

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7093261号

(P7093261)

(45)発行日 令和4年6月29日(2022.6.29)

(24)登録日 令和4年6月21日(2022.6.21)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 D 17/00 (2006.01)

C 0 9 D 17/00

C 0 9 D 11/326 (2014.01)

C 0 9 D 11/326

請求項の数 8 (全25頁)

|                   |                             |          |                    |
|-------------------|-----------------------------|----------|--------------------|
| (21)出願番号          | 特願2018-141708(P2018-141708) | (73)特許権者 | 000000918          |
| (22)出願日           | 平成30年7月27日(2018.7.27)       |          | 花王株式会社             |
| (65)公開番号          | 特開2019-26846(P2019-26846A)  |          | 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番 |
| (43)公開日           | 平成31年2月21日(2019.2.21)       |          | 10号                |
| 審査請求日             | 令和3年7月12日(2021.7.12)        | (74)代理人  | 110002620          |
| (31)優先権主張番号       | 特願2017-150145(P2017-150145) |          | 特許業務法人大谷特許事務所      |
| (32)優先日           | 平成29年8月2日(2017.8.2)         | (74)代理人  | 100118131          |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP)                     |          | 弁理士 佐々木 渉          |
|                   |                             | (72)発明者  | 鈴木 啓之              |
|                   |                             |          | 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王 |
|                   |                             |          | 株式会社研究所内           |
|                   |                             | (72)発明者  | 山本 貴子              |
|                   |                             |          | 栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽2606番 |
|                   |                             |          | 地 花王株式会社研究所内       |
|                   |                             | (72)発明者  | 前川 恵里加             |
|                   |                             |          | 最終頁に続く             |

(54)【発明の名称】 顔料水分散体

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

顔料、架橋ポリマー、及び水を含有する顔料水分散体であって、  
 架橋ポリマーがカルボキシ基を有するポリマーを多官能エポキシ化合物で架橋してなり、  
 その酸価が70mg KOH / g以上300mg KOH / g以下であり、  
カルボキシ基を有するポリマーがアクリル系ポリマーであり、  
顔料水分散体中に、1,3,5-トリアジン-1,3,5-(2H,4H,6H)-トリ  
ス(エタノール)、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)-5,5-ジメチルヒダントイン  
、及びシス-1-(3-クロロアリル)-3,5,7-トリアザ-1-アゾニアアダマン  
タンクロリドから選ばれる1種以上のホルムアルデヒドを放出する化合物を含む、顔料水  
分散体。

## 【請求項2】

ホルムアルデヒドを放出する化合物の含有量が、顔料水分散体中、100ppm以上1500ppm以下である、請求項1に記載の顔料水分散体。

## 【請求項3】

顔料水分散体中の架橋ポリマーに対するホルムアルデヒドを放出する化合物の質量比(ホルムアルデヒドを放出する化合物/架橋ポリマー)が、0.001以上0.05以下である、請求項1又は2に記載の顔料水分散体。

## 【請求項4】

多官能エポキシ化合物のエポキシ当量が、100以上300以下である、請求項1～3

のいずれかに記載の顔料水分散体。

【請求項 5】

カルボキシ基を有するポリマーの架橋度が、5 モル%以上 40 モル%以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の顔料水分散体。

【請求項 6】

顔料と架橋ポリマーが、顔料を含有する架橋ポリマー粒子の形態で存在する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の顔料水分散体。

【請求項 7】

顔料水分散体中の水の含有量が、50 質量%以上 90 質量%以下である。請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の顔料水分散体。

【請求項 8】

インクジェット記録用である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の顔料水分散体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、顔料水分散体に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的に、顔料水分散体は、経時的に黴が発生したり、腐敗菌が繁殖したりする欠点を有しているので、防黴剤、防腐剤を使用する。

例えば、水性インキ組成に悪影響を及ぼすことなく、長期間保管後でも、黴の発生や微生物の繁殖による腐敗が生じることがない、サインペンやボールペン等の筆記具用水性インキ組成物として、特許文献 1 には、着色剤と水と、防腐剤として 1 - (3 - クロロアリル) - 3, 5, 7 - トリアザ - 1 - アゾニアアダマンテンクロライド等を含有する水性インキ組成物が開示されており、特許文献 2 には、着色剤と水と、防腐剤として 1, 3 - ジメチロール - 5, 5 - ジメチルヒダントイン等を含有する水性インキ組成物が開示されている。

【0003】

一方、インクジェット記録方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録媒体に直接吐出し、付着させて、文字や画像を得る記録方式である。この方式は、フルカラー化が容易で、かつ安価であり、記録媒体として普通紙が使用可能、被印字物に対して非接触、という数多くの利点があるため普及が著しい。

近年では、印刷物に耐候性や耐水性を付与するために、着色剤として顔料を用いる水系インクが広く用いられ、吐出安定性や保存安定性の観点から、顔料を水系インク中に安定に配合するために、ポリマー分散剤を用いる等の技術が開発されている。

特許文献 3 には、より耐久性のある印刷製品を生産するインクジェットインクが開示されており、その実施例には、無架橋のアニオン高分子分散剤でブラック顔料を分散した分散液、1, 3 - ジヒドロシルメチル - 5, 5 - ジメチルヒダントイン（防腐剤に相当）等を含むインクが記載されている。

特許文献 4 には、保存安定性とカール抑制に優れるインクジェット記録用水系インクとして、着色剤を含有する架橋ポリマー粒子を含むインクジェット記録用水系インクが開示されている。そして、その実施例には、酸価が 72 mg KOH / g 又は 111 mg KOH / g である未架橋ポリマーを架橋してなる顔料含有架橋ポリマー粒子の水分散体（架橋後ポリマーの酸価は 58 ~ 66 mg KOH / g に相当）、プロキセル XL 2（防腐剤に相当）を含む水系インクが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2004 - 231896 号公報

特開 2004 - 231897 号公報

10

20

30

40

50

特表 2 0 0 9 - 5 3 5 4 8 6 号公報

特開 2 0 0 9 - 1 0 8 1 1 5 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

顔料をポリマーで分散した顔料分散体の保存安定性を向上させるためには、1) 顔料表面へのポリマーの吸着性を向上するためにポリマーを架橋すること、2) 水系において、顔料の分散に用いられるポリマー粒子同士の合一を抑制するために、ポリマーの酸価を高めて酸性基による粒子間の電荷反発を大きくすること、等が有効と考えられる。

しかしながら、架橋ポリマーで顔料を分散した顔料水分散体において、例えば、酸価が 70 mg KOH / g 以上の架橋ポリマー、更には酸価が 150 mg KOH / g 以上とより高い架橋ポリマーを用いても、期待したほどに保存安定性が向上しない場合があった。

本発明は、酸価が 70 mg KOH / g 以上の架橋ポリマーで顔料を分散した顔料水分散体、更には酸価が 150 mg KOH / g 以上とより高い架橋ポリマーで顔料を分散した顔料水分散体であって、高温で長期間保管しても、保存安定性に優れる顔料水分散体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち、本発明は、顔料、架橋ポリマー、及び水を含有する顔料水分散体であって、架橋ポリマーがカルボキシ基を有するポリマーを架橋剤で架橋してなり、その酸価が 70 mg KOH / g 以上 300 mg KOH / g 以下であり、顔料水分散体中にホルムアルデヒドを放出する化合物を含む、顔料水分散体を提供する。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、酸価が 70 mg KOH / g 以上の架橋ポリマーで顔料を分散した顔料水分散体、更には酸価が 150 mg KOH / g 以上とより高い架橋ポリマーで顔料を分散した顔料水分散体であって、高温で長期間保管しても、保存安定性に優れる顔料水分散体を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

[ 顔料水分散体 ]

本発明の顔料水分散体は、顔料、架橋ポリマー、及び水を含有する顔料水分散体であって、架橋ポリマーがカルボキシ基を有するポリマーを架橋剤で架橋してなり、その酸価が 70 mg KOH / g 以上 300 mg KOH / g 以下であり、顔料水分散体中にホルムアルデヒドを放出する化合物を含むことを特徴とする。

本発明の顔料水分散体は、高温で長期間保管しても、保存安定性に優れる。その理由は、必ずしも明確ではないが、以下のように考えられる。

顔料分散体の保存安定性を向上するには、水系において、顔料の分散に用いられる架橋ポリマー粒子同士の合一を抑制する観点から、架橋ポリマーのカルボキシ基等の酸性基による粒子間の電荷反発を大きくすることが有効と考えられる。ところが、架橋ポリマーの酸性基の数を増やし、酸価を大きくしても、期待したほどの保存安定性の向上が得られない場合があった。これはポリマーを架橋することによりポリマーが剛直になり、ポリマー中の酸性基の配置が制限され、酸性基による架橋ポリマー粒子間の電荷反発への寄与が低下するためと考えられる。ここで、ホルムアルデヒドを放出する化合物を用いると、該化合物から放出されたホルムアルデヒドが架橋ポリマーの可塑化を促進し、ポリマーの酸性基の配置の制限が緩和され、架橋ポリマー粒子間の電荷反発に寄与できるようになる。その結果、酸性基が効率的に電荷反発を維持することができ、高温で長期間保管しても架橋ポリマー粒子同士の合一を防いで、保存安定性を維持することができると考えられる。

【0009】

< 顔料 >

10

20

30

40

50

本発明に用いられる顔料は、特に限定されず、有機顔料、無機顔料、又はそれらの混合物であってもよい。

有機顔料としては、アントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、インジゴ系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリノン系顔料、イソインドリン系顔料、フタロシアニン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等の縮合多環系顔料、及びジスアゾ系顔料、縮合アゾ系顔料等のアゾ系顔料から選ばれる１種以上が挙げられる。これらの中でも、色再現性の観点から、好ましくはキナクリドン系顔料、アゾ系顔料及びフタロシアニン系顔料から選ばれる１種以上である。

マゼンタ色を示すキナクリドン系顔料の具体例としては、C・I・PR（ピグメントレッド）122、PR192、PR202、PR207、PR209、及びC・I・PV（ピグメントバイオレット）19等が挙げられ、C・I・PR122、及びC・I・PV19から選ばれる１種以上がより好ましい。イエロー色を示すアゾ系顔料の具体例としてはC・I・PY（ピグメントイエロー）74、PY151、PY154、PY155、PY180、PY213が挙げられ、C・I・PY74、及びPY154から選ばれる１種以上がより好ましい。シアン色あるいはグリーン色を示すフタロシアニン系顔料の具体例としてはC・I・PB（ピグメントブルー）15：1、PB15：2、PB15：3、PB15：4、PB15：5、PB15：6、PB16、PG（ピグメントグリーン）7、PG36が挙げられ、シアン色においてはC・I・PB15：3、及びPB15：4から選ばれる１種以上がより好ましい。

#### 【0010】

有機顔料には、原料である有機顔料の誘導体も含まれる。顔料誘導体は、水酸基、カルボキシ基、カルバモイル基、スルホ基、スルホンアミド基、フタルイミドメチル基等の官能基を有機顔料表面に結合する処理を行うことにより調製することができる。

無機顔料としては、カーボンブラック、アルミナ、二酸化チタン等の金属酸化物が挙げられる。これらの無機顔料は、チタンカップリング剤、シランカップリング剤、高級脂肪酸金属塩等の公知の疎水化処理剤で処理されたものであってもよい。

黒色インクにおいては、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、サーマルランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられ、表面処理したものであってもよい。

上記の顔料は単独で又は２種以上を混合して用いることができる。

#### 【0011】

本発明において、顔料は、顔料水分散体中で、顔料を含有する架橋ポリマー粒子（以下、「顔料含有ポリマー粒子」ともいう）として存在することが好ましい。ここで、「顔料を含有する」とは、架橋ポリマーに、顔料が内包された形態、該架橋ポリマーに顔料の一部が内包され、かつ顔料の一部が該架橋ポリマーから露出された形態、又は顔料の表面に該架橋ポリマーが付着している形態等が含まれ、これらの混合物も含まれる。これらの中では、架橋ポリマーに顔料が内包された形態が好ましい。

#### 【0012】

##### < 架橋ポリマー >

本発明に用いられる架橋ポリマーは、顔料分散作用を発現する顔料分散剤としての機能と、記録媒体等の媒体への定着剤としての機能するものであり、酸価が70mg KOH/g以上300mg KOH/g以下である。架橋ポリマーは、酸価が上記範囲のポリマーであればよく、水溶性ポリマーを架橋したものでも、水不溶性ポリマーを架橋したものでもよいが（以下、これら架橋前の水溶性ポリマー及び水不溶性ポリマーを「架橋前のポリマー」ともいう）、カルボキシ基を有するポリマーを架橋してなるものであり、カルボキシ基を有する水不溶性ポリマーを架橋してなるものが好ましく、カルボキシ基を有するアクリル系ポリマーを架橋してなるものがより好ましい。架橋ポリマーは、顔料の分散性と保存安定性を向上させる観点から、水不溶性ポリマーであることが好ましい。

ここで「水不溶性ポリマー」とは、未中和の状態でも、またそのカルボキシ基の一部を中和した後でも水不溶性であるポリマーをいい、「水不溶性」とは、ポリマーを水に分散さ

10

20

30

40

50

せたとき、透明とならないことを意味する。具体的には、ポリマーを105で2時間乾燥させた後、25の水100gに溶解させたときに、その溶解量が10g以下であり、好ましくは5g以下、更に好ましくは1g以下であるポリマーである。該溶解量は、ポリマーが塩生成基を有する場合は、その種類に応じて、ポリマーの塩生成基を酢酸、水酸化ナトリウムなどで100%中和した時の溶解量である。

#### 【0013】

架橋ポリマーの酸価は、70mg KOH/g以上であり、顔料分散体の保存安定性を向上する観点から、好ましくは85mg KOH/g以上であり、より長期間の顔料分散体の保存安定性を向上する観点から、より好ましくは150mg KOH/g以上、更に好ましくは155mg KOH/g以上であり、そして、300mg KOH/g以下であり、好ましくは280mg KOH/g以下、より好ましくは270mg KOH/g以下、更に好ましくは260mg KOH/g以下である。酸価が前記の範囲であれば、カルボキシ基及びその中和されたカルボキシ基の量は十分であり、顔料の分散安定性、保存安定性が確保される。またポリマー分散剤と水系媒体の親和性と、ポリマー分散剤と顔料との相互作用とのバランスの点からも好ましい。

10

架橋前のポリマー及び架橋ポリマーの酸価は、電位差滴定法でも求めることができる。

#### 【0014】

##### (水溶性ポリマー)

架橋ポリマーを調製するための水溶性ポリマーの酸価は、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは170mg KOH/g以上、より好ましくは200mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは380mg KOH/g以下、より好ましくは350mg KOH/g以下、更に好ましくは300mg KOH/g以下である。

20

水溶性ポリマーとしては、水溶性ビニルポリマー、水溶性エステルポリマー、水溶性ウレタンポリマー等が挙げられる。これらの中では、水溶性ポリマーはカルボキシ基を有するポリマーが好ましい。さらに、顔料の分散を効率的に行う観点から、ビニル単量体の付加重合により得られる水溶性ビニルポリマーが好ましく、前記の(a)カルボキシ基含有ビニルモノマーと(b)疎水性ビニルモノマーを含むモノマー混合物を共重合させてなるビニルポリマーが好ましい。

これらの中でも、(a)成分としては、アクリル酸及びメタクリル酸が好ましく、(b)成分としては、スチレン、ベンジル(メタ)アクリレートが好ましく、スチレンがより好ましい。

30

#### 【0015】

水溶性ポリマーの重量平均分子量は、顔料の分散性と保存安定性を向上させる観点から、好ましくは1,000以上、より好ましくは2,000以上、更に好ましくは4,000以上、より更に好ましくは6,000以上であり、そして、好ましくは100,000以下、より好ましくは50,000以下、更に好ましくは30,000以下、より更に好ましくは20,000以下である。

水溶性ポリマーの市販品としては、BASFジャパン株式会社のジョンクリル(登録商標)52J、57J、同60J、同61J、同63J、同70J、同501J、同683、同JDX-6180、同HPD-96J、同HPD-196、同PDX6102、同PDX6124、同PDX6137A、同6610、同6500等が挙げられる。

40

#### 【0016】

##### (水不溶性ポリマー)

架橋ポリマーを調製するための水不溶性ポリマーの酸価は、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは90mg KOH/g以上、より好ましくは160mg KOH/g以上、更に好ましくは170mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは350mg KOH/g以下、より好ましくは290mg KOH/g以下、更に好ましくは280mg KOH/g以下、より更に好ましくは270mg KOH/g以下である。

水不溶性ポリマーとしては、ポリエステル、ポリウレタン、及びアクリル系等のビニル系ポリマーから選ばれる1種以上が挙げられるが、顔料水分散体の保存安定性を向上させる

50

観点から、ビニル化合物、ビニリデン化合物、及びビニレン化合物から選ばれる 1 種以上のビニルモノマーの付加重合により得られるビニル系ポリマーが好ましい。また、水不溶性ポリマーはカルボキシ基を有するポリマーが好ましい。

水不溶性ポリマーとしては、(a)カルボキシ基含有ビニルモノマー（以下、「(a)成分」ともいう）と、(b)疎水性ビニルモノマー（以下、「(b)成分」ともいう）とを含むビニルモノマー混合物（以下、単に「モノマー混合物」ともいう）を共重合させてなるビニル系ポリマーが好ましい。このビニル系ポリマーは、(a)成分由来の構成単位と(b)成分由来の構成単位を有する。このビニル系ポリマーは、更に(c)マクロモノマー（以下、「(c)成分」ともいう）由来の構成単位、及び(d)ノニオン性モノマー（以下、「(d)成分」ともいう）由来の構成単位から選ばれる 1 種以上を含有することができる。

10

#### 【0017】

〔(a)カルボキシ基含有ビニルモノマー〕

(a)カルボキシ基含有ビニルモノマーは、顔料含有ポリマー粒子の顔料水分散体中における保存安定性を向上させる観点から、水不溶性ポリマーのモノマー成分として用いられる。カルボキシ基含有ビニルモノマーとしては、カルボン酸モノマーが用いられる。

カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられるが、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる 1 種以上が好ましい。

#### 【0018】

20

〔(b)疎水性ビニルモノマー〕

(b)疎水性ビニルモノマーは、顔料含有ポリマー粒子の顔料水分散体中における保存安定性を向上させる観点から、水不溶性ポリマーのモノマー成分として用いられる。疎水性ビニルモノマーとしては、炭素数 1 以上 22 以下のアルキル基又は炭素数 6 以上 22 以下のアリール基を有するアルキル(メタ)アクリレート、芳香族基含有モノマー等が挙げられる。

アルキル(メタ)アクリル酸エステルとしては、炭素数 1 ~ 22、好ましくは炭素数 6 ~ 18 のアルキル基を有するものが好ましく、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、イソドデシル(メタ)アクリレート、イソステアシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

30

なお、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートから選ばれる 1 種以上を意味する。以下における「(メタ)」も同義である。

#### 【0019】

芳香族基含有モノマーとしては、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数 6 ~ 22 の芳香族基を有するビニルモノマーが好ましく、スチレン系モノマー、芳香族基含有(メタ)アクリレートがより好ましい。

40

スチレン系モノマーとしてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、及びジビニルベンゼンが好ましく、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンがより好ましい。

また、芳香族基含有(メタ)アクリレートとしては、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等が好ましく、ベンジル(メタ)アクリレートがより好ましい。

(b)疎水性モノマーは、前記のモノマーを 2 種以上使用してもよく、スチレン系モノマーと芳香族基含有(メタ)アクリル酸エステルを併用してもよい。

#### 【0020】

50

## 〔(c) マクロモノマー〕

(c) マクロモノマーは、片末端に重合性官能基を有する数平均分子量 500 以上 100,000 以下の化合物であり、顔料含有ポリマー粒子の顔料水分散体中における保存安定性を向上させる観点から、水不溶性ポリマーのモノマー成分として用いることができる。片末端に存在する重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基が好ましく、メタクリロイルオキシ基がより好ましい。

(c) マクロモノマーの数平均分子量は 1,000 以上 10,000 以下が好ましい。なお、数平均分子量は、溶媒として 1 mmol/L のドデシルジメチルアミンを含有するクロロホルムを用いたゲル浸透クロマトグラフィー法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される。

(c) マクロモノマーとしては、顔料含有ポリマー粒子の顔料水分散体中における保存安定性を向上させる観点から、芳香族基含有モノマー系マクロモノマー及びシリコン系マクロモノマーが好ましく、芳香族基含有モノマー系マクロモノマーがより好ましい。

芳香族基含有モノマー系マクロモノマーを構成する芳香族基含有モノマーとしては、前記 (b) 疎水性ビニルモノマーで記載した芳香族基含有モノマーが挙げられ、スチレン及びベンジル(メタ)アクリレートが好ましく、スチレンがより好ましい。

スチレン系マクロモノマーの具体例としては、AS-6(S)、AN-6(S)、HS-6(S)(東亜合成株式会社の商品名)等が挙げられる。

シリコン系マクロモノマーとしては、片末端に重合性官能基を有するオルガノポリシロキサン等が挙げられる。

## 【0021】

## 〔(d) ノニオン性モノマー〕

水不溶性ポリマーには、顔料含有ポリマー粒子の顔料水分散体中における保存安定性を向上させる観点から、更に、(d) ノニオン性モノマーをモノマー成分として用いることができる。

(d) ノニオン性モノマーとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール( $n=2\sim30$ 、 $n$ はオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す。以下同じ)(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール( $n=2\sim30$ )(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール( $n=1\sim30$ )(メタ)アクリレート等のアルコキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシ(エチレングリコール・プロピレングリコール共重合)( $n=1\sim30$ 、その中のエチレングリコール： $n=1\sim29$ )(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中では、ポリプロピレングリコール( $n=2\sim30$ )(メタ)アクリレート、フェノキシ(エチレングリコール・プロピレングリコール共重合)(メタ)アクリレートが好ましく、ポリプロピレングリコール( $n=2\sim30$ )(メタ)アクリレートがより好ましい。

## 【0022】

商業的に入手しうる(d)成分の具体例としては、新中村化学工業株式会社のNKエステルM-20G、同40G、同90G、同230G等、日油株式会社のブレンマーPE-90、同200、同350等、PME-100、同200、同400等、PP-500、同800、同1000等、AP-150、同400、同550等、50PEP-300、50POEP-800B、43PAPE-600B等が挙げられる。

上記(a)～(d)成分は、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。以上のとおり、本発明で用いられるカルボキシ基を有する水不溶性ポリマーは、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる1種以上の(a)カルボキシ基含有ビニルモノマー由来の構成単位と、アクリレートモノマー、メタクリレートモノマー及び芳香族基含有モノマーから選ばれる1種以上の(b)疎水性ビニルモノマー由来の構成単位を含有するビニル系ポリマーであることが好ましい。また、更に(c)マクロモノマー由来の構成単位、及び(d)ノニオン性モノマー由来の構成単位を含有するビニル系ポリマーであってもよい。

## 【0023】

(モノマー混合物中又はポリマー中における各成分又は構成単位の含有量)

水不溶性ポリマー製造時における、(a)～(d)成分のモノマー混合物中における含有量(未中和量としての含有量。以下同じ)、すなわち水不溶性ポリマー中における各成分由来の構成単位の含有量は、顔料水分散体の保存安定性の観点から、次のとおりである。

(a)成分の含有量は、好ましくは8質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは12質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは45質量%以下である。

(b)成分の含有量は、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは25質量%以上であり、そして、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは60質量%以下である。

10

(c)成分を含有する場合、(c)成分の含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは8質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

(d)成分を含有する場合、(d)成分の含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは8質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは35質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下である。

#### 【0024】

[(a)成分/(b)成分]の質量比は、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.15以上、更に好ましくは0.18以上であり、そして、好ましくは2.0以下、より好ましくは1.8以下、更に好ましくは1.5以下である。

20

また、(c)成分を含有する場合、[(a)成分/[(b)成分+(c)成分]]の質量比は、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.12以上、更に好ましくは0.15以上であり、そして、好ましくは2.0以下、より好ましくは1.5以下、更に好ましくは1.2以下である。

#### 【0025】

(水不溶性ポリマーの製造)

水不溶性ポリマーは、前記モノマー混合物を塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により共重合させることによって製造される。これらの重合法の中では、溶液重合法が好ましい。

溶液重合法で用いる溶媒に特に制限はないが、極性有機溶媒が好ましい。極性有機溶媒が水混和性を有する場合には、水と混合して用いることもできる。極性有機溶媒としては、炭素数1～3の脂肪族アルコール、炭素数3～5のケトン類、エーテル類、酢酸エチル等のエステル類等が挙げられる。これらの中では、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、又はこれらの1種以上と水との混合溶媒が好ましく、メチルエチルケトン又はそれと水との混合溶媒が好ましい。

30

重合の際には、重合開始剤や重合連鎖移動剤を用いることができる。

重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物や、tert-ブチルペルオキシオクトエート、ベンゾイルパーオキシド等の有機過氧化物等の公知のラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤の量は、モノマー混合物1モルあたり、好ましくは0.001～5モル、より好ましくは0.01～2モルである。

40

重合連鎖移動剤としては、オクチルメルカプタン、2-メルカプトエタノール等のメルカプタン類、チウラムジスルフィド類等の公知の連鎖移動剤を用いることができる。

また、重合モノマーの連鎖の様式に制限はなく、ランダム、ブロック、グラフト等のいずれの重合様式でもよい。

#### 【0026】

好ましい重合条件は、使用する重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるが、通常、重合温度は、好ましくは30℃以上、より好ましくは50℃以上であり、そして、好ましくは95℃以下、より80℃以下である。重合時間は、好ましくは1時間以上、より好ましくは2時間以上であり、そして、好ましくは20時間以下、より好ましくは10

50



時間以下である。また、重合雰囲気は、好ましくは窒素ガス雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気である。

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法により、生成したポリマーを単離することができる。また、得られたポリマーは、再沈澱、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去して精製することができる。

水不溶性ポリマー溶液の固形分濃度は、顔料含有ポリマー粒子の水分散体の生産性を向上させる観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上であり、そして、好ましくは70質量%以下、より好ましくは65質量%以下である。

#### 【0027】

本発明で用いられる水不溶性ポリマーの数平均分子量は、顔料への吸着力及び分散安定性発現の観点から、好ましくは2,000以上、より好ましくは5,000以上であり、そして、好ましくは20,000以下、より好ましくは18,000以下である。また重量平均分子量は、好ましくは6,000以上、より好ましくは8,000以上であり、そして、好ましくは80,000以下、より好ましくは40,000以下である。

なお、数平均分子量の測定は、実施例に記載の方法により行うことができる。

#### 【0028】

##### (顔料の分散)

本発明において顔料の分散は、顔料を架橋前のポリマーで分散した後に、該ポリマーを架橋してもよいし、架橋ポリマーを用いて顔料を分散してもよい。分散方法は任意の公知の方法を用いることができる。ホルムアルデヒドを放出する化合物は、架橋前後の任意の段階で配合することができる。

顔料と架橋ポリマーは、保存安定性を向上する観点から、顔料含有ポリマー粒子とすることが好ましい。

また、架橋前のポリマーとして水不溶性ポリマーを用いる場合、顔料含有ポリマー粒子の水分散体の生産性を向上させる観点から、重合反応に用いた溶剤を除去せずに、含まれる有機溶媒を後述する工程1に用いる有機溶媒として用いるために、そのまま水不溶性ポリマー溶液として用いることが好ましい。

#### 【0029】

##### (顔料含有ポリマー粒子の製造)

顔料含有ポリマー粒子の製造では、架橋前のポリマーとして水不溶性ポリマーを用いることが好ましい。例えば、顔料を含有する架橋ポリマー粒子(顔料含有ポリマー粒子)は、顔料水分散液として下記の工程1~3を有する方法により、効率的に製造することができる。

工程1:カルボキシ基を有する水不溶性ポリマー、有機溶媒、顔料、水、及び必要に応じて中和剤を含有する混合物(以下、「顔料混合物」ともいう)を分散処理して、顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子の分散液を得る工程

工程2:工程1で得られた分散液から前記有機溶媒を除去して、顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子の水分散液(以下、「水系顔料分散液」ともいう)を得る工程

工程3:工程2で得られた水系顔料分散液を、架橋剤で架橋処理し、顔料を含有する架橋された水不溶性ポリマー粒子(顔料含有ポリマー粒子)を含有する顔料水分散液(以下、「顔料水分散液」ともいう)を得る工程

なお、工程1におけるポリマーとして水溶性ポリマーを用いる場合は、水不溶性ポリマーの例に準じて、工程3を行うことで架橋ポリマー粒子を得ることができる。

#### 【0030】

##### (工程1)

工程1は、カルボキシ基を有する水不溶性ポリマー、有機溶媒、顔料、水、及び必要に応じて中和剤を含有する混合物(顔料混合物)を分散処理して、顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子の分散液を得る工程である。

工程1における混合順序に特に制限はないが、まず水不溶性ポリマーを有機溶媒に溶解させ、これに中和剤、水、顔料、及び必要に応じて、界面活性剤等の順に加え、得られた有

10

20

30

40

50

機溶媒溶液に加えて混合し、水中油型の分散液を得る方法が好ましい。

用いる有機溶媒に制限はないが、炭素数 1 ~ 3 の脂肪族アルコール、ケトン類、エーテル類、エステル類等が好ましく、顔料への濡れ性、水不溶性ポリマーの溶解性、及び水不溶性ポリマーの顔料への吸着性を向上させる観点から、炭素数 4 以上 8 以下のケトンがより好ましく、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが更に好ましく、メチルエチルケトンがより更に好ましい。

水不溶性ポリマーを溶液重合法で合成した場合には、重合で用いた溶媒をそのまま用いてもよい。

#### 【 0 0 3 1 】

( 中和 )

水不溶性ポリマーのカルボキシ基の少なくとも一部は、中和剤、好ましくはアルカリ金属化合物を用いて中和されることが好ましい。得られる分散液の pH は、皮膚刺激性を低減する等の取扱い性の観点から 5 . 5 以上が好ましく、6 以上がより好ましく、また、部材の腐食を抑制する観点から、1 3 以下が好ましく、1 2 以下がより好ましく、1 1 以下が更に好ましい。

中和剤であるアルカリ金属化合物は、水や水系顔料分散液等の水系媒体中でアルカリ金属イオンを生じる化合物であり、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、オルソ珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、セスキ珪酸ナトリウム等の珪酸のアルカリ金属塩、リン酸三ナトリウム等のリン酸のアルカリ金属塩、炭酸二ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸二カリウム等の炭酸のアルカリ金属塩、ホウ酸ナトリウム等のホウ酸のアルカリ金属塩等が挙げられる。二種以上のアルカリ金属化合物を組み合わせてもよい。アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムがより好ましい。また、該水不溶性ポリマーを予め中和しておいてもよい。

中和剤は、十分かつ均一に中和を促進させる観点から、中和剤水溶液として用いることが好ましい。中和剤水溶液の濃度は、上記の観点から、3 質量% 以上が好ましく、1 0 質量% 以上がより好ましく、1 5 質量% 以上が更に好ましく、また、5 0 質量% 以下が好ましく、2 5 質量% 以下がより好ましい。

また、アルカリ金属化合物に加えて、アンモニア等の揮発性塩基性化合物を併用することもできる。

#### 【 0 0 3 2 】

水不溶性ポリマーのカルボキシ基の中和度は、得られる顔料水分分散液の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは 1 5 モル% 以上、より好ましくは 2 0 モル% 以上、更に好ましくは 2 5 モル% 以上であり、そして、好ましくは 8 0 モル% 以下、より好ましくは 7 0 モル% 以下、更に好ましくは 6 0 モル% 以下、より更に好ましくは 5 0 モル% 以下である。ここで中和度とは、中和剤（アルカリ金属化合物）のモル当量数を水不溶性ポリマーのカルボキシ基のモル当量数で除した百分比（モル%）、即ち「中和剤（アルカリ金属化合物）のモル当量数 / 水不溶性ポリマーのカルボキシ基のモル当量数」の百分比（モル%）である。

#### 【 0 0 3 3 】

( 顔料混合物中の各成分の含有量 )

顔料混合物中の各成分の含有量は、得られる顔料水分分散液の保存安定性を向上させる観点から、以下のとおりである。

工程 1 における顔料の顔料混合物中の含有量は、好ましくは 5 質量% 以上、より好ましくは 1 0 質量% 以上、更に好ましくは 1 2 . 5 質量% 以上であり、そして、好ましくは 3 5 質量% 以下、より好ましくは 3 0 質量% 以下、更に好ましくは 2 0 質量% 以下である。

水不溶性ポリマーの顔料混合物中の含有量は、好ましくは 1 質量% 以上、より好ましくは 2 質量% 以上、更に好ましくは 3 質量% 以上であり、そして、好ましくは 8 質量% 以下、より好ましくは 7 質量% 以下、更に好ましくは 6 質量% 以下である。

有機溶媒の顔料混合物中の含有量は、好ましくは 4 質量% 以上、より好ましくは 5 質量%

10

20

30

40

50

以上、更に好ましくは6質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下である。

水の顔料混合物中の含有量は、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上、更に好ましくは50質量%以上であり、そして、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは80質量%以下である。

#### 【0034】

水不溶性ポリマーに対する顔料の顔料混合物中の質量比〔顔料/水不溶性ポリマー〕は、得られる顔料水分散液中の保存安定性の観点から、好ましくは0.5以上、より好ましくは1.0以上、更に好ましくは2.0以上であり、そして、好ましくは6.0以下、より好ましくは5.0以下、更に好ましくは4.5以下である。

10

#### 【0035】

(顔料混合物の分散処理)

工程1においては、前記顔料混合物を分散処理して、顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子の分散液を得る。分散液を得る分散方法に特に制限はない。本分散だけで顔料粒子の平均粒径を所望の粒径となるまで微粒化することもできるが、好ましくは顔料混合物を予備分散させた後、更に剪断応力を加えて本分散を行い、顔料粒子の平均粒径を所望の粒径とするよう制御することが好ましい。

工程1における温度、とりわけ予備分散における温度は、好ましくは0℃以上であり、また、好ましくは40℃以下、より好ましくは30℃以下、更に好ましくは25℃以下であり、分散時間は好ましくは0.5時間以上、より好ましくは0.8時間以上であり、また、好ましくは30時間以下、より好ましくは10時間以下、更に好ましくは5時間以下である。

20

顔料混合物を予備分散させる際には、アンカー翼、ディスパー翼等の一般に用いられている混合攪拌装置を用いることができるが、中でも高速攪拌混合装置が好ましい。

#### 【0036】

本分散の剪断応力を与える手段としては、例えば、ロールミル、ニーダー等の混練機、マイクロフルイダイザー(Microfluidic社製)等の高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ビーズミル等のメディア式分散機が挙げられる。市販のメディア式分散機としては、ウルトラ・アベックス・ミル(寿工業株式会社製)、ピコミル(浅田鉄工株式会社製)等が挙げられる。これらの装置は複数を組み合わせることもできる。これらの中では、顔料を小粒子径化する観点から、高圧ホモジナイザーを用いることが好ましい。

30

高圧ホモジナイザーを用いて本分散を行う場合、処理圧力やパス回数の制御により、顔料を所望の粒径になるように制御することができる。

処理圧力は、生産性及び経済性の観点から、好ましくは60MPa以上、より好ましくは100MPa以上、更に好ましくは130MPa以上であり、また、好ましくは200MPa以下、より好ましくは180MPa以下である。

また、パス回数は、好ましくは3以上、より好ましくは10以上であり、また、好ましくは30以下、より好ましくは25以下である。

#### 【0037】

(工程2)

40

工程2は、工程1で得られた分散液から前記有機溶媒を除去して、顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子の水分散液(水系顔料分散液)を得る工程である。

工程2では、工程1で得られた分散液から、公知の方法で有機溶媒を除去することで、水系顔料分散液を得ることができる。得られた水系顔料分散液中の有機溶媒は実質的に除去されていることが好ましいが、本発明の目的を損なわない限り、残存していてもよい。残留有機溶媒の量は、好ましくは0.1質量%以下、より好ましくは0.01質量%以下である。

また必要に応じて、有機溶媒を留去する前に分散液を加熱攪拌処理することもできる。

得られた水系顔料分散液は、顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子が水を主媒体とする媒体中に分散しているものである。ここで、顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子の形態は

50

特に制限はなく、少なくとも顔料と水不溶性ポリマーにより粒子が形成されていればよいが、前述のように、水不溶性ポリマーに顔料が内包された粒子形態であることが好ましい。

#### 【0038】

得られた水系顔料分散液の不揮発成分濃度（固形分濃度）は、水系顔料分散液の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上であり、また、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下である。

なお、水系顔料分散液の固形分濃度は、実施例に記載の方法により測定される。

水系顔料分散液中の顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子の平均粒径は、粗大粒子を低減し、顔料水分分散液の保存安定性を向上させる観点から、好ましくは50nm以上、より好ましくは60nm以上、更に好ましくは70nm以上であり、また、好ましくは200nm以下、より好ましくは160nm以下、更に好ましくは120nm以下である。

10

#### 【0039】

##### （工程3）

工程3は、工程2で得られた水系顔料分散液を、架橋剤で架橋処理し、顔料を含有する架橋されたポリマー粒子（顔料含有ポリマー粒子）を含有する顔料水分分散液を得る工程である。

工程3では、得られる顔料水分分散液の高温下における保存安定性を向上させる観点から、工程2で得られた水系顔料分散液を、架橋剤、好ましくは後述する多官能エポキシ化合物で架橋処理し、顔料含有ポリマー粒子の顔料水分分散液を得る。この工程で、顔料含有ポリマー粒子を構成する水不溶性ポリマーのカルボキシ基の一部を架橋し、顔料含有ポリマー

20

粒子の表層部に架橋構造を形成させる。  
すなわち、本発明に係る架橋ポリマーは、顔料表面上で水不溶性ポリマーと架橋剤（多官能エポキシ化合物）との架橋によって得られ、顔料水分分散液中の顔料含有ポリマー粒子に含まれる水不溶性ポリマーが架橋剤（多官能エポキシ化合物）によって架橋された水不溶性ポリマーとなり、顔料を架橋ポリマーで水系媒体に分散させた顔料水分分散液が形成される。

#### 【0040】

##### （多官能エポキシ化合物）

架橋剤である多官能エポキシ化合物は、水を主体とする媒体中で効率よく水不溶性ポリマーのカルボキシ基と架橋させる観点から、20の水100gに溶解させたときに、その溶解量が好ましくは55g以下、より好ましくは44g以下、更に好ましくは39g以下である水不溶性多官能エポキシ化合物が好ましい。

30

また、多官能エポキシ化合物は、得られる顔料水分分散液の高温下における保存安定性を向上させる観点から、その水溶率は好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下である。

ここで、水溶率（質量%）とは、室温25にて水90質量部にエポキシ化合物10質量部を溶解したときの溶解率（質量%）をいい、より具体的には、実施例に記載の方法により測定される。

#### 【0041】

多官能エポキシ化合物としては、好ましくは分子中に2以上のエポキシ基を有する化合物、より好ましくはグリシジルエーテル基を有する化合物、更に好ましくは炭素数3以上8以下の炭化水素基を有する多価アルコールのグリシジルエーテル化合物である。

40

多官能エポキシ化合物の分子量は、反応のし易さ、及び得られる架橋ポリマーの保存安定性の観点から、好ましくは120以上、より好ましくは150以上、更に好ましくは200以上であり、そして、好ましくは2000以下、より好ましくは1500以下、更に好ましくは1000以下である。

多官能エポキシ化合物のエポキシ基の数は、効率よくカルボキシ基と架橋させて顔料含有ポリマー粒子の保存安定性等を高める観点から、1分子あたり2以上、好ましくは3以上であり、そして、1分子あたり好ましくは6以下である。1分子内に5以上のエポキシ基を有するものは市場入手性が乏しいので、反応性と経済性の両立という観点から、1分子

50

内に 3 又は 4 のエポキシ基を有するものがより好ましい。

多官能エポキシ化合物のエポキシ当量は、上記と同様の観点から、好ましくは 100 以上、より好ましくは 110 以上、更に好ましくは 120 以上であり、そして、好ましくは 300 以下、より好ましくは 270 以下、更に好ましくは 250 以下である。

#### 【0042】

不溶性多官能エポキシ化合物の具体例としては、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール A 型ジグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

10

これらの中では、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル（水溶率 31 質量％）、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル（水溶率 27 質量％）、及びペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル（水溶率 20 質量％未満）から選ばれる 1 種以上が好ましい。

#### 【0043】

（架橋反応）

本発明においては、水不溶性ポリマーのカルボキシ基の一部をアルカリ金属化合物で中和し、顔料を分散させた後、更に水不溶性ポリマーが有するカルボキシ基の一部を多官能エポキシ化合物と反応させて架橋構造を形成させ、系内で得られた架橋ポリマーで顔料を水系媒体に分散させた顔料水分散液とすることが好ましい。

20

架橋反応の温度は、反応の完結と経済性の観点から、好ましくは 40 以上、より好ましくは 50 以上、更に好ましくは 55 以上、より更に好ましくは 60 以上、より更に好ましくは 65 以上であり、そして、好ましくは 95 以下、より好ましくは 90 以下である。

また、その反応時間は、上記と同様の観点から、好ましくは 0.5 時間以上、より好ましくは 1 時間以上、更に好ましくは 1.5 時間以上、より更に好ましくは 3.0 時間以上であり、そして、好ましくは 12 時間以下、より好ましくは 10 時間以下、更に好ましくは 8.0 時間以下、より更に好ましくは 6 時間以下である。

30

水不溶性ポリマーの架橋度は、好ましくは 5 モル％以上、より好ましくは 8 モル％以上であり、そして、好ましくは 60 モル％以下、より好ましくは 50 モル％以下、更に好ましくは 40 モル％以下、より更に好ましくは 30 モル％以下、より更に好ましくは 20 モル％以下である。架橋度はポリマーの酸価と架橋剤のエポキシ基の当量から計算される見かけの架橋度である。即ち、架橋度は「多官能エポキシ化合物のエポキシ基のモル当量数 / 水不溶性ポリマーのカルボキシ基のモル当量数」の百分比（モル％）である。

#### 【0044】

得られる顔料水分散液の pH は 8.0 以上であることが好ましい。pH が 8.0 以上であれば、アニオン性基の解離が促進され、顔料水分散液の電荷量が十分であり、これは顔料水分散液の保存安定性を高めることができる。顔料水分散液の pH は好ましくは 8.5 以上であり、その上限に特に制限はないが、pH が 11 を超えると、顔料水分散液を用いたインク等の pH が高くなりすぎ、関連部材に悪影響を与えるため好ましくない。そのため、顔料水分散液の pH は、より好ましくは 10.5 以下である。

40

#### 【0045】

〔顔料水分散体の製造〕

本発明の顔料水分散体は、前記工程 1～3 を有する方法により、顔料を含有する架橋された水不溶性ポリマー粒子（顔料含有ポリマー粒子）を含有する顔料水分散液（顔料水分散液）を製造した後、又は好ましくは酸価が 170 mg KOH / g 以上 380 mg KOH / g 以下であるカルボキシ基含有水溶性ポリマーと顔料を混合し、架橋した後、これにホルムアルデヒドを放出する化合物を配合することにより得ることができる。

50

また、必要に応じて、更に水、通常用いられる非イオン性界面活性剤等の界面活性剤、アミン類等のpH調整剤、キレート剤、湿潤剤、浸透剤、分散剤、粘度調整剤、消泡剤、防錆剤、酸化防止剤等の各種添加剤を添加し、更にフィルター等による過処理を行うことができる。

#### 【0046】

<ホルムアルデヒドを放出する化合物>

本発明の顔料水分散体は、ホルムアルデヒドを放出する化合物を含む。ホルムアルデヒドを放出する化合物として、ホルムアルデヒド放出系の防腐剤を用いることができ、保存安定性の観点から、ホルムアルデヒドを放出する化合物のみを用いてもよいが、防腐及び/又は防菌の観点から、他の防腐剤を併用することができる。

ホルムアルデヒドを放出する化合物としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アルカノールアミン、グリコール、尿素、尿素誘導体の縮合生成物が挙げられる。

これらの中でも、窒素原子を含むヘテロ環骨格を有するホルムアルデヒドを放出する化合物が好ましく、トリアジン化合物及びヒダントイン化合物から選ばれる1種以上の化合物が好ましく、1,3,5-トリアジン-1,3,5-(2H,4H,6H)-トリス(エタノール)、1,3-ビス(ヒドロキシメチル)-5,5-ジメチルヒダントイン、及びシス-1-(3-クロロアリル)-3,5,7-トリアザ-1-アゾニアアダマンタンクロリドから選ばれる1種以上の化合物がより好ましい。

なお、トリアジン化合物とはトリアジン骨格又はトリアジンから誘導される骨格(例えば、シクロトリメチレントリアミン、3,5,7-トリアザ-1-アゾニアアダマンタン、等)を有する化合物を意味し、ヒダントイン化合物とはヒダントイン骨格又はヒダントインから誘導される骨格を有する化合物を意味する。

#### 【0047】

<顔料水分散体の各成分の含有量>

(顔料の含有量)

顔料水分散体中の顔料の含有量は、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは2質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは18質量%以下である。

(架橋ポリマーの含有量)

顔料水分散体中の架橋ポリマーの含有量は、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上であり、そして、好ましくは8質量%以下、より好ましくは6質量%以下である。

(顔料と架橋ポリマーとの合計含有量)

顔料水分散体中の顔料と架橋ポリマーとの合計含有量、特に顔料と水不溶性ポリマーとの合計含有量は、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは2質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上、より更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは28質量%以下、更に好ましくは25質量%以下、より更に好ましくは23質量%以下である。

(顔料/架橋ポリマーの質量比)

架橋ポリマーに対する顔料の質量比(顔料/架橋ポリマー)は、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは0.8以上、より好ましくは1.3以上、更に好ましくは1.8以上であり、そして、好ましくは5以下、より好ましくは4.5以下、更に好ましくは4.2以下、より更に好ましくは3.5以下である。

#### 【0048】

(ホルムアルデヒドを放出する化合物の含有量)

顔料水分散体中のホルムアルデヒドを放出する化合物の含有量は、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは30ppm以上、より好ましくは50ppm以上であり、更に防腐防菌効果を十分に発揮させる観点から、更に好ましくは100ppm以上、より更に好ましくは150ppm以上、より更に好ましくは170ppm以上、より更に好ましくは

10

20

30

40

50

190 ppm以上であり、そして、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは1500 ppm以下、より好ましくは1000 ppm以下、更に好ましくは800 ppm以下である。

(架橋ポリマーに対するホルムアルデヒドを放出する化合物の質量比)

顔料水分散体中の架橋ポリマーに対するホルムアルデヒドを放出する化合物の質量比(ホルムアルデヒドを放出する化合物/架橋ポリマー)は、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは0.001以上であり、更に防腐防菌効果を十分に発揮させる観点から、より好ましくは0.002以上、更に好ましくは0.003以上、より更に好ましくは0.005以上、より更に好ましくは0.01以上であり、そして、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは0.05以下、より好ましくは0.04以下、更に好ましくは0.03以下である。

10

(水の含有量)

顔料水分散体中の水の含有量は、保存安定性を向上させる観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上であり、そして、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは82質量%以下である。なお、顔料水分散体に用いる水としては、イオン交換水及び蒸留水等の純水、超純水が好ましい。

【0049】

(顔料水分散体の物性)

顔料水分散体の32の粘度は、顔料水分散体の保存安定性を更に向上させる観点から、好ましくは2 mPa・s以上、より好ましくは3 mPa・s以上、更に好ましくは5 mPa・s以上であり、そして、好ましくは12 mPa・s以下、より好ましくは9 mPa・s以下、更に好ましくは7 mPa・s以下である。

20

顔料水分散体のpHは、顔料水分散体の保存安定性を更に向上させる観点から、好ましくは7.0以上、より好ましくは7.2以上、更に好ましくは7.5以上である。また、部材耐性、皮膚刺激性の観点から、pHは、好ましくは11.0以下、より好ましくは10.0以下、更に好ましくは9.5以下である。

【0050】

本発明の顔料水分散体は、筆記具用水性インキ用、インクジェット記録用水系インク用等に利用することができるが、特にインクジェット記録用水系インク用として好適に利用することができる。

30

インクジェット記録装置としては、連続噴射型(荷電制御型、スプレー型等)、オンデマンド型(ピエゾ方式、サーマル方式、静電吸引方式等)等があるが、ピエゾ式のインクジェット記録用水性インクとして用いることがより好ましい。

用いることができる記録媒体としては、高吸水性の普通紙、低吸水性のコート紙及びフィルムが挙げられる。コート紙としては、汎用光沢紙、多色フォームグロス紙等が挙げられ、フィルムとしては、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等が挙げられる。

【0051】

上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の顔料水分散体を開示する。

40

<1> 顔料、架橋ポリマー、及び水を含有する顔料水分散体であって、架橋ポリマーがカルボキシ基を有するポリマーを架橋剤で架橋してなり、その酸価が70 mg KOH/g以上300 mg KOH/g以下であり、顔料水分散体中にホルムアルデヒドを放出する化合物を含む、顔料水分散体。

<2> 架橋ポリマーの酸価が、好ましくは85 mg KOH/g以上、より好ましくは150 mg KOH/g以上、更に好ましくは155 mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは280 mg KOH/g以下、より好ましくは270 mg KOH/g以下、更に好ましくは260 mg KOH/g以下である、上記<1>に記載の顔料水分散体。

【0052】

<3> カルボキシ基を有するポリマーが水不溶性ポリマーである、上記<1>又は<2>

50

> に記載の顔料水分散体。

< 4 > カルボキシ基を有するポリマーがアクリル系ポリマーである、上記< 1 > ~ < 3 > のいずれかに記載の顔料水分散体。

< 5 > 水不溶性ポリマーの酸価が、好ましくは  $90 \text{ mg KOH / g}$  以上、より好ましくは  $160 \text{ mg KOH / g}$  以上、更に好ましくは  $170 \text{ mg KOH / g}$  以上であり、そして、好ましくは  $350 \text{ mg KOH / g}$  以下、より好ましくは  $290 \text{ mg KOH / g}$  以下、更に好ましくは  $280 \text{ mg KOH / g}$  以下、より更に好ましくは  $270 \text{ mg KOH / g}$  以下である、上記< 3 > 又は< 4 > に記載の顔料水分散体。

< 6 > 水不溶性ポリマーが、( a ) カルボキシ基含有ビニルモノマー由来の構成単位と ( b ) 疎水性ビニルモノマー由来の構成単位を有し、好ましくは、更に ( c ) マクロモノマー由来の構成単位、及び ( d ) ノニオン性モノマー由来の構成単位から選ばれる 1 種以上を含有する、上記< 3 > ~ < 5 > のいずれかに記載の顔料水分散体。

10

【 0 0 5 3 】

< 7 > ( a ) 成分の含有量が、好ましくは 8 質量% 以上、より好ましくは 10 質量% 以上、更に好ましくは 12 質量% 以上であり、そして、好ましくは 60 質量% 以下、より好ましくは 50 質量% 以下、更に好ましくは 45 質量% 以下である、上記< 6 > に記載の顔料水分散体。

< 8 > ( b ) 成分の含有量が、好ましくは 15 質量% 以上、より好ましくは 20 質量% 以上、更に好ましくは 25 質量% 以上であり、そして、好ましくは 80 質量% 以下、より好ましくは 70 質量% 以下、更に好ましくは 60 質量% 以下である、上記< 6 > 又は< 7 > に記載の顔料水分散体。

20

< 9 > ( c ) 成分を含有する場合、( c ) 成分の含有量が、好ましくは 5 質量% 以上、より好ましくは 8 質量% 以上、更に好ましくは 10 質量% 以上であり、そして、好ましくは 30 質量% 以下、より好ましくは 25 質量% 以下、更に好ましくは 20 質量% 以下である、上記< 6 > ~ < 8 > のいずれかに記載の顔料水分散体。

< 10 > ( d ) 成分を含有する場合、( d ) 成分の含有量が、好ましくは 5 質量% 以上、より好ましくは 8 質量% 以上、更に好ましくは 10 質量% 以上であり、そして、好ましくは 35 質量% 以下、より好ましくは 30 質量% 以下、更に好ましくは 25 質量% 以下である、上記< 6 > ~ < 9 > のいずれかに記載の顔料水分散体。

< 11 > [ ( a ) 成分 / ( b ) 成分 ] の質量比が、好ましくは 0 . 1 以上、より好ましくは 0 . 15 以上、更に好ましくは 0 . 18 以上であり、そして、好ましくは 2 . 0 以下、より好ましくは 1 . 8 以下、更に好ましくは 1 . 5 以下である、上記< 6 > ~ < 10 > のいずれかに記載の顔料水分散体。

30

< 12 > ( c ) 成分を含有する場合、[ ( a ) 成分 / [ ( b ) 成分 + ( c ) 成分 ] ] の質量比が、好ましくは 0 . 1 以上、より好ましくは 0 . 12 以上、更に好ましくは 0 . 15 以上であり、そして、好ましくは 2 . 0 以下、より好ましくは 1 . 5 以下、更に好ましくは 1 . 2 以下である、上記< 6 > ~ < 11 > のいずれかに記載の顔料水分散体。

【 0 0 5 4 】

< 13 > 水不溶性ポリマーの数平均分子量が、好ましくは 2 , 0 0 0 以上、より好ましくは 5 , 0 0 0 以上であり、そして、好ましくは 2 0 , 0 0 0 以下、より好ましくは 1 8 , 0 0 0 以下である、上記< 3 > ~ < 12 > のいずれかに記載の顔料水分散体。

40

< 14 > 顔料と架橋ポリマーが、顔料を含有する架橋ポリマー粒子の形態で存在する、上記< 1 > ~ < 13 > のいずれかに記載の顔料水分散体。

< 15 > 顔料を含有する架橋ポリマー粒子が、下記の工程 1 ~ 3 を有する方法により製造される、上記< 14 > に記載の顔料水分散体。

工程 1 : カルボキシ基を有する水不溶性ポリマー、有機溶媒、顔料、水、及び必要に応じて中和剤を含有する混合物を分散処理して、顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子の分散液を得る工程

工程 2 : 工程 1 で得られた分散液から前記有機溶媒を除去して、顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子の水分散液を得る工程

50



工程 3 : 工程 2 で得られた水系顔料分散液を、架橋剤で架橋処理し、顔料を含有する架橋された水不溶性ポリマー粒子を含有する顔料水分分散液を得る工程

【 0 0 5 5 】

< 1 6 > 架橋剤が多官能エポキシ化合物である、上記 < 1 > ~ < 1 5 > のいずれかに記載の顔料水分分散体。

< 1 7 > 多官能エポキシ化合物が、分子中に 2 以上、好ましくは 3 以上で、好ましくは 6 以下のエポキシ基を有する化合物、より好ましくはグリシジルエーテル基を有する化合物、更に好ましくは炭素数 3 以上 8 以下の炭化水素基を有する多価アルコールのグリシジルエーテル化合物である、上記 < 1 6 > に記載の顔料水分分散体。

< 1 8 > 多官能エポキシ化合物の分子量が、好ましくは 1 2 0 以上、より好ましくは 1 5 0 以上、更に好ましくは 2 0 0 以上であり、そして、好ましくは 2 0 0 0 以下、より好ましくは 1 5 0 0 以下、更に好ましくは 1 0 0 0 以下である、上記 < 1 6 > 又は < 1 7 > に記載の顔料水分分散体。

10

< 1 9 > 多官能エポキシ化合物のエポキシ当量が、好ましくは 1 0 0 以上、より好ましくは 1 1 0 以上、更に好ましくは 1 2 0 以上であり、そして、好ましくは 3 0 0 以下、より好ましくは 2 7 0 以下、更に好ましくは 2 5 0 以下である、上記 < 1 6 > ~ < 1 8 > のいずれかに記載の顔料水分分散体。

< 2 0 > 多官能エポキシ化合物が、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、及びペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルから選ばれる 1 種以上である、上記 < 1 6 > ~ < 1 9 > のいずれかに記載の顔料水分分散体。

20

< 2 1 > 水不溶性ポリマーの架橋度が、好ましくは 5 モル % 以上、より好ましくは 8 モル % 以上であり、そして、好ましくは 6 0 モル % 以下、より好ましくは 5 0 モル % 以下、更に好ましくは 4 0 モル % 以下である、上記 < 3 > ~ < 2 0 > のいずれかに記載の顔料水分分散体。

【 0 0 5 6 】

< 2 2 > ホルムアルデヒドを放出する化合物が、好ましくは窒素原子を含むヘテロ環骨格を有するホルムアルデヒドを放出する化合物、より好ましくはトリアジン化合物及びヒダントイン化合物から選ばれる 1 種以上の化合物である、上記 < 1 > ~ < 2 1 > のいずれかに記載の顔料水分分散体。

30

< 2 3 > ホルムアルデヒドを放出する化合物が、1, 3, 5 - トリアジン - 1, 3, 5 - ( 2 H, 4 H, 6 H ) - トリス ( エタノール )、1, 3 - ビス ( ヒドロキシメチル ) - 5, 5 - ジメチルヒダントイン、及びシス - 1 - ( 3 - クロロアリル ) - 3, 5, 7 - トリアザ - 1 - アゾニアアダマンタンクロリドから選ばれる 1 種以上の化合物である、上記 < 1 > ~ < 2 2 > のいずれかに記載の顔料水分分散体。

【 0 0 5 7 】

< 2 4 > 顔料水分分散体中の顔料の含有量が、好ましくは 2 質量 % 以上、より好ましくは 5 質量 % 以上、更に好ましくは 1 0 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 2 5 質量 % 以下、より好ましくは 2 0 質量 % 以下、更に好ましくは 1 8 質量 % 以下である、上記 < 1 > ~ < 2 3 > のいずれかに記載の顔料水分分散体。

40

< 2 5 > 顔料水分分散体中の架橋ポリマーの含有量が、好ましくは 1 質量 % 以上、より好ましくは 3 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 8 質量 % 以下、より好ましくは 6 質量 % 以下である、上記 < 1 > ~ < 2 4 > のいずれかに記載の顔料水分分散体。

< 2 6 > 顔料水分分散体中の顔料と架橋ポリマーとの合計含有量との合計含有量が、好ましくは 2 質量 % 以上、より好ましくは 5 質量 % 以上、更に好ましくは 1 0 質量 % 以上、より更に好ましくは 1 5 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 3 0 質量 % 以下、より好ましくは 2 8 質量 % 以下、更に好ましくは 2 5 質量 % 以下、より更に好ましくは 2 3 質量 % 以下である、上記 < 1 > ~ < 2 5 > のいずれかに記載の顔料水分分散体。

< 2 7 > 架橋ポリマーに対する顔料の質量比 ( 顔料 / 架橋ポリマー ) が、好ましくは 0 . 8 以上、より好ましくは 1 . 3 以上、更に好ましくは 1 . 8 以上であり、そして、好ま

50

しくは5以下、より好ましくは4.5以下、更に好ましくは4.2以下、より更に好ましくは3.5以下である、上記<1>～<26>のいずれかに記載の顔料水分散体。

<28> 顔料水分散体中のホルムアルデヒドを放出する化合物の含有量が、好ましくは30ppm以上、より好ましくは50ppm以上、更に好ましくは100ppm以上、より更に好ましくは150ppm以上、より更に好ましくは170ppm以上、より更に好ましくは190ppm以上であり、そして、好ましくは1500ppm以下、より好ましくは1000ppm以下、更に好ましくは800ppm以下である、上記<1>～<27>のいずれかに記載の顔料水分散体。

<29> 顔料水分散体中の架橋ポリマーに対するホルムアルデヒドを放出する化合物の質量比(ホルムアルデヒドを放出する化合物/架橋ポリマー)が、好ましくは0.001以上、より好ましくは0.002以上、更に好ましくは0.003以上、より更に好ましくは0.005以上、より更に好ましくは0.01以上であり、そして、好ましくは0.05以下、より好ましくは0.04以下、更に好ましくは0.03以下である、上記<1>～<28>のいずれかに記載の顔料水分散体。

10

<30> 顔料水分散体中の水の含有量が、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上であり、そして、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは82質量%以下である、上記<1>～<29>のいずれかに記載の顔料水分散体。

<31> インクジェット記録用である、上記<1>～<30>のいずれかに記載の顔料水分散体。

20

#### 【実施例】

#### 【0058】

以下の調製例、製造例、実施例及び比較例において、「部」及び「%」は特記しない限り「質量部」及び「質量%」である。なお、各種の物性の測定は、以下の方法で行った。

#### (1) 水不溶性ポリマーの数平均分子量の測定

N,N-ジメチルホルムアミド(富士フイルム和光純薬株式会社製、高速液体クロマトグラフィー用)に、リン酸(富士フイルム和光純薬株式会社製、試薬特級)及びリチウムブロマイド(東京化成工業株式会社製、試薬)をそれぞれ60mmol/Lと50mmol/Lの濃度となるように溶解した液を溶離液として、ゲルクロマトグラフィー法〔東ソー株式会社製GPC装置(HLC-8120GPC)、東ソー株式会社製カラム(TSK-GEL、 $\mu$ -M $\times$ 2本)、流速:1mL/min〕により、標準物質として分子量が既知の単分散ポリスチレンを用いて測定した。

30

#### 【0059】

#### (2) 架橋前のポリマー及び架橋ポリマーの酸価の測定

架橋前のポリマー2g又は架橋後の顔料水分散体2gを、50gのイオン交換水で希釈し、0.1Nの水酸化ナトリウム溶液を3mL添加した。そこへ0.1Nの塩酸を徐々に滴下し、pHの変曲点を2か所測定した。2点間の0.1Nの塩酸の滴下量の差から計算される酸のモル数が、ポリマー中のカルボン酸のモル数に相当し、このモル数を酸価に換算した。

#### 【0060】

40

#### (3) 顔料水分散体の固形分濃度の測定

30mLのポリプロピレン製容器(径:40mm、高さ:30mm)にデシケーター中で恒量化した硫酸ナトリウム10.0gを量り取り、そこへサンプル約1.0gを添加して、混合させた後、正確に秤量し、105℃で2時間維持して、揮発分を除去し、更にデシケーター内で更に15分間放置し、質量を測定した。揮発分除去後のサンプルの質量を固形分として、添加したサンプルの質量で除して固形分濃度とした。

#### 【0061】

#### (4) エポキシ化合物の水溶率の測定

室温25℃にてイオン交換水90部及び架橋剤10部をガラス管(25mm $\times$ 250mmh)に添加し、該ガラス管を水温25℃に調整した恒温槽中で1時間静置した。次いで

50

、該ガラス管を 1 分間激しく振とうした後、再び恒温槽中で 1 0 分間静置した。次いで、未溶解物を秤量し、水溶率（質量％）を算出した。

#### 【 0 0 6 2 】

< 水不溶性ポリマーの調製 >

##### 調製例 1

メタクリル酸（富士フィルム和光純薬株式会社製、試薬）8 2 部、スチレン（富士フィルム和光純薬株式会社製、試薬）5 8 部、スチレンマクロマー（東亜合成株式会社製、商品名：AS - 6 S、数平均分子量：6 0 0 0、固形分濃度 5 0 %）4 0 部（固形分として 2 0 部）、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（日油株式会社製、商品名：プレナー PP - 8 0 0、プロピレンオキシド平均付加モル数 1 3、末端：水酸基）4 0 部を混合し、モノマー混合液を調製した。反応容器内に、メチルエチルケトン（MEK）2 0 部及び 2 - メルカプトエタノール（重合連鎖移動剤）0 . 3 部、前記モノマー混合液の 1 0 % を入れて混合し、窒素ガス置換を十分に行った。

一方、滴下ロートに、モノマー混合液の残りの 9 0 %、前記重合連鎖移動剤 0 . 2 7 部、MEK 6 0 部、及びアゾ系ラジカル重合開始剤（富士フィルム和光純薬株式会社製、商品名：V - 6 5、2 , 2 ' - アゾビス（2 , 4 - ジメチルバレロニトリル））2 . 2 部の混合液を入れ、窒素雰囲気下、反応容器内の前記モノマー混合液を攪拌しながら 6 5 まで昇温し、滴下ロート中の混合液を 3 時間かけて滴下した。滴下終了から 6 5 で 2 時間経過後、前記重合開始剤 0 . 3 部を MEK 5 部に溶解した溶液を加え、更に 6 5 で 2 時間、7 0 で 2 時間熟成させ、カルボキシ基を有する水不溶性ポリマー溶液(i)（ポリマーの数平均分子量：1 2 0 0 0、酸価：2 6 7 m g K O H / g）を得た。

#### 【 0 0 6 3 】

##### 調製例 2 ~ 5

調製例 1 において、モノマー成分の量を表 1 に示す量とした以外は、調製例 1 と同様にして、カルボキシ基を有する水不溶性ポリマー溶液(ii) ~ (v) を得た。結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 6 4 】

##### 調製例 6

調製例 1 において、モノマー成分として、アクリル酸（富士フィルム和光純薬株式会社製、試薬）5 0 部、メタクリル酸ベンジル（富士フィルム和光純薬株式会社製、試薬）1 5 0 部を用いた以外は、調製例 1 と同様にして、カルボキシ基を有する水不溶性ポリマー溶液(vi)（ポリマーの数平均分子量：1 3 0 0 0、酸価：1 9 5 m g K O H / g）を得た。結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 6 5 】

##### 調製例 7

調製例 1 において、モノマー成分として、メタクリル酸 5 0 部、メタクリル酸ベンジル 1 0 0 部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（新中村化学工業株式会社製、商品名：NK エステル M - 4 0 G、エチレンオキシド平均付加モル数 4、末端：メチル基）5 0 部を用いた以外は、調製例 1 と同様にして、カルボキシ基を有する水不溶性ポリマー溶液(vii)（ポリマーの数平均分子量：1 5 0 0 0、酸価：1 6 3 m g K O H / g）を得た。結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 6 6 】

##### 調製例 8

調製例 1 において、モノマー成分として、アクリル酸 8 8 部、メタクリル酸ベンジル 9 2 部、NK エステル M - 4 0 G 2 0 部を用いた以外は、調製例 1 と同様にして、カルボキシ基を有する水不溶性ポリマー溶液(viii)（ポリマーの数平均分子量：1 3 0 0 0、酸価：3 4 3 m g K O H / g）を得た。結果を表 1 に示す。

#### 【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

|           |                       | 調 製 例 |       |       |       |       |       |       |        |
|-----------|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|           |                       | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8      |
| ポリマー溶液の種類 |                       | (i)   | (ii)  | (iii) | (iv)  | (v)   | (vi)  | (vii) | (viii) |
| モノマー      | (a-1) メタクリル酸 (部)      | 82    | 68    | 54    | 44    | 29    |       | 50    |        |
|           | (a-2) アクリル酸 (部)       |       |       |       |       |       | 50    |       | 88     |
|           | (b-1) スチレン (部)        | 58    | 72    | 86    | 96    | 111   |       |       |        |
|           | (b-2) メタクリル酸ベンゾル (部)  |       |       |       |       |       | 150   | 100   | 92     |
|           | (c) スチレンマクロマー (部)     | 20    | 20    | 20    | 20    | 20    |       |       |        |
|           | (d-1) プレナーPP-800 (部)  | 40    | 40    | 40    | 40    | 40    |       |       |        |
|           | (d-2) NKエステルM-40G (部) |       |       |       |       |       |       | 50    | 20     |
| 組成割合      | (a) 成分含有量 (%)         | 41.0  | 34.0  | 27.0  | 22.0  | 14.5  | 25.0  | 25.0  | 44.0   |
|           | (b) 成分含有量 (%)         | 29.0  | 36.0  | 43.0  | 48.0  | 55.5  | 75.0  | 50.0  | 46.0   |
|           | [(a)/(b)]の質量比         | 1.41  | 0.94  | 0.63  | 0.46  | 0.26  | 0.33  | 0.50  | 0.96   |
|           | (a) / [(b) + (c)]の質量比 | 1.05  | 0.74  | 0.51  | 0.38  | 0.22  | —     | —     | —      |
| 結果        | 数平均分子量                | 12000 | 12000 | 12000 | 12000 | 12000 | 13000 | 15000 | 13000  |
|           | 酸価 (mgKOH/g)          | 267   | 222   | 178   | 142   | 94    | 195   | 163   | 343    |

## 【 0 0 6 8 】

&lt; 顔料水分散液の製造 &gt;

## 製造例 1

## ( 1 ) 水系顔料分散液の調製工程

調製例 1 で得られたポリマー溶液を減圧乾燥させて得られたポリマー 25 部を M E K 78 . 6 部と混合し、更に 5 N 水酸化ナトリウム水溶液 (水酸化ナトリウム固形分 16 . 9 %、富士フィルム和光純薬株式会社製、容量滴定用) 11 . 2 部を加え、ポリマーのカルボキシ基のモル数に対する水酸化ナトリウムのモル数の割合が 40 % になるように中和した (中和度 40 モル%)。更にイオン交換水 400 部を加え、その中に黒色顔料であるカーボンブラック (キャボット社製、商品名: モナーク 800) 100 部を加え、ディスパー (浅田鉄工株式会社製、ウルトラディスパー: 商品名) を用いて、20 でディスパー翼を 7000 r p m で回転させる条件で 60 分間攪拌した。

得られた混合物をマイクロフルイダイザー (Microfluidics社製、商品名) で 200 M P a の圧力で 10 パス分散処理した。得られた分散液にイオン交換水 250 部を加え、攪拌した後、減圧下で 60 で M E K を完全に除去し、更に一部の水を除去し、5 μ m のフィルター (アセチルセルロース膜、外径: 2 . 5 c m、富士フィルム和光純薬株式会社製) を取り付け容量 25 m L の針なしシリンジ (テルモ株式会社製) で濾過し、粗大粒子を除去することにより、固形分濃度が 20 % の水系顔料分散液を得た。

## 【 0 0 6 9 】

## ( 2 ) 架橋工程

工程 ( 1 ) で得られた水系顔料分散液 100 部に、架橋剤 (トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ナガセケムテックス株式会社製、水不溶性多官能エポキシ化合物、商品名: デナコール E X - 321 L T、水溶率 27 %、エポキシ当量 139) を 0 . 27 部 (調製例 1 で作製したポリマーに含まれるカルボン酸 10 モル%を架橋する分量) 添加し、固形分濃度が 20 . 0 % となるようにイオン交換水 (残量) を添加し、70、3 時間の条件で架橋処理を行い、顔料を含有する架橋ポリマー粒子の分散液を得た。得られた架橋ポリマーの酸価は 240 m g K O H / g であった。

得られた分散液を 1 . 2  $\mu$ m のフィルター（ロキテクノ社製、MAP - 010XS）で濾過し、顔料水分散液 1（固形分濃度：20 . 0 %）を得た。

【0070】

製造例 2 ~ 10、13 ~ 14

製造例 1 において、調製例 1 で得られたポリマー溶液（i）の代わりに、調製例 2 ~ 8 で得られたポリマー溶液（ii）~（viii）を減圧乾燥させて得られたポリマー 25 部とし、5 N 水酸化ナトリウム水溶液と架橋剤デナコール EX - 321LT の使用量を、それぞれ表 2 のとおりに変更した以外は、製造例 1 と同様にして顔料水分散液 2 ~ 10 を得た。

【0071】

製造例 11

製造例 3 において、カーボンブラックをキナクリドン顔料（ピグメントレッド 122、DIC 株式会社製、商品名：FASTGEN SUPER MAGENTA RGT）に置き換えた以外は、製造例 1 と同様にして顔料水分散液 G を得た。

【0072】

製造例 12

製造例 1 において、架橋工程を行わずに、工程（1）で得られた水系顔料分散液を 1 . 2  $\mu$ m のフィルター（ロキテクノ社製、MAP - 010XS）で濾過して、顔料水分散液 6（固形分濃度：20 . 0 %）を得た。

【0073】

【表 2】

表 2

|     |    | 顔料水分散液の種類 | 顔料の種類   | ポリマーの種類 | 5N NaOH (部) | 中和度 (モル%) | 架橋剤 (部) | ポリマーの酸価 (mgKOH/g) |     | 架橋度 (モル%) |
|-----|----|-----------|---------|---------|-------------|-----------|---------|-------------------|-----|-----------|
|     |    |           |         |         |             |           |         | 架橋前               | 架橋後 |           |
| 製造例 | 1  | 水分散液1     | モナーク800 | (i)     | 11.2        | 40        | 0.27    | 267               | 240 | 10        |
|     | 2  | 水分散液2     | モナーク800 | (ii)    | 9.3         | 40        | 0.22    | 222               | 200 | 10        |
|     | 3  | 水分散液3     | モナーク800 | (iii)   | 7.4         | 40        | 0.18    | 178               | 160 | 10        |
|     | 4  | 水分散液4     | モナーク800 | (iv)    | 6.0         | 40        | 0.14    | 142               | 128 | 10        |
|     | 5  | 水分散液5     | モナーク800 | (v)     | 4.0         | 40        | 0.10    | 94                | 85  | 10        |
|     | 6  | 水分散液6     | モナーク800 | (v)     | 4.0         | 40        | 0.25    | 94                | 70  | 26        |
|     | 7  | 水分散液7     | モナーク800 | (vi)    | 8.2         | 40        | 0.44    | 195               | 150 | 23        |
|     | 8  | 水分散液8     | モナーク800 | (vii)   | 6.9         | 40        | 0.63    | 163               | 100 | 39        |
|     | 9  | 水分散液9     | モナーク800 | (viii)  | 14.4        | 40        | 0.35    | 343               | 280 | 18        |
|     | 10 | 水分散液10    | モナーク800 | (viii)  | 14.4        | 40        | 0.24    | 343               | 300 | 13        |
|     | 11 | 水分散液11    | RGT *1  | (iii)   | 11.2        | 40        | 0.27    | 178               | 160 | 10        |
|     | 12 | 水分散液12    | モナーク800 | (i)     | 11.2        | 40        | 0       | 267               | 267 | 0         |
|     | 13 | 水分散液13    | モナーク800 | (v)     | 4.0         | 40        | 0.53    | 94                | 40  | 57        |
|     | 14 | 水分散液14    | モナーク800 | (viii)  | 14.4        | 40        | 0.13    | 343               | 320 | 7         |

\*1: ピグメントレッド122、DIC株式会社製、商品名:FASTGEN SUPER MAGENTA RGT

【0074】

< 顔料水分散体の製造 >

実施例 1 ~ 17、比較例 1 ~ 6

製造例 1 ~ 14 で得られた顔料水分散液 1 ~ 14 の 100 部に、表 3 に示すホルムアルデヒドを放出する化合物等の所定量添加、混合し、顔料水分散体 1 ~ 17、20 ~ 25 を得た。なお、顔料水分散体 22（比較例 3）はホルムアルデヒドを放出する化合物を添加しなかった。

## 【 0 0 7 5 】

表 3 中の防腐剤の詳細は以下のとおりである。

- ・ d o w i c i l 1 5 0 : シス - 1 - ( 3 - クロロアリル ) - 3 , 5 , 7 - トリアザ - 1 - アゾニアアダマンタンクロリド ( ダウ・ケミカル社製、有効分 9 6 % )
- ・ D M D M H : 1 , 3 - ビス ( ヒドロキシメチル ) - 5 , 5 - ジメチルヒダントイン ( Fluorochem.Ltd.社製、有効分 1 0 0 % )
- ・ G r o t a n B K : 1 , 3 , 5 - トリアジン - 1 , 3 , 5 - ( 2 H , 4 H , 6 H ) - トリス ( エタノール ) ( Fluorochem.Ltd.製：有効分 1 0 0 % )
- ・ プロキセル L V S : 1 , 2 - ベンゾイソチアゾリン - 3 - オン ( B I T ) ( アーチケミカルズジャパン株式会社製、有効分 2 0 % )
- ・ ケーソン C G : 2 - メチル - イソチアゾリン - 3 - オン ( ダウ・ケミカル社製：有効分 1 . 5 % )

10

## 【 0 0 7 6 】

< 顔料水分散体 1 ~ 1 7、2 0 ~ 2 5 の評価 >

得られた顔料水分散体 1 ~ 1 7、2 0 ~ 2 5 を用いて、以下の方法により、保存安定性、防腐防菌性を評価した。結果を表 3 に示す。

## 【 0 0 7 7 】

< 保存安定性 >

分散液に記載の防腐剤を添加したものを、密閉容器内で、7 0 で 2 週間又は 1 ヶ月保存し、E 型粘度計を用いて、保存期間が 2 週間及び 1 ヶ月間における保存前後の粘度をそれぞれ測定し、下記式により粘度変化率を算出 ( 小数点以下は切り捨て ) し、以下の評価基準で保存安定性を評価した。

20

( 評価基準 )

粘度変化率 ( % ) = [ 1 0 0 - [ ( 保存後の粘度 ) / ( 保存前の粘度 ) ] × 1 0 0 ]

4 : 粘度変化率の絶対値が 5 % 未満である。

3 : 粘度変化率の絶対値が 5 % 以上 1 0 % 未満である。

2 : 粘度変化率の絶対値が 1 0 % 以上 1 5 % 未満である。

1 : 粘度変化率の絶対値が 1 5 % 以上 2 0 % 未満、又はインクが流動性を失い、粘度を測定できるレベルではない。

評価結果が 4 又は 3 であれば保存安定性は十分である。なお、7 0 で 2 週間の保存安定性が 4 又は 3 であれば実使用上問題はない。評価結果が 4 であることがより好ましく、1 ヶ月間で保存安定性が優れることがより好ましい。

30

## 【 0 0 7 8 】

< 防腐防菌性 >

試験サンプル 1 0 m L に菌液 ( シュードモナス属細菌 ) を  $1 \times 10^4$  C F U / m L となるように接種し、室温・静置で所定の時間接触させた。

経時で菌数測定を行い、菌数変化により防腐防菌性を評価した。

菌数測定は、試験サンプルから分取した 0 . 1 m L を S C D ( ソイビーン・カゼイン・ダイジェスト ) 寒天培地 ( 和光純薬工業株式会社製、ダイゴ ) に塗布して 3 0 で 3 日間培養し、得られたコロニー数から生残菌数を求め、初発菌数の対数値と生残菌数の対数値の差を L o g 減少菌数として算出し、以下の評価基準で防腐防菌性を評価した。

40

( 評価基準 )

4 : 接種後 1 日で 4 L o g 以上減少した。

3 : 接種後 3 日で 4 L o g 以上減少した。

2 : 接種後 7 日で 4 L o g 以上減少した。

1 : 接種後 7 日で 4 L o g 未満減少した又は減少しなかった。

評価が 4、3 であれば防腐防菌性は実用上支障がない。

## 【 0 0 7 9 】

【表 3】

| 表 3                   |                | 実 施 例  |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   | 比 較 例 |      |      |     |  |  |
|-----------------------|----------------|--------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|---|-------|------|------|-----|--|--|
|                       |                | 1      | 2    | 3    | 4     | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   | 15   | 16   | 17   | 1    | 2    | 3 | 4     | 5    | 6    |     |  |  |
| 顔 料 水 分 散 体 組 成 ( 部 ) | 顔料水分散体の番号      | 水分散液1  | 100  | 100  | 100   | 100  | 100  | 100  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 100  | 100  |   |       |      |      |     |  |  |
|                       |                | 水分散液2  |      |      |       |      |      |      | 100  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |       |      |      |     |  |  |
|                       |                | 水分散液3  |      |      |       |      |      |      |      | 100  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |       |      |      |     |  |  |
|                       |                | 水分散液4  |      |      |       |      |      |      |      |      | 100  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |       |      |      |     |  |  |
|                       |                | 水分散液5  |      |      |       |      |      |      |      |      |      | 100  |      |      |      |      |      |      |      |      |   | 100   |      |      |     |  |  |
|                       |                | 水分散液6  |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      | 100  |      |      |      |      |      |      |      |   |       |      |      |     |  |  |
|                       |                | 水分散液7  |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      | 100  |      |      |      |      |      |      |   |       |      |      |     |  |  |
|                       |                | 水分散液8  |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 100  |      |      |      |      |      |   |       |      |      |     |  |  |
|                       |                | 水分散液9  |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 100  |      |      |      |      |   |       |      |      |     |  |  |
|                       |                | 水分散液10 |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 100  |      |      |      |   |       |      |      |     |  |  |
|                       |                | 水分散液11 |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 100  |      |      |   |       |      |      |     |  |  |
|                       |                | 水分散液12 |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 100  |      |   |       | 100  |      |     |  |  |
|                       |                | 水分散液13 |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |       |      | 100  |     |  |  |
|                       |                | 水分散液14 |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |       |      |      | 100 |  |  |
| ホルムアルデヒドを放出する化合物等     | dowicil 150    | 0.02   |      |      | 0.005 | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |      |      |   | 0.02  | 0.02 | 0.02 |     |  |  |
|                       | DMDMH          |        | 0.02 |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |       |      |      |     |  |  |
|                       | Grotan BK      |        |      | 0.02 |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |   |       |      |      |     |  |  |
|                       | アロキセルLV5       |        |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.02 |      |   |       |      |      |     |  |  |
|                       | ケーソンCG         |        |      |      |       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      | 0.02 |   |       |      |      |     |  |  |
| 評価                    | 保存安定性(70℃・2週間) | 4      | 4    | 4    | 3     | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 3    | 4    | 4    | 4    | 3    | 4    | 2    | 2    | 1 | 2     | 1    | 2    |     |  |  |
|                       | 保存安定性(70℃・1ヶ月) | 4      | 4    | 4    | 3     | 3    | 4    | 3    | 4    | 3    | 2    | 2    | 2    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 2    | 2    | 1 | 2     | 1    | 2    |     |  |  |
|                       | 防腐防菌性          | 4      | 4    | 4    | 2     | 3    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 4    | 3    | 4    | 4    | 4 | 1     | 4    | 2    |     |  |  |

## 【0080】

表3に示す評価結果から明らかなように、本発明の実施例で得られた顔料水分散体1～17は、比較例で得られた顔料水分散体20～25に比べて、高温で長期間保管しても保存安定性に優れていることが分かる。実施例4により、防腐防菌性に支障がある少量の添加量であっても、保存安定性の効果が得られることが分かる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0081】

本発明の顔料水分散体は、酸価が70mg KOH/g以上の架橋ポリマーで顔料を分散した顔料水分散体、更には酸価が150mg KOH/g以上とより高い架橋ポリマーで顔料

を分散した顔料水分散体であって、高温で長期間保管しても、保存安定性に優れるため、インクジェット記録用の顔料水分散体として特に有用である。

10

20

30

40

50



## フロントページの続き

和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内  
(72)発明者 植田 泰史  
和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内  
審査官 福山 駿  
(56)参考文献 特開 2 0 1 7 - 1 1 9 8 4 5 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 2 2 6 6 5 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 2 3 1 8 9 6 ( J P , A )  
特開 2 0 0 5 - 1 1 3 1 4 7 ( J P , A )  
特表 2 0 1 6 - 5 1 6 1 0 5 ( J P , A )  
(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)  
C 0 9 D 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0