

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3718915号
(P3718915)

(45) 発行日 平成17年11月24日(2005.11.24)

(24) 登録日 平成17年9月16日(2005.9.16)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 F 26/02
B O 1 F 17/16
B O 1 F 17/52
C O 8 G 81/02
C O 8 L 101/00C O 8 F 26/02
B O 1 F 17/16
B O 1 F 17/52
C O 8 G 81/02
C O 8 L 101/00

請求項の数 7 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-237036
 (22) 出願日 平成8年9月6日(1996.9.6)
 (65) 公開番号 特開平9-169821
 (43) 公開日 平成9年6月30日(1997.6.30)
 審査請求日 平成14年12月13日(2002.12.13)
 (31) 優先権主張番号 特願平7-267486
 (32) 優先日 平成7年10月16日(1995.10.16)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000000066
 味の素株式会社
 東京都中央区京橋1丁目15番1号
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (74) 代理人 100080403
 弁理士 中村 至
 (74) 代理人 100094776
 弁理士 船山 武
 (72) 発明者 田中 祐之
 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1番1号 味の素株式会社中央研究所内
 (72) 発明者 岡安 寿明
 神奈川県川崎市川崎区鈴木町1番1号 味の素株式会社中央研究所内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料分散剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(I)で表されるポリアリルアミン誘導体

【化1】



[XおよびYは、それぞれ独立に水素、重合開始剤残基または連鎖移動触媒残基のいずれかを表し、R¹は遊離のアミノ基を表しまたは一般式(II)もしくは(III)で示される基を表し、nは2から1,000の整数を表す。但しn個のR¹中、少なくとも1個は一般式(III)で示される基である。

【化2】



(R² は遊離のカルボン酸を有するポリエステル、遊離のカルボン酸を有するポリアミドまたは遊離のカルボン酸を有するポリエステルアミドのいずれかからカルボキシル基を除いた基を表す。但し、R² が前記ポリエステルであるとき、n個のR¹ に対する一般式(III)のR¹ の数の割合は60%から95%であり、かつ前記ポリアリルアミン誘導体の酸価は2.5から50mg KOH/gであり、かつ前記ポリエステルの分子量は300から20,000である。)

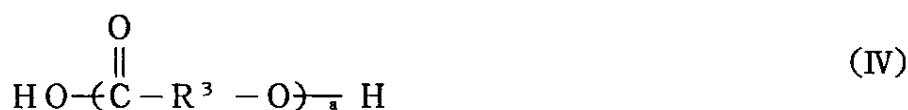
10

を有効成分として含有する顔料分散剤。

【請求項2】

前記ポリエステルが一般式(IV)で表される請求項1に記載の顔料分散剤。

【化3】



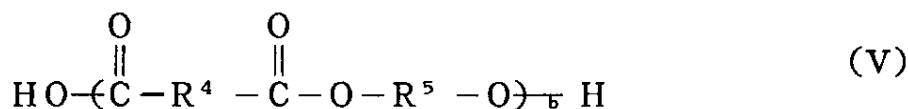
20

(R³ は炭素原子数2から20の直鎖状または分岐のアルキレン基を表し、aは2から100の整数を表す。)

【請求項3】

前記ポリエステルが一般式(V)で表される請求項1に記載の顔料分散剤。

【化4】



30

(R⁴ は、炭素原子数2から20の直鎖状もしくは分岐のアルキレン基、C₆H₄またはCH=CHを表し、R⁵ は炭素原子数2から20の直鎖状もしくは分岐のアルキレン基を表しまたはポリアルキレングリコールから2つの水酸基を除いた基を表し、bは2から100の整数を表す。但し、前記直鎖状または分岐のアルキレン基の鎖中にエーテル結合を有していてもよい。)

【請求項4】

顔料を請求項1から3のいずれか一項に記載の顔料分散剤で処理したことを特徴とする処理顔料。

40

【請求項5】

請求項1から3のいずれか一項に記載の顔料分散剤、樹脂及び顔料よりなる顔料含有樹脂組成物。

【請求項6】

請求項1から3のいずれか一項に記載の顔料分散剤を含有することを特徴とする塗料またはインキ組成物。

【請求項7】

(1)(a)ポリアリルアミンのアミノ基とおよび(b)遊離のカルボン酸を有するポリエステル、遊離のカルボン酸を有するポリアミドおよび遊離のカルボン酸を有するポリエステルアミドからなる群から選択される一つまたはそれ以上のポリマーのカルボキシル

50

基とを反応せしめて、請求項 1 に記載の一般式 (I) を有するポリアリルアミン誘導体を得る段階、および

(2) 前記ポリアリルアミン誘導体を有効成分として含有する顔料分散剤を調製する段階

を有する顔料分散剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、着色塗料、印刷インキ、複写用トナー、磁気テープ、ゴムマグネット、カラープラスチック成形品、シーリング剤等の製造において樹脂およびその他の原料と顔料とを混合する際に、顔料分散を向上させるのに用いられる顔料分散性化合物（顔料分散剤）に関する。

10

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

着色塗料、印刷インキ、複写用トナー、磁気テープ、ゴムマグネット、カラープラスチック成形品、シーリング剤等は、樹脂およびその他の原料に顔料を混合して製造される顔料含有樹脂組成物である。しかしながら、上の様な顔料を分散させた顔料含有樹脂組成物を作製する際の最大の問題点は、顔料粒子が凝集し易いといった点である。この凝集は、顔料の分散時、顔料含有樹脂組成物の溶解時、顔料含有樹脂組成物の貯蔵時、またはカラープラスチックの成型時や顔料含有樹脂組成物の塗装時において起こる。その結果、顔料を分散させた顔料含有樹脂組成物の安定性の低下、塗装時や成型時のトラブル、または最終的に得られる塗膜や製品の光沢、着色力、鮮映性の低下、色分かれ、フローティング、機械的強度の低下など好ましくない現象を生ずることが知られている。

20

【 0 0 0 3 】

上記の問題を解決するために、種々の顔料分散剤や分散助剤が提案され、顔料分散の改良が試みられている。例えば、(a) 分散剤や分散助剤としてノニオン性、カチオン性もしくはアニオン性界面活性剤、または脂肪族多価カルボン酸などの湿潤剤を用いる方法、(b) 英国特許第 1 1 0 8 2 6 1 号、1 1 5 9 2 5 2 号及び 1 3 4 6 2 9 8 号明細書などに記載の顔料親和性物質と媒体親和性物質とを結合させた両親和性物質を用いて顔料を分散させる方法、(c) 表面張力を低下させるためにアルキルシリコンなどの界面活性剤を用い、浮きの発生を防ぐ方法、(d) 特開昭 5 1 - 1 8 7 3 6 号公報に記載されている、従来の顔料そのものの代りに置換基を有する顔料誘導体（これも顔料であるが）を混合し、顔料の分散を行う方法、(e) 特開昭 5 4 - 3 7 0 8 2 号公報、特開昭 6 1 - 1 7 4 9 3 9 号公報などに記載のポリアルキレンイミンとポリエステル化合物とを反応させた化合物を分散剤として利用する方法、特開平 0 8 - 3 8 8 7 5 号公報等が知られている。

30

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、前記 (a) ~ (c) の方法で用いられる分散助剤または顔料分散剤では、顔料粒子の安定な分散状態を得ることは難しい。また、(d) の方法で用いられる置換基を有する顔料誘導体は、顔料骨格を有しているので本質的に着色しているために種々の顔料に対する汎用の分散剤として使用することはできない。

40

【 0 0 0 5 】

さらに、(e) の方法に関連する顔料分散剤の基本的考え方は、プログレス・イン・オーガニックニコーティングス、第 5 巻 (1 9 7 7 年) 2 3 7 ~ 2 4 3 頁に記載されており、顔料分散剤としては、溶剤と溶媒和し、かつ造膜に関わる樹脂と相互作用する側鎖部分、および顔料に吸着する吸着部分を併せ持つ化合物が好ましいとするものである。しかしながら、(e) の方法において、特開昭 5 4 - 3 7 0 8 2 号公報に記載されている方法により得られる顔料分散剤は、具体的には、分散剤の側鎖部分は 1 2 - ヒドロキシステアリン酸の自己縮合物より成るために極性が極めて低く、相溶する樹脂の範囲が極めて狭いといった問題点を含んでいる。更に、顔料への吸着部分の成分として高度に分岐した構造を有

50

するポリアルキレンイミンを用いているため、顔料に吸着する際、吸着部分のアミノ基が立体障害を受けやすく、分散性の点で不十分なものであった。また、特開昭61-174939号公報に開示されている方法により得られる顔料分散剤においても、顔料への吸着部分の成分として前掲特開昭54-37082号公報に開示されている方法により得られる顔料分散剤と同様にポリアルキレンイミンを用いているため、吸着部分のアミノ基が立体障害を受けやすく、分散性の点で不十分なものであった。特開平08-38875号公報に記載されている分散剤は側鎖にラクトン化合物の開環により生成するユニットを必須成分として含有するポリエステルを用い、吸着部分としてポリアリルアミンを用いたものであるが、特開平08-38875号公報で実施されている分散剤を用いても分散性の効果が不十分であった。

10

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記問題点を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者はポリアリルアミンの側鎖のアミノ基をポリエステル、ポリアミド、ポリエステルとポリアミドの共縮合物（ポリエステルアミド）のいずれかで修飾することにより、顔料の分散されるべき樹脂に対する相溶性の範囲が広く、且つ優れた顔料分散能を有する新規化合物のポリアリルアミン誘導体を見出した。さらに、本発明のポリアリルアミン誘導体において、ポリアリルアミンの側鎖の修飾の度合いを限定することにより、極めて顔料分散性の点で効果の高いポリアリルアミン誘導体を見いだすに至った。

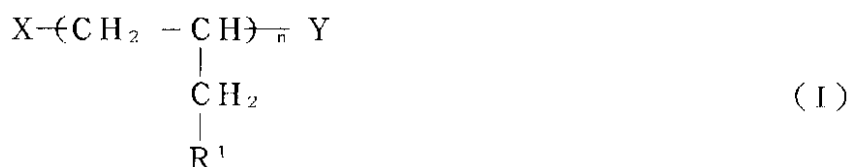
【0007】

20

すなわち、本発明は下記一般式（I）で表されることを特徴とするポリアリルアミン誘導体、該ポリアリルアミン誘導体を有効成分とする顔料分散剤、顔料を該顔料分散剤で処理した処理顔料、該顔料分散剤、顔料及び樹脂よりなる顔料含有樹脂組成物、該顔料分散剤を含有する塗料もしくはインキ組成物に関するものである。

【0008】

【化7】



30

【0009】

（式中、XおよびYは、それぞれ独立に水素、重合開始剤残基又は連鎖移動触媒残基のいずれかを、R¹は遊離のアミノ基、下記一般式（II）又は（III）で示される基を、nは2～1,000の整数を表す。但しn個のR¹中、少なくとも1個は一般式（III）で示される基を表す。

【0010】

【化8】



40



【0011】

式中、R²は遊離のカルボン酸を有するポリエステル、遊離のカルボン酸を有するポリアミド、または遊離のカルボン酸を有するポリエステルアミドのいずれかからカルボキシル基を除いた残基を表す。）

【0012】

50

【発明の実施の形態】

以下、本発明のポリアリルアミン誘導体、すなわち顔料分散性ポリアリルアミン誘導体、およびこれを有効成分とする顔料分散剤、組成物について詳細に説明する。

【0013】

本発明のポリアリルアミン誘導体は、例えばポリアリルアミンと、遊離のカルボキシル基を有するポリエステル、ポリアミド又はエステルとアミドの共縮合物（ポリエステルアミド）の3種の化合物の中から選ばれる1種以上の化合物とを反応させて得られるものである。

【0014】

さらに詳しく説明すると、このポリアリルアミン誘導体は、例えば、重合度2～1,000のポリアリルアミンと、遊離のカルボキシル基を有する、下記一般式(IV)または(V)で表されるポリエステルおよび下記一般式(VI)または(VII)で表されるポリアミドの1種を単独でまたは2種以上を併用して原料として作成することができる。

【0015】

【化9】



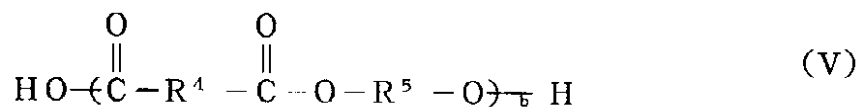
20

【0016】

式中 R^3 は、炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐のアルキレン基を、そしてaは2～100の整数を示す。

【0017】

【化10】



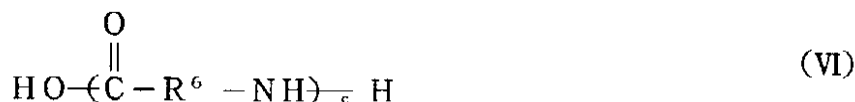
30

【0018】

式中 R^4 は、炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐のアルキレン基、 C_6H_4 または $\text{CH}=\text{CH}$ を、 R^5 は炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐のアルキレン基、ポリアリルグリコールから2つの水酸基を除いた残基を、そしてbは2～100の整数を示す。また、前期鎖中にエーテル結合を有することもある。

【0019】

【化11】



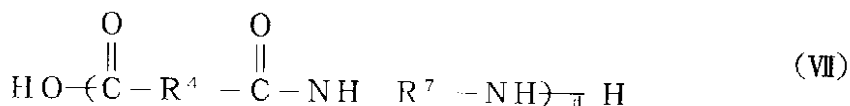
40

【0020】

式中 R^6 は、炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐のアルキレン基を、そしてcは2～100の整数を示す。

【0021】

【化12】



【0022】

式中 R^4 は、炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐のアルキレン基、 C_6H_4 または $\text{CH}=\text{CH}$ を、 R^7 は炭素原子数2～20の直鎖状もしくは分岐のアルキレン基を、そして d は2～100の整数を示す。) 10

なお、本発明のポリアリルアミン誘導体はポリアリルアミンに、一般式(IV)と一般式(V)の繰り返し成分がランダムに重合したポリエステル、一般式(VI)と一般式(VII)の繰り返し成分がランダムに重合したポリアミド、更に一般式(IV)並びに/又は(V)、及び一般式(VI)並びに/又は(VII)の繰り返し成分がランダムに重合したポリエステルアミドを反応させても製造することができる。

【0023】

本発明のポリアリルアミン誘導体の製造に用いるポリアリルアミンは、アリルアミンを重合開始剤存在下、場合によっては連鎖移動触媒存在下、重合させて得られるものである。

【0024】

上記の重合開始剤には特別の制限はなく、この分野で通常使用されるところの、例えばメチルエチルケトンなどのケトンパーオキシド類、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類、1、1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサンなどのパーオキシケタール類、t-ブチルヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類、t-ブチルパーオキシピバレートなどのパーオキシエステル類、その他アゾビスイソプロチロニトリル、過酸化水素、第一鉄塩等を挙げることができる。さらに特公平2-14364号公報に記載の重合開始剤を用いても良い。 20

【0025】

また、連鎖移動触媒としては、ラウリルメルカプタンなどのアルキルメルカプタン類、メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸などのチオカルボン酸類、チオグリコール酸ブチル、チオグリコール酸2-エチルヘキシルなどのチオカルボン酸エステル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。 30

【0026】

本発明で用いるポリアリルアミンの数平均分子量は150～100,000であれば特に限定されないが、より好ましくは600～20,000のポリアリルアミンが好ましい。

【0027】

本発明で用いるポリアリルアミンの数平均分子量が150～100,000が好ましい理由は、平均分子量が150以下の場合、顔料に対する吸着力が不足して顔料分散が困難になり、100,000以上だと顔料同士の凝集が起こり顔料分散が困難になる。

【0028】

なお、ポリアリルアミンは市販品を用いることのできることはもちろんで、そのような市販品としては、例えば、日東紡績社製「PA-1L」、「PA-1LV」、「PAA-1.4L」、「PAA-10C」、「PAA-15」、「PAA-15B」、「PAA-L」、「PAA-H」、「PAA-1L-15C」などが挙げられる。 40

【0029】

また、特公平2-14364号公報に記載の方法を用いて、任意の分子量のポリアリルアミンを作成する事ができる。

【0030】

本発明のポリアリルアミン誘導体の作成に用いられるポリエステルとしては前記したように一般式(IV)又は一般式(V)で表される化合物が挙げられる。また、これ以外に一 50

一般式 (IV) と一般式 (V) の繰り返し成分がランダムに重合したポリエステルを用いても良い。

【0031】

一般式 (IV) のポリエステルは下記一般式 (VII) で示されるヒドロキシカルボン酸や下記一般式 (IX) で示されるラク톤を原料にして作成される。

【0032】

更に詳しくは、ヒドロキシ酸、ラク톤、またはヒドロキシ酸とラク톤の混合物に重合触媒を加え、加熱することにより製造できる。反応温度は 120 ~ 220、好ましくは 160 ~ 210 である。また、反応時間は 0.5 ~ 72 時間である。このとき窒素気流下で行うと、大きな重合度のものを得ることができる。また、このとき重合開始剤を用いると反応の制御が容易になる。なお、原料にラク톤を用いた場合、ラク톤 1 モルに対して 0 ~ 0.5 モルの割合で重合開始剤のモノカルボン酸を用いることができる。

10

【0033】

【化13】



20

【0034】

式中 R³ は、炭素原子数 2 ~ 20 の直鎖状もしくは分岐のアルキレン基を示す。

【0035】

上記のヒドロキシ酸としては、リシノール酸、リシノレン酸、9 および 10 - ヒドロキシステアリン酸の混合物、12 - ヒドロキシステアリン酸、ヒマシ油脂肪酸、水添ヒマシ油脂肪酸、乳酸等が挙げられる。ラク톤としては、ε - カプロラクトン、ε - プロピオラクトン、γ - ブチロラクトン、γ - バレロラクトン、ε - メチル - γ - バレロラクトン、4 - メチルカプロラクトン、2 - メチルカプロラクトン等が挙げられる。

30

【0036】

重合触媒としては、例えば、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムヨード、テトラブチルアンモニウムヨード、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムヨードなどの四級アンモニウム塩、テトラメチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラメチルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムブロミド、テトラメチルホスホニウムヨード、テトラブチルホスホニウムヨード、ベンジルトリメチルホスホニウムクロリド、ベンジルトリメチルホスホニウムブロミド、ベンジルトリメチルホスホニウムヨード、テトラフェニルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムヨードなどの四級ホスホニウム塩の他、トリフェニルフォスフィンなどのリン化合物、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸ナトリウムなどの有機カルボン酸塩、ナトリウムアルコール、カリウムアルコールなどのアルカリ金属アルコールの他、三級アミン類、有機錫化合物、有機アルミニウム化合物、有機チタネート化合物、及び塩化亜鉛などの亜鉛化合物等が挙げられる。

40

【0037】

重合開始剤としては、酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ノナン酸、カプリン酸、オクチル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソノナン酸、アラキ

50

ン酸などの脂肪族モノカルボン酸、安息香酸、p-ブチル安息香酸などの芳香族モノカルボン酸、等のモノカルボン酸が挙げられる。

【0038】

また、一般式(V)のポリエステルは下記一般式(XI)で示されるジオールと下記一般式(X)で示される二塩基酸を反応させて作成することができる。

【0039】

更に詳しくは、等モルの上記ジオールと二塩基酸の混合物に重合触媒を加え、加熱することにより製造できる。このとき二塩基酸を少し過剰に加えることが好ましい。反応温度は120~220、より好ましくは160~210である。また、反応時間は0.5~72時間である。このとき窒素気流かで行うと、大きな重合度のものを得ることができる。また、このとき重合開始剤を用いると反応の制御が容易になる。

10

【0040】

【化14】



【0041】

式中 R^4 は、炭素原子数2~20の直鎖状もしくは分岐のアルキレン基、 C_6H_4 または $\text{CH}=\text{CH}$ を、 R^5 は炭素原子数2~20の直鎖状もしくは分岐のアルキレン基、ポリアルキレングリコールから2つの水酸基を除いた残基を示す。

20

【0042】

上記のジオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサングリコールなどのアルキレングリコール類やジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコールなどのエーテル結合含有のジオール類を挙げることができる。二塩基酸としては、無水マレイン酸、フマル酸などの不飽和結合を有する二塩基酸類や、無水フタル酸、テレフタル酸などの芳香族系二塩基酸類や、アジピン酸、セバシン酸などの飽和

30

【0043】

反応に用いる重合触媒並びに重合開始剤は、一般式(IV)で示されるポリエステルの製造に用いるものと同様のものを用いればよい。

【0044】

一般式(IV)と一般式(V)の繰り返し成分がランダムに重合したポリエステルは、ヒドロキシ酸、ラクトン、またはヒドロキシ酸とラクトン、等モルの上記ジオールと二塩基酸の混合物に重合触媒を加え、加熱することにより製造できる。反応条件は(IV)のときと同じである。

【0045】

また、一般式(IV)と一般式(V)の繰り返し成分がブロック状に重合したポリエステルは、予め一般式(IV)と一般式(V)のポリエステルを作成した後に脱水縮合をして得ることができる。

40

【0046】

本発明で用いるポリエステルの分子量は、300~20,000の範囲のものであればよいが、顔料の分散性能の点からは1,000~10,000が好ましい。これは分子量が300以下の場合、分散剤側鎖の長さが短すぎて十分な分散効果を得ることが出来なく、20,000以上の場合、分散剤側鎖の長さが長すぎて顔料同士の凝集の原因になり、流動性の低下をもたらすためである。このような分子量のポリエステルを得るためには、重合開始剤と原料となるヒドロキシ酸、ラクトン、ジオール、二塩基酸のモル比を設定する

50

こと、また途中における反応生成物の酸価を観察し適当な反応時間を見出すことによつて可能となる。

【0047】

本発明のポリアリルアミン誘導体の作成に用いられるポリアミドとしては前記一般式(VI)又は一般式(VII)で表される化合物が挙げられる。また、これ以外に一般式(VI)と一般式(VII)の繰り返し成分がランダムに重合したものでもかまわない。

【0048】

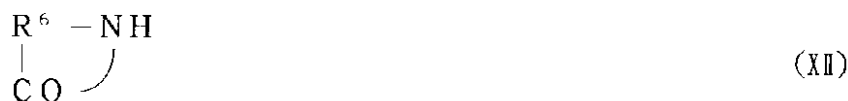
一般式(VI)のポリアミドは下記一般式(VII)で示されるラクタムや下記一般式(VIII)で示されるアミノカルボン酸を原料にして作成される。

【0049】

更に詳しくは、一般式(XI)のラクタム、一般式(XII)のアミノカルボン酸、またはラクタムとアミノカルボン酸の混合物を加熱することにより製造できる。重縮合反応は窒素気流下で行うことが好ましく、反応温度は150~210である。250以上では着色の問題があり、110以下では反応速度が遅くなる。反応時間は0.5~72である。また、このとき重合開始剤を用いると反応の制御が容易になる。さらに、重合触媒を加えることにより反応時間を短縮することができる。分子量は酸化により測定できる。なお、原料にラクタムを用いた場合、ラクタム1モルに対して0~0.5モルの割合で重合開始剤のモノカルボン酸を用いることができる。

【0050】

【化15】



【0051】

式中R⁶は、炭素原子数2~20の直鎖状もしくは分岐のアルキレン基を示す。

【0052】

上記のラクタムとしては、ε-カプロラクタム、γ-ラウロラクタム、アミノカルボン酸としては、アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸などをあげることができる。また重合触媒や重合開始剤はポリエステル製造に用いたものを使うことができる。

【0053】

一般式(VII)のポリアミドは上記一般式(X)で示される二塩基酸と下記一般式(XIV)で示されるジアミンを原料にして作成される。ここに用いる二塩基酸は上記ポリエステルの製造に用いられるものと同様であり、ジアミンとしては、エチレンジアミン、1,4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン等があげられる。

【0054】

【化16】



【0055】

式中R⁷は、炭素原子数2~20の直鎖状もしくは分岐のアルキレン基を示す。

【0056】

一般式(VII)のポリアミドの製造に於ける、反応条件等は上記一般式(VI)で示されるポリアミドと同様である。

【0057】

一般式(VI)と一般式(VII)の繰り返し成分がランダムに重合したポリアミドを製造するには、先の一般式(VI)及び(VII)の製造に用いたラクタム、アミノカルボン酸、二塩基酸、ジアミンを用いて上記で説明した、ポリアミドの重合条件を用いることにより製造できる。

【0058】

本発明のポリアリルアミン誘導体の作成に用いられるエステルとアミドの共縮合物(ポリエステルアミド)は上記の、ポリエステル及びポリアミドの製造に用いたヒドロキシカルボン酸、ラクトン、二塩基酸並びにジオールのいずれかから選ばれる1つ以上及び、アミノカルボン酸、ラクタム、二塩基酸並びにジアミンのいずれかから選ばれる1つ以上を上記のポリアミドの重合条件をもちいることにより作成できる。

10

【0059】

また前記に示した方法で得られるポリエステルとポリアミドを予備縮合しておき、これらをさらに共縮合する事により作成することができる。重合条件は上記と同様であり、反応は、反応生成物の酸価を観察する事で目的の重合度で終了させることができる。

【0060】

ポリアリルアミンと側鎖に導入するポリマーとの反応を詳述すると、アミノ基をn個有するポリアリルアミン1モルに対し、遊離のカルボキシル基を有するポリエステル、ポリアミド又はエステルとアミドの共縮合物(ポリエステルアミド)の1種以上の化合物を合計1モル以上、顔料分散性の点から好ましくは2モル以上、2nモル以下の割合で混合して反応させる。このとき、異なった種類のポリエステル、ポリアミド又はエステルとアミドの共縮合物(ポリエステルアミド)を同時に反応させても構わない。反応には重合触媒を使ってもよく、用いられる重合触媒は、ポリエステルの製造で前記したものがあげられる。また、反応にキシレン、トルエン等の溶剤を用いても何ら構わない。

20

【0061】

このとき、ポリアリルアミンと遊離のカルボキシル基を有するポリエステル、ポリアミド又はエステルとアミドの共縮合物(ポリエステルアミド)との反応は、前者の遊離アミノ基と後者の末端遊離カルボキシル基を介しての塩形成または酸アミド結合形成反応である。また、ポリエステルやポリエステルアミドを用いた場合、これらのエステルとポリアリルアミンの側鎖のアミノ基とが用いたポリエステルやポリエステルアミドの種類により、また反応条件により、エステル-アミド交換反応も同時に起こっている。この反応において、塩が形成されるか酸アミド結合が形成されるかは反応条件による。

30

【0062】

酸アミド結合形成反応及び塩形成反応は同時に進行するが、酸アミド結合形成反応は90~210、好ましくは100~210で行うと良い。250以上であると、反応生成物に着色をきたし、90以下であると反応時間が長くなってしまふ。また、反応は窒素気流下で行うと着色の少ないものが得られる。

【0063】

これに対し、塩形成を行う反応温度としては20~140が好ましい。

【0064】

本発明のポリアリルアミン誘導体は、n個のアミノ基を有するポリアリルアミンに対して、ポリエステル、ポリアミド又はエステルとアミドの共縮合物(ポリエステルアミド)の末端カルボキシル基が2モル以上の割合で酸アミド形成反応を行ったものが、顔料分散性の点で好ましい。特に前記一般式(I)において、n個のR¹中、一般式(III)で示される酸アミド結合により結合した形態の残基が60~95%の範囲存在するものが好ましく、更により好ましくは酸アミド結合により結合した形態の残基が65~90%の範囲存在するものが好ましい。

40

【0065】

これはポリアリルアミンの有する60%未満のアミノ基がアミド結合を介して共有結合している場合、顔料同士の凝集が起こり、粘度低下効果の不足や塗膜外観に不具合を生じさせることになり分散剤として使用出来ない。また、ポリアリルアミンの有する96%以上

50

のアミノ基がアミド結合を介して共有結合している場合、顔料と吸着する官能基が不足し、顔料分散に寄与することが困難になり、粘度低下効果の不足や塗膜外観に不具合を生じさせることになり分散剤として使用出来ない。

【0066】

本発明のポリアリルアミン誘導体において、上記範囲でポリアリルアミンのアミノ基を共有結合により結合させるには、ポリアリルアミンおよび片末端にカルボキシル基を有するポリエステル、ポリアミド又はエステルとアミドの共縮合物（ポリエステルアミド）の少なくとも1つを混合した直後のアミン価Aと反応終了後のアミン価Bを測定し、これらの変化を計算することにより算出できる。

【0067】

【数1】

ポリアリルアミン誘導体のアミノ基の共有結合の割合

$$= \frac{A-B}{A} \times 100$$

【0068】

なお、混合した直後のアミン価は実測しても良いが、混合直後では反応が進行していないため、原料として用いるポリアリルアミンのアミン価を反応に用いる加えたポリマーとポリアリルアミンの重量から計算することもできる。なお、ポリアリルアミンのアミノ基と側鎖に導入するポリマーのカルボキシル基が塩を形成していても、求めるアミン価には何ら影響しない。

【0069】

更に、本発明のポリアリルアミン誘導体はポリアリルアミンと片末端にカルボキシル基を有するポリエステル、ポリアミド又はエステルとアミドの共縮合物（ポリエステルアミド）の重量比が1/5～1/30であり、得られたポリアリルアミン誘導体のアミン価（mg KOH/g）が5～30であると性能がより向上する。アミン価が5以下だと顔料に対する吸着力が不足して顔料分散が困難になり、30以上だと顔料同士の凝集が起こり顔料分散が困難になる。

【0070】

また、本発明のポリアリルアミン誘導体の酸価（mg KOH/g）は顔料分散の点で2.5～50であることが好ましい。

【0071】

また、上記の反応で得られる本発明のポリアリルアミン誘導体の分子量は、顔料分散剤として用いる場合2000～100000であることが好ましい。

【0072】

なお、本発明のポリアリルアミン誘導体は、ポリアリルアミンに直接ヒドロキシカルボン酸、ラクトン、二塩基酸並びにジオール、アミノカルボン酸、ラクタム、二塩基酸並びにジアミンのいずれか1つ以上を上記のポリエステルの重合条件を用いることによっても作製できる。

【0073】

本発明のポリアリルアミン誘導体は、樹脂や有機溶剤に対して顔料を良く分散させる性質を有するので顔料分散剤として用いることができる。本発明のポリアリルアミン誘導体を顔料分散剤として用いる場合、ポリアリルアミン誘導体の製造時に用いた有機溶剤を含有していても良く、また製造時に用いた有機溶剤を留去した後に別の溶剤を新たに加えてもかまわない。有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族類、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類を挙げることができるが、芳香族類、脂肪族炭化水素類が好ましい。

10

20

30

40

50

【0074】

顔料を本発明の顔料分散剤を用いて処理することにより、処理顔料を得ることができる。

【0075】

本発明の顔料分散剤により処理される顔料を例示すれば、二酸化チタン、酸化鉄、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、ならびにアゾ系、ジアゾ系、縮合アゾ系、チオインジゴ系、インダンスロン系、キナクリドン系、アントラキノン系、ベンゾイミダゾロン系、ペリレン系、ペリノン系、フタロシアニン系、ハロゲン化フタロシアニン系、アントラピリジン系、ジオキサジン系などの有機顔料が挙げられる。これらの顔料中、特にカーボンブラック及び有機顔料に対して本発明の顔料分散剤は優れた顔料分散向上効果を示す。

10

【0076】

なお、上記酸化鉄は顔料以外の用途で磁気テープなどの磁性材料として使用されることがあるが、本発明の顔料分散剤は、微粒子粉末を樹脂又は有機溶剤に良く分散させるという性質を有するので、本発明においてこのような酸化鉄も広義の意味で顔料に含めるものとする。

【0077】

本発明の顔料分散剤による顔料の処理方法は、ヘンシェルミキサー、ボールミル、アトマイザーコロイドミル、パンパリミキサ等を用いた乾式法、溶剤中で処理した後、溶剤を除去する湿式溶剤法を用いればよい。湿式溶剤法で用いる溶剤を例示するならば、トルエン、キシレンなどの芳香族類、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ等のエーテル類、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、水等を挙げることができる。

20

【0078】

本発明の顔料分散剤は、通常、顔料含有樹脂組成物において、顔料に対して顔料分散性化合物（ポリアリルアミン誘導体）換算にて1～200重量%使用される。

【0079】

本発明の顔料分散剤を用い、さらに顔料、樹脂、場合により溶剤等を加えて顔料含有樹脂組成物を作製することができる。

【0080】

顔料含有樹脂組成物を具体的に例示すると、（着色）塗料、印刷インキ、複写用トナー、複写機などに使用されるゴムマグネット、磁気テープ、家庭用品や建築材料に使用されているカラープラスチック成形品、建築用などに使用されるシーリング剤等の顔料を使用している樹脂製品があげられる。本発明の顔料含有樹脂組成物は、本発明の顔料分散剤を含有することを除いては、従来の顔料含有組成物とは、その組成及び調製法において異なることはない。顔料含有樹脂組成物が、樹脂、顔料、顔料分散剤、有機溶剤、その他適宜の添加剤などからなることは周知の通りである。

30

【0081】

なお、着色塗料は、樹脂などの塗膜形成主要素、主要素に少量加えられる塗膜形成副要素（以上、両要素は併せて塗膜要素（不揮発分）と称される）、および溶剤または希釈剤の塗膜助要素（塗膜要素および塗膜助要素は併せて透明塗料（展色剤）と称される）に顔料を加え、混練して製造される。印刷インキは、樹脂を溶剤に溶解した展色剤に顔料を加えて製造される。複写用トナーは、樹脂と磁性材料を混練することにより製造される。ゴムマグネットは、樹脂と磁性材料を混練することにより製造される。磁気テープは、酸化鉄などの磁性材料、溶剤、樹脂などからなる混合物を基材の樹脂製テープに塗布して製造される。カラープラスチック成形品は、樹脂と着色用顔料を混練することにより製造される。シーリング剤は、樹脂と主に無機顔料を混練することにより製造される。

40

【0082】

本発明では、これらの組成物に本発明のポリアリルアミン誘導体を加えることで優れた顔料含有樹脂組成物を作製することができる。

50

【0083】

本発明の顔料分散剤の適用される樹脂としては、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニル、ポリエチレン樹脂等、広範囲の樹脂が挙げられるが、これらに限定されない。

【0084】

本発明の顔料分散剤は、これと顔料、樹脂、溶剤、その他添加剤などと混練して直接顔料含有樹脂組成物を調製することもできるが、また、いわゆる顔料分散ベースの形態とした後に、これと樹脂、溶剤などを使用して顔料含有樹脂組成物とすることもできる。

【0085】

顔料分散ベースは、本発明の顔料分散剤、顔料及び有機溶剤の3成分で構成されても良いし、その3成分に分散用樹脂（造膜用樹脂）の一部または全部を加えた4成分、更には消泡剤や表面調整剤等の添加剤を加えた成分から構成されても良いことは、従来の顔料分散ベースと同じである。

【0086】

なお、本発明の顔料分散ベースはさらに分散用樹脂やその他の樹脂を加えることで塗料として使用できるし、そのまま塗料や印刷インキとして使用することもできる。

【0087】

顔料分散ベース又は顔料含有樹脂組成物における有機溶剤としては、トルエン、キシレン、高沸点石油炭化水素、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタンなどの炭化水素系溶剤、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶剤、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ブチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジグライムなどのエーテル系溶剤、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-メトキシプロピルアセテートなどのエステル系溶剤、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、アミルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、*n*-ヘプチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサール、ベンジルアルコール、*p*-*t*-ブチルベンジルアルコールなどのアルコール系溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのアルキレングリコールのモノエーテル系溶剤の他、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤、等が挙げられ、これらは顔料分散ベース又は顔料含有樹脂組成物の用途により適宜選択され、またこれらは単独または2種以上を混合して適宜使用することができる。

【0088】

上記顔料分散ベース及び顔料含有樹脂組成物は、所要の成分原料をロールミル、ボールミル、サンドグラインドミル、ペイントシェーカー、ニーダー、ディゾルバー、超音波分散機などを、顔料分散ベース及び顔料含有樹脂組成物それぞれの用途に応じて、適宜用いて分散することで作製できる。

【0089】

この場合、前記の処理顔料を樹脂と混練してもよく、また顔料分散剤、顔料および樹脂を同時に混練するインテグラルブレンド法をもちいても良い。

【0090】

本発明の顔料含有樹脂組成物は、その作成に当り有機溶剤の量を適宜加減することにより、そのまま使用に供し得る濃度のものとして流通に置くこともできるし、また濃厚物の形態で流通に置き、購入者において溶剤で薄めて適当な濃度に調整して使用することもできることはもちろんである。

【0091】

10

20

30

40

50

【実施例】

以下、実施例、使用例、比較使用例により本発明を具体的に説明する。尚、各例における「部」及び「%」はいずれも重量基準によるものとする。

【0092】**実施例1（ポリエステル作成（1））**

温度計、攪拌機、窒素導入口、還流管及び水分離器を備えた反応フラスコ内に、キシレン（純正化学製）30.0部、12-ヒドロキシステアリン酸（純正化学製）300.0部及びテトラブチルチタネート（東京化成製）0.1部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温した。さらに160℃で4時間加熱し（この時の酸価は20mg KOH/g程度であった）、キシレンを160℃で溜去した。次いで、室温まで冷却し、加熱反応中に生じた水を溜出物中のキシレンと分離し、このキシレンを反応溶液に返流した。

10

【0093】

この反応液を以下、ポリエステルPE-1と称する。ポリエステルPE-1中に含まれるポリエステルは、数平均分子量が2550で酸価が22.0mg KOH/gの特性を有していた。ちなみに、このようにして作成されたポリエステルは溶媒（キシレン）を伴ったまたの形（ポリエステルPE-1）でポリアリルアミン誘導体の合成原料に用いることができる（後掲実施例18参照）。

【0094】**実施例2（ポリエステル作成（2））**

実施例1におけると同じ反応フラスコ内に、キシレン（純正化学製）30.0部、12-ヒドロキシステアリン酸（純正化学製）300.0部及びテトラブチルチタネート（東京化成製）0.1部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温した。さらに160℃で4時間加熱し（この時の酸価は5.0mg KOH/g程度であった）、キシレンを160℃で溜去した。なお、加熱反応中に生じた水を溜出物中のキシレンと分離し、このキシレンを反応溶液に返流した。次いで室温まで冷却した。

20

【0095】

この反応液を以下、ポリエステルPE-2と称する。ポリエステルPE-2中に含まれるポリエステルは、数平均分子量が9655で酸価が5.8mg KOH/gの特性を有していた。

30

【0096】**実施例3（ポリエステル作成（3））**

実施例1におけると同じ反応フラスコ内に、キシレン（純正化学製）30.0部、12-ヒドロキシステアリン酸（純正化学製）300.0部及びテトラブチルチタネート（東京化成製）0.1部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温した。さらに160℃で0.5時間加熱し（この時の酸価は100mg KOH/g程度であった）、キシレンを160℃で溜去した。なお、加熱反応中に生じた水を溜出物中のキシレンと分離し、このキシレンを反応溶液に返流した。次いで室温まで冷却した。

【0097】

以下、この反応液をポリエステルPE-3と称する。ポリエステルPE-3中に含まれるポリエステルは、数平均分子量が550で酸価が101.8mg KOH/gの特性を有していた。

40

【0098】**実施例4（ポリエステル作成（4））**

温度計、攪拌機、窒素導入口及び還流管を備えた反応フラスコ内に、12-ヒドロキシステアリン酸（純正化学製）10.0部及びε-カプロラクトン（純正化学製）190部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温し、160℃で2時間加熱した後、ε-カプロラクトンの残量が1%以下になるまで加熱を行った。次いで室温まで冷却した。

【0099】

50

以下、この反応液をポリエステルPE - 4と称する。ポリエステルPE - 4に含まれるポリエステルは、数平均分子量が2604で酸価が21.5 mg KOH / gの特性を有していた。

【0100】

実施例5（ポリエステルの作成（5））

実施例1におけると同じ反応フラスコ内に、キシレン（純正化学製）5.0部、エチレングリコール（純正化学製）15.5部、アジピン酸（純正化学製）36.5部及びテトラブチルチタネート（東京化成製）0.1部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温した。さらに、160℃で2時間加熱し（この時の酸価は20 mg KOH / g程度であった）、キシレンを160℃で溜去した。なお、加熱反応中に生じた水を溜出物中のキシレンと分離し、このキシレンを反応溶液に返流した。次いで室温まで冷却した。

10

【0101】

以下、この反応液をポリエステルPE - 5と称する。ポリエステルPE - 5に含まれるポリエステルは、数平均分子量が2604で酸価が21.5 mg KOH / gの特性を有していた。

【0102】

実施例6（ポリエステルの作成（6））

実施例1におけると同じ反応フラスコ内に、キシレン（純正化学製）12.5部、エチレングリコール（純正化学製）15.5部、アジピン酸（純正化学製）36.5部、12ヒドロキシステアリン酸75.0部及びテトラブチルチタネート（東京化成製）0.1部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温した。さらに、160℃で2時間加熱し（この時の酸価は20 mg KOH / g程度であった）、キシレンを160℃で溜去した。なお、加熱反応中に生じた水を溜出物中のキシレンと分離し、このキシレンを反応溶液に返流した。次いで室温まで冷却した。

20

【0103】

以下、この反応液をポリエステルPE - 6と称する。ポリエステルPE - 6中のポリエステルは、数平均分子量が2490で酸価が22.5 mg KOH / gの特性を有していた。

【0104】

実施例7（ポリアミドの作成（1））

実施例1におけると同じ反応フラスコ内に、キシレン（純正化学製）8.0部、ヘキサメチレンジアミン（純正化学製）34.9部及びアジピン酸（純正化学製）43.8部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温した。さらに、160℃で2時間加熱し（この時の酸価は20 mg KOH / g程度であった）、キシレンを160℃で溜去した。なお、加熱反応中に生じた水を溜出物中のキシレンと分離し、このキシレンを反応溶液に返流した。次いで、室温まで冷却した。

30

【0105】

以下、この反応液をポリアミドPAM - 1をと称する。ポリアミドPA - 1は、数平均分子量が2830で酸価が19.8 mg KOH / gの特性を有していた。

【0106】

実施例8（エステルとアミドの共縮合物の作成（1））

実施例1におけると同じ反応フラスコ内に、キシレン（純正化学製）12.5部、ヘキサメチレンジアミン（純正化学製）14.5部、エチレングリコール（純正化学製）7.8部、アジピン酸（純正化学製）36.5部及びテトラブチルチタネート（東京化成製）0.1部を仕込み、窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温した。さらに、160℃で2時間加熱し（この時の酸価は20 mg KOH / g程度であった）、キシレンを160℃で溜去した。次いで、室温まで冷却した。

40

【0107】

以下、この反応液をエステル - アミド共縮合物PEA - 1と称する。エステル - アミド共縮合物PEA - 1に含まれるエステルとアミドの共縮合物は、数平均分子量が2460で

50

酸価が 22.8 mg KOH / g の特性を有していた。

【0108】

実施例 9 (ポリアリルアミン誘導体の作成 (1))

実施例 4 におけると同じ反応フラスコ内に、キシレン 25.0 部とポリアリルアミン 10% 水溶液 (日東紡績 (株) 製「PAA-1LV」、数平均分子量約 3,000) 70 部からなる混合物を 160 で攪拌し、分離装置を使用して水を溜去すると共に、キシレンを反応溶液に返流しながら、これに実施例 1 で得たポリエステル PE-1 13.9 部を 160 まで昇温したものを加え、2 時間 160 で反応を行った。

【0109】

得られた反応混合物を、以下、ポリアリルアミン誘導体 PA-1 と称する。ポリアリルアミン誘導体 PA-1 は、固形分が 40.1%、それに含まれるポリアリルアミン誘導体の数平均分子量が 10,500 でアミン価が 38.5 mg KOH / g の特性であった。(反応率 88%)

10

実施例 10 ~ 21 (ポリアリルアミン誘導体の作成 (2) ~ (13))

比較例 22 ~ 25 (ポリアリルアミン誘導体の作成 (14) ~ (17))

下記第 1 ~ 2 表に示す配合に従い、実施例 9 におけると同様にしてポリアリルアミン誘導体 PA-2 ~ 17 を製造した。

【0110】

但し、表中ポリアリルアミン PAA-1C はポリアリルアミン 10% 水溶液 (日東紡績 (株) 社製、数平均分子量 10000) を示す。

20

【0111】

【表 1】

		実施例									
		9	10	11	12	13	14	15	16	17	
	ホ ^o リアルミン	PAA-ILV	PAA-ILV	PAA-ILV	PAA-ILV	PAA-ILV	PAA-1C	PAA-ILV	PAA-ILV	PAA-ILV	
	ホ ^o リアルミン10%水溶液量	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
	ポリマー	PE-1	PE-1	PE-1	PE-1	PE-1	PE-1	PE-2	PE-3	PE-4	
	ホ ^o リマー数平均分子量	2550	2550	2550	2550	2550	2550	9655	550	2604	
	ポリマー量	13.92	69.59	313.16	69.59	69.59	69.59	52.70	3.00	14.21	
	キシレン	31.4	111.5	480.3	114.6	115.5	114.9	89.6	15.0	31.8	
	ホ ^o リアルミン誘導体	PA-1	PA-2	PA-3	PA-4	PA-5	PA-6	PA-7	PA-8	PA-9	
	固形分	40.1	40.2	39.8	40.1	40.0	39.9	40.1	40.0	40.2	
	混合直後のアミン価	317.00	86.58	20.71	86.58	86.58	86.58	111.08	662.98	312.60	
	ホ ^o リアルミン誘導体アミン価	38.5	32.0	8.0	10.0	20.0	35.0	38.0	34.0	31.0	
	反応率	88	63	61	88	77	60	66	95	90	

【 0 1 1 2 】

【 表 1 】

10

20

30

40

表2

	実施例					比較例				
	18	19	20	21	22	23	24	25		
ポリアリルアミン	PAA-1LV 70	PAA-1LV 70	PAA-1LV 70	PAA-1LV 70	PAA-1LV 70	PAA-1LV 70	PAA-1LV 70	PAA-1LV 70		
ポリアリルアミン10%水溶液	PE-5	PE-6	PA	PEA	PE-1	PE-1	PE-1	PE-1		
ポリマー	2348	2490	2830	2460	50000	200	2550	2550		
ポリマー平均分子量	12.82	13.59	15.45	13.43	272.90	5.46	69.59	69.59		
ポリマー量	29.7	30.9	33.7	30.7	419.6	18.7	114.6	115.2		
キシレン	PA-10	PA-11	PA-12	PA-13	PA-14	PA-15	PA-16	PA-17		
ポリアリルアミン誘導体	39.9	39.9	40.0	40.2	40.1	40.0	40.3	40.0		
固形分	334.64	322.04	295.42	324.63	23.69	532.27	86.58	86.58		
混合直後の誘導体	35.0	37.0	36.0	39.0	8.0	32.0	0.8	70.0		
ポリアリルアミン誘導体7%値	90	89	88	88	66	94	99	19		
反応率										

10

20

【0113】

実施例26（評価に用いた分散用樹脂作製と評価）

温度計、攪拌機、窒素導入口、還流管及び滴下ロートを備えた反応フラスコ内に、キシレン348.0部を仕込み、85℃まで昇温した。そして、メチルメタクリレート190.0部、ブチルメタクリレート158.0部、2-エチルヘキシルメタクリレート75.0部、スチレン60.0部、アクリル酸7.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート110.0部、アゾビスイソブチロニトリル11.0部、ジメチルアセトアミド30.0部の混合液を2時間かけて連続的に滴下した後、85℃で1時間重合させた。その後、アゾビスイソブチロニトリル1.0部をジメチルアセトアミド10.0部に溶解させた混合液を加え、更に85℃で5時間重合反応を行い反応を終了した（以下、この反応溶液をアクリル樹脂ACJという）。

30

40

【0114】

使用例1～23

第3～4表の顔料分散ペーストの配合に従い、実施例9～21及び比較例22～25で得られたポリアリルアミン誘導体PA-1～17とその他の原材料を混合後、ペイントシェーカー（レッドデビル社製）で顔料を均一に分散させ顔料分散ペーストを得た。得られた顔料分散ペーストをブルックフィールド粘度計「B型粘度計」（東京計器（株）製）を用いて粘度を、また顔料分散ペーストを50℃で5日間貯蔵し、初期と5日後の粘度をB型粘度計で測定し、3より大なるものを不良とし、2～3のものを良好とし、2より小なるものを最良と判断し安定性を測定した。

【0115】

50

なお、表中PVCは塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂「VAGH」（ユニオンカーバイド社製）を、FW-200はカーボンブラック系顔料「FW200」（デグサ社製）、R400Rはカーボンブラック系顔料「REGAL400R」（キャボット社製）、YRT-795Dはキナクリドン系顔料「シンカシャレッドYRT795」（チバガイギー社製）、13910HDはキナゾロンピナゾロン系顔料「バリオゲンレッド1390HD」（BASF社製）、TR-92は二酸化チタン系顔料「タイオキサイドTR92」（デュポン社製）を示す。

【0116】

次に上記顔料分散ペーストを用い、同じく第3～4表の塗料の配合に従い、原材料を混合し塗料を得た。この塗料を、希釈シンナー（キシレン/2-メトキシプロピルアセテート = 1/1重量比）でフオードカップNO.4で粘度25秒（25）になるように希釈し、厚さ0.6mmのリン酸亜鉛処理鋼板上に、スプレー塗装にて塗装し140で30分焼き付け、乾燥膜厚が約40μmの試験塗膜板を得た。得られた試験塗膜板について、JIS K5400 7.6に従い、20度鏡面光沢（塗膜20度光沢）を測定し、塗膜耐湿性をJIS K5400 9.2に従い、耐湿試験を行い、最良、良好、不良の3段階で判断し、塗膜密着性をJIS K5400 8.5.2に従って付着試験を行い、評点6以下不良とし、6から8を良好とし、8以上を最良として判断した。

【0117】

なお、表中メラミン樹脂は三井東圧化学（株）製メラミン樹脂「ユーバン220」（固形分60%）を、レベリング剤はモンサント社製レベリング剤「モダフロー」（10%キシレン溶液）を示す。

【0118】

【表3】

10

20

		使用例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
顔料分散ペースト配合 (%)	ホリカワの誘導体	PA-1	PA-2	PA-3	PA-4	PA-5	PA-6	PA-2	PA-5	PA-7	PA-8	PA-9	PA-10	PA-10
	ホリカワの誘導体	18.80	18.80	18.80	18.80	18.80	18.80	8.00	8.00	12.50	12.50	12.50	12.50	8.00
	分散用樹脂	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	PVC	PVC	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	PVC
	分散用樹脂量	29.20	29.20	29.20	29.20	29.20	29.20	14.00	14.00	33.30	33.30	33.30	33.30	14.00
	キシレン	19.00	19.00	19.00	19.00	19.00	19.00	—	—	14.60	14.60	14.60	14.60	—
	2-メチルプロピルメチルセート	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	18.00	—	—	14.60	14.60	14.60	14.60	—
	トルエン	—	—	—	—	—	—	70.00	70.00	—	—	—	—	70.00
	FW-200	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	—	—	—	—	—	—	—
	R400R	—	—	—	—	—	—	8.00	8.00	—	—	—	—	8.00
	YRT-795D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25.00	25.00	—	—
13910HD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25.00	—	
TR-92	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
分散ペーストの粘度 (P.S)	13.20	11.20	14.00	10.80	9.20	10.10	10.10	0.23	0.25	2.00	1.70	5.30	5.60	0.24
分散ペーストの安定性	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良
塗料配合 (%)	顔料分散ペースト	17.80	17.80	17.80	17.80	17.80	17.80	100.00	100.00	32.30	32.30	32.30	32.30	100.00
	分散用樹脂	54.90	54.90	54.90	54.90	54.90	54.90	—	—	38.80	38.80	38.80	38.80	—
	メラミン樹脂	26.70	26.70	26.70	26.70	26.70	26.70	—	—	23.30	23.30	23.30	23.30	—
	レベリング剤	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	—	—	0.60	0.60	0.60	0.60	—
塗膜20度光沢	83.00	85.00	82.00	85.00	83.00	83.00	89.00	89.00	91.00	86.00	87.00	83.00	84.00	88.00
塗膜耐湿性	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良
塗膜密着性	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良

【 0 1 1 9 】

【 表 2 】

10

20

30

40

表4

	使用例							比較使用例						
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	1	2		
塗料分散ペースト配合 (%)	ポリアリルアミン誘導体	PA-11	PA-12	PA-12	PA-13	PA-14	PA-15	PA-15	PA-16	PA-17	—	—		
	ポリアリルアミン誘導体	3.30	12.50	8.00	12.50	12.50	8.00	12.50	8.00	12.50	—	—		
	分散用樹脂	ACJ	ACJ	PVC	ACJ	ACJ	PVC	ACJ	PVC	ACJ	ACJ	PVC		
	分散用樹脂量	27.50	33.30	14.00	33.30	33.30	14.00	33.30	14.00	33.30	33.30	41.70	19.60	
キシレン	1.60	14.60	—	14.60	14.60	—	14.60	—	14.60	14.60	16.60	—		
	2-メチルプロピルアルコール	1.60	14.60	—	14.60	14.60	—	14.60	—	14.60	16.70	—		
トルエン	—	—	70.00	—	—	70.00	—	—	70.00	—	—	72.40		
	FW-200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
R400R	—	—	8.00	—	—	8.00	—	8.00	—	—	—	8.00		
YRT-795D	—	25.00	—	25.00	25.00	—	25.00	—	25.00	25.00	25.00	—		
13910HD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
TR-92	66.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
分散ペーストの粘度 (P S)	11.00	5.30	0.29	6.50	46.00	1.50	78.00	1.90	67.00	18.00	108.00	2.90		
分散ペーストの安定性	分散ペースト	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	良好	不良	不良		
	分散用樹脂	54.50	32.30	100.00	32.30	32.30	100.00	32.30	100.00	32.30	32.30	32.30		
塗料配合 (%)	分散用樹脂	27.00	38.80	—	38.80	38.80	—	38.80	—	38.80	38.80	38.80		
	メラミン樹脂	17.90	23.30	—	23.30	23.30	—	23.30	—	23.30	23.30	23.30		
レベリング剤	0.60	0.60	—	0.60	0.60	—	0.60	—	0.60	0.60	0.60	0.60		
塗膜20度光沢	90.00	83.00	87.00	84.00	53.00	78.00	39.00	75.00	34.00	49.00	46.00	75.00		
塗膜耐湿性	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	良好	良好	良好	良好		
塗膜密着性	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	良好	良好	良好		

10

20

30

【0120】

比較使用例 1 ~ 2

第4表に示す配合により、前記使用例におけると同様にして分散ペーストと塗料の作製を行った。そして同様に試験塗膜板を作製し、各種塗膜性能試験を行った。その試験結果は第4表に示す。

40

【0121】

第3~4表からわかるように、本発明のポリアリルアミン誘導体 PA-1 ~ 13 を使用した使用例 1 ~ 17 は、ポリアリルアミン誘導体を使用しない比較使用例 1 ~ 2 およびポリアリルアミン誘導体 PA-14 ~ 17 を使用した比較使用例 18 ~ 23 と比較して分散ペーストの安定性と塗膜光沢に優れている上に、耐湿性や密着性に悪影響を及ぼさなかった。以上のことより本発明のポリアリルアミン誘導体は、色材分野において有用であることが理解される。

【0122】

実施例 101 (ポリエステルの作成 (7))

温度計、攪拌機、窒素導入口及び還流管を備えた反応フラスコ内に、1,2-ヒドロキシス

50

テアリン酸（純正化学製）10.0部、 ϵ -カプロラクトン（純正化学製）60.0部及びテトラブチルチタネート（純正化学製）0.01部を仕込み窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温し、160℃で2時間加熱した後、 ϵ -カプロラクトンの残量が1%以下になるまで加熱を行った。次いで室温まで冷却した。

【0123】

以下、この反応液をポリエステルPE-101と称する。ポリエステルPE-101に含まれるポリエステルは、数平均分子量が2050で酸価が26.30mg KOH/gの特性を有していた。

【0124】

実施例102（ポリエステルの作成（8））

温度計、攪拌機、窒素導入口及び還流管を備えた反応フラスコ内に、1,2-ヒドロキシステアリン酸（純正化学製）10.0部、 ϵ -カプロラクトン（純正化学製）80.0部及びテトラブチルチタネート（純正化学製）0.01部を仕込み窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温し、160℃で2時間加熱した後、 ϵ -カプロラクトンの残量が1%以下になるまで加熱を行った。次いで室温まで冷却した。

【0125】

以下、この反応液をポリエステルPE-102と称する。ポリエステルPE-102に含まれるポリエステルは、数平均分子量が2920で酸価が18.5mg KOH/gの特性を有していた。

【0126】

実施例103（ポリエステルの作成（9））

温度計、攪拌機、窒素導入口及び還流管を備えた反応フラスコ内に、グリコール酸（純正化学製）10.0部、 ϵ -カプロラクトン（純正化学製）1306.0部及びテトラブチルチタネート（純正化学製）0.07部を仕込み窒素気流下で170℃で ϵ -カプロラクトンの残量が1%以下になるまで加熱を行った（反応時間約4時間）。次いで室温まで冷却した。

【0127】

以下、この反応液をポリエステルPE-103と称する。ポリエステルPE-103に含まれるポリエステルは、数平均分子量が8570で酸価が6.3mg KOH/gの特性を有していた。

【0128】

実施例104（ポリエステルの作成（10））

温度計、攪拌機、窒素導入口及び還流管を備えた反応フラスコ内に、カプロン酸（純正化学製）10.0部、 ϵ -カプロラクトン（純正化学製）506.0部及びテトラブチルチタネート（純正化学製）0.03部を仕込み窒素気流下で170℃で ϵ -カプロラクトンの残量が1%以下になるまで加熱を行った（反応時間約3.5時間）。次いで室温まで冷却した。

【0129】

以下、この反応液をポリエステルPE-104と称する。ポリエステルPE-104に含まれるポリエステルは、数平均分子量が5630で酸価が9.6mg KOH/gの特性を有していた。

【0130】

実施例105（ポリエステルの作成（11））

温度計、攪拌機、窒素導入口及び還流管を備えた反応フラスコ内に、カプロン酸（純正化学製）14.5部、1,2-ヒドロキシステアリン酸（純正化学製）522.3部、 ϵ -カプロラクトン（純正化学製）463.2部及びテトラブチルチタネート（純正化学製）0.05部を仕込み窒素気流下で170℃で ϵ -カプロラクトンの残量が1%以下になるまで加熱を行った（反応時間約4時間）。次いで室温まで冷却した。

【0131】

以下、この反応液をポリエステルPE-105と称する。ポリエステルPE-105に含

10

20

30

40

50

まれるポリエステルは、数平均分子量が7600で酸価が7.1 mg KOH / g の特性を有していた。

【0132】

実施例106（ポリエステルの作成（12））

温度計、攪拌機、窒素導入口及び還流管を備えた反応フラスコ内に、1,2-ヒドロキシステアリン酸（純正化学製）10.0部、 ϵ -カプロラクトン（純正化学製）90.0部、キシレン（純正化学製）20.0部及びテトラブチルチタネート（純正化学製）0.01部を仕込み窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温し、180℃で2時間加熱した後、 ϵ -カプロラクトンの残量が1%以下になるまで加熱を行った。次いで室温まで冷却した。

10

【0133】

以下、この反応液をポリエステルPE-106と称する。ポリエステルPE-106に含まれるポリエステルは、数平均分子量が5870で酸価が9.2 mg KOH / g の特性を有していた。ちなみに、このようにして作成されたポリエステルは溶媒（キシレン）を伴ったままの形（ポリエステルPE-106）でポリアリルアミン誘導体の合成原料に用いることができる（後掲実施例115参照）。

【0134】

実施例107（ポリエステルの作成（13））

温度計、攪拌機、窒素導入口及び還流管を備えた反応フラスコ内に、1,2-ヒドロキシステアリン酸（純正化学製）10.0部、 ϵ -カプロラクトン（純正化学製）160.0部及びテトラブチルチタネート（純正化学製）0.01部を仕込み窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温し、160℃で2時間加熱した後、 ϵ -カプロラクトンの残量が1%以下になるまで加熱を行った。次いで室温まで冷却した。

20

【0135】

以下、この反応液をポリエステルPE-107と称する。ポリエステルPE-107に含まれるポリエステルは、数平均分子量が9850で酸価が5.5 mg KOH / g の特性を有していた。

【0136】

実施例108（ポリエステルの作成（14））

温度計、攪拌機、窒素導入口及び還流管を備えた反応フラスコ内に、1,2-ヒドロキシステアリン酸（純正化学製）10.0部、 ϵ -カプロラクトン（純正化学製）670.0部及びテトラブチルチタネート（純正化学製）0.1部を仕込み窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温し、180℃で4時間加熱した後、 ϵ -カプロラクトンの残量が1%以下になるまで加熱を行った。次いで室温まで冷却した。

30

【0137】

以下、この反応液をポリエステルPE-108と称する。ポリエステルPE-108に含まれるポリエステルは、数平均分子量が21600で酸価が2.5 mg KOH / g の特性を有していた。

【0138】

実施例109（ポリエステルの作成（15））

温度計、攪拌機、窒素導入口及び還流管を備えた反応フラスコ内に、1,2-ヒドロキシステアリン酸（純正化学製）100.0部、 ϵ -カプロラクトン（純正化学製）76.0部及びテトラブチルチタネート（純正化学製）0.05部を仕込み窒素気流下で160℃まで4時間かけて昇温し、160℃で1時間加熱した後、 ϵ -カプロラクトンの残量が1%以下になるまで加熱を行った。次いで室温まで冷却した。

40

【0139】

以下、この反応液をポリエステルPE-109と称する。ポリエステルPE-109に含まれるポリエステルは、数平均分子量が614で酸価が88.0 mg KOH / g の特性を有していた。

【0140】

50

実施例 110 (ポリアリルアミン誘導体の作成 (18))

実施例 9 におけると同じ反応フラスコ内に、キシレン 114.6 部とポリアリルアミン 10% 水溶液 (日東紡績 (株) 製「PAA-1LV」、数平均分子量約 3000) 70 部からなる混合物を 160 で攪拌し、分離装置を使用して水を溜去すると共に、キシレンを反応溶液に返流しながら (水の 50 重量% を溜去したのを確認し)、これに実施例 4 で得たポリエステル PE-4 の 69.59 部を 160 まで昇温したものを加え、2 時間 160 で反応を行った。

【0141】

得られた反応混合物を、以下、ポリアリルアミン誘導体 PA-101 と称する。PA-101 は、固形分が 40.1%、それに含まれるポリアリルアミン誘導体のアミン価が 10.0 mg KOH/g、酸価が 20.3 mg KOH/g の特性であった。

10

【0142】

実施例 111 (ポリアリルアミン誘導体の作成 (19))

実施例 101 におけると同じ反応フラスコ内に、トルエン 194.3 部とポリアリルアミン 10% 水溶液 (日東紡績 (株) 製「PAA-1LV」、数平均分子量約 3000) 70 部を仕込みからなる混合物を 120 で攪拌しながら、分離装置を使用して水を溜去すると共に、トルエンを反応溶液に返流しながら (水の 50 重量% を溜去したのを確認し)、これに実施例 22 で得たポリエステル PE-101 の 122.5 部を 120 まで昇温したものを加え、5 時間 120 で反応を行った。

【0143】

得られた反応混合物を、以下、ポリアリルアミン誘導体 PA-102 と称する。PA-102 は、固形分が 40.2%、ポリアリルアミン誘導体のアミン価が 10.0 mg KOH/g、酸価が 23.2 mg KOH/g の特性であった。

20

【0144】

実施例 112 ~ 138 (ポリアリルアミン誘導体の作成 (20) ~ (46))

下記第 5 ~ 7 表に示す配合に従い、実施例 31 と同様にしてポリアリルアミン誘導体を調製した。

【0145】

【表 5】

実施例												
	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119		
ホリリルミン	PAA-ILV	PAA-ILV	PAA-ILV	PAA-ILV	PAA-ILV	PAA-ILV	PAA-ILV	PAA-ILV	PAA-IC	PAA-ILV		
ホリリルミン10%水溶液量	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70		
ポリマー	PE-4	PE-101	PE-102	PE-102	PE-102	PE-102	PE-102	PE-102	PE-102	PE-103		
ホリマ-数平均分子量	2604	2050	2920	2920	2920	2920	2920	2920	2920	2920		
ポリマー量	69.60	122.5	122.5	122.5	122.5	35.0	35.0	210.0	122.5	70.00		
トルエン	113.95	194.3	194.3	194.3	194.3	63.0	63.0	325.5	194.3	115.50		
ホリリルミン誘導体	PA-101	PA-102	PA-103	PA-104	PA-105	PA-106	PA-107	PA-108	PA-109	PA-110		
固形分	40.20	40.2	40.2	40.4	40.1	40.2	40.4	40.1	40.0	40.2		
混合直後のアミン値	86.57	51.21	51.21	51.21	51.21	157.88	157.88	30.56	51.21	86.12		
ホリリルミン誘導体アミン値	10.0	10.0	20.0	10.0	5.0	10.0	30.0	10.0	5.0	5.00		
反応率	88	80	61	80	90	94	81	67	90	94.19		
ホリリルミン誘導体酸価	10.00	23.20	15.00	16.20	16.50	14.20	14.20	16.80	16.40	4.90		

【 0 1 4 6 】

【 表 3 】

10

20

30

40

表6

	実施例										比較例			
	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129				
ポリアリジン	PAA-11V	PAA-1C	PAA-11V	PAA-11V	PAA-11V	PAA-11V	PAA-1C	PAA-11V	PAA-11V	PAA-1C	PAA-11V	PAA-11V	PAA-11V	PAA-1C
ポリアリジン10%水溶液	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
ポリマー	PE-104	PE-104	PE-105*	PE-106	PE-107	PE-102	PE-102	PE-102	PE-102	PE-102	PE-102	PE-102	PE-102	PE-102
ポリマー数平均分子量	5630	5630	7600	7044	9850	2920	2920	2920	2920	2920	2920	2920	2920	2920
ポリマー量	122.50	122.50	70.00	122.50	70.00	280.00	280.00	280.00	280.00	280.00	105.00	105.00	105.00	35.00
トルエン	194.25	194.25	115.5	169.8	115.5	430.5	430.5	430.5	430.5	168.0	168.0	168.0	168.0	63.0
ポリアリジン誘導体	PA-111	PA-112	PA-113	PA-114	PA-115	PA-116	PA-117	PA-118	PA-119	PA-120				
固形分	40.2	39.8	40.1	40.0	39.9	40.2	40.2	39.8	40.1	40.0				
混合直後の粘度	51.21	51.21	86.12	51.21	86.12	23.10	23.10	59.21	59.21	59.21	59.21	59.21	59.21	157.88
ポリアリジン誘導体粘度	5.00	20.00	10.0	10.0	15.0	10.0	15.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	72.0
反応率	90.24	60.94	88	80	83	57	35	98	16	54				
ポリアリジン誘導体酸価	8.20	8.40	5.30	8.00	4.20	16.90	16.70	15.90	15.60	14.30				

* : 実施例122 (PE-105) のポリマー量はキシレンを含む量である

【 0 1 4 7 】

【 表 4 】

表7

	比較例											
	130	131	132	133	134	135	136	137	138			
ポリアリルアミン	PAA-1C	PAA-1C	PAA-1LV	PAA-1C	PAA-1LV	PAA-1C	PAA-1LV	PAA-1LV	PAA-1LV			
ポリアリルアミン10%水溶液量	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00			
ポリマー	PE-103	PE-103	PE-103	PE-104	PE-104	PE-105	PE-105	PE-108	PE-109			
ポリマー数平均分子量	8570.00	8570.00	8570.00	5630.00	5630.00	7600.00	7600.00	21600.00	614.00			
ポリマー量	43.75	63.70	70.00	66.50	66.50	43.75	63.70	70.00	70.00			
トルエン	76.13	106.05	115.50	110.25	110.25	76.13	106.05	115.50	115.50			
ポリアリルアミン誘導体	PA-121	PA-122	PA-123	PA-124	PA-125	PA-126	PA-127	PA-128	PA-129			
固形分	40.60	40.20	40.50	40.50	40.20	40.00	40.20	40.30	40.30			
混合直後のアミン価	130.66	93.79	86.12	90.22	90.22	130.66	93.79	86.12	86.12			
ポリアリルアミン誘導体アミン価	79.00	41.00	43.00	42.00	48.00	81.00	47.00	31.00	47.00			
反応率	39.54	56.29	50.07	53.45	46.80	38.01	49.89	75.00	80.00			
ポリアリルアミン誘導体酸価	4.20	4.80	4.70	7.50	7.80	5.70	5.60	2.50	76.30			

【0148】

(評価に用いた分散用樹脂作製と評価)

温度計、攪拌機、窒素導入口、還流管及び滴下ロートを備えた反応フラスコ内に、キシレン348.0部を仕込み、85℃まで昇温した。そして、メチルメタクリレート190.0部、ブチルメタクリレート158.0部、2-エチルヘキシルメタクリレート75.0部、スチレン60.0部、アクリル酸7.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート110.0部、アゾビスイソブチロニトリル11.0部、ジメチルアセトアミド30.0部の混合液を2時間かけて連続的に滴下した後、85℃で1時間重合させた。その後、アゾビスイソブチロニトリル1.0部をジメチルアセトアミド10.0部に溶解させた混合液を加え、更に85℃で5時間重合反応を行い反応を終了した(以下、この反応溶液をアクリル樹脂ACJという)。

【0149】

使用例101~151

第8~11表の顔料分散ペーストの配合に従い、実施例110~124および比較例125から138で得られたポリアリルアミン誘導体PA-101~129とその他の原材料を混合後、ペイントシェーカー(レッドデビル社製)で顔料を均一に分散させ顔料分散ペーストを得た。得られた顔料分散ペーストを使用例1~17および比較使用例18~2

10

20

30

40

50

3と同様に評価した。

【0150】

なお、表中PVC、FW-200、R400R、YRT-795D、13910HD、TR-92は使用例1~23と同様のものを示す。

【0151】

次に上記分散ペーストを用い、同じく第8~11表の塗料の配合に従い、原材料を混合し塗料を得た。この塗料を、使用例1~17および比較使用例18~23と同様にして乾燥膜厚が約40 μ mの試験塗膜板を得た。得られた試験塗膜板について、比較使用例1~2と同様の評価を行った。なお、表中のメラミン樹脂及びレベリング剤は使用例1~17および比較使用例18~23と同様のものを示す。

10

【0152】

比較使用例101~104

第11表に示す配合により、前記使用例と同様にして顔料分散ペーストと塗料を作製し、同様の評価を行った。

【0153】

【表5】

表8

	使用例										比較使用例				
	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	
顔料分散ペ-スト配合 (%)	ホ-リウム/誘導体	PA-101	PA-103	PA-104	PA-105	PA-106	PA-107	PA-108	PA-110	PA-111	PA-113	PA-114	PA-115	PA-116	PA-117
	ホ-リウム/誘導体量	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8
	分散用樹脂	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ
	分散用樹脂量	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
	キシレン	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0
	2-メチルアセトフェノン	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2
	トルエン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FW-200	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	R400R	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	YRT-795D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13910HD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
TR-92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
分散ペ-ストの粘度 (PS)	10.8	9.2	8.1	8.4	9.6	9.9	9.8	10.0	10.2	10.2	9.3	10.1	9.7	39.2	48.2
	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	良好	良好
分散ペ-ストの安定性	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8
	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9
	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7
	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
塗膜20度光沢	85.0	93.0	96.0	95.0	91.0	88.0	89.0	93.0	94.0	94.0	92.0	86.0	91.0	65.0	34.0
	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良
塗膜耐湿性	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良
	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良
塗膜密着性	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良
	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良

【 0 1 5 4 】

【 表 6 】

表9

	比較使用例										使用例					
	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128		
顔料分散ペー スト 配合 (%)	ホリウミン漆導体	PA-118	PA-119	PA-120	PA-121	PA-122	PA-124	PA-126	PA-102	PA-105	PA-107	PA-109	PA-111	PA-113		
	ホリウミン漆導体量	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	18.8	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00		
	分散用樹脂	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	PVC	PVC	PVC	PVC	PVC	PVC		
	分散用樹脂量	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2	14.00	14.00	14.00	14.00	14.00	14.00		
	キシレン	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	—	—	—	—	—	—		
	2-メチルピロリジン	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	—	—	—	—	—	—		
	トルエン	—	—	—	—	—	—	—	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00	
	FW-200	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	—	—	—	—	—	—	—	
	R400R	—	—	—	—	—	—	—	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	
	YR1-795D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
13910HD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
TR-92	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
分散ペー ストの粘度 (P S)	28.2	62.4	53.2	64.2	35.4	37.2	53.2	0.25	0.21	0.27	0.22	0.23	0.35	0.28		
分散ペー ストの安定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良		
塗料配合 (%)	顔料分散ペー スト	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	17.8	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00		
	分散用樹脂	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	54.9	—	—	—	—	—	—		
	メラミン樹脂	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	—	—	—	—	—	—		
	レベリング剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	—	—	—	—	—	—		
塗膜20度光沢	38.0	47.0	52.0	35.0	58.0	64.0	39.0	90.0	93.0	90.0	92.0	93.0	88.0	89.0		
塗膜耐湿性	良好	良好	良好	良好	最良	最良	良好	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良		
塗膜密着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良		

【 0 1 5 5 】

【 表 7 】

表 10

	比較使用例					使用例					比較使用例				
	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	
顔料分散ペ-スト配合 (%)	ホ-リウリツシ誘導体	PA-122	PA-123	PA-124	PA-125	PA-102	PA-107	PA-109	PA-110	PA-111	PA-112	PA-113	PA-121	PA-122	PA-124
	ホ-リウリツシ誘導体量	8.00	8.00	8.00	8.00	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30
	分散用樹脂	PVC	PVC	PVC	PVC	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ
	分散用樹脂量	14.00	14.00	14.00	14.00	27.50	27.50	27.50	27.50	27.50	27.50	27.50	27.50	27.50	27.50
	キシレン	-	-	-	-	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
	2-メチルアセトフェノール	-	-	-	-	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60	1.60
	トルエン	70.00	70.00	70.00	70.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	FW-200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	R400R	8.00	8.00	8.00	8.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	YRT-795D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13910HD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
TR-92	-	-	-	-	66.00	66.00	66.00	66.00	66.00	66.00	66.00	66.00	66.00	66.00	
分散ペ-ストの粘度 (PS)	1.20	0.85	1.03	0.80	1.50	1.80	2.00	2.80	3.20	3.50	2.50	9.70	5.30	7.20	
分散ペ-ストの安定性	良好	良好	良好	良好	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	良好	良好	最良	
塗料配合 (%)	顔料分散ペ-スト	100.00	100.00	100.00	100.00	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5
	分散用樹脂	-	-	-	-	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
	メラミン樹脂	-	-	-	-	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9
	レベリング剤	-	-	-	-	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
塗膜20度光沢	65.0	68.0	71.0	78.0	89.0	87.0	84.0	81.0	82.0	83.0	86.0	32.0	48.0	45.0	
塗膜耐湿性	良好	良好	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	良好	良好	良好	
塗膜密着性	最良	最良	最良	良好	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	良好	良好	良好	

【 0 1 5 6 】

【 表 8 】

表1.1

	使用例										比較使用例														
	143	144	145	146	147	148	149	150	151	101	102	103	104	143	144	145	146	147	148	149	150	151	101	102	103
顔料分散ペースト 配合 (%)	ポリアリルアミン誘導体	PA-126	PA-102	PA-104	PA-107	PA-110	PA-126	PA-127	PA-128	PA-129	—	—	—	PA-126	PA-127	PA-128	PA-129	—	—	—	—	—	—	—	—
	分散用樹脂	3.30	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	12.50	18.8	8.00	3.30	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	ACJ	PVC	ACJ	ACJ
	分散用樹脂量	27.50	33.30	33.30	33.30	33.30	33.30	33.30	33.30	33.30	33.30	29.2	14.00	27.50	33.30	33.30	33.30	33.30	33.30	33.30	33.30	33.30	14.00	27.50	33.30
	キシレン	1.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	19.0	—	1.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	—	1.60	14.60
	2-メチルプロピルメチルエーテル	1.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	18.0	—	1.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	14.60	—	1.60	14.60
トルエン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
FW-200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
R400R	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
YRT-795D	—	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	—	—	—	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	—	—	25.00	
13910HD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
TR-92	66.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	66.00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
分散ペーストの粘度 (PS)	10.50	7.8	8.2	8.3	9.2	12.5	14.0	25.0	34.0	94.2	2.90	26.70	10.50	7.8	8.2	8.3	9.2	12.5	14.0	25.0	34.0	94.2	2.90	26.70	
分散ペーストの安定性	良好	最良	最良	最良	最良	最良	良好	良好	最良	最良	不良	不良	良好	最良	最良	最良	最良	良好	良好	最良	最良	不良	不良		
塗料配合 (%)	顔料分散ペースト	54.5	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3	17.8	100.00	54.5	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3	32.3	17.8	100.00	54.5	
	分散用樹脂	27.0	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	54.9	—	27.0	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	38.8	54.9	—	27.0	
	メラミン樹脂	17.9	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3	26.7	—	17.9	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3	23.3	26.7	—	17.9	
	レベリング剤	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	—	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	—	0.6	
塗膜20度光沢	38.0	96.0	94.0	91.0	93.0	75.0	79.0	62.0	51.0	53.0	75.0	52.0	38.0	96.0	94.0	91.0	93.0	75.0	79.0	62.0	51.0	53.0	75.0	52.0	
塗膜耐湿性	良好	最良	最良	最良	最良	良好	良好	最良	最良	不良	良好	良好	良好	最良	最良	最良	最良	良好	良好	最良	最良	不良	不良		
塗膜密着性	良好	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	不良	良好	良好	良好	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	最良	不良	不良		

10

20

30

【0157】

【発明の効果】

本発明のポリアリルアミン誘導体は、広範囲の樹脂との相溶性に優れ、かつ優れた微粒子粉末分散能を有するため、これを用いて製造された着色塗料、印刷インキ等については、顔料粒子間の凝集性を断つたため貯蔵安定性に優れ、鮮映性、平滑性の良い塗膜を与える。また、プラスチックの着色については、色むらの防止し、磁気テープについては、磁力密度を向上させる。

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

F I

C 0 9 B 67/20

C 0 9 B 67/20

L

C 0 9 C 3/10

C 0 9 C 3/10

C 0 9 D 11/02

C 0 9 D 11/02

C 0 9 D 17/00

C 0 9 D 17/00

(72)発明者 杉山 佐枝

神奈川県川崎市川崎区鈴木町1番1号 味の素株式会社中央研究所内

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開平07-082489(JP,A)

特開平08-038875(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08F 8/00,26/02,299/00-299/02

C08G 81/02,63/00-63/91,69/00-69/48, 73/02

C08L 39/00-39/02,67/00-67/06,

77/00-77/12

C09D139/00-139/02,167/00-167/06,

177/00-177/12,11/00-11/02

C09C 3/10

B01F 17/16,17/52