

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6836711号
(P6836711)

(45) 発行日 令和3年3月3日(2021.3.3)

(24) 登録日 令和3年2月10日(2021.2.10)

(51) Int.Cl.		F I	
C09D 17/00	(2006.01)	C09D 17/00	
C09D 11/322	(2014.01)	C09D 11/322	
B41J 2/01	(2006.01)	B41J 2/01	501
B41M 5/00	(2006.01)	B41M 5/00	120

請求項の数 4 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2016-234144 (P2016-234144)	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成28年12月1日 (2016.12.1)		D I C株式会社
(65) 公開番号	特開2018-90686 (P2018-90686A)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成30年6月14日 (2018.6.14)	(74) 代理人	100177471
審査請求日	令和1年10月18日 (2019.10.18)		弁理士 小川 眞治
		(74) 代理人	100163290
			弁理士 岩本 明洋
		(74) 代理人	100149445
			弁理士 大野 孝幸
		(72) 発明者	早川 耕平
			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	川合 一成
			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
			最終頁に続く

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水性顔料分散液(a1)に対し、イミノジ酢酸型キレート樹脂を用いたバッチ式の接触処理を施す工程を有する水性顔料分散液(a2)の製造方法であって、前記樹脂(b)が、前記キレート形成基の全量に対する、塩基性化合物によって中和されたキレート形成基のモル比が30モル%未満の樹脂であることを特徴とする水性顔料分散液(a2)の製造方法。

【請求項2】

前記バッチ式の接触処理工程が、温度35 以上で行う工程である請求項1に記載の水性顔料分散液(a2)の製造方法。

【請求項3】

前記顔料が銅フタロシアニン顔料である請求項1または2に記載の水性顔料分散液(a2)の製造方法。

【請求項4】

請求項1~3のいずれか1項に記載の方法で得られた水性顔料分散液(a2)を用いたインクジェット記録用インクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット記録用インクをはじめとする各種インクの製造に使用可能な

水性顔料分散液の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェットプリンターは、家庭やオフィス等において、普通紙への印刷場面で広く使用されている。

【0003】

前記インクジェットプリンターによるインクの吐出方式としては、例えばサーマル方式が挙げられる。前記サーマル方式のインクジェットプリンターは、発熱抵抗素子によってノズル内のインクを加熱させることでインク滴を吐出させる。そのため、前記ノズルの内部は前記加熱による温度変化によって、インクに含まれる成分の分解物や不純物が堆積し、一般にコゲーションといわれる現象を引き起こし、その結果、吐出性の低下や吐出不良を引き起こす場合があった。

10

【0004】

前記コゲーションの発生を防止し、インクの吐出性の低下や吐出不良を防止する方法としては、例えばインクに不純物として含まれることの多い多価金属の含有量を低減することが効果的であることが知られている。

【0005】

前記多価金属を除去する方法としては、例えばキレート樹脂を用いる方法が知られている（例えば特許文献1参照。）。

【0006】

20

一方、前記コゲーションの発生に影響を与える因子としては、前記多価金属のうち銅イオンによる影響が大きいことが判明し、近年、インクに含まれる銅イオンの含有量を低減することが検討されている。

【0007】

ここで、前記特許文献1の方法であれば、インクに含まれるカルシウムイオン等の含有量を効果的に低減でき、銅イオンの含有量もある程度低減することが可能である。

【0008】

しかし、インクジェット記録用インクにより一層の吐出性が産業界から求められているなかで、前記特許文献1の方法では、前記銅イオンの含有量をより一層低減する方法としては、あと一步及ぶものではなかった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】国際公開2012/086789パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明が解決しようとする課題は、コゲーションによるインク吐出不良を引き起こしにくいインクの製造に使用可能な水性顔料分散液を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

【0011】

本発明は、水性顔料分散液(a1)に対し、キレート形成基を有する樹脂(b)を用いたバッチ式の接触処理を施すことによって得られる水性顔料分散液(a2)の製造方法であって、前記キレート形成基の全量に対する、塩基性化合物によって中和されたキレート形成基のモル比が30モル%未満である樹脂(b)を使用することを特徴とする水性顔料分散液(a2)の製造方法に関するものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明の製造方法によって得られた水性顔料分散液は、とりわけコゲーションによるインク吐出不良の原因とされる多価金属イオン、特に銅イオンの含有量を低減することが可

50

能である。

【0013】

本発明の水性顔料分散液であれば、コゲーションによるインク吐出不良を引き起こしにくいインクを製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、水性顔料分散液(a1)に対し、キレート形成基を有する樹脂(b)を用いたバッチ式の接触処理を施す工程を有する水性顔料分散液(a2)の製造方法であって、前記樹脂(b)が、前記キレート形成基の全量に対する、塩基性化合物によって中和されたキレート形成基のモル比が30モル%未満の樹脂であることを特徴とする水性顔料分散液(a2)の製造方法である。

10

【0015】

ここで、前記水性顔料分散液(a1)は、キレート形成基を有する樹脂(b)を用いた接触処理を施す前の水性顔料分散液を指し、通常、銅イオン等の多価金属を多く含むものを指す。一方、前記水性顔料分散液(a2)は、キレート形成基を有する樹脂(b)を用いた接触処理を施した後の水性顔料分散液を指し、銅イオンを含む多価金属の含有量が低減されたものを指す。

【0016】

本発明は、水性顔料分散液(a1)に対し、キレート形成基を有する樹脂(b)を用いたバッチ式の接触処理を施す工程を有する。

20

【0017】

前記バッチ式の接触処理を施す工程は、例えばキレート形成基を有する樹脂(b)と水と塩基性化合物とを混合することによってスラリー状の混合物を製造する工程(1)と、前記工程(1)後に前記混合物と水性顔料分散液(a1)とを混合し攪拌する工程(2)が挙げられる。前記工程(2)において、前記水性顔料分散液(a1)に含まれる銅イオン等の多価金属イオンと前記樹脂(b)とが接触し、前記樹脂(b)のキレート形成基と多価金属イオンとがキレート構造を形成することで、前記多価金属イオンが捕集される。

【0018】

前記工程(2)では、例えば攪拌されている前記水性顔料分散液(a1)に、前記工程(1)で得た混合物を供給し、さらに攪拌を継続することが、キレート形成基を有する樹脂(b)が金属と接触する回数が増えるためにより好ましい。

30

【0019】

また、前記バッチ式の接触処理は、水性顔料分散液(a1)や、前記樹脂(b)等を含む混合物が加温された状態で行うことが、金属樹脂塩や金属化合物が金属イオン化しやすくなるためにより好ましい。

【0020】

前記加温方法としては、前記接触処理に使用できる分散機として加温機能を有するものを使用する方法、前記水性顔料分散液(a1)や前記水や前記樹脂(b)として加温されたものを使用する方法が挙げられる。

【0021】

前記加温する際の温度は、銅イオンを含む多価金属イオンの捕集(除去)効率をより一層向上させるうえで35以上であることが好ましく、40以上が好ましい。一方、前記温度の上限は、水性顔料分散液(a2)に含まれる水の蒸発や顔料の変色等を防止するうえで70であることが好ましく、65であることがより好ましい。

40

【0022】

前記バッチ式の接触処理を行う時間は、キレート形成基を有する樹脂(b)と水性顔料分散液(a1)との接触時間を指し、特に限定はないが、前記接触時間が長いほど銅イオンの捕集効率が高くなる一方で、水性顔料分散液(a2)の生産効率を低下させる場合がある。そのため、銅イオンを含む多価金属イオンの捕集効率と水性顔料分散液(a2)の生産効率との観点から、捕集効率が常に一定となるように前記接触時間を適宜調整するこ

50

とが望ましく、3時間以内であることが好ましい。

【0023】

前記水性顔料分散液(a1)に含まれる銅イオンは、pHが高い環境において水酸化銅を形成しやすく、pHが低い環境において銅イオンの状態で存在しやすい。

【0024】

前記樹脂(b)が有する未中和のキレート形成基は前記水性顔料分散液(a1)のpHを低くする要素がある。そのため、前記塩基性化合物の使用量は、前記水性顔料分散液(a1)のpHを低くし、それに含まれる銅をイオンの状態で存在させ、その結果、前記接触処理によって捕集される銅を増加させるうえで、できるだけ少ない方が適切である。そのため、前記樹脂(b)が有するキレート形成基の全量に対する、塩基性化合物によって中和されたキレート形成基の割合が30モル%未満となる範囲で使用する。これにより、銅イオンが効率よく捕集された水性顔料分散液(a2)を得ることができる。

10

【0025】

前記接触処理後、前記水性顔料分散液(a2)、及び、銅イオンと前記樹脂(b)とのキレート形成物(錯体)を含む混合物は、ふるい等を通され、前記キレート形成物が除去される。

【0026】

前記ふるいのメッシュは、前記キレート形成物を除去でき、かつ、水性顔料分散液(a2)に含まれる顔料は除去されないような孔径を有するものであることが好ましく、その孔径は20 μ m~150 μ mの範囲であることが好ましく、30 μ m~100 μ mの範囲

20

【0027】

(キレート形成基を有する樹脂(b))

前記バッチ式の接触処理で使用するキレート形成基を有する樹脂(b)としては、キレート形成基を有する樹脂(b)のうち、前記キレート形成基の全量に対する、塩基性化合物によって中和されたキレート形成基のモル比が30モル%未満である樹脂を使用する。上記特定の樹脂(b)を使用することによって、水性顔料分散液(a1)に含まれる銅イオンを含む多価金属イオンを効果的に除去でき、その結果、コゲーションに起因したインクの吐出不良を引き起こしにくいインク及びその製造に使用可能な水性顔料分散液(a2)を得ることができる。

30

【0028】

前記キレート形成基の全量に対する、塩基性化合物によって中和されたキレート形成基のモル比は、0モル~30モル%の範囲であることが好ましく、0モル~25モル%の範囲であることが、水性顔料分散液(a1)に含まれる銅イオンを含む多価金属イオンをより一層効果的に除去でき、その結果、コゲーションに起因したインクの吐出不良をより一層引き起こしにくいインク及びその製造に使用可能な水性顔料分散液(a2)を得ることができためより好ましい。

【0029】

なお、前記キレート形成基の全量に対する、塩基性化合物によって中和されたキレート形成基のモル比は、下記の方法で測定した値を指す。

40

【0030】

はじめに、前記キレート形成基の全量(mmol)を算出する。前記キレート形成基の全量(mmol)の算出に際し、前記樹脂(b)1gが有するキレート形成基の量(mmol/g)を測定する。具体的には、酢酸銅(II)一水和物1.0gと、JIS K 8355に規定する酢酸60gを純水で溶解させることで混合物を得、前記混合物のpHが5になるように、JIS K 8576で規定される水酸化ナトリウムを用いて調整した後、全量が1000mLになるように純水を供給することによって5mmol/Lの銅水溶液xを調製する。

【0031】

前記銅水溶液xの銅の濃度X(mmol/L)を、JIS K 0102工場排水試験方法

50

52.4に基づきICP発光分析法で測定する。

【0032】

次に、前記樹脂(b)(固形分)0.12gと、前記銅水溶液×50mLとを混合した後、25℃で16時間攪拌することによって銅水溶液yを調製し、前記銅水溶液yに含まれる銅濃度Y(mmol/L)を、JIS K 0102工場排水試験方法52.4に基づきICP発光分析法で測定する。

【0033】

前記銅濃度X、銅濃度Y及び下記式に基づいて前記樹脂(b)1gが有するキレート形成基の量(mmol/g)を算出する。

【0034】

[前記樹脂(b)1gが有するキレート形成基の量(mmol/g) = {(X - Y) × 50 × 100} / {1000 × 0.12 × (100 - Z)}]

なお、前記式中のZは、樹脂(b)の水分含有率(質量%)を表す。具体的には、前記測定に使用した樹脂(b)と同一の樹脂(b)約5gを秤量瓶に取り、直ちに蓋をして正確に秤量し質量(z1)を得る。次に、前記瓶の蓋を開けて105℃で2時間乾燥し、デシケーターで放冷した後の質量(z2)を測定する。前記質量(z1) - 質量(z2)を、樹脂(b)の水分含有率(質量%)とした。

【0035】

次に、前記樹脂(b)の使用量A(g)と下記式に基づき前記キレート形成基の全量(mmol)を算出する。

【0036】

キレート形成基の全量(mmol) = [前記樹脂(b)1gが有するキレート形成基の量(mmol/g)] × A × 2

また、「キレート形成基の全量(mmol)」の算出に用いたものと同じ樹脂(b)を用意し、前記樹脂(b)と塩基性化合物とを混合することによって、前記樹脂(b)が有するキレート形成基の一部を中和する。

【0037】

前記中和に使用した塩基性化合物の使用量の全量がキレート形成基の中和に消費されることから、その使用量に基づき「塩基性化合物によって中和されたキレート形成基の量(mmol)」を算出する。

【0038】

前記「キレート形成基の全量(mmol)」と「塩基性化合物によって中和されたキレート形成基の量(mmol)」と、下記式に基づいて「前記キレート形成基の全量に対する、塩基性化合物によって中和されたキレート形成基のモル比」を算出する。

【0039】

[キレート形成基の全量(mmol)に対する、塩基性化合物によって中和されたキレート形成基のモル比] = [(塩基性化合物によって中和されたキレート形成基の量(mmol) / キレート形成基の全量(mmol))]

【0040】

前記キレート形成基は、前記塩基性化合物によって中和された官能基、前記塩基性化合物によって中和されていない官能基、及び、前記水性顔料分散体(a1)に含まれる多価金属イオンとキレート(錯体)を形成した官能基(構造)を指す。

【0041】

前記樹脂(b)が有するキレート形成基としては、例えばカルボン酸基、アミノカルボン酸基、アミノポリカルボン酸基、アミノ基、ヒドロキシルアミン基、リン酸基、チオール基、ヒドロキシル基等が挙げられ、とりわけアミノポリカルボン酸基が、前記多価金属イオン、とりわけ銅イオンを効果的に捕集できるためより好ましい。

【0042】

前記アミノポリカルボン酸基としては、イミノジ酢酸型、エチレンジアミン四酢酸型、グルタミン酸二酢酸、エチレンジアミンニコハク型、トリエチレンテトラアミン六酢酸型

10

20

30

40

50

、ニトリロ三酢酸型等が挙げられる。

【0043】

前記キレート形成基を有する樹脂(b)としては、例えばセルロース、ポリスチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリメタクリレート、フェノール樹脂等のうち、前記キレート形成基を有するものを使用することができる。

【0044】

前記キレート形成基を有する樹脂(b)の形状は、粒子状、繊維状、針状、ビーズ状であるものを使用できるが、なかでも、繊維状の樹脂を使用することが、バッチ式の接触処理において水性顔料分散液(a1)中に前記樹脂(b)が分散しやすく、水性顔料分散液(a1)に含まれる銅イオン等の多価金属イオンと前記樹脂(b)とが接触する確率が向上し、その結果、前記多価金属イオンを効率よく捕集することが可能になるため好ましい。

10

【0045】

前記キレート形成基を有する樹脂(b)の市販品としては、例えばイミノジ酢酸型キレート樹脂であるキレストファイバーIRY L Wシリーズ(キレスト社製)、ダイヤイオンCR11(三菱化学社製)、アンバーライトIRC748(オルガノ社製)等が挙げられる。

【0046】

本発明の水性顔料分散液(a2)の製造方法によって除去される多価金属イオンとしては、主に銅イオンであるが、そのほかにもカルシウムイオン、クロムイオン、ニッケルイオン、鉄イオン、バリウムイオン、ストロンチウムイオン、マグネシウムイオン、アルミニウムイオン、亜鉛イオン等が挙げられる。

20

【0047】

前記水性顔料分散液(a1)中には、前記したように多価金属がイオンとして存在してもよく、多価金属樹脂塩、多価金属単体、多価金属化合物として存在してもよい。なお、前記多価金属

なお、顔料の化学構造に組み込まれた多価金属は、今般の接触処理によって除去される不純物ではない。例えばC.I.ピグメントブルー15:3は化学構造に銅が組み込まれている。本発明においては、C.I.ピグメントブルー15:3を用いた分散液において、銅を捕集した量は、接触処理後のキレート形成基を有する樹脂(b)を十分に洗浄して、1Nの塩酸で銅を脱離させた溶液から算出している。

30

【0048】

(水性顔料分散液(a1))

本発明で使用する水性顔料分散液(a1)としては、例えば顔料、アニオン性基を有する樹脂等の顔料分散樹脂、前記アニオン性基の中和に使用する塩基性化合物等を含有するものを使用することができる。前記水性顔料分散液(a1)は前記顔料に由来する多価金属イオンが多く含まれているものを指す。

【0049】

前記水性顔料分散液(a1)中に存在する多価金属イオンの量は、使用する原材料(顔料等)のロットによって大きく異なる場合がある。インクの製造に使用する水性顔料分散液としては、多価金属イオンの含有量が少ないものを使用することが好ましく、また、前記含有量が平準化された(ばらつきの少ない)ものを使用することが好ましい。

40

【0050】

(顔料)

前記顔料としては、特に限定されず公知の有機顔料、無機顔料を使用することができる。また、前記顔料としては、未処理顔料、処理顔料を使用することができる。具体的には、前記顔料としては、水や水溶性有機溶剤に分散可能な無機顔料や有機顔料を使用することができる。

【0051】

前記無機顔料としては、例えば、酸化鉄、カーボンブラック等を使用することができる

50

。前記カーボンブラックとしては、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法等の公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。

【0052】

また、前記有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用することができる。

【0053】

ブラックインクに使用される顔料としては、カーボンブラックとして、三菱化学社製のNo. 2300、No. 2200B、No. 995、No. 990、No. 900、No. 960、No. 980、No. 33、No. 40、No. 45、No. 45L、No. 52、HCF88、MA7、MA8、MA100、等が、コロンビア社製のRaven 5750、Raven 5250、Raven 5000、Raven 3500、Raven 1255、Raven 700等が、キャボット社製のRegal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Mogul 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400等が、デグサ社製のColor Black FW1、同FW2、同FW2V、同FW18、同FW 200、同S150、同S160、同S170、Printex 35、同U、同V、同1400U、Special Black 6、同5、同4、同4A、NIPEX 150、NIPEX 160、NIPEX 170、NIPEX 180、NIPEX 95、NIPEX 90、NIPEX 85、NIPEX 80、NIPEX 75等が挙げられる。

【0054】

またイエローインクに使用される顔料の具体例としては、C.I.ピグメントイエロー1、2、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、120、128、129、138、150、151、154、155、174、180、185等が挙げられる。

【0055】

また、マゼンタインクに使用される顔料の具体例としては、C.I.ピグメントレッド5、7、12、48(Ca)、48(Mn)、57(Ca)、57:1、112、122、123、146、150、168、176、184、185、202、209、213、269、282、C.I.ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

【0056】

また、シアンインクに使用される顔料の具体例としては、C.I.ピグメントブルー1、2、3、15、15:3、15:4、15:6、16、22、60、63、66等が挙げられる。

【0057】

また、前記顔料としては、自己分散型顔料を使用してもよい。前記自己分散型顔料としては、顔料分散剤を使用せずに顔料と水との混合物（顔料濃度10質量%）を25℃環境下に90日間保存した際の顔料の粒径変化率が30%～+30%の範囲内であるものを使用することができる。

【0058】

前記親水基は、-OM、-COOM、-SO₃M、-SO₂M、-SO₂NH₂、-RSO₂M、-PO₃HM、-PO₃M₂、-SO₂NHCOR、-NH₃、及び-NR₃からなる群から選択される一以上の親水基、すなわちアニオン性親水性官能基であることが好ましい。なお、これらの式中のMは互いに独立して、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、置換基を有していてもよいフェニル基、又は有機アンモニウムを表す。また、これらの式中のRは互いに独立して、炭素原子数1～12のアルキル基又は置換基を有し

10

20

30

40

50

ていてもよいアリール基を表す。

【0059】

自己分散型顔料は、例えば、顔料に物理的処理または化学的処理を施すことで、前記親水基を顔料の表面に結合（グラフト）させることにより製造される。当該物理的処理としては、例えば真空プラズマ処理等が例示できる。また、当該化学的処理としては、例えば水中で酸化剤により酸化する湿式酸化法や、p-アミノ安息香酸を顔料表面に結合させることによりフェニル基を介してカルボキシル基を結合させる方法等が例示できる。

【0060】

前記顔料としては、ドライパウダー及びウェットケーキのいずれも用いることができる。また、これらの顔料は、単独または2種以上組合せ使用することができる。顔料を2種以上組み合わせ使用する場合には、それらの混合物、または、固溶体を使用することができる。

10

【0061】

本発明で使用する顔料は、その一次粒子径が25 μm以下のものからなる顔料が好ましく、1 μm以下のものからなる顔料が特に好ましい。粒子径がこの範囲にあれば、顔料の沈降が発生しにくく、顔料分散性が良好となる。前記粒子径の測定は、例えば透過型電子顕微鏡（TEM）又は走査型電子顕微鏡（SEM）を使用して測定した値を採用することができる。

【0062】

（顔料分散樹脂）

顔料分散樹脂としては、例えばアニオン性基を有する樹脂を使用することができる。

20

【0063】

前記アニオン性基を有する樹脂としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、又はそれらの塩などのアニオン性基を有する樹脂を使用することができる。

【0064】

アニオン性基を有する樹脂としては、例えばアニオン性基を有するポリビニル系樹脂、アニオン性基を有するポリエステル系樹脂、アニオン性基を有するアミノ系樹脂、アニオン性基を有するアクリル系共重合体、アニオン性基を有するエポキシ系樹脂、アニオン性基を有するポリウレタン系樹脂、アニオン性基を有するポリエーテル系樹脂、アニオン性基を有するポリアミド系樹脂、アニオン性基を有する不飽和ポリエステル系樹脂、アニオン性基を有するフェノール系樹脂、アニオン性基を有するシリコーン系樹脂、アニオン性基を有するフッ素系高分子化合物等が挙げられる。

30

【0065】

なかでも、アニオン性基を有するアクリル系共重合体やアニオン性基を有するポリウレタン樹脂は、原料が豊富であり設計の容易であること、顔料分散機能に優れることから好ましい。

【0066】

前記アニオン性基を有するアクリル系共重合体としては、例えばスチレン - (メタ)アクリル酸共重合体、スチレン - (メタ)アクリル酸エステル - (メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸エステル - (メタ)アクリル酸共重合体等を使用することができる。

40

【0067】

前記アニオン性基を有するアクリル系共重合体の製造に使用可能なアニオン性基を有する単量体としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸等を使用することができる。

【0068】

前記スチレン - (メタ)アクリル酸系共重合体としては、前記スチレン - (メタ)アクリル酸系共重合体の全量に対して、スチレン系モノマーに由来する構造を好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上含有するものを使用することができる。これにより、前記共重合体の疎水性が増加し、前記共重合体がより強固に顔料へ被覆し、その

50

結果、例えばサーマルジェット方式のインクジェット記録法にも使用可能で、分散安定性及び吐出安定性に優れたインクを得ることができる。

【0069】

前記アニオン性基を含有する樹脂は、水中で安定した顔料表面の被覆を形成することが好ましく、顔料表面に対してその疎水性部分で良好に吸着し顔料表面を良好に被覆でき、かつアニオン性基が少なくとも部分中和されたときに安定した水分散性を有することが好ましい。したがって、アニオン性基を含有する樹脂の酸価は、60～300 mg KOH / g が好ましく、80～250 mg KOH / g がより好ましく、100～200 mg KOH / g の範囲であると印刷物の耐水性が向上する観点からより一層好ましい。なお、酸価とは、アニオン性基を含有する樹脂1 g を中和するのに必要な水酸化カリウム (KOH) のミリグラム (mg) 数であり、mg KOH / g にて示す量である。

10

【0070】

前記アニオン性基を含有する樹脂の重量平均分子量は、5,000以上20,000以下の範囲が好ましく、5,000～15,000の範囲が長期保存安定性を向上させ吐出安定性を向上させるうえでより好ましい。

【0071】

また、前記アニオン性基を含有する樹脂のガラス転移点 (T g) は、50 以上150 以下が好ましく、70 以上130 以下であることがより好ましい。

【0072】

ガラス転移点が50 以上ならば、印字品の耐水性も向上する。当然ながら、該水性インクの熱安定性も向上するので、サーマルジェットタイプのインクジェット記録に用いた場合でも、加熱によって吐出不良を引き起こすようなインク物性の変化を生じにくく、好ましい。

20

【0073】

なお、前記アニオン性基を含有する樹脂のガラス転移点は、アニオン性基を含有する樹脂の組成より計算で求められる値である。

【0074】

前記アニオン性基を有するポリウレタン樹脂は、具体的には、カルボキシ基やスルホン酸基等のアニオン性基を有するポリオールとポリイソシアネート、さらに必要に応じてアニオン性基を有さないポリオールや鎖伸長剤を反応させて得たウレタン樹脂があげられる。

30

【0075】

本発明で使用するカルボキシ基を有するポリオールとしては、例えば、多価アルコールと多塩基酸無水物との反応によって得られるエステル、2,2-ジメチロール乳酸、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸、2,2-ジメチロール吉草酸などのジヒドロキシアルカン酸等が挙げられる。好ましい化合物としては2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロールブタン酸が挙げられる。中でも、ジメチロールプロピオン酸、又はジメチロールブタン酸の入手が容易であり好ましい。また、スルホン酸基を有するポリオールとしては、例えば5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホフタル酸、5[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸等のジカルボン酸、及びそれらの塩と、前記低分子量ポリオールとを反応させて得られるポリエステルポリオールが挙げられる。

40

【0076】

本発明で使用するポリイソシアネートとしては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、4,4-シクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート化合物、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート化合物、トルイレンジイソシアネート、フェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートが挙げられる。なかでも、前記ポリイソシアネートとしては、脂肪族ジイ

50

ソシアネート化合物または脂環族ジイソシアネートを使用することが、耐光変色性に優れた印刷物を得るうえで好ましい。

【 0 0 7 7 】

また、アニオン性基を有さないポリオールとしては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリヒドロキシポリカーボネート、ポリヒドロキシポリアセタール、ポリヒドロキシポリアクリレート、ポリヒドロキシポリエステルアミドおよびポリヒドロキシポリチオエーテルが挙げられる。中でも、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよびポリヒドロキシポリカーボネートが好ましい。これらのポリオールは1種のみを反応させてもよく、数種を混合して反応させてもよい。

【 0 0 7 8 】

また前記ポリオールのほか、印字物における皮膜硬度の調整等を目的として、低分子量のジオールを適宜併用しても良い。例としては、エチレングリコール、ジ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、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール等が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

本発明で使用する鎖伸長剤は、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 4 - ビス(- ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4 - シクロヘキサジオール、キシリレングリコール等のジオール類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、トリレンジアミン、4, 4' - ジアミノジシクロヘキシルメタン等のジアミン類の1種または2種以上を使用することができる。

【 0 0 8 0 】

前記ウレタン樹脂は、例えば無溶剤下または有機溶剤の存在下で、前記ポリオールと前記ポリイソシアネートとを反応させ、次いで、前記塩基性化合物等を用いて中和し、前記中和物と水性媒体とを混合する際に、必要に応じて鎖伸長剤を混合し、反応させることによって製造することができる。

【 0 0 8 1 】

前記ポリオールとポリイソシアネートとの反応は、例えば、前記ポリオールが有する水酸基に対する、前記ポリイソシアネートが有するイソシアネート基の当量割合が、0.8 ~ 2.5の範囲で行うことが好ましく、0.9 ~ 1.5の範囲で行うことがより好ましい。

【 0 0 8 2 】

本発明において、アニオン性基を有するウレタン樹脂の重量平均分子量は5,000 ~ 500,000の範囲内であることが好ましく、10,000 ~ 200,000のものを使用することがより好ましく、15,000 ~ 100,000のものを使用することが特に好ましい。

【 0 0 8 3 】

ここで重量平均分子量とはGPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)法で測定される値であり、標準物質として使用するポリスチレンの分子量に換算した値である。

【 0 0 8 4 】

また、前記ウレタン樹脂としては、2 ~ 200 (mg KOH / g)の範囲の酸価を有するものを使用することが好ましく、2 ~ 100 (mg KOH / g)の範囲であることが、ウレタン樹脂の水分散安定性を向上させ、顔料分散性を向上させ、印刷物の耐水性を向上させるうえでより好ましい。なお、酸価とは、アニオン性基を含有する樹脂1gを中和するのに必要な水酸化カリウム(KOH)のミリグラム(mg)数であり、mg KOH / gにて示す量である。

【 0 0 8 5 】

(塩基性化合物)

塩基性化合物は、前記アニオン性基を含有する樹脂のアニオン性基を中和する目的で使

10

20

30

40

50

用する。塩基性化合物としては公知のものを使用でき、例えばカリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属などの炭酸塩；水酸化アンモニウム等の無機系塩基性化合物や、トリエタノールアミン、N,N-ジメタノールアミン、N-アミノエチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、N-N-ブチルジエタノールアミンなどのアミノアルコール類、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリンなどのモルホリン類、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、ピペラジンヘキサハイドレートなどのピペラジン等の有機系塩基性化合物が挙げられる。なかでも、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムに代表されるアルカリ金属水酸化物は、水性顔料分散液の低粘度化に寄与し、インクジェット記録用インクの吐出安定性の面から好ましく、特に水酸化カリウムが好ましい。

10

【0086】

前記塩基性化合物は、前記アニオン性基を含有する樹脂のアニオン性基の中和率が好ましくは50モル%以上200モル%以下、より好ましくは80モル%以上120モル%以下となる範囲で使用することができる。

【0087】

(水)

本発明で使用する水は、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、紫外線照射、または過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いることにより得られた水性顔料分散液やそれを使用したインク等を長期保存する場合にカビまたはバクテリアの発生を防止することができるので好適である。

20

【0088】

前記水性顔料分散液(a1)としては、例えば以下の方法で製造することができる。

(1) 予め顔料、アニオン性基を含有する樹脂等の顔料分散樹脂、及び、塩基性化合物等を含有する顔料混練物を製造し、それを水で希釈する方法

(2) 顔料、アニオン性基を含有する樹脂等の顔料分散樹脂、及び、塩基性化合物を含む混合物を、水を含む水性媒体中に分散させる方法

(3) メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等の水との相溶性を有する有機溶剤中に、アニオン性基を含有する樹脂等の顔料分散樹脂及び塩基性化合物等を溶解し、顔料を添加した後、攪拌または分散装置を用いて前記顔料を前記有機溶液中に分散させ、次いで、前記分散物を前記水性媒体中に転相乳化した後、前記有機溶剤を留去する方法

30

前記製造方法としては、前記(1)の方法を採用することが、顔料濃度の高い水性顔料分散液を得やすいため好ましく、前記(2)の方法は簡便であるため好ましい。

【0089】

前記方法(1)としては、具体的には、顔料、アニオン性基を含有する樹脂等の顔料分散樹脂及び塩基性化合物を含む混合物を用意し、それを混練機で混練することによって顔料混練物を製造する工程、ならびに、前記顔料混練物を、水を含有する水性媒体で希釈する工程を有する方法が挙げられる。前記混練機を用い強いせん断力を与えることによって、前記顔料を微細化することができ、その結果、顔料濃度の高い水性顔料分散液を得ることができる。

40

【0090】

前記混練機としては、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等が挙げられる。

【0091】

前記混練する際の温度は、顔料混練物に十分なせん断力が加わるように、アニオン性基を有する樹脂等の顔料分散樹脂のガラス転移点等の温度特性を考慮して適宜調整することができる。具体的には、前記温度は、アニオン性基を有する樹脂のガラス転移点より低く、かつ前記ガラス転移点との温度差が50より小さい範囲で行うことが好ましい。

【0092】

前記方法で得られた顔料混練物を、水を含有する水性媒体で希釈する工程としては、例

50

えば前記工程で得られた顔料混練物に前記水性媒体を供給しながら攪拌または分散することで、顔料混練物が希釈された水性顔料分散液を得ることができる。

【0093】

前記水性媒体は、前記顔料ペーストを含む混練機に供給してもよく、前記工程で得られた顔料ペーストを攪拌機等に移動させ、前記攪拌機に供給しても良い。

【0094】

前記攪拌機としては、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等の混練機をそのまま使用するほか、ペイントシェーカー、ピーズミル、サンドミル、ボールミル、アトライター、バスケットミル、サンドグラインダー、ダイノールミル、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、ジュースミキサー、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、ナノマイザー、デゾルバー、ディスパー、高速インペラー分散機等などがあげられる。

10

【0095】

また、前記方法(2)は、顔料、顔料分散樹脂、及び、塩基性化合物を含む混合物を、前記水性媒体中に分散させる方法であって、前記分散法としては、メディアレス分散法が挙げられる。メディアレス分散法としては、具体的には、超音波分散法、高速ディスクインペラー、コロイドミル、ロールミル、高圧ホモジナイザー、ナノマイザー、アルティマイザー等を用いる分散法が挙げられるが、生産性やメディアの摩耗によるコンタミ(異物の混入や汚染)などを考慮すると超音波分散法が好ましい。

20

【0096】

(水性顔料分散液(a2))

前記銅イオン等の多価金属を多く含む水性顔料分散液(a1)を、前記バッチ式の接触処理することによって得られた水性顔料分散液(a2)は、水性顔料分散液(a1)と比較して、多価金属の量が大幅に減少したものである。

【0097】

とりわけ、銅イオンの含有量が低減された水性顔料分散液(a2)は、サーマル方式のインクジェットプリンターにおけるコゲーションを抑制、インクジェットインクの各種原料等と金属塩、樹脂塩の抑制による吐出信頼性を向上することのできるインクの製造に使用可能である。

30

【実施例】

【0098】

アニオン性基を含有するスチレンアクリル樹脂Aとしては、モノマー組成比がスチレン/メタアクリル酸/アクリル酸=77/13/10(質量比)であり、重量平均分子量が11000であり、酸価が150mg KOH/gであるスチレンアクリル樹脂を使用した。

【0099】

前記キレート形成基の全量に対する、塩基性化合物によって中和されたキレート形成基のモル比は、下記の方法で測定した。

【0100】

はじめに、前記キレート形成基の全量(mmol)を算出した。前記キレート形成基の全量(mmol)の算出に際し、前記樹脂(b)1gが有するキレート形成基の量(mmol/g)を測定した。具体的には、酢酸銅(II)一水和物1.0gと、JIS K 8355に規定する酢酸60gを純水で溶解させることで混合物を得、前記混合物のpHが5になるように、JIS K 8576で規定される水酸化ナトリウムを用いて調整した後、全量が1000mLになるように純水を供給することによって5mmol/Lの銅水溶液xを調製した。

40

【0101】

前記銅水溶液xの銅の濃度X(mmol/L)を、JIS K 0102工場排水試験方法52.4に基づきICP発光分析法で測定した。

50

【0102】

次に、前記樹脂 (b) (固形分) 0.12 g と、前記銅水溶液 x 50 ml とを混合した後、25 で16時間攪拌することによって銅水溶液 y を調製し、前記銅水溶液 y に含まれる銅濃度 Y (mmol/L) を、JIS K 0102 工場排水試験方法 52.4 に基づき ICP 発光分析法で測定した。

【0103】

前記銅濃度 X、銅濃度 Y 及び下記式に基づいて前記樹脂 (b) 1 g が有するキレート形成基の量 (mmol/g) を算出した。

【0104】

[前記樹脂 (b) 1 g が有するキレート形成基の量 (mmol/g) = { (X - Y) × 50 × 100 } / { 1000 × 0.12 × (100 - Z) }] 10

なお、前記式中の Z は、樹脂 (b) の水分含有率 (質量%) を表す。具体的には、前記測定に使用した樹脂 (b) と同一の樹脂 (b) 約 5 g を秤量瓶に取り、直ちに蓋をして正確に秤量し質量 (z1) を得た。次に、前記瓶の蓋を開けて105 で2時間乾燥し、デシケーターで放冷した後の質量 (z2) を測定した。前記質量 (z1) - 質量 (z2) を、樹脂 (b) の水分含有率 (質量%) とした。

【0105】

次に、前記樹脂 (b) の使用量 A (g) と下記式に基づき前記キレート形成基の全量 (mmol) を算出した。

【0106】

キレート形成基の全量 (mmol) = [前記樹脂 (b) 1 g が有するキレート形成基の量 (mmol/g)] × A × 2 20

また、「キレート形成基の全量 (mmol)」の算出に用いたものと同じ樹脂 (b) を用意し、前記樹脂 (b) と塩基性化合物とを混合することによって、前記樹脂 (b) が有するキレート形成基の一部を中和した。

【0107】

前記中和に使用した塩基性化合物の使用量の全量がキレート形成基の中和に消費されることから、その使用量に基づき「塩基性化合物によって中和されたキレート形成基の量 (mmol)」を算出した。

【0108】

前記「キレート形成基の全量 (mmol)」と「塩基性化合物によって中和されたキレート形成基の量 (mmol)」と、下記式に基づいて「前記キレート形成基の全量に対する、塩基性化合物によって中和されたキレート形成基のモル比」を算出した。 30

【0109】

[キレート形成基の全量 (mmol) に対する、塩基性化合物によって中和されたキレート形成基のモル比] = [(塩基性化合物によって中和されたキレート形成基の量 (mmol) / キレート形成基の全量 (mmol))]

【0110】

本発明の実施例で使用使用するキレストファイバー IRY-LW (キレスト社製、イミノジ酢酸型キレート樹脂、固形分 52.5 質量%) の固形分 1 g が有するキレート形成基量は、上記方法で算出したところ 1.26 mmol/g であった。 40

【0111】

例えばキレストファイバー IRY-LW 5.53 g を使用し、48 質量% 水酸化カリウムを 0.17 g 使用することによって、キレート形成基の全量 (mmol) に対する、塩基性化合物によって中和されたキレート形成基のモル比が 20 質量% である樹脂 (b) を調製した。

【0112】

温度計、窒素ガス導入管及び攪拌機を備えた窒素置換された容器中にメチルエチルケトン 64.2 質量部を加え、前記メチルエチルケトン中で、2,2-ジメチロールプロピオン酸 18.4 質量部及びイソホロンジイソシアネート 33.9 質量部を混合し、80 で 50

4時間反応させた。前記反応後、メチルエチルケトン 38.2 質量部供給し、 60 以下に冷却した後、ポリエーテルポリオール(「PTMG2000」三菱化学株式会社製のポリテトラメチレングリコール、数平均分子量 1000) 140.1 質量部及びジブチル錫ジラウレート(以下DBTDL) 0.01 質量部を追加し、 80 で反応を継続させた。

【0113】

前記反応物の重量平均分子量が 20000 から 50000 の範囲に達したことを確認した後、メタノール 1.3 質量部を投入することによって反応を終了し、メチルエチルケトン 41.6 質量部を追加することによってウレタン樹脂の有機溶剤溶液を得た。

【0114】

前記ウレタン樹脂の有機溶剤溶液に 50 質量%水酸化カリウム水溶液 15.1 質量部を加えることによって、前記ウレタン樹脂が有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、次いで水 848.5 質量部を加え十分に攪拌することによって、ウレタン樹脂とメチルエチルケトンと水とを含み、前記ウレタン樹脂が前記水中に分散又は溶解した混合物を得た。

【0115】

前記混合物を約2時間エージングした後、前記混合物中にサーフィノール440(エアープロダクツ社製、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、不揮発分 100 質量%) 0.07 質量部を加え、約20分攪拌し、 $1\sim 50$ kPaの減圧条件下で蒸留した。

【0116】

前記混合物中に含まれるメチルエチルケトンの 144 質量部を除去できたことを確認した後、前記減圧下でサーフィノール440(エアープロダクツ社製) 0.03 質量部を追加し、減圧蒸留を継続した。

【0117】

次に、前記混合物中に含まれる水の 147 質量部を脱水したことを確認し前記減圧蒸留を終了した後、水を加えることによって不揮発分 20 質量%のポリウレタン樹脂Bの水溶液 1000 質量部を得た。

【0118】

なお、前記重量平均分子量は以下の測定条件で得られたものである。

(GPC測定条件)

前記スチレンアクリル樹脂A及びポリウレタン樹脂Bの重量平均分子量は、GPC(ゲル・浸透・クロマトグラフィー)法で測定された値であり、ポリスチレン分子量に換算した値である。測定条件は以下の通りである。

送液ポンプ：LC-9A

システムコントローラー：SLC-6B

オートインジェクター：S1L-6B

検出器：RID-6A

以上 (株)島津製作所製

データ処理ソフト：Sic480IIデータステーション(システムインスツルメンツ社製)。

カラム：GL-R400(ガードカラム)+GL-R440+GL-R450+GL-R400M(日立化成工業(株)製)

溶出溶媒：テトラヒドロフラン(THF)

溶出流量： $2\text{ml}/\text{min}$

カラム温度： 35

【0119】

(水性顔料分散液Cの製造方法)

下記に示す組成1の混合物を、容量 50L のプラネタリーミキサーPLM-V-50V(株式会社井上製作所製)に仕込み、ジャケットを加温し、内容物の温度が 60 になる

10

20

30

40

50

まで低速（自転回転数：21rpm，公転回転数：14rpm）で混練を行った。前記内容物の温度が60℃に達した後、高速（自転回転数：35rpm，公転回転数：24rpm）で混練を1時間継続し顔料ペーストを得た。

【0120】

<組成1>

前記スチレンアクリル樹脂A 1500質量部

ファストゲンブルーTGR-SD（Pigment Blue 15：3、DIC（株）製）5000質量部

トリエチレングリコール 2400質量部

34質量% 水酸化カリウム水溶液 662質量部

10

【0121】

前記プラネタリーミキサー内の顔料混練物に、純水を500質量部加えて混練を継続し、均一に希釈されたことを確認した後、さらに500質量部の純水を加え、均一になるまで混練した。前記純水を500質量部加え混練する工程を繰り返し行うことで、総量4000質量部の純水を加えた。

【0122】

次に、純水を1000質量部加え、内容物が均一になるまで混練する工程を繰り返し行うことで、総量11000質量部の純水を加えた。

【0123】

前記方法で得られた生成物10000質量部及び純水6094質量部を、攪拌機で攪拌しながら添加することによって水性顔料分散液C（顔料濃度15.0質量%）を得た。

20

【0124】

（水性顔料分散液Dの製造方法）

下記組成2を金属製ビーカーに投入した。

<組成2>

ファストゲンブルーTGR-SD ウェットケーキ（Pigment Blue 15：3、DIC（株）製、固形分濃度30質量%）150質量部

ポリウレタン樹脂水溶液B 67.5質量部（ポリウレタン樹脂13.5質量部）

トリエチレングリコール 36質量部

イオン交換水 47質量部

30

これらの混合物を下記の超音波分散機により60分間超音波分散し、水性顔料分散液D（顔料濃度15.0質量%）を得た。超音波分散機（hiescher社製UIP1000hd）

【0125】

（キレート樹脂組成物E-0の調製）

キレストファイバーIRY-LW（キレスト社製、イミノジ酢酸型キレート樹脂）5.53質量部及び純水30.0質量部を十分に攪拌することによって、キレート樹脂組成物E-0（キレート形成基の全量に対する塩基性化合物によって中和されたキレート形成基のモル比：0モル%）を得た。

【0126】

40

（キレート樹脂組成物E-20の調製）

キレストファイバーIRY-LW（キレスト社製、イミノジ酢酸型キレート樹脂）5.53質量部と純水30.0質量部と48質量%水酸化カリウム0.17質量部とを十分に攪拌することによって、キレート樹脂組成物E-20（キレート形成基の全量に対する塩基性化合物によって中和されたキレート形成基のモル比：20モル%）を得た。

【0127】

（キレート樹脂組成物E-40の調製）

キレストファイバーIRY-LW（キレスト社製、イミノジ酢酸型キレート樹脂）5.53質量部と純水30.0質量部と48質量%水酸化カリウム0.34質量部とを十分に攪拌することによってキレート樹脂組成物E-40（キレート形成基の全量に対する塩基性

50

化合物によって中和されたキレート形成基のモル比：40モル%)を得た。

【0128】

(キレート樹脂組成物E-80の調製)

キレストファイバーIRY-LW(キレスト社製、イミノジ酢酸型キレート樹脂)5.53質量部と純水30.0質量部と48質量%水酸化カリウム0.69質量部とを十分に攪拌することによって、キレート樹脂組成物E-80(キレート形成基の全量に対する塩基性化合物によって中和されたキレート形成基のモル比：80モル%)を得た。

【0129】

(実施例1)

水性顔料分散液C350質量部を、5に調整した後、攪拌しながら前記キレート樹脂組成物E-0を投入して3時間攪拌した。

10

【0130】

前記攪拌終了後、270メッシュ(孔径53 μ m)のふるいで前記水性顔料分散液Cと前記キレート樹脂組成物E-0との混合物をろ過して前記キレート樹脂を除去することによって水性顔料分散体を得た。

【0131】

前記キレート樹脂を純水で十分に洗浄した後、十分に乾燥させた。

【0132】

前記乾燥後のキレート樹脂0.5質量部と1N塩酸50質量部とを混合し1時間攪拌した後、メンブランフィルターでろ過した。前記キレート樹脂が金属イオンを捕集していた場合であれば、前記金属イオンを含む液が得られる。

20

【0133】

前記ろ液0.4 μ Lを精秤し、0.1Nアンモニア水で20mLまでメスアップして得た溶液をICP分析装置(Perkin Elmer製Optima 3300DV)で測定し、金属として銅(Cu)含有量を定量することによって、銅イオンがキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

【0134】

(実施例2)

前記キレート樹脂組成物E-0の代わりにキレート樹脂組成物E-20を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

30

【0135】

(比較例1)

前記キレート樹脂組成物E-0の代わりにキレート樹脂組成物E-40を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

【0136】

(比較例2)

前記キレート樹脂組成物E-0の代わりにキレート樹脂組成物E-80を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

40

【0137】

(実施例3)

前記水性顔料分散液Cの温度を5から25に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

【0138】

(実施例4)

前記キレート樹脂組成物E-0の代わりにキレート樹脂組成物E-20を使用したこと以外は、実施例3と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で

50

銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

【0139】

(比較例3)

前記キレート樹脂組成物E-0の代わりにキレート樹脂組成物E-40を使用したこと以外は、実施例3と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

【0140】

(比較例4)

前記キレート樹脂組成物E-0の代わりにキレート樹脂組成物E-80を使用したこと以外は、実施例3と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

10

【0141】

(実施例5)

前記水性顔料分散液Cの温度を5 から40 に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

【0142】

(実施例6)

前記キレート樹脂組成物E-0の代わりにキレート樹脂組成物E-20を使用したこと以外は、実施例5と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

20

【0143】

(比較例5)

前記キレート樹脂組成物E-0の代わりにキレート樹脂組成物E-40を使用したこと以外は、実施例5と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

【0144】

(比較例6)

前記キレート樹脂組成物E-0の代わりにキレート樹脂組成物E-80を使用したこと以外は、実施例5と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

30

【0145】

(実施例7)

前記水性顔料分散液Cの温度を5 から60 に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

【0146】

(実施例8)

前記キレート樹脂組成物E-0の代わりにキレート樹脂組成物E-20を使用したこと以外は、実施例7と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

40

【0147】

(比較例7)

前記キレート樹脂組成物E-0の代わりにキレート樹脂組成物E-40を使用したこと以外は、実施例7と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

【0148】

(比較例8)

前記キレート樹脂組成物E-0の代わりにキレート樹脂組成物E-80を使用したこと以外は、実施例7と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で

50

銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

【0149】

(実施例9)

前記水性顔料分散液Cの代わりに水性顔料分散液Dを使用したこと以外は、実施例5と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

【0150】

(実施例10)

前記キレート樹脂組成物E-0の代わりにキレート樹脂組成物E-20を使用したこと以外は、実施例9と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

10

【0151】

(比較例9)

前記キレート樹脂組成物E-0の代わりにキレート樹脂組成物E-40を使用したこと以外は、実施例9と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

【0152】

(比較例10)

前記キレート樹脂組成物E-0の代わりにキレート樹脂組成物E-80を使用したこと以外は、実施例9と同様の方法で水性顔料分散体を得た、また、実施例1と同様の方法で銅がキレート樹脂によって捕集されたか否かを確認し、かつ、その捕集量を求めた。

20

【0153】

(比較例11)

(カラム式のキレート樹脂との接触処理方法)

前記キレート樹脂組成物E-0を直径50mm長さ500mmのカラムに充填した。

【0154】

前記カラムに水性顔料分散液Cを通液させた。しかし、カラム内で析出物が発生し、水性顔料分散液を得ることができなかった。

【0155】

【表1】

30

水性顔料分散液 Cの温度5℃	キレート樹脂 組成物	接触処理方法	キレート樹脂によって捕集 された銅イオン量
実施例1	E-0	バッチ式	54ppm
実施例2	E-20	バッチ式	41ppm
比較例1	E-40	バッチ式	15ppm
比較例2	E-80	バッチ式	10ppm

【0156】

【表2】

40

水性顔料分散液 Cの温度25℃	キレート樹脂 組成物	接触処理方法	キレート樹脂によって捕集 された銅イオン量
実施例3	E-0	バッチ式	143ppm
実施例4	E-20	バッチ式	117ppm
比較例3	E-40	バッチ式	65ppm
比較例4	E-80	バッチ式	35ppm

【0157】

【表 3】

水性顔料分散液 Cの温度40℃	キレート樹脂 組成物	接触処理方法	キレート樹脂によって捕集 された銅イオン量
実施例5	E-0	バッチ式	450ppm
実施例6	E-20	バッチ式	385ppm
比較例5	E-40	バッチ式	182ppm
比較例6	E-80	バッチ式	121ppm

【0158】

10

【表 4】

水性顔料分散液 Cの温度60℃	キレート樹脂 組成物	接触処理方法	キレート樹脂によって捕集 された銅イオン量
実施例7	E-0	バッチ式	1010ppm
実施例8	E-20	バッチ式	655ppm
比較例7	E-40	バッチ式	447ppm
比較例8	E-80	バッチ式	350ppm

【0159】

20

【表 5】

水性顔料分散液 Dの温度40℃	キレート樹脂 組成物	接触処理方法	キレート樹脂によって捕集 された銅イオン量
実施例9	E-0	バッチ式	520ppm
実施例10	E-20	バッチ式	433ppm
比較例9	E-40	バッチ式	252ppm
比較例10	E-80	バッチ式	143ppm

【0160】

30

【表 6】

水性顔料分散液 Cの温度25℃	キレート樹脂 組成物	接触処理方法	キレート樹脂によって捕集 された銅イオン量
比較例11	E-0	カラム式	カラム内で析出物発生

フロントページの続き

審査官 仁科 努

- (56)参考文献 国際公開第2012/086789(WO, A1)
特開2011-042737(JP, A)
特開昭57-185366(JP, A)
特開平11-349875(JP, A)
特開2015-163678(JP, A)
特開昭59-036174(JP, A)
特開平08-259834(JP, A)
特開2015-172138(JP, A)
特開2017-105952(JP, A)
特開平02-290824(JP, A)
特開平08-337417(JP, A)
米国特許出願公開第2013/0338310(US, A1)
特開2010-022923(JP, A)
特開2007-262443(JP, A)
特開2008-280430(JP, A)
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 17/00
C09D 11/322