

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-204514
(P2016-204514A)

(43) 公開日 平成28年12月8日(2016.12.8)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)	
C09D	17/00	(2006.01)	C09D 17/00	2C056
C09D	11/326	(2014.01)	C09D 11/326	2H186
B41M	5/00	(2006.01)	B41M 5/00	E 4J037
B41J	2/01	(2006.01)	B41J 2/01	501 4J039
C09B	67/20	(2006.01)	C09B 67/20	F

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2015-87561 (P2015-87561)
(22) 出願日 平成27年4月22日 (2015.4.22)

(71) 出願人 000002886
D I C株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(74) 代理人 100124970
弁理士 河野 通洋
(74) 代理人 100149445
弁理士 大野 孝幸
(72) 発明者 木村 利久
埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番
地1 D I C株式会社 埼玉工場内
(72) 発明者 植村 由希枝
大阪府高石市高砂1番地3 D I C株式
社 堺工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性顔料分散体の製造方法及びインクジェット記録用インク

(57) 【要約】

【課題】 高解像度のインクジェットヘッドを搭載したプリンタにも適用可能な、粗大粒子が低減され吐出安定性に優れたインクジェット記録用水性インクを与えるキナクリドン系顔料を使用した水性顔料分散体の製造方法を提供する。

【解決手段】 アニオン性基を有し、水への溶解度が0.1g/100ml以下であり、且つ、前記アニオン性基の塩基性化合物による中和率を100%にしたときに水中で微粒子を形成する、数平均分子量が1000~6000の範囲内であるポリマー(A)と、水溶性有機溶剤と、赤色アゾ系顔料と、塩基性化合物とを水に分散する水性顔料分散体の製造方法であって、分散初期の水量が前記赤色アゾ系顔料に対し15質量%未満である水性顔料分散体の製造方法、及び前記製造方法により得た水性顔料分散体を使用するインクジェット記録用インク。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アニオン性基を有し、水への溶解度が 0.1 g / 100 ml 以下であり、且つ、前記アニオン性基の塩基性化合物による中和率を 100% にしたときに水中で微粒子を形成する、数平均分子量が 1000 ~ 6000 の範囲内であるポリマー (A) と、水溶性有機溶剤と、赤色アゾ系顔料と、塩基性化合物とを水に分散する水性顔料分散体の製造方法であって、分散初期の水量が前記赤色アゾ系顔料に対し 15 質量% 未満であることを特徴とする水性顔料分散体の製造方法。

【請求項 2】

前記ポリマー (A) と、前記水溶性有機溶剤と、前記赤色アゾ系顔料とを混練し固形分比率 40 質量% 以上且つ水量が前記赤色アゾ系顔料に対し 15 質量% 未満である混練分散物を得る工程 1 と、

前記混練分散物に前記塩基性化合物及び前記水を混合する工程 2 とをこの順で行う請求項 1 に記載の水性顔料分散体の製造方法。

【請求項 3】

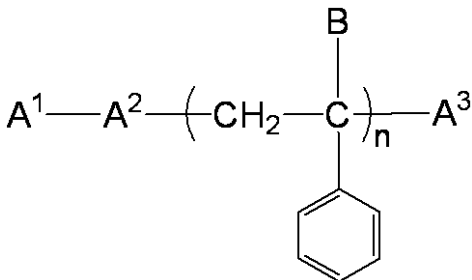
前記ポリマー (A) と、前記水溶性有機溶剤と、前記塩基性化合物と前記赤色アゾ系顔料とを混練し固形分比率 40 質量% 以上且つ水量が赤色アゾ系顔料に対し 15 質量% 未満である混練分散物を得る工程 1 と、

前記混練分散物に前記水を混合する工程 2 とをこの順で行う請求項 1 に記載の水性顔料分散体の製造方法。

【請求項 4】

前記ポリマー (A) が一般式 (1) で表されるポリマーである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水性顔料分散体の製造方法。

【化 1】



(1)

(式 (1) 中、 A^1 は有機リチウム開始剤残基を表し、 A^2 は芳香環または複素環を有するモノマーのポリマーブロックを表し、 A^3 はアニオン性基を含むポリマーブロックを表し、 n は 1 ~ 5 の整数を表し、 B は芳香族基またはアルキル基を表す。)

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかの製造方法により得た水性顔料分散体を使用するインクジェット記録用インク。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は赤色アゾ系顔料を使用した水性顔料分散体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

色材として顔料を使用した顔料組成物は、顔料が有する優れた耐光性を利用して、屋内外問わず、自動車や建材用の塗料分野や、オフセットインキ、グラビアインキ、フレキソインキ、シルクスクリーンインキ等の印刷インキ分野、あるいはインクジェット記録用水性インク分野等様々な用途に使用されている。

10

20

30

40

50

この中で、主溶剤として水を用いた水性インクは溶剤インクのような火災の危険性等をより低減できるという優れた特徴を有しており、特にインクジェット記録用としては水性インクが主流となっている。

【0003】

顔料は水不溶性であり水性媒体に分散させた水性顔料分散体として使用する。このことから、顔料を安定に水性媒体に分散させる手法が従来検討されてきた。

例えば、ケトン系溶媒やアルコール系溶媒等の有機溶媒の存在下に、特定の酸価を有する合成樹脂、塩基及び着色剤を攪拌機や分散装置を用いてよく混合して、着色剤の溶解又は分散と合成樹脂の自己水分散化とを行った後、当該着色樹脂溶液と水性媒体とを混合することによって着色剤を含む自己水分散性樹脂溶液の小滴を水性媒体中に分散する方法や（例えば特許文献1の段落0024、特許文献2の段落0025参照）、疎水セグメントと、疎水性ユニット及び親水性ユニットを含む親水セグメントとを有するブロックポリマー化合物を顔料分散剤として使用方法や（例えば特許文献3参照）、A-Bブロックポリマーであり、Aはスチレン、Bはアクリル酸であり、Aの重合度は約5から約50、Bの重合度は約70から約800である（ $A_n - B_m$ ）ブロックポリマーを顔料分散剤として使用方法が知られている（例えば特許文献4参照）。

【0004】

一方、水性顔料分散体の課題の1つに、分散中に生じると考えられる粗大粒子を低減することが挙げられる。粗大粒子とは得られた水性顔料分散体の平均粒径と比較して粒径が非常に大きい粒子のことで、顔料の未分散物や、顔料が分散中に壊れ凝集したものや、あるいは顔料分散剤として使用するポリマーが凝集したものと推定されている。

粗大粒子はどの顔料でも発生しうるため、各色顔料毎に検討が行われている。例えば特許文献5では、赤色アゾ顔料の凝集性を低下させ経時でのノズル詰まりなく安定したインク吐出を実現できる方法として特定の構造式を有する化合物のインク中の含有量を400ppm以下とする方法が開示されている。

【0005】

粗大粒子は、塗装や印刷時には均一な塗膜面の形成を阻害し、一方インクジェット記録用水性インクのようにインクをノズルから吐出し印字する方法においては、インクジェットヘッドのノズル目詰まりを引き起こす。特に近年のインクジェットプリンタの高解像度化に伴いインクジェットヘッドのノズルの高密度化及び液滴の微細化、即ちインクを吐出するノズル径の微細化、高集積化が進んでいる（例えば特許文献6参照）。ノズル径の微細化が進むと許容できる異物の大きさも小さくなるため、ノズルの目詰まりが増加し、即ち従来のインクジェットプリンタに適用できていたインクが、新たに開発された高解像度のインクジェットヘッドを搭載したプリンタには使用できないという問題が生じる。

上記記載の方法はインクジェット記録用水性インクの製造方法として優れた方法であるが、近年のノズル径の微細化、高集積化に対応したインクを提供するには未だ検討の余地がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平08-183920号公報

【特許文献2】特開2007-238949号公報

【特許文献3】特開2008-195769号公報

【特許文献4】特開平10-7955号公報

【特許文献5】特開2012-184334号公報

【特許文献6】特開2013-993号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、高解像度のインクジェットヘッドを搭載したプリンタにも適用可能な

、粗大粒子が低減され吐出安定性に優れたインクジェット記録用水性インクを与える赤色アゾ系顔料を使用した水性顔料分散体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、特定の数平均分子量を有し、アニオン性基を有するが水への溶解度がとても低く、アニオン性基を塩基性化合物によって中和率100%としたとき微粒子を形成するポリマーを顔料分散剤として使用し、且つ分散初期の水量を赤色アゾ系顔料に対し特定量未満とすることで、上記課題を解決した。

【0009】

即ち本発明は、アニオン性基を有し、水への溶解度が0.1g/100ml以下であり、且つ、前記アニオン性基の塩基性化合物による中和率を100%にしたときに水中で微粒子を形成する、数平均分子量が1000~6000の範囲内であるポリマー(A)と、水溶性有機溶剤と、赤色アゾ系顔料と、塩基性化合物とを水に分散する水性顔料分散体の製造方法であって、分散初期の水量が前記赤色アゾ系顔料に対し15質量%未満である水性顔料分散体の製造方法を提供する。

10

【0010】

また本発明は、前記記載の製造方法により得た水性顔料分散体を使用するインクジェット記録用インクを提供する。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、粗大粒子が低減され吐出安定性に優れたインクジェット記録用水性インクを与える赤色アゾ系顔料を使用した水性顔料分散体を得ることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

(ポリマー(A))

本発明で使用するポリマー(A)は、水への溶解度が0.1g/100ml以下であり、且つ、前記アニオン性基の塩基性化合物による中和率を100%にしたときに水中で微粒子を形成する、数平均分子量が1000~6000の範囲内のポリマーである。

【0013】

(水への溶解度)

本発明において、ポリマー(A)の水への溶解度は、次のように定義した。すなわち、目開き250μm、および90μmの篩を用い250μm~90μmの範囲に粒径を整えたポリマー0.5gを、400メッシュ金網を加工した袋に封入し、水50mlに浸漬、25の温度下で24時間緩やかに攪拌放置した。24時間浸漬後、ポリマーを封入した400メッシュ金網を110に設定した乾燥機において2時間乾燥を行うことにより、乾燥させた。ポリマーを封入した400メッシュ金網の水浸漬前後の重量の変化を測定し、次式により溶解度を算出した。

30

【0014】

【数1】

溶解度(g/100ml) = (浸漬前のポリマー封入400メッシュ金網(g) - 浸漬後のポリマー封入400メッシュ金網(g)) × 2

40

【0015】

(微粒子)

また、本発明において、アニオン性基の塩基性化合物による中和率を100%にしたときに水中で微粒子を形成するか否かは、次のように判断した。

(1) ポリマーの酸価を予め、JIS試験方法K 0070 - 1992に基づく酸価測定方法により測定する。具体的には、テトラヒドロフラン(以下THFと称する場合がある)溶媒にポリマー0.5gを溶解させ、フェノールフタレインを指示薬として、0.1M水酸化カリウムアルコール溶液で滴定し酸価を求める。

50

(2) 水 50 ml に対して、ポリマーを 1 g 添加後、得られた酸価を 100% 中和するだけの 0.1 mol/L 水酸化カリウム水溶液を加え、100% 中和とする。

(3) 100% 中和させた液を、25 の温度下で、2 時間超音波洗浄器（株式会社エヌディ超音波洗浄器 US-102、38 kHz 自励発信）中で超音波を照射させた後 24 時間室温で放置する。

24 時間放置後、液面から 2 センチメートルの深部にある液をサンプリングしたサンプル液を、動的光散乱式粒子径分布測定装置（日機装株式会社製動的光散乱式粒子径測定装置「マイクロトラック粒度分布計 UPA-ST150」）を用い、微粒子形成による光散乱情報が得られるか判定することにより、微粒子が存在するか確認する。

【0016】

（微粒子の粒径）

本発明で使用するポリマー（A）から得られる微粒子の粒径があまり大きいとポリマー（A）が水中で安定しないおそれがある。従ってポリマー（A）の粒径はあまり大きくないほうが好ましく、5 ~ 1,000 nm の範囲が好ましく、7 ~ 700 nm の範囲がなお好ましく、10 ~ 500 nm の範囲が最も好ましい。また微粒子の粒度分布は狭いほうがより分散性に優れる傾向にあるが、粒度分布が広い場合の実施を妨げるものではない。

なお粒径、粒度分布も、前記微粒子の測定方法と同様に、動的光散乱式粒径分布測定装置（日機装株式会社製動的光散乱式粒子径測定装置「マイクロトラック粒度分布計 UPA-ST150」）を用い測定を行った。

【0017】

（ポリマー（A）の中和率）

本発明で使用するポリマー（A）の中和率は、以下の式により決定した。

【0018】

【数 2】

中和率(%)=

$$\frac{((\text{塩基性化合物の質量(g)} \times 56 \times 1000) /$$

$$(\text{前記ポリマー(A)の酸価(mgKOH/g)} \times \text{塩基性化合物の当量} \times \text{前記ポリマー(A)の質量(g))}$$

$$\times 100$$

【0019】

また、前記ポリマー（A）の酸価は、JIS 試験方法 K 0070-1992 に基づいて測定した。具体的には、THF 溶媒に試料 0.5 g を溶解させ、フェノールフタレインを指示薬として、0.1 M 水酸化カリウムアルコール溶液で滴定することにより求めた。

【0020】

（ポリマー（A） 数平均分子量）

本発明で使用するポリマー（A）の数平均分子量は 1000 ~ 6000 である。本発明の樹脂は前述のとおり水への溶解度が 0.1 g / 100 ml 以下と低いため、あまり高い分子量のものは、塩基性化合物で中和された状態であっても水分散時において析出する可能性がある。また顔料凝集体への浸透性が弱くなり顔料の凝集体の解砕性が低くなる傾向にあり、顔料分散が容易に行うことが困難となる。

一方数平均分子量が 1000 に満たない場合、得られる水性顔料分散体の安定性が低下することがある。

この観点から、本願で使用するポリマー（A）は分子量が低いほうが好ましい。中でも数平均分子量が 1300 ~ 5000 であることがなお好ましく、1500 ~ 4500 であることが最も好ましい。

本発明において数平均分子量は、GPC（ゲルパーミネーションクロマトグラフィー）によって測定されるポリスチレン換算の値とし、具体的には以下の条件で測定した値とする。

【0021】

10

20

30

40

50

(数平均分子量 (Mn) の測定方法)

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) 法により、下記の条件で測定した。

【0022】

測定装置：高速 GPC 装置 (東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」)

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「TSKgel G5000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本

「TSKgel G4000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本

「TSKgel G3000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本

「TSKgel G2000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本

検出器：RI (示差屈折計)

カラム温度：40

溶離液：テトラヒドロフラン (THF)

流速：1.0 mL / 分

注入量：100 μL (試料濃度 0.4 質量% の THF 溶液)

標準試料：下記の詳細標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

【0023】

(標準ポリスチレン)

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン A-500」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン A-1000」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン A-2500」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン A-5000」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-1」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-2」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-4」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-10」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-20」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-40」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-80」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-128」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-288」

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-550」

【0024】

(表面張力)

本発明で使用するポリマー (A) を含む水性樹脂分散体の表面張力が 70 dy n / c m 近くと、水に近い表面張力を示すものがある。顔料分散剤の表面張力が高いほど、得られる顔料分散体の表面張力を一定以上に維持することが期待できる。一方、水に対する溶解性が高く、またアニオン性基の塩基性化合物による中和率を 100% にしたときに微粒子を形成しないような、水に溶解するポリマーを用いた場合、ポリマーの水溶液の表面張力は非常に低くなる傾向にある。本発明においては、ポリマー (A) から得られる水性樹脂分散体の表面張力が 30 dy n / c m 以上が好ましく、より好ましくはポリマー (A) の表面張力が 40 dy n / c m 以上である。なお該表面張力は、ポリマー (A) を 1 g 添加後、得られた酸価を 100% 中和するだけの 0.1 mol / L 水酸化カリウム水溶液を加え、100% 中和した樹脂溶液について測定した値である。

【0025】

前記ポリマー (A) は、前述の通り顔料分散体の主媒体となる水に対し、未中和の状態では不溶もしくは難溶性であり、且つ 100% 中和された状態では微粒子を形成するポリマーであり、親水性基であるアニオン性基のほかに疎水性基を 1 分子中に有するポリマーであるならば、特に限定はされない。

このようなポリマーとして、疎水性基を有するポリマーブロックとアニオン性基を有す

10

20

30

40

50

るポリマーブロックとを有するブロックポリマーがあげられる。なおブロックポリマーであっても、水への溶解度が0.1g/100mlを上回ったり、前記アニオン性基の塩基性化合物による中和率を100%にしたときに微粒子を形成しないポリマーは、本発明の効果を得られない。

【0026】

前記疎水性基と前記アニオン性基の数は、前記アニオン性基数があまりに多いと、水への溶解度が0.1g/100mlを上回ったり、前記アニオン性基の塩基性化合物による中和率を100%にしたときに微粒子を形成しない可能性が高くなる。この観点から、前記アニオン性基数はあまり高くないほうが好ましい。なおポリマーにおいて、前記アニオン性基の数と水への溶解度は、必ずしも酸価や、ポリマー設計時のアニオン性基の数で特定されるものではなく、例えば同一の酸価を有するポリマーであっても、分子量の低いものは水への溶解度が高くなる傾向にあり、分子量の高いものは水への溶解度は下がる傾向にある。このことから、本発明においては、ポリマー(A)を水への溶解度で特定している。

10

【0027】

前記ポリマー(A)は、ホモポリマーでも良いが、共重合体であることが好ましく、ランダムポリマーであってもブロックポリマーであっても、交互ポリマーであっても良いが、中でもブロックポリマーであることが好ましい。また、ポリマーは分岐ポリマーであっても良いが、直鎖ポリマーであることが好ましい。

また、前記ポリマー(A)は設計の自由度からビニルポリマーであることが好ましく、本発明において所望される分子量や、溶解度特性を有するビニルポリマーを製造する方法としては、リビングラジカル重合、リビングカチオン重合、リビングアニオン重合といった、「リビング重合」を用いることにより製造することが好ましい。

20

中でも、前記ポリマー(A)は(メタ)アクリレートモノマーを原料の1つとして用い製造されるビニルポリマーであることが好ましく、そのようなビニルポリマーの製造方法としては、リビングラジカル重合、リビングアニオン重合が好ましく、さらにブロックポリマーの分子量や各セグメントをより精密に設計できる観点からリビングアニオン重合が好ましい。

【0028】

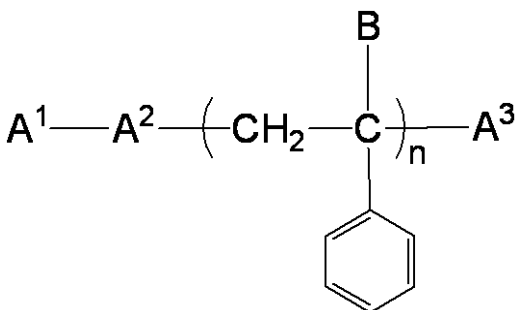
(リビングアニオン重合によって製造される前記ポリマー(A))

30

リビングアニオン重合によって製造される前記ポリマー(A)は、具体的には、一般式(1)で表されるポリマーである。

【0029】

【化1】



40

(1)

【0030】

式(1)中、A¹は有機リチウム開始剤残基を表し、A²は芳香環または複素環を有するモノマーのポリマーブロックを表し、A³はアニオン性基を含むポリマーブロックを表し、nは1~5の整数を表し、Bは芳香族基またはアルキル基を表す。

【0031】

50

一般式(1)中、 A^1 は有機リチウム開始剤残基を表す。有機リチウム開始剤として具体的にはメチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム(*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*iso*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムなど)、ペンチルリチウム、ヘキシルリチウム、メトキシメチルリチウム、エトキシメチルリチウムなどのアルキルリチウム；ベンジルリチウム、 α -メチルスチリルリチウム、1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム、1,1-ジフェニルヘキシルリチウム、フェニルエチルリチウムなどのフェニルアルキレンリチウム；ビニルリチウム、アリルリチウム、プロペニルリチウム、ブテニルリチウムなどのアルケニルリチウム；エチニルリチウム、ブチニルリチウム、ペンチニルリチウム、ヘキシニルリチウムなどのアルキニルリチウム；フェニルリチウム、ナフチルリチウムなどのアリールリチウム；2-チエニルリチウム、4-ピリジルリチウム、2-キノリルリチウムなどのヘテロ環リチウム；トリ(*n*-ブチル)マグネシウムリチウム、トリメチルマグネシウムリチウムなどのアルキルリチウムマグネシウム錯体などが挙げられる。

有機リチウム開始剤は、有機基とリチウムとの結合が開裂し有機基側に活性末端が生じ、そこから重合が開始される。従って得られるポリマー末端には有機リチウム由来の有機基が結合している。本発明においては、該ポリマー末端に結合した有機リチウム由来の有機基を、有機リチウム開始剤残基と称する。例えばメチルリチウムを開始剤として使用したポリマーであれば、有機リチウム開始剤酸基はメチル基となり、ブチルリチウムを開始剤として使用したポリマーであれば、有機リチウム開始剤酸基はブチル基となる。

【0032】

前記一般式(1)中、 A^2 は疎水性基を有するポリマーブロックを表す。 A^2 は、前述の通り適度な溶解性のバランスのバランスを取る目的の他、顔料と接触したときに顔料への吸着の高い基であることが好ましく、その観点から、 A^2 は芳香環または複素環を有するモノマーのポリマーブロックであることが好ましい。

芳香環または複素環を有するモノマーのポリマーブロックとは、具体的には、スチレン系モノマー等の芳香族環を有するモノマーや、ビニルピリジン系モノマー等の複素環を有するモノマーを単独重合または共重合して得たホモポリマーまたはコポリマーのポリマーブロックである。

芳香環を有するモノマーとしては、スチレン、*p*-*tert*-ブチルジメチルシロキシスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブトキシスチレン、*m*-*tert*-ブトキシスチレン、*p*-*tert*-(1-エトキシメチル)スチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-フロロスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチル- α -メチルスチレン、などのスチレン系モノマーや、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどがあげられる。

また複素環を有するモノマーとしては、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジンなどのビニルピリジン系モノマーがあげられる。

これらのモノマーは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0033】

前記一般式(1)中、 A^3 はアニオン性基を含むポリマーブロックを表す。 A^3 は、前述の通り適度な溶解性を与える目的の他、顔料分散体となったときに水中で分散安定性を付与する目的がある。

前記ポリマーブロック A^3 におけるアニオン性基は、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基または燐酸基等があげられる。中でもカルボキシル基がその調製やモノマー品種の豊富さ入手し易さから好ましい。また2つのカルボキシル基が分子内または分子間において脱水縮合した酸無水基となってもよい。

【0034】

前記 A^3 のアニオン性基の導入方法は特に限定はなく、例えば該アニオン性基がカルボキシル基の場合は、(メタ)アクリル酸を単独重合もしくは他のモノマーと共重合させて得たホモポリマーまたはコポリマーのポリマーブロック(PB1)であってもよいし、脱保護をすることによりアニオン性基に再生可能な保護基を有する(メタ)アクリレートを

10

20

30

40

50

単独重合もしくは他のモノマーと共重合させて得たホモポリマーまたはコポリマーの、該アニオン性基に再生可能な保護基の一部または全てがアニオン性基に再生されたポリマーブロック (PB2) であってもよい。

なお、前記ポリマーブロック A³ で使用する (メタ) アクリル酸とは、アクリル酸とメタクリル酸の総称を表し、(メタ) アクリレートとは、アクリレートとメタクリレートとの総称を表す。

【0035】

(メタ) アクリル酸や (メタ) アクリレートとして具体的には、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *iso*-プロピル、(メタ) アクリル酸アリル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *iso*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *sec*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *tert*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *n*-アミル、(メタ) アクリル酸 *iso*-アミル、(メタ) アクリル酸 *n*-ヘキシル、(メタ) アクリル酸 *n*-オクチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸 *n*-ラウリル、(メタ) アクリル酸 *n*-トリデシル、(メタ) アクリル酸 *n*-ステアリル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 4-*tert*-ブチルシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸トリシクロデカニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンタジエニル、(メタ) アクリル酸アダマンチル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ) アクリル酸 2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-エトキシエチル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ) アクリル酸テトラフルオロプロピル、(メタ) アクリル酸ペンタフルオロプロピル、(メタ) アクリル酸オクタフルオロペンチル、(メタ) アクリル酸ペンタデカフルオロオクチル、(メタ) アクリル酸ヘプタデカフルオロデシル、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロイルモルホリン、(メタ) アクリロニトリル、

【0036】

ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリブチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール-ポリブチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、プトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール (メタ) アクリレートなどのポリアルキレンオキサイド基含有 (メタ) アクリレート等があげられる。これらのモノマーは単独でまたは 2 種以上を混合して用いることができる。

【0037】

リビングアニオン重合法においては、使用するモノマーがアニオン性基等の活性プロトンを持つ基を有するモノマーの場合、リビングアニオン重合ポリマーの活性末端が直ちにこれら活性プロトンを持つ基と反応し失活するため、ポリマーが得られない。リビングアニオン重合では活性プロトンを持つ基を有するモノマーをそのまま重合することは困難であるため、活性プロトンを持つ基を保護した状態で重合し、その後保護基を脱保護することで活性プロトンを持つ基を再生することが好ましい。

このような理由から、前記ポリマーブロック A³ においては、脱保護をすることによりアニオン性基に再生可能な保護基を有する (メタ) アクリレートを含むモノマーを用いることが好ましい。該モノマーを使用することで、重合時には前述の重合の障害を防止できる。また保護基により保護されたアニオン性基は、ブロックポリマーを得た後に脱保護す

ることにより、アニオン性基に再生することが可能である。

【0038】

例えばアニオン性基がカルボキシル基の場合、カルボキシル基をエステル化し、後工程として加水分解等で脱保護することによりカルボキシル基を再生することができる。この場合のカルボキシル基に変換可能な保護基としてはエステル結合を有する基が好ましく、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基等の第1級アルコキシカルボニル基；イソプロポキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基等の第2級アルコキシカルボニル基；*t*-ブトキシカルボニル基等の第3級アルコキシカルボニル基；ベンジルオキシカルボニル基等のフェニルアルコキシカルボニル基；エトキシエチルカルボニル基等のアルコキシアルキルカルボニル基などが挙げられる。

10

【0039】

アニオン性基がカルボキシル基の場合、使用できるモノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート(ラウリル(メタ)アクリレート)、トリデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート(ステアリル(メタ)アクリレート)、ノナデシル(メタ)アクリレート、イコサニル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；ベンジル(メタ)アクリレート等のフェニルアルキレン(メタ)アクリレート；エトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの(メタ)アクリレート(c1)は、1種で用いることも2種以上併用することもできる。また、これらの(メタ)アクリレート(c1)の中でも、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートをを用いると、カルボキシル基への変換反応が容易であることから好ましい。また、工業的に入手のしやすさを考慮すると、*t*-ブチル(メタ)アクリレートがより好ましい。

20

【0040】

一般式(1)中、Bは芳香族基または炭素原子数1~10のアルキル基を表す。また*n*は1~5の整数を表す。

30

リビングアニオン重合法においては、(メタ)アクリレートモノマーを求核性の強いスチレン系ポリマーの活性末端に直接重合しようとした場合、カルボニル炭素への求核攻撃により、ポリマー化できない場合がある。このため、前記A¹-A²に(メタ)アクリレートモノマーの重合を行う際には反応調整剤を使用し、求核性を調整した後、(メタ)アクリレートモノマーを重合することが行われる。一般式(1)におけるBは該反応調整剤に由来する基である。反応調整剤としては、具体的にはジフェニルエチレンや -メチルスチレン、*p*-メチル- -メチルスチレン等があげられる。

40

【0041】

(マイクロリアクターを使用したリビングアニオン重合)

リビングアニオン重合法は、反応条件を整えることにより、従来のフリーラジカル重合で用いられるようなバッチ方式により実施できる他、マイクロリアクターによる連続的に重合する方法を挙げることができる。マイクロリアクターは、重合開始剤とモノマーの混合性が良好であるため、反応が同時に開始し、温度が均一で重合速度を揃えることができるため、製造される重合体の分子量分布を狭くできる。また同時に、成長末端が安定であるためブロックの両成分が混じりあわないブロック共重合体を製造することが容易になる。また、反応温度の制御性が良好であるため副反応を抑えることが容易である。

【0042】

マイクロリアクターを使用したリビングアニオン重合の一般的な方法を、マイクロリア

50

クターの模式図である図1を参照しながら説明する。

第一のモノマーと重合を開始させる重合開始剤とを、それぞれチューブリアクターP1及びP2(図1中7及び8)から、複数の液体を混合可能な流路を備えるT字型マイクロミキサーM1(図1中1)に導入し、T字型マイクロミキサーM1内で、第一のモノマーをリビングアニオン重合し第一の重合体を形成する(工程1)。

【0043】

次に、得られた第一の重合体をT字型マイクロミキサーM2(図1中2)に移動させ、同ミキサーM2内で、得られた重合体の成長末端を、チューブリアクターP3(図1中9)から導入された反応調整剤によりトラップし、反応調節を行う(工程2)。

なお、このとき反応調整剤の種類や使用量により、前記一般式(1)におけるnの数をコントロールすることが可能である。

【0044】

次に、前記T字型マイクロミキサーM2内の反応調節を行った第一の重合体を、T字型マイクロミキサーM3(図1中3)に移動させ、同ミキサーM3内で、チューブリアクターP4から導入された第二のモノマーと、前記反応調節を行った第一の重合体とを、連続的にリビングアニオン重合を行う(工程3)。

その後メタノール等活性プロトンをもつ化合物で反応をクエンチすることで、ブロック共重合体を製造する。

【0045】

本発明の一般式(1)で表されるポリマー(A)を、前記マイクロリアクターで製造する場合は、前記第一のモノマーとして芳香環または複素環を有するモノマーを使用し、前記開始剤として有機リチウム開始剤により反応させることで、前記A²の芳香環または複素環を有するモノマーのポリマーブロック(該ポリマーブロックA²の片末端には前記A¹の有機リチウム開始剤残基である有機基が結合している)を得る。

次に、反応調整剤を使用して成長末端の反応性を調整した後、前記アニオン性基に再生可能な保護基を有する(メタ)アクリレートを含むモノマーを前記第二のモノマーとして反応させポリマーブロックを得る。

この後、加水分解等の脱保護反応によりアニオン性基に再生することにより、前記A³即ちアニオン性基を含むポリマーブロックが得られる。

【0046】

前記アニオン性基に再生可能な保護基のエステル結合を、加水分解等の脱保護反応によりアニオン性基に再生させる方法を詳細に述べる。

エステル結合の加水分解反応は、酸性条件下でも塩基性条件下でも進行するが、エステル結合を有する基によって条件がやや異なる。例えばエステル結合を有する基がメトキシカルボニル基等の第1級アルコキシカルボニル基又はイソプロポキシカルボニル基等の第2級アルコキシカルボニル基の場合は、塩基性条件下で加水分解を行うことでカルボキシル基を得ることができる。この際、塩基性条件下とする塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物などが挙げられる。

【0047】

また、エステル結合を有する基が、t-ブトキシカルボニル基等の第3級アルコキシカルボニル基の場合は、酸性条件下で加水分解を行うことにより、カルボキシル基を得ることができる。この際、酸性条件下とする酸性化合物としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸等の鉱酸；トリフルオロ酢酸等のプレステッド酸；トリメチルシリルトリフラート等のルイス酸などが挙げられる。t-ブトキシカルボニル基の酸性条件下で加水分解の反応条件については、例えば、「日本化学会編第5版 実験化学講座16 有機化合物の合成IV」に開示されている。

【0048】

さらに、t-ブトキシカルボニル基をカルボキシル基に変換する方法として、上記の酸に代えて、陽イオン交換樹脂を用いた方法も挙げられる。前記陽イオン交換樹脂としては、例えば、ポリマー鎖の側鎖にカルボキシル基(-COOH)、スルホ基(-SO₃H)

10

20

30

40

50

等の酸基を有する樹脂が挙げられる。これらの中でも、当該樹脂の側鎖にスルホ基を有する強酸性を示す陽イオン交換樹脂が、反応の進行を速くできることから好ましい。本発明で使用できる陽イオン交換樹脂の市販品としては、例えば、オルガノ株式会社製強酸性陽イオン交換樹脂「アンパーライト」等が挙げられる。この陽イオン交換樹脂の使用量は、効果的に加水分解できることから、前記一般式(1)で表されるポリマー100質量部に対し、5~200質量部の範囲が好ましく、10~100質量部の範囲がより好ましい。

【0049】

また、エステル結合を有する基が、ベンジルオキシカルボニル基等のフェニルアルコキシカルボニル基の場合は、水素化還元反応を行うことにより、カルボキシル基に変換できる。この際、反応条件としては、室温下、酢酸パラジウム等のパラジウム触媒の存在下で、水素ガスを還元剤として用いて反応を行うことにより定量的にフェニルアルコキシカルボニル基をカルボキシル基に再生できる。

10

【0050】

上記のように、エステル結合を有する基の種類によってカルボキシル基への変換の際の反応条件が異なるため、例えばA³の原料としてt-ブチル(メタ)アクリレートとn-ブチル(メタ)アクリレートを用い共重合して得られたポリマーは、t-ブトキシカルボニル基とn-ブトキシカルボニル基とを有することになる。ここで、t-ブトキシカルボニル基が加水分解する酸性条件下では、n-ブトキシカルボニル基は加水分解しないことから、t-ブトキシカルボニル基のみを選択的に加水分解してカルボキシル基へ脱保護が可能となる。したがって、A³の原料モノマーであるアニオン性基に再生可能な保護基を有する(メタ)アクリレートを含むモノマーを適宜選択することにより親水ブロック(A³)の酸価の調整が可能となる。

20

【0051】

また、前記一般式(1)で表されるポリマー(A)において、ポリマーブロック(A²)とポリマーブロック(A³)は、明確に分離されている方が、得られる水性顔料分散体の安定性において有利である。ポリマーブロック(A²)とポリマーブロック(A³)のモル比A²:A³は、100:10~100:500の範囲が好ましい。A³の比率がA²の100に対して10に満たない場合、顔料の分散安定性やインクジェット吐出時の吐出安定性に劣る傾向にある。一方A³の比率がA²の100に対して500を超えると、ポリマーの親水性が高くなりすぎ、記録媒体が紙等の場合であると中へ浸透しやすくなり、発色性が低下する。比率は、中でも、A²:A³=100:10~100:450であることが好ましい。

30

【0052】

また、前記一般式(1)で表されるポリマー(A)において、ポリマーブロック(A²)を構成する芳香環または複素環を有するモノマー数は5~40の範囲が好ましく、6~30の範囲がなお好ましく、7~25の範囲が最も好ましい。またポリマーブロック(A³)を構成するアニオン性基の数は、3~20の範囲が好ましく、4~17の範囲がなお好ましく、5~15の範囲が最も好ましい。

前記ポリマーブロック(A²)とポリマーブロック(A³)のモル比A²:A³を、ポリマーブロック(A²)を構成する芳香環または複素環を有するモル数と、(A³)を構成するアニオン性基のモル数のモル比で表した場合は100:7.5~100:400が好ましい。

40

【0053】

また、前記一般式(1)で表されるポリマー(A)の酸価は40~400mg KOH/gが好ましく、より好ましくは40~300mg KOH/gであり、最も好ましく40~190mg KOH/gである。酸価が40mg KOH/gを満たさない場合、顔料の分散安定性、インクジェット吐出時の吐出安定性が充分ではない可能性がある。一方酸価が400mg KOH/gを超える場合、ポリマーの親水性が高まり、記録媒体中へ浸透しやすくなるため発色性が低下する。また酸価が190mg KOH/gを超える場合、場合によっては得られるインクの耐水性に影響が生じる場合がある。

50

【0054】

なお、本発明におけるポリマーの酸価は、前記ポリマー(A)の微粒子の測定方法と同様の酸価測定方法による酸価とした。

【0055】

(中和剤 塩基性化合物)

本発明の製造方法で得られる水性顔料分散体中において、前記ポリマー(A)のアニオン性基は中和されていることが好ましい。

前記ポリマー(A)のアニオン性基を中和する塩基性化合物としては、公知慣用のものがいずれも使用出来、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物等の無機塩基性物質や、アンモニア、トリエチルアミン、アルカノールアミンの様な有機塩基性化合物を用いることが出来る。

本発明においては、水性顔料分散体中に存在する前記ポリマー(A)の中和量は、ポリマーの酸価に対して100%中和されている必要はない。具体的には、前記ポリマー(A)の中和率が20%~200%になるように中和されることが好ましく、80%~150%がなお好ましい。

【0056】

(顔料)

本発明で使用する赤色アゾ系顔料の顔料種としては、公知慣用のものがいずれも使用でき、中でもナフトールアゾ顔料が好ましい。例えばC.I.ピグメントレッド31、32、146、147、150、184、187、188、210、238、245、247、266、268、269、及びこれらの顔料から選ばれる少なくとも2種以上の顔料の混合物もしくは固溶体を挙げることができる。顔料の形態は粉末状、顆粒状あるいは塊状の乾燥顔料でもよく、ウエットケーキやスラリーでもよい。

これらの中でも、色相・明度の観点から、C.I.ピグメントレッド150、170、187、266、268、269が好ましい。

【0057】

(水溶性有機溶剤)

本発明で使用する水溶性有機溶剤は、工程1において赤色アゾ系顔料の表面を濡らしたり、赤色アゾ系顔料とポリマー(A)とのなじみを促進させる目的で添加する。また得られる水性顔料分散体をインクジェット記録用インクの原料として使用する際に、インク特定に影響せず、好ましくはインクの乾燥防止剤として適用されるような、沸点が100以上の高沸点の水溶性有機溶剤が好ましく、高沸点、低揮発性で、高表面張力の多価アルコール類が好ましく、特にジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール類が好ましい。グリコール類は一般的にインク組成物に含まれている場合が多く、最終製品中に残留しても問題がない。

【0058】

好ましい水溶性有機溶剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのグリコール類；ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、およびこれらと同族のジオールなどのジオール類；ラウリン酸プロピレングリコールなどのグリコールエステル；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルを含むセロソルブなどのグリコールエーテル類；スルホラン； γ -ブチロラクトンなどのラクトン類；N-(2-ヒドロキシエチル)ピロリドン、2-ヒドロキシピロリドン、N-メチルピロリドンなどのラクタム類；グリセリン、グリセリンのエチレンオキサイド付加物

10

20

30

40

50

、グリセリンのプロピレンオキサイド付加物等のグリセリンのアルキレンオキサイド付加物等、水溶性有機溶剤として知られる他の各種の溶剤などを挙げることができる。これらの水溶性有機溶剤は1種又は2種以上混合して用いることができる。

【0059】

(水)

本発明で使用する水は、最終的に得られる顔料の分散媒である。水としては、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、または超純水を用いることができる。また水は単独で使用してもよいし、水と水溶性溶剤からなる混合溶媒でもよい。水溶性溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、等のケトン類；メタノール、エタノール、2-プロパノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ブタノール、2-メトキシエタノール、等のアルコール類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、好ましい水溶性有機溶剤として前述した多価アルコール類等が挙げられる。これら水溶性有機溶剤は1種または2種以上混合して用いることができる。

10

【0060】

(水性顔料分散体の製造方法)

本発明において、水性顔料分散体とは、インク化する前の顔料が分散媒である水に高濃度に分散された水性顔料分散体を指す。

水性顔料分散体の顔料濃度は通常10～50質量%となるように調整してある。これを使用してインク化する際は、所望するインク用途や物性に応じて、適宜水、あるいは添加剤を添加して、顔料濃度を0.1～20質量%となるように希釈するのみで、インクを得ることができる。

20

【0061】

本発明の水性顔料分散体の製造方法は、前記ポリマー(A)と、水溶性有機溶剤と、赤色アゾ系顔料と、塩基性化合物とを分散する水性顔料分散体の製造方法であって、分散初期の水量が顔料に対し15質量%未満であることが特徴である。

【0062】

具体的には、以下の方法があげられる。

(方法1)前記ポリマー(A)と、前記水溶性有機溶剤と、前記赤色アゾ系顔料とを混練し固形分比率40質量%以上且つ水量が前記赤色アゾ系顔料に対し15質量%未満である混練分散物を得る工程1と、前記混練分散物に前記塩基性化合物及び前記水を混合する工程2とをこの順で行う水性顔料分散体の製造方法。

30

【0063】

(方法2)前記ポリマー(A)と、前記水溶性有機溶剤と、前記塩基性化合物と前記赤色アゾ系顔料とを混練し固形分比率40質量%以上且つ水量が前記赤色アゾ系顔料に対し15質量%未満である混練分散物を得る工程1と、前記混練分散物に前記水を混合する工程2とをこの順で行う水性顔料分散体の製造方法。

【0064】

前記(方法1)においては、分散初期即ち工程1における水量が前記赤色アゾ系顔料に対し15質量%未満であり、且つ前記ポリマー(A)と中和するタイミングは工程1では行わずに工程2で行うことが特徴である。

40

前記工程1で、前記ポリマー(A)を中和せずに仕込み水量が前記赤色アゾ系顔料に対し15質量%未満としながら前記赤色アゾ系顔料を分散させることで、前記ポリマー(A)の前記赤色アゾ系顔料への吸着性が向上し、得られる水性顔料分散体の安定性を高めることができる。

【0065】

本願に使用する赤色アゾ系顔料は疎水性が非常に強い。このような疎水性の高い顔料に、分散剤として使用する前記ポリマー(A)を効果的に吸着させるには、分散中の前記ポリマー(A)の疎水性を高め、疎水性相互作用を最大化させることが好ましいと考える。

50

工程 1 における水量を前記赤色アゾ系顔料に対し 15 質量%未満とし、且つ前記ポリマー (A) の中和剤である塩基性化合物の不存在下で分散を行うことで、前記ポリマー (A) 上に発生する極性の高いイオン性基による電荷反発を最小化できるため、前記ポリマー (A) の赤色アゾ系顔料への吸着性が向上するものと考えられる。

このように赤色アゾ系顔料と、該顔料に強固に吸着したポリマー (A) の分散物に塩基性化合物と水とを加える工程 2 を行うことで、良好な水性顔料分散体を得ることができる。

【0066】

特に、前記ポリマー (A) として一般式 (1) で表されるポリマーを使用した場合は、一般式 (1) で表されるポリマーが疎水基と親水基が分離されたブロック型の構造をしており、親水部がランダム構造とは異なり高密度化されているため、一つの親水基が中和され、水和されると、隣接する親水基も中和されやすい環境になる。この様に、酸基の中和反応が逐次的に進行するため水への親和性が高まり、例えば顔料分散剤として公知の疎水性基と親水性基とがランダムに配置されたランダム共重合体を使用した場合に懸念される析出や沈殿の恐れが無く、良好な水性顔料分散体を得ることができる。

10

【0067】

一方前記 (方法 2) においては、工程 1 における水量が前記赤色アゾ系顔料に対し 15 質量%未満であり、且つ前記ポリマー (A) と中和するタイミングも工程 1 で行うことが特徴である。

前記ポリマー (A) は中和しない状態では水への溶解度が 0.1 g / 100 ml 以下と水に難溶性であるが、場合によっては使用する水溶性有機溶剤ともなじみ難く分散しづらいことがある。中和することで水溶性有機溶剤とはなじみ易く即ち分散が容易となるが、親水性が高くなる懸念がある。前述の通り本願に使用する赤色アゾ系顔料は疎水性が非常に強いことから、前記ポリマー (A) の親水性をできるだけ抑えたほうが好ましく、この点から、分散初期の水量は前記赤色アゾ系顔料に対し 15 質量%未満とすることで、前記ポリマー (A) の前記赤色アゾ系顔料への吸着性が向上し、得られる水性顔料分散体の安定性を高めることができる。分散初期の水量は中でも 12 質量%未満とすることが好ましい。

20

【0068】

本発明の製造方法における分散初期 (以後工程 1 と称す) は、具体的には、前記ポリマー (A) と、水溶性有機溶剤と、赤色アゾ系顔料とを固形分比率の高い状態で混練分散する工程を指す。分散初期では赤色アゾ系顔料が塊になっており、該塊を水溶性有機溶剤で濡らしながらポリマー (A) となじませ次第に微細化させる。この工程はより固形分比率の高い混合物を分散するのに適した混練分散法が好ましい。混練分散法に適した装置としては、例えばロールミル、ヘンシェルミキサー、加圧ニーダー、インテンシブミキサー、パンバリーミキサー、プラネタリーミキサーが挙げられる。この時の固形分比率は 40 質量%以上であることが好ましい。

30

【0069】

混練分散法のメリットである強い剪断力を混合物に与えるためには、該混合物の固形分比率が高い状態で混練するほうが好ましく、より高い剪断力を該混合物に加えることができる。固形分比率は 50 質量%以上がなお好ましい。

40

【0070】

また、得られる水性顔料分散体の顔料濃度を高濃度とするために、前記混合物中の赤色アゾ系顔料量はなるべく多くすることが好ましい。例えば、前記混合物全量に対して 35 質量%以上とすることが好ましく、40 質量%以上であることがなお好ましい。

また、顔料とポリマー (A) との含有比率は、特に限定はないが、例えば前記ポリマー (A) は、顔料 100 質量部に対し、5 ~ 200 質量部配合することが好ましく、より好ましくは 5 ~ 100 質量部である。

【0071】

なお、水溶性有機溶剤は、通常は仕込みの混合物中に 10 ~ 50 質量%、好ましくは 20 ~ 40 質量% 配合される。その添加量は、ポリマー (A) 量の 1/2 ~ 10 倍程度であ

50

り、好ましくはポリマー（A）量の1～5倍程度である。水溶性有機溶剤の量がポリマー（A）量の1/2未満では樹脂を溶解、部分溶解、又は膨潤させることができず、赤色アゾ系顔料の分散安定性が低下するおそれがある。また10倍を超えると混練用混合物粘度が低下し、十分な混練が行えないため、赤色アゾ系顔料の分散性が低下し、インク組成物において、吐出不良等の画質低下を生じさせるおそれがある。

【0072】

また、水溶性有機溶剤は赤色アゾ系顔料に対して、顔料100質量部に対し、20～200質量部配合することが好ましく、より好ましくは30～200質量部である。20質量部未満では混練初期に赤色アゾ系顔料の表面を十分に濡らすことができないおそれがある。

10

【0073】

前記工程1や前記工程2で中和剤として使用する塩基性化合物は、100%純正物を添加してもよいが、発熱等の恐れがあることから水溶液を使用することが好ましい。尚水溶液を使用する場合は、該水溶液中の水も本願の分散初期の水量に計上するものとする。塩基性化合物は、前記ポリマー（A）の中和率が20%～200%になるように使用することが好ましく、中和率が50%～150%となるように使用することがなお好ましい。このときの中和率は、前述の通り次の式で算出される。

【0074】

【数3】

$$\text{中和率(\%)} = \frac{((\text{塩基性化合物の質量(g)} \times 56 \times 1000) / (\text{前記ポリマー(A)の酸価(mgKOH/g)} \times \text{塩基性化合物の当量} \times \text{前記ポリマー(A)の質量(g)})) \times 100}{100}$$

20

【0075】

前記工程1において得た混練物を、水で希釈する工程2においては、水を一度に添加して混合することは、時として均一な水性顔料分散体を得られない可能性があるため、少量ずつに分けて添加し混合することが好ましい。また通常は分散機を使用して分散させる。

工程2で使用する分散機は、公知のものを用いることができ、例えば、メディアを用いたものではペイントシェーカー、ボールミル、アトライター、バスケットミル、サンドミル、サンドグラインダー、ダイノミル、ディスパーマット、SCミル、スパイクミル、アジテーターミルなどを挙げられる。またメディアを用いないものとしては、超音波ホモジナイザー、ナノマイザー、デゾルパー、ディスパー、高速インペラー分散機などがあげられる。なお分散後に必要に応じて水溶性溶剤で濃度調整を行っても良い。

30

なお、用いる分散機などの種類によっては、分散機で水分散を行う前に、必要に応じて前記分散物に更に水溶性有機溶剤を添加し、混合、希釈して、前記分散機で処理するのに適した粘度に調整すると好ましい（以下、この粘度調整されたものを粘度調整物と呼ぶ場合がある）。例えばサンドミルを用いる時には、固形分濃度で10～40質量%となる様に希釈し、数十～数百センチポイズの粘度に調整した後にサンドミルを駆動させて分散を行うと好ましい。

40

また工程2の水分散化を行った後、必要に応じて遠心分離や濾過工程をいれてもよい。

【0076】

なお本願においては、前記工程2により、転相乳化あるいはその類似機構により水を媒体とする水性顔料分散体を形成する。

本願の工程（1）と工程（2）とをこの順に経ることで、粗大粒子が低減された水性顔料分散体を得ることができる。

またこのようにして得られた水性顔料分散体は、顔料が赤色アゾ系顔料に内包あるいは一部吸着して安定化していると推定される。

【0077】

（インクジェット記録用水性インク）

50

本発明で得た水性顔料分散体は、所望の濃度に希釈して、自動車や建材用の塗料分野や、オフセットインキ、グラビアインキ、フレキソインキ、シルクスクリーンインキ等の印刷インキ分野、あるいはインクジェット記録用水性インク分野等様々な用途に使用することができる。なかでも、粗大粒子が低減されていることから、インクジェット記録用水性インクとして特に好ましく使用できる。

本発明の水溶性顔料分散体をインクジェット記録用水性インクに適用する場合は、更に水、バインダー樹脂等を加え、所望の物性を得るために、必要に応じて湿潤剤（乾燥抑止剤）、浸透剤、あるいはその他の添加剤を添加して調製する。

インクの調整後に、遠心分離あるいは濾過処理工程を加えてもよい。

【0078】

（湿潤剤）

前記湿潤剤は、インクの乾燥防止を目的として添加する。乾燥防止を目的とする湿潤剤のインク中の含有量は3～50質量%であることが好ましい。

本発明で使用する湿潤剤としては特に限定はないが、水との混和性がありインクジェットプリンターのヘッドの目詰まり防止効果が得られるものが好ましい。例えば；グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、メソエリスリトール、ペンタエリスリトール、スルホラン； γ -ブチロラクトンなどのラクトン類；N-(2-ヒドロキシエチル)ピロリドンなどのラクタム類；グリセリンおよびその誘導体などが挙げられる。中でも、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオールを含むことが安全性を有し、かつインク乾燥性、吐出性能に優れた効果が見られる。

【0079】

（浸透剤）

前記浸透剤は、被記録媒体への浸透性改良や記録媒体上でのドット径調整を目的として添加する。

浸透剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、エチレングリコールヘキシルエーテルやジエチレングリコールブチルエーテル等のアルキルアルコールのエチレンオキシド付加物やプロピレングリコールプロピルエーテル等のアルキルアルコールのプロピレンオキシド付加物等が挙げられる。

インク中の浸透剤の含有量は0.01～10質量%であることが好ましい。

【0080】

（界面活性剤）

前記界面活性剤は、表面張力等のインク特性を調整するために添加する。このために添加することのできる界面活性剤は特に限定されるものではなく、各種のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、これらの中では、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

【0081】

アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩及びスルホン酸塩、高級アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩等が挙げられ、これらの具体例として、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸塩、モノブチルフェニルフェノールモノスルホン酸塩、モノブチルピフェニルスルホン酸塩、ジブチルフェニルフェノールジスルホン酸塩などを挙げるができる。

【0082】

10

20

30

40

50

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、脂肪酸アルキロールアミド、アルキルアルカノールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー、等を挙げることができ、これらの中では、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルキロールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマーが好ましい。中でも、HLBが7～20の範囲であるものは、溶解安定性に優れ好ましい。

10

【0083】

その他の界面活性剤として、ポリシロキサンオキシエチレン付加物のようなシリコーン系界面活性剤；パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、オキシエチレンパーフルオロアルキルエーテルのようなフッ素系界面活性剤；スピクリスボール酸、ラムノリピド、リゾレシチンのようなバイオサーファクタント等も使用することができる。

20

【0084】

これらの界面活性剤は、単独で用いることもでき、又2種類以上を混合して用いることもできる。界面活性剤を添加する場合その添加量はインク的全質量に対し、0.001～2質量%の範囲が好ましく、0.001～1.5質量%であることがより好ましく、0.01～1質量%の範囲であることがさらに好ましい。界面活性剤の添加量が0.001質量%未満の場合は、界面活性剤添加の効果が得られない傾向にあり、2質量%を超えて用いると、画像が滲むなどの問題を生じやすくなる。

【0085】

また、必要に応じて防腐剤、粘度調整剤、pH調整剤、キレート化剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を添加することができる。

30

なお、前記工程1で使用する水溶性有機溶剤には、例えば湿潤剤や浸透剤としての機能を果たすものがある。このような機能を有する水溶性有機溶剤を前記工程1で使用している場合は、その量を調整しながら加えることが好ましい。

【0086】

前記インクジェット記録用水性インクに占める顔料量は、十分な画像濃度を得る必要性と、インク中での顔料の分散安定性を確保するために、0.1～20質量%であることが好ましい。

【0087】

(記録媒体)

インクジェット記録用水性インクの記録媒体としては特に限定はなく、複写機で一般的に使用されているコピー用紙(PPC紙)等の吸収性の記録媒体、インクの吸収層を有する記録媒体、インクの吸収性を有しない非吸水性の記録媒体、インクの吸水性の低い難吸収性の記録媒体などがありうる。本発明のインクジェット記録用水性インクは、特に吸収層を有する記録媒体、非吸水性の記録媒体、難吸収性の記録媒体に記録した際に、発色性が良好という特徴も有する。

40

【0088】

吸収性の記録媒体の例としては、例えば普通紙、布帛、ダンボール、木材等があげられる。また吸収層を有する記録媒体の例としては、インクジェット専用紙等があげられ、この具体例としては、例えば、株式会社ピクトリコのピクトリコプロ・フォトペーパー等が

50

挙げられる。

【0089】

インクの吸収性を有しない非吸水性の記録媒体の例には、例えば食品用の包装材料に使用されているもの等を使用することができ、公知のプラスチックフィルムが使用できる。具体例としては、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム、ナイロン等のポリアミド系フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、ポリ乳酸フィルム等が挙げられる。特にポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリアミド系フィルムが好ましく、さらにポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ナイロンが好ましい。またバリア性を付与するためのポリ塩化ビニリデン等のコーティングをした上記フィルムでもよいし、必要に応じてアルミニウム等の金属、あるいはシリカやアルミナ等の金属酸化物の蒸着層を積層したフィルムを併用してもよい。

10

【0090】

前記プラスチックフィルムは、未延伸フィルムであってもよいが、1軸もしくは2軸方向に延伸されたものでも良い。さらにフィルムの表面は、未処理であってもよいが、コロナ放電処理、オゾン処理、低温プラズマ処理、フレイム処理、グロー放電処理等、接着性を向上させるための各種処理を施したものが好ましい。

前記プラスチックフィルムの膜厚は用途に応じて適宜変更されるが、例えば軟包装用途である場合は、柔軟性と耐久性、耐カール性を有しているものとして、膜厚が $10\ \mu\text{m}$ ～ $100\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは $10\ \mu\text{m}$ ～ $30\ \mu\text{m}$ である。この具体例としては、東洋紡株式会社のパイレン（登録商標）などが挙げられる。

20

【0091】

インクの吸水性の低い難吸収性の記録媒体には、印刷本紙などのアート紙、コート紙、軽量コート紙、微塗工紙などが使用できる。これら難吸収性の記録媒体は、セルロースを主体とした一般に表面処理されていない上質紙や中性紙等の表面にコート材を塗布してコート層を設けたものであり、王子製紙（株）製の「OKエバーライトコート」及び日本製紙（株）製の「オーロラS」等の微塗工紙、王子製紙（株）製の「OKコートL」及び日本製紙（株）製の「オーロラL」等の軽量コート紙（A3）、王子製紙（株）製の「OKトップコート+」及び日本製紙（株）製の「オーロラコート」等のコート紙（A2、B2）、王子製紙（株）製の「OK金藤+」及び三菱製紙（株）製の「特菱アート」等のアート紙（A1）等が挙げられる。

30

【実施例】

【0092】

以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。なお、以下の例において「部」及び「%」は特に断りがない限り質量基準である。

【0093】

（ポリマー（A）の合成例）

（合成例1）

重合開始剤としてn-ブチルリチウム（BuLi）と第一のモノマーとしてスチレン（St）とを図1におけるチューブリアクターP1及びP2とから、図1におけるT字型マイクロミキサーM1に導入し、リビングアニオン重合させ重合体を形成させた。

次に、得られた重合体を図1におけるチューブリアクターR1を通じて図1におけるT字型マイクロミキサーM2に移動させ、該重合体の成長末端を、図1におけるチューブリアクターP3から導入した反応調整剤（1,1-ジフェニルエチレン（DPE））によりトラップした。

次いで、第二のモノマーとしてメタクリル酸tert-ブチルエステル（t-BMA）を図1に示すチューブリアクターP4からT字型マイクロミキサーM3に導入し、図1におけるチューブリアクターR2を通じて移動させた前記重合体と、連続的なりビングアニ

40

50

オン重合反応を行った。その後メタノールで反応をクエンチしてブロック共重合体 (P A - 1) を製造した。

【 0 0 9 4 】

この際、マイクロリアクター全体を恒温槽に埋没させることで、反応温度を 2 4 に設定した。また、マイクロリアクターに導入するモノマーおよび反応調整剤はテトラヒドロフラン (T H F) で溶解し、また B u L i は市販の 2 . 6 M ヘキサン溶液をヘキサンで希釈し、その希釈濃度及び導入速度により、ブロック共重合体 (P A - 1) の m o l 比を以下の通り調整した。

【 0 0 9 5 】

ブロック共重合体 (P A - 1) の m o l 比

重合開始剤 / 第一モノマー / 反応調整剤 / 第二モノマー = 1 . 0 / 1 3 . 5 / 1 . 0 / 7 . 5

【 0 0 9 6 】

得られたブロック共重合体 (P A - 1) は、陽イオン交換樹脂で処理することで t - B M A ブロックの t - ブトキシカルボニル基を加水分解し、カルボキシル基に再生した。反応溶液を減圧下で留去し、得られた固体を粉碎して、ポリマー (A) としてポリマー (P - 1) の粉体を得た。

【 0 0 9 7 】

なお、得られたポリマー (A) の数平均分子量、酸価、水への溶解度、中和率 1 0 0 % 時の微粒子の有無 / 平均粒径 (n m)、表面張力 (m N / m) は後述の表に示した。

【 0 0 9 8 】

(合成例 2 ~ 6)

合成例 1 と同様の方法で、モノマー種類・導入量等を調節してポリマー (P - 2)、(P - 6)、(P - 7)、(P - 9)、(P - 1 2) を製造した。

【 0 0 9 9 】

(合成例 7)

重合開始剤として B u L i と第一のモノマーとして S t とを図 1 におけるチューブリアクター P 1 及び P 2 とから、図 1 における T 字型マイクロミキサー M 1 に導入し、リビングアニオン重合させ重合体を形成させた。

次に、得られた重合体を図 1 におけるチューブリアクター R 1 を通じて図 1 における T 字型マイクロミキサー M 2 に移動させ、該重合体の成長末端を、図 1 におけるチューブリアクター P 3 から導入した反応調整剤 (- メチルスチレン (- M e S t)) によりラップした。

次いで、第二のモノマーとして t - B M A を図 1 に示すチューブリアクター P 4 から T 字型マイクロミキサー M 3 に導入し、図 1 におけるチューブリアクター R 2 を通じて移動させた前記重合体と、連続的なリビングアニオン重合反応を行った。その後メタノールで反応をクエンチしてブロック共重合体 (P A - 1 3) を製造した。

【 0 1 0 0 】

この際、マイクロリアクター全体を恒温槽に埋没させることで、反応温度を 2 4 に設定した。また、マイクロリアクターに導入するモノマーおよび反応調整剤は T H F で溶解し、また B u L i は市販の 2 . 6 M ヘキサン溶液をヘキサンで希釈し、その希釈濃度及び導入速度により、ブロック共重合体 (P A - 1 3) の m o l 比を以下の通り調整した。

【 0 1 0 1 】

ブロック共重合体 (P A - 1 3) の m o l 比

重合開始剤 / 第一モノマー / 反応調整剤 / 第二モノマー = 1 . 0 / 1 2 . 0 / 1 . 3 / 8 . 1

【 0 1 0 2 】

得られたブロック共重合体 (P A - 1 3) は、陽イオン交換樹脂で処理することで加水分解させ、反応溶液を減圧下で留去し、得られた固体を粉碎して、ポリマー (P - 1 3) の粉体を得た。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 3 】

(合成例 8)

合成例 7 と同様の方法で、モノマー種類・導入量等を調節してポリマー (P - 1 4) を製造した。

【 0 1 0 4 】

(比較合成例 1 比較例用ポリマー (P H - 1) の合成例)

(ランダムポリマーの調整方法)

攪拌装置、滴下装置、還流装置を有する反応容器にメチルエチルケトン 1 0 0 部を仕込み、攪拌しながら反応容器内を窒素置換した。反応容器内を窒素雰囲気中に保ちながら加温しメチルエチルケトンの還流状態とした後、滴下装置から S t 7 4 部、アクリル酸 1 1 部、メタクリル酸 1 5 部および重合開始剤 (和光純薬工業社製 / 「 V - 7 5 」) 8 部の混合液を 2 時間かけて滴下した。なお滴下の途中より反応系の温度を 8 0 に保った。

滴下終了後、同温度でさらに 2 5 時間反応を続けた。なお、反応の途中において、原料の消費状況を確認しながら、適宜、重合開始剤を追加した。反応終了後、メチルエチルケトン

を減圧下で留去し、得られた固体を粉碎して、ポリマー (P H - 1) の粉体を得た。ポリマー (P H - 1) の数平均分子量は 5 2 5 5、重量平均分子量は 9 0 0 0 で、酸価は 1 8 5 m g K O H / g であった。

【 0 1 0 5 】

(ポリマーの物性値の測定方法)

得られた各ポリマー (A) の物性値は以下のように測定した。

【 0 1 0 6 】

(数平均分子量 (M n) 及び重量平均分子量 (M w) の測定方法)

ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (G P C) 法により、下記の条件で測定した。

【 0 1 0 7 】

測定装置：高速 G P C 装置 (東ソー株式会社製 「 H L C - 8 2 2 0 G P C 」)

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「 T S K g e l G 5 0 0 0 」 (7 . 8 m m I . D . x 3 0 c m) x 1 本

「 T S K g e l G 4 0 0 0 」 (7 . 8 m m I . D . x 3 0 c m) x 1 本

「 T S K g e l G 3 0 0 0 」 (7 . 8 m m I . D . x 3 0 c m) x 1 本

「 T S K g e l G 2 0 0 0 」 (7 . 8 m m I . D . x 3 0 c m) x 1 本

検出器：R I (示差屈折計)

カラム温度：4 0

溶離液：テトラヒドロフラン (T H F)

流速：1 . 0 m L / 分

注入量：1 0 0 μ L (試料濃度 0 . 4 質量 % の T H F 溶液)

標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

【 0 1 0 8 】

(標準ポリスチレン)

東ソー株式会社製 「 T S K g e l 標準ポリスチレン A - 5 0 0 」

東ソー株式会社製 「 T S K g e l 標準ポリスチレン A - 1 0 0 0 」

東ソー株式会社製 「 T S K g e l 標準ポリスチレン A - 2 5 0 0 」

東ソー株式会社製 「 T S K g e l 標準ポリスチレン A - 5 0 0 0 」

東ソー株式会社製 「 T S K g e l 標準ポリスチレン F - 1 」

東ソー株式会社製 「 T S K g e l 標準ポリスチレン F - 2 」

東ソー株式会社製 「 T S K g e l 標準ポリスチレン F - 4 」

東ソー株式会社製 「 T S K g e l 標準ポリスチレン F - 1 0 」

東ソー株式会社製 「 T S K g e l 標準ポリスチレン F - 2 0 」

東ソー株式会社製 「 T S K g e l 標準ポリスチレン F - 4 0 」

東ソー株式会社製 「 T S K g e l 標準ポリスチレン F - 8 0 」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-128」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-288」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-550」

【0109】

(酸価の測定方法)

JIS試験方法K 0070-1992に準拠して測定した。THF溶媒に試料0.5gを溶解させ、フェノールフタレインを指示薬として、0.1M水酸化カリウムアルコール溶液で滴定することにより求めた。

【0110】

(水への溶解度の測定方法)

目開き250μm、および90μmの篩を用い250μm~90μmの範囲に粒径を整えたポリマー0.5gを、400メッシュ金網を加工した袋に封入し、水50mlに浸漬、25℃の温度下で24時間緩やかに攪拌放置した。24時間浸漬後、ポリマーを封入した400メッシュ金網を110℃に設定した乾燥機において2時間乾燥を行うことにより、乾燥させた。ポリマーを封入した400メッシュ金網の水浸漬前後の重量の変化を測定し、次式により溶解度を算出した。

【0111】

【数4】

溶解度 (g/100ml) = (浸漬前のポリマー封入400メッシュ金網 (g) - 浸漬後のポリマー封入400メッシュ金網 (g)) × 2

【0112】

(水中での微粒子形成の判断方法、および平均粒径 (nm) の測定方法)

(1) 前記酸価の測定方法に従い、ポリマーの酸価を求める。

(2) 水50mlに対して、ポリマーを1g添加後、上記(1)で得たポリマーの酸価を100%中和するだけの0.1mol/L水酸化カリウム水溶液を加え、100%中和とする。

(3) 100%中和させた液を、25℃の温度下で、2時間超音波洗浄機(株式会社エヌエヌディ超音波洗浄器US-102、38kHz自励発信)中で超音波を照射し分散させた後、24時間室温で放置する。

24時間放置後、液面から2センチメートルの深部にある液をサンプリングしたサンプル液を、日機装株式会社製動的光散乱式粒子径測定装置「マイクロトラック粒度分布計UPA-ST150」を用い、微粒子形成による光散乱情報が得られるか判定することにより、微粒子が存在するか確認した。

同時に、平均粒径を測定した。

【0113】

(表面張力の測定方法)

前記水中での微粒子形成の判断方法で得たサンプル液と同様のサンプル液を、ウィルヘルミ表面張力計を用い測定した値とした。

【0114】

前記合成例、比較合成例で得られたポリマーの原料、反応条件、物性値を表に示す。

【0115】

10

20

30

40

【表1】

表1		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6
樹脂名		P-1	P-2	P-6	P-7	P-9	P-12
反応温度		24℃	24℃	24℃	24℃	24℃	24℃
開始剤	種類	BuLi	BuLi	BuLi	BuLi	BuLi	BuLi
	mol比	1	1	1	1	1	1
第一のモノマー	種類	St	St	St	St	St	St
	mol比	13.5	11.5	13.3	7.8	9	4
反応調整剤	種類	DPE	DPE	DPE	DPE	DPE	1
	mol比	1	1	1	1	1	1
第二のモノマー	種類	tBMA	tBMA	tBMA	tBMA	tBMA	tBMA /nBMA
	mol比	7.5	9.5	8.1	5.2	13	8.1/9.2
第一と第二ブロックのmol比	A ² : A ³ =	100 : 56	100 : 83	100 : 61	100 : 67	100 : 144	100 : 433
分子量Mn		2501	1880	2317	1407	2396	2445
酸価	mgKOH/ g	145	187	145	125	193	146
水への溶解度(g/100mL)		0.0021	0.0065	0.0034	0.0035	0.0022	0.0065
中和率100%時の微粒子の有無/平均粒径(nm)		有/325	有/150	有/344	有/20	有/450	有/11
表面張力	mN/m	67.3	61.2	66.6	54.4	37.5	30.6

10

20

【0116】

30

【表 2】

表 2		合成例7	合成例8
樹脂名		P-13	P-14
反応温度		24℃	24℃
開始剤	種類	BuLi	BuLi
	mol比	1	1
第一のモノマ ー	種類	St	St
	mol比	12	10.7
反応調整剤	種類	α -MeSt	α -MeSt
	mol比	1.3	2.7
第二のモノマ ー	種類	tBMA	tBMA
	mol比	8.1	8.1
第一と第二ブ ロックのmol比	$A^2 : A^3 =$	100 : 68	100 : 76
分子量Mn		2382	2471
酸価	mgKOH/ g	145	148
水への溶解度(g/100mL)		0.0084	0.0056
中和率100%時の微粒子の 有無/平均粒径(nm)		有/82	有/48
表面張力	mN/m	66.2	67.7

10

20

【 0 1 1 7 】

30

【表 3】

表 3		PH-1
分子量(数平均分子量)		5255
酸価	mgKOH/g	185
水への溶解度(g/100ml)		0.031
中和率100%時の微粒子の有無 /平均粒径 (nm)		無
表面張力(dyn/cm)		45.0
水接触角 (°)		49.6

40

【 0 1 1 8 】

表 1 ~ 表 3 中、
 B u L i はノルマルブチルリチウムを表し、
 S t はスチレンを表し、
 D P E は 1 , 1 - ジフェニルエチレンを表し、
 M e S t は メチルスチレンを表し、
 t B M A はメタクリル酸 t e r t - ブチルエステルを表し、

50

n B M A はメタクリル酸 n - ブチルエステルを表す。

【 0 1 1 9 】

(実施例 水性顔料分散体の製造方法)

以下の製造例のいずれかの方法で、水性顔料分散体を得た。なお使用する原料の使用量は、後述の表中に記載した。

【 0 1 2 0 】

(製法 A)

実施例 1 の組成を例として説明する。

粉碎した樹脂にトリエチレングリコールを添加・攪拌し、30%トリエチレングリコール溶液としたポリマー(P-1)溶液を150部(P-1として45部)、水溶性有機溶剤としてトリエチレングリコール120部を混合し、34%水酸化カリウム水溶液を100%中和率になるよう19.19部加えポリマー(P-1)を中和する。分散初期(工程1)として、1.0Lのインテンシブミキサー(日本アイリッヒ株式会社)に上記中和したポリマー(P-1)と顔料としてピグメントレッド269を150部仕込み、ローター周速2.94m/s、パン周速1m/sで、60分間混練を行った。続いて工程2として、インテンシブミキサー容器内の混練物に攪拌を継続しながらイオン交換水560.81部を徐々に加え、顔料濃度は15.0%の水性顔料分散体を得た。

同様にして、実施例2~8、実施例11の水性顔料分散体を得た。

【 0 1 2 1 】

(製法 B)

実施例 9 の組成を例として説明する。

粉碎した樹脂にトリエチレングリコールを添加・攪拌し、30%トリエチレングリコール溶液としたポリマー(P-13)溶液を150部(P-13として45部)、水溶性有機溶剤としてトリエチレングリコール120部を混合した。1.0Lのインテンシブミキサー(日本アイリッヒ株式会社)に、上記ポリマー(P-13)と顔料としてピグメントレッド269を150部仕込み、工程1としてローター周速2.94m/s、パン周速1m/sで、60分間混練を行った。続いて工程2として、インテンシブミキサー容器内の混練物に攪拌を継続しながら34%水酸化カリウム水溶液を100%中和率になるよう19.19部加え、更にイオン交換水560.81部を徐々に加え、顔料濃度は15.0%の水性顔料分散体を得た。

同様にして、実施例10、12の水性顔料分散体を得た。

【 0 1 2 2 】

(製法 C)

比較例 1 の組成を例として説明する。

30%トリエチレングリコール溶液としたポリマー(PH-1)溶液を150部(PH-1として45部)、水溶性溶剤としてトリエチレングリコール120部を混合し、34%水酸化カリウム水溶液を100%中和率になるよう24.49部加えポリマー(PH-1)を中和する。分散初期として、1.0Lのインテンシブミキサー(日本アイリッヒ株式会社)に上記中和したポリマー(PH-1)と顔料としてピグメントレッド269を150部仕込み、工程1としてローター周速2.94m/s、パン周速1m/sで、60分間混練を行った。続いて工程2として、インテンシブミキサー容器内の混練物に攪拌を継続しながらイオン交換水555.51部を徐々に加え、顔料濃度は15.0%の水性顔料分散体を得た。

【 0 1 2 3 】

(製法 D)

比較例 2 の組成を例として説明する。

30%トリエチレングリコール溶液としたポリマー(P-1)溶液を150部(P-1として45部)、水溶性溶剤としてトリエチレングリコール120部を混合し、34%水酸化カリウム水溶液を100%中和率になるよう19.19部加えポリマー(P-1)を中和する。分散初期として、1.0Lのインテンシブミキサー(日本アイリッヒ株式会社

10

20

30

40

50

）に上記中和したポリマー（PH - 1）と顔料としてピグメントレッド269を150部、水15部仕込み、工程1としてローター周速2.94 m/s、パン周速1 m/sで、60分間混練を行った。続いて工程2として、インテンシブミキサー容器内の混練物に攪拌を継続しながらイオン交換水545.81部を徐々に加え、顔料濃度は15.0%の水性顔料分散体を得た。

【0124】

（評価方法）

前記得られた水性顔料分散体は、以下の項目を測定して評価を行った。

【0125】

<体積平均粒径>

作製した水性顔料分散体を5000倍に希釈し、マイクロトラックUPA-150（日機装社製）で測定を行った。測定値は3度測定した平均値を取った。

判定基準

：体積平均粒径が150 nm未満

：体積平均粒径が150 nm～160 nm未満

×：体積平均粒径が160 nm以上

10

【0126】

<粗大粒子数>

作製した水性顔料分散体を250倍に希釈し、アキュサイザー780APS（インターナショナル・ビジネス社製）にて測定を行った。粗大粒子数は希釈前の水性顔料分散液1 ml当たりの粒子数に換算した。表中の粒子数には（ $\times 10^8$ 個/ml）の単位を用いている。

判定基準

：0.5 μ m以上の粗大粒子数 5×10^8 個/ml未満

：0.5 μ m以上の粗大粒子数 $5 \sim 10 \times 10^8$ 個/ml未満

×：0.5 μ m以上の粗大粒子数 10×10^8 個/ml以上

20

【0127】

<吐出性・発色性>

インクジェットの吐出特性および印刷物の印字濃度を測定するために、作製した水性顔料分散体を用いて、以下の評価用インクジェット記録用水性インクを作製した。水性顔料分散体は最終的な顔料濃度が5質量%となるように、全量が100部の以下の配合において、作製した水性顔料分散体の顔料濃度に合わせて調整した。

水性顔料分散液 約5部（顔料分として）

トリエチレングリコールモノブチルエーテル 8部

2-ピロリドン 8部

グリセリン 3部

サーフィノール440（エアプロダクツジャパン製） 0.5部

純水 残量

30

【0128】

作製した各インクジェット記録用水性インクをインクジェットプリンター（EPSON社製EM-930C）を用いて試験した。インクをカートリッジに充填後ノズルチェックパターンを印刷した。更に単色モードで、ピクトリコプロ・フォトペーパー（株式会社ピクトリコ製）、並びにOKトップコート+（王子製紙株式会社製）にA4用紙1枚の340 cm²の範囲に印刷濃度設定100%の印刷をした後に、再度ノズルチェックテストパターンを印刷し、試験前後のノズルの状態を比較し、ノズル欠けが増加するかどうかをチェックし、吐出性の評価とした。

判定基準

：ノズル欠け数 ゼロ

：ノズル欠け増加 10%未満

×：ノズル欠け増加 10%以上

40

50

【 0 1 2 9 】

【 表 4 】

表 4	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
製法	製法 A	製法 A	製法 A	製法 A	製法 A	製法 A	製法 A	製法 A
顔料種	PR269	PR269	PR269	PR269	PR269	PR269	PR269	PR269
ポリマー(A)種	P-1	P-2	P-6	P-7	P-9	P-12	P-13	P-14
ポリマー(A)分子 量 (Mn)	2742	2110	2532	1651	2817	4077	2710	2567
ポリマー(A)酸価	145	187	145	125	193	146	145	148
工程 1								
顔料量(部)	150	150	150	150	150	150	150	150
ポリマー(A)(部)	45	45	45	45	45	45	45	45
水溶性溶剤種	TEG	TEG	TEG	TEG	TEG	TEG	TEG	TEG
全水溶性溶剤量(部)	225	225	225	225	225	225	225	225
34%KOH量(部)	19.19	24.75	19.19	16.54	25.54	19.32	19.19	19.59
純水 (部)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
分散初期の顔料 に対する水の量 (質量%)	8.44	10.89	8.44	7.28	11.24	8.50	8.44	8.62
固形分比率(%)	45.44	45.16	45.44	45.57	45.13	45.43	45.44	45.42
工程 2								
34%KOH量(部)	0	0	0	0	0	0	0	0
純水 (部)	560.81	555.25	560.81	563.46	554.46	560.68	560.81	560.41
水性顔料分散体 の 体積平均粒径(nm)	○	○	○	○	○	○	○	○
0.5 μ m以上の粗 大粒子数 (×10 ⁸ 個/ml)	○	○	○	○	○	○	○	○
吐出性	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

50

【 0 1 3 0 】

【 表 5 】

表 5	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
製法	製法B	製法B	製法A	製法B
顔料種	PR269	PR269	PR269	PR269
ポリマー(A)種	P-13	P-14	P-13	P-14
ポリマー(A)分子量 (Mn)	2710	2567	2710	2567
ポリマー(A)酸価	145	148	145	148
分散初期 (工程 1)				
顔料量(部)	150	150	150	150
ポリマー(A)種	45	45	45	45
水溶性溶剤種	TEG	TEG	TEG	TEG
全水溶性溶剤量(部)	225	225	225	225
34%KOH量(部)	0.00	0.00	19.19	0.00
純水 (部)	0.00	0.00	0.00	0.00
分散初期の顔料に対する水の量 (質量%)	0.00	0.00	8.44	0.00
固形分比率(%)	46.43	46.43	45.44	46.43
工程 2				
34%KOH量(部)	19.19	19.59	0	19.59
純水 (部)	560.81	560.41	560.81	560.41
水性顔料分散体の体積平均粒径(nm)	○	○	△	△
0.5 μm以上の粗大粒子数(×10 ⁸ 個/ml)	○	○	△	△
吐出性	○	○	△	△

10

20

30

40

【 0 1 3 1 】

【表 6】

表 6	比較例 1	比較例 2
製法	製法 C	製法 D
顔料種	PR269	PR269
ポリマー(A)種	PH-1	P-1
ポリマー(A)分子量 (M _n)	5255	2742
ポリマー(A)酸価	185	145
分散初期 (工程 1)		
顔料量(部)	150	150
ポリマー(A)種	45	45
水溶性溶剤種	TEG	TEG
全水溶性溶剤量(部)	225	225
34%KOH量(部)	24.49	19.19
純水 (部)	0.00	15.00
分散初期の顔料に対する水の量 (質量%)	10.77	18.44
固形分比率(%)	45.18	43.93
工程 2		
34%KOH量(部)	0.00	0.00
純水 (部)	555.51	545.81
水性顔料分散体の体積平均粒径(mm)	×	×
0.5 μm以上の粗大粒子数(×10 ⁸ 個/ml)	×	×
吐出性	×	×

10

20

30

40

【 0 1 3 2 】

表中、略語は以下の通りである。

KOH：水酸化カリウム水溶液

TEG：トリエチレングリコール

水：イオン交換水

【 0 1 3 3 】

この結果、一般式(1)で表されるポリマー(A)を使用した実施例1～実施例12は、いずれも、体積平均粒径は小さく、粗大粒子数は少なく、吐出性に優れた顔料分散体及

50

びインクが得られた。

一方、比較例 1 はランダムポリマーを使用した例であるが、体積平均粒径は大きく、粗大粒子数は多く、吐出性は不良であった。また比較例 2 は分散初期で顔料に対する水の量が 15 質量%以上の例であるが、体積平均粒径、粗大粒子数は大きく、吐出性が不良であった。

【図面の簡単な説明】

【0134】

【図 1】本発明で使用するマイクロリアクターの模式図である。

【符号の説明】

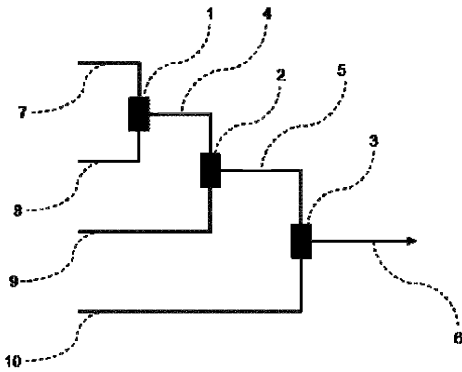
【0135】

- 1 : T字型マイクロミキサー M 1
- 2 : T字型マイクロミキサー M 2
- 3 : T字型マイクロミキサー M 3
- 4 : チューブリアクター R 1
- 5 : チューブリアクター R 2
- 6 : チューブリアクター R 3
- 7 : プレクーリングの為にチューブリアクター P 1
- 8 : プレクーリングの為にチューブリアクター P 2
- 9 : プレクーリングの為にチューブリアクター P 3
- 10 : プレクーリングの為にチューブリアクター P 4

10

20

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 寿計
大阪府高石市高砂1番地3 D I C株式会社 堺工場内

(72)発明者 大地 尉夫
大阪府高石市高砂1番地3 D I C株式会社 堺工場内

(72)発明者 小江 信洋
大阪府高石市高砂1番地3 D I C株式会社 堺工場内

Fターム(参考) 2C056 FC02

2H186 BA08 BA11 DA12 FB11 FB15 FB16 FB17 FB25 FB29 FB30

FB48 FB55

4J037 CB28 CC00 DD04 EE48 FF06

4J039 AD01 AD02 AD03 BE01 BE12 CA06 DA02 DA05 EA15 EA41

EA46 GA24