

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5228368号  
(P5228368)

(45) 発行日 平成25年7月3日 (2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月29日 (2013.3.29)

(51) Int.Cl.

F I

**B O 1 F 17/52 (2006.01)**

B O 1 F 17/52

**C O 9 C 3/10 (2006.01)**

C O 9 C 3/10

**C O 8 F 8/14 (2006.01)**

C O 8 F 8/14

**C O 8 F 290/06 (2006.01)**

C O 8 F 290/06

**C O 8 G 63/06 (2006.01)**

C O 8 G 63/06

請求項の数 8 (全 45 頁)

(21) 出願番号 特願2007-115782 (P2007-115782)  
 (22) 出願日 平成19年4月25日 (2007.4.25)  
 (65) 公開番号 特開2008-272604 (P2008-272604A)  
 (43) 公開日 平成20年11月13日 (2008.11.13)  
 審査請求日 平成21年12月9日 (2009.12.9)

(73) 特許権者 000222118  
 東洋インキＳＣホールディングス株式会社  
 東京都中央区京橋2丁目3番13号  
 (72) 発明者 立花 友子  
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋  
 インキ製造株式会社内  
 (72) 発明者 有吉 泰  
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋  
 インキ製造株式会社内  
 (72) 発明者 三上 譲司  
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋  
 インキ製造株式会社内  
 (72) 発明者 野上 幸幸  
 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋  
 インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニル系分散剤、その製造方法、及びそれを用いた顔料分散体

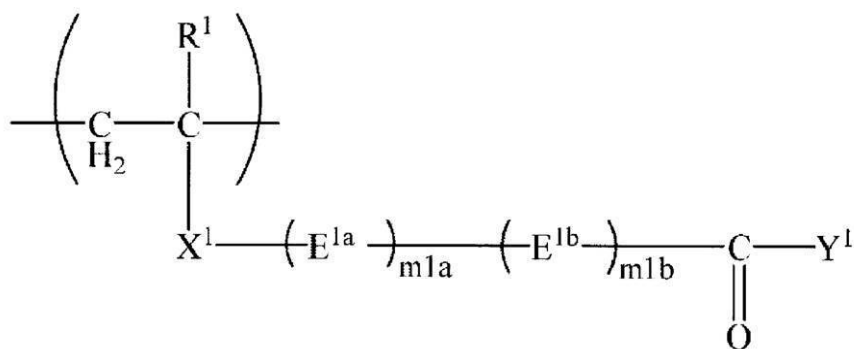
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

芳香族カルボン酸を2個または3個有する下記一般式(1)で示される単位(G)と、  
 数平均分子量500～8000の側鎖を有する下記一般式(6)または(7)で示される  
 単位(B)とを含み、全単位合計に対する側鎖の割合が30～70重量部であり、数平均  
 分子量が、1000～50000であることを特徴とするビニル系分散剤。

一般式(1)：

## 【化 1】



10

〔一般式(1)中、

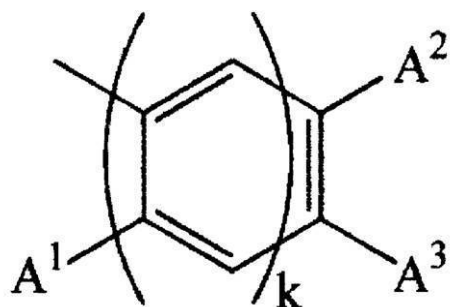
R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基であり、X<sup>1</sup>は、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、-O-、-OC(=O)-、または-CH<sub>2</sub>O-であり、E<sup>1a</sup>は、-R<sup>1a</sup>-O-で示される繰り返し単位であり、E<sup>1b</sup>は、-C(=O)-R<sup>1b</sup>-O-で示される繰り返し単位であり、

20

R<sup>1a</sup>は、炭素原子数2～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、R<sup>1b</sup>は、炭素原子数4～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、m<sub>1a</sub>は、0～10の整数であり、m<sub>1b</sub>は、0～5の整数であり、Y<sup>1</sup>は、下記一般式(2)または一般式(3)で示される一価の基である。〕

一般式(2)：

## 【化 2】



30

(2)

〔一般式(2)中、

A<sup>1</sup>～A<sup>3</sup>のうち、2つは、-C(=O)OHであって、

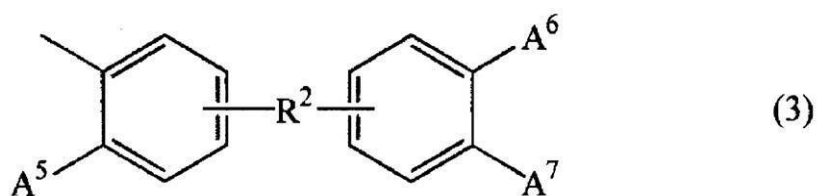
40

他の1つは、水素原子、-C(=O)OH、または、-C(=O)OR<sup>°</sup>(但し、R<sup>°</sup>は、炭素原子数1～18のアルキル基である)であり、

kは、1または2である。〕

一般式(3)：

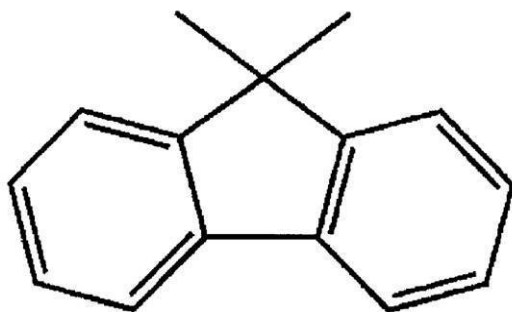
【化 3】



〔一般式(3)中、  
 $A^5 \sim A^7$ のうち、2つは、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ であって、  
 他の1つは、水素原子、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 、または、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^\circ$ (但し、 $\text{R}^\circ$ は、  
 炭素原子数1～18のアルキル基である)であり、  
 $\text{R}^2$ は、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})-$ 、  
 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、  
 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、下記式(4)で表される基、または、下記式(5)で表される基  
 である。〕

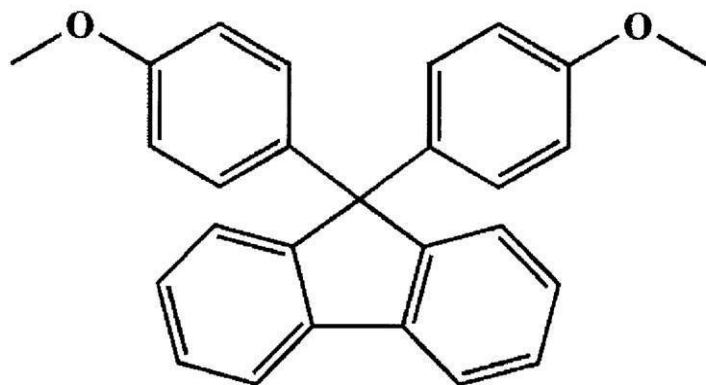
式(4)

【化 4】



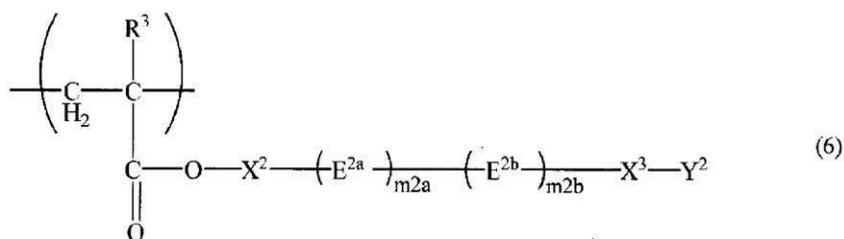
式(5)

【化 5】



一般式(6)：

## 【化 6】



(一般式(6)中、

R<sup>3</sup>は、水素原子、または、メチル基であり、

X<sup>2</sup>は、直接結合、または、二価の有機残基であり、

E<sup>2a</sup>は、-R<sup>2a</sup>-O-、または-O-R<sup>2a</sup>-で示される繰り返し単位であり、

E<sup>2b</sup>は、-C(=O)-R<sup>2b</sup>-O-、または-O-R<sup>2b</sup>-C(=O)-で示される繰り返し単位であり、

R<sup>2a</sup>は、炭素原子数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、

R<sup>2b</sup>は、炭素原子数2～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、

m2aは、0～20であり、

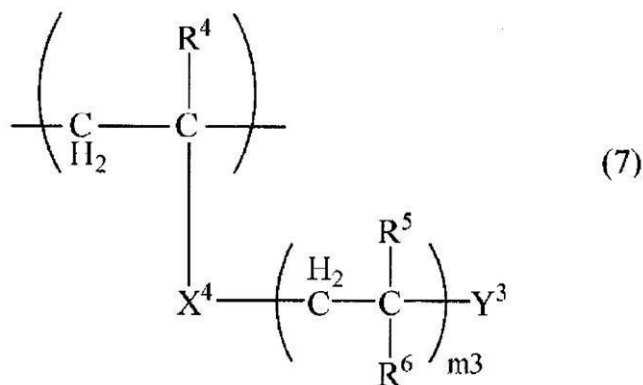
m2bは、0～20であり、

X<sup>3</sup>は、直接結合、または、-O-であり、

Y<sup>2</sup>は、水素原子、または、炭素原子数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基である。)

一般式(7)

## 【化 7】



(一般式(7)中、

R<sup>4</sup>は、水素原子、メチル基、または、-C(=O)-O-R<sup>11</sup>であり、

R<sup>11</sup>は、炭素原子数1～18の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、

X<sup>4</sup>は、直接結合、または、二価の有機残基であり、

R<sup>5</sup>は、水素原子、または、メチル基であり、

R<sup>6</sup>は、芳香族基、または、-C(=O)-X<sup>5</sup>-R<sup>7</sup>であり、

X<sup>5</sup>は、-O-、または、-NH-であり、

R<sup>7</sup>は、水素原子、または、炭素原子数1～18の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、前記アルキル基は芳香族基の置換基を有していてもよく、

m3は、10～100であり、

Y<sup>3</sup>は、ビニル重合体の重合停止基である。]

## 【請求項 2】

下記一般式(8)で示される請求項1記載のビニル系分散剤。

10

20

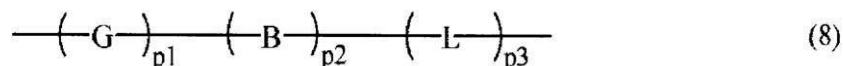
30

40

50

一般式 ( 8 )

【化 8】



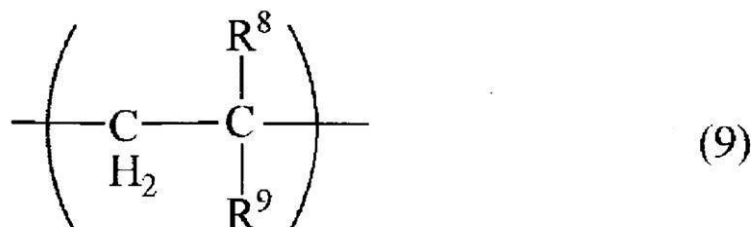
〔一般式 ( 8 ) 中、

( L ) は、下記一般式 ( 9 ) で示される主鎖構成単位であり、

一般式 ( 9 )

【化 9】

10



〔一般式 ( 9 ) 中、

20

R<sup>8</sup> は、水素原子、または、メチル基であり、

R<sup>9</sup> は、芳香族基、または、- C ( = O ) - X<sup>6</sup> - R<sup>10</sup> であり、

X<sup>6</sup> は、- O -、または、- NH - であり、

R<sup>10</sup> は、水素原子、または、炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、前記アルキル基は芳香族基の置換基を有していてもよい。〕、

〔カルボキシル基を有する単位 ( G )、側鎖を有する単位 ( B )、及び、主鎖構成単位 ( L ) の配置は、その順序を限定するものではなく、一般式 ( 8 ) で表されるビニル系重合体主鎖において、各単位 ( G )、( B )、及び ( L ) が任意の順序で含まれていることを示し、更に、各単位 ( G )、( B )、及び ( L ) は、ランダム型またはブロック型で含まれていることができ、

30

一般式 ( 8 ) 中に含まれている前記カルボキシル基を有する単位 ( G )、前記側鎖を有する単位 ( B )、及び主鎖構成単位 ( L ) は、それらが複数個で存在する場合は、相互に同一または異なっていることができ、

p 1、p 2、及び p 3 は、ビニル系分散剤一分子あたりの各構成単位の平均個数を示し、

p 1 は 0 . 3 以上 3 0 以下であり、p 2 は 0 . 5 以上 5 0 以下であり、p 3 は 6 以上 2 5 0 以下である。〕

【請求項 3】

p 1 が 3 . 0 を超え 2 0 以下である、請求項 2 記載のビニル系分散剤。

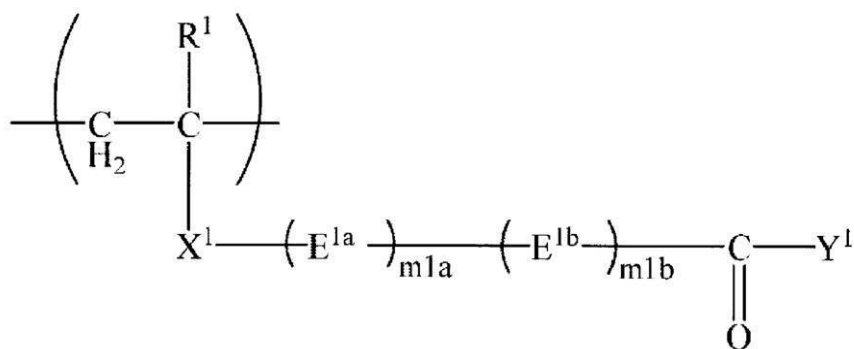
【請求項 4】

芳香族カルボン酸を 2 個または 3 個有する下記一般式 ( 1 ) で示される単位 ( G ) と、数平均分子量 5 0 0 ~ 8 0 0 0 の側鎖を有する下記一般式 ( 6 ) または ( 7 ) で示される単位 ( B ) とを含み、全単位合計に対する側鎖の割合が 3 0 ~ 7 0 重量部であり、数平均分子量が、1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 であることを特徴とするビニル系分散剤の製造方法であって、少なくとも、芳香族トリカルボン酸無水物あるいは芳香族テトラカルボン酸無水物と酸無水物反応基を有する化合物とを反応させてアンカー部となる芳香族カルボキシル基を形成する工程〔 1 〕を含むことを特徴とする、ビニル系分散剤の製造方法。

40

一般式 ( 1 ) :

【化 1 0】



10

〔一般式(1)中、

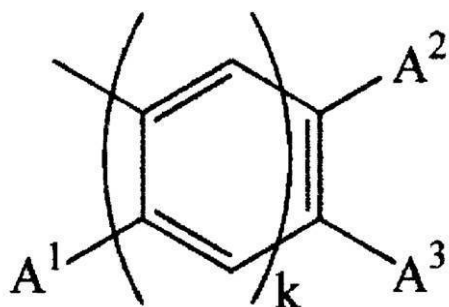
 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基であり、 $\text{X}^1$ は、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、または $-\text{CH}_2\text{O}-$ であり、 $\text{E}^{1a}$ は、 $-\text{R}^{1a}-\text{O}-$ で示される繰り返し単位であり、 $\text{E}^{1b}$ は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{1b}-\text{O}-$ で示される繰り返し単位であり、

20

 $\text{R}^{1a}$ は、炭素原子数2～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、 $\text{R}^{1b}$ は、炭素原子数4～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、 $m1a$ は、0～10の整数であり、 $m1b$ は、0～5の整数であり、 $\text{Y}^1$ は、下記一般式(2)または一般式(3)で示される一価の基である。〕

一般式(2)：

【化 1 1】



(2)

30

〔一般式(2)中、

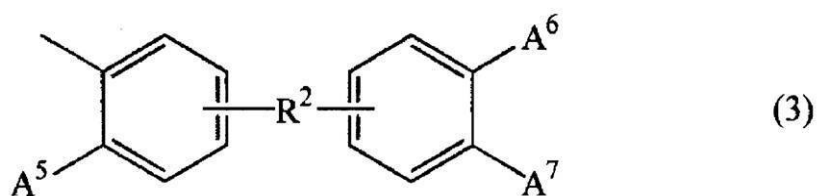
 $\text{A}^1 \sim \text{A}^3$ のうち、2つは、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ であって、

40

他の1つは、水素原子、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 、または、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^c$ (但し、 $\text{R}^c$ は、炭素原子数1～18のアルキル基である)であり、 $k$ は、1または2である。〕

一般式(3)：

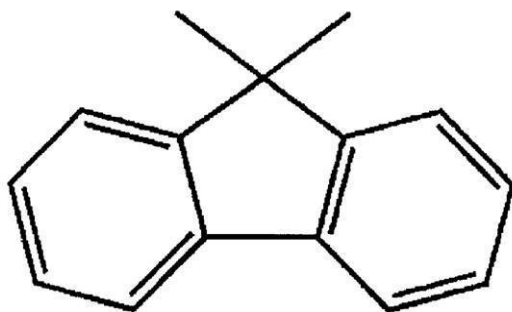
【化 1 2】



〔一般式(3)中、  
 $A^5 \sim A^7$ のうち、2つは、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ であって、  
 他の1つは、水素原子、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 、または、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^\circ$ (但し、 $\text{R}^\circ$ は、  
 炭素原子数1～18のアルキル基である)であり、  
 $\text{R}^2$ は、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})-$ 、  
 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、  
 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、下記式(4)で表される基、または、下記式(5)で表される基  
 である。〕

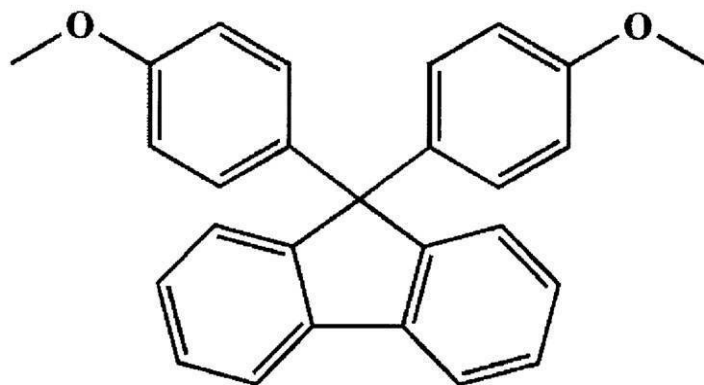
式(4)：

【化 1 3】



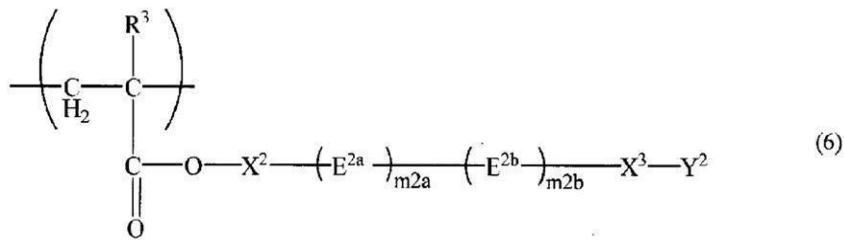
式(5)：

【化 1 4】



一般式(6)：

## 【化 1 5】



(一般式(6)中、

$\text{R}^3$ は、水素原子、または、メチル基であり、

$\text{X}^2$ は、直接結合、または、二価の有機残基であり、

$\text{E}^{2a}$ は、 $-\text{R}^{2a}-\text{O}-$ 、または $-\text{O}-\text{R}^{2a}-$ で示される繰り返し単位であり、

$\text{E}^{2b}$ は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{2b}-\text{O}-$ 、または $-\text{O}-\text{R}^{2b}-\text{C}(=\text{O})-$ で示される繰り返し単位であり、

$\text{R}^{2a}$ は、炭素原子数1～4の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、

$\text{R}^{2b}$ は、炭素原子数2～10の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、

$m2a$ は、0～20であり、

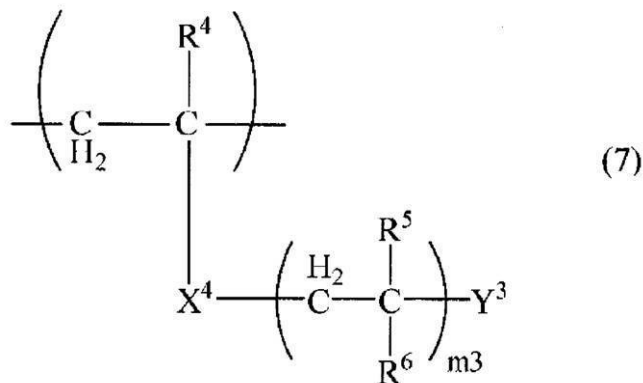
$m2b$ は、0～20であり、

$\text{X}^3$ は、直接結合、または、 $-\text{O}-$ であり、

$\text{Y}^2$ は、水素原子、または、炭素原子数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基である。)

一般式(7)：

## 【化 1 6】



(一般式(7)中、

$\text{R}^4$ は、水素原子、メチル基、または、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^{11}$ であり、

$\text{R}^{11}$ は、炭素原子数1～18の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、

$\text{X}^4$ は、直接結合、または、二価の有機残基であり、

$\text{R}^5$ は、水素原子、または、メチル基であり、

$\text{R}^6$ は、芳香族基、または、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}^5-\text{R}^7$ であり、

$\text{X}^5$ は、 $-\text{O}-$ 、または、 $-\text{NH}-$ であり、

$\text{R}^7$ は、水素原子、または、炭素原子数1～18の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、前記アルキル基は芳香族基の置換基を有していてもよく、

$m3$ は、10～100であり、

$\text{Y}^3$ は、ビニル重合体の重合停止基である。]

## 【請求項5】

数平均分子量500～8000の側鎖を有する単位を形成する工程〔2〕を含むことを

10

20

30

40

50



特徴とする、請求項 4 に記載のビニル系分散剤の製造方法。

【請求項 6】

ビニル重合をして主鎖を形成する工程〔3〕を含むことを特徴とする、請求項 4 または 5 に記載のビニル系分散剤の製造方法。

【請求項 7】

顔料と請求項 1 ないし 3 いずれか記載の分散剤とを含む顔料分散体。

【請求項 8】

さらに、塩基性基を有する顔料誘導体、塩基性基を有するアントラキノン誘導体、塩基性基を有するアクリドン誘導体および塩基性基を有するトリアジン誘導体の群から選択される少なくとも一種の塩基性シナジストを含む請求項 7 記載の顔料分散体。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分散性、流動性、及び保存安定性に優れた顔料分散体を製造できるビニル系分散剤、その製造法、及びそれを用いた顔料分散体に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、インキ等を製造する場合、顔料を安定に高濃度で分散することが難しく、製造工程や製品そのものに対して種々の問題を引き起こすことが知られている。

20

【0003】

例えば、微細な粒子からなる顔料を含む分散体は往々にして高粘度を示し、製品の分散機からの取り出しや輸送が困難となるばかりでなく、分散性が悪い場合は保存中にゲル化を起こし、使用困難となることさえある。さらに展色物の表面に関しては光沢の低下、レベリング不良等の状態不良を生じる。また、異種の顔料を混合して使用する場合、凝集による色別れや、沈降などの現象により展色物に色むらや著しい着色力の低下が現れることがある。

【0004】

そこで一般的には分散状態を良好に保つために分散剤が使用されている。分散剤は顔料に吸着する部位と、分散媒である溶剤に親和性の高い部位との構造を持ち合わせ、この 2 つの部位のバランスで分散剤の性能は決まる。その中でも、主鎖部と側鎖部を有するグラフト構造の分散剤は、主鎖が顔料に吸着する部位として、側鎖が溶媒親和性の部位として働くため、分散状態を良好に保つのに有効である。

30

【0005】

分散剤は被分散物である顔料の表面状態に合わせ種々のものが使用されているが、塩基性に偏った表面を有する顔料には酸性の分散剤が使用されるのが一般的であり、この場合、酸性官能基が顔料の吸着部位となる。酸性官能基を有するグラフト分散剤として、リン酸基やカルボン酸を有するアクリル樹脂にポリエステル、ポリエーテル、若しくはポリウレタンなどをグラフトさせたものが知られている（例えば、特許文献 1 または特許文献 2）。

40

【0006】

しかし、リン酸を用いた場合は、保存安定性、耐熱性、耐薬品性等の点で利用上問題を生じる場合があり、このようなリン酸基を有する分散剤は、応用するインキや塗料などへの展開性に乏しかった。一方で、カルボン酸を用いた場合は、ある程度の分散能力は持ち合わせるが、低粘度で安定な分散体を作るには使用量を多くする必要があった。

【0007】

また、顔料を母体骨格として側鎖に酸性基や塩基性基を置換基として有するシナジストを顔料分散体に混合する方法が、特許文献 3、特許文献 4 及び特許文献 5 等に提案されている。しかし、これだけでは必ずしも満足な効果が得られず、上記のような酸性基や塩基

50

性基を置換基として有するシナジストに対して、さらにその対イオンを有する分散剤を使用することが提案されている（特許文献 6、7）。ここで、シナジストとは顔料を形成する色素の化学構造に似た構造を有し、顔料に対して相互作用で強固に吸着し、シナジストが含有するイオン性官能基によって顔料の表面を酸性若しくは塩基性にして、対イオンを有する分散剤若しくは顔料担体の効果を大きくするものである。

【特許文献 1】特開平 9 - 1 5 7 5 3 8 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 0 - 1 0 4 0 0 5 号公報

【特許文献 3】特開昭 6 3 - 3 0 5 1 3 7 号公報

【特許文献 4】特開平 1 - 2 4 7 4 6 8 号公報

【特許文献 5】特開平 3 - 2 6 7 6 7 号公報

【特許文献 6】特開昭 6 3 - 2 4 8 8 6 4 号公報

【特許文献 7】特開平 9 - 1 7 6 5 1 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、分散性、流動性、及び保存安定性に優れた顔料分散体を製造することができるビニル系分散剤、その製造方法、それを用いた顔料分散体の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

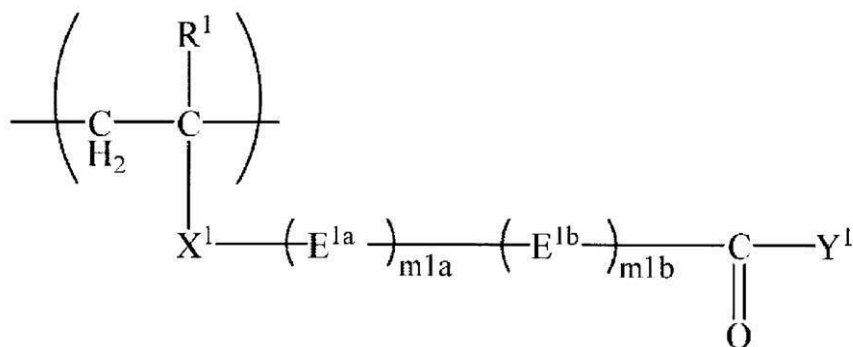
【0009】

前記の課題は、本発明によるビニル系分散剤によって解決することができる。すなわち、芳香族カルボン酸を 2 個または 3 個有する下記一般式（1）で示される単位（G）と、数平均分子量 500 ~ 8000 の側鎖を有する下記一般式（6）または（7）で示される単位（B）とを含み、全単位合計に対する側鎖の割合が 30 ~ 70 重量部であり、数平均分子量が、1000 ~ 50000 であることを特徴とするビニル系分散剤に関する。

【0011】

一般式（1）：

【化 1】



〔一般式（1）中、

R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基であり、

X<sup>1</sup>は、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、-O-、-OC(=O)-、または-CH<sub>2</sub>O-であり、

E<sup>1a</sup>は、-R<sup>1a</sup>-O-で示される繰り返し単位であり、

E<sup>1b</sup>は、-C(=O)-R<sup>1b</sup>-O-で示される繰り返し単位であり、

R<sup>1a</sup>は、炭素原子数 2 ~ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、

R<sup>1b</sup>は、炭素原子数 4 ~ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、

m1aは、0 ~ 10 の整数であり、

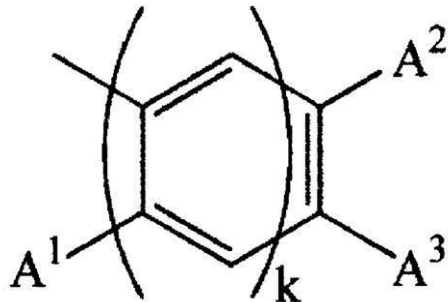
$m$  1  $b$  は、0 ~ 5 の整数であり、

$Y^1$  は、下記一般式 (2) または一般式 (3) で示される一価の基である。]

【0012】

一般式 (2) :

【化2】



(2)

10

〔一般式 (2) 中、

$A^1 \sim A^3$  のうち、2 つは、 $-C(=O)OH$  であって、

他の 1 つは、水素原子、 $-C(=O)OH$ 、または、 $-C(=O)OR^\circ$  (但し、 $R^\circ$  は、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基である) であり、

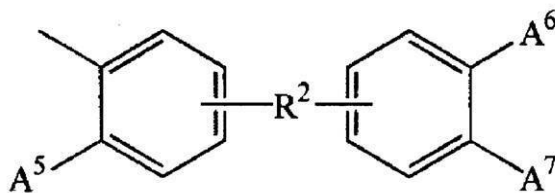
$k$  は、1 または 2 である。]

20

【0013】

一般式 (3) :

【化3】



(3)

30

〔一般式 (3) 中、

$A^5 \sim A^7$  のうち、2 つは、 $-C(=O)OH$  であって、

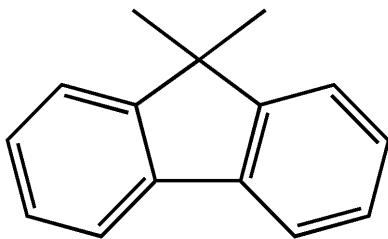
他の 1 つは、水素原子、 $-C(=O)OH$ 、または、 $-C(=O)OR^\circ$  (但し、 $R^\circ$  は、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基である) であり、

$R^2$  は、直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)OCH_2CH_2OC(=O)-$ 、 $-C(=O)OCH(OC(=O)CH_3)CH_2OC(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、下記式 (4) で表される基、または、下記式 (5) で表される基である。]

40

【0014】

【化 4】

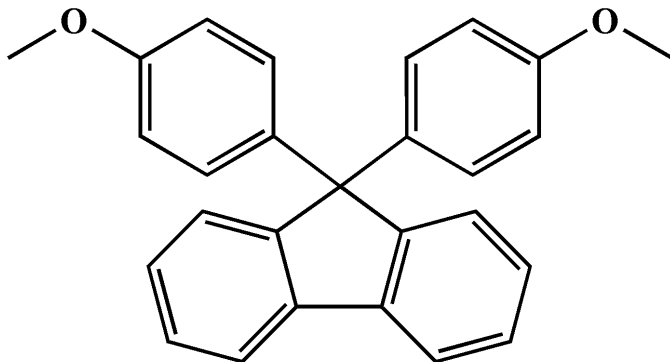


式 ( 5 )

【 0 0 1 5 】

10

【化 5】



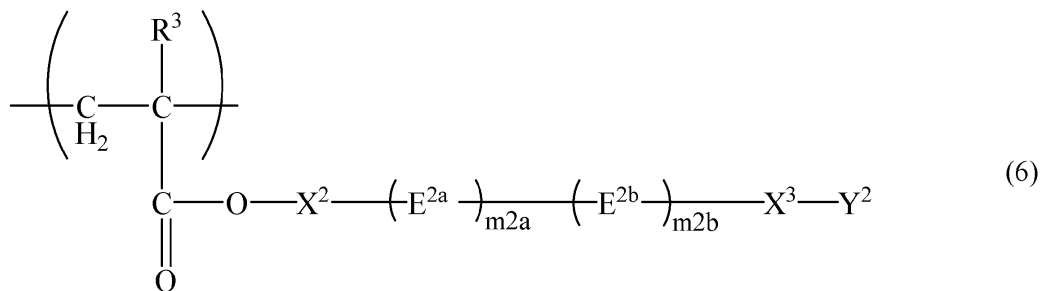
20

本発明によるビニル系分散剤の別の好ましい態様においては、単位 ( B ) が、下記一般式 ( 6 ) で示されるものである。

一般式 ( 6 ) :

【 0 0 1 6 】

【化 6】



30

( 一般式 ( 6 ) 中、

R<sup>3</sup>は、水素原子、または、メチル基であり、X<sup>2</sup>は、直接結合、または、二価の有機残基であり、E<sup>2a</sup>は、- R<sup>2a</sup> - O -、または - O - R<sup>2a</sup> - で示される繰り返し単位であり、E<sup>2b</sup>は、- C ( = O ) - R<sup>2b</sup> - O -、または - O - R<sup>2b</sup> - C ( = O ) - で示される繰り返し単位であり、

40

R<sup>2a</sup>は、炭素原子数 1 ~ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、R<sup>2b</sup>は、炭素原子数 2 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、m<sub>2a</sub>は、0 ~ 20 であり、m<sub>2b</sub>は、0 ~ 20 であり、X<sup>3</sup>は、直接結合、または、- O - であり、

Y<sup>2</sup>は、水素原子、または、炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基である。)

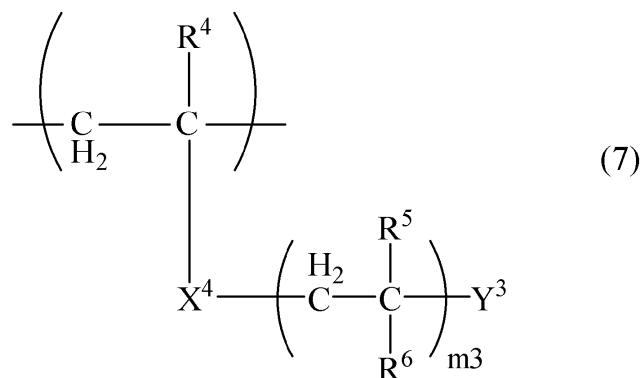
本発明によるビニル系分散剤の別の好ましい態様においては、単位 ( B ) が、下記一般式 ( 7 ) で示されるものである。

50

一般式 ( 7 )

【 0 0 1 7 】

【 化 7 】



10

〔 一般式 ( 7 ) 中、

R<sup>4</sup>は、水素原子、メチル基、または、- C ( = O ) - O - R<sup>11</sup>であり、R<sup>11</sup>は、炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、X<sup>4</sup>は、直接結合、または、二価の有機残基であり、R<sup>5</sup>は、水素原子、または、メチル基であり、R<sup>6</sup>は、芳香族基、または、- C ( = O ) - X<sup>5</sup> - R<sup>7</sup>であり、

20

X<sup>5</sup>は、- O - 、または、- NH - であり、R<sup>7</sup>は、水素原子、または、炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、前記アルキル基は芳香族基の置換基を有していてもよく、

m 3 は、10 ~ 100 であり、

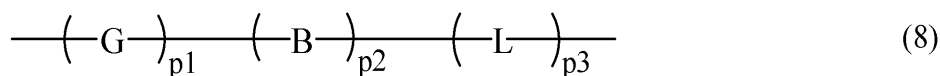
Y<sup>3</sup>は、ビニル重合体の重合停止基である。 〕

本発明によるビニル系分散剤のさらに別の好ましい態様においては、下記一般式 ( 8 ) で示される。

一般式 ( 8 )

【 0 0 1 8 】

【 化 8 】



30

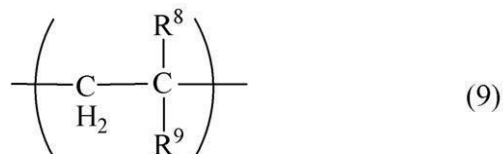
〔 一般式 ( 8 ) 中、

( L ) は、下記一般式 ( 9 ) で示される主鎖構成単位であり、

一般式 ( 9 )

【 0 0 1 9 】

【 化 9 】



40

〔 一般式 ( 9 ) 中、

R<sup>8</sup>は、水素原子、または、メチル基であり、R<sup>9</sup>は、芳香族基、または、- C ( = O ) - X<sup>6</sup> - R<sup>10</sup>であり、X<sup>6</sup>は、- O - 、または、- NH - であり、R<sup>10</sup>は、水素原子、または、炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、前記アルキル基は芳香族基の置換基を有していてもよい。 〕、

〔 カルボキシル基を有する単位 ( G ) 、側鎖を有する単位 ( B ) 、及び、主鎖構成単位 (

50

L)の配置は、その順序を限定するものではなく、一般式(8)で表されるビニル系重合体主鎖において、各単位(G)、(B)、及び(L)が任意の順序で含まれていることを示し、更に、各単位(G)、(B)、及び(L)は、ランダム型またはブロック型で含まれていることができ、

一般式(8)中に含まれている前記カルボキシル基を有する単位(G)、前記側鎖を有する単位(B)、及び主鎖構成単位(L)は、それらが複数個で存在する場合は、相互に同一または異なっていることができ、

p1、p2、及びp3は、ビニル系分散剤一分子あたりの各構成単位の平均個数を示し、p1は0.3以上3.0以下であり、p2は0.5以上5.0以下であり、p3は6以上25.0以下である。]

10

前記一般式(9)においては、p1が3.0を超え2.0以下であることが好ましい。また、本発明は、芳香族カルボン酸を2個または3個有する一般式(1)で示される単位(G)と、数平均分子量500~8000の側鎖を有する一般式(6)または(7)で示される単位(B)とを含み、全単位合計に対する側鎖の割合が30~70重量%であり、数平均分子量が、1000~50000であるビニル系分散剤の製造方法であって、少なくとも、芳香族トリカルボン酸無水物あるいは芳香族テトラカルボン酸無水物と酸無水物反応基を有する化合物とを反応させてアンカー部となる芳香族カルボキシル基を形成する工程〔1〕を含むことを特徴とする、ビニル系分散剤の製造方法に関する。

#### 【0020】

20

前記製造方法の好ましい態様においては、数平均分子量500~8000の側鎖を有する単位を形成する工程〔2〕を含む。

#### 【0021】

前記製造方法の別の好ましい態様においては、ビニル重合をして主鎖を形成する工程〔3〕を含む。

#### 【0022】

また、本発明は、顔料と、芳香族カルボン酸を2個または3個有する一般式(1)で示される単位(G)と、数平均分子量500~8000の側鎖を有する一般式(6)または(7)で示される単位(B)とを含み、全単位合計に対する側鎖の割合が30~70重量%であり、数平均分子量が、1000~50000であることを特徴とするビニル系分散剤とを含む顔料分散体に関する。

30

#### 【0023】

さらに、本発明は、塩基性基を有する顔料誘導体、塩基性基を有するアントラキノン誘導体、塩基性基を有するアクリドン誘導体および塩基性基を有するトリアジン誘導体の群から選択される少なくとも一種の塩基性シナジストを含む前記顔料分散体に関する。

#### 【発明の効果】

#### 【0024】

本発明のビニル系分散剤、特に本発明の方法で製造されたビニル系分散剤を使用することにより、低使用量で、分散性、流動性、及び保存安定性に優れた顔料分散体を得ることができる。

40

#### 【発明を実施するための最良の形態】

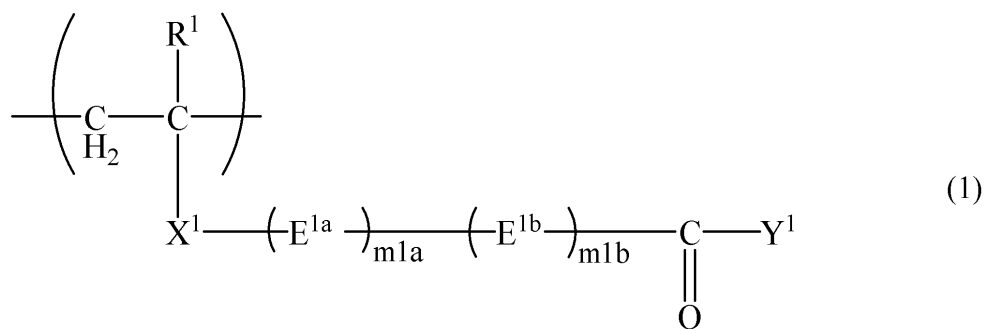
#### 【0025】

一般に、顔料分散剤は顔料に吸着する部位と、分散媒である溶剤に親和性の高い部位との構造を持ち合わせ、この2つの部位のバランスで分散剤の性能は決まるということは先に説明した。つまり、分散性を発現させるためには、分散剤の顔料に吸着する性能と分散媒である溶剤への親和性がともに非常に重要である。

一般式(1)：

#### 【0026】

【化 1 0】



10

〔一般式(1)中、

R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基であり、X<sup>1</sup>は、-C(=O)O-、-C(=O)NH-、-O-、-OC(=O)-、または-CH<sub>2</sub>O-であり、E<sup>1a</sup>は、-R<sup>1a</sup>-O-で示される繰り返し単位であり、E<sup>1b</sup>は、-C(=O)-R<sup>1b</sup>-O-で示される繰り返し単位であり、R<sup>1a</sup>は、炭素原子数2～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、R<sup>1b</sup>は、炭素原子数4～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、

m1aは、0～10の整数であり、

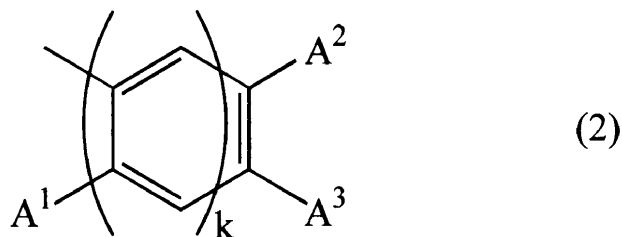
m1bは、0～5の整数であり、

Y<sup>1</sup>は、下記一般式(2)または一般式(3)で示される一価の基である。〕

一般式(2)：

【0027】

【化 1 1】



30

〔一般式(2)中、

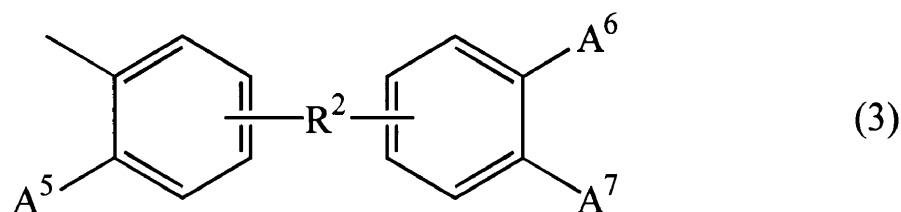
A<sup>1</sup>～A<sup>3</sup>のうち、2つは、-C(=O)OHであって、他の1つは、水素原子、-C(=O)OH、または、-C(=O)OR<sup>°</sup>(但し、R<sup>°</sup>は、炭素原子数1～18のアルキル基、若しくは、ビニル系共重合体残基Qである)であり、

kは、1または2である。〕

一般式(3)：

【0028】

【化 1 2】



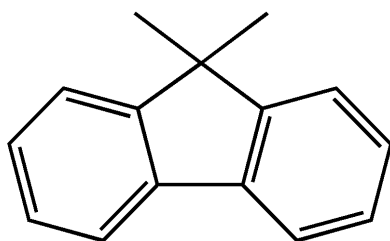
50

〔一般式(3)中、  
 $A^5 \sim A^7$ のうち、2つは、 $-C(=O)OH$ であって、  
 他の1つは、水素原子、 $-C(=O)OH$ 、または、 $-C(=O)OR^c$ (但し、 $R^c$ は、炭素原子数1～18のアルキル基である、若しくは、ビニル系共重合体残基Qである)であり、  
 $R^2$ は、直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)OCH_2CH_2OC(=O)-$ 、 $-C(=O)OCH(OC(=O)CH_3)CH_2OC(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、下記式(4)で表される基、または、下記式(5)で表される基である。〕

式(4)

【0029】

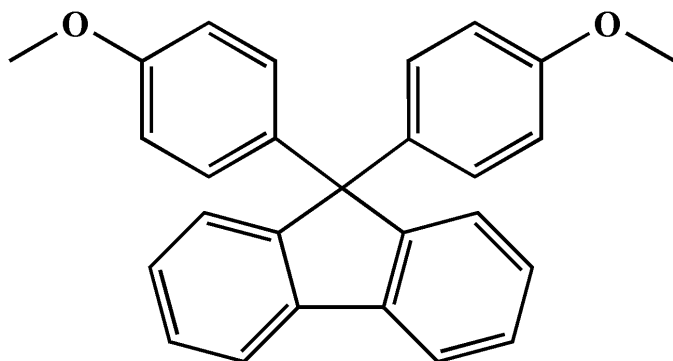
【化13】



式(5)

【0030】

【化14】



前記一般式(1)で表されるカルボキシル基を有する単位(G)において、前記一般式(2)または前記一般式(3)で表される $Y^1$ は、芳香族環の環構成炭素原子に直接に結合するカルボキシル基2個または3個を有しており、この芳香族環の環構成炭素原子に直接に結合する複数のカルボキシル基が顔料の吸着部位として好適である。しかしながら、 $Y^1$ がカルボキシル基1個をのみ有する場合(本発明の範囲外)では、高い分散性、流動性、及び保存安定性を発現せず好ましくない。

【0031】

一般式(1)において、顔料分散体の低粘度化及び保存安定性の観点から、一般式(1)は、 $X^1$ が $-C(=O)O-$ であり、 $E^{1a}$ が $-R^{1a}-O-$ であり、 $E^{1b}$ が $-C(=O)-R^{1b}-O-$ である下記一般式(1')が好ましい。

一般式(1'):

【0032】

10

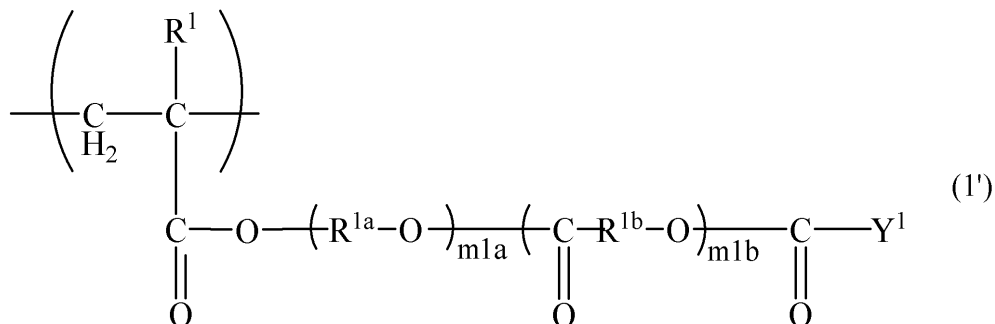
20

30

40



## 【化 15】



10

さらに、 $\text{R}^{1a}$ は炭素原子数2～4のアルキレン基（例えば、エチレン基、直鎖状若しくは分岐状プロピレン基、または直鎖状若しくは分岐状ブチレン基）であることが好ましく、 $m1a$ は0～10であることが好ましく（さらに好ましくは0～5）、 $\text{R}^{1b}$ は、ペンタメチレン基であることが好ましく、 $m1b$ は0～5であることが好ましい（さらに好ましくは0～3）。

## 【0033】

特に、 $\text{Y}^1$ は前記一般式(2)で表される基であることが好ましく、さらに好ましくは $k$ が1の場合である。また、 $\text{Y}^1$ が前記一般式(3)で表される場合、 $\text{R}^2$ は、直接結合、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})-$ 、または前記式(4)で表される基であることが好ましい。

20

## 【0034】

さらに、前記一般式(2)において、 $\text{A}^1 \sim \text{A}^3$ のうち、2つは $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ であって、他の1つは水素原子、若しくは $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 、若しくは $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{Q}$ （但し、 $\text{Q}$ は、ビニル系共重合体残基であり、具体的には、一般式(1)における $\text{Y}^1-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ を除く部分である。）であることが好ましい。

## 【0035】

本発明のビニル系分散剤における側鎖とは、側鎖を有する単位(B)の、主鎖を構成する部分にあたる $-\text{CH}_2-\text{CR}^a-$ （但し、 $\text{R}^a$ は、水素原子、メチル基、または、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^b$ であり、 $\text{R}^b$ は、炭素原子数1～18の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基である。）を除く部分を示す。本発明のビニル系分散剤は、側鎖部分が分散媒である溶媒への親和性部位となり、顔料の凝集を立体反発によって抑制することができる。すなわち、本発明のビニル系分散剤は、数平均分子量が500～15000の側鎖を有する単位(B)を含み、全単位合計に対して前記側鎖を30～70重量%有することを特徴としており、これによって、側鎖部分による立体反発効果に優れ、高い分散性、流動性、及び保存安定性を得ることが可能である。側鎖の数平均分子量はさらに好ましくは600から12000であり、最も好ましくは650から8000である。500未満の場合、溶媒親和性部位による立体反発効果が少なくなるため、好ましくない場合がある。また、1500を超える場合は、分散体の粘度が高くなり好ましくない場合がある。

30

## 【0036】

全単位合計に対する側鎖の割合は好ましくは40～60重量%、最も好ましくは45～55重量%である。30重量%未満では溶剤親和性部による立体反発効果が少なくなるため、分散安定性が悪くなり好ましくない場合がある。また、70重量%を超えると分散体の粘度が高くなり好ましくない場合がある。

40

## 【0037】

側鎖の構造は、顔料分散体の低粘度化及び保存安定化の観点から、ポリエーテル、ポリエステル、またはビニル共重合体であることが好ましい。

## 【0038】

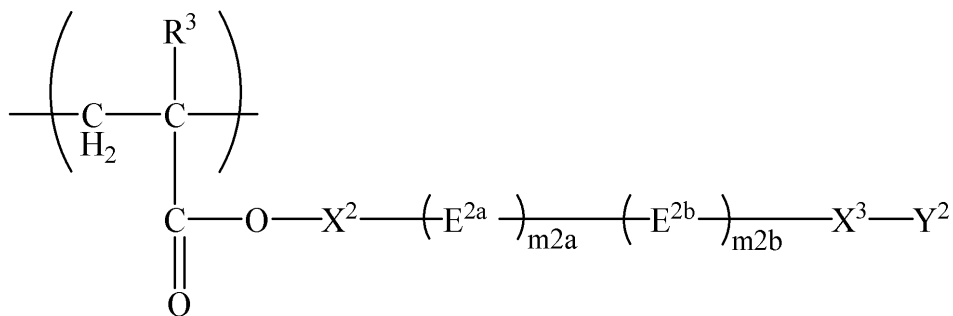
側鎖を有する単位(B)の好ましい1つの構造として、下記一般式(6)で示されるポリエーテル及び/またはポリエステルを挙げることができる。

50

一般式 ( 6 ) :

【 0 0 3 9 】

【 化 1 6 】



10

〔 一般式 ( 6 ) 中、

$\text{R}^3$  は、水素原子、または、メチル基であり、

$\text{X}^2$  は、直接結合、または、二価の有機残基であり、

$\text{E}^{2a}$  は、 $-\text{R}^{2a}-\text{O}-$ 、または  $-\text{O}-\text{R}^{2a}-$  で示される繰り返し単位であり、

$\text{E}^{2b}$  は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{2b}-\text{O}-$ 、または  $-\text{O}-\text{R}^{2b}-\text{C}(=\text{O})-$  で示される繰り返し単位であり、

$\text{R}^{2a}$  は、炭素原子数 1 ~ 4 の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、

$\text{R}^{2b}$  は、炭素原子数 2 ~ 10 の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基であり、

20

$m2a$  は、0 ~ 20 であり、

$m2b$  は、0 ~ 20 であり、

$\text{X}^3$  は、直接結合、または、 $-\text{O}-$  であり、

$\text{Y}^2$  は、水素原子、または、炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基である。〕

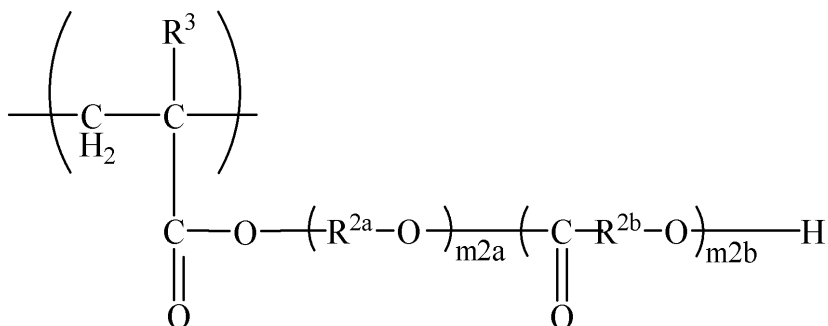
前記一般式 ( 6 ) においては、 $\text{R}^{2a}$  は炭素原子数 2 ~ 4 のアルキレン基 (例えば、エチレン基、直鎖状若しくは分岐状プロピレン基、または直鎖状若しくは分岐状ブチレン基) であることが好ましく、 $m2a$  は 0 ~ 15 であることが好ましく、さらに好ましくは 0 ~ 10 であり、 $\text{R}^{2b}$  は、炭素原子数 2 ~ 10 のアルキレン基であり、特に、ペンタメチレン基であることが好ましく、 $m2b$  は 3 ~ 15 であることが好ましく、さらに好ましくは 3 ~ 10 である。 $\text{X}^2$  は、直接結合若しくは二価の有機残基であり、直接結合若しくは  $-\text{C}(\text{H}_2\text{CH}_2\text{NHCO})-$  であることが好ましい。 $\text{X}^2$  が直接結合の場合は、 $\text{E}^{2a}$  が  $-\text{R}^{2a}-\text{O}-$  であり、 $\text{E}^{2b}$  が  $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{2b}-\text{O}-$  であり、 $\text{X}^3$  が直接結合であり、 $\text{Y}^2$  が水素原子である組み合わせの下記一般式 ( 6' ) が好ましい。

30

一般式 ( 6' )

【 0 0 4 0 】

【 化 1 7 】



(6')

40

さらに、前記一般式 ( 6' ) においては、 $\text{R}^{2a}$  はエチレン基、直鎖状若しくは分岐状プロピレン基、または直鎖状若しくは分岐状ブチレン基であることが好ましく、 $m2a$  は 0 ~ 3 であることが好ましく (さらに好ましくは 1)、 $\text{R}^{2b}$  はペンタメチレン基であること

50

が好ましく、 $m2b$  は 3 ~ 10 であることが好ましい。

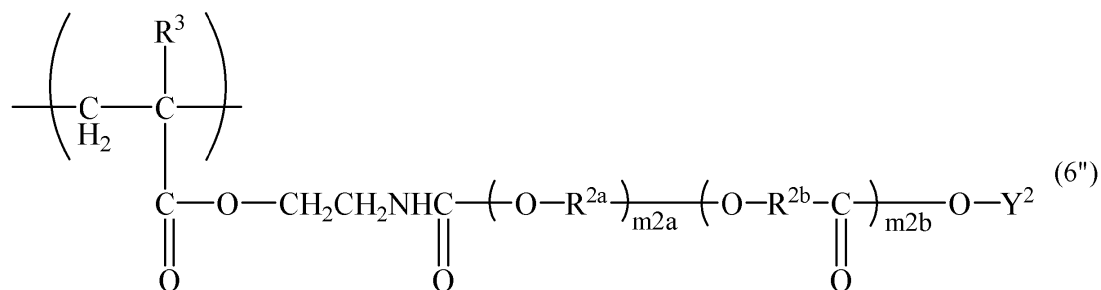
【0041】

また、 $X^2$  が  $-CH_2CH_2NHC(=O)-$  である場合は、 $E^{2a}$  が  $-O-R^{2a}-$  であり、 $E^{2b}$  が  $-O-R^{2b}-C(=O)-$  であり、 $X^3$  が  $-O-$  であり、 $Y^2$  が炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基である組み合わせの下記一般式 (6'') が好ましい。

一般式 (6'')

【0042】

【化18】



さらに、前記一般式 (6'') においては、 $R^{2a}$  はエチレン基、直鎖状若しくは分岐状プロピレン基、または直鎖状若しくは分岐状ブチレン基であることが好ましく、 $m2a$  は 0 ~ 3 であることが好ましく (さらに好ましくは 0)、 $R^{2b}$  はペンタメチレン基であることが好ましく、 $m2b$  は 3 ~ 10 であることが好ましい。

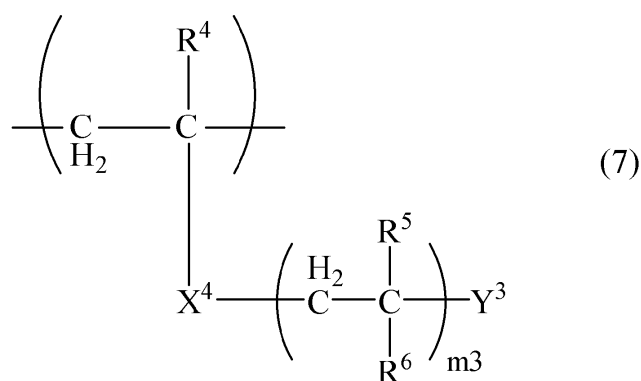
【0043】

側鎖を有する単位 (B) の好ましい別の 1 つの構造として、下記一般式 (7) で示されるビニル共重合体を挙げることができる。

一般式 (7) :

【0044】

【化19】



〔一般式 (7) 中、

$R^4$  は、水素原子、メチル基、または、 $-C(=O)-O-R^{11}$  であり、

$R^{11}$  は、炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、

$X^4$  は、直接結合、または、二価の有機残基であり、

$R^5$  は、水素原子、または、メチル基であり、

$R^6$  は、芳香族基、または、 $-C(=O)-X^5-R^7$  であり、

$X^5$  は、 $-O-$ 、または、 $-NH-$  であり、

$R^7$  は、水素原子、または、炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、前記アルキル基は芳香族基の置換基を有していてもよく、

$m3$  は、10 ~ 100 であり、

$Y^3$  は、ビニル重合体の重合停止基である。〕

前記一般式(7)においては、 $(-CH_2-CR^5R^6-)$ で示される繰り返し単位は、相互に同一ものからなる(ホモポリマー)であっても、異なるものからなる(コポリマー)でもよい。 $m_3$ は、10~100である。 $R^6$ は、芳香族基、または、 $-C(=O)-X^5-R^7$ ( $X^5$ は、 $-O-$ または $-NH-$ 、 $R^7$ は、水素原子、または、炭素原子数1~18の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基)であり、特に、 $R^6$ がフェニル基、若しくは $R^5$ が $-O-$ である $-C(=O)-O-R^7$ (但し、 $R^7$ はメチル基、エチル基、直鎖状または分岐状のブチル基)であることが好ましい。 $X^4$ は直接結合、または、二価の有機残基であり、好ましくは直接結合、または、 $-C(=O)OCH_2CH_2S-$ 、 $-C(=O)NHCH_2CH_2S-$ である。

【0045】

10

一般式(7)中の $Y^3$ 、すなわち、ビニル重合体の重合停止基は、通常のエチレン性不飽和単量体の重合を通常の方法で実施した場合に導入される任意の公知重合停止基であり、当業者には自明である。具体的には、例えば、重合開始剤由来の基、連鎖移動剤由来の基、溶剤由来の基、またはエチレン性不飽和単量体由来の基であることができる。 $Y^3$ がこれらのいずれの化学構造を有していても、本発明の分散剤は、重合停止基 $Y^3$ の影響を受けずに、その効果を発揮することができる。

【0046】

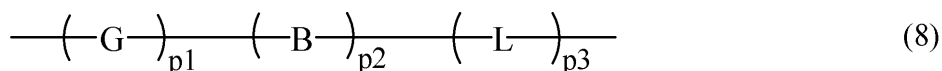
本発明による好ましいビニル系分散剤としては、前記一般式(1)で表されるカルボキシル基含有単位(G)と、一般式(2)で表される側鎖を有する単位(B)と、前記主鎖構成単位(L)との各構成単位からなる、下記一般式(8)で表されるブロック共重合体またはランダム共重合体を挙げることができる。

20

一般式(8)

【0047】

【化20】



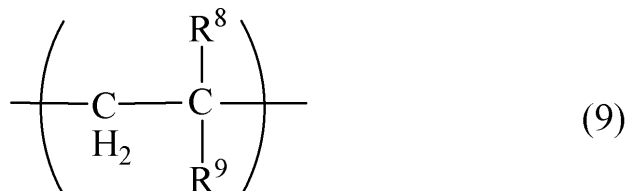
(L)は、下記一般式(9)で示される主鎖構成単位である。

一般式(9)

30

【0048】

【化21】



〔一般式(9)中、

40

$R^8$ は、水素原子、または、メチル基であり、

$R^9$ は、芳香族基、または、 $-C(=O)-X^6-R^{10}$ であり、

$X^6$ は、 $-O-$ 、または、 $-NH-$ であり、

$R^{10}$ は、水素原子、または、炭素原子数1~18の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、前記アルキル基は芳香族基の置換基を有していてもよい。〕、

カルボキシル基を有する単位(G)、側鎖を有する単位(B)、及び、主鎖構成単位(L)の配置は、その順序を限定するものではなく、一般式(8)で表されるビニル系重合体主鎖において、各単位(G)、(B)、及び(L)が任意の順序で含まれていることを示し、更に、各単位各単位(G)、(B)、及び(L)は、ランダム型またはブロック型で含まれていることができ、一般式(8)中に含まれている前記カルボキシル基を有する

50

単位 (G)、前記側鎖を有する単位 (B)、及び主鎖構成単位 (L) は、それらが複数個で存在する場合は、相互に同一または異なっていることができ、 $p_1$ 、 $p_2$ 、及び  $p_3$  は、ビニル系分散剤一分子あたりの各構成単位の平均個数を示し、 $p_1$  は 0.3 以上 3.0 以下 (好ましくは 0.35 以上 2.5 以下、更に好ましくは 0.4 以上 2.0 以下)、 $p_2$  は 0.5 以上 5.0 以下 (好ましくは 0.8 以上 3.0 以下)、 $p_3$  は 6 以上 25.0 以下 (好ましくは 10 以上 100 以下) である。

#### 【0049】

また、前記一般式 (8) において、カルボキシル基を有する単位 (G) と側鎖を有する単位 (B) と主鎖構成単位 (L) は、それぞれ、ブロック共重合形式またはランダム共重合形式で存在することができる。更に、前記単位 (G)、単位 (B)、及び単位 (L) は、前記一般式 (8) 中に、それぞれ複数個で存在することができる。この場合は、それぞれの単位が相互に同一または異なっていることができる。例えば、主鎖構成単位 (L) が 2 種またはそれ以上の構造の構成単位を含んでいることができる。なお、前記単位 (G)、単位 (B)、及び単位 (L) の配置は、 $(G)_{p_1}$ 、 $(B)_{p_2}$ 、及び  $(L)_{p_3}$  をこの順序で含むことを意味するものではなく、各単位 (G)、単位 (B)、及び単位 (L) を、それぞれ、任意の順序で含むことができることを意味するものである。

#### 【0050】

前記一般式 (8) で表される本発明によるビニル系分散剤に含まれるカルボキシル基を有する単位 (G)、及び側鎖を有する単位 (B) の好ましい形態としては、前記の単位 (G)、単位 (B) の形態と同様である。

#### 【0051】

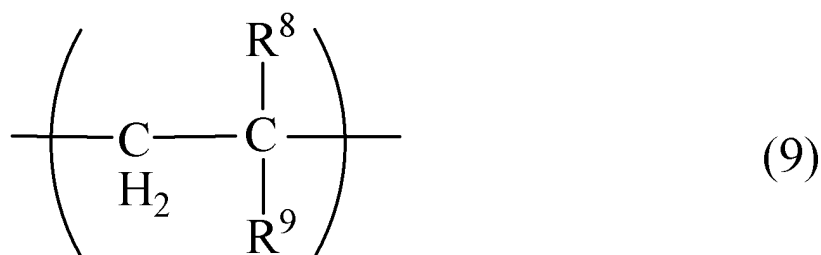
主鎖構成単位 (L) としては、単位 (G) 及び単位 (B) 以外のものであって、下記一般式 (9) で示される。

#### 【0052】

一般式 (9)

#### 【0053】

#### 【化22】



〔一般式 (9) 中、

$R^8$  は、水素原子、または、メチル基であり、

$R^9$  は、芳香族基、または、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}^6-\text{R}^{10}$  であり、

$\text{X}^6$  は、 $-\text{O}-$ 、または、 $-\text{NH}-$  であり、

$\text{R}^{10}$  は、水素原子、または、炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であり、前記アルキル基は芳香族基の置換基を有していてもよい。〕

一般式 (9) においては、 $R^8$  がメチル基であり、 $R^9$  が  $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ar}$  (但し、 $\text{Ar}$  は芳香族基、特にフェニル基である) である主鎖構成単位 (L1) を含むことが好ましく、この主鎖構成単位 (L1) は、ビニル重合体一分子あたり平均で 1 以上 100 以下の量で有していることが好ましい。

#### 【0054】

更に、前記主鎖構成単位 (L) として、 $R^8$  が水素原子またはメチル基であり、 $R^9$  が -

C(=O)-O-R<sup>10</sup>(但し、R<sup>10</sup>は炭素原子数1～18の直鎖状若しくは分岐状アルキル基である)である主鎖構成単位(L2)を含むことが好ましい。この主鎖構成単位(L2)は、前記ビニル系分散剤内において、前記主鎖構成単位(L1)と共存するのが、より好ましい。

#### 【0055】

更にまた、前記主鎖構成単位(L)として、R<sup>8</sup>が水素原子であり、R<sup>9</sup>が芳香族基(特に、フェニル基)である主鎖構成単位(L3)を、それ単独で、あるいは前記主鎖構成単位(L1)及び/または前記主鎖構成単位(L2)と併存させて含むことが好ましい。更に、前記主鎖構成単位(L)として、R<sup>8</sup>が水素原子またはメチル基であり、R<sup>9</sup>がカルボキシル基である主鎖構成単位(L4)を、前記主鎖構成単位(L1)、主鎖構成単位(L2)、及び/または主鎖構成単位(L3)と併存させて含むこともできる。

10

#### 【0056】

前記一般式(8)で示されるビニル系分散剤の主鎖の末端は、公知のエチレン性不飽和単量体の重合方法、または重合過程で考えられる構造、例えば、重合開始剤由来、連鎖移動剤由来、溶剤由来、またはエチレン性不飽和単量体由来の化学構造などを有してよい

本発明におけるビニル系分散剤の数平均分子量は、500以上50000以下であることが好ましく、更に好ましくは1000以上40000以下であり、最も好ましくは1500以上30000以下である。500未満でも、50000を超えても分散体の粘度が高くなり好ましくない場合がある。

#### 【0057】

20

次に、本発明による分散剤の製造方法について説明する。本発明の製造方法によって、本発明の分散剤を製造することができる。

#### 【0058】

本発明における分散剤の製造方法は、芳香族トリカルボン酸無水物、あるいは芳香族テトラカルボン酸無水物の酸無水物基と、酸無水物反応基を有する化合物の酸無水物反応基とを反応させ芳香族カルボキシル基を形成する工程〔1〕を含み、さらに、側鎖を有する単位を形成する工程〔2〕、及び/またはビニル重合をして主鎖を作る工程〔3〕を含むことができる。

#### 【0059】

まず、本発明における、芳香族トリカルボン酸無水物、あるいは芳香族テトラカルボン酸無水物の酸無水物基と、酸無水物反応基を有する化合物の酸無水物反応基とを反応させる工程〔1〕について説明する。

30

#### 【0060】

前記工程〔1〕としては、例えば、下記の工程あるいはこれらの工程の組み合わせが挙げられる。

#### 【0061】

(i) 芳香族トリカルボン酸無水物、あるいは芳香族テトラカルボン酸無水物を酸無水物反応基を有するエチレン性不飽和単量体(h)と反応させて、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(g)を合成する工程〔1a〕、

(ii) 予め酸無水物反応基を有する主鎖であるビニル共重合体を合成し、芳香族トリカルボン酸無水物、あるいは芳香族テトラカルボン酸無水物を、ビニル共重合体の酸無水物反応基と反応させて、カルボキシル基を有する単位(G)を含むビニル共重合体を合成する工程〔1b〕、

40

(iii) 芳香族トリカルボン酸無水物、あるいは芳香族テトラカルボン酸無水物を酸無水物反応基を有するエチレン性不飽和単量体(h)と反応させながら、主鎖であるビニル共重合体を合成する工程〔1c〕。

#### 【0062】

前記の工程で使用される芳香族トリカルボン酸無水物としては、例えば、ベンゼントリカルボン酸無水物(1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸無水物、トリメリット酸無水物(1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸無水物)など)、ナフタレントリカルボン酸無水

50

物（１，２，４－ナフタレントリカルボン酸無水物、１，４，５－ナフタレントリカルボン酸無水物、２，３，６－ナフタレントリカルボン酸無水物、１，２，８－ナフタレントリカルボン酸無水物など）、３，４，４′－ベンゾフェノントリカルボン酸無水物、３，４，４′－ビフェニルエーテルトリカルボン酸無水物、３，４，４′－ビフェニルトリカルボン酸無水物、２，３，２′－ビフェニルトリカルボン酸無水物、３，４，４′－ビフェニルメタントリカルボン酸無水物、３，４，４′－ビフェニルスルホントリカルボン酸無水物などが挙げられる。

#### 【００６３】

また、本発明方法では、後述する芳香族テトラカルボン二酸無水物において１分子のうちの１個の酸無水物基を水、炭素原子数１～１８のアルコールあるいは炭素原子数５～１８のシクロアルコール（例えばメタノール、エタノール、直鎖状若しくは分岐状のプロパノール、直鎖状若しくは分岐状のブタノール、直鎖状若しくは分岐状のペンタノール若しくはシクロペンタノール、直鎖状若しくは分岐状のヘキサノール若しくはシクロヘキサノール、直鎖状若しくは分岐状のヘプタノール若しくはシクロヘプタノール、直鎖状若しくは分岐状のオクタノール若しくはシクロオクタノール、直鎖状若しくは分岐状のノナノール若しくはシクロノナノール、直鎖状若しくは分岐状のデカノール若しくはシクロデカノール、直鎖状若しくは分岐状のドデカノール若しくはシクロドデカノール、直鎖状若しくは分岐状のミリスチルアルコール若しくはシクロミリスチルアルコール、直鎖状若しくは分岐状のセチルアルコール若しくはシクロセチルアルコール、直鎖状若しくは分岐状のステアリルアルコール若しくはシクロステアリルアルコールなどが挙げられる）で開環した芳香族テトラカルボン酸モノ無水物、及び芳香族テトラカルボン酸モノエステルモノ無水物も、本発明方法において、芳香族トリカルボン酸無水物として用いることができる。本明細書では、芳香族テトラカルボン酸モノエステルモノ無水物は、芳香族トリカルボン酸無水物として説明する。これら芳香族テトラカルボン酸無水物モノエステルモノ無水物の具体例は、後述する芳香族テトラカルボン酸二無水物から当業者には自明である。

#### 【００６４】

上記芳香族テトラカルボン酸無水物の開環反応に使用する水、炭素原子数１～１８のアルコール、および炭素原子数５～１８のシクロアルコールは、単独あるいは二種類以上組み合わせ使用することもできる。

#### 【００６５】

芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、エチレングリコールジ無水トリメリット酸エステル、プロピレングリコールジ無水トリメリット酸エステル、ブチレングリコールジ無水トリメリット酸エステル、３，３′，４，４′－ベンゾフェノントetraカルボン酸二無水物、３，３′，４，４′－ビフェニルスルホントetraカルボン酸二無水物、１，４，５，８－ナフタレントetraカルボン酸二無水物、２，３，６，７－ナフタレントetraカルボン酸二無水物、３，３′，４，４′－ビフェニルエーテルtetraカルボン酸二無水物、３，３′，４，４′－ジメチルジフェニルシラントetraカルボン酸二無水物、３，３′，４，４′－テトラフェニルシラントetraカルボン酸二無水物、１，２，３，４－フランtetraカルボン酸二無水物、４，４′－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルフィド二無水物、４，４′－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルスルホン二無水物、４，４′－ビス（３，４－ジカルボキシフェノキシ）ジフェニルプロパン二無水物、３，３′，４，４′－パーフルオロイソプロピリレンジフタル酸二無水物、３，３′，４，４′－ビフェニルtetraカルボン酸二無水物、ビス（フタル酸）フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p－フェニレン－ビス（トリフェニルフタル酸）二無水物、m－フェニレン－ビス（トリフェニルフタル酸）二無水物、ビス（トリフェニルフタル酸）－４，４′－ジフェニルエーテル二無水物、ビス（トリフェニルフタル酸）－４，４′－ジフェニルメタン二無水物、９，９－ビス（３，４－ジカルボキシフェニル）フルオレン酸二無水物、９，９－ビス〔４－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル〕フルオレン酸二無水物などを挙げることができる。

#### 【００６６】

本発明に好ましく使用されるものは、顔料分散体または各種インクの低粘度化の観点からトリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールジ無水トリメリット酸エステル、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、9, 9 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)フルオレン二酸無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、及び3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

【0067】

また、以上挙げた芳香族トリカルボン酸無水物および芳香族テトラカルボン酸無水物は、単独あるいは二種類以上組み合わせても使用することもできる。

10

【0068】

工程〔1a〕における酸無水物反応基を有するエチレン性不飽和単量体(h)としては、例えば、水酸基を有するエチレン性不飽和単量体(ha)が挙げられる。

【0069】

水酸基を有するエチレン性不飽和単量体(ha)としては、水酸基を有し、エチレン性不飽和二重結合を有する単量体であればどのようなものでも構わないが、例えば、水酸基を有する(メタ)アクリレート系単量体、例えば、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2(または3) - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2(または3または4) - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート及びシクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、及びエチル - ヒドロキシメチルアクリレートなどのアルキル - ヒドロキシアルキルアクリレート、あるいは水酸基を有する(メタ)アクリルアミド系単量体、例えば、N - (2 - ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N - (2 - ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N - (2 - ヒドロキシブチル)(メタ)アクリルアミドなどのN - (ヒドロキシアルキル)(メタ)アクリルアミド、あるいは、水酸基を有するビニルエーテル系単量体、例えば、2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル、2 - (または3 - )ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2 - (または3 - または4 - )ヒドロキシブチルビニルエーテルなどのヒドロキシアルキルビニルエーテル、あるいは水酸基を有するアリルエーテル系単量体、例えば、2 - ヒドロキシエチルアリルエーテル、2 - (または3 - )ヒドロキシプロピルアリルエーテル、2 - (または3 - または4 - )ヒドロキシブチルアリルエーテルなどのヒドロキシアルキルアリルエーテルが挙げられる。本発明に好ましく使用されるものは、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2(または3) - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2(または3または4) - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートである。

20

30

【0070】

以上挙げた水酸基を有するエチレン性不飽和単量体(ha)は、単独でも2種類以上組み合わせ使用することもできる。

【0071】

工程〔1b〕における、予め合成した主鎖部分であるビニル共重合体中の酸無水物反応基とは、例えば、水酸基が挙げられ、前記の水酸基を有するエチレン性不飽和単量体(ha)を含むエチレン性不飽和単量体を共重合することによって得ることができる。

40

【0072】

また、前記の酸無水物反応基にアルキレンオキサイド及び/またはラク톤を付加して(0 ~ 3モルが好ましい)得られた化合物の水酸基も、工程〔1〕における酸無水物反応基として用いることができる。付加されるアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1, 2 - 、1, 4 - 、2, 3 - または1, 3 - ブチレンオキサイド及びこれらの2種以上の併用系が用いられる。2種以上のアルキレンオキサイドを併用するときの結合形式はランダム及び/またはブロックのいずれでもよい。付加されるラク톤としては、 $\epsilon$  - バレロラクトン、 $\gamma$  - カプロラクトン、炭素原子数1 ~ 6のアルキル基で置換された $\gamma$  - カプロラクトン及びこれらの2種以上の併用系が用いられる。

50



。アルキレンオキサイドとラク톤を両方とも付加したもののでも構わない。

【0073】

工程〔1a〕の具体例としては、実施例9の工程〔1a-9〕に示すように、トリメリット酸無水物を2-ヒドロキシエチルメタクリレートと反応させることで、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(g9)を得ることができる。また、他の具体例としては、実施例10の工程〔1a-10〕に示すように、ピロメリット酸無水物を2-ヒドロキシエチルメタクリレートと反応させ、得られたカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(g10')に水を加えて残存する酸無水物基を加水分解することによって、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(g10)を得ることができる。

【0074】

工程〔1b〕の具体例としては、実施例2の工程〔1b-2〕に示すように、4-ヒドロキシブチルアクリレートを含むエチレン性不飽和単量体を共重合して得られるビニル共重合体中の水酸基を、トリメリット酸無水物を反応させることで、カルボキシル基を有する単位(G2)を含むビニル共重合体を得ることができる。

【0075】

工程〔1〕の反応温度は80 ~ 180 が好ましく、より好ましくは90 ~ 160 である。反応温度が80 未満では反応速度が遅く好ましくない場合があり、180 を超えると反応が終了しにくくなる場合がある。特に、工程〔1a〕では、単量体が熱重合してしまわないように、乾燥空気を反応装置内に流しながら重合禁止剤を添加して80 ~ 150 で行うのが好ましく、より好ましくは90 ~ 130 である。150 を超えると単量体が熱重合するなど好ましくない場合がある。重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、メチルハイドロキノンなどが挙げられる。また、工程〔1a〕における反応比率は、酸無水物反応基のモル数を H 、カルボン酸無水物の酸無水物基のモル数を N としたとき、 $0.5 < H / N < 1.0$  が好ましく、さらに好ましくは  $0.7 < H / N < 7.0$ 、最も好ましくは  $1.0 < H / N < 5.0$  の場合である。 $H / N < 0.5$  であると、カルボン酸無水物が多く残存するため好ましくない。 $1.0 < H / N$  であると、酸無水物反応基を有するエチレン性不飽和単量体(h)が大量に残り、後の工程で共重合できる他のエチレン性不飽和単量体の量が減り好ましくない。また、 $H / N < 1$  で反応させる場合は、残存する酸無水物を必要量の水や炭素原子数1~18のアルコールで加水分解してもよい。

【0076】

工程〔1〕では触媒を用いてもかまわない。触媒としては、3級アミン系化合物が使用でき、例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N-メチルモルホリン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等が挙げられる。

【0077】

次に、本発明における側鎖を有する単位を形成する工程〔2〕について説明する。本発明における側鎖の構造は、特に限定されるものではないが、分散剤の低粘度化の観点から、ポリエーテル、ポリエステル、ビニル共重合体であることが好ましい。

【0078】

本発明における工程〔2〕としては、例えば、下記の工程あるいはこれらの工程の組み合わせが挙げられる。

【0079】

(i) 側鎖を有するエチレン性不飽和単量体(b)を合成する工程〔2a〕、

(ii) 主鎖部分であるビニル共集合体中の反応性官能基を利用して側鎖を形成し、側鎖を有する単位(B)を含むビニル共重合体を合成する工程〔2b〕、

工程〔2a〕としては、特に限定されることはないが、例えば、片末端に水酸基等の官能基を有するポリエーテル、ポリエステル、またはビニル共重合体を、該官能基と反応する基を有するエチレン性不飽和単量体と反応させる工程や、エチレン性不飽和単量体中の

10

20

30

40

50

水酸基からアルキレンオキサイド及び／またはラク톤を開環重合させる工程などを挙げることができる。

【0080】

具体例としては、実施例9の工程〔2a-9〕に示すように、ドデカノールを開始剤として、 $\epsilon$ -カプロラク톤を開環重合させて片末端に水酸基を有するポリエーテルを合成し、メタクリロイルオキシエチルイソシアネートと反応させることによってポリエステル側鎖を有するエチレン性不飽和単量体( $b_9$ )を得ることができる。また、他の具体例としては、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを開始剤として、 $\epsilon$ -バレロラク톤及び $\epsilon$ -カプロラク톤を開環重合させることでポリエステル側鎖を有するエチレン性不飽和単量体( $b_{2a}$ )を得ることができる。

10

【0081】

工程〔2b〕としては、例えば、片末端に水酸基等の官能基を有するポリエーテル、ポリエステル、またはビニル共重合体を、該官能基と反応する基(例えば、イソシアネート基)を有するビニル共重合体と反応させる工程や、主鎖部分であるビニル共重合体中の水酸基やアミノ基からアルキレンオキサイド及び／またはラク톤を開環重合させる工程などを挙げることができる。工程〔2b〕で使用されるビニル共重合体は、側鎖を有する単位(B)を形成することができるものであれば、特に限定されることはなく、合成したもので、市販のものを用いてもよく、好ましくは、後述の工程〔3〕によって製造されるビニル共重合体である。

【0082】

20

具体例としては、メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを含むエチレン性不飽和単量体を共重合し、得られたビニル共重合体中のイソシアネート基に、片末端メトキシ化ポリエチレングリコールを反応させることでポリエーテル側鎖を有する単位( $B_{2b}$ )を含むビニル共重合体を得ることができる。また、他の具体例としては、実施例1の工程〔2b-1〕に示すように、ビニル共重合体(2-ヒドロキシエチルメタクリレートを含むエチレン性不飽和単量体を共重合する工程〔3-1〕によって得られたもの)中の水酸基を開始剤として、 $\epsilon$ -カプロラク톤を開環重合させることでポリエステル側鎖を有する単位(B1)を含むビニル共重合体を得ることができる。

【0083】

次に、本発明における主鎖を作る工程〔3〕について説明する。本発明におけるビニル重合をして主鎖を作る工程〔3〕とは、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体( $g$ )及び／またはカルボキシル基を有する単位を形成できるエチレン性不飽和単量体( $g'$ )、及び、側鎖を有するエチレン性不飽和単量体( $b$ )及び／または側鎖を有する単位を形成できるエチレン性不飽和単量体( $b'$ )を含むエチレン性不飽和単量体を共重合してビニル共重合体を合成する工程を示す。

30

【0084】

前記カルボキシル基を有する単位を形成できるエチレン性不飽和単量体( $g'$ )とは、工程〔3〕の後で、工程〔1b〕により、カルボキシル基を有する単位(G)を形成することができるエチレン性不飽和単量体を示し、好ましくは前記水酸基を有するエチレン性不飽和単量体( $ha$ )であり、また、前記側鎖を有する単位を形成できるエチレン性不飽和単量体( $b'$ )とは、工程〔3〕の後で、工程〔2b〕により、側鎖を有する単位(B)を形成することができるエチレン性不飽和単量体を示し、好ましくは前記水酸基を有するエチレン性不飽和単量体( $ha$ )である。

40

【0085】

さらに、カルボキシル基を有する単位を形成できるエチレン性不飽和単量体( $g'$ )、及び側鎖を有する単位を形成できるエチレン性不飽和単量体( $b'$ )は異なっても、同じであってもよく、同じである場合は、2-ヒドロキシエチルメタクリレート若しくは4-ヒドロキシブチルアクリレートであることが好ましい。

【0086】

前記カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体( $g$ )は、前記工程〔1a〕で得

50

られたものを使用することが好ましく、前記側鎖を有するエチレン性不飽和単量体 (b) は、前記工程〔2a〕で得られたものであっても、市販のエチレン性不飽和結合を有するポリエステル、ポリエーテル、ビニル共重合体を使用してもよい。製品例としては、日本油脂社製ユニオックスシリーズ、ブレンマーシリーズ、ダイセル化学社製プラクセルFシリーズ、東亜合成社製マクロモノマーシリーズなどが挙げられる。

【0087】

工程〔3〕では、他のエチレン性不飽和単量体と共重合することができ、他のエチレン性不飽和単量体としては、芳香族基で置換されていてもよい炭素原子数1～18のアルキル(メタ)アクリレート、炭素原子数1～18のN-アルキル(メタ)アクリルアミド、スチレン、水酸基を有するエチレン性不飽和単量体(h)、及びカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体から選択されるのが好ましい。

10

【0088】

非置換のアルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、直鎖状若しくは分岐状のプロピル(メタ)アクリレート、直鎖状若しくは分岐状のブチル(メタ)アクリレート、直鎖状若しくは分岐状のペンチル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、直鎖状若しくは分岐状のヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、直鎖状若しくは分岐状のヘプチル(メタ)アクリレート、シクロヘプチル(メタ)アクリレート、直鎖状若しくは分岐状のオクチル(メタ)アクリレート、シクロオクチル(メタ)アクリレート、直鎖状若しくは分岐状のノニル(メタ)アクリレート、シクロノニル(メタ)アクリレート、直鎖状若しくは分岐状のデシル(メタ)アクリレート、シクロデシル(メタ)アクリレート、直鎖状若しくは分岐状のドデシル(メタ)アクリレート、シクロドデシル(メタ)アクリレート、直鎖状若しくは分岐状のミリスチル(メタ)アクリレート、シクロミリスチル(メタ)アクリレート、直鎖状若しくは分岐状のセチル(メタ)アクリレート、シクロセチル(メタ)アクリレート、及び直鎖状若しくは分岐状のステアリル(メタ)アクリレート、またはシクロステアリル(メタ)アクリレートが挙げられる。芳香族環で置換されたアルキル(メタ)アクリレートとしては、ベンジル(メタ)アクリレートが挙げられる。脂肪族多環式の(メタ)アクリレートとしては、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

20

30

【0089】

非置換のN-アルキル(メタ)アクリルアミドとしては、例えば、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、直鎖状若しくは分岐状のN-プロピル(メタ)アクリルアミド、直鎖状若しくは分岐状のN-ブチル(メタ)アクリルアミド、直鎖状若しくは分岐状のN-ペンチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロペンチル(メタ)アクリルアミド、直鎖状若しくは分岐状のN-ヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、直鎖状若しくは分岐状のN-ヘプチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘプチル(メタ)アクリルアミド、直鎖状若しくは分岐状のN-オクチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロオクチル(メタ)アクリルアミド、直鎖状若しくは分岐状のN-ノニル(メタ)アクリルアミド、N-シクロオクチル(メタ)アクリルアミド、直鎖状若しくは分岐状のN-デシル(メタ)アクリルアミド、N-シクロデシル(メタ)アクリルアミド、直鎖状若しくは分岐状のN-ドデシル(メタ)アクリルアミド、N-シクロドデシル(メタ)アクリルアミド、直鎖状若しくは分岐状のN-ミリスチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロミリスチル(メタ)アクリルアミド、直鎖状若しくは分岐状のN-セチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロセチル(メタ)アクリルアミド、直鎖状若しくは分岐状のN-ステアリル(メタ)アクリルアミド、またはN-シクロステアリル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。芳香族環で置換されたアルキル(メタ)アクリルアミドとしては、N-ベンジル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。なお、ここで、(メタ)アクリレートとは、メタクリレートまたはアクリレートを示し、(メタ)アクリルアミドとはメタクリルアミドまたはアクリルアミドを示す。

40

50

## 【 0 0 9 0 】

カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、クロトン酸、アクリル酸二量体、アクリル酸のカプロラクトン付加物（付加モル数は1～5）、及びメタクリル酸のカプロラクトン付加物（付加モル数は1～5）などが挙げられる。

## 【 0 0 9 1 】

以上挙げた他のエチレン性不飽和単量体単独でも二種類以上組み合わせて使用することができる。

## 【 0 0 9 2 】

工程〔3〕では、反応容器を窒素置換しながら重合開始剤を用い、50～150で重合するのが好ましい。重合開始剤としては、アルキルパーオキサイド、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、*p*-メタンヒドロパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、ラウロリルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクロルベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、ジ-イソブチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスジイソブチレート、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などのアゾ化合物が挙げられる。これらのうちアゾ化合物が使用されるのが好ましい。重合開始剤は、エチレン性不飽和単量体の合計100重量部に対して、好ましくは1～20重量部使用される。

## 【 0 0 9 3 】

工程〔3〕では連鎖移動剤を使用することもできる。連鎖移動剤としては、チオグリコール酸メチル、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸メトキシブチル、エチレングリコールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ヘキサジオールビスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトプロピオン酸メトキシブチル、メルカプトプロピオン酸オクチル、メルカプトプロピオン酸トリデシル、エチレングリコールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、 $\alpha$ -メチルスチレン二量体が挙げられる。

## 【 0 0 9 4 】

工程〔3〕では、溶剤を使用することが好ましい。溶剤としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの酢酸エステル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；キシレン、トルエン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類などを用いることができる。以上挙げた溶剤、あるいはその他の溶剤を単独あるいは二種類以上組み合わせて使用することもできる。

## 【 0 0 9 5 】

工程〔3〕としては、具体的には、実施例1の工程〔3-1〕に示すように、ブチルメタクリレート、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート（カルボキシル基を有する単位を形成できるエチレン性不飽和単量体（ $g'$ 1）であり、かつ側鎖を有する単位を形成できるエチレン性不飽和単量体（ $b'$ 1）である）を共重合させることで、水酸基を含むビニル共重合体を得ることができる。また、他の具体例としては、実施例9の工程〔3-9〕に示すように、*n*-ブチルメタクリレート、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（ $g$ 9）（2-ヒドロキシエチルメタクリレートにトリメリット酸無

10

20

30

40

50

水物を反応させる工程〔1a-9〕によって得られたもの）、及び側鎖を有するエチレン性不飽和単量体（b9）（ドデカノールに - カプロラク톤を開環重合させ、さらにメタクリロイルオキシエチルイソシアネートと反応させる工程〔2a-9〕によって得られたもの）を共重合させることで、カルボキシル基を有する単位（G9）、及び側鎖を有する単位（B9）を含むビニル共重合体を得ることができる。

#### 【0096】

このように、本発明のビニル系分散剤は、少なくとも前記工程〔1〕を含む製造方法によって製造することができる。さらに、前記工程〔2〕、及び／または工程〔3〕を含む製造方法によっても製造することが可能である。複数の工程を含む場合は、任意の順序で、複数回にわたって実施することができる。例えば、実施例1に示されるように、工程〔3〕 - 工程〔1〕 - 工程〔2〕の順であっても、また、実施例10に示されるように、工程〔1〕 - 工程〔2〕 - 工程〔3〕の順であってもよい。

本発明の分散剤によって、例えば、顔料を良好に分散することができる。本発明の分散剤によって分散できる顔料は、インク等に使用される種々のものが挙げられる。有機顔料としては溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、ジオキサジン顔料、アントラキノン顔料、ジアンスラキノニル顔料、アンスラピリミジン顔料、アンサンスロン顔料、インダンスロン顔料、フラバンスロン顔料、ピランスロン顔料、ジケトピロロピロール顔料等があり、さらに具体的な例をカラーインデックスのジェネリックネームで示すと、ピグメントブラック7、ピグメントブルー6、15、15:1、15:3、15:4、15:6、60、ピグメントグリーン7、36、ピグメントレッド9、48、49、52、53、57、97、122、144、146、149、166、168、177、178、179、185、206、207、209、220、221、238、242、254、255、256、257、264、266、268、269、272、279、ピグメントバイオレット19、23、29、30、37、40、50、ピグメントイエロー12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、94、95、109、110、117、120、125、128、137、138、139、147、148、150、151、154、155、166、168、180、185、191、193、194、199、205、206、212、213、214、215、219、ピグメントオレンジ13、36、37、38、43、51、55、59、61、64、71、74、81等があげられる。

#### 【0097】

また、本発明の分散剤は、二酸化チタン、酸化鉄、五酸化アンチモン、酸化亜鉛、シリカなどの金属酸化物、硫化カドミウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、クレー、タルク、黄鉛、カーボンブラックなどの無機顔料にも使用することができる。

#### 【0098】

さらに、本発明の分散剤は、顔料以外の微粒子、例えば、金、銀、銅、白金、鉄、コバルト、ニッケル、チタン及び／またはこれらの合金などの金属微粒子を含む固体微粒子の分散に使用することができる。

#### 【0099】

本発明の分散剤は、上記例示した顔料に限らず、微粉末状のものであればどのようなものに適用しても構わない。ただし、本発明の分散剤はカルボキシル基を有しており、表面が中性～塩基性を示す固体微粒子（特に顔料）との相互作用が強いためそのような固体微粒子（特に顔料）が好ましい。特に有機顔料の場合は表面が塩基性に偏った顔料が好ましい。表面が塩基性に偏った顔料とは、計算式：

$$[P] = [As] - [Bs]$$

（〔As〕は、「顔料の表面塩基量」であり、〔Bs〕は、「顔料の表面酸量」である）

によって計算される〔P〕値が30  $\mu\text{mol/g}$ 以上である顔料を意味する。顔料の表面塩基量と表面酸量は例えば文献（色材、61〔12〕、692-698、1988）に記

10

20

30

40

50

載の方法で求めることができる。

【 0 1 0 0 】

本発明の顔料分散体とは、本発明の分散剤により顔料を分散して得ることができるペースト状またはチップ状のものをいう。本発明の分散剤及び顔料のみによって顔料分散体を得ることができる。また、本発明の分散剤を用い、顔料を分散剤以外の顔料担体（樹脂、その前駆体、またはそれらの混合物）、溶媒、またはワニスなどに対して分散することにより顔料分散体を得ることもできる。

【 0 1 0 1 】

分散剤の配合量は、顔料 1 0 0 重量部に対し好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 0 重量部、さらに好ましくは 0 . 5 ~ 7 5 重量部、最も好ましくは 1 . 0 ~ 5 0 重量部である。顔料 1 0 0 重量部に対し分散剤が 0 . 1 重量部未満であると分散性が悪くなる場合があり、1 0 0 重量部を超えるとこれも分散性が悪くなる場合がある。

10

【 0 1 0 2 】

また、本発明の顔料分散体には、塩基性基を有する顔料誘導体、塩基性基を有するアントラキノン誘導体、塩基性基を有するアクリドン誘導体及び塩基性基を有するトリアジン誘導体の群から選ばれる少なくとも一種の塩基性基を有するシナジスト（以降、塩基性シナジストと称する場合あり）を加えることができる。該塩基性シナジストは顔料の表面に吸着し中性～塩基性ではない顔料でも表面を塩基性にせしめることができる。一方、本発明の分散剤は、芳香族カルボキシル基を 2 個または 3 個を有する特定の構造を有しており、この構造と前記塩基性シナジスト（顔料表面に存在する）の塩基性基とが静電的相互作用をし、また分散剤に存在する重合体部が分散媒である溶剤に親和し、顔料を分散媒中に安定に存在させることができる。

20

【 0 1 0 3 】

本発明の顔料分散体に含有させることのできる塩基性シナジストは、「塩基性基を有する顔料誘導体」、「塩基性基を有するアントラキノン誘導体」、「塩基性基を有するアクリドン誘導体」、及び「塩基性基を有するトリアジン誘導体」からなる群から選ぶことができる。

【 0 1 0 4 】

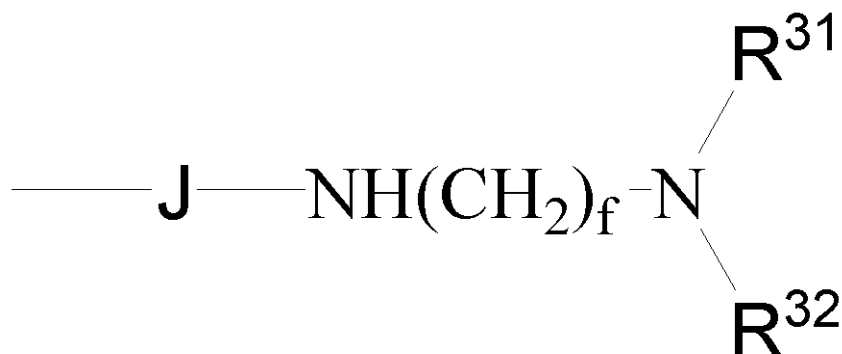
塩基性基としては、下記一般式（ 2 1 ）、下記一般式（ 2 2 ）、下記一般式（ 2 3 ）、及び下記一般式（ 2 4 ）で示される基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基を挙げ

30

一般式（ 2 1 ）：

【 0 1 0 5 】

【 化 3 1 】

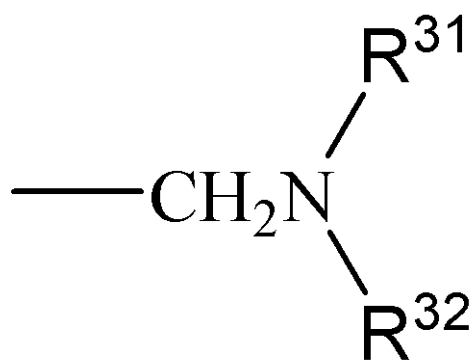


40

一般式（ 2 2 ）：

【 0 1 0 6 】

【化 3 2】

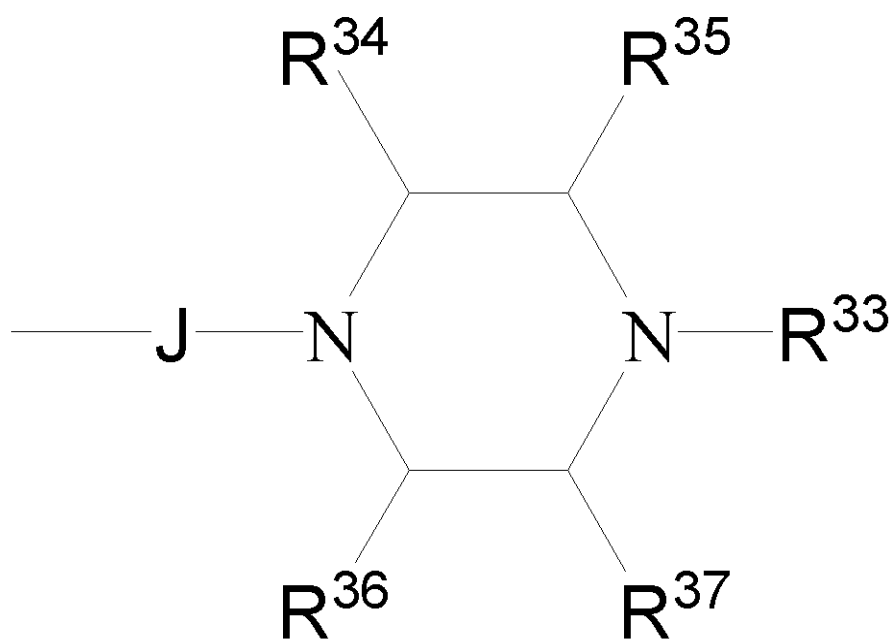


10

一般式 ( 2 3 ) :

【 0 1 0 7 】

【化 3 3】



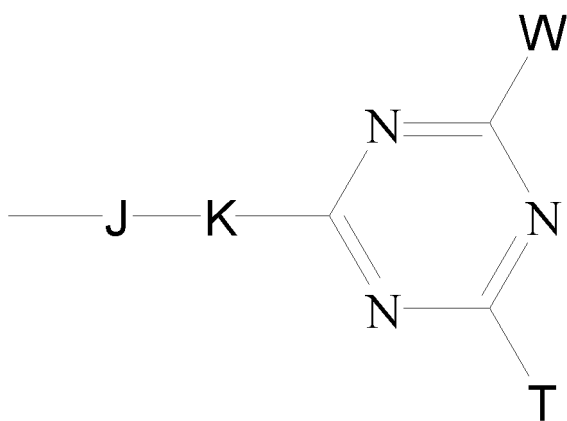
20

30

一般式 ( 2 4 ) :

【 0 1 0 8 】

【化 3 4】



40

50

前記一般式(21)～前記一般式(24)において、  
Jは、それぞれ独立に、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2NHCOCH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、または直接結合を表し、

fは、1～10の整数を表し、

$R^{31}$ 及び $R^{32}$ は、それぞれ独立に、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいフェニル基であるか、または $R^{31}$ と $R^{32}$ と式中の窒素原子とが一緒になって、窒素原子、酸素原子、または硫黄原子を含み、置換されていてもよい複素環残基を表し、

$R^{33}$ は、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、または置換されていてもよいフェニル基を表し、

$R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、及び $R^{37}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、または置換されていてもよいフェニル基を表し、

Kは、 $-NR^{38}-Z-NR^{39}-$ または直接結合を表し、

$R^{38}$ 、及び $R^{39}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、または置換されていてもよいフェニル基を表し、

Zは、置換されていてもよいアルキレン基、置換されていてもよいアルケニレン基、または置換されていてもよいフェニレン基を表し、

Wは、前記一般式(21)で示される置換基、または前記一般式(23)で示される置換基を表し、

そして、Tは、水酸基、アルコキシ基、前記一般式(21)で示される置換基、または前記一般式(23)で示される置換基を表す。

#### 【0109】

前記一般式(21)で示される置換基として好ましい形態は、Jが $-SO_2-$ または $-CO-$ であり、fが1～5(さらに好ましくは2～4)であり、 $R^{31}$ 及び $R^{32}$ がそれぞれ独立に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基であるか、 $R^{31}$ と $R^{32}$ と式中の窒素原子とが一緒になってモルホリンを形成している場合である。

#### 【0110】

前記一般式(22)で示される置換基として好ましい形態は、 $R^{31}$ 及び $R^{32}$ がそれぞれ独立に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基である場合である。

#### 【0111】

前記一般式(23)で示される置換基として好ましい形態は、Jが $-CH_2NHCOCH_2-$ であり、 $R^{33}$ がメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基またはiso-ブチル基であり、 $R^{34} \sim R^{37}$ が水素原子の場合である。

#### 【0112】

前記一般式(24)で示される置換基として好ましい形態は、Jが直接結合または $-SO_2-$ であり、Kが直接結合または $-NH-Z-NH-$ であり、Zがフェニレン基であり、Tが水酸基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはブトキシ基であり、Wが前記一般式(21)で示される置換基であり、該W中のJが直接結合、 $-SO_2-$ または $-CO-$ であり、該W中のfが1～5(さらに好ましくは2～4)であり、該W中の $R^{31}$ 及び $R^{32}$ がそれぞれ独立に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基である場合である。

#### 【0113】

前記一般式(21)～前記一般式(24)で示される置換基を形成するために使用されるアミン化合物としては、例えば、2級若しくは3級モノアミン、ジアミン、環状アミン、カルボキシ基含有環状アミン、水酸基含有環状アミン、あるいは環状ジアミンを挙げることができる。具体的には、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、N,N-エチルイソプロピルアミン、N,N-エチルプロピルアミン、N,N-メチルブ

10

20

30

40

50



チルアミン、N, N - メチルイソブチルアミン、N, N - ブチルエチルアミン、N, N - t e r t - ブチルエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、N, N - s e c - ブチルプロピルアミン、ジブチルアミン、ジ - s e c - ブチルアミン、ジイソブチルアミン、N, N - イソブチル - s e c - ブチルアミン、ジアミルアミン、ジイソアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジ( 2 - エチルヘキシル ) アミン、ジオクチルアミン、N, N - メチルオクタデシルアミン、ジデシルアミン、ジアリルアミン、N, N - エチル - 1, 2 - ジメチルプロピルアミン、N, N - メチルヘキシルアミン、ジオレイルアミン、ジステアリルアミン、N, N - ジメチルアミノメチルアミン、N, N - ジメチルアミノエチルアミン、N, N - ジメチルアミノアミルアミン、N, N - ジメチルアミノブチルアミン、N, N - ジエチルアミノエチルアミン、N, N - ジエチルアミノプロピルアミン、N, N - ジエチルアミノヘキシルアミン、N, N - ジエチルアミノブチルアミン、N, N - ジエチルアミノペンチルアミン、N, N - ジブチルアミノブチルアミン、N, N - ジブチルアミノエチルアミン、N, N - ジブチルアミノブチルアミン、N, N - ジイソブチルアミノペンチルアミン、N, N - メチル - ラウリルアミノプロピルアミン、N, N - エチル - ヘキシルアミノエチルアミン、N, N - ジステアリルアミノエチルアミン、N, N - ジオレイルアミノエチルアミン、N, N - ジステアリルアミノブチルアミン、ピペリジン、2 - ピペコリン、3 - ピペコリン、4 - ピペコリン、2, 4 - ルペチジン、2, 6 - ルペチジン、3, 5 - ルペチジン、3 - ピペリジンメタノール、ピペコリン酸、イソニベコチン酸、イソニコベチン酸メチル、イソニコベチン酸エチル、2 - ピペリジンエタノール、ピロリジン、3 - ヒドロキシピロリジン、N - アミノエチルピペリジン、N - アミノエチル - 4 - ピペコリン、N - アミノエチルモルホリン、N - アミノプロピルピペリジン、N - アミノプロピル - 2 - ピペコリン、N - アミノプロピル - 4 - ピペコリン、N - アミノプロピルモルホリン、N - メチルピペラジン、N - ブチルピペラジン、N - メチルホモピペラジン、1 - シクロペンチルピペラジン、1 - アミノ - 4 - メチルピペラジン、1 - シクロペンチルピペラジン等が挙げられる。

#### 【 0 1 1 4 】

「塩基性基を有する顔料誘導体」を構成する顔料部分」は、例えば、ジケトピロロピロール系色素、アゾ、ジスアゾ、ポリアゾ等のアゾ系色素、フタロシアニン系色素、ジアミノジアントラキノン、アントラピリミジン、フラバントロン、アントアントロン、インダントロン、ピラントロン、ピオラントロン等のアントラキノン系色素、キナクリドン系色素、ジオキサジン系色素、ペリノン系色素、ペリレン系色素、チオインジゴ系色素、イソインドリン系色素、イソインドリノン系色素、キノフタロン系色素、スレン系色素、金属錯体系色素等の有機色素から誘導される。また、「塩基性基を有するアントラキノン誘導体」または「塩基性基を有するアクリドン誘導体」は、アントラキノン環またはアクリドン環上に、前記塩基性基の他に、メチル基、エチル基等のアルキル基、アミノ基、ニトロ基、水酸基、またはメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基または塩素等のハロゲン等の置換基を有していてもよい。

#### 【 0 1 1 5 】

また、「塩基性基を有するトリアジン誘導体」を構成するトリアジン部分は、前記塩基性基の他に、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、ブチル基等）、アミノ基、アルキルアミノ基（例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基等）、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基等）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子等）、フェニル基（例えば、アルキル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい）、及びフェニルアミノ基（例えば、アルキル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい）等の置換基を有していてもよい。好ましいトリアジン部分は、1, 3, 5 - トリアジンから誘導される。

#### 【 0 1 1 6 】

本発明で用いる「塩基性基を有する顔料誘導体」、「塩基性基を有するアントラキノン誘導体」、及び「塩基性基を有するアクリドン誘導体」は、種々の合成経路で、公知の方法で合成することができる。例えば、有機色素、アントラキノン若しくはアクリドンに、下記式(27)～下記式(30)で示される置換基を導入した後、これらの置換基と反応して前記一般式(21)～前記一般式(24)で示される置換基を形成することのできるアミン化合物、例えば、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、N-メチルピペラジン、ジエチルアミンまたは4-[4-ヒドロキシ-6-[3-(ジブチルアミノ)プロピルアミノ]-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ]アニリン等を反応させることによって得ることができる。

式(27):  $-SO_2Cl$

式(28):  $-COCl$

式(29):  $-CH_2NHCOCH_2Cl$

式(30):  $-CH_2Cl$

また、有機色素がアゾ系色素である場合は、前記一般式(21)～前記一般式(24)で示される置換基をあらかじめジアゾ成分(例えば、ジアゾ基を有する化合物)またはカップリング成分(例えば、アセトアミド基を有する化合物)に導入し、その後カップリング反応を行うことによってアゾ系顔料誘導体を製造することもできる。

#### 【0117】

本発明で用いる「塩基性基を有するトリアジン誘導体」は、種々の合成経路で、公知の方法で合成することができる。例えば、塩化シアヌルを出発原料とし、塩化シアヌルの少なくとも1つの塩素原子に、前記一般式(21)～前記一般式(24)で示される置換基を形成するアミン化合物、例えば、N,N-ジメチルアミノプロピルアミンまたはN-メチルピペラジン等を反応させ、次いで塩化シアヌルの残りの塩素原子と種々のアミン化合物またはアルコール化合物等を反応させることによって得られる。

#### 【0118】

本発明の顔料分散体において、塩基性シナジストの配合量は、顔料100重量部に対し好ましくは1～50重量部、さらに好ましくは3～30重量部、最も好ましくは5～25重量部である。顔料100重量部に対し塩基性シナジストが1重量部未満であると分散性が悪くなる場合があり、50重量部を超えると耐熱性、及び/または耐光性が悪くなる場合がある。

#### 【0119】

本発明の顔料分散体は、必要により各種溶剤、樹脂、ワニス等を混合して、横型サンドミル、縦型サンドミル、アニュラー型ビーズミル、アトライター等で分散することにより得ることができる。顔料、塩基性基を有するシナジスト、分散剤、その他の樹脂は、すべての成分を混合してから分散してもよいが、初めに顔料と塩基性基を有するシナジストとのみ、あるいは、塩基性基を有するシナジストと分散剤とのみ、あるいは、顔料と塩基性基を有するシナジストと分散剤とのみを分散し、次いで、他の成分を添加して再度分散を行ってもよい。

#### 【0120】

また、横型サンドミル、縦型サンドミル、アニュラー型ビーズミル、アトライター等で分散を行う前に、ニーダー、3本ロールミル等の練肉混合機を使用した前分散、2本ロールミル等による固形分散、または顔料への塩基性基を有するシナジスト及び/または分散剤の処理を行ってもよい。また、ハイスピードミキサー、ホモミキサー、ボールミル、ロールミル、石臼式ミル、超音波分散機等のあらゆる分散機や混合機が本発明の分散体を製造するために利用できる。

#### 【0121】

本発明の顔料分散体に用いることができる各種溶剤としては、有機溶剤、水等が挙げられる。また、活性エネルギー線硬化型分散体に用いる場合、活性エネルギー線硬化性の液状モノマーや液状オリゴマーを溶剤代わりの媒体として用いても良い。

#### 【0122】

また、本発明の顔料分散体に用いることができる樹脂の例としては、石油樹脂、カゼイン、セラック、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート、環化ゴム、塩化ゴム、酸化ゴム、塩酸ゴム、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニル、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、乾性油、合成乾性油、スチレン変性マレイン酸、ポリアミド樹脂、塩素化ポリプロピレン、ブチラール樹脂、塩化ビニリデン樹脂等が挙げられる。

#### 【0123】

また、本発明の顔料分散体には、その他添加剤として、光重合開始剤、連鎖移動剤、光重合性化合物、熱重合性化合物、架橋剤、可塑剤、表面調整剤、紫外線防止剤、光安定化剤、酸化防止剤、帯電防止剤、アンチブロッキング剤、消泡剤、粘度調整剤、ワックス、界面活性剤、レベリング剤等を加えることができる。

#### 【0124】

本発明の顔料分散体は、非水系、水系、または無溶剤系の塗料、グラビアインキ、オフセットインキ、インキジェットインキ、カラーフィルタ用インキ、デジタルペーパー用インキ、プラスチック着色剤等に利用できる。

#### 【実施例】

#### 【0125】

以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。なお、実施例中、「部」は「重量部」を表し、「%」は「重量%」を表す。

#### 《実施例1》

工程〔3-1〕：ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽にメトキシプロピルアセテート320部を仕込み、110 に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下槽から、ブチルメタクリレート40.0部、メチルメタクリレート40.0部、ベンジルメタクリレート200部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート120部、メトキシプロピルアセテート48部、及びジメチル-2,2'-アゾビスジイソブチレート24部を予め均一に混合した混合液を2時間かけて滴下し、その後3時間、同じ温度で攪拌を続け反応を終了した。このようにして、数平均分子量3200のビニル系樹脂中間体(1)を得た。

#### 【0126】

工程〔1b-1〕：ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応装置に、ビニル系樹脂中間体(1)を固形分で200部、トリメリット酸無水物36部を仕込み、100 で4時間反応させた。

#### 【0127】

工程〔2b-1〕：さらに、-カプロラクトン224部、モノブチルスズ(IV)オキシド0.1部を仕込み、120 で3時間反応させて側鎖の数平均分子量が950であり、比率が53重量%のビニル系分散剤(1)を得た。

#### 《実施例2》

工程〔3-2〕：ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽にメトキシプロピルアセテート420部を仕込み、110 に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下槽から、ブチルメタクリレート50.0部、メチルメタクリレート50.0部、ベンジルメタクリレート250部、4-ヒドロキシブチルメタクリレート150部、メトキシプロピルアセテート60部、及びジメチル-2,2'-アゾビスジイソブチレート30部を予め均一に混合した混合液を2時間かけて滴下し、その後3時間、同じ温度で攪拌を続け反応を終了した。このようにして、数平均分子量3000のビニル系樹脂中間体(2)を得た。

#### 【0128】

工程〔1b-2〕：ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応

10

20

30

40

50

装置に、ビニル系樹脂中間体(2)を固形分で125部、トリメリット酸無水物8部を仕込み、100で3時間反応させた。

【0129】

工程〔2b-2〕：さらに、 $\epsilon$ -カプロラクトン187部、モノブチルスズ(IV)オキシド0.1部を仕込み、120で4時間反応させさせて側鎖の数平均分子量が950であり、比率が65重量%のビニル系分散剤(2)を得た。

《実施例3》

実施例2でのトリメリット酸無水物の仕込み量を24部とし、 $\epsilon$ -カプロラクTONの仕込み量を102部とすること以外は、実施例2と全く同じ方法で側鎖の数平均分子量が950であり、比率が44重量%のビニル系分散剤(3)を得た。

《実施例4》

工程〔3-4〕：ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽にメトキシプロピルアセテート320部を仕込み、110に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下槽から、ブレンマー50POEP-800B(エチレン性不飽和結合含有ポリエーテル：日本油脂社製)を200部、ベンジルメタクリレート120部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート80部、メトキシプロピルアセテート48部、及びジメチル-2,2'-アゾビスジイソブチレート24部を予め均一に混合した混合液を2時間かけて滴下し、その後3時間、同じ温度で攪拌を続け反応を終了した。このようにして、数平均分子量2500であり、側鎖の数平均分子量が750のビニル系樹脂中間体(4)を得た。

【0130】

工程〔1b-4〕：ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応装置に、ビニル系樹脂中間体(4)を固形分で200部、トリメリット酸無水物33部、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン0.2部を仕込み、130で3時間反応させて側鎖の比率が44重量%のビニル系分散剤(4)を得た。

《実施例5》

工程〔3-5〕：ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽にメトキシプロピルアセテート62.5部を仕込み、110に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下槽から、マクロモノマーAA-6(エチレン性不飽和結合含有ポリメチルメタクリレート：東亜合成社製)を予めメトキシプロピルアセテートに溶解させた50%溶液を125部、ベンジルメタクリレート75部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート50部、メトキシプロピルアセテート10部、及びジメチル-2,2'-アゾビスジイソブチレート5部を予め均一に混合した混合液を2時間かけて滴下し、その後3時間、同じ温度で攪拌を続け反応を終了した。このようにして、数平均分子量5300であり、側鎖の数平均分子量が5250のビニル系樹脂中間体(5)を得た。

【0131】

工程〔1b-5〕：ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応装置に、ビニル系樹脂中間体(5)を固形分で200部、トリメリット酸無水物16部、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン0.2部を仕込み、130で3時間反応させて側鎖の比率が46重量%のビニル系分散剤(5)を得た。

《実施例6》

実施例5でのマクロモノマーAA-6の代わりにマクロモノマーAS-6(エチレン性不飽和結合含有ポリスチレン：東亜合成社製)を用いる以外は、実施例5と全く同じ方法で、数平均分子量5000、側鎖の数平均分子量が6000のビニル系樹脂中間体(6)を経て、側鎖の比率が46重量%のビニル系分散剤(6)を得た。

《実施例7》

実施例5でのマクロモノマーAA-6の代わりにマクロモノマーAB-6(エチレン性不飽和結合含有ポリブチルアクリレート：東亜合成社製)を用いる以外は、実施例5と全く同じ方法で、数平均分子量5500、側鎖の数平均分子量が5850のビニル系樹脂中間体(7)を経て、側鎖の比率が45重量%のビニル系分散剤(7)を得た。

## 《実施例 8》

実施例 2 でのトリメリット酸無水物の仕込み量を 24 部とし、 $\epsilon$ -カプロラク톤の仕込み量を 155 部とすること以外は、実施例 2 と全く同じ方法で側鎖の数平均分子量が 1250 であり、比率が 50 重量%のビニル系分散剤 (8) を得た。

## 《実施例 9》

工程〔2a-9〕：ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、ドデカノール 186.3 部、 $\epsilon$ -カプロラク톤 342.3 部、触媒としてモノブチルスズ (IV) オキシド 0.15 部を仕込み、窒素ガスで置換した後、120℃で 4 時間加熱、攪拌したのち、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 155 部、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.3 部を加え、さらに 2 時間加熱攪拌し、ポリエステル側鎖を有するエチレン性不飽和単量体 (b9) を得た。

10

## 【0132】

工程〔1a-9〕：ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽にトリメリット酸無水物 192 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 130.1 部、1,8-ジアザビスクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン 0.2 部、及びヒドロキノンモノメチルエーテル 0.3 部を仕込み、乾燥空気を流しながら 100℃で 5 時間反応させ、2-ヒドロキシエチルメタクリレートにトリメリット酸が付加した、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (g9) を得た。

## 【0133】

工程〔3-9〕：ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽にメトキシプロピルアセテート 450.5 部を仕込み、110℃に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下槽から、n-ブチルメタクリレート 50 部、メチルメタクリレート 50 部、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (g9) 50 部、ベンジルメタクリレート 125 部、側鎖を有するエチレン性不飽和単量体 (b9) 225 部、メトキシプロピルアセテート 30 部及びジメチル-2,2'-アゾビスジイソブチレート 15 部を予め均一に混合した混合液を 2 時間かけて滴下し、その後 3 時間、同じ温度で攪拌を続け反応を終了した。

20

## 【0134】

このようにして数平均分子量が 6300 であり、側鎖の数平均分子量が 650、側鎖の比率が 42 重量%であるビニル系分散剤 (9) を得た。

30

## 《実施例 10》

工程〔1a-10〕：ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽にピロメリット酸無水物 218.1 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 130.1 部、1,8-ジアザビスクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン 0.2 部、及びヒドロキノンモノメチルエーテル 0.3 部を仕込み、乾燥空気を流しながら 100℃で 5 時間反応させ、2-ヒドロキシエチルメタクリレートにピロメリット酸が付加したカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (g10') を得た。得られたエチレン性不飽和単量体 (10') に水 36 部を加え、90℃で 5 時間反応させることにより、前記エチレン性不飽和単量体 (10') に残存する酸無水物基を加水分解した。続いて、残存する水を減圧して取り除き、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (g10) を得た。

40

## 【0135】

工程〔3-10〕：ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽にメトキシプロピルアセテート 167 部を仕込み、110℃に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下槽から、n-ブチルメタクリレート 25 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 12.5 部、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (g10) 12.5 部、ベンジルメタクリレート 50 部、マクロモノマー AB-6 (エチレン性不飽和結合含有ポリブチルアクリレート：東亜合成社製) を予めメトキシプロピルアセテートに溶解させた 50% 溶液を 300 部、メトキシプロピルアセテート 5 部、及びジメチル-2,2'-アゾビスジイソブチレート 2.5 部を予め均一に混合した混合液を 2 時間かけて

50

滴下し、その後3時間、同じ温度で攪拌を続け反応を終了した。

#### 【0136】

このようにして数平均分子量が8300であり、側鎖の数平均分子量が5900であり、比率が60重量%であるビニル系分散剤(10)を得た。

(参考例1)

実施例1でのトリメリット酸無水物の代わりに無水フタル酸30.0部を使用すること以外は、実施例1と全く同じ方法で側鎖の数平均分子量が950であり、比率が54重量%のビニル系分散剤(S1)を得た。

(参考例2)

実施例1での工程〔3-1〕、および工程〔1b-1〕と全く同じ方法で、側鎖を含まないビニル系分散剤(S2)を得た。

(参考例3)

ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽にメトキシプロピルアセテート320部を仕込み、110に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下槽から、ブチルメタクリレート40.0部、メチルメタクリレート40.0部、ベンジルメタクリレート200部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート60部、アシドホスホオキシエチルメタクリレート60部、メトキシプロピルアセテート48部、及びジメチル-2,2'-アゾビスジイソブチレート24部を予め均一に混合した混合液を2時間かけて滴下し、その後3時間、同じ温度で攪拌を続け反応を終了した。このようにして、数平均分子量3200のビニル系樹脂中間体を得た。

#### 【0137】

ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応装置に、得られたビニル系樹脂中間体を固形分で200部、 $\epsilon$ -カプロラクトン224部、及びモノブチルスズ(IV)オキシド0.1部を仕込み、120で3時間反応させて側鎖の数平均分子量が950、重量比53%のビニル系分散剤(S3)を得た。

〔実施例11〕

顔料として二酸化チタン36g、実施例1で得られた分散剤6g、メトキシプロピルアセテート53g、およびガラスビーズ(直径0.8mm)60gを140mLのマヨネーズ瓶に仕込み、F&F社製スキャンデックスSO400(以下スキャンデックスと呼ぶ)に設置して3時間分散した。この分散液からガラスビーズを取り除き分散体を得た。この分散体を24時間25で放置後、直径60mm、角度0度59分のコーンプレートをを用いたコーンプレート型粘度計で、10rad/秒の回転速度で25での粘度(これを初期粘度と呼ぶ)を測定したところ55mPa・s、またTI値(〔10rad/秒の回転速度での粘度〕÷〔1rad/秒の回転速度での粘度〕)は1.02であった。また、この分散体を40のオープンで1週間保存したものを上記と同様の方法で粘度(これを経時粘度と呼ぶ)を測定したところ57mPa・sであり、粘度の変化率(経時粘度÷初期粘度)は104%であった。

〔実施例12～22〕

実施例11と同様の方法で、上記実施例1～10で得られたビニル系分散剤を用いて、表3、表4に示す配合比(重量比)により、それぞれ分散体を得た。実施例11と同様の方法で評価し、結果を表3、表4に示す。ただし、粘度安定性は、401週間保存前後の粘度の変化率が±10%以内なら、±10%を越えたら×とした。

#### 【0138】

また、表3の実施例12に記載の塩基性表面を有するPigment Blue 15:6とは、以下の計算式:

$$F = B - A$$

(式中、Fは、顔料の表面余剰官能性量( $\mu\text{mol/g}$ )であり、Bは顔料の表面塩基量( $\mu\text{mol/g}$ )であり、Aは、顔料の表面酸量( $\mu\text{mol/g}$ )である)

から計算されるF値（顔料の表面余剰官能性量）が、 $+140\text{ }\mu\text{mol/g}$ のPigment Blue 15:6を示す。

【0139】

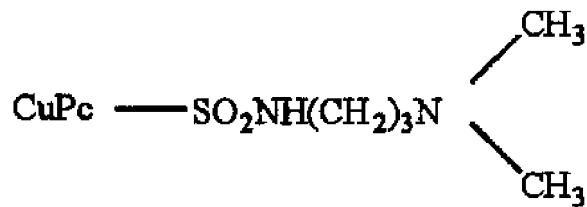
また、実施例13～22には、顔料成分、アントラキノン、アクリドンまたはトリアジンと、アミン成分を反応することにより、またはアミン成分を有する化合物をカップリング反応して色素を合成することにより得た、下記に示す塩基性シナジスト(1)～(6)を使用した。

塩基性シナジスト(1)：

【0140】

【化30】

10



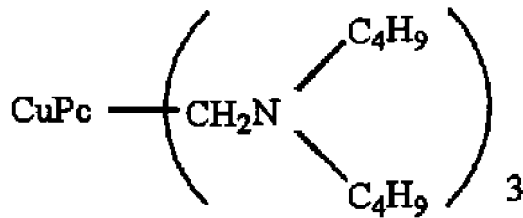
CuPcは、銅フタロシアニン残基を表す；

塩基性シナジスト(2)：

【0141】

【化31】

20



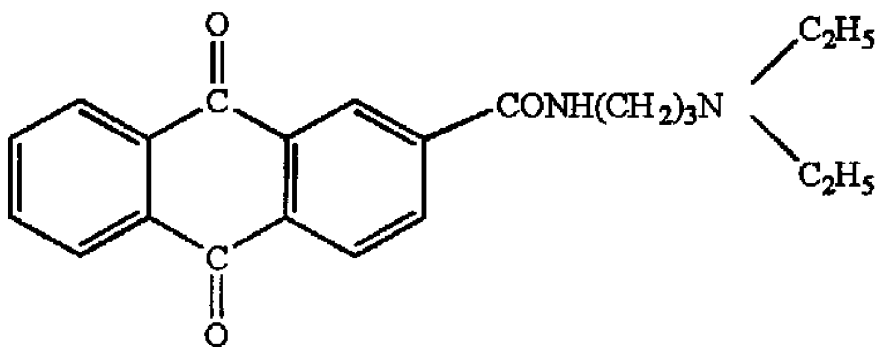
CuPcは、銅フタロシアニン残基を表す；

塩基性シナジスト(3)：

【0142】

【化32】

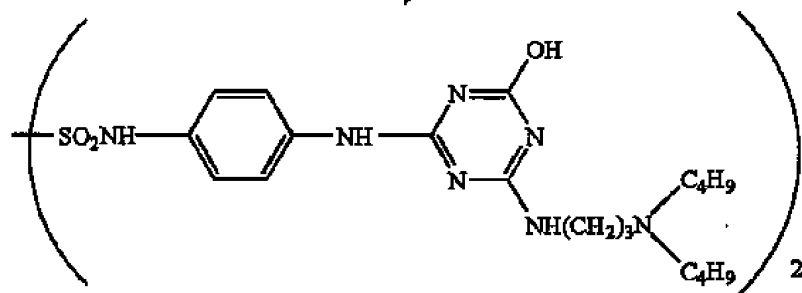
30



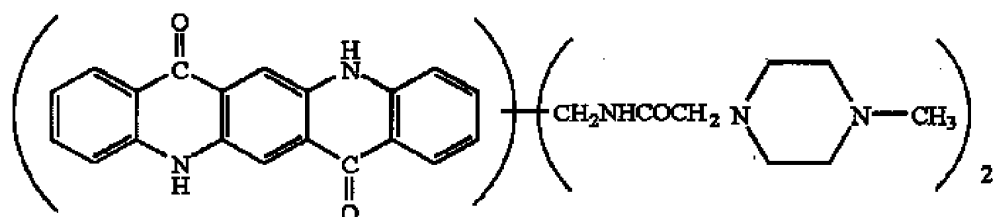
塩基性シナジスト(4)：

【0143】

40

CCN1c2ccccc2c3cc4c(cc13)oc5c(Cl)c(Cl)c6c5n(c7ccccc7N(CC)CC)nc8ccccc84

【化 3 5】



【化 3 6】

CN(C)CCNc1nc(Nc2ccccc2)c(NC)nc1OC

【 0 1 4 6 】



【表 3】

			実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
配合比	顔料	種類	二酸化チタン	塩基性表面 を有する Pigment Blue 15:6	Pigment Blue 15:3	Pigment Blue 15:3	Pigment Blue 15:3	Pigment Blue 15:3
		wt%	24	20	17	17	17	17
	塩基性 シナジスト	種類			塩基性 シナジスト(1)	塩基性 シナジスト(1)	塩基性 シナジスト(1)	塩基性 シナジスト(1)
		wt%			3	3	3	3
	ビニル系 分散剤	種類	分散剤(1)	分散剤(2)	分散剤(1)	分散剤(3)	分散剤(5)	分散剤(6)
		側鎖の 分子量	950	950	950	950	5250	6000
		側鎖の 重量比	53%	65%	53%	44%	46%	46%
		単位(G)の 平均個数	3.2	1.0	3.2	3.4	2.2	2.1
		wt%	6	5	5	5	5	5
	溶剤	wt%	70	75	75	75	75	75
	計		100	100	100	100	100	100
評価結果	初期粘度		16	16	18	20	25	28
	TI値		1.01	1.05	1.01	1.02	1.12	1.05
	粘度安定性		○	○	○	○	○	○

10

20

30

【 0 1 4 7 】

【表 4】

			実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
配合比	顔料	種類	Pigment Green 36	Pigment Blue 6	Pigment Violet 23	Pigment Red 122	Pigment Red 57:1	Pigment Black 7
		wt%	16	18	18	16	15	16
	塩基性 シナジスト	種類	塩基性 シナジスト(2)	塩基性 シナジスト(3)	塩基性 シナジスト(4)	塩基性 シナジスト(5)	塩基性 シナジスト(6)	塩基性 シナジスト(1)
		wt%	3	2	2	2	2	2
	ビニル系 分散剤	種類	分散剤(4)	分散剤(5)	分散剤(10)	分散剤(7)	分散剤(9)	分散剤(8)
		側鎖の 分子量	750	5250	5850	5850	650	1250
		側鎖の 重量比	44%	46%	60%	45%	42%	50%
		単位(G)の 平均個数	3.3	2.2	1.1	2.3	1.9	3.2
		wt%	6	5	5	7	8	7
	溶剤	wt%	75	75	75	75	75	75
	計		100	100	100	100	100	100
評価結果	初期粘度		13	28	33	15	24	31
	TI値		1.03	1.08	1.07	1.06	1.03	1.07
	粘度安定性		○	○	○	○	○	○

( 比較例 1 ~ 2 )

実施例 1 1 と同様の方法で、上記参考例 1 ~ 2 で得られた分散剤を用いて、表 5 に示す配合比（重量比）により、それぞれ分散体を得た。実施例 1 1 と同様の方法で評価し、結果を表 5 に示す。

【 0 1 4 8 】

10

20

30

【表 5】

			比較例1	比較例2	比較例3
配合比	顔料	種類	Pigment Blue 15:3	Pigment Blue 15:3	Pigment Blue 15:3
		wt%	17	17	17
	塩基性 シナジスト	種類	塩基性 シナジスト(1)	塩基性 シナジスト(1)	塩基性 シナジスト(1)
		wt%	3	3	3
	比較 分散剤	種類	分散剤(S1)	分散剤(S2)	分散剤(S3)
		側鎖の 分子量	950	側鎖なし	950
		側鎖の 重量比	54%	側鎖なし	53%
		単位(G)の 平均個数		3.2	
		酸成分の 平均個数	コハク酸 3.2		リン酸 2.4
		wt%	5	5	5
	溶剤	wt%	75	75	75
	計		100	100	100
評価結果	初期粘度		34	分散不可能	24
	TI値		1.98		1.70
	粘度安定性		×		×

本発明の分散剤を用いることにより、顔料を低粘度で分散することが可能になり、保存安定性も良好な分散体を得られることが実施例より確認できた。

## 【0149】

一方、比較例1では、カルボキシル基を有する単位が、芳香族カルボン酸を含まないため、粘度が高く、保存安定性が悪かった。また、比較例2では、側鎖を有していないため

、分散時に高粘度化してビーズとの分離が不可能であった。また、比較例 3 では、酸成分としてリン酸を使用しているため、保存安定性が悪かった。以上のように、従来技術の分散剤では欠点が存在した。

【産業上の利用可能性】

【0150】

本発明による分散剤は、例えば、顔料分散液や顔料組成物等の顔料分散体の調整に有効に用いることができる。また、本発明の製造方法により、前記分散剤を効率的に製造することができる。さらに、前記分散剤により調整した顔料分散体は、例えば、自動車、塗装鋼板、建材、缶、カラーフィルタ、あるいはその他エレクトロニクス材料等の用途に対し、平版、グラビア、フレキソ、インクジェット、あるいはフォトリソ等の方式によって使用可能な、各種塗料、各種印刷インキ、インクジェットインキ、あるいはレジストインキ等に利用することができる。

---

フロントページの続き

審査官 加藤 幹

(56)参考文献 特開昭61-60715(JP,A)  
特開2007-204718(JP,A)  
特開2007-231268(JP,A)  
特開2008-200664(JP,A)  
国際公開第2007/052687(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
B01F 17/52  
C08F 8/14  
C08F 290/06  
C08G 63/06  
C09C 3/10