルスルホネート、プロピルスルホネート、ブチルスルホネート、トリフルオロメチルスルホネート (トリフレート)、未置換の、又は炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル -、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ -、又はハロ -、とりわけフルオロ -、クロロ -、又はブロモ - 置換されたフェニルスルホネート、又はベンジルスルホネート、例えば、トシレート、メシレート、プロシレート、p - メトキシ -、又は p - エトキシフェニルスルホネート、ペンタフルオロフェニルスルホネート、又は 2, 4, 6 - トリイソプロピルスルホネート、ホスホネート、例えば、メチルホスホネート、エチルホスホネート、プロピルホスホネート、ブチルホスホネート、フェニルホスホネート、p - メチルフェニルホスホネート、又はベンジルホスホネート、炭素原子数 1 ないし 8 のカルボン酸由来のカルボキシレート、例えばギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、安息香酸塩、酢酸フェニル、モノ -、ジ -、又はトリクロロ -、又は -フルオロアセテート、そしてまた、直鎖又は分岐した炭素原子数 1 ないし 12 のアルコラート、例えばメタノラート、又はエタノラートのような炭素原子数 1 ないし 12 のアルコラートである。

10

## 【0066】

アニオン配位子および中性配位子は又、錯体陽イオンの好ましい配位数まで存在し得、とりわけ 4、5、又は 6 である。他の負電荷は、陽イオン、とりわけ、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、又は (炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル) $_4\text{N}^+$  のような一価カチオンと平衡する。

20

## 【0067】

適切な中性配位子は、遷移金属の錯体化学において一般に知られている無機、又は有機中性配位子である。前記配位子は、好ましい錯体陽イオンの配位数まで、 $\sigma$  -、 $\pi$  -、 $\mu$  -、 $\delta$  - タイプ結合又はどの結合をとおしても金属イオンと配位する。適切な無機配位子は、アクオ ( $\text{H}_2\text{O}$ )、アミノ、窒素、一酸化炭素、及びニトロシルからなる群より選ばれる。適切な有機配位子は、ホスフィン、例えば、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ 、 $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{P}$ 、又は  $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ 、エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、N,N - ジメチル - N,N - ビス (2 - ジメチルアミノエチル) - エチレンジアミン (Me<sub>6</sub>TREN)、カテコール、N,N - ジメチル - 1, 2 - ベンゼンジアミン、2 - (メチルアミノ)フェノール、3 - (メチルアミノ) - 2 - ブタノール、又は N,N - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) - 1, 2 - エタンジアミン、N,N,N,N - テトラ - ヒドロキシアミン、炭素原子数 1 ないし 8 のグリコール又はグリセリド、例えば、エチレン又はプロピレングリコール、又はそれらの誘導体、例えば、ジ -、トリ -、又はテトラグリム、及びモノデンテート、又はビデンテート、複素環式  $e^-$  供与体配位子からなる群より選ばれる。

30

## 【0068】

複素環式  $e^-$  供与体配位子は、例えば、未置換、又は、フラン、チオフェン、ピロル、ピリジン、ビス - ピリジン、ピコリリミン、 $\beta$  - ピラン、 $\gamma$  - チオピラン、フェナントリン、ピリミジン、ビス - ピリミジン、ピラジン、インドール、クマロン、チオナフテン、カルバゾール、ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、オキサゾール、チアゾール、ビス - チアゾール、イソオキサゾール、イソチアゾール、キノリン、ビス - キノリン、イソキノリン、ビス - イソキノリン、アクリジン、クロメン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、トリアジン、チアントレン、プリン、ビス - イミダゾール及びビス - オキサゾールからなる群により置換されたヘテロアレーン由来である。

40

## 【0069】

酸化性の遷移金属錯体触媒は、その配位子から、独立した反応段階において形成され得、又は好ましくは例えば  $\text{Cu}(I)\text{Cl}$  のようなその遷移金属塩からその場で形成され、その錯体触媒中に存在する配位子に対応する化合物の添加により、例えばエチレンジアミン、E

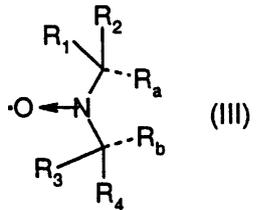
50

D T A、M e<sub>6</sub>T R E N又はP M D E T Aの添加により、錯体化合物へと転換される。

【0070】

重合段階過程が完了した後、得られるポリマーは単離され得、基A<sub>0</sub>に対応する次式

【化12】



10

ここでR<sub>1</sub>ないしR<sub>4</sub>、及びR<sub>a</sub>並びにR<sub>b</sub>は上に定義したとおりであるようなN 化合物  
 がその場で添加される。本方法の単離段階は、既知の手順、例えば蒸留及び未反応モノマ  
 ーの濾過により実行される。N 化合物(III)との重合体の置換の完了後、触媒塩  
 は濾過され、その後溶媒の蒸発、適切な液相中でのN (I)の沈殿、沈殿したポリマ  
 ーの濾過、洗浄及び乾燥される。

【0071】

離脱基-X、例えばハロゲン、及びN 化合物(III)による重合体との置換は、重  
 合体が溶媒に溶解し、そしてN 化合物(III)が添加されるような方法によって有  
 利に実行される。その反応は、室温ないし反応混合物の沸点、好ましくは室温ないし10  
 0 の範囲内において生じる。酸化性の遷移金属錯体触媒塩中の遷移金属は、上述したレ  
 ドックス系におけるより低い酸化状態からより高い酸化状態へと転換される。前記方法の  
 好ましい態様において、Cu(I)錯体触媒塩は、対応するCu(II)酸化状態へと転換され  
 る。

20

【0072】

A T R PによるN 化合物(III)との重合及び誘導は“リビング”重合であるの  
 で、実際に意のままに開始させ、止めることも出来る。その方法によって得られたブロッ  
 クコポリマー(I)は、低い多分散性を持つ。好ましくは、多分散性は、1.01ないし  
 2.2であり、さらに好ましくは1.01ないし1.9であり、そして最も好ましくは1  
 .01ないし1.5である。

30

【0073】

可撓性の重合反応を許容するこの型の方法の様々な利点は、K . M a t y j a s z e w s  
 k i i n A C S S y m p . S e r . V o l . 6 8 5 ( 1 9 9 8 ) , p g . 2 - 3 0  
 によって記述されている。

【0074】

ポリマー又はコポリマーは、他のどの精製段階なしにほとんどの場合においてさらに進行  
 され、使用され得る。工業的な規模拡大が予定されている場合は、これは重要な利点であ  
 る。特別な場合、他の反応段階、例えば有機又は無機酸との結合されたアミノ官能性モノ  
 マーの(完全な又は部分的な)中和により、又は強いアルキル化剤によって同じく四量化  
 することにより、結果として生ずるブロックコポリマーの変性を有利にすることが出来る  
 。

40

【0075】

前記顔料は、慣用的な技術、例えば、高速混合、ボールミル、サンドグライディング、  
 アトリターグライディング、又は2つ又は3つのロールミルを使用することによりポリ  
 マー分散剤へ添加される。結果として生ずる顔料分散体は、顔料と分散結合剤を約0.1  
 : 100ないし1500 : 100の重量比で持つ。

【0076】

本発明は又、顔料分散体の調製方法に関するものであって、I、A、B、X、x、y、p  
 及びqは上に定義したごとくであるような式Iのブロックコポリマーの存在下、顔料粒子

50

を液体キャリアー中で分散させることからなる。

【0077】

分散体中に存在する有機溶媒は、上述されており、方法を比較して、好ましくは炭素原子数1ないし4のアルコール、例えばメタノール、エタノール、又はイソプロパノール、ポリオール、例えばグリセロール、又はエチレン、ジエチレン、トリエチレン、トリエチレン又はプロピレングリコールのような極性で水に混和性の溶媒である。

【0078】

この方法の好ましい態様において、良好な顔料分散は、ポリマー溶液と共に顔料を混合し、結果として生じる混合物を溶媒の蒸留、好ましくは乾燥により濃縮し、そしてその後結果として生じる濃縮物を熱処理して、水性及び/又は有機溶媒中に分散され得る顔料及びポリマーからなる混合物を調製することである。

10

【0079】

高速混合、ボールミリング、サンドグライディング、アトリターグライディング、2つ又は3つのロールミリングのような、上述した組成物を調製する方法は、分散体を調製するときに択一的に使用され得る。

【0080】

同様に特に興味深いのは、前記組成物を調製する上述した方法の特異な態様、ここではコーティング組成物、例えば塗料が調製される。本発明は又それゆえ、その中にコーティングの為に被膜形成結合剤C)が添加される組成物に関する。

【0081】

新規コーティング組成物は、固体結合剤C)の100重量部に対して好ましくはその組成物中に、成分a)及びb)を合わせて0.01ないし10重量部を含有し、特には0.05ないし10重量部、とりわけ0.1ないし5重量部である。

20

【0082】

結合剤C)は、原則的には工業において慣例的であるどの結合剤でもあり得、例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991, Germanyに記載されているようなものである。一般的に、被膜形成結合剤は、熱可塑性、又は熱硬化性樹脂に基づき、大部分は熱硬化性樹脂に基づいている。それらの例は、アルキド、アクリル酸、ポリエステル、フェノール、メラミン、エポキシ及びポリウレタン樹脂、及びそれらの混合物である。又、放射線硬化樹脂、又は空気乾燥樹脂が使用され得る。

30

【0083】

成分C)は、どのような常温硬化性、又は熱硬化性結合剤であり得る；硬化触媒の添加が有利である。結合剤の硬化を促進する適切な触媒は、例えば、Ullmann's, Vol. A18, p. 469に記載されている。

【0084】

好ましいのは、成分c)が官能性アクリル樹脂、及び架橋剤を含有する結合剤であるようなコーティング組成物である。特異な結合剤を含有するコーティング組成物の例は：

1) 常温 -、又は熱架橋性アルキド、アクリレート、ポリエステル、エポキシ、又はメラミン樹脂、又はそれら樹脂の混合物を主材料とする塗料であって、所望により硬化触媒の添加を伴うもの；

40

2) 水酸基含有アクリレート、ポリエステル、又はポリエーテル樹脂、及び脂肪族、又は芳香族イソシアネート、イソシアヌレート、又はポリイソシアネートを主材料とする2成分ポリウレタン塗料；

3) 焼付けの間に脱保護されるような、ブロックされたイソシアネート、イソシアヌレート、又はポリイソシアネートを主材料とする1成分ポリウレタン塗料であって、所望によりメラミン樹脂の添加を伴うもの；

4) トリスアルコキシカルボニルトリアジン架橋剤、及びアクリレート、ポリエステル、又はポリエーテル樹脂のような水酸基含有樹脂を主材料とする1成分ポリウレタン塗料；

50

5) ウレタン構造及びメラミン樹脂又はポリエーテル樹脂内で、遊離アミノ基を持つ脂肪族、又は芳香族ウレタンアクリレート、ポリウレタンアクリレートを主材料とする1成分ポリウレタン塗料であって、必要により硬化触媒を伴うもの；

6) (ポリ)ケチミン、及び脂肪族、又は芳香族イソシアネート、イソシアヌレート、又はポリイソシアネートを主材料とする2成分塗料；

7) (ポリ)ケチミン、及び不飽和アクリレート樹脂、又はポリアセトアセテート樹脂、又はメタクリルアミドグリコレートメチルエステルを主材料とする2成分塗料；

8) カルボキシル、又はアミノ含有ポリアクリレート及びポリエポキシドを主材料とする2成分塗料。

9) 無水基を含有するアクリレート樹脂、及びポリヒドロキシ、又はポリアミノ成分を主材料とする2成分塗料；

10) アクリレート含有無水物及びポリエポキシドを主材料とする2成分塗料；

11) (ポリ)オキサゾリン、及び無水基含有のアクリレート樹脂、又は不飽和アクリレート樹脂、又は脂肪族或いは芳香族イソシアネート、イソシアヌレート、又はポリイソシアネートを主材料とする2成分塗料；

12) 不飽和ポリアクリレート及びポリマロネートを主材料とする2成分塗料；

13) 熱可塑性アクリレート樹脂、又はエーテル化されたメラミン樹脂と一緒に外部架橋しているアクリレート樹脂を主材料とする熱可塑性ポリアクリレート塗料；

14) シロキサン変性された、又はフッ素変性されたアクリレート樹脂を主材料とする塗料系。

#### 【0085】

上述の成分の他に、本発明に記載のコーティング組成物は、立体障害性アミン型の光安定剤、2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、及び/又は2-ヒドロキシフェニル-2H-ベンゾトリアゾール型を好ましく含む。優先的に添加される2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン型の光安定剤の他の例は、例えば発行された特許文献中に、例えばUS-A-4619956、EP-A-434608、US-A-5198498、US-A-5322868、US-A-5369140、US-A-5298067、WO-94/18278、EP-A-704437、GB-A-2297091、WO-96/28431中で見ることが出来る。特に技術的に興味深いのは、2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、及び/又は2-ヒドロキシフェニル-2H-ベンゾトリアゾール、とりわけ2-(2-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリアジンの添加である。

#### 【0086】

上述の成分の他に、前記コーティング組成物は又、他の成分、例えば溶媒、顔料、染料、可塑剤、安定剤、チキソトロップ剤、乾燥触媒、及び/又は均染剤を含み得る。可能な成分の例は、Ullmann's, Vol. A18, pp. 429-471に記載されているものである。

#### 【0087】

可能な乾燥触媒、又は硬化触媒は、例えば、有機金属化合物、アミン、アミノ基含有樹脂、及び/又はホスフィンである。有機金属化合物の例は、金属カルボキシレート、とりわけ、金属Pb、Mn、Co、Zn、Zr、又はCuのカルボキシレート、又は金属キレート、とりわけ、金属Al、Ti、又はZrのキレート、又は有機スズ化合物のような有機金属化合物である。

#### 【0088】

金属カルボキシレートの例は、Pb、Mn、又はZnのステアレート、Co、Zn、又はCuのオクタノエート、Mn、及びCoのナフテノエート、又は対応するリノリエート、樹脂酸又はタレートである。

#### 【0089】

金属キレートの例は、アセチルアセトン、エチルアセチルアセテート、サリチルアルデヒド、サリチルアルドキシム、o-ヒドロキシアセトフェノン、又はエチルトリフルオロアセチルアセテートのアルミニウム、チタン、又はジルコニウムキレート、及びこれら金属

10

20

30

40

50

のアルコキシドである。

【0090】

有機スズ化合物の例は、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジラウレート、又はジブチルスズジオクトエートである。

【0091】

アミンの例は、特に、第三アミン、例えばトリブチルアミン、トリエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - ジメチルエタノールアミン、N - エチルモルホリン、N - メチルモルホリン、又はジアザビスクロオクタン (トリエチレンジアミン) 及びそれらの塩類である。他の例は、第四級アンモニウム塩、例えば塩化トリメチルベンジルアンモニウムである。

10

【0092】

アミノ基含有樹脂は、結合剤であると同時に硬化触媒である。それらの例は、アミノ基含有アクリレートコポリマーである。

【0093】

使用される硬化触媒は又、ホスフィン、例えばトリフェニルホスフィンであり得る。

【0094】

新規コーティング組成物は又、放射線硬化性のコーティング組成物であり得る。この場合、結合剤は、エチレン性不飽和結合を含有するモノマー的、又はオリゴマー的な化合物から本質的になるものであって、塗布後、前記化合物は活性化された放射線によって硬化される、すなわち、架橋された高分子量の形態へと転換される。その系が紫外線硬化である場合にも、一般的に光開始剤が含まれている。対応する系は、上述した刊行物 Ullmanns, Vol. A18, pp. 451 - 453 に記載されている。放射線硬化性コーティング組成物において、新規安定剤は又、立体障害性アミンの添加なしに、使用され得る。

20

【0095】

本発明に記載のコーティング組成物は、どの望ましい基材、例えば金属、木、プラスチック、又はセラミック材料にも塗布され得る。それら組成物は、自動車の仕上げにトップコートとして好ましく使用される。前記トップコートが二層からなり、下層が着色され、上層が無着色である場合、前記新規コーティング組成物は上層、下層のいずれか1つ、又は両方の層において使用され得るが、好ましくは上層である。

30

【0096】

前記新規コーティング組成物は、慣用的な方法、例えば、はけ塗り、噴霧、流し込み、浸染、又は電気泳動により基材に塗布され得、Ullmanns, Vol. A18, pp. 491 - 500 を参照。

【0097】

結合剤系に応じて、前記コーティングは、室温か、又は加熱により硬化され得る。前記コーティングは、好ましくは50 ないし150 で硬化し、粉体コーティング、又はコイルコーティングの場合、より高温である。

【0098】

本発明に従って得られるコーティングは、光、酸素、及び熱による損傷に対して素晴らしい耐性を持ち；特に言及すべきは、このように得られたコーティング、例えば塗料の良好な光安定性、及び耐候性である。

40

【0099】

本発明は又、それゆえコーティング、特に塗料に関するものであり、前記塗料は、本発明に記載の式 (I) で表される化合物の含有量により光、酸素、及び熱の損傷に対して安定化されている。前記塗料は、自動車のトップコートが好ましい。本発明は、さらに光、酸素、及び/又は熱による損傷に対する有機ポリマーを主材料とするコーティングの安定化の方法に関するものであって、コーティング組成物と式 (I) の化合物を含む混合物を混合することを含み、及び、光、酸素、及び/又は熱による損傷に対する安定化剤としてのコーティング組成物中の式 (I) で表される化合物を含む混合物の使用に関する。

50

## 【0100】

前記コーティング組成物は、結合剤が溶解するような有機溶媒、又は溶媒混合物を含み得る。そうでなければ、コーティング組成物は、水性溶液であるか又は分散されている。そのビヒクルは又、有機溶媒、及び水の混合物とすることが出来る。コーティング組成物は、ハイソリッド塗料、又は無溶媒、例えば、粉体コーティング材料とすることが出来る。粉体コーティングは、例えば、Ullmanns, A18, pp. 438 - 444に記載されているものである。その粉体コーティング材料は又、粉体スラリー、好ましくは水中に粉体が分散されるような形態を持ち得る。

## 【0101】

同様に好ましいのは、自動車工業におけるトップコート塗布、とりわけ、塗装仕上げの着色、又は無着色のトップコートとしてのコーティング組成物の使用である。しかしながら、そのアンダーコートとしての使用も又、可能である。

10

## 【0102】

上述したコーティング組成物、又は分散系は、他に、炭酸カルシウム、ケイ酸塩、ガラス繊維、ガラスビーズ、タルク、カオリン、マイカ、硫酸バリウム、金属酸化物、及び金属水酸化物、カーボンブラック、グラファイト、木粉、他の天然物の粉体及び繊維、合成繊維のような充填剤、可塑剤、潤滑剤、乳化剤、顔料、流動添加剤、触媒、流れ調整剤、蛍光増白剤、難燃剤、帯電防止剤、発泡剤を含み得る。

## 【0103】

以下の実施例により本発明を説明する。

20

## 【0104】

## 【実施例】

## 実施例 1

A TR Pによって生成されるブロックコポリマー含有の分散体及び着色されたコーティング

## 1. 材料及び方法

## 1.1 ポリマーの調製

1.1.1 溶媒 ([M] : [I] : [CuBr] : [L] = 40 : 1 : 0.2 : 0.2) の添加なしの A TR P 法による末端 Br 基を伴うポリ - n - ブチルアクリレートの調製

898.00 グラム (1000 ml, 7.0 モル) の n - ブチルアクリレート (フルカ、プラム)、及び 5.02 グラム (35.0 ミリモル) の CuBr (フルカ、酢酸処理により精製した) を自動攪拌器装備の 1500 ミリリットルの丸底フラスコに加えた。攪拌、排出、及び窒素によるすすぎを 3 回行い、フラスコから空気を除去した。6.06 グラム (7.3 ミリリットル、35 ミリモル) の PMDETA (N, N, N, N, N - ペンタメチルジエチルトリアミン : フルカ / プラム) をゴムのシールを通してシリンジにて加えた。29.22 グラム (19.51 ミリリットル、175 ミリモル) のメチル - 2 - プロモ - プロピオネート (開始剤 MBP) をシリンジにて添加し、油浴中で 80 °C まで加熱後、発熱性の重合反応が開始した。温度が 110 °C まで急に上昇し、100 °C ないし 105 °C のレベルで制御された。その混合物は 75 分間重合された。この生成量は、CDCl<sub>3</sub> 中で <sup>1</sup>H - NMR 解析により決定された (75 分後 98%)。室温まで冷却後、800 ミリリットルの酢酸エチル、及び 300 グラムの中和酸化アルミニウム (ALOX) を添加した。その混合物を室温にて 1 時間攪拌し、濾過し、ロータリーエバポレーター中にて 80 °C で乾燥、そして真空ポンプによる付加的な乾燥後に、目的のポリマーが得られた。

30

40

## 【表 1】

## 元素分析

	C	H	Br
計算値	64.38	9.26	1.59
実測値	64.51	9.27	1.23

Cu : <10ppm (蛍光X線) ; GPC (THF) : Mn : 4970,  
Mw : 6270, PDI : 1.26 ; 収率 : 845 グラム (92%).

10

## 【 0 1 0 5 】

1.1.2 ATRP法 ([M] : [MI] : [CuBr] : [L] = 10 : 2 : 1 : 1 ; MI : マクロ開始剤) による、n-ブチルアクリレートと末端Br基を伴う2-ジメチルアミノエチルアクリレートのブロックコポリマーの調製

100.00グラムのポリ-n-ブチルアクリレート(1.1.1)と1.437グラム(10.0ミリモル)のCuBr(フルカ、酢酸処理により精製した)を自動攪拌器装備の150ミリリットルの丸底フラスコに加えた。攪拌、排出、及び窒素によるすすぎを3回行い、フラスコから空気を除去した。その混合物を攪拌しながら14.37グラム(15.35ミリリットル、100ミリモル)の2-ジメチルアミノエチルアクリレート(BASF, 技術品質)をゴムのシールを通してシリンジにて加えた。再び攪拌、排出、及び窒素によるすすぎを3回行い、フラスコから空気を除去した。1.74グラム(2.1ミリリットル、10ミリモル)のPMDETA(フルカ/プラム)をシリンジにて加え、その混合物を攪拌して均質にした。油浴中で80℃まで加熱後、多少発熱性の重合反応が開始し、温度は87℃まで上昇した。混合物は80分間重合された。その転換率は、CDCl<sub>3</sub>中で<sup>1</sup>H-NMR解析により決定された(70%)。室温まで冷却後、400ミリリットルの酢酸エチル、及び150グラムの中和酸化アルミニウム(ALOX)を添加した。室温にて40分間攪拌し、濾過し、80℃においてロータリーエバポレーターによる乾燥、そして真空ポンプによる乾燥後に、目的のポリマーが得られた。

20

30

## 【表2】

## 元素分析

	C	H	N	Br
計算値	63.65	9.25	1.23	1.40
実測値	64.37	8.77	0.83	0.59

Cu : <57ppm (蛍光X線) ; GPC (THF) : Mn : 8830,  
Mw : 7760, PDI : 1.33 ; 収率 : 94.62 グラム (83%).

40

## 【 0 1 0 6 】

1.1.3 ATRP法 ([M] : [MI] : [CuBr] : [L] = 10 : 2 : 1

:

1) によるn-ブチルアクリレートと末端Br基を伴う2-ヒドロキシエチルアクリレートのブロックコポリマーの調製

100.00グラムのポリ-n-ブチルアクリレート(1.1.1)と1.437グラム(10.0ミリモル)のCuBr(フルカ、酢酸処理により精製した)を自動攪拌器装備の

50

150ミリリットルの丸底フラスコに加えた。攪拌、排出、及び窒素によるすすぎを3回行い、フラスコから空気を除去した。その混合物を攪拌しながら11.66グラム(10.54ミリリットル、100ミリモル)の2-ジメチルアミノエチルアクリレート(HEA,フルカ,プラム)をゴムのシールを通してシリンジにて加えた。攪拌、排出、及び窒素によるすすぎを3回行い、再びフラスコから空気を除去する。1.74グラム(2.1ミリリットル、10ミリモル)のPMDETA(フルカ/プラム)をシリンジにて加え、その混合物を攪拌して均質にした。油浴中で80℃まで1時間加熱し、CDCl<sub>3</sub>中での<sup>1</sup>H-NMR解析による制御後、転換率はほぼ100%に達した。室温まで冷却し、1000ミリリットルの酢酸エチル、及び200グラムの中和酸化アルミニウム(ALOX)を添加し、室温にて40分間攪拌し、濾過、及び80℃におけるロータリーエバポレーターによる乾燥、及び真空ポンプによる乾燥後に、目的のポリマーが得られた。

10

【表3】

元素分析			
	C	H	Br
計算値	63.04	9.02	1.44
実測値	63.74	9.25	0.61

Cu : < 46 ppm (蛍光X線) ; GPC (THF) : Mn : 7000,  
Mw : 12000, PDI : 1.72 ; 収率 : 91.76 グラム (82%).

20

【0107】

1.1.4 他のブロックコポリマーの調製

1.1.4.1.1

n-ブチルアクリレート(n-BA)を、実施例1.1.1に記載のMBPと重合し、Br末端基を伴う直鎖状ポリ(n-BA)(Mn=5620、Mw=6690、PDI=1.19、Br(実測値):1.22%)を得る。

30

1.1.4.1.2

実施例1.1.1.4.1で見ると、120.0グラムのポリ(n-BA)、及び1.61グラム(12.2ミリモル)のCuBr(フルカ、酢酸処理により精製された)を、自動攪拌器装備の350ミリリットルの丸底フラスコに加えた。攪拌、排出、及び窒素によるすすぎを3回行い、フラスコから空気を除去した。38.82グラム(41.4ミリリットル、271ミリモル)の2-ジメチルアミノエチルアクリレート(BASF、技術品質)をゴムの隔膜をとおしてシリンジにて添加した。再び、攪拌、排出、及び窒素によるすすぎを行い、フラスコから空気を除去した。その混合物を攪拌して均質にした後、2.58グラム(3.0ミリリットル、12.2ミリモル)のMe<sub>6</sub>TREN〔トリス-(2-アミノエチル)アミン(=TREN)を、Beilstein EIV, Vol. 4, pg. 1251; El. Anal. に従ってホルムアルデヒドによってメチル化することにより合成される:%計算値.C:62.55, H:13.12, N:24.32, 実測値:C:62.22, H:13.29, N:24.54〕を添加した。そして重合が開始し、その温度は60℃まで上昇した。1時間の重合時間の後、その混合物を空気によりパーズし、CDCl<sub>3</sub>中での<sup>1</sup>H-NMR解析により転換率(90%)を決定した。300ミリリットルの酢酸エチル、及び60グラムの中和酸化アルミニウム(ALOX)を添加した。室温にて1時間攪拌し、濾過し、100℃におけるロータリーエバポレーターによる乾燥後に、目的のポリマーが得られた。収率:145.6グラム(94%)。

40

【表4】

## 元素分析

	C	H	N	Br
計算値	63.30	9.28	2.44	1.14
実測値	63.51	9.35	2.12	0.44

GPC (THF) : Mn=7320, Mw=9300, PDI=1.27.

10

## 【0108】

1.1.4.1.3

実施例 1.1.4.1.2 参照の、80グラムのポリ(BA-b-DMAEA)を、自動攪拌器装備の350ミリリットルの丸底フラスコ中の58.32グラム(66.2ミリリットル)の酢酸エチルに溶解した。7.49グラム(59.2ミリモル、ブロックコポリマーのアミン量の50%)の塩化ベンジル(フルカ、プリス)をそこへ添加した。その混合物を攪拌して均質にし、85℃にて2時間加熱した。コポリマー中の第三アミノ基の効率的な四量化は、CDCl<sub>3</sub>中での<sup>1</sup>H-NMR解析により証明されるように、約50%であった(ベンジルメチレン基プロトンの約50%が4.6ppmから4.9ppmへの化学シフトの変化)。冷却後、その黄色の溶液(EtOAc中に60重量%のポリマー)が組成物の調製に使用された。収率: 139.6グラム(96%)、GPC(DMF): Mn=7400, Mw=9470, PDI=1.28。

20

## 【0109】

1.1.4.1.4

実施例 1.1.4.1.2 参照の、80グラムのポリ(BA-b-DMAEA)を、350ミリリットルの自動攪拌器装備の丸底フラスコ中の62.78グラム(71.3ミリリットル)の酢酸エチルに溶解した。14.18グラム(112ミリモル、ブロックコポリマーのアミン量の95%)の塩化ベンジル(フルカ、プリス)をそこへ添加した。その混合物を攪拌して均質にし、85℃にて2時間加熱した。粘度が上昇する為、その混合物を余分の125.5グラム(142ミリリットル)のEtOAcで希釈した。コポリマーの第三アミノ基の四量化は、ベンジルメチレン基プロトンの約95%が4.8ppmから5.1ppmへの化学シフトの変化という、CDCl<sub>3</sub>中での<sup>1</sup>H-NMR解析により証明されるように、約95%であった。冷却後、その黄色の溶液(EtOAc中、30重量%のポリマー)が組成物の調製に使用された。収率: 290.9グラム(93%)、GPC(DMF): Mn=6160, Mw=8930, PDI=1.45。

30

## 【0110】

1.1.4.1.5

実施例 1.1.4.1.2 参照の、83グラムのポリ(BA-b-DMAEA)を、自動攪拌器装備の350ミリリットルの丸底フラスコ中の245.4グラム(279ミリリットル)の酢酸エチルに溶解した。22.17グラム(116ミリモル、ブロックコポリマーのアミン量の95%)のp-トルエンスルホン酸一水和物(メルク p.a.)をそこへ添加した。その混合物を、室温にて2時間攪拌して均質にした。コポリマーの第三アミノ基のプロトン化は、-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>基プロトンの約95%が2.2ppmから3.3ppmへの化学シフトの変化という、CDCl<sub>3</sub>中での<sup>1</sup>H-NMR解析により証明されるように、約95%であった。冷却後、その黄色の溶液(EtOAc中、30重量%のポリマー)が組成物の調製に使用された。収率: 342.7グラム、GPC(DMF): Mn=6160, Mw=8930, PDI=1.45。

40

## 【0111】

50

1.1.4.2.1

n-ブチルアクリレート (n-BA) は、実施例 1.1.1 に記載の MBP と重合され、Br 末端基を伴う直鎖状のポリ (n-BA) を得た ( $M_n = 13780$ ,  $M_w = 15640$ ,  $PDI = 1.13$ , Br (実測値) : 0.48%)。

【0112】

1.1.4.2.2

合成は、実施例 1.1.4.1.2 に記載されているように、120.0 グラムのポリ (n-BA)、実施例 1.1.4.2.1 を参照、0.62 グラム (4.35 ミリモル) の CuBr、17.95 グラム (125 ミリモル) の 2-ジメチルアミノエチルアクリレート (DMAEA)、及び 1.0 グラム (3.0 ミリリットル、4.35 ミリモル) の  $Me_6TREN$  によって行われた。室温における 4 時間の重合が転換に必要であった ( $^1H-NMR$ ,  $CDCl_3$  : 90%)。収率 : 139.8 グラム (98%)。

【表 5】

元素分析				
	C	H	N	Br
計算値	64.31	9.34	1.24	0.54
実測値	64.33	9.52	1.16	0.18

GPC (THF) :  $M_n=15480$ ,  $M_w=18730$ ,  $PDI=1.21$ .

【0113】

1.1.4.3

前記合成は、実施例 1.1.4.1.2 に記載されているように実行されたが、触媒として CuCl、配位子前駆体として PMDETA、及び Br-末端化されたポリ (n-BA) により実行された。

【0114】

120.0 グラムポリ (n-BA)、実施例 1.1.4.1 を見るように、1.90 グラム (19.2 ミリモル) の CuCl (フルカ、酢酸処理により精製した)、41.95 グラム (226 ミリモル) の第三ブチル-アミノエチルアクリレート (tBAEMA、AGIFLEX FMA、チバ S.C. (アライド コロイズ))、3.33 グラム (4.0 ミリリットル、19.2 ミリモル) の PMDETA。90 における重合時間 45 分。転換率 ( $^1H-NMR$ ,  $CDCl_3$ ) : 約 100%。収率 : 147.4 グラム (91%)。

【表 6】

元素分析				
	C	H	N	Cl
計算値	64.94	9.62	2.06	0.49
実測値	64.98	9.67	1.77	0.22

GPC (DMF) :  $M_n=9520$ ,  $M_w=11610$ ,  $PDI=1.22$ .

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 5 】

1 . 1 . 4 . 4 . 1

n - ブチルアクリレート ( n - B A ) は、実施例 1 . 1 . 1 に記載の M B P と重合され、B r 末端基を伴う直鎖状のポリ ( n - B A ) が得られた ( Mn = 4970 , Mw = 6270 , PDI = 1.26 , B r ( 実測値 ) : 1 . 2 4 % ) 。

## 【 0 1 1 6 】

1 . 1 . 4 . 4 . 2

上の実施例 1 . 1 . 4 . 4 . 1 を見るように、1 3 5 . 4 グラムのポリ ( n - B A ) 、及び 3 . 9 グラム ( 2 7 . 2 ミリモル ) の CuBr ( フルカ、酢酸処理により精製した ) を自動攪拌器装備の 3 5 0 ミリリットルの丸底フラスコ中に添加した。攪拌、排出、及び窒素によるすすぎを 3 回行い、フラスコから空気を除去した。5 2 . 2 6 グラム ( 5 9 . 2 ミリリットル、2 7 1 ミリモル ) の第三ブチルアクリレート ( t B A , フルカ、プリス ) をゴムの隔膜を通してシリンジにて添加した。排出、及び窒素によるすすぎを 3 回行って混合物から再び空気を除去した。その混合物を、油浴上で 9 0 まで加熱し、攪拌して均質にした。4 . 7 1 グラム ( 5 . 6 7 ミリリットル、2 7 . 2 ミリモル ) の P M D E T A をシリンジにてこのように添加して、穏やかな発熱重合反応が開始した。2 時間の反応時間の後、前記混合物は室温まで冷却され、そして空気にてパーズされた。転換率は、CDCl<sub>3</sub> 中の <sup>1</sup>H - NMR 解析により決定され、およそ 1 0 0 % であった。2 × 1 5 0 ミリリットルの酢酸エチル、及び 2 × 1 0 0 グラムの中性酸化アルミニウム ( A L O X ) を反応混合物に添加し、その後各々室温で 1 時間攪拌し、濾過した。真空ポンプによりロータリーエバポレーター中で、8 0 、1 時間溶媒を蒸発させた後、純粋の乾燥したポリマーが得られた。収率 : 1 6 8 . 9 グラム ( 9 0 % ) 、GPC ( THF ) : Mn = 8220 , Mw = 11100 , PDI = 1.34。

## 【 0 1 1 7 】

1 . 1 . 4 . 4 . 3

実施例 1 . 1 . 4 . 4 . 2 を参照のように、1 0 0 . 0 グラムのポリマー ( ポリ ( B A - b - t B A ) ) 、を自動攪拌器装備の 5 0 0 ミリリットルの丸底フラスコ中の 1 0 0 ミリリットルの塩化メチレンに溶解した。7 4 . 3 4 グラム ( 4 9 . 8 9 ミリリットル、ブロックコポリマーの t B A 量に対応する三当量 ) のトリフルオロ酢酸 ( T F A ) をそこへ添加した。その混合物は、室温にて 2 2 時間攪拌された。溶媒 ( C H <sub>2</sub> C l <sub>2</sub>、及び T F A ) をロータリーエバポレーター中 ( 1 時間、8 0 、p < 0 . 1 ミリバール ) にて除去した。収率 : 約 . 1 0 0 % 。第三ブチル基の開環は、1 . 4 p p m におけるシグナルの消失、及び 1 2 . 1 p p m におけるシグナルの出現 ( - C O O H ) があつた <sup>1</sup>H - NMR ( D M S O - d<sub>6</sub> ) により証明されるように、定量的なものである。GPC ( THF ) : Mn = 5670 , Mw = 6920 , PDI = 1.22。 ; 酸量 ( 滴定 ) : 2 . 2 0 ミリグラム当量 / グラム。

## 【 0 1 1 8 】

## 2 . 実験

異なったブロックコポリマーの性質は、“濃縮した” ポリエステルの練り顔料、及びそこから生成される対応したコーティング処方によって評価された。ポリエステルの練り顔料処方は、比較的高い顔料割合における流体力学的性質を試験するのに使用された。練り顔料の処方は、顔料を粉碎して分散するのに使用された。定義された粉碎の後 ( 2 時間、スカンデックス - ミキサー : S c a n d e x - M i x e r ) 、その分散体の粘度は錐板粘度計によって、異なるせん断速度において測定された。その粘度の減少は、とりわけ、低いせん断速度における分散効率を示した。対照処方は、分散剤を含んでいないが、顔料とポリマー ( = 結合剤 + 分散剤 ) の重量比が同じになるよう各々の場合において維持した。最終処方 ( = 最終ラッカー ) が練り顔料濃縮物から調製され、透明なプラスチックフィルムの支持体、又はガラス板に適用され、高温で硬化された。光沢測定が硬化したコーティングに対して行われ、完成したコーティング中の顔料の分散性が特徴づけられた。改善された光沢が顔料の良好な分散性を示している。各々の場合において、対照処方は、顔料とポリマー ( = ポリエステル + C A B + メラミン架橋剤 + 分散剤 ) の比が同じである。以下のブロックコポリマーが使用された。

【表 7】

成分 (重量%) <sup>1)</sup>	ポリマー	開始剤	分子量 <sup>2)</sup>
P(BA-b-DMAEA) = 88-12	1	MBP	M <sub>w</sub> = 6250, M <sub>n</sub> = 7870; PDI = 1.26
P(BA-b-HEA) = 90-10	2	MBP	M <sub>w</sub> = 7630, M <sub>n</sub> = 12510 PDI = 1.61
P(BA-b-DMAEA) = 76 - 24	3	MBP	M <sub>n</sub> = 7320, M <sub>w</sub> = 9300, PDI = 1.27
P(BA-b-DMAEA) = 87 - 13	4	MBP	M <sub>n</sub> = 15480, M <sub>w</sub> = 18730, PDI = 1.21
P(BA-b-tBAEMA) = 73 - 27	5	MBP	M <sub>n</sub> = 9520, M <sub>w</sub> = 11610, PDI = 1.22
P(BA-b-tBAEMA) = 73 - 27	6	MBP	M <sub>n</sub> = 9520, M <sub>w</sub> = 11610, PDI = 1.22
P(BA-b-DMAEA) = 87 - 13 (BzClにより50%の四量化)	7	MBP	M <sub>n</sub> = 7400, M <sub>w</sub> = 9470, PDI = 1.28
P(BA-b-DMAEA) = 87 - 13 (pTSAにより50%の中和)	9	MBP	M <sub>n</sub> = 9590, M <sub>w</sub> = 11500, PDI = 1.20
P(BA-b-DMAEA) = 87 - 13 (pTSAにより95%の中和)	10	MBP	M <sub>n</sub> = 6160, M <sub>w</sub> = 8930, PDI = 1.45
P(BA-b-AA) = 82 - 18	11	MBP	M <sub>n</sub> = 5670, M <sub>w</sub> = 6920, PDI = 1.22
P(BA-b-AA) = 85 - 15 (50% TOAにより中和)	12	MBP	M <sub>n</sub> = 5800, M <sub>w</sub> = 10340, PDI = 1.30

<sup>1)</sup> BA = ブチルアクリレート, DMAEA = ジメチルアミノエチルアクリレート, HEA = ヒドロキシエチルアクリレート, AA = アクリル酸, tBAEMA = t-ブチルアミノエチルメタクリレート, MBP = メチル-2-プロモプロピオネート, BzCl = 塩化ベンジル, pTSA = p-トルエンスルホン酸, TOA = トリス (エチルヘキシル) -アミン; <sup>2)</sup> GPCにより測定された分子量.

## 【 0 1 1 9 】

## 3 . 実験結果

表 1、3 及び 5 における異なる有機顔料での結果から見られるように、ブロックコポリマー含有の練り顔料処方、分散剤なしの対照と比較して、改善されたレオロジーを明らかにしている。最終のラッカー処方において、ブロックコポリマーは又、例えば表 2、4、及び 6 のように、光沢の改善が見られる。

## 【 0 1 2 0 】

3 . 1 表 1 有機顔料イルガジン (登録商標 : Irgazin) D P P ルビン F T X 含有のポリエステル練り顔料の濃縮物における性質評価

## 【表 8】

10

20

30

40

表 1

練り顔料処方組成	練り顔料 1 <sup>1)</sup>	ポリマー 1 を伴う練り顔料 2	ポリマー 2 を伴う練り顔料 3
ダイナポール (登録商標 : Dynapol) H700-08 <sup>2)</sup> (35%)	43.43	34.29	34.29
キシレン酢酸ブチル (40/60)	38.44	44.38	44.38
酢酸ブチル	2.13		
ポリマー 1 <sup>3)</sup> (60% 酢酸ブチル中)		5.33	
ポリマー 2 <sup>4)</sup> (60% 酢酸ブチル中)			5.33
イルガジン DPP ルビン FTX	16.00	16.00	16.00
合計	100.00	100.00	100.00
1 rad/s における粘度 (mPas)	57010	41530	39480
2 rad/s	31470	23550	23930
4 rad/s	17670	14050	15240

<sup>1)</sup> 分散剤なしの対照 ; <sup>2)</sup> ダイナポール H700-08 = 市販ポリエステル樹脂 ;

<sup>3)</sup> ポリマー 1.1.2 ; <sup>4)</sup> ポリマー 1.1.3.

【 0 1 2 1 】

3 . 2 表 2 有機顔料イルガジン D P P ルビン F T X を伴う最終処方における性質評価  
【表 9】

10

20

表 2

最終処方組成	ラッカー1	ラッカー 2	ラッカー 3
練り顔料	31.25	31.25	31.25
ダイナポール H7001 <sup>1)</sup> (60%)	17.27	17.27	17.27
マプレナール (登録商標 : Maprenal) MF 650 <sup>2)</sup>	2.94	2.94	2.94
CAB 溶液 <sup>3)</sup> (20%)	26.36	26.36	26.36
キシレン/酢酸ブチル (40/60)	22.18	22.18	22.18
合計	100.00	100.00	100.00
% 光沢 (60°)	46	60	48

<sup>1)</sup> ダイナポール H700-08 : 市販ポリエステル樹脂 ;

<sup>2)</sup> マプレナール : メラミン硬化剤 ; <sup>3)</sup> CAB: セルロースアセテート  
ブチレート (タイプ CAB 531.1).

10

20

【 0 1 2 2 】

3 . 3 表 3 有機顔料 イルガジン DPPルビンTR含有ポリエステル練り顔料濃縮物における性質評価 :

【表 1 0 】

表3

練り顔料処方組成	練り顔料 1 <sup>1)</sup>	練り顔料 2 <sup>2)</sup>
ダイナポール (登録商標 : Dynapol) H700-08 <sup>3)</sup> (35%)	32.57	25.71
キシレン/酢酸ブチル (40/60)	53.83	58.29
酢酸ブチル	1.60	
ポリマー <sup>4)</sup> (60% 酢酸ブチル中)		4.00
イルガジン DPP ルビン TR	12.00	12.00
合計	100.00	100.00
1 rad/s における粘度 (mPas)	32700	21070
2 rad/s	17380	11400
4 rad/s	10590	8334

<sup>1)</sup> 分散剤なしの性質； <sup>2)</sup> ポリマー1を伴う； <sup>3)</sup> ダイナポール H700-08 =  
市販ポリエステル樹脂； <sup>4)</sup> ポリマー 実施例. 1.1.2.

【 0 1 2 3 】

3 . 4 表 4 有機顔料イルガジンDPPルビンTRを伴う最終処方における性質評価

【表 1 1】

10

20

表4

最終処方組成	ラッカー 1	ラッカー 2
練り顔料	41.67	41.67
ダイナポール H700 <sup>1)</sup> (60%)	17.27	17.27
マプレナール (登録商標 : Maprenal) MF 650 <sup>2)</sup>	2.94	2.94
CAB 溶液 <sup>3)</sup> (20%)	26.36	26.36
キシレン酢酸ブチル (40/60)	11.77	11.77
合計	100.00	100.00
% 光沢 (60°)	60	74

<sup>1)</sup> ダイナポール H700-08 : 市販ポリエステル樹脂 ;

<sup>2)</sup> マプレナール : メラミン硬化剤 ; <sup>3)</sup> CAB: セルロース

アセテートブチレート (タイプ CAB 531.1)

【 0 1 2 4 】

3 . 5 表 5 有機顔料シンクアシア (登録商標 : Cinquasia) スカーレット RT-390-D含有ポリエステル粉体縮合物における性質評価 :

【表 1 2】

10

20

表5

練り顔料処方組成	練り顔料 1 <sup>1)</sup>	練り顔料 2 <sup>2)</sup>
ダイナポール (登録商標: Dynapol) H700-08 <sup>3)</sup> (35%)	54.29	42.83
キシレン/酢酸ブチル (40/60)	23.04	30.50
酢酸ブチル	2.67	
ポリマー <sup>4)</sup> (60% 酢酸ブチル中)		6.67
イルガジン DPP ルビン FTX	20.00	20.00
合計	100.00	100.00
1 rad/s における粘度 (mPas)	41670	15680
2 rad/s	24960	10150
4 rad/s	15290	6105

1) 分散剤なしの対照; 2) ポリマーを伴う; 3) ダイナポール

H700-08 = 市販ポリエステル樹脂; 4) ポリマー 1.1.2; 3.1.6

【 0 1 2 5 】

3 . 6 表 6 有機顔料シンクアジア スカーレットRT-390-Dを伴う最終処方における性質評価:

【表 1 3】

10

20

30

表6

最終処方組成	ラッカー 1	ラッカー 2
練り顔料	25.00	25.00
ダイナポール H700 <sup>1)</sup> (60%)	17.27	17.27
マプレナール (登録商標 : Maprenal) MF 6502)	2.94	2.94
CAB 溶液 <sup>3)</sup> (20%)	26.36	26.36
キシレン/酢酸ブチル(40/60)	28.43	28.43
合計	100.00	100.00
% 光沢 (60°)	60	74

<sup>1)</sup> ダイナポール H700-08 : 市販ポリエステル樹脂 ; <sup>2)</sup> MAPRENAL :

メラミン硬化剤 ; <sup>3)</sup> CAB : セルロースアセテートブチレート(タイプ CAB

531.1)

【 0 1 2 6 】

3 . 7 表 7

もう1連の実験においては、ATRPにより生成される異なる新規ブロックコポリマー分散剤の性質が、その分野の工業用分散剤の状態と比較された。表3における“練り顔料2”と同様のポリエステル処方(ダイナポールH700-08)が、分散時間が4時間まで延長されたことを除いて、使用された。全ての場合において、分散活性ポリマーと顔料の重量比20/100が同じになるよう維持された。最終処方は、表4におけるラッカー2に従って調製された顔料イルガジンDPPLBINTRを含有し、硬化したコーティングの光沢と比較された。表7の結果は、新規ブロックコポリマー分散剤が、練り顔料におけるレオロジー、及び/又は硬化したラッカーの光沢を改善したことを示す。

【表14】

表7

分散剤	組成物 <sup>1)</sup>	せん断速度:(rad/sec)における 練り顔料粘度			最終:	
		1	16	128	光沢	20°
ソルスペルス (登録商標: Solsperse) 24000 <sup>2)</sup>		27700	4930	835	42	
ディスパービック (登録商標: Disperbyk) 161 <sup>3)</sup>		30800	5830	963	42	
エフカ 48 <sup>4)</sup>		32900	6900	1150	36	
4	P(BA-b-DMAEA) 76 - 24	12800	4820	874	27	
5	P(BA-b-DMAEA) 87 - 13	14900	5150	908	33	
6	P(BA-b-tBAEMA) 73 - 27	9280	5760	1040	18	
7	P(BA-b-DMAEA) 87 - 13 (50% BzCl により四量化)	37300	4430	663	54	
8	P(BA-b-DMAEA) 87 - 13 (95% BzCl により四量化)	33000	4500	702	57	
9	P(BA-b-DMAEA) 87 - 13 (50% pTSA により中和)	23100	3540	547	55	
10	P(BA-b-DMAEA) 87 - 13 (95% pTSA により中和)	14200	3680	576	53	
11	P(BA-b-AA) 82 -18	35300	3480	561	41	
12	P(BA-b-AA) 85 -15 (50% TOA により中和)	17800	4030	615	43	

<sup>1)</sup> 重量%で与えられるモノマー組成物; <sup>2)</sup> ソルスペルス: Reg. TM Avecia; <sup>3)</sup> ディスパービック: Reg. TM BYK Chemie GmbH; <sup>4)</sup> 市販製品エフカケミカルズ; DMAEA=ジメチルアミノエチルアクリレート; tBAEMA=t-ブチルアミノエチルメタクリレート; AA=アクリル酸; BzCl=塩化ベンジル; pTSA=p-トルエンスルホン酸; TOA=トリス(エチルヘキシル)アミン.

10

20

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 アウシュラ クレメンス  
ドイツ 79106 フライベルグ レンベーク 7
- (72)発明者 ミューレバッハ アンドレアス  
スイス国 5070 フリック キルヒマットベグ 31
- (72)発明者 エクスタイン エルンスト  
ドイツ 79618 ラインフェルテン ヒンテルム ホルツ 18

審査官 仁科 努

- (56)参考文献 特開平06-136311(JP,A)  
特表2002-510353(JP,A)  
特開平11-116606(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09D 17/00