

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 2 月 4 日(04.02.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/017680 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 81/00 (2006.01) C08G 59/50 (2006.01)
B01F 17/52 (2006.01) C08G 63/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071478
- (22) 国際出願日: 2015 年 7 月 29 日(29.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-155844 2014 年 7 月 31 日(31.07.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町 3 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 畑中 慎太郎(HATANAKA, Shintarou); 〒7390695 広島県大竹市東栄 2 丁目 1 番 4 号株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 後藤 幸久(GOTO, Yukihiisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NOVEL GRAFT POLYMER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 新規なグラフトポリマーとその製造方法

(57) Abstract: This graft polymer is characterized by having an epoxy-amine adduct structure that can be obtained by reacting an epoxy compound (A) having, as a main chain, two or more alicyclic epoxy groups within the molecule, and an amine compound (B) having two or more amino groups within the molecule, and having, as a side chain, a polyester structure, the graft polymer having excellent dispersibility in a wide range of different pigments.

(57) 要約: 本願発明のグラフトポリマーは、主鎖として、分子内に 2 個以上の脂環式エポキシ基を有しているエポキシ化合物 (A) と、分子内に 2 個以上のアミノ基を有しているアミン化合物 (B) との反応により得ることができるエポキシ-アミン付加物の構造を有しており、側鎖として、ポリエステル構造を有していることを特徴としており、多種多様な顔料に対する分散性に優れる。



WO 2016/017680 A1

明 細 書

発明の名称：新規なグラフトポリマーとその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、グラフトポリマーとその製造方法に関する。本願は、2014年7月31日に日本に出願した、特願2014-155844号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 塗料、インキなどの分野において、顔料を分散させる際に、分散性や貯蔵安定性の向上、分散時間の短縮などの目的で、分散剤が用いられる場合がある。このような分散剤としては、例えば、ポリエチレンイミンにカルボン酸基末端ポリカプロラク톤をグラフト重合させた分散剤が知られている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表平8-507960号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、分散剤には、多種多様の顔料に対する分散性を有することが求められている。しかしながら、特許文献1に記載のポリエチレンイミンを主鎖とする分散剤は、ポリエチレンイミンが高度に分岐した構造を有し、立体的に込み合った構造をしているため、顔料に吸着する際、顔料の吸着サイトにイミンの窒素原子が十分に作用することができず、顔料によっては十分な分散効果が得られない場合があった。

[0005] 従って、本発明の目的は、多種多様な顔料に対する分散性に優れる、新規なグラフトポリマーを提供することにある。

課題を解決するための手段

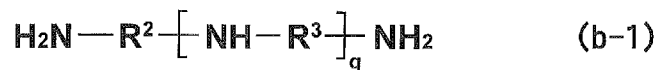
[0006] 本発明者らは、主鎖として特定のエポキシエーミン付加物を有し、側鎖と

してポリエステル構造を有するグラフトポリマーが顔料に対する分散性に優れていることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] 即ち、本発明は、主鎖として、分子内に2個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物（A）と、分子内に2個以上のアミノ基を有するアミン化合物（B）との反応により得られるエポキシアミン付加物の構造を有し、側鎖として、ポリエステル構造を有することを特徴とするグラフトポリマーを提供する。

[0008] アミン化合物（B）が、下記式（b-1）

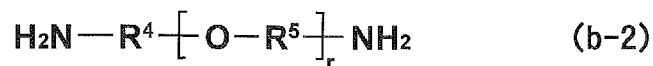
[化1]



[式中、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、直鎖、分岐鎖、若しくは環状の二価の脂肪族炭化水素基、又は、直鎖若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の1以上と環状の脂肪族炭化水素基の1以上とが直接又はヘテロ原子を含む連結基を介して連結した二価の基を示す。 q は、0又は1以上の整数を示す。]

で表されるアミン化合物（B1）、下記式（b-2）

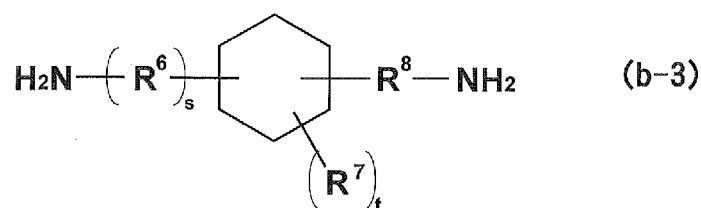
[化2]



[式中、 R^4 及び R^5 は、同一又は異なって、直鎖、分岐鎖、若しくは環状の二価の脂肪族炭化水素基、又は、直鎖若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の1以上と環状の脂肪族炭化水素基の1以上とが連結して形成される二価の基を示す。 r は、1以上の整数を示す。]

で表されるアミン化合物（B2）、及び下記式（b-3）

[化3]

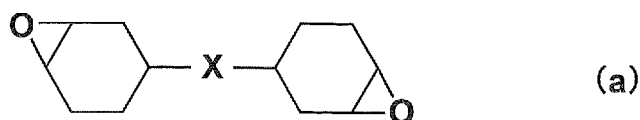


[式中、R⁶及びR⁸は、同一又は異なって、炭素数1～4のアルキレン基、又は炭素数6～12のアリーレン基を示す。sは、0又は1を示す。R⁷は、一価の有機基、酸素原子含有基、硫黄原子含有基、窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。tは、0～10の整数を示す。]

で表されるアミン化合物(B3)からなる群より選択される少なくとも一種のアミン化合物を含むことが好ましい。

[0009] エポキシ化合物(A)が、下記式(a)で表される化合物であることが好ましい。

[0010] [化4]



[式中、Xは単結合、又は1以上の原子を有する二価の基を示す。]

[0011] 側鎖におけるポリエステル構造として、ε-カプロラク톤を開環重合させて得られるカルボキシル基末端ポリエステルの構造を有することが好ましい。

[0012] 側鎖におけるポリエステル構造として、ε-カプロラク톤とδ-バレロラク톤を開環共重合させて得られるカルボキシル基末端ポリエステルの構造を有することが好ましい。

[0013] また、本発明は、上記グラフトポリマーを含む分散剤を提供する。

[0014] また、分子内に2個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物(A)と、分子内に2個以上のアミノ基を有するアミン化合物(B)との反応に

より得られるエポキシアミン付加物と、カルボキシル基末端ポリエステルとを反応させることを特徴とするグラフトポリマーの製造方法を提供する。

[0015] すなわち、本発明は以下に関する。

[1] 主鎖として、分子内に2個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物(A)と、分子内に2個以上のアミノ基を有するアミン化合物(B)との反応により得られるエポキシアミン付加物の構造を有し、側鎖として、ポリエステル構造を有することを特徴とするグラフトポリマー。

[0016] [2] アミン化合物(B)が分子内に有するアミノ基の数が、2～1000個である[1]に記載のグラフトポリマー。

[0017] [3] アミン化合物(B)が、下記式(b)で表されるp価のアミン化合物を含む[1]に記載のグラフトポリマー。

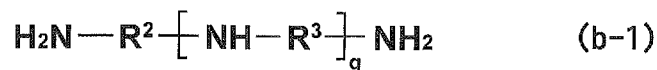
[化5]



[式中、 R^1 は、式中に示される窒素原子との結合部位に炭素原子を有するp価の有機基(有機残基)を示す。pは、2以上の整数を示す。]

[0018] [4] アミン化合物(B)が、下記式(b-1)

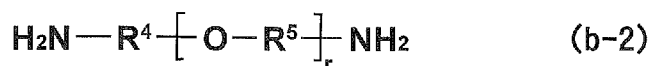
[化6]



[式中、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、直鎖、分岐鎖、若しくは環状の二価の脂肪族炭化水素基、又は、直鎖若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の1以上と環状の脂肪族炭化水素基の1以上とが直接又はヘテロ原子を含む連結基を介して連結した二価の基を示す。qは、0又は1以上の整数を示す。]

で表されるアミン化合物(B1)、下記式(b-2)

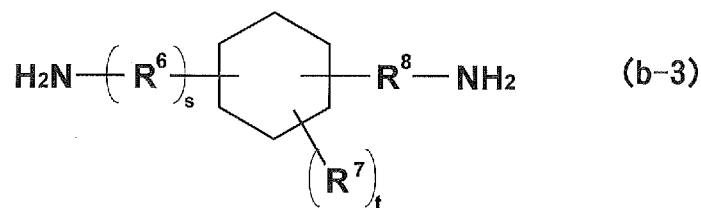
[化7]



[式中、 R^4 及び R^5 は、同一又は異なって、直鎖、分岐鎖、若しくは環状の二価の脂肪族炭化水素基、又は、直鎖若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の1以上と環状の脂肪族炭化水素基の1以上とが連結して形成される二価の基を示す。 r は、1以上の整数を示す。]

で表されるアミン化合物(B2)、下記式(b-3)

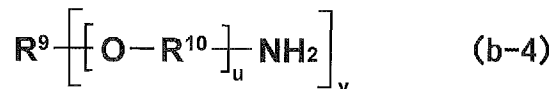
[化8]



[式中、 R^6 及び R^8 は、同一又は異なって、炭素数1~4のアルキレン基、又は炭素数6~12のアリーレン基を示す。 s は、0又は1を示す。 R^7 は、一価の有機基、一価の酸素原子含有基、一価の硫黄原子含有基、一価の窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。 t は、0~10の整数を示す。]

で表されるアミン化合物(B3)、及び下記式(b-4)

[化9]



[式中、 R^9 は、式中に示される酸素原子との結合部位に炭素原子を有する v 価の有機基を示す。 R^{10} は、直鎖、分岐鎖、若しくは環状の二価の脂肪族炭化水素基、又は、直鎖若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の1以上と環状の脂肪族炭化水素基の1以上とが連結して形成される二価の基を示す。 u は、1以上の整数を示す。 v は、3以上の整数を示す。]

で表されるアミン化合物（B 4）からなる群より選択される少なくとも一種のアミン化合物を含む〔3〕に記載のグラフトポリマー。

[0019] 〔5〕アミン化合物（B）が、前記アミン化合物（B 1）、前記アミン化合物（B 2）、及び前記アミン化合物（B 3）からなる群より選択される少なくとも一種のアミン化合物を含む〔4〕に記載のグラフトポリマー。

[0020] 〔6〕アミン化合物（B）が、前記アミン化合物（B 1）を含む〔4〕に記載のグラフトポリマー。

[0021] 〔7〕アミン化合物（B）が、前記アミン化合物（B 2）を含む〔4〕に記載のグラフトポリマー。

[0022] 〔8〕アミン化合物（B）が、前記アミン化合物（B 1）及び前記アミン化合物（B 3）を含む〔4〕に記載のグラフトポリマー。

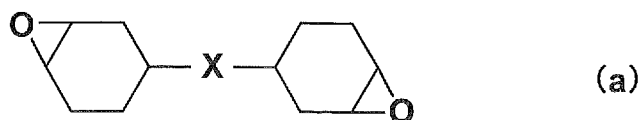
[0023] 〔9〕アミン化合物（B）が、前記アミン化合物（B 2）及び前記アミン化合物（B 3）を含む〔4〕に記載のグラフトポリマー。

[0024] 〔10〕エポキシ化合物（A）が分子内に有する脂環式エポキシ基の数が、2～6個から選択される〔1〕～〔9〕の何れか1つに記載のグラフトポリマー。

[0025] 〔11〕エポキシ化合物（A）が有する脂環式エポキシ基が、シクロヘキセンオキシド基である〔1〕～〔10〕の何れか1つに記載のグラフトポリマー。

[0026] 〔12〕エポキシ化合物（A）が、下記式（a）で表される化合物である〔11〕に記載のグラフトポリマー。

[化10]

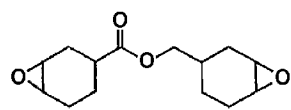


[式中、Xは単結合、又は1以上の原子を有する二価の基を示す。]

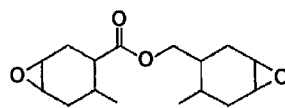
[0027] 〔13〕式（a）で表される化合物が、下記式（a-1）～（a-10）で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種である〔12〕に

記載のグラフトポリマー。

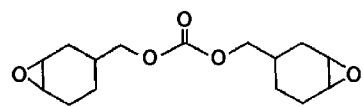
[0028] [化11]



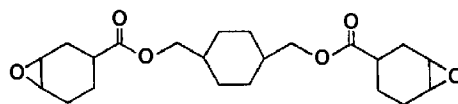
(a-1)



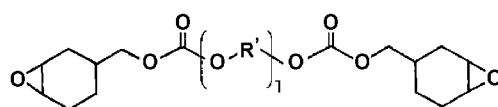
(a-2)



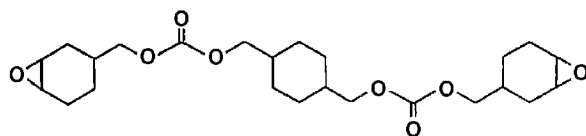
(a-3)



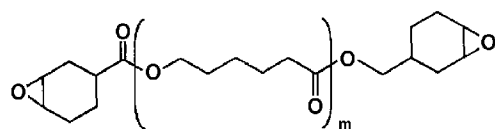
(a-4)



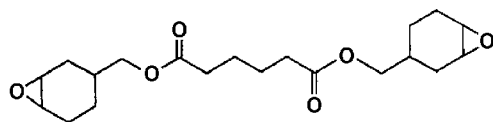
(a-5)



(a-6)

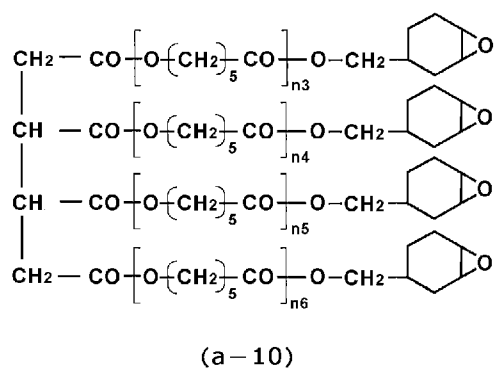
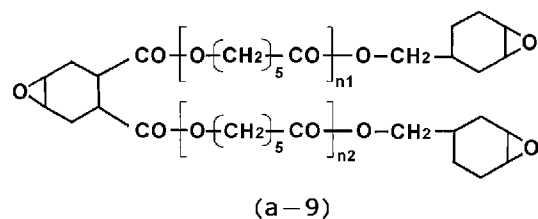


(a-7)



(a-8)

[化12]



[0029] [式中、 l 、 m は、それぞれ1～30の整数を表し、 R' は炭素数1～8のアルキレン基を表し、 $n_1 \sim n_6$ は、それぞれ1～30の整数を表す。]

[0030] [14] 式(a)で表される化合物が、上記式(a-1)で表される化合物を含む[12]に記載のグラフトポリマー。

[0031] [15] エポキシアミン付加物の数平均分子量が、200～40000である[1]～[14]の何れか1つに記載のグラフトポリマー。

[0032] [16] エポキシアミン付加物のガラス転移温度(T_g)が、 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ である[1]～[15]の何れか1つに記載のグラフトポリマー。

[0033] [17] 前記側鎖におけるポリエステル構造として、下記式(1)で表されるラク톤を開環重合させて得られるカルボキシル基末端ポリエステルの構造を有する[1]～[16]の何れか1つに記載のグラフトポリマー。

[0034]

[化13]



[式中、R¹¹は、置換されていてもよい炭素数1～10のアルキレン基を示す。]

[0035] [18] 前記側鎖におけるポリエステル構造として、ε-カプロラク톤を開環重合させて得られるカルボキシル基末端ポリエステルの構造を有する[17]に記載のグラフトポリマー。

[0036] [19] 前記側鎖におけるポリエステル構造として、ε-カプロラク톤とδ-バレロラク톤を開環共重合させて得られるカルボキシル基末端ポリエステルの構造を有する[17]に記載のグラフトポリマー。

[0037] [20] 前記カルボキシル基末端ポリエステルの付加反応により得られる[17]～[19]の何れか1つに記載のグラフトポリマー。

[0038] [21] 前記カルボキシル基末端ポリエステルの付加反応により得られる[17]～[19]の何れか1つに記載のグラフトポリマー。

[0039] [22] 前記カルボキシル基末端ポリエステルの酸価が、1～200である[17]～[21]の何れか1つに記載のグラフトポリマー。

[0040] [22] 前記カルボキシル基末端ポリエステルの重量平均分子量が、100～5000である[17]～[22]の何れか1つに記載のグラフトポリマー。

[0041] [23] [1]～[22]の何れか1つに記載のグラフトポリマーを含む分散剤。

[0042] [24] [23]に記載の分散剤と顔料を含む顔料組成物。

[0043] [25] 分子内に2個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物（A）と、分子内に2個以上のアミノ基を有するアミン化合物（B）との反応により得られるエポキシアミン付加物と、カルボキシル基末端ポリエステルとを反応させることを特徴とする[1]～[22]の何れか1つに記載のグラフトポリマーの製造方法。

発明の効果

[0044] 本発明のグラフトポリマーは、上記構成を有することにより、多種多様な顔料に対する分散性に優れる。

発明を実施するための形態

[0045] [グラフトポリマー]

本発明のグラフトポリマーは、主鎖として、エポキシアミン付加物の構造を有し、側鎖として、ポリエステル構造を有する。本発明のグラフトポリマーとしては、例えば、エポキシアミン付加物と、末端にカルボキシル基を有するポリエステル（例えば、後述のカルボキシル基末端ポリエステル）とを反応させて得られるグラフトポリマーが好ましい。

[0046] 本発明のグラフトポリマーにおける側鎖のポリエステル構造は、特に限定されないが、例えば、末端にカルボキシル基を有するポリエステル（例えば、後述のカルボキシル基末端ポリエステル）の構造であることが好ましい。本発明のグラフトポリマーは、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに他の側鎖を有していてもよい。

[0047] {エポキシアミン付加物}

上記エポキシアミン付加物は、分子内に2個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物（A）（単に「エポキシ化合物（A）」と称する場合がある）と、分子内に2個以上のアミノ基を有するアミン化合物（B）（単に「アミン化合物（B）」と称する場合がある）との反応により得られるエポキシアミン付加物である。上記エポキシアミン付加物は、エポキシ化合物（A）が有する脂環式エポキシ基と、アミン化合物（B）が有するアミノ基とを反応させて得られる、分子内に2個以上のアミノ基を有するエポキ

シーアミン付加物であることが好ましい。

なお、本明細書において、単に「アミノ基」という場合には $-NH_2$ （無置換アミノ基）を意味するものとし、「 $-NH-$ 基」には当該無置換アミノ基（ $-NH_2$ ）は含まれないものとする。

[0048]（エポキシ化合物（A））

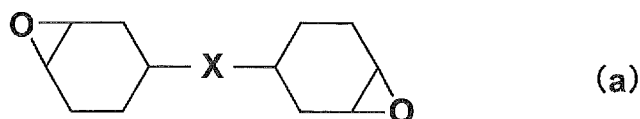
上記エポキシシーアミン付加物の原料としてのエポキシ化合物（A）は、分子内に2個以上の脂環式エポキシ基を有するポリエポキシ化合物（脂環式エポキシ化合物）である。エポキシ化合物（A）は、単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。

[0049] エポキシ化合物（A）が有する脂環式エポキシ基は、脂環（脂肪族環）を構成する隣接する2つの炭素原子と、酸素原子とで構成されるエポキシ基である。上記脂環式エポキシ基としては、特に限定されないが、例えば、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環などの炭素数4～16の脂肪族環（脂肪族炭化水素環）を構成する隣接する2つの炭素原子と、酸素原子とで構成されるエポキシ基などが挙げられる。中でも、シクロヘキサン環を構成する隣接する2つの炭素原子と、酸素原子とで構成されるエポキシ基（シクロヘキセンオキシド基）が好ましい。

[0050] エポキシ化合物（A）が分子内に有する脂環式エポキシ基の数は2個以上であればよく、特に限定されないが、2～6個が好ましく、より好ましくは2～5個、さらに好ましくは2個又は3個である。脂環式エポキシ基の数が6個より多い場合には、アミン付加物を合成する際に架橋構造を取り、高粘度になるもしくは硬化してしまう傾向にあるため、望ましくない。

[0051] エポキシ化合物（A）としては、特に、下記式（a）で表される化合物（エポキシ化合物）が好ましい。

[0052] [化14]



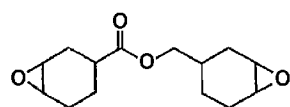
- [0053] 上記式 (a) における X は、単結合又は連結基 (1 以上の原子を有する二価の基) を示す。上記連結基としては、例えば、二価の炭化水素基、炭素-炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート基、アミド基、これらの基の 2 以上が連結した基などが挙げられる。
- [0054] 上記式 (a) 中の X が単結合であるエポキシ化合物 (A) としては、3, 4, 3', 4'-ジエポキシビシクロヘキサンが挙げられる。
- [0055] 上記式 (a) 中の X における、上記二価の炭化水素基としては、炭素数が 1 ~ 18 の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基、二価の脂環式炭化水素基などが挙げられる。炭素数が 1 ~ 18 の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基などが挙げられる。上記二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、1, 2-シクロペンチレン基、1, 3-シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基などの二価のシクロアルキレン基 (シクロアルキリデン基を含む) などが挙げられる。
- [0056] 上記式 (a) 中の X における、上記炭素-炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基 (「エポキシ化アルケニレン基」と称する場合がある) におけるアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基などの炭素数 2 ~ 8 の直鎖又は分岐鎖状のアルケニレン基などが挙げられる。特に、上記エポキシ化アルケニレン基としては、炭素-炭素二重結合の全部がエポキシ化されたアルケニレン基が好ましく、より好ましくは炭素-炭素二重結合の全部がエポキシ化された炭素数 2 ~ 4 のアルケニレン基である。
- [0057] 上記式 (a) 中の X における、上記連結基としては、酸素原子を含有する連結基が好ましく、具体的には、 $-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-CO-O$

一、 $-O-$ 、 $-CO-NH-$ 、エポキシ化アルケニレン基；これらの基が複数個連結した基；これらの基の1又は2以上と二価の炭化水素基の1又は2以上とが連結した基などが挙げられる。二価の炭化水素基としては上記で例示したものが挙げられる。

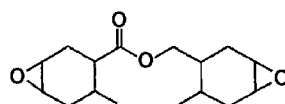
[0058] 上記式 (a) で表される脂環式エポキシ化合物の代表的な例としては、下記式 (a-1) ~ (a-10) で表される化合物、2, 2-ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロパン (= 2, 2-ビス (3, 4-エポキシシクロヘキサン-1-イル) プロパン)、1, 2-ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エタン (= 1, 2-ビス (3, 4-エポキシシクロヘキサン-1-イル) エタン)、2, 3-ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシル) オキシラン (= 1, 2-エポキシ-1, 2-ビス (3, 4-エポキシシクロヘキサン-1-イル) エタン)、ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) エーテルなどが挙げられる。なお、下記式 (a-5)、(a-7) 中の l 、 m は、それぞれ 1 ~ 30 の整数を表す。下記式 (a-5) 中の R' は炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基を示し、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、 s -ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基などの直鎖又は分岐鎖状アルキレン基が挙げられる。中でも、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基などの炭素数 1 ~ 3 の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基が好ましい。下記式 (a-9)、(a-10) 中の $n_1 \sim n_6$ は、それぞれ 1 ~ 30 の整数を示す。

[0059]

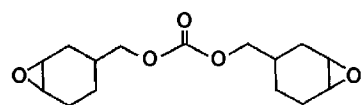
[化15]



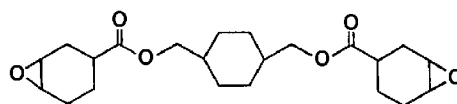
(a-1)



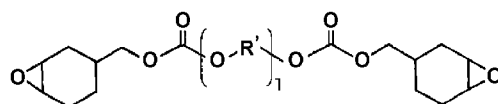
(a-2)



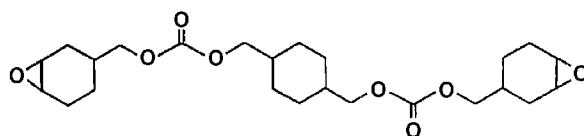
(a-3)



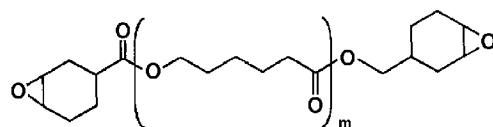
(a-4)



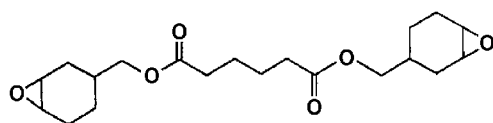
(a-5)



(a-6)

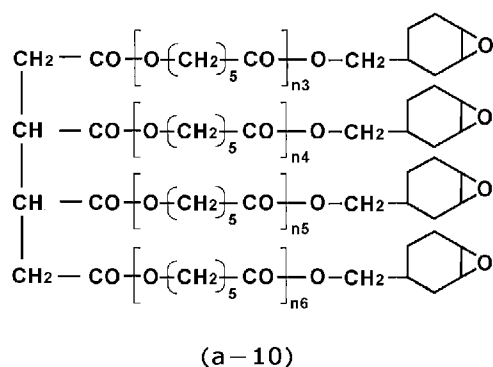
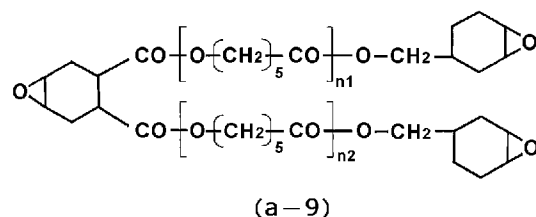


(a-7)



(a-8)

[化16]



[0060] エポキシ化合物（Ａ）としては、特に、アミン化合物との反応性の観点から、上記式（a-1）で表される化合物〔3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（3,4-エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート；商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」（（株）ダイセル製）など〕が好ましい。

[0061] （アミン化合物（Ｂ））

上記エポキシ-アミン付加物の原料としてのアミン化合物（Ｂ）は、分子内に２個以上のアミノ基（ $-NH_2$ ；無置換アミノ基）を有するポリアミン化合物である。

[0062] アミン化合物（Ｂ）が分子内に有するアミノ基の数は、分散性及び極性の観点から、２個以上（例えば、２～１０００個）であればよい。

[0063] アミン化合物（Ｂ）は、単独で又は２種以上を組み合わせで使用できる。アミノ基が多いほど極性が高く、アミノ基が少ないほど極性が低くなるため、アミン化合物を２種類以上使用することで（例えば、極性の異なる２種類以上のアミン化合物を使用することで）、顔料と基材に最適な構造を設計でき、分散性を向上させることが可能となる。このため、アミン化合物は２種類以上を組み合わせることが好ましい。

[0064] アミン化合物（B）としては、例えば、下記式（b）で表される p 価のアミン化合物が挙げられる。

[0065] [化17]



[0066] 上記式（b）における p は、2 以上の整数を示す。p は、2 以上の整数であればよく、特に限定されないが、2～6 が好ましく、より好ましくは 2～5、さらに好ましくは 2 又は 3 である。

[0067] 上記式（b）における R¹ は、式中に示される窒素原子との結合部位に炭素原子を有する p 価の有機基（有機残基）を示す。上記 R¹ としては、例えば、直鎖又は分岐鎖状の p 価の脂肪族炭化水素基；環状の p 価の脂肪族炭化水素基；p 価の芳香族炭化水素基；これらの基の 2 以上が直接又はヘテロ原子を含む連結基（二価の基）を介して連結（結合）した p 価の基などが挙げられる。

[0068] 上記直鎖又は分岐鎖状の p 価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、直鎖又は分岐鎖状の二価の脂肪族炭化水素基、直鎖又は分岐鎖状の三価の脂肪族炭化水素基、直鎖又は分岐鎖状の四価の脂肪族炭化水素基などが挙げられる。上記直鎖又は分岐鎖状の二価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキレン基 [例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基などの炭素数 1～30 (C₁₋₃₀) の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基（好ましくは C₁₋₁₈ アルキレン基）など]、アルケニレン基 [上記アルキレン基に対応するアルケニレン基、例えば、ビニレン基、アリレン基などの炭素数 2～30 の直鎖又は分岐鎖状アルケニレン基（好ましくは C₂₋₁₈ アルケニレン基）など] などが挙げられる。上記直鎖又は分岐鎖状の三価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルカンートリイル基 [例えば、プロパンートリ

イル基、1, 1, 1-トリメチルプロパン-トリイル基などの炭素数3~30の直鎖又は分岐鎖状アルカン-トリイル基（好ましくはC₃₋₁₈アルカン-トリイル基）など] が挙げられる。上記直鎖又は分岐鎖状の四価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルカン-テトライル基 [例えば、ブタン-テトライル基、2, 2-ジメチルプロパン-テトライル基などの炭素数4~30の直鎖又は分岐鎖状アルカン-テトライル基（好ましくはC₄₋₁₈アルカン-テトライル基）など] などが挙げられる。

[0069] 上記直鎖又は分岐鎖状のp価の脂肪族炭化水素基は、種々の置換基を有するものであってもよい（即ち、上記直鎖又は分岐鎖状のp価の脂肪族炭化水素基が有する水素原子の少なくとも1つが種々の置換基で置換されたものであってもよい）。上記置換基としては、例えば、ハロゲン原子、オキシ基、ヒドロキシ基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基など）、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基（アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基など）、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、複素環式基などが挙げられる。上記ヒドロキシ基やカルボキシ基は、有機合成の分野で慣用の保護基（例えば、アシル基、アルコキシカルボニル基、有機シリル基、アルコキシアルキル基、オキサシクロアルキル基など）で保護されていてもよい。

[0070] 上記置換又は無置換カルバモイル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基などのアルキル基、若しくはアセチル基、ベンゾイル基などのアシル基などを有するカルバモイル基、又は無置換カルバモイル基などが挙げられる。また、上記置換又は無置換アミノ基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基などのアルキル基、若しくはアセチル基、ベンゾイル基などのアシル基などを有するアミノ基、又は、無置換アミノ基などが挙げられる。

[0071] 上記複素環式基を構成する複素環には、芳香族性複素環及び非芳香族性複

素環が含まれる。このような複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環（例えば、オキシラン環などの3員環、オキセタン環などの4員環、フラン環、テトラヒドロフラン環、オキサゾール環、 γ -ブチロラクトン環などの5員環、4-オキソ-4H-ピラン環、テトラヒドロピラン環、モルホリン環などの6員環、ベンゾフラン環、4-オキソ-4H-クロメン環、クロマン環などの縮合環、3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン環、3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-2-オン環などの橋かけ環など）、ヘテロ原子として硫黄原子を含む複素環（例えば、チオフェン環、チアゾール環、チアジアゾール環などの5員環、4-オキソ-4H-チオピラン環などの6員環、ベンゾチオフェン環などの縮合環など）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール環、ピロリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環などの5員環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペリジン環、ピペラジン環などの6員環、インドール環、インドリン環、キノリン環、アクリジン環、ナフチリジン環、キナゾリン環、プリン環などの縮合環など）などが挙げられる。上記複素環式基は置換基を有する複素環式基であってもよく、当該置換基としては、例えば、上記直鎖又は分岐鎖状のp価の脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基のほか、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基などのC₁₋₄アルキル基など）、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基など）などの一価の炭化水素基などが挙げられる。また、上記複素環式基における複素環を構成する窒素原子は、慣用の保護基（例えば、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルケニルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アラルキル基、アシル基、アリールスルホン基、アルキルスルホン基など）により保護されていてもよい。

[0072] 上記環状のp価の脂肪族炭化水素基としては、環状の二価の脂肪族炭化水素基、環状の三価の脂肪族炭化水素基、環状の四価の脂肪族炭化水素基などが挙げられる。上記環状の二価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、シク

ロアルキレン基〔例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基などの炭素数3～20のシクロアルキレン基（好ましくは C_{3-15} シクロアルキレン基）など〕、シクロアルケニレン基〔上記シクロアルキレン基に対応するシクロアルケニレン基、例えば、シクロヘキセニレン基などの炭素数3～20のシクロアルケニレン基（好ましくは C_{3-15} シクロアルケニレン基）など〕、シクロアルキリデン基〔上記シクロアルキレン基に対応するシクロアルキリデン基、例えば、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基などの炭素数3～20のシクロアルキリデン基（好ましくは C_{3-15} シクロアルキリデン基）など〕、シクロアルカジエニレン基〔上記シクロアルキレン基に対応するシクロアルカジエニレン基、例えば、シクロペンタジエニレン基などの炭素数4～20のシクロアルカジエニレン基（好ましくは C_{4-15} シクロアルカジエニレン基）など〕、二価の多環式炭化水素基〔例えば、スピロ炭化水素（例えば、スピロ〔4.4〕ノナン、スピロ〔4.5〕デカンなど）ージイル基などの二価のスピロ炭化水素基；環集合炭化水素（例えば、ビスシクロプロピルなど）ージイル基などの二価の環集合炭化水素基；橋かけ環炭化水素（例えば、ビスシクロ〔2.1.0〕ペンタン、ビスシクロ〔3.2.1〕オクタン、ノルボルナン、ノルボルネン、アダマンタンなど）ージイル基などの二価の橋かけ環炭化水素基など〕などが挙げられる。上記環状の三価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロアルカンートリイル基、多環式炭化水素ートリイル基などが挙げられる。上記環状の四価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、シクロアルカンートテトライル基、多環式炭化水素ートテトライル基などが挙げられる。上記環状のp価の脂肪族炭化水素基は、置換基を有するものであってもよく、当該置換基としては、例えば、上記直鎖又は分岐鎖状のp価の脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基のほか、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基などの C_{1-4} アルキル基など）、アルケニル基、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基など）などの一価の炭化水素基などが挙げられる。

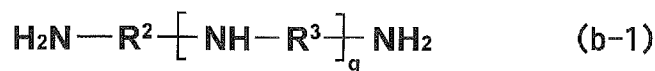
[0073] 上記p価の芳香族炭化水素基としては、構造式上、芳香族炭化水素からp

個の水素原子を除いた基が挙げられる。上記芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、9-フェニルアントラセン、9,10-ジフェニルアントラセン、ナフタセン、ピレン、ペリレン、ビフェニル、ビナフチル、ビアンスリルなどが挙げられる。上記p価の芳香族炭化水素基は、置換基を有するものであってもよく、当該置換基としては、例えば、上記直鎖又は分岐鎖状のp価の脂肪族炭化水素基が有していてもよい置換基のほか、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基などのC₁₋₄アルキル基など）、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基などの一価の炭化水素基などが挙げられる。

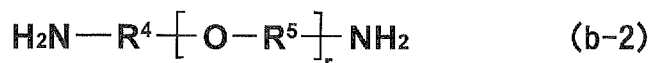
[0074] 上記ヘテロ原子を含む連結基（二価の基）としては、例えば、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-\text{NR}^a-$ （置換アミド基； R^a はアルキル基を示す）、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^b-$ （ R^b はアルキル基を示す）、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ などのヘテロ原子（酸素原子、窒素原子、硫黄原子など）を含む二価の基、これらが複数個連結した二価の基などが挙げられる。

[0075] より具体的には、アミン化合物（B）としては、下記式（b-1）で表されるアミン化合物（アミン化合物（B1））、下記式（b-2）で表される化合物（アミン化合物（B2））、下記式（b-3）で表される化合物（アミン化合物（B3））、下記式（b-4）で表される化合物（アミン化合物（B4））などを含むものが挙げられる。中でも、アミン化合物（B1）、アミン化合物（B2）及びアミン化合物（B3）からなる群より選択される少なくとも一種のアミン化合物を含むものが好ましい。

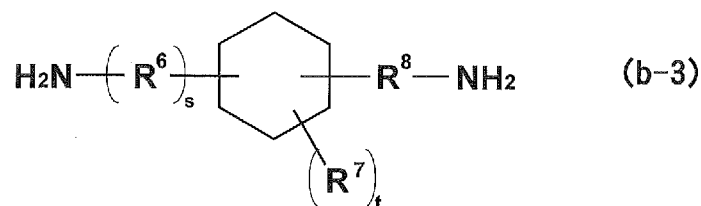
[0076] [化18]



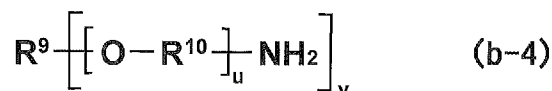
[化19]



[化20]



[化21]



[0077] 上記式 (b-1) 中、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、直鎖、分岐鎖、若しくは環状の二価の脂肪族炭化水素基、又は、直鎖若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の 1 以上と環状の脂肪族炭化水素基の 1 以上とが直接若しくはヘテロ原子を含む連結基 (二価の基) を介して連結 (結合) した二価の基を示す。上記直鎖、分岐鎖、又は分岐鎖状の二価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、 R^1 として例示した置換又は無置換の直鎖、分岐鎖、又は分岐鎖状の二価の脂肪族炭化水素基が挙げられる。また、上述の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の 1 以上と環状の脂肪族炭化水素基の 1 以上とが直接結合した二価の基としては、例えば、後述の式 (b-3) で表される構造式から両末端の 2 個のアミノ基を除いて形成される基として例示する基などが挙げられる。さらに、ヘテロ原子を含む連結基としては、例えば、 R^1 におけるヘテロ原子を含む連結基として例示した基が挙げられる。

[0078] 中でも、上記 R^2 としては、直鎖又は分岐鎖状の二価の脂肪族炭化水素基が好ましく、より好ましくは炭素数 2～6 の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基、さらに好ましくは炭素数 2～4 の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基 (例えば、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基など、特にエチレン基) である。

[0079] 中でも、上記 R^3 としては、直鎖又は分岐鎖状の二価の脂肪族炭化水素基が好ましく、より好ましくは炭素数 2～6 の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基、

さらに好ましくは炭素数 2～4 の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基（例えば、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基など、特にエチレン基）である。なお、 q が 2 以上の整数の場合には、それぞれの括弧内の R^3 （複数の R^3 ）は同一であってもよいし、異なってもよい。また、二種以上の R^3 を有する場合、 q が付された括弧内の構造の付加形態（重合形態）はランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0080] 上記式 (b-1) 中、 q (q が付された括弧内の構造単位の繰り返し数) は、0 又は 1 以上の整数を示す。 q としては、例えば、0～100 が好ましく、より好ましくは 0～70、さらに好ましくは 1～30、さらに好ましくは 1～8、特に好ましくは 2～5 である。 q を 100 以下とすることにより、本発明のグラフトポリマーの顔料に対する分散性が一層向上する傾向がある。

[0081] なお、上記式 (b-1) における R^2 と R^3 は、同一であってもよいし、異なってもよい。中でも、側鎖のカルボキシル基末端ポリエステルが均一に分布しやすいという観点から、上記式 (b-1) における R^2 と R^3 は、同一であることが好ましい。

[0082] 中でも、上記式 (b-1) で表される化合物としては、エポキシ化合物 (A) とアミン化合物 (B) との反応性、グラフトポリマーの顔料に対する分散性の観点から、エチレンジアミン (EDA)、ジエチレントリアミン (DETA)、トリエチレンテトラミン (TETA)、テトラエチレンペンタミン (TEPA) が好ましく、より好ましくはトリエチレンテトラミンである。また、上記式 (b-1) で表される化合物としては、市販品を使用することもできる。

[0083] 上記式 (b-2) における R^4 は、直鎖、分岐鎖、若しくは環状の二価の脂肪族炭化水素基、又は、直鎖若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の 1 以上と環状の脂肪族炭化水素基の 1 以上とが連結して形成される二価の基を示す。上記 R^4 としては、例えば、上述の R^2 及び R^3 として例示した二価の基が挙げられる。

中でも、上記 R^4 としては、直鎖又は分岐鎖状の二価の脂肪族炭化水素基が好ましく、より好ましくは炭素数 2～6 の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基、さらに好ましくは炭素数 2～4 の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基（例えば、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基など、特にプロピレン基）である。

[0084] 上記式 (b-2) における R^5 は、直鎖、分岐鎖、若しくは環状の二価の脂肪族炭化水素基、又は、直鎖若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の 1 以上と環状の脂肪族炭化水素基の 1 以上とが連結して形成される二価の基を示す。上記 R^5 としては、例えば、上述の R^2 及び R^3 として例示した二価の基が挙げられる。

中でも、上記 R^5 としては、直鎖又は分岐鎖状の二価の脂肪族炭化水素基が好ましく、より好ましくは炭素数 2～6 の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基、さらに好ましくは炭素数 2～4 の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基（例えば、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基など、特にプロピレン基）である。なお、 r が 2 以上の整数の場合には、それぞれの括弧内の R^5 （複数の R^5 ）は同一であってもよいし、異なってもよい。また、二種以上の R^5 を有する場合、 r が付された括弧内の構造の付加形態（重合形態）はランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

上記式 (b-2) における R^4 及び R^5 は同一であってもよいし、異なってもよい。

[0085] 上記式 (b-2) における r （ r が付された括弧内の構造単位の繰り返し数）は、1 以上の整数を示す。 r としては、例えば、1～100 が好ましく、より好ましくは 1～70、さらに好ましくは 1～30 である。 r を 100 以下とすることにより、本発明のグラフトポリマーの耐熱性を損なうことなく、顔料に対する分散性が向上する傾向がある。一方、 r を 1 以上とすることにより、顔料に対する分散性を損なうことなく、柔軟性を向上させることができる。

[0086] 中でも、上記式 (b-2) で表される化合物としては、エポキシ化合物（

A) とアミン化合物 (B) との反応性、グラフトポリマーの顔料に対する分散性の観点から、アミン末端 (両末端アミノ基) ポリエチレングリコール、アミン末端ポリプロピレングリコール、アミン末端ポリブチレングリコールが好ましく、より好ましくはアミン末端ポリプロピレングリコールである。また、上記式 (b-2) で表される化合物としては、市販品 (例えば、HUNTSMAN 社製、商品名「JEFFAMINE」シリーズなど) を使用することもできる。

[0087] 上記式 (b-3) における R^6 及び R^8 は、同一又は異なって、炭素数 1~4 のアルキレン基、又は炭素数 6~12 のアリーレン基を示す。 R^6 及び R^8 の具体例としては、式 (b) 中の R^1 として例示した炭素数 1~4 のアルキレン基 (例えば、メチレン基)、炭素数 6~12 のアリーレン基 (芳香族炭化水素から 2 個の水素原子を除いた基) などが挙げられる。

[0088] 上記式 (b-3) における s (s が付された括弧内の構造単位の繰り返し数) は、0 又は 1 を示す。

[0089] 上記式 (b-3) における R^7 は、式中に示されるシクロヘキサン環上の置換基を示し、同一又は異なって、一価の有機基、一価の酸素原子含有基、一価の硫黄原子含有基、一価の窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。 R^7 としては、具体的には、例えば、アルキル基 (例えば、炭素数 1~10 のアルキル基、特にメチル基)、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子など)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アミノ基、ニトロ基、モノ又はジアルキルアミノ基、アシルアミノ基、エポキシ基、グリシジル基、アシル基、シアノ基、イソシアナート基、イソチオシアナート基、カルバモイル基、スルホ基などが挙げられる。また、上記式 (b-3) における t は、式中に示されるシクロヘキサン環上の置換基 (R^7) の数を示し、0~10 の整数 (好ましくは 1~5 の整数) を示す。

。上記式（b-3）における t が2以上の整数である場合、それぞれの R^7 は同一であってもよいし、異なってもよい。

[0090] より詳しくは、上記式（b-3）で表される構造式から両末端の2個のアミノ基を除いて形成される基としては、例えば、1, 2-シクロヘキシレン-メチレン基、1, 3-シクロヘキシレン-メチレン基、1, 4-シクロヘキシレン-メチレン基、シクロヘキシリデン-メチレン基、1, 2-シクロヘキシレン-エチレン基、1, 3-シクロヘキシレン-エチレン基、1, 4-シクロヘキシレン-エチレン基、シクロヘキシリデン-エチレン基、メチレン-1, 5, 5-トリメチル-1, 3-シクロヘキシレン基（イソホロンジアミンから2つのアミノ基を除いて形成される二価の基）などのシクロヘキシレン-アルキレン基；1, 2-シクロヘキシレン-フェニレン基、1, 3-シクロヘキシレン-フェニレン基、1, 4-シクロヘキシレン-フェニレン基などのシクロヘキシレン-アリーレン基；メチレン-1, 2-シクロヘキシレン-メチレン基、メチレン-1, 3-シクロヘキシレン-メチレン基、メチレン-1, 4-シクロヘキシレン-メチレン基などのアルキレン-シクロヘキシレン-アルキレン基；メチレン-1, 2-シクロヘキシレン-フェニレン基、メチレン-1, 3-シクロヘキシレン-フェニレン基、メチレン-1, 4-シクロヘキシレン-フェニレン基などのアルキレン-シクロヘキシレン-フェニレン基；フェニレン-1, 2-シクロヘキシレン-フェニレン基、フェニレン-1, 3-シクロヘキシレン-フェニレン基、フェニレン-1, 4-シクロヘキシレン-フェニレン基などのアリーレン-シクロヘキシレン-アリーレン基などが挙げられる。

[0091] 中でも、上記式（b-3）で表される化合物としては、エポキシ化合物（A）とアミン化合物（B）との反応性、グラフトポリマーの顔料に対する分散性の観点から、イソホロンジアミンが好ましい。また、上記式（b-3）で表される化合物としては、市販品（例えば、エボニックデグサジャパン（株）製、商品名「ベスタミンIPD」）を使用することもできる。

[0092] 上記式（b-4）における u （ u が付された括弧内の構造単位の繰り返し

数)は、1以上の整数を示し、好ましくは1～100、より好ましくは1～70、さらに好ましくは1～30である。また、上記式(b-4)における v (R^9 に結合した v が付された括弧内の構造の数)は、3以上の整数を示し、好ましくは3～6、より好ましくは3～5、さらに好ましくは3又は4である。

[0093] 上記式(b-4)における R^{10} は、直鎖、分岐鎖、若しくは環状の二価の脂肪族炭化水素基、又は、直鎖若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の1以上と環状の脂肪族炭化水素基の1以上とが連結して形成される二価の基を示し、例えば、上述の R^2 及び R^3 として例示した二価の基が挙げられる。また、 R^9 は、式中に示される酸素原子との結合部位に炭素原子を有する v 価の有機基を示し、例えば、 R^1 と同様のもの(例えば、直鎖又は分岐鎖状の p 価の脂肪族炭化水素基、環状の p 価の脂肪族炭化水素基など)が例示される。

[0094] 上記式(b-4)で表される化合物としては、市販品(例えば、HUNTSMAN社製、商品名「JEFFAMINE」シリーズなど)を使用することができる。

[0095] アミン化合物(B)としては、エポキシ化合物(A)とアミン化合物(B)との反応性、グラフトポリマーの顔料に対する分散性の観点から、アミン化合物(B1)、アミン化合物(B2)及びアミン化合物(B3)からなる群より選択される少なくとも一種のアミン化合物であることが好ましく、より好ましくは、顔料に対する分散性に一層優れる観点から、アミン化合物(B1)のみ、アミン化合物(B2)のみ、アミン化合物(B1)とアミン化合物(B3)の組み合わせ、又はアミン化合物(B2)とアミン化合物(B3)の組み合わせである。

[0096] (エポキシアミン付加物の製造方法)

上記エポキシアミン付加物は、エポキシ化合物(A)とアミン化合物(B)とを反応させることにより製造できる。より具体的には、エポキシ化合物(A)が有する脂環式エポキシ基と、アミン化合物(B)が有するアミノ基とを反応させることにより、上記エポキシアミン付加物が生成する。

[0097] 上記エポキシアミン付加物の原料としてのエポキシ化合物（A）及びアミン化合物（B）は、エポキシ化合物（A）とアミン化合物（B）との反応性、グラフトポリマーの顔料に対する分散性の観点から、式（a）で表される化合物とアミン化合物（B 1）、式（a）で表される化合物とアミン化合物（B 1）とアミン化合物（B 3）、式（a）で表される化合物とアミン化合物（B 2）、式（a）で表される化合物とアミン化合物（B 2）とアミン化合物（B 3）が好ましい。なお、上記エポキシアミン付加物において、式（a）で表される化合物以外のエポキシ化合物（A）、アミン化合物（B 1）（B 2）（B 3）以外のアミン化合物を併用してもよい。

[0098] なお、エポキシ化合物（A）及びアミン化合物（B）の組み合わせにより、分散性に加えてさらなる特性を得ることができる。具体的には、例えば、式（a）で表される化合物と、アミン化合物（B 1）（さらに好ましくはアミン化合物（B 1）及び（B 3）の両方）とを反応させることにより、樹脂との濡れ性、耐熱性、取り扱い性に優れる。また、式（a）で表される化合物と、アミン化合物（B 2）と、アミン化合物（B 3）とを反応させることにより、耐熱性に優れる。

[0099] エポキシ化合物（A）とアミン化合物（B）との反応において、反応原料中のエポキシ化合物（A）におけるエポキシ当量（例えば、脂環式エポキシ基の当量）と、アミン化合物（B）におけるアミン当量（例えば、アミノ基の当量）の比（エポキシ化合物（A）におけるエポキシ当量／アミン化合物（B）におけるアミン当量）は、特に限定されないが、0.3～3が好ましく、より好ましくは0.5～2、さらに好ましくは0.7～1.5、特に好ましくは0.9～1.1である。当量比を上記範囲とすることにより、エポキシ化合物（A）とアミン化合物（B）の残存量を減少させることができ、顔料分散させた樹脂の物性が低下しにくい。

[0100] エポキシ化合物（A）とアミン化合物（B）との反応において、式（a）で表される化合物を用いる場合、エポキシ化合物（A）の総量（100重量％）中の式（a）で表される化合物の割合は、特に限定されないが、80重

量%以上が好ましく、より好ましくは90重量%以上、さらに好ましくは98～100重量%である。式(a)で表される化合物の割合を80重量%以上とすることにより、エポキシ化合物(A)とアミン化合物(B)との反応性が一層向上する傾向がある。

[0101] エポキシ化合物(A)とアミン化合物(B)との反応において、アミン化合物(B1)を用いる場合、アミン化合物(B)の総量(100重量%)中のアミン化合物(B1)の割合は、特に限定されないが、10重量%以上(例えば、10～100重量%)が好ましく、より好ましくは20～100重量%、さらに好ましくは45～90重量%、特に好ましくは50～70重量%である。アミン化合物(B1)の割合を上記範囲とすることにより、分散性を一層向上させることができる。

[0102] エポキシ化合物(A)とアミン化合物(B)との反応において、アミン化合物(B2)を用いる場合、アミン化合物(B)の総量(100重量%)中のアミン化合物(B2)の割合は、特に限定されないが、10重量%以上(例えば、10～100重量%)が好ましく、より好ましくは20～100重量%、さらに好ましくは30～90重量%、特に好ましくは40～70重量%である。アミン化合物(B2)の割合を上記範囲とすることにより、柔軟性を向上させることができる。

[0103] エポキシ化合物(A)とアミン化合物(B)との反応において、アミン化合物(B3)を用いる場合、アミン化合物(B)の総量(100重量%)中のアミン化合物(B3)の割合は、特に限定されないが、10～70重量%が好ましく、より好ましくは20～60重量%、さらに好ましくは30～55重量%である。アミン化合物(B3)の割合を上記範囲とすることにより、耐熱性を向上させることができる。

[0104] 上記反応(エポキシ化合物(A)とアミン化合物(B)の反応)は、溶媒の存在下で進行させることもできるし、溶媒の非存在下で(即ち、無溶媒で)進行させることもできる。上記溶媒としては、特に限定されないが、エポキシ化合物(A)とアミン化合物(B)とを均一に溶解又は分散できるもの

が好ましい。具体的には、上記溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール；ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。なお、上記溶媒は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0105] 上記反応における溶媒の使用量は、特に限定されず、適宜設定可能である。

[0106] 上述のエポキシ化合物（A）とアミン化合物（B）の反応は、例えば、下記〔1〕の方法、下記〔2〕の方法、又は下記〔3〕の方法により進行させることができる。但し、上記反応を進行させる方法は、下記方法〔1〕～〔3〕に限定されるものではない。

〔1〕エポキシ化合物（A）とアミン化合物（B）とを反応容器に一括で仕込み、必要に応じて反応温度にまで加熱して両者を反応させる方法。

〔2〕エポキシ化合物（A）を仕込んで必要に応じて反応温度にまで加熱した反応容器に、アミン化合物（B）を逐次添加して、両者を反応させる方法。

〔3〕アミン化合物（B）を仕込んで必要に応じて反応温度にまで加熱した反応容器に、エポキシ化合物（A）を逐次添加して、両者を反応させる方法。

[0107] なお、上記「逐次添加」とは、連続的添加（一定時間かけて添加する態様

）又は断続的添加（複数回に分けて分割添加する態様）を意味する。

[0108] 上記方法〔1〕～〔3〕の中でも、反応熱の制御が容易であり、また、分子量が高くガラス転移温度の高いエポキシアミン付加物を生成させやすい点で、上記〔2〕の方法又は〔3〕の方法が好ましい。一方、用途によってはエポキシアミン付加物の分子量が低い方が好都合な場合があるが、このような場合には、上記〔1〕の方法により反応させることが好ましい。

[0109] 上記〔2〕の方法においてアミン化合物（B）を添加する速度は、特に限定されないが、例えば、添加するアミン化合物（B）の総量を100重量部とした場合、0.1～20重量部／分の範囲から適宜設定することができる。また、上記〔3〕の方法においてエポキシ化合物（A）を添加する速度は、特に限定されないが、例えば、添加するエポキシ化合物（A）の総量を100重量部とした場合、0.1～20重量部／分の範囲から適宜設定することができる。なお、添加するアミン化合物（B）又はエポキシ化合物（A）は、そのままの状態でも添加することもできるし、溶媒に溶解又は分散させた溶液又は分散液の状態でも添加することもできる。

[0110] なお、アミン化合物（B）を二種以上使用する場合は、上記〔2〕の方法においては、各アミン化合物（B）を混合した状態で滴下してもよいし、混合しない状態（それぞれ）で滴下してもよい。なお、後者の場合には、各アミン化合物（B）を同時に滴下することもできるし、逐次滴下することもできる。上記〔3〕の方法におけるエポキシ化合物（A）を二種以上使用する場合は滴下についても同様である。

[0111] 上記反応における温度（反応温度）は、特に限定されないが、30～280℃が好ましく、より好ましくは80～260℃、さらに好ましくは120～250℃である。反応温度を30℃以上とすることにより、反応速度が速くなりエポキシアミン付加物の生産性がより向上する傾向がある。一方、反応温度を280℃以下とすることにより、エポキシ化合物（A）やアミン化合物（B）の熱分解が抑制され、エポキシアミン付加物の収率がより向上する傾向がある。なお、上記反応温度は、常に一定（実質的に一定）であ

ってもよいし、段階的又は連続的に変化させてもよい。

[0112] 上記反応における反応時間は、特に限定されないが、0.2～20時間が好ましく、より好ましくは0.5～10時間、さらに好ましくは2～8時間である。反応時間を0.2時間以上とすることにより、エポキシエーミン付加物の収率がより向上する傾向がある。反応時間を20時間以下とすることにより、エポキシエーミン付加物の生産性が向上する傾向がある。

[0113] 上記反応は、常圧下、加圧下、減圧下のいずれにおいても実施することができる。反応中の圧力は、常に一定（実質的に一定）であってもよいし、段階的又は連続的に変化させてもよい。また、上記反応を実施する雰囲気も特に限定されず、不活性ガス（例えば、窒素、アルゴンなど）中、空気中などのいずれの雰囲気においても実施することができる。

[0114] 上記反応は、特に限定されず、回分方式（バッチ式）、半回分方式、連続流通方式のいずれの方式によっても実施することができる。

[0115] 上記反応（エポキシ化合物（A）とアミン化合物（B）の反応）により、エポキシエーミン付加物が得られる。上記反応の後、得られたエポキシエーミン付加物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの公知乃至慣用の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段などにより分離精製することが可能である。

[0116] 上記エポキシエーミン付加物が有するアミノ基（ $-NH_2$ ；無置換アミノ基）の数は、2個以上が好ましく、より好ましくは2～10個、さらに好ましくは2～4個、特に好ましくは2個又は3個である。また、上記エポキシエーミン付加物は、エポキシ基（特に、エポキシ化合物（A）由来の脂環式エポキシ基）を実質的に有しないことが好ましい。

[0117] 上記エポキシエーミン付加物におけるアミノ基（ $-NH_2$ ；無置換アミノ基）の位置は、特に限定されないが、エポキシエーミン付加物の分子鎖末端（特に、直鎖状のエポキシエーミン付加物の場合には該エポキシエーミン付加物の分子鎖の両末端）に位置することが好ましい。

[0118] 上記エポキシエーミン付加物は、上述のように、エポキシ化合物（A）の

脂環式エポキシ基とアミン化合物（Ｂ）のアミノ基（ $-NH_2$ ；無置換アミノ基）が反応することにより生成する。上記エポキシアミン付加物は、上記脂環式エポキシ基とアミノ基の反応により生成する $-NH-$ 基（置換アミノ基）（さらに、アミン化合物（Ｂ１）を使用する場合には、アミン化合物（Ｂ１）が有する $-NH-$ 基（ q が１以上の場合））と、エポキシ化合物（Ａ）の脂環式エポキシ基との反応性に乏しいためと推測されるが、通常、分子内に $-NH-$ 基が未反応の状態で残存する。上記エポキシアミン付加物が分子内に有する $-NH-$ 基の数は、特に限定されないが、１～２００個が好ましく、より好ましくは１～１５０個、さらに好ましくは２～１００個である。エポキシアミン付加物が $-NH-$ 基を有しない場合、カルボキシル基末端ポリエステルとの反応性が低下する場合がある。なお、エポキシアミン付加物における $-NH-$ 基の数は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定される標準ポリスチレン換算の分子量を用いて、該エポキシアミン付加物を構成するエポキシ化合物（Ａ）とアミン化合物（Ｂ）の数を求めることにより算出することが可能である。

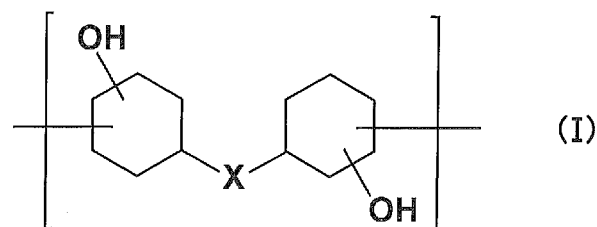
[0119] なお、グリシジル基を有するエポキシ化合物とアミン化合物（Ｂ）との反応により得られる化合物には、グリシジル基とアミノ基（無置換アミノ基）の反応により生成する $-NH-$ 基とグリシジル基との反応性が非常に高いため、通常、 $-NH-$ 基は実質的に残存しない。

[0120] 上記エポキシアミン付加物の数平均分子量は、特に限定されないが、２００～４００００が好ましく、より好ましくは３００～３００００、さらに好ましくは４００～２００００である。数平均分子量を２００以上とすることにより、グラフトポリマーの顔料に対する分散性が一層優れる傾向がある。また、グラフトポリマーの柔軟性、靱性が向上する傾向がある。一方、数平均分子量を４００００以下とすることにより、樹脂への溶解性やハンドリング性を良好に保つことができる。なお、エポキシアミン付加物の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により測定される標準ポリスチレン換算の分子量を用いて算出することができる。

[0121] 上記エポキシアミン付加物のガラス転移温度（ T_g ）は、特に限定されないが、 $-50 \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $-40 \sim 190^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $-30 \sim 180^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $20 \sim 180^\circ\text{C}$ である。ガラス転移温度が上記範囲であることにより、グラフトポリマーの顔料に対する分散性が一層優れる傾向がある。なお、エポキシアミン付加物の T_g は、例えば、示差走査熱量測定（DSC）、動的粘弾性測定などにより測定することが可能である。より詳しくは、実施例において開示した方法により測定できる。

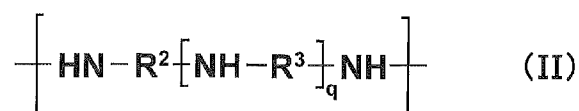
[0122] 上記エポキシアミン付加物は、エポキシ化合物（A）に由来する構成単位（構造単位）と、アミン化合物（B）に由来する構成単位とを有する。具体的には、下記式（I）で表される構成単位（構造単位；式（a）で表される化合物に由来する構成単位）と、下記式（II）で表される構成単位（アミン化合物（B1）に由来する構成単位）、下記式（III）で表される構成単位（アミン化合物（B3）に由来する構成単位）及び下記式（IV）で表される構成単位（アミン化合物（B2）に由来する構成単位）からなる群より選ばれる少なくとも1種の構成単位とを含むことが好ましい。また、両末端にアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）を有することが好ましい。

[化22]



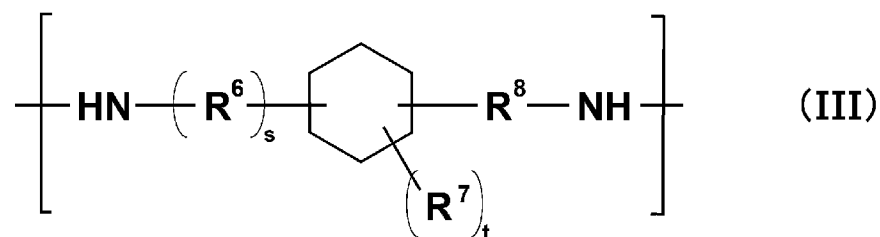
[式（I）中、Xは、上記式（a）におけるものと同じ。]

[化23]



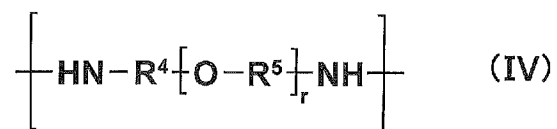
[式 (I I) 中、 R^2 、 R^3 、及び q は、上記式 (b-1) におけるものと同じ。]

[化24]



[式 (I I I) 中、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 s 、及び t は、上記式 (b-3) におけるものと同じ。]

[化25]



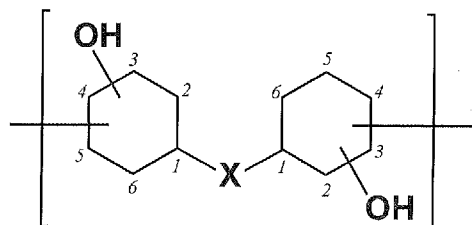
[式 (I V) 中、 R^4 、 R^5 、及び r は、上記式 (b-2) におけるものと同じ。]

[0123] エポキシ化合物 (A) とアミン化合物 (B) の付加形態 (重合形態) は、交互型、ランダム型、ブロック型の何れの形態であってもよい。

[0124] なお、上記式 (I) において、シクロヘキサン環を構成する炭素原子のうち、 X が結合した炭素原子を「1位」の炭素原子とすると、式 (I) に示される構成単位のそれぞれのシクロヘキサン環に結合するアミン化合物 (B) に由来する構成単位の窒素原子 ($-\text{NH}-$) の結合位置は、シクロヘキサン環の3位の炭素原子又は4位の炭素原子である。上記窒素原子の結合位置が3位の炭素原子である場合、式 (I) におけるシクロヘキサン環に結合するヒドロキシ基 ($-\text{OH}$) の結合位置は、4位の炭素原子である。また、上記窒素原子の結合位置がシクロヘキサン環の4位の炭素原子である場合、式 (I) におけるシクロヘキサン環に結合するヒドロキシ基 ($-\text{OH}$) の結合位置は、3位の炭素原子である。上記式 (I) 中の複数の (2以上の) シクロ

ヘキサン環における上記窒素原子の結合位置（又はヒドロキシ基の結合位置）は、それぞれ同じであってもよいし、異なってもよい。なお、式（１）中のシクロヘキサン環を構成する炭素原子に上述の位置番号を付すと、下記式のようなになる。

[化26]



[0125] {カルボキシル基末端ポリエステル}

上記カルボキシル基末端ポリエステルとしては、例えば、下記式（１）で表されるラク톤の開環重合により生成する構成単位を含有し、かつ、末端にカルボキシル基を有するポリエステルが挙げられる。上記カルボキシル基末端ポリエステルは、ポリエステル鎖の一方の末端にのみカルボキシル基を有することが好ましい。上記ラクトン化合物は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。なお、末端カルボキシル基（末端カルボキシル基のうち少なくとも一つ）は、エポキシアミン付加物のアミノ基やヒドロキシル基などと反応（例えば、付加反応、グラフト重合など）することができる。

[化27]



[0126] 上記式（１）における R^{11} は、置換されていてもよい炭素数１～１０のアルキレン基（直鎖アルキレン基、好ましくは炭素数２～５の直鎖アルキレン基（エチレン基、*n*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*n*-ヘキシレン基））

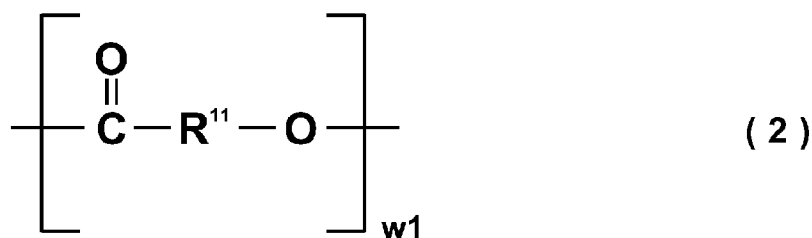
を示す。

[0127] 上記R¹¹における炭素数1～10のアルキレン基における置換基としては、特に限定されないが、例えば、ハロゲン原子、オキシ基、ヒドロキシ基、アルキル基、アルケニル基、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基など）などが挙げられる。中でもアルキル基（例えば炭素数1～10のアルキル基、好ましくは炭素数1～4のアルキル基、さらに好ましくはメチル基）が好ましい。

[0128] 上記式（1）で表されるラクトン化合物としては、特に限定されないが、例えば、ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、β-メチルーδ-バレロラクトン、β-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、2-メチルカプロラクトン、4-メチルカプロラクトンなどが挙げられる。中でも、工業的に入手容易なことに加え、開環重合物を得るための反応性が優れており、更に基材に対する相容性の観点から、ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、或いはその組み合わせが好ましい。即ち、本発明のグラフトポリマーは、側鎖のポリエステル構造として、ε-カプロラクトン又はδ-バレロラクTONを開環重合させて得られるカルボキシル基末端ポリエステル、或いはε-カプロラクトンとδ-バレロラクTONを開環共重合させて得られるカルボキシル基末端ポリエステルの構造を有することが好ましい。

[0129] 上記カルボキシル基末端ポリエステルとしては、特に限定されないが、例えば、下記式（2）で表される構成単位を有し、末端にカルボキシル基を有するポリエステルが挙げられる。

[化28]



[0130] 上記式（2）におけるw1（w1が付された括弧内の構成単位の繰り返し

数)は、1以上の整数を示し、好ましくは1～100、より好ましくは1～70、さらに好ましくは1～30である。上記式(2)における R^{11} は、上記式(1)における R^{11} と同じものが挙げられる。中でも、置換基として炭素数1～10のアルキル基(好ましくは炭素数1～4のアルキル基、さらに好ましくはメチル基)を有していてもよい炭素数1～10のアルキレン基(好ましくは炭素数2～5の直鎖アルキレン基)が好ましい。なお、 w_1 が2以上の整数の場合には、それぞれの括弧内の R^{11} (複数の R^{11})は同一であってもよいし、異なってもよい。また、二種以上の R^{11} を有する場合、 w_1 が付された括弧内の構造の付加形態(重合形態)はランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0131] 上記カルボキシル基末端ポリエステルの合成方法は、特に限定されないが、(i)モノカルボン酸へラク톤を付加させる付加反応、(ii)ヒドロキシカルボン酸へラク톤を付加させる付加反応、(iii)モノカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸およびラク톤の3成分を縮合させる縮合反応、(iv)ジカルボン酸、ジオール成分に、ラク톤、ヒドロキシカルボン酸、モノカルボン酸などを用いて縮合させる縮合反応、(v)2価以上の多価カルボン酸またはその酸無水物、多価アルコール、ラク톤、ヒドロキシカルボン酸などを用いて縮合させる縮合反応、などを挙げることができる。中でも、設計通りの分子量を有するカルボキシル基末端ポリエステルが得られやすいという観点から、上記(i)又は(ii)の合成方法が好ましい。

[0132] 上記カルボキシル基末端ポリエステルの合成に用いるモノカルボン酸としては、特に限定されないが、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、メトキシ酢酸などの脂肪族カルボン酸、アビエチン酸、フェニル酢酸などの芳香族カルボン酸などが挙げられる。中でも、工業的な入手のし易さ、グラフトポリマーの顔料に対する分散性の観点から、ラウリン酸が好ましい。上記モノカルボン酸は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。

[0133] 上記カルボキシル基末端ポリエステルの合成に用いるヒドロキシカルボン酸としては、特に限定されないが、飽和又は不飽和の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸などが挙げられる。具体的には、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ひまし油脂肪酸（ひまし油脂肪酸縮合物）、水添ひまし油脂肪酸、 δ -ヒドロキシ吉草酸、 ϵ -ヒドロシカプロン酸、*p*-ヒドロキシエチルオキシカルボン酸、2-ヒドロキシナフタレン-3-カルボン酸、2-ヒドロキシナフタレン-6-カルボン酸、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール吉草酸、2,2-ジメチロールペンタン酸、リンゴ酸、酒石酸、乳酸、グリコール酸、グルコン酸、ヒドロキシピバリン酸、11-オキシヘキサデカン酸、2-オキシドデカン酸、サリチル酸又はそれらの縮合物などが挙げられる。中でも、工業的な入手のし易さ、グラフトポリマーの顔料に対する分散性の観点から、リシノール酸、ひまし油脂肪酸又はそれらの縮合物が好ましい。上記ヒドロキシモノカルボン酸は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0134] 上記カルボキシル基末端ポリエステルの合成に用いる2価以上の多価カルボン酸またはその酸無水物としては、特に限定されないが、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン2酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、メチルテトラヒドロフタル酸、またはこれらの無水物などが挙げられる。上記2価以上の多価カルボン酸またはその酸無水物は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0135] 上記カルボキシル基末端ポリエステルの合成に用いる多価アルコールとしては、特に限定されないが、直鎖状又は分岐鎖状の多価脂肪族アルコール、脂環式多価アルコール、芳香族多価アルコールなどが挙げられる。具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1

、4-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチルペンタジオール、1,5-ペンタジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、シクロヘキサジメタノール、1,4-ジベンジルアルコールなどが挙げられる。上記多価アルコールは、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0136] カルボキシル基末端ポリエステルの合成は、反応速度が速くなり、熱交換能が向上するという観点から、触媒（エステル化触媒）及び／又は反応溶媒を使用することが好ましい。また、着色を抑制するという観点から、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で合成することが好ましい。

[0137] 上記カルボキシル基末端ポリエステルの合成に用いるエステル化触媒としては、特に限定されないが、例えば、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート、モノブチルスズヒドロキシブチルオキシドなどの有機スズ化合物、酸化第一スズ、塩化第一スズなどのスズ化合物、テトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネートなどが挙げられる。中でも、コスト、生産性の観点から、テトラブチルチタネートが好ましい。上記エステル化触媒は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0138] 上記エステル化触媒の使用量（2種以上のエステル化触媒を用いる場合は合計量）は、特に限定されないが、反応原料全量に対して、0.1～3000ppmが好ましい。エステル化触媒の使用量を0.1ppm以上とすることにより、ラクトンの開環重合速度が速くなり、生産性が向上する。また、3000ppm以下とすることにより、カルボキシル基末端ポリエステルの着色を抑制できる。

[0139] 上記カルボキシル基末端ポリエステルの合成に用いる反応溶媒としては、例えば、トルエン、キシレンなどの脱水溶媒が挙げられる。

[0140] 上記カルボキシル基末端ポリエステルを合成する際の温度は、原料の種類、モル比、触媒の種類、量、溶媒の種類、量などにより適宜選択でき、例えば120～220℃（好ましくは160～210℃）が挙げられる。反応温

度を120℃以上とすることにより、反応速度が速くなる。また、220℃以下とすることにより、副反応（例えばラクトン重合体のラクトンモノマーへの分解、環状のラクトンダイマーの生成など）が起こりにくく、目的の分子量のカルボキシル基末端ポリエステルが得られやすい。また、カルボキシル基末端ポリエステルの着色を抑制することができる。

[0141] 上記カルボキシル基末端ポリエステルは、例えば、脱水管及びコンデンサーを装備した反応器に、上記の原料を仕込み、窒素ガスなどの不活性ガス気流下で反応させることにより、合成することができる。反応溶媒を使用した場合は、反応終了後、蒸留などの操作により反応溶媒を除去してもよいし、そのままエポキシアミン付加物との反応に用いてもよい。

[0142] 上記カルボキシル基末端ポリエステルの酸価は、特に限定されないが、例えば、1～200が好ましい。酸価が1以上であることにより、カルボキシル基末端ポリエステルの粘度を適当な範囲とすることができる。酸化が200以下であることにより、カルボキシル基末端ポリエステルの分子量が適当な範囲となって、顔料の周囲に反撥層が形成されやすくなり、顔料に対する分散性が向上する。なお、上記酸価は、JIS K-1557に準拠して測定した酸価をいう。

[0143] 上記カルボキシル基末端ポリエステルの重量平均分子量は、特に限定されないが、100～5000が好ましい。重量平均分子量が上記範囲であることにより、顔料の周囲に十分な立体反撥層を形成して分散性が向上し、塗料、インキ用ビヒクルなどの顔料との相溶性が向上する。なお、上記重量平均分子量は、NMR法によって測定した値をいう。

[0144] [グラフトポリマーの製造方法]

本発明のグラフトポリマーは、例えば、エポキシ化合物（A）とアミン化合物（B）との反応により得られる上記エポキシアミン付加物と、ポリエステル（例えば、上記カルボキシル基末端ポリエステルなど）との反応（例えば、グラフト重合）により得ることができる。より具体的には、例えば、エポキシ化合物（A）に由来する構成単位における－OH基（例えば、式（

Ⅰ)における－OH基など)や、エポキシ－アミン付加物のアミン化合物(B)に由来する構成単位における－NH－基(例えば、式(ⅠⅠ)、(ⅠⅠⅠ)、(ⅠⅤ)における－NH－基など)と、カルボキシル基末端ポリエステル(例えば、末端カルボキシル基など)とを反応させることにより、グラフトポリマーが生成される。

[0145] 上記エポキシ－アミン付加物と、上記カルボキシル基末端ポリエステルとの反応において、反応の原料の総量(エポキシ－アミン付加物とカルボキシル基末端ポリエステルとを含む原料の総量)(100重量%)中の上記エポキシ－アミン付加物の割合は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、より好ましくは5～40重量%、さらに好ましくは10～30重量%である。エポキシ－アミン付加物の割合を上記範囲とすることにより、エポキシ－アミン付加物とカルボキシル基末端ポリエステルとの反応効率が向上する。

なお、2種以上のエポキシ－アミン付加物を用いる場合は、全てのエポキシ－アミン付加物の総量(合計量)が上記範囲内であることが好ましい。

[0146] 上記エポキシ－アミン付加物と、上記カルボキシル基末端ポリエステルとの反応において、反応の原料の総量(エポキシ－アミン付加物とカルボキシル基末端ポリエステルとを含む原料の総量)(100重量%)中の上記カルボキシル基末端ポリエステルの割合は、特に限定されないが、50～99重量%が好ましく、より好ましくは60～95重量%、さらに好ましくは70～90重量%である。カルボキシル基末端ポリエステルの割合を上記範囲とすることにより、エポキシ－アミン付加物とカルボキシル基末端ポリエステルとの反応効率が向上する。

なお、2種以上のカルボキシル基末端ポリエステルを用いる場合は、全てのカルボキシル基末端ポリエステルの総量が上記範囲内であることが好ましい。

[0147] 上記エポキシ－アミン付加物と、上記カルボキシル基末端ポリエステルとの反応において、エポキシ－アミン付加物に対するカルボキシル基末端ポリ

エステル割合（重量比、カルボキシル基末端ポリエステル／エポキシエーミン付加物）は、特に限定されないが、1.01～10.00が好ましく、より好ましくは1.50～8.00、さらに好ましくは2.00～6.00である。割合を上記範囲とすることにより、エポキシエーミン付加物とカルボキシル基末端ポリエステルとの反応効率が向上する。

[0148] 上記エポキシエーミン付加物と、上記カルボキシル基末端ポリエステルとの反応は、溶媒の存在下で進行させることもできるし、溶媒の非存在下で（即ち、無溶媒で）進行させることもできる。上記溶媒としては、特に限定されないが、例えば、上述のエポキシ化合物（A）とアミン化合物（B）と反応で例示した溶媒が挙げられる。上記溶媒は一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。上記溶媒の使用量は、特に限定されず、適宜設定可能である。

[0149] 上記エポキシエーミン付加物と、上記カルボキシル基末端ポリエステルとの反応には、例えば、重合開始剤、触媒、溶剤、酸化防止剤などを用いてもよい。

[0150] 上記エポキシエーミン付加物と、上記カルボキシル基末端ポリエステルとの反応は、公知乃至慣用の方法により進行させることができ、特に限定されないが、例えば、エポキシエーミン付加物とカルボキシル基末端ポリエステルとを反応容器に一括で仕込んで反応させることもできるし、エポキシエーミン付加物とカルボキシル基末端ポリエステルのいずれか一方を反応容器に仕込んでおき、他方を添加（例えば、上述の逐次添加）して反応させることもできる。中でも、より均一な組成のグラフトポリマーが得られるという観点で、カルボキシル基末端ポリエステルを反応容器に仕込んでおき、ここにエポキシエーミン付加物を一括に仕込んで反応させることが好ましい。

[0151] 上記反応における温度（反応温度）は、特に限定されないが、例えば、0～200℃（例えば、15～150℃）の範囲から適宜選択可能である。また、上記反応を実施する時間（反応時間）は、特に限定されないが、例えば、0.2～20時間（例えば、1～10時間）の範囲から適宜選択可能であ

る。

[0152] 上記反応は、常圧下、加圧下、減圧下のいずれにおいても実施することができる。また、上記反応を実施する雰囲気は、特に限定されないが、不活性ガス（例えば、窒素、アルゴンなど）中、空気中などのいずれの雰囲気においても実施することができる。また、上記反応は、攪拌しながら行ってもよいし、攪拌をしなくてもよい。

[0153] 上記反応は、特に限定されず、回分方式（バッチ式）、半回分方式、連続流通方式のいずれの方式によっても実施することができる。

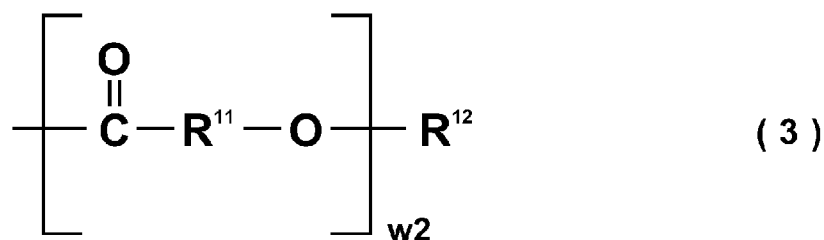
[0154] 上記反応の後、本発明のグラフトポリマーは、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの公知乃至慣用の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段などにより分離精製することが可能である。

[0155] 本発明のグラフトポリマーにおいて、エポキシエーミン付加物中のアミノ基（例えば、エポキシエーミン付加物の両末端のアミノ基など）が、ポリエステル（例えば、カルボキシル基末端ポリエステルなど）との反応により、なくなっている場合がある。本発明のグラフトポリマーは、アミノ基を有していてもよいし（アミノ基含有グラフトポリマーであってもよいし）、有していなくてもよい。

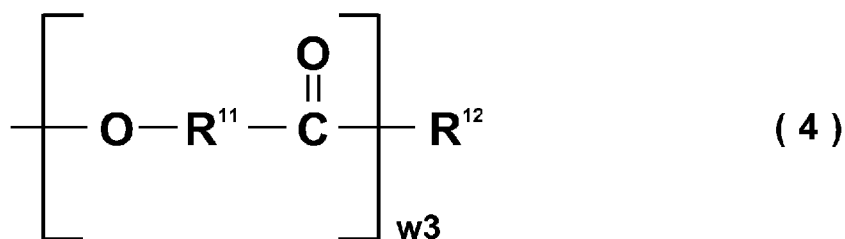
また、本発明のグラフトポリマーは、主鎖に（例えば、エポキシエーミン付加物の構造に）、2級アミノ基（例えば、 $-NH-$ 基など）を有していてもよい。2級アミノ基の数は、特に限定されないが、例えば1～1000個（好ましくは2～800個、より好ましくは5～500個、さらに好ましくは10～300個）が挙げられる。

[0156] 本発明のグラフトポリマーは、側鎖としてポリエステル構造を有する。複数の側鎖を有する場合、それぞれの側鎖の構造は同じであってもよいし異なってもよい。側鎖のポリエステル構造は、特に限定されないが、上記カルボキシル基末端ポリエステルの構造が好ましい。中でも、下記式（3）又は（4）で表されるポリエステル構造が好ましい。

[化29]



[化30]



[0157] 上記式(3)及び(4)における R^{11} は、上記式(1)における R^{11} と、同様の基が挙げられる。中でも置換基として炭素数1～10のアルキル基（好ましくは炭素数1～4のアルキル基、さらに好ましくはメチル基）を有していてもよい炭素数1～10のアルキレン基（好ましくは炭素数2～5の直鎖アルキレン基）が好ましい。

上記式(3)及び(4)における R^{11} は、同じであってもよいし異なってもよい。上記式(3)及び(4)における R^{11} は、上記式(1)及び／又は(2)における R^{11} と同じであってもよいし異なってもよい。

[0158] 上記式(3)及び(4)における R^{12} は、上記カルボキシル基末端ポリエステルの合成に用いる上記モノカルボン酸、上記ヒドロキシカルボン酸又は上記多価カルボン酸に由来する基が挙げられる。上記式(3)及び(4)における R^{12} は、同じであってもよいし異なってもよい。

[0159] 上記式(3)における $w2$ （ $w2$ が付された括弧内の構造単位の繰り返し数）、及び上記式(4)における $w3$ （ $w3$ が付された括弧内の構造単位の繰り返し数）は、1以上の整数を示し、好ましくは1～100、より好ましくは1～70、さらに好ましくは1～30である。なお、 $w2$ 及び／又は $w3$ が2以上の整数の場合には、それぞれの括弧内の R^{11} （複数の R^{11} ）は同一

であってもよいし、異なってもよい。w 2とw 3とは、同じであってもよいし異なってもよい。また、二種以上のR¹¹を有する場合、w 2又はw 3が付された括弧内の構造の付加形態（重合形態）はランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0160] 本発明のグラフトポリマーの用途は、特に限定されないが、顔料の分散剤、その他無機フィラーの分散剤などとして用いることができる。

[0161] 本発明のグラフトポリマーは、主鎖が分子内に2個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物（A）と、分子内に2個以上のアミノ基を有するアミン化合物（B）との反応により得られるエポキシ-アミン付加物の構造を有するため、エポキシ化合物やアミン化合物の種類によって主鎖の構造を様々に変化させることができ、主鎖の構造の自由度が向上し、グラフトポリマー全体として、顔料の分散性が向上する。さらに、主鎖中の、エポキシ化合物（A）に由来する構成単位部分と、アミン化合物（B）に由来する構成単位部分とが、それぞれ異なる性質を有することにより、グラフトポリマー全体としての分散性が一層向上すると考えられる。また、本発明のグラフトポリマーは、アミン化合物（B）を変更すれば（例えば、アミン化合物（B）の組み合わせや割合などを変更すれば）、主鎖中のアミンアダクト部分の構造を変更できるため、各種の基材への濡れ性や密着性を調整しやすいと考えられる。側鎖としてカルボキシル基末端ポリエステルのポリエステル構造を有する場合は、顔料の周囲に立体的な反撥層を形成して分散性が一層向上する。また、本発明のグラフトポリマーは、貯蔵安定性にも優れ、短時間で分散状態を形成することができる。

[0162] [分散剤]

本発明の分散剤は、本発明のグラフトポリマーを含む。本発明の分散剤は、本発明のグラフトポリマーのみであってもよいし、他の分散性化合物を含んでもよい。中でも、顔料に対する分散性に優れるという観点から、本発明のグラフトポリマーのみであることが好ましい。

[0163] 上記他の分散性化合物としては、特に限定されないが、硫酸塩、スルホン

酸塩、リン酸塩等のアニオン性化合物、脂肪族アミン塩等のカチオン性化合物、非イオン系化合物、高分子化合物などが挙げられる。

[0164] 本発明の分散剤中の本発明のグラフトポリマーの割合は、特に限定されないが、分散剤全量（１００重量％）に対して、３０～１００重量％が好ましく、より好ましくは４０～９５重量％、さらに好ましくは５０～９０重量％である。

[0165] 本発明の分散剤は、更に溶剤、レベリング剤、消泡剤、界面活性剤、難燃剤、酸化防止剤、防腐剤などを含んでもよい。

[0166] [顔料組成物]

本発明の分散剤と顔料とを配合（混合）することにより、顔料組成物（顔料分散組成物）が得られる。即ち、上記顔料組成物は、少なくとも本発明のグラフトポリマーと顔料とを含む。上記顔料組成物は、本発明の分散剤以外の分散剤を含んでもよい。

[0167] 上記顔料としては、特に限定されないが、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、黄色酸化鉄、ベンガラ、黄鉛、カーボンブラック、などの無機顔料、フタロシアニン類、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合多環系顔料（スレン系、インジゴ系、ペリレン系、ペリノン系、フタロン系、ジオキサジン系、キナクリドン系、イソインドリノン系、ジケトピロロピロール系顔料）などが挙げられる。

[0168] 上記顔料組成物には、塗料用樹脂、溶剤、レベリング剤、消泡剤、界面活性剤、難燃剤、酸化防止剤、防腐剤などが含まれていてもよい。上記塗料用樹脂としては、特に限定されないが、アルキッド樹脂、オイルフリーアルキッド樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。

[0169] 上記顔料組成物における、本発明のグラフトポリマーの含有量は、特に限定されないが、顔料組成物全量（１００重量％）に対して、１～５０重量％が好ましく、より好ましくは２～４０重量％、さらに好ましくは３～３０重量％である。グラフトポリマーの含有量を上記範囲とすることにより、顔料に対する分散性が向上する傾向がある。

- [0170] 上記顔料組成物の製造方法は、特に限定されないが、本発明のグラフトポリマー、顔料などの各成分を、所定の割合で攪拌、混合することにより製造することができる。
- [0171] 上記顔料組成物において、本発明のグラフトポリマーが顔料と反応するため、組成物中でグラフトポリマーが凝集したり結晶化しにくい。
- [0172] 上述のように、本発明のグラフトポリマーは多種多様な顔料に対して優れた分散性（分散効果）を発揮する。このため、本発明のグラフトポリマー及びこれを含む組成物（例えば、上述の分散剤、顔料組成物等）は、例えば、液晶パネル等の微細色分解用のフィルター、液晶パネルの薄膜トランジスタ側基材等に使用し得る液晶パネル用組成物；光学的カラーフィルターにおけるブラックマトリックスの形成用組成物（ブラックマトリックス形成用組成物）；カラーフィルターを形成するための着色組成物；油性黒色顔料筆記具インキを調製し得る筆記具インキ用油性黒色含量分散液；着色顔料又はカーボンブラックを含有する顔料分散体（例えば、塗料用の顔料分散剤）；カーボンブラックを含有する分散液及び黒色感光性組成物（例えば、光硬化性塗料、光硬化性接着剤、印刷板・印刷配線板用フォトレジスト等に用いられる黒色感光性組成物）；カーボンブラックを用いた活性エネルギー線硬化型インクジェットインク；非水系インクジェットインク（非水系インク組成物）；導電材分散液（例えば、電池等における電極ペースト、導電材被覆活物質用の導電材分散液）；黒泳動粒子を含有する電気泳動分散液（例えば、画像表示媒体、画像表示装置用の電気泳動分散液）；黒色色材（例えば、チタンブラック）を含む着色組成物（例えば、塗料、プラスチック材料、インク、電子部品材料用の着色組成物）等の態様・用途で好ましく使用することができる。本発明のグラフトポリマー及びこれを含む組成物をこれらの態様・用途で使用するにより、例えば、カラーフィルター、電極基板、液晶表示装置（液晶パネル）、油性黒色顔料筆記具インキ、筆記具、塗料（例えば、ソリッド塗料、メタリック塗料）、光硬化性塗料、光硬化性接着剤、印刷板、印刷配線板、インクジェットインク（例えば、活性エネルギー線硬化型イ

ンクジェットインク、非水系インクジェットインク）、電極ペースト、導電材被覆活物質、電池（例えば、リチウムイオン電池）黒泳動粒子を利用した画像表示媒体や画像表示装置（例えば、電子ペーパー）、プラスチック材料、印刷インク、熱転写インク、遮光膜、電気毛管表示装置、エレクトロウェットティング表示装置、エレクトロクロミック表示装置、光学素子（例えば、光学シャッター、光ピックアップ装置、液体光学レンズ）等の各種物品が得られる。但し、本発明のグラフトポリマー及びこれを含む組成物の使用態様・用途は、これらに限定されるものではない。

実施例

[0173] 以下、本発明について実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

[0174] （製造例 1）

コンデンサー、窒素導入管、かくはん機、温度計および脱水管を備えた 2 L 反応器に、ラウリン酸（acid chem 社製）171 g、 ϵ -カプロラクトン 829 g およびテトラブチルチタネート 0.1 g を仕込み、窒素気流下、200℃で反応させ、残存するカプロラクトンが 1% 以下になるまで加熱し、カルボキシル基末端ポリエステルを合成した。得られたカルボキシル基末端ポリエステル 1（側鎖 1）の酸価は 48 KOH mg/g であった。

[0175] （製造例 2）

コンデンサー、窒素導入管、かくはん機、温度計および脱水管を備えた 2 L 反応器に、リシノール酸 723 g、 ϵ -カプロラクトン 277 g およびテトラブチルチタネート 2 g 仕込み、窒素気流下、反応混合物の酸価が 50.5 mg KOH/g に達するまで、窒素雰囲気下で 170℃ 6 時間攪拌し、カルボキシル基末端ポリエステル 2（側鎖 2、ランダム共重合体）を合成した。

[0176] （製造例 3）

コンデンサー、窒素導入管、かくはん機、温度計および脱水管を備えた 2 L 反応器に、縮合リシノール酸（商品名「HSC60D」、豊国製油（株）製

) 747 g、 ϵ -カプロラクトン 183 g およびテトラブチルチタネート 0.1 g を仕込み、窒素気流下、150℃で反応させ、残存するカプロラクトンが1%以下になるまで加熱し、カルボキシル基末端ポリエステル3（側鎖3、ブロック共重合体）を合成した。得られたカルボキシル基末端ポリエステル3の酸価は48 KOH mg / g であった。

[0177]（製造例4）

1 L のステンレス製反応容器に、アミン化合物（トリエチレントトラミン（商品名「TETA」、HUNTSMAN社製））372.0 g を入れ、ここに、窒素雰囲気下、160℃にてエポキシ化合物（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（3,4-エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート（商品名「セロキサイド2021P」、（株）ダイセル製））627.6 g を60分かけて滴下した。その後、200℃で3時間、さらに220℃で2時間攪拌を行い反応させることにより、エポキシアミン付加物を得た。

放冷後、内容物が流動性を有している段階（130～150℃）で反応容器から離型紙上に流し出し、これをさらに冷却して固化させた後、粉砕することによってエポキシアミン付加物1（アミンアダクト1、主鎖1）990 g を得た。

[0178]（製造例5）

1 L のステンレス製反応容器に、アミン化合物（トリエチレントトラミン（商品名「TETA」、HUNTSMAN社製）228.0 g とイソホロンジアミン（商品名「ベスタミンIPD」、エボニックデグサジャパン（株）製）171.0 g を混合したもの）を入れ、ここに、窒素雰囲気下、160℃にてエポキシ化合物（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（3,4-エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート（商品名「セロキサイド2021P」、（株）ダイセル製））632.5 g を60分かけて滴下した。その後、200℃で3時間、さらに220℃で2時間攪拌を行い反応させることにより、エポキシアミン付加物を得た。

放冷後、内容物が流動性を有している段階（130～150℃）で反応容

器から離型紙上に流し出し、これをさらに冷却して固化させた後、粉碎することによってエポキシアミン付加物 2（アミンアダクト 2、主鎖 2）1000g を得た。

[0179]（製造例 6）

1 L のステンレス製反応容器に、アミン化合物（アミン末端ポリプロピレングリコール（商品名「JEFFAMINE D-230」、HUNTSMAN 社製））390.0g を入れ、ここに、窒素雰囲気下、160℃にてエポキシ化合物（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（3,4-エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート（商品名「セロキサイド 2021P」、（株）ダイセル製））409.8g を60分かけて滴下した。その後、200℃で3時間、さらに220℃で2時間攪拌を行い反応させることにより、エポキシアミン付加物を得た。

放冷後、内容物が流動性を有している段階（130～150℃）で反応容器から離型紙上に流し出し、これをさらに冷却して固化させた後、粉碎することによってエポキシアミン付加物 3（アミンアダクト 3、主鎖 3）790g を得た。

[0180]（製造例 7）

1 L のステンレス製反応容器に、アミン化合物（アミン末端ポリプロピレングリコール（商品名「JEFFAMINE D-230」、HUNTSMAN 社製）120.0g とイソホロンジアミン（商品名「ベスタミン I PD」、エボニックデグサジャパン（株）製）120.0g）、及びエポキシ化合物（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（3,4-エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート（商品名「セロキサイド 2021P」、（株）ダイセル製）299.5g を入れ、窒素雰囲気下、160℃にて2時間攪拌を行い反応させることにより、エポキシアミン付加物を得た。

放冷後、内容物が流動性を有している段階（130～150℃）で反応容器から離型紙上に流し出し、これをさらに冷却して固化させた後、粉碎することによってエポキシアミン付加物 4（アミンアダクト 4、主鎖 4）53

0 g を得た。

[0181] (製造例 8)

コンデンサー、窒素導入管、かくはん機、温度計および脱水管を備えた 2 L 反応器に、ラウリン酸 (acid chem 社製) 171 g、 ϵ -カプロラクトン 441 g、 δ -バレロラクトン 387 g およびテトラブチルチタネート 0.1 g を仕込み、窒素気流下、200℃で反応させ、残存するカプロラクトン及びバレロラクトンが 1%以下になるまで加熱し、カルボキシル基末端ポリエステルを合成した。得られたカルボキシル基末端ポリエステル 4 (側鎖 4、ランダム共重合体) の酸価は 48 KOH mg/g であった。

[0182] (実施例 1)

コンデンサー、窒素導入管、かくはん機および温度計を備えた 1000 mL 反応器にカルボキシル基末端ポリエステル 1 (側鎖 1) を 856 部仕込み、ついでエポキシエーミン付加物 1 を 144 部仕込み、120℃で反応させた。反応開始から 8 時間後で反応を停止し、グラフトポリマーを得た。

[0183] (実施例 2 ~ 13)

表 1 に示す組成にて、実施例 1 と同様の手順により、グラフトポリマーを調製した。

[0184]

[表1]

(表1)

	カルボキシル基末端ポリエステル (重量部)	エポキシエーミン付加物 (アミンダクト) (重量部)
実施例1	カルボキシル基末端ポリエステル1 856部	エポキシエーミン付加物1 144部
実施例2	カルボキシル基末端ポリエステル1 824部	エポキシエーミン付加物2 176部
実施例3	カルボキシル基末端ポリエステル1 712部	エポキシエーミン付加物3 288部
実施例4	カルボキシル基末端ポリエステル1 727部	エポキシエーミン付加物4 273部
実施例5	カルボキシル基末端ポリエステル2 850部	エポキシエーミン付加物1 150部
実施例6	カルボキシル基末端ポリエステル2 816部	エポキシエーミン付加物2 184部
実施例7	カルボキシル基末端ポリエステル2 702部	エポキシエーミン付加物3 298部
実施例8	カルボキシル基末端ポリエステル2 716部	エポキシエーミン付加物4 284部
実施例9	カルボキシル基末端ポリエステル3 856部	エポキシエーミン付加物1 144部
実施例10	カルボキシル基末端ポリエステル3 824部	エポキシエーミン付加物2 176部
実施例11	カルボキシル基末端ポリエステル3 712部	エポキシエーミン付加物3 288部
実施例12	カルボキシル基末端ポリエステル3 727部	エポキシエーミン付加物4 273部
実施例13	カルボキシル基末端ポリエステル4 856部	エポキシエーミン付加物1 144部

[0185] [評価]

実施例で得られたサンプルについて、下記の評価を行った。

[0186] (酸価)

J I S K - 1 5 5 7 に準拠して、酸価を測定した。

[0187] (顔料分散性)

[顔料分散剤による顔料ペーストの調製]

実施例1で得られたグラフトポリマー又は市販の顔料分散剤 (S o l s p e r s e 2 4 0 0 0、L u b r i z o l 社製) に、表2に示す配合量で顔料、溶剤を配合し、さらにガラスビーズを加え、分散機 (レッドデビル社製)

で分散させ、その後、ガラスビーズを濾過により取り除き、顔料が顔料分散剤（グラフトポリマー）によって分散された顔料分散ペーストを得た。

得られた顔料分散ペーストにつき、目視にて顔料分散ペーストの流動性を以下の基準にて評価した。評価結果を、表 2 に示す。なお、表 2 中の数値は重量部を示す。

顔料分散ペーストを調製するときの濾過状態と濾液の粘度を観察し、ガラスビーズの濾過が可能でかつ流動性の良好なものを、「分散良好」、ガラスビーズの濾過ができないものを、「分散せず」と評価した。

[0188] [表2]

(表 2)

分散剤	種類	実施例 1	市販品
	添加量 (部)	1	1
顔料	MA-100 (三菱化学社製)	5	5
溶剤	メトキシプロピルアセテート	40	40
	ガラスビーズ	50	50
	顔料分散ペースト	分散良好	分散せず

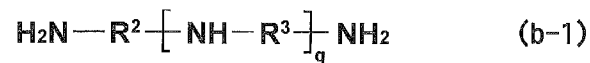
請求の範囲

[請求項1] 主鎖として、分子内に2個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物（A）と、分子内に2個以上のアミノ基を有するアミン化合物（B）との反応により得られるエポキシアミン付加物の構造を有し、

側鎖として、ポリエステル構造を有することを特徴とするグラフトポリマー。

[請求項2] アミン化合物（B）が、下記式（b-1）

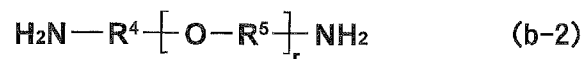
[化1]



[式中、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、直鎖、分岐鎖、若しくは環状の二価の脂肪族炭化水素基、又は、直鎖若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の1以上と環状の脂肪族炭化水素基の1以上とが直接又はヘテロ原子を含む連結基を介して連結した二価の基を示す。 q は、0又は1以上の整数を示す。]

で表されるアミン化合物（B1）、下記式（b-2）

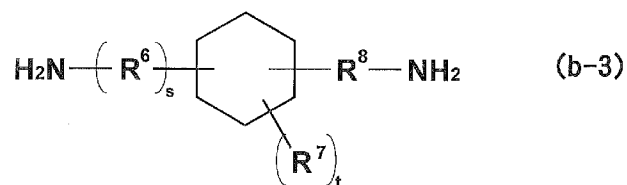
[化2]



[式中、 R^4 及び R^5 は、同一又は異なって、直鎖、分岐鎖、若しくは環状の二価の脂肪族炭化水素基、又は、直鎖若しくは分岐鎖状の脂肪族炭化水素基の1以上と環状の脂肪族炭化水素基の1以上とが連結して形成される二価の基を示す。 r は、1以上の整数を示す。]

で表されるアミン化合物（B2）、及び下記式（b-3）

[化3]



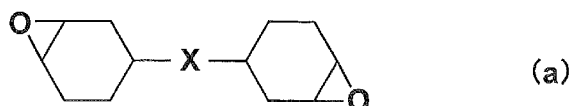
[式中、R⁶及びR⁸は、同一又は異なって、炭素数1～4のアルキレン基、又は炭素数6～12のアリーレン基を示す。sは、0又は1を示す。R⁷は、一価の有機基、一価の酸素原子含有基、一価の硫黄原子含有基、一価の窒素原子含有基、又はハロゲン原子を示す。tは、0～10の整数を示す。]

で表されるアミン化合物（B3）からなる群より選択される少なくとも一種のアミン化合物を含む請求項1に記載のグラフトポリマー。

[請求項3]

エポキシ化合物（A）が、下記式（a）で表される化合物である請求項1又は2に記載のグラフトポリマー。

[化4]



[式中、Xは単結合、又は1以上の原子を有する二価の基を示す。]

[請求項4]

前記側鎖におけるポリエステル構造として、ε-カプロラク톤を開環重合させて得られるカルボキシル基末端ポリエステルの構造を有する請求項1～3の何れか1項に記載のグラフトポリマー。

[請求項5]

前記側鎖におけるポリエステル構造として、ε-カプロラク톤とδ-バレロラク톤を開環共重合させて得られるカルボキシル基末端ポリエステルの構造を有する請求項1～3の何れか1項に記載のグラフトポリマー。

[請求項6]

請求項1～5の何れか1項に記載のグラフトポリマーを含む分散剤。

[請求項7] 分子内に2個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物（A）と、分子内に2個以上のアミノ基を有するアミン化合物（B）との反応により得られるエポキシ-アミン付加物と、カルボキシル基末端ポリエステルとを反応させることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載のグラフトポリマーの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G81/00(2006.01)i, B01F17/52(2006.01)i, C08G59/50(2006.01)n, C08G63/08(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G2/00-85/00, B01F17/00-17/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 58-32628 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 25 February 1983 (25.02.1983), claims; page 2, lower right column, lines 5 to 6 & US 4521570 A claims; around line 60 of column 5 & GB 2101605 A	1-5 6-7
A	Julia Theis, Helmut Ritter, Formation of epoxide-amine oligo-adducts as OH-functionalized initiators for the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone, Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2010, Vol.6, p.938-944	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 October 2015 (21.10.15)Date of mailing of the international search report
02 November 2015 (02.11.15)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071478

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-233068 A (NOF Corp.), 17 October 1986 (17.10.1986), (Family: none)	1-7
A	JP 1-225619 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 08 September 1989 (08.09.1989), & US 5037899 A & EP 339773 A1	1-7
A	JP 58-21416 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 08 February 1983 (08.02.1983), & US 4522984 A & GB 2101605 A	1-7
A	JP 57-164116 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 08 October 1982 (08.10.1982), (Family: none)	1-7
A	JP 3-126954 A (Ricoh Co., Ltd.), 30 May 1991 (30.05.1991), (Family: none)	1-7
A	JP 2-91169 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 30 March 1990 (30.03.1990), & US 5126413 A & US 5225461 A	1-7
A	JP 2003-12764 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 15 January 2003 (15.01.2003), (Family: none)	1-7
A	JP 2000-290584 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 17 October 2000 (17.10.2000), & US 2002/0177674 A1 & US 2003/0004282 A1 & EP 1026188 A2	1-7
A	JP 63-189419 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 05 August 1988 (05.08.1988), & US 4829105 A & EP 276872 A2	1-7
A	JP 63-189420 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 05 August 1988 (05.08.1988), & US 4829105 A & EP 276872 A2	1-7
A	JP 60-155223 A (Union Carbide Corp.), 15 August 1985 (15.08.1985), & US 4567216 A & EP 148493 A2	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G81/00(2006.01)i, B01F17/52(2006.01)i, C08G59/50(2006.01)n, C08G63/08(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G2/00-85/00, B01F17/00-17/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 58-32628 A (ダイセル化学工業株式会社) 1983.02.25, 特許請求 の範囲, 第2頁右下欄第5~6行 & US 4521570 A, claims, 第5欄の行番号[60]付近 & GB 2101605 A	1-5 6-7
A	Julia Theis, Helmut Ritter, Formation of epoxide-amine oligo-adducts as OH-functionalized initiators for the ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone, Beilstein Journal of Organic Chemistry, 2010, Vol.6, p.938-944	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 2 . 1 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

4 J

9 4 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 61-233068 A (日本油脂株式会社) 1986. 10. 17 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 1-225619 A (三井石油化学工業株式会社) 1989. 09. 08 & US 5037899 A & EP 339773 A1	1-7
A	JP 58-21416 A (ダイセル化学工業株式会社) 1983. 02. 08 & US 4522984 A & GB 2101605 A	1-7
A	JP 57-164116 A (ダイセル化学工業株式会社) 1982. 10. 08 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 3-126954 A (株式会社リコー) 1991. 05. 30 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2-91169 A (関西ペイント株式会社) 1990. 03. 30 & US 5126413 A & US 5225461 A	1-7
A	JP 2003-12764 A (関西ペイント株式会社) 2003. 01. 15 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-290584 A (関西ペイント株式会社) 2000. 10. 17 & US 2002/0177674 A1 & US 2003/0004282 A1 & EP 1026188 A2	1-7
A	JP 63-189419 A (日本ペイント株式会社) 1988. 08. 05 & US 4829105 A & EP 276872 A2	1-7
A	JP 63-189420 A (日本ペイント株式会社) 1988. 08. 05 & US 4829105 A & EP 276872 A2	1-7
A	JP 60-155223 A (ユニオン、カーバイド、コーポレーション) 1985. 08. 15 & US 4567216 A & EP 148493 A2	1-7