

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月19日(19.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/257877 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 293/00 (2006.01) C09C 3/10 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) C09D 11/02 (2014.01)
B41M 5/00 (2006.01) C09D 17/00 (2006.01)
C09C 3/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/021786

(22) 国際出願日: 2024年6月14日(14.06.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-098833 2023年6月15日(15.06.2023) JP

(71) 出願人: 御国色素株式会社(MIKUNI SHIKISO
KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒6710234 兵
庫 県 姫 路 市 御 国 野 町 国 分 寺 1 3 8
- 1 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 川 上 裕 崇 (KAWAKAMI Hirotaka);
〒6710234 兵庫県姫路市御国野町国分寺 1
3 8 - 1 御国色素株式会社内 Hyogo (JP).
濱崎 裕佳子(Hamasaki Yukako); 〒6710234 兵
庫 県 姫 路 市 御 国 野 町 国 分 寺 1 3 8 - 1 御
国色素株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 田 中 ひ ろ み (TANAKA Hiromi);
〒1700004 東京都豊島区北大塚 1 - 1
3 - 4 日生大塚ビル 6 階 御国色素
株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: BLOCK POLYMER, AND COLORING MATERIAL DISPERSION AND INK COMPOSITION USING SAME

(54) 発明の名称: ブロックポリマー及びそれを用いた着色材料分散液並びにインク組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide an aqueous inkjet ink composition that has excellent storage stability and redispersibility. [Solution] It is possible to achieve outstanding performance in an aqueous inkjet ink containing a water-insoluble coloring agent by using, as a dispersant, a block polymer having a segment that includes the following at a predetermined ratio: a monomer having a hydrophobic functional group or a constituent unit derived from a monomer having a hydrophobic functional group; and a monomer having a hydrophilic functional group or a constituent unit derived from a hydrophilic functional group.

(57) 要約: 【課題】 保存安定性及び再分散性に優れたインクジェット用の水性インク組成物を提供する。【解決手段】 水不溶性の着色剤を含有する水性インクジェットインキにおいて、疎水性官能基または疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位を有するモノマーと、親水性官能基または親水性官能基に由来する構成単位を有するモノマーとを所定の割合で含むセグメントを有するブロックポリマーを分散剤として用いることで極めて優れた性能とすることができる。

WO 2024/257877 A1

明 細 書

発明の名称：

ブロックポリマー及びそれを用いた着色材料分散液並びにインク組成物 技術分野

[0001] 本発明は、特定のブロックポリマーを含むことにより、インクジェット用水性インクにも好適に用いることができる着色材料分散液及びインク組成物並びに当該ブロックポリマーに関する。

背景技術

[0002] 従来から、インクジェット記録用インクや筆記具用インク等の着色剤として、その耐水性や耐光性等の堅牢性に優れることから、顔料が多数利用されている。顔料を使用した水性インクでは顔料は水への溶解性がないため、インク組成物に使用する際には顔料を水中に微粒子で安定に分散することが重要であるが、顔料を使用した水性インクは、顔料の凝集、沈降による記録液の変性、いわゆる保存安定性が課題である。保存安定性としては、長時間保管しても粘度や粒子径が好適な範囲内であることが特に求められている。

その他にも、発色性、光沢などの色特性が優れること、インクがノズルを詰まらせないこと、長期休止後ノズル詰まりが発生してもすぐに回復すること、すなわちインクの吐出安定性が優れること、が要求される。

[0003] 吐出安定性が低下する原因は、インク中の媒体が蒸発して空気／液体界面においてインクの固形成分が析出又は晶出するためであることが多い。特に、水性着色剤インクについては、蒸発によって生ずる溶剤組成の変化により、分散された着色剤が凝集してしまうことがある。その際に析出した凝集物は、ヘッドクリーニング操作において簡便に再分散される必要性がある。

[0004] これら課題に対し、ランダムポリマーに比べ、顔料吸着性が優れるブロックポリマーを用いることで保存安定性を向上することが提案されている。例えば、特許文献1においては、親疎水性の傾斜を持たせたグラジエント共重合構造とされるブロックポリマーを用いることで分散性と光沢性を両立するこ

とが提案され、具体的には、ブロックポリマーとして、疎水性セグメントがスチレン、ベンジルメタクリレート等の1つの芳香環を有するモノマーが使用されている。

[0005] また、特許文献2ではブロックポリマーおよび顔料誘導体を用いることで保存安定性、吐出安定性、再分散性を向上させる方法を提案している。具体的に用いられているのは、特許文献1同様、1つの芳香環を有するモノマーからなる疎水性セグメントであるが、誘導体を用いることにより、保存安定性、吐出安定性、再分散性を向上させようとしている。

[0006] また、ブロックポリマーを用いる以外にも、例えば特許文献3では、水不溶性のポリマー分散剤を用いて着色剤を被覆（カプセル化）することで、保存安定性の悪化に対処している。

また、特許文献4では、ブロックポリマーの疎水セグメントにビフェニル基を含有するモノマーを使用することで、優れた保存安定性、再分散性、色特性を実現する方法を提案している。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-195769号公報

特許文献2：特開2011-225834号公報

特許文献3：特開2016-26256号公報

特許文献4：特開2020-111683号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1に記載のブロックポリマーを用いても、吐出安定性に関わる再分散性が十分でないことが本発明者により、判明した。

また、特許文献2に記載のように顔料誘導体を用いた場合、色の劣化という問題を生じることが判明しており、色特性の問題を解決できない。

また、特許文献3のように水不溶性ポリマーを用いる方法では、分散剤の

疎水性の高さが要因となって、ヘッドクリーニング操作時における再分散性に劣る、という問題が残る。

また、特許文献4に記載のブロックポリマーを用いた場合、保存安定性は向上するが、再分散性が不十分であり、使用環境やインク組成によっては吐出安定性が低下するおそれがある。特に、溶剤の割合が高いインク組成では、十分な再分散性が得られない傾向にあることが本発明者らにより判明した。

[0009] 本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、特定の構造を有するブロックポリマーを使用することにより、優れた保存安定性、より高い再分散性を有し、且つ、色特性を実現するインク組成物を調整することのできる着色材料分散液を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、特定のモノマーに由来する構成単位を特定の比率で含むセグメントを有するブロックポリマーを分散剤として用いることで、前記課題を解決しうることの知見を得た。また、特定の官能基を特定の比率で含むセグメントを有するブロックポリマーを分散剤として用いることで、前記課題を解決し得ることの知見を得た。すなわち、本発明によれば、以下に示すブロックポリマー及び、当該ブロックポリマーを用いた着色材料分散液が提供される。

[0011] すなわち、本発明は、

(1) 以下の(a1)及び(a2)を満たすセグメント(A)と、以下の(b1)及び(b2)を満たすセグメント(B)とをそれぞれ少なくとも一つ以上有し、かつピークトップ分子量が3000以上16000以下であることを特徴とするブロックポリマー、

(a1)：疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位とを有し、両者の質量比(疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計質量/親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計質量)が2.3以上19.0以下

(a2) : ピークトップ分子量が750以上

(b1) : 疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位とを有し、両者の質量比（疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計質量／親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計質量）が0.43以上2.3未満

(b2) : ピークトップ分子量が750以上

(2) 前記セグメント(A)において、前記疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の質量と前記親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の質量の合計が占める割合が10質量%以上であり、かつ前記セグメント(B)において、前記疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の質量と前記親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の質量の合計が占める割合が10質量%以上であることを特徴とする上記(1)に記載のブロックポリマー、

(3) 前記セグメント(A)の質量と前記セグメント(B)の質量の合計がブロックポリマー中で占める割合が50質量%以上であることを特徴とする上記(2)に記載のブロックポリマー、

(4) 前記疎水性官能基を有するモノマーがフェニル基を有するモノマー及び／又はビフェニル基を有するモノマーであり、かつ前記親水性官能基を有するモノマーがカルボキシ基を有するモノマーであることを特徴とする上記(3)に記載のブロックポリマー、

(5) 以下の(a1')及び(a2)を満たすセグメント(A')と、以下の(b1')及び(b2)を満たすセグメント(B')とをそれぞれ少なくとも一つ以上有し、かつピークトップ分子量が3000以上16000以下であることを特徴とするブロックポリマー、

(a1') : 疎水性官能基と親水性官能基のモル比（疎水性官能基の合計物質質量／親水性官能基の合計物質質量）が0.85以上8.50以下

(a2) : ピークトップ分子量が750以上

(b1') : 疎水性官能基と親水性官能基のモル比（疎水性官能基の合計物質

量／親水性官能基の合計物質質量)が0.16以上0.85未満

(b2) : ピークトップ分子量が750以上

(6) 前記セグメント(A')において、前記疎水性官能基の質量と前記親水性官能基の質量との合計が占める割合が10質量%以上であり、かつ前記セグメント(B')において、前記疎水性官能基の質量と前記親水性官能基の質量との合計が占める割合が10質量%以上であることを特徴とする上記(5)に記載のブロックポリマー、

(7) 前記セグメント(A')の質量と前記セグメント(B')の質量との合計がブロックポリマー中で占める割合が50質量%以上であることを特徴とする上記(6)に記載のブロックポリマー、

(8) 前記疎水性官能基がフェニル基及び／又はビフェニル基であり、かつ前記親水性官能基がカルボキシ基であることを特徴とする上記(7)に記載のブロックポリマー、

(9) 酸価が120 mgKOH/g以上190 mgKOH/g以下であることを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載のブロックポリマー、

(10) 上記(1)～(9)のいずれかに記載のブロックポリマーと、水不溶性の着色材料と、水性媒体とを含むことを特徴とする着色材料分散液、

(11) 前記着色材料が顔料及び／又は水不溶性の染料である上記(10)に記載の着色材料分散液、

(12) 上記(10)に記載の着色材料分散液を、有機溶剤、樹脂及び防腐剤と混合することを特徴とする印刷インクの製造方法、

(13) 少なくとも、上記(1)～(9)のいずれかに記載のブロックポリマー、着色材料、有機溶剤、樹脂及び防腐剤を含有する印刷インク、にある。

発明の効果

[0012] 本発明のブロックポリマーを含有させることにより、優れた保存安定性、再分散性を有し、且つ、色特性を実現するインク組成物を調製することのできる着色材料分散液を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例6で得られた塗膜の写真を示す図である。

[図2]実施例7で得られた塗膜の写真を示す図である。

[図3]実施例8で得られた塗膜の写真を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を詳細に説明する。

(ブロックポリマー)

本願第一の発明のブロックポリマーは、以下の(a1)及び(a2)を満たすセグメント(A)と、以下の(b1)及び(b2)を満たすセグメント(B)とをそれぞれ少なくとも一つ以上有することを特徴とする。

(a1) : 疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位とを有し、両者の質量比(疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計質量/親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計質量)が2.3以上19.0以下

(a2) : ピークトップ分子量が750以上

(b1) : 疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位とを有し、両者の質量比(疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計質量/親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計質量)が0.43以上2.3未満

(b2) : ピークトップ分子量が750以上

また、本願第二の発明のブロックポリマーは、以下の(a1')及び(a2)を満たすセグメント(A')と、以下の(b1')及び(b2)を満たすセグメント(B')とをそれぞれ少なくとも一つ以上有することを特徴とする。

(a1') : 疎水性官能基と親水性官能基のモル比(疎水性官能基の合計物質質量/親水性官能基の合計物質質量)が0.85以上8.50以下

(a2) : ピークトップ分子量が750以上

(b1') : 疎水性官能基と親水性官能基のモル比(疎水性官能基の合計物質質量/親水性官能基の合計物質質量)が0.16以上0.85未満

(b2) : ピークトップ分子量が750以上

[0015] [疎水性官能基]

疎水性官能基とは疎水性を有する官能基を意味し、本発明のブロックポリマーにおける疎水性官能基は特に限定されず、代表的には、アルキル基、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基などがあげられるが、疎水性の強さがほどよく高いビフェニル基及びフェニル基が好ましく、特にフェニル基を有する本発明のブロックポリマーは顔料分散液の再分散性が高いため最も好ましい。

[0016] [疎水性官能基を有するモノマー]

本発明において疎水性官能基を有するモノマーとは、前述の疎水性官能基を少なくとも一つ以上有するモノマーをいう。疎水性官能基を有するモノマーであれば特に限定されず用いることができ、例えば、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、n-オクチルアクリレート、n-オクチルメタクリレート、iso-オクチルアクリレート、iso-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルアクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ノニルフェニルアクリレート、ノニルフェニルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、などが挙げられる。

[0017] これらの疎水性官能基を有するモノマーのなかでも、フェニル基又はビフェニル基を有するものが好ましく、フェニル基を1個有し分子量が140以上200以下であるものがより好ましく、その中でもフェニルアクリレート、フェニルメタクリレート及びフェノキシエチルアクリレートがさらに好ま

しく、フェノキシエチルアクリレートが最も好ましい。これらの好ましいモノマーを用いたブロックポリマーは疎水性の強さがほどよく、再分散性と保存安定性により優れている。また、これらの好ましいモノマーは芳香環を有しているため、後述するように着色材料が芳香環を有する場合には、 $\pi-\pi$ 相互作用が発現し、更に保存安定性に有利に働くものと考えられる。

[0018] 疎水性官能基を有するモノマーの中でも、LogPが2.0以上5.0以下のものが好ましい。この範囲内で疎水性の強さが程よく、再分散性と保存安定性がより優れている。疎水性官能基を有するモノマーのLogPは2.0以上3.0以下のものがより好ましい。

ここでLogPの測定は、分配係数 (Partition Coefficient) の測定として” OECD GUIDELINE FOR TESTING OF CHEMICALS, ” Partition Coefficient (n-octanol/water), High Performance Liquid Chromatography (HPLC) Method”, Adopted by the Council on 30th March 1989.” に記載の方法による。また、同等の値を得ることができる他の方法でもよい。

[0019] [親水性官能基]

親水性官能基とは親水性を有する官能基を意味し、本発明のブロックポリマーにおける疎水性官能基は特に限定されないが、特にアルカリ化合物で中和することにより電離してアニオンを生じるものがよく、代表的には、カルボキシ基、リン酸基、スルホン酸基などが挙げられる。これらは特に耐湿摩擦性にも優れている。これらの中でも特に親水性が程よく、得られるブロックポリマーを用いた顔料分散液の再分散性と溶媒への溶解性とをバランスよく実現できるカルボキシ基が好ましい。

[0020] [親水性官能基を有するモノマー]

親水性官能基を有するモノマーとは、前述の親水性官能基を少なくとも一つ以上有するモノマーを意味し、本発明において用いられる親水性官能基を有するモノマーは特に限定されないが、代表的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ビニルホスホン酸、ビニルスルホン酸などが挙げられる。

[0021] 親水性官能基を有するモノマーのなかでも、カルボキシ基を有するものが好ましく、カルボキシ基を1個有し分子量が50以上100以下のものがより好ましく、なかでもメタクリル酸及びアクリル酸が特に好ましい。これらの好ましいモノマーを使った場合に、ブロックポリマーの親水性の強さがほどよく保存安定性がより優れている。また、後述するセグメント(B)及びセグメント(B')においては、メタクリル酸とアクリル酸とを両方含むことが最も好ましい。アクリル酸とメタクリル酸とを両方含むことによって、ポリマー合成時の共重合性が向上して、ポリマーの均一性が良くなる。その結果、着色材料がより微粒子化され、保存安定性がより良好な分散液及びインクを得ることができる。

[0022] 親水性官能基を有するモノマーの中でも、LogPが-2.0以上1.0以下のものが好ましい。この範囲内で親水性が程よく、保存安定性がより優れている。親水性官能基を有するモノマーのLogPは0.0以上1.0以下のものがより好ましい。LogPの測定方法は、前述のとおりである。

[0023] (本願第一の発明のブロックポリマー)

[セグメントA]

本願第一の発明のブロックポリマーは、以下に説明するセグメント(A)を一つ以上有する。着色材料等の分散において、セグメント(A)は主に疎水性によりブロックポリマーを着色材料に吸着させ、分散性を付与する役割を果たすと考えられる。

[0024] セグメント(A)は、上記説明した疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位とを含み、両者の質量比(疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計質量/親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計質量)が2.3以上19.0以下である。

セグメント(A)において、疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基とを有するモノマーに由来する構成単位の質量比を上記範囲内とすることで、優れた再分散性、保存安定性を発揮することができる。

。これは、疎水官能基を有するモノマーに由来する構成単位を上記比率内で含むことで、着色材料に対する十分な吸着力を有することができ、なおかつ親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位を上記比率内で含むことによって、異なるポリマーのセグメント（A）同士が親水-疎水相互作用により若干反発し、ポリマー同士の吸着・絡まり・凝集が抑制され、多くのポリマーが効率的に着色材料に吸着し分散性を付与することができるからであると考えられる。

両者の質量比は4.0以上19.0以下であることがより好ましく、5.0以上12.0以下であることがさらに好ましい。この範囲内で、より優れた再分散性、保存安定性を発揮させることができる。

疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の質量比を前記範囲内に調整するには、ブロックポリマーの合成時に上記比率で前述の疎水性官能基を有するモノマー及び親水性官能基を有するモノマーを重合させればよい。また、得られたブロックポリマーを分析して確認する場合は、H-NMR、GPC、酸価滴定などを用いることができる。

[0025] セグメント（A）のピークトップ分子量は750以上である。ピークトップ分子量が750より小さい場合は材料への吸着力が不十分で再分散性が悪化するおそれがある。セグメント（A）のピークトップ分子量は、1000以上が好ましく、2000以上がより好ましい。

ピークトップ分子量の測定方法は実施例に示すとおりであるが、同様の結果が得られるのであればこれに限られない。

[0026] 本願第一の発明のブロックポリマーにおいて、セグメント（A）の質量が占める割合は25質量%以上75質量%以下であることが好ましい。セグメント（A）の割合が25質量%よりも小さいと、顔料吸着性能が十分でなく、再分散性、保存安定性が低い傾向にある。一方、セグメント（A）の割合が75質量%より多い場合、溶媒に溶解しなくなる場合がある。セグメント（A）の割合は、55質量%以上75質量%以下がより好ましく、55質量%以上65質量%以下が最

も好ましい。

[0027] セグメント (A) において各モノマーに由来する構成単位の並び順は特に限定されないが、ランダムが好ましい。すなわち、本発明ではセグメント (A) の形態として、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体などの各種形態を用いることができるが、中でもランダム共重合体が特に好ましい

[0028] セグメント (A) には疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位以外に任意の構成単位を含むことができる。セグメント (A) を100質量%としたとき、セグメント (A) 内の疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の質量と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計が占める割合は、10質量%以上であることが好ましく、25質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましく、100質量%すなわちセグメント (A) が疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位のみから構成されることが最も好ましい。上記好ましい範囲内とすることで、本発明の効果をより発揮させることができる。

[0029] [セグメント (B)]

本願第一の発明のブロックポリマーは、以下に説明するセグメント (B) を一つ以上有する。着色材料等の分散において、セグメント (B) は主に親水性によりブロックポリマーを水性溶媒に溶解させる役割を果たすと考えられる。

[0030] セグメント (B) は、上記疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と上記親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位とを含み、両者の質量比（疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の質量／親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の質量）が0.43以上2.30未満である。

セグメント (B) において、疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の質量比を上記範

囲内とすることで、再分散性を向上させることができるほか、着色材料分散液またはインクの粘度を好適な範囲まで低下させることができる。再分散性が向上するのは、親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位を上記比率内で含むことで、ポリマーが水性溶媒中に均一に溶解することができ、多くのポリマーが効率よく着色材料に吸着することができるからであると考えられる。また、粘度を低下させることができるのは、親水性官能基に由来する構成単位を上記比率内で含むことで溶媒に十分溶解することができるほか、なおかつ疎水性官能基に由来する構成単位を上記比率内で含むことで、異なるポリマーのセグメント（B）同士が親水-疎水相互作用により若干反発するため、吸着・凝集・絡まりが発生しにくく、ポリマーがほぐれやすくなるからであると考えられる。

両者の質量比は0.50以上1.50以下であることがより好ましく、0.67以上1.00以下であることがさらに好ましい。この範囲内とすることで分散液又はインクに用いた場合の粘度の低減及び再分散性がより優れている。

構成単位の比率を前記範囲内に調整するには、ブロックポリマーの合成時に上記比率でモノマーを重合させればよい。また、得られたブロックポリマーを分析して確認する場合は、H-NMR、GPC、酸価滴定などを用いることができる。

[0031] セグメント（B）のピークトップ分子量は750以上である。ピークトップ分子量が750より小さい場合は溶解性が不十分で粘度が高くなるほか、再分散性が悪化するおそれがある。セグメント（B）のピークトップ分子量は、1000以上が好ましく、2000以上がより好ましい。

ピークトップ分子量の測定方法は実施例に示すとおりであるが、同様の結果が得られるのであればこれに限られない。

[0032] 本願第一の発明のブロックポリマーにおいて、セグメント（B）の質量が占める割合は25質量%以上75質量%以下であることが好ましい。セグメント（B）の割合が25質量%よりも小さいと、溶媒に溶解しなくなる場合がある。一方、セグメント（B）の割合が75質量%より多い場合、顔料吸着性能が十分で

なく、再分散性、保存安定性が低い傾向にある。セグメント (B) の割合は、25質量%以上45質量%以下がより好ましく、35質量%以上45質量%以下が最も好ましい。

[0033] セグメント (B) において各モノマーから構成される構成単位の並び順は特に限定されないが、ランダムが好ましい。すなわち、本発明ではセグメント (B) の形態として、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体などの各種形態を用いることができるが、中でもランダム共重合体が特に好ましい。

[0034] セグメント (B) には疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位以外に任意の構成単位を含むことができる。

セグメント (B) 全体を100質量%としたとき、セグメント (B) 内の疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計が占める割合は、10質量%以上であることが好ましく、25質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましく、100質量%すなわちセグメント (B) が疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位のみから構成されることが最も好ましい。上記好ましい範囲内とすることで、再分散性、粘度低減の効果をより発揮させることができる。

[0035] [セグメントの構成]

本願第一の発明のブロックポリマーは、以上説明したセグメント (A) とセグメント (B) とを各ブロックポリマーに2つ以上有していても差し支えないが、本発明の効果をより高く発現させるためには、各ブロックポリマーに両方を1つずつ含むことが好ましい。

[0036] 本願第一の発明のブロックポリマーは、本発明の効果を阻害しない範囲で、セグメント (A) 及びセグメント (B) 以外の部分を含むことができる。

本願第一の発明のブロックポリマーにおいて、セグメント (A) の質量とセグメント (B) の質量との合計が占める割合は、50質量%以上であることが好

ましい。より好ましくは、90質量%以上含むことであり、100質量%含むこと、すなわちブロックポリマーがセグメント（A）及びセグメント（B）のみから構成されることが最も好ましい。上記範囲内で本発明の効果をより高く発揮することができる。

[0037] 本願第一の発明のブロックポリマーにおいて、セグメント（A）とセグメント（B）の比率（セグメントA質量：セグメントB質量）は、25：75～75：25が好ましく、55：45～75：25がより好ましく、55：45～65：35が特に好ましい。これらの好ましい範囲内とすることでより保存安定性が優れる。

セグメント（A）及びセグメント（B）の比率は、ブロックポリマーの合成時に調整することができる。後述するように、本発明のブロックポリマーは例えばセグメント（A）を重合した後セグメント（B）を付加することで合成することができるが、この際に添加するモノマー量を調整して各セグメントが前記比率となるように重合・合成すればよい。

また、得られたブロックポリマーを分析して確認する場合は、H-NMR、GPC、酸価滴定などを用いることができる。

[0038] （本願第二の発明のブロックポリマー）

[セグメント（A'）]

本願第二の発明のブロックポリマーは、以下に説明するセグメント（A'）を一つ以上有する。着色材料等の分散において、セグメント（A'）は主に疎水性により着色材料に吸着し、分散性を付与する役割を果たす。

[0039] セグメント（A'）は、上記説明した疎水性官能基と親水性官能基とを含み、両者のモル比（セグメント中の疎水性官能基の合計物質質量/セグメント中の親水性官能基の合計物質質量）が0.85以上8.50以下である。

セグメント（A'）に含まれる疎水性官能基と親水性官能基のモル比を上記範囲内とすることで、優れた再分散性、保存安定性を発揮することができる。これは、疎水官能基を上記比率内で含むことで、着色材料に対する十分な吸着力を有することができ、なおかつ親水性官能基を上記比率内で含むことによって、異なるポリマーのセグメント（A'）同士が親水-疎水相互作用に

より若干反発し、ポリマー同士の吸着・絡まり・凝集が抑制され、多くのポリマーが効率的に着色材料に吸着し分散性を付与することができるからであると考えられる。

両者のモル比は1.50以上8.50以下であることがより好ましく、1.50以上5.00以下であることがさらに好ましい。この範囲内でより優れた再分散性、保存安定性を発揮させることができる。

疎水性官能基と親水性官能基のモル比を前記範囲内に調整するには、例えば、ブロックポリマーの合成時にそれぞれの官能基の物質量が上記比率となるように前述の疎水性官能基を有するモノマー及び親水性官能基を有するモノマーを重合させればよい。また、得られたブロックポリマーを分析して確認する場合は、H-NMR、GPC、酸価滴定などを用いることができる。

[0040] セグメント (A') のピークトップ分子量は750以上である。ピークトップ分子量が750より小さい場合は材料への吸着力が不十分で再分散性が悪化するおそれがある。セグメント (A') のピークトップ分子量は、1000以上が好ましく、2000以上がより好ましい。

ピークトップ分子量の測定方法は実施例に示すとおりであるが、同様の結果が得られるのであればこれに限られない。

[0041] 本願第二の発明のブロックポリマーにおいて、セグメント (A') の質量が占める割合は25質量%以上75質量%以下であることが好ましい。セグメント (A') の割合が25質量%よりも小さいと、顔料吸着性能が十分でなく、再分散性、保存安定性が低い傾向にある。一方、セグメント (A') の割合が75質量%より多い場合、溶媒に溶解しなくなる場合がある。セグメント (A') の割合は、55質量%以上75質量%以下がより好ましく、55質量%以上65質量%以下が最も好ましい。

[0042] セグメント (A') は、代表的には疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位とを有するが、これに限られない。

セグメント (A') は、疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位

と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位以外に、任意の構成単位を含むことができる。セグメント (A') を100質量%としたとき、セグメント (A') 内の疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の質量と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計が占める割合は、10質量%以上であることが好ましく、25質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましく、100質量%すなわち疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位のみから構成されることが最も好ましい。上記好ましい範囲内とすることで、本発明の効果をより発揮させることができる。

また、セグメント (A') における各モノマーに由来する構成単位の並び順は特に限定されないが、ランダムが好ましい。すなわち、本発明ではセグメント (A') の形態として、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体などの各種形態を用いることができるが、中でもランダム共重合体が特に好ましい。

[0043] セグメント (A') を100質量%としたとき、セグメント (A') 内の疎水性官能基の質量と親水性官能基の質量の合計が占める割合は、5質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、35質量%以上であることが最も好ましい。上記好ましい範囲内とすることで、本発明の効果をより発揮させることができる。

[0044] [セグメント (B')]

本願第二の発明のブロックポリマーは、以下に説明するセグメント (B') を一つ以上有する。着色材料等の分散において、セグメント (B') は主に親水性によりブロックポリマーを溶媒に溶解させる役割を果たす。

[0045] セグメント (B') は、以上に説明した疎水性官能基と以上に説明した親水性官能基とを含み、両者のモル比（セグメント中の疎水性官能基の合計物質質量／セグメント中の前記親水性官能基の合計物質質量）が0.16以上0.85未満である。

セグメント (B') において、疎水性官能基と親水性官能基のモル比を上記

範囲内とすることで、再分散性を向上させることができるほか、着色材料分散液またはインクの粘度を好適な範囲まで低下させることができる。再分散性が向上するのは、親水性官能基を上記比率内で含むことで、ポリマーが水性溶媒中に均一に溶解することができ、多くのポリマーが効率よく着色材料に吸着することができるからであると考えられる。また、粘度を低下させることができるのは、親水性官能基を上記比率内で含むことで溶媒に十分溶解することができるほか、疎水性官能基を上記比率内で含むことで、異なるポリマーのセグメント（B）同士が親水-疎水相互作用により若干反発するため、吸着・凝集・絡まりが発生しにくく、ポリマーがほぐれやすくなるからであると考えられる。

両者のモル比は0.25以上0.60以下であることがより好ましく、0.25以上0.45以下であることがさらに好ましい。この範囲内で、より優れた再分散性、保存安定性を発揮させることができる。

疎水性官能基と親水性官能基のモル比を前記範囲内に調整するには、例えば、ブロックポリマーの合成時にそれぞれの官能基が上記比率となるように前述の疎水性官能基を有するモノマー及び親水性官能基を有するモノマーを重合させればよい。また、得られたブロックポリマーを分析して確認する場合は、H-NMR、GPC、酸価滴定などを用いることができる。

[0046] セグメント（B'）のピークトップ分子量は750以上である。ピークトップ分子量が750より小さい場合は溶解性が不十分で粘度が高くなるほか、再分散性が悪化するおそれがある。セグメント（B'）のピークトップ分子量は、1000以上が好ましく、2000以上がより好ましい。

ピークトップ分子量の測定方法は実施例に示すとおりであるが、同様の結果が得られるのであればこれに限られない。

[0047] 本願第二の発明のブロックポリマーにおいて、セグメント（B'）の質量が占める割合は25質量%以上75質量%以下であることが好ましい。セグメント（B'）の割合が25質量%よりも小さいと、溶媒に溶解しなくなる場合がある。一方、セグメント（A'）の割合が75質量%より多い場合、顔料吸着性能が

十分でなく、再分散性、保存安定性が低い傾向にある。セグメント（B'）の割合は、25質量%以上45質量%以下がより好ましく、35質量%以上45質量%以下が最も好ましい。

[0048] セグメント（B'）は、代表的には疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位を有するが、これに限られない。

セグメント（B'）は、疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位以外に、任意の構成単位を含むことができる。セグメント（B'）を100質量%としたとき、セグメント（B'）内の疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の質量と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計が占める割合は、10質量%以上であることが好ましく、25質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましく、100質量%すなわちセグメント（B'）が疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位のみから構成されることが最も好ましい。上記好ましい範囲内とすることで、本発明の効果をより発揮させることができる。

また、セグメント（B'）における各モノマーに由来する構成単位の並び順は特に限定されないが、ランダムが好ましい。すなわち、本発明ではセグメント（B'）の形態として、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体などの各種形態を用いることができるが、中でもランダム共重合体が特に好ましい。

[0049] セグメント（B'）を100質量%としたとき、セグメント（B'）内の疎水性官能基の質量と親水性官能基の質量の合計が占める割合は、5質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることが最も好ましい。上記好ましい範囲内とすることで、本発明の効果をより発揮させることができる。

[0050] [セグメントの構成]

本願第二の発明のブロックポリマーは、以上説明したセグメント (A') とセグメント (B') とを、各ブロックポリマーに2つ以上有していても差し支えないが、本発明の効果をより高く発現させるためには、各1つずつ含むことが好ましい。

[0051] 本願第二の発明のブロックポリマーは、本発明の効果を阻害しない範囲で、セグメント (A') 及びセグメント (B') 以外の部分を含むことができる。

本願第一の発明のブロックポリマーにおいて、セグメント (A') の質量とセグメント (B') の質量との合計が占める割合は、50質量%以上であることが好ましい。より好ましくは、90質量%以上含むことであり、100質量%含むこと、すなわちブロックポリマーがセグメント (A') 及びセグメント (B') のみから構成されることが最も好ましい。上記範囲内で本発明の効果をより高く発揮することができる。

[0052] 本願第二の発明のブロックポリマーにおいて、セグメント (A') とセグメント (B') の比率 (セグメント (A') 質量 : セグメント (B') 質量) は、25 : 75 ~ 75 : 25が好ましく、55 : 45 ~ 75 : 25がより好ましく、55 : 45 ~ 65 : 35が特に好ましい。これらの好ましい範囲内とすることで保存安定性が特に優れる。

セグメント (A') とセグメント (B') の比率は、ブロックポリマーの合成時に用いるモノマーの比率によって調整することができる。また、得られたブロックポリマーを分析して確認する場合は、H-NMR、GPC、酸価滴定などを用いることができる。

[0053] 本願第一の発明のブロックポリマー及び本願第二の発明のブロックポリマーのブロック構造は、特に限定されない。選択可能なブロック構造の例としては、ABブロックポリマー、ABCトリブロックポリマー、ABAトリブロックポリマー、トリブロック構造に他のポリマーユニットを結合したもの等が挙げられるが、これらの中ではABブロックポリマー及びABAトリブロックポリマーが好ましく、ABブロックポリマーが特に好ましい。

[0054] [ブロックポリマーの樹脂特性について]

本発明のブロックポリマーのピークトップ分子量は、いずれも3000～16000である。4000～14000が好ましく、5000～12000が特に好ましい。ピークトップ分子量が3000未満であると、立体障害や電荷反発力が小さくなり、保存安定性が維持できなくなる。一方、ピークトップ分子量が16000以上になると、インク粘度が高くなる、吸着速度が遅くなり分散が進まないといったことが起こる。また、ポリマー自体の水溶性が顕著に低下してしまう場合がある。

ピークトップ分子量の測定条件は実施例に記載したとおりである。

[0055] 本発明のブロックポリマーの酸価は120 mgKOH/g以上190mgKOH/g以下が好ましい。190mgKOH/gを超えると、水性媒体への親和性が高くなりすぎることによって顔料への吸着性能が落ち、分散が困難となることがある。逆に酸価を120mgKOH/g未満に落とすと、水溶性が落ちる為、再分散性が悪くなることがある。

なお、酸価は、樹脂1gを中和させるのに必要なKOHのmg量である。具体的には、樹脂をメトキシプロパノールに溶解させた溶液を、1規定のNaOH水溶液を用いて滴定することで測定することができる。

[0056] 以上の本発明のブロックポリマーを用いた水性インクまたは着色材料分散液は、極めて優れた分散性、保存安定性を発揮する。発明者らは、鋭意研究の結果、顔料分散に用いられる既存のブロックポリマーは、溶媒中で疎水性を有する部分同士、親水性を有する部分同士が凝集しそれぞれミセルを形成するなどして容易に解れず、多くのポリマーが顔料に吸着せずにミセル状態のまま残ってしまい、分散性能が十分に発揮されない場合があることを見出した。そして、試行錯誤の結果、疎水性を有し顔料吸着の役割を果たす部分に、顔料吸着能力を損なわない程度に親水性官能基を含ませてセグメント（A）（セグメント（A'））とし、また親水性有し溶媒へ溶解する役割を果たす部分に、溶解性を損なわない程度に疎水性官能基を含ませてセグメント（B）（セグメント（B'））とすることで、親水-疎水相互作用の反発によりポリマー同士の絡まり・凝集が抑制され、保存安定性の向上、分散時間の短縮、

再分散性の向上、粘度の低下といった優れた効果が得られるという新規の技術的思想に到達し、本発明を完成した。

また、以上説明した本発明のブロックポリマーはこのように保存安定性と再分散性に優れているため、これを分散剤として用いれば別途顔料誘導体を用いる必要がない。そのため、本発明のブロックポリマーを用いた着色材料分散液及びインクは色特性にも優れている。

[0057] [ブロックポリマーの製造]

本願第一の発明のブロックポリマーは、上述の親水性官能基を有するモノマー及び疎水性官能基を有するモノマーを前記比率で重合することで製造することができる。本願第二の発明のブロックポリマーは、上述の親水性官能基を有するモノマー及び疎水性官能基を有するモノマーを、親水性官能基及び疎水性官能基が前記比率となるように重合することで製造することができる。

ブロックポリマーを製造（合成）する方法は特に限定されない。一般にブロックポリマーの製造方法として知られている各種の方法、例えば、触媒として銅やルテニウムなどの金属錯体を用いるとともに、開始剤として有機ハロゲン化物を用いて、酸化還元によって行う原子移動ラジカル重合、ニトロキサイドの $-N-O\cdot$ ラジカルが移動するニトロキサイド方法、ジチオカルボン酸エステルなどを用いる可逆的付加開裂型連鎖移動重合、ヨウ素移動重合などを挙げることができる。

これらの周知のリビングラジカル重合法により、まずセグメント（A）を形成し、さらにモノマーを添加してセグメント（B）を付加することで本発明のブロックポリマーを製造することができるが、同様の結果が得られるのであれば製造方法はこれに限られない。

[0058] [開始剤]

本発明のブロックポリマーの製造に用いる開始剤（開始化合物）としては、一般的なアゾ系開始剤であるアゾビス（イソブチロニトリル）（AIBN）、アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）（V65），2，2'-

アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）（V70）、酸化物系開始剤であるベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-*butyl peroxybenzoate*（BPB）、*di*（４－*tert*-*butyl cyclohexyl*）*peroxydicarbonate*（PERKADOX16）、過酸化二硫酸カリウムなどが制限なく使用できる。特にAIBNが好ましい。

[0059] [中和剤]

本発明のブロックポリマーを分散剤として用いる際にはアルカリ性化合物によって中和することができる。中和剤として用いることができるアルカリ性化合物の具体例としては、KOH、NaOH、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、アンモニア等が挙げられるが、特に好ましくは沸点が100℃以下の3級アミンである。沸点が100℃以下の3級アミンを用いることで耐水性、耐湿摩擦性がより向上する。特に前述した親水性官能基としてカルボキシ基を有するモノマーを用いて本発明のブロックポリマーを作製し、これをこのような3級アミンで中和することにより、本発明のブロックポリマーを含有する着色材分散液、これを用いたインクは特に耐水性、耐湿摩擦性が優れたものとなる。

これは、インクで印字・印刷した後、これらアミン化合物が揮発することにより、中和により可溶化していたポリマーが水に不溶化するため、印刷物の耐湿摩擦性が向上すると考えられる。特に、トリエチルアミン又はトリエタノールアミンは、常温では揮発しにくいため、インクの状態では揮発せず、ノズル近辺での再溶解性（再分散性）を維持することもできるため好ましい。

アルカリ性化合物の量は、樹脂酸価に対し20%～200%中和できる量を添加するとよい。好ましくは40～180%、さらに好ましくは50～120%である。中和率がそれよりも低いと経時で樹脂の析出が起こり、高いとpHの上昇から、プリンターヘッドの部材などにダメージを与える可能性があるためである。また、耐水性、耐湿摩擦性が悪化するおそれがある。

[0060] (着色材料分散液)

本発明の着色材料分散液は、本発明のブロックポリマーと、水不溶性の着色材料及び水性媒体を含むものであり、これらの成分と任意の添加剤とを混合し後述の方法で分散することで作製することができる。

[0061] [水不溶性着色材料]

本発明の着色材料分散液では、着色材料として水不溶性のものをを用いる。代表的には顔料又は水不溶性の染料である。なおここで「水不溶性」とは、水に完全に溶解するのが難しい、いわゆる水難溶性のものも含む。

顔料としては、例えば、イエローインク用の顔料としてC. I. ピグメントイエロー1, 2, 3, 12, 14, 16, 17, 73, 74, 75, 83, 93, 95, 97, 98, 109, 110, 114, 128, 129, 138, 139, 147, 150, 151, 154, 155, 180, 185等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いることができる。

[0062] また、マゼンタインクの顔料として例えば、C. I. ピグメントレッド5, 7, 12, 48 (Ca), 48 (Mn), 57 (Ca), 57:1, 112, 122, 123, 150, 168, 184, 202, 209; C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いることができる。

また、シアンインクの顔料として例えば、C. I. ピグメントブルー1, 2, 3, 15:3, 15:4, 16, 22, 60; C. I. バットブルー4, 60等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いることができる。

また、ブラックインクの顔料として例えば、ファーネスブラック、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のカーボンブラック(C. I. ピグメントブラック7)類、アニリンブラック(C. I. ピグメントブラック1)等の有機顔料等が挙げられる。

また、酸化チタン、酸化鉄等の無機顔料も用いることができる。

[0063] 以上の顔料のうち、アントラセン、キナクリドン、ビフェニル構造などのように芳香環が連結した構造をもつ場合、特に保存安定性の効果が優れる。

これは、顔料の芳香環と本発明のブロックポリマーのビフェニル基又はフェニル基との π - π 相互作用が発現することにより、一層安定化に寄与していると推測される。そのような顔料としては、例えば、ピグメントイエロー74、114、147、150、ピグメントレッド5、7、12、48、57、112、122、123、168、184、202、209、ピグメントバイオレット19、ピグメントブルー1、2、22、60、ピグメントブラック7などが挙げられる。

[0064] 以上の各種の顔料は、分散剤との混練処理がされた顔料であってもよい。

[0065] また、本発明の分散液は、水不溶性の着色材料として、分散染料を含んでもよい。分散染料は、水に難溶性または不溶性の化合物である。

分散染料としては、具体的には以下のものが挙げられる。

イエロー分散染料として、特に限定されないが、例えば、C. I. ディスパースイエロー3、4、5、7、9、13、23、24、30、33、34、42、44、49、50、51、54、56、58、60、63、64、66、68、71、74、76、79、82、83、85、86、88、90、91、93、98、99、100、104、108、114、116、118、119、122、124、126、135、140、141、149、160、162、163、164、165、179、180、182、183、184、186、192、198、199、202、204、210、211、215、216、218、224、227、231、232が挙げられる。

[0066] オレンジ分散染料として、特に限定されないが、例えば、C. I. ディスパースオレンジ1、3、5、7、11、13、17、20、21、25、29、30、31、32、33、37、38、42、43、44、45、46、47、48、49、50、53、54、55、56、57、58、59、61、66、71、73、76、78、80、89、90、91、93、96、97、119、127、130、139、142が挙げられる。

レッド分散染料として、特に限定されないが、例えば、C. I. ディスパ

ースレッド1、4、5、7、11、12、13、15、17、27、43、44、50、52、53、54、55、56、58、59、60、65、72、73、74、75、76、78、81、82、86、88、90、91、92、93、96、103、105、106、107、108、110、111、113、117、118、121、122、126、127、128、131、132、134、135、137、143、145、146、151、152、153、154、157、159、164、167、169、177、179、181、183、184、185、188、189、190、191、192、200、201、202、203、205、206、207、210、221、224、225、227、229、239、240、257、258、277、278、279、281、288、298、302、303、310、311、312、320、324、328が挙げられる。

[0067] バイオレット分散染料として、特に限定されないが、例えば、C. I. ディスパースバイオレット1、4、8、23、26、27、28、31、33、35、36、38、40、43、46、48、50、51、52、56、57、59、61、63、69、77が挙げられる。

グリーン分散染料として、特に限定されないが、例えば、C. I. ディスパースグリーン9が挙げられる。

ブルー分散染料として、特に限定されないが、例えば、C. I. ディスパースブルー3、7、9、14、16、19、20、26、27、35、43、44、54、55、56、58、60、62、64、71、72、73、75、79、81、82、83、87、91、93、94、95、96、102、106、108、112、113、115、118、120、122、125、128、130、139、141、142、143、146、148、149、153、154、158、165、167、171、173、174、176、181、183、185、186、187、189、197、198、200、201、205、207、211、214、224

、 225、257、259、267、268、270、284、285、287、288、291、293、295、297、301、315、330、333、359、360が挙げられる。

ブラック分散染料として、特に限定されないが、例えば、C. I. ディスパスブラック1、3、10、24が挙げられる。

以上のような顔料又は水不溶性の染料を一種又は二種以上、適宜選択して用いることができる。

[0068] [水性媒体]

本発明の着色材料分散液に用いられる水性媒体としては、通常、水が使用されるが、必要に応じて水溶性有機溶剤を用いても良い。水溶性有機溶剤の例としては、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,5-ペンタジオール、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。これらのうち特に好ましくは1,2-ヘキサジオール、2-ピロリドン、トリエチレングリコールモノブチルエーテルである。

[0069] [添加剤]

必要に応じてアセチレングリコール系、シリコーン系等の活性剤や防腐剤を添加しても良い。市販されているものを用いることができ、例えば、アセチレングリコール系では、オルフィンY、サーフィノール82、440、465、STG、E1010、ポリシロキサン系化合物としては例えば、BYK302、BYK348（ビッケミージャパン製）等を用いることができる。

[着色材料分散液の組成]

本発明の着色材料分散液においては、上記各成分の配合比は用途に応じて適宜選択することができる。本発明の着色材料分散液は、上記の各成分のほか、用途に応じて他の成分を含有していてもよい。

本発明の着色材料分散液において、着色材料の含有量は、分散液全体を100

重量部とした場合に1～60重量部であることが好ましく、3～40重量部であることがより好ましく、5～25重量部であることが最も好ましい。

また、ブロックポリマーの含有量は、分散液全体を100重量部とした場合に0.1～30重量部であることが好ましく、0.3～20重量部であることがより好ましく、1～15重量部であることが最も好ましい。

[0070] [着色材料分散液の製造]

本発明の着色材料分散液を作製するには、上記の各成分を公知の方法により分散すればよい。例えば、ビーズミルその他の湿式分散機に上記の各成分を投入して分散処理することで作製することができる。

[0071] [架橋処理]

本発明の分散液は、安定性と再分散性を両立する為、分散後に適宜架橋処理を加えることができる。

架橋剤としては、グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂、または、オキサゾリン基を有する樹脂等を用いることができる。

架橋材の量は、樹脂に対して0.5%～60%の範囲が好ましい。これより少ないと架橋による安定化効果が発揮できず、多いと再分散性が悪化してしまうことがある。架橋方法は、上記の分散工程を経た着色材料分散液に架橋剤を添加し、80℃付近に加熱することで架橋を行うことができる。

[0072] [限外ろ過]

本発明の着色材料分散液は、イオン交換処理や限外処理による不純物除去工程を行うことができる。イオン交換処理によって、カチオン、アニオンといったイオン性物質（2価の金属イオン等）を除去することができ、限外処理によって、不純物溶解物質（顔料合成時の残留物質、分散液組成中の過剰成分、有機顔料に吸着していない樹脂、コンタミ成分等）を除去することができる。

[0073] [着色材料分散液の物性]

本発明のブロックポリマーは前述のとおり分散性に優れているため、本発明の着色材料分散液は粒度分布D50を好ましい範囲である135nm以下とするこ

とができる。

粒度分布D50を上記範囲内とすることで、インクがノズルで詰まりにくくなり吐出安定性が向上するほか、着色材料の沈降が抑制され保存安定性が向上する。着色材料分散液の粒度分布D50は110nm以下が特に好ましく、100nm以下が最も好ましい。

着色材料分散液の粒度分布D50を、上記範囲内に調整するには、着色材料分散液を作製する際に分散の時間・強度を適宜調節する、フィルター等で粗大粒子を除外するなどを行えばよい。

また、本発明のブロックポリマーは保存安定性に優れており、上記好ましい粒子径を1週間以上維持することができる。

粒度分布D50の測定方法は実施例のとおりであるが、同様の結果が得られるのであればこれに限られない。

[0074] 本発明のブロックポリマーは前述のとおりポリマー同士の凝集、絡まりが発生しにくく粘度上昇が抑制されるため、本発明の着色材料分散液は粘度を好ましい範囲である25mPas以下とすることができる。

粘度を上記範囲内とすることで、インクとしたときの吐出性及び印刷品質を向上させることができる。粘度は10mPas以下が特に好ましく、5mPas以下が最も好ましい。

着色材料分散液の粘度を、上記範囲内に調整するには、着色材料分散液を作製する際にブロックポリマーの中和率を溶媒に合わせて適宜調節すればよい。

また、本発明のブロックポリマーは保存安定性に優れており、上記好ましい粘度を1週間以上維持することができる。

粘度の測定方法は実施例のとおりであるが、同様の結果が得られるのであればこれに限られない。

[0075] (インク)

本発明において「分散液」とは水不溶性である着色材料が水性媒体中に分散していることを意味し、いわゆる「インク」（「インキ」）もこれに該当

する他、インクを製造する際に予め着色材料を水性媒体に分散させた状態のものも含む。

本発明の着色材料分散液をインクとして用いる場合には、以上説明した各成分を分散した分散液を予め作製し、その後用途に応じて他の成分を添加するのが好ましい。

[0076] [インクの他の成分]

本発明の着色材料分散液を用いてインクジェット用インキを作製する場合、その他の成分としては、有機溶剤、樹脂、防腐剤などを添加することができる。

有機溶剤としては特に限定されないが、例えば、多価アルコールやピロリドン類が挙げられる。多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどが挙げられる。多価アルコール類は、インクの紙に対する濡れ性を高めたり、ヘッドノズル内での乾燥を防ぐため、保湿性を高める等の効果がある。多価アルコール類を含有する場合には、インクの全質量に対して、2質量%以上30質量%以下とすることができる。

[0077] 樹脂は定着性を上げる機能があるが、例えばアクリル系樹脂、フルオレン系樹脂、ウレタン系樹脂、オレフィン系樹脂、ロジン変性樹脂、テルペン系樹脂、エステル系樹脂、アミド系樹脂、エポキシ系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチレン酢酸ビニル系樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、1種単独または2種以上組み合わせて用いることができる。樹脂には、エマルジョンタイプのもを用いてもよいし、溶液タイプのもを用いてもよい。樹脂を含有する場合には、その含有量を0.1質量%以上6質量%以下とすることができる。

[0078] 防腐剤、防かび剤としては、例えば、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム

、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ジベンゾイソチアゾリン-3-オン（ゼネカ社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXL、2、プロキセルTN、プロキセルLV）、4-クロロ-3-メチルフェノール（バイエル社のプリベントールCMK等）などが挙げられる。

[0079] [インクの物性]

本発明のブロックポリマーは前述のとおりポリマー同士の凝集、絡まりが発生しにくく、粘度上昇が抑制されるため、本発明の着色材料分散液を用いたインクは粘度を好ましい範囲である7mPas以下とすることができる。

インクの粘度を上記範囲内とすることで、吐出性及び印刷品質を向上させることができる。インクジェットインキに用いる場合、粘度は6mPas以下が特に好ましい。また、高彩度のインクジェットインキにおいては、3.0mPas以上5.5mPas以下であることが最も好ましい。

インクの粘度を上記範囲内に調整するには、着色材料分散液を作製する際にブロックポリマーの中和率を溶媒に合わせて適宜調節すればよい。

また、本発明のブロックポリマーは保存安定性に優れており、上記好ましい粘度を1週間以上維持することができる。

インク粘度の測定方法は実施例のとおりであるが、同様の結果が得られるのであればこれに限られない。

インクの用途も特に限定されず、インクジェット印刷等で使用できる印刷インク、筆記具用インクなどが挙げられるが、特にインクジェット印刷用インクとして好適に使用できる。

実施例

[0080] 以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお「部」は「重量部」を示す。

[0081] (ブロックポリマー1の調製)

SUS304製反応容器に疎水性官能基を有するモノマーとしてフェノキシエチルアクリレート（PEA, 分子量192.2） 385部、親水性官能基を有するモノマー

としてアクリル酸(AA, 分子量72.1) 35部、重合調整剤としてS-ベンジル-S-ドデシルトリチオ炭酸 43 部、ラジカル開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 9.6部、反応溶媒としてイソブチルアルコール 420部を仕込み、反応容器内を窒素置換し、攪拌混合しながらオイルバスを用いて内部温度を70℃まで昇温した。昇温後6時間内部温度を保温し、重合反応を完了した。次いで反応容器内を減圧下で溶剤留去し、重合物Aを得た。得られた重合物AのGPC測定を行ったところ、分子量 3380、分子量分布 (Mw/Mn) は1.14であった。

合成した重合物A、疎水性官能基を有するモノマーとしてフェノキシエチルアクリレート 119部、親水性官能基を有するモノマーとしてメタクリル酸(MAA, 分子量86.09) 87.5部及びアクリル酸 73.5部、ラジカル開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 1.9部、反応溶媒としてイソブチルアルコール 700部を反応容器に投入し、容器内を窒素置換した後、攪拌混合しながら内部温度を70℃まで昇温した。昇温後、8時間反応し重合を完了した。次いで反応容器内を減圧し、溶媒を留去してブロックポリマー1を得た。得られたブロックポリマー1をGPC測定したところ、分子量6220、分子量分布 (Mw/Mn) は1.21であった。また、酸価は182mgKOH/gであった。

[0082] (樹脂溶解物1の調製)

合成されたブロックポリマー1に樹脂の酸価を50%中和できる量のKOHを加え、樹脂濃度が15%になるようにイオン交換水を加えた後、80℃×2hかけてディゾルバーで攪拌／溶解することで樹脂溶解物1(50%中和品)を得た。また、KOHの添加量を樹脂の酸価を120%中和できる量に変更し、あとは同様にして樹脂溶解物1(120%中和品)を得た。

[0083] (ブロックポリマー2～12と樹脂溶解物2～12の調製)

ブロックポリマー1と同様の手順にて、表1のとおりモノマー比率を変更することでブロックポリマー2～12を得た。これらのブロックポリマー2～12の物性(酸価、ピークトップ分子量、Mw/Mn)は表1のとおりである。

得られたブロックポリマー2～12を用いて、樹脂溶解物1と同様の手順にてそれぞれ樹脂溶解物を得た。なお、ブロックポリマー2～5、11、12につい

ては50%中和品のみ作製し、ブロックポリマー6、9、10については120%中和品のみ作製した。

(樹脂溶解物2(1)～(3)の調製)

ブロックポリマー2に樹脂の酸価を50%中和できる量のトリエチルアミンを加え、樹脂濃度が15%になるようにイオン交換水を加えた後、80℃×2hかけてディゾルバーで攪拌/溶解することで樹脂溶解物2(1)(50%中和品)を得た。

トリエチルアミンをトリエタノールアミンに代えた以外は同様にして、樹脂溶解物2(2)(50%中和品)を得た。

トリエチルアミンをKOHに代えた以外は同様にして、樹脂溶解物2(3)(50%中和品)を得た。

[0084] (ブロックポリマー13と樹脂溶解物13の調製)

疎水性官能基を有するモノマーとして「A-LEN10」(商品名。新中村化学株式会社製エトキシ化o-フェニルフェノールアクリレート、比重1.135(25℃)、粘度150mPa・s(25℃)、屈折率:1.577、分子量268、log P = 3.98) 420部、重合調整剤として S-ベンジル-S-ドデシルトリチオ炭酸 51.6 部、ラジカル開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 11.5部、反応溶媒としてメトキシプロパノール 280部を2 L 容ステンレス鋼製セパラブルフラスコに仕込み、窒素バブリング及び攪拌をしながら、オイルバスにて系を70℃まで昇温し、昇温が終わってから6時間反応させ、重合物A' を合成した。内容物を少量サンプリングし、GPC測定を行ったところ、ピークトップ分子量 3200、 $M_w/M_n = 1.21$ であった。次に疎水官能基を有するモノマーとしてALEN10 119部、親水性官能基を有するモノマーとしてメタクリル酸 87.5部とアクリル酸 73.5部、反応溶媒としてメトキシプロパノール 420部をフラスコに投入し、引き続き窒素バブリング及び攪拌をしながら70℃で8時間反応させた。次いで系内温度を170℃まで昇温し、系内を減圧し、溶媒を留去してブロックポリマー13を取り出した。得られたブロックポリマー13をGPC測定したところ、ピークトップ分子量5000、 M_w/M_n は1.30であった。また、酸価は143m

g KOH/g であった。ブロックポリマー13の内容は表2に示す。

得られたブロックポリマー13を用いて、樹脂溶解物1と同様の手順で樹脂溶解物13を得た。ただし50%中和品は作製していない。

[0085] なお、GPC測定は下記の条件で実施した。

装置：HLC-8220GPC(東ソー株式会社製)

検出器：RI(示差熱屈折率検出器)

溶媒：脱気したTHF

カラム：Gelpack GL-R400M, GL-R440, GL-R450, ガードカラムを連結して使用

測定濃度：10mg/ml

流量：2.0ml/min.

注入量：150 μ L/min

カラム温度：40℃

[0086] (実施例1)

樹脂溶解物1：40g、P.R150：15g、1,2-ヘキサンジオール：5g、水：40gを混合し、0.5mmのジルコニアビーズを用い、ペイントシェイカーを用いて5時間分散した。更に0.1mmのジルコニアビーズを用いて20時間分散した。

ジルコニアビーズを分離して回収した分散液を遠心分離機により回転数16300rpmで10分間処理して粗大粒子を除去することで顔料分散液を得た。得られた顔料分散液、イオン交換水、及び表3の配合で混合・調液したクリアインクを以下の配合で混合し、評価用インクを得た。

評価用インク配合比(質量%)

顔料分散液	P.R.150が5.60質量%となる量
クリアインク	45.88
イオン交換水	残部
合計	100.00

顔料分散液及び評価用インクについて以下の各評価を行った。結果を表4に示す。

[0087] (実施例2～5、比較例1～6)

表4に示すとおりブロックポリマーを変更した以外は実施例1と同様の手順にて顔料分散液及び評価用インクを作製したあと以下の各評価を行った。結果を表4に示す。

[0088] (保存安定性の評価)

実施例1～5及び比較例1～6で得た各顔料分散液について、作製直後の粘度及び粒度分布D50を測定した。その後60℃の恒温槽で1週間放置し、粘度及び粒度分布D50を測定した。また、実施例1～5及び比較例1～6で得た各インクの粘度についても同様に測定した。粘度測定機器としてコーンローター型回転粘度計(東機産業株式会社製「TV25型」)を、粒度分布D50の測定機として「Nanotracs wave II EX-150」(日機装株式会社製)を用いた。

顔料分散液の粒度分布D50については110nm以下を◎、135nm以下を○、135nmより大きいものを×とした。

顔料分散液の粘度については10mPas以下を◎、25mPas以下を○、25mPasより高いものを×とした。

インクの粘度については6mPas以下を◎、7mPas以下を○、7mPasより高いものを×とした。

[0089] (再分散性の評価)

プラスチック容器底に実施例1～5及び比較例1～6の各インク10μLをマイクロピペットで5カ所に滴下し、60℃で1時間、減圧乾燥させた後、顔料分散液以外の評価インク成分の液をプラスチック容器に満たし、再分散するかどうか目視で確認した。ほぼ完全に再分散するものを○、再分散するものの一部凝集塊が見られる、又は全く再分散しないものを×とした。

[0090] [表1]

表1

ブロックポリマー	セグメント (A)(セグメント(A'))					セグメント (B)(セグメント(B'))					各ブロックポリマー全体				
	モノマー質量比				分子量	モノマー質量比				分子量	セグメント (A:B)				分子量
	PEA	AA	PEA/AA	官能基物質量比率 (酸水/酸水)		PEA	MAA	AA	PEA/(MAA+AA)		質量比	酸価	Mw/Mn	分子	
ブロックポリマー-1	55.0	5.0	11.0	4.12	3380	17.0	12.5	10.5	0.7	0.30	2840	60:40	182	1.21	6220
ブロックポリマー-2	55.0	10.0	5.5	2.06	3310	17.0	12.5	5.5	0.9	0.40	3010	65:35	183	1.19	6320
ブロックポリマー-3	55.0	5.0	11.0	4.12	3380	18.0	6.0	16.0	0.8	0.32	3160	60:40	183	1.19	6540
ブロックポリマー-4	55.0	10.0	5.5	2.06	4940	17.0	12.5	5.5	0.9	0.40	4140	65:35	182	1.29	9080
ブロックポリマー-5	55.0	10.0	5.5	2.06	9040	17.0	12.5	5.5	0.9	0.40	5960	65:35	186	1.48	15000
ブロックポリマー-6	60.0	なし	-	-	3680	なし	21.5	18.5	-	-	2650	60:40	279	1.16	6330
ブロックポリマー-7	55.0	5.0	11.0	4.12	3760	なし	21.5	18.5	-	-	2750	60:40	318	1.18	6510
ブロックポリマー-8	50.0	10.0	5.0	1.87	3960	なし	21.5	18.5	-	-	3090	60:40	354	1.2	7050
ブロックポリマー-9	60.0	なし	-	-	3360	17.0	12.5	10.5	0.7	0.30	2600	60:40	120	1.19	5960
ブロックポリマー-10	46.7	なし	-	-	2150	13.3	21.5	18.5	0.3	0.14	4100	46.7:53.3	219	1.23	6250
ブロックポリマー-11	30.0	35.0	0.9	0.32	3410	17.0	12.5	5.5	0.9	0.40	3130	65:35	337	1.30	6540
ブロックポリマー-12	55.0	10.0	5.5	2.06	11400	17.0	12.5	5.5	0.9	0.40	7200	65:35	184.0	1.5	18600

[0091] [表2]

表2

ブロックポリマー	セグメント (A) (セグメント (A'))					セグメント (B) (セグメント (B'))					ブロックポリマー全量				
	モノマー質量比		官能基物質量比率 (疎水/親水)	分子重		モノマー質量比		官能基物質量比率 (疎水/親水)	分子重		セグメント質量比 (A : B)	炭素	Mw/Mn	分子重	
	A-LEN10	AA				A-LEN10	VAA	AA	A-LEN10/(VAA+AA)						
ブロックポリマー13	60.0	なし	-	-	1800	17.0	125	10.5	0.7	0.22	3200	6040	143	1.30	5000

[0092] [表3]

表3 クリアインキ組成

材料	配合量 (質量%)
イオン交換水	39.96
プロピレングリコール	13.44
トリメチロールプロパン	5.04
2-ピロリドン	3.36
グリセリン	13.44
トリエチレングリコール モノ ブチルエーテル	10.08
1,2-ヘキサンジオール	8.40
サーフィノール104 PG50%希釈	1.40
サーフィノール465	2.80
TEA	2.10
合計	100.00

[0093]

[表4]

表 4 評価結果

	顔料分散液に用いた ブロックポリマー	中和率 (%)	分散液				インク		
			粒度分布D50(nm)		粘度(mPas)		粘度(mPas)		再分散性
			初期	60°C1W	初期	60°C1W	初期	60°C1W	
実施例 1	ブロックポリマー 1	120	○126	○135	○14.86	○24.39	◎5.67	◎5.16	○
		50	◎96	◎103	◎4.65	◎4.50	◎5.46	◎5.12	○
実施例 2	ブロックポリマー 2	50	◎86	◎95	◎3.89	◎3.69	○6.60	◎5.73	○
実施例 3	ブロックポリマー 3	50	◎97	◎105	◎3.76	◎3.65	◎5.38	◎5.70	○
実施例 4	ブロックポリマー 4	50	◎97	○114	◎6.31	◎5.96	○6.34	○6.80	○
実施例 5	ブロックポリマー 5	50	◎104	○119	◎8.20	◎7.38	○6.50	○6.80	○
比較例 1	ブロックポリマー 6	120	○130	×150	×52.80	×41.64	×9.61	×7.69	×
比較例 2	ブロックポリマー 7	120	○132	×142	×39.45	×30.01	×7.92	×7.16	○
		50	×142	×157	○10.22	◎9.56	○6.81	○6.64	○
比較例 3	ブロックポリマー 8	120	×143	×157	×37.69	○23.04	×7.69	×11.01	○
		50	×137	×145	◎9.17	◎9.64	×7.40	×7.34	○
比較例 4	ブロックポリマー 9	120	○122	○131	◎7.74	◎5.60	◎5.67	◎5.04	×
比較例 5	ブロックポリマー 10	120	○128	×144	×35.12	○20.52	×7.04	○6.53	×
比較例 6	ブロックポリマー 11	50	◎98	×198	◎8.67	×ゲル	×20.9	×ゲル	×
比較例 7	ブロックポリマー 12	50	◎101	○121	○10.50	◎8.33	×7.37	×7.70	○
比較例 8	ブロックポリマー 13	120	◎108	○123	◎7.20	◎4.40	◎5.30	◎5.10	×

[0094] (評価結果)

表 4 に示すとおり、セグメント (A) (又はセグメント (A')) に親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位を含まない比較例 1、4、5 及び 6 では、再分散性が十分でないことが分かる。また、セグメント (B) (又はセグメント (B')) に疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位を含まない比較例 1、2 及び 3 では、初期の粘度または粒度分布 D50 が好ましい範囲を逸脱していることがわかる。そのほか、比較例 1、2、3 及び 5 は、1 週間の保管で粒度分布 D50 が大幅に増粒しており、保存安定性が悪いことがわかる。

[0095] これに対し、セグメント (A) (又はセグメント (A')) 及びセグメント (B) (又はセグメント (B')) の双方に疎水性官能基を有するモノマーから構成される構成単位と親水性官能基を有するモノマーから構成される構成単位を所定の範囲内の比率で含む本発明のブロックポリマーを用いた実施例 1 ～ 5 は、高い再分散性を有している。また、1 週間の保管を経ても粘度及び粒度分布 D50 がインクジェット用インキとして好適な範囲を維持しており、高い保存安定性を有していることが分かる。

[0096] (実施例 6)

樹脂溶解物 2 (1) 48g、P.B-15:3 18g、1,2-ヘキサンジオール5g、及び水29gを混合し、0.5mmのジルコニアビーズを用い、ペイントシェイカーを用いて5時間分散した。更に0.1mmのジルコニアビーズを用いて8時間分散した。

ジルコニアビーズを分離して回収した分散液を遠心分離機により回転数16300rpmで10分間処理して粗大粒子を除去することで顔料分散液を得た。

(実施例 7、8)

樹脂溶解物 2 (1)に代えて樹脂溶解物 2 (2)、樹脂溶解物 2 (3)を用いた以外は同様にして顔料分散液を得た。

(耐湿摩擦性評価)

実施例 6～8 で得られた顔料分散液を用い、以下の配合で混合し、評価用インクを得た。

顔料分散液	P.B-15:3が7質量%となる量
バインダー (ウレタン樹脂)	5
1,2-ヘキサンジオール	10
表面調整剤	1
イオン交換水	残部
合計	100

なお表面調整剤としては「BYK-302」(商品名、Byk Chemie社製ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン)を用いた。

顔料分散液のD50と粘度、評価用インクの粘度を前述の方法で測定した。結果を表 5 に示す。

[0097] [表5]

表 5 評価結果

	顔料分散液に用いた ブロックポリマー	中和剤	顔料分散液				インク
			粒度分布D50(nm)		粘度(mPas)		粘度(mPas)
			初期	60°C1W	初期	60°C1W	初期
実施例 6	ブロックポリマー-2	トリエチルアミン	88	87	6.7	6.2	6.5
実施例 7	ブロックポリマー-2	トリエタノールアミン	91	93	6.7	6.3	6.7
実施例 8	ブロックポリマー-2	KOH	103	107	4.3	4.1	6.5

[0098] 評価用インクをPETフィルムにバーコーター#3で塗工し、オーブンで80℃×3分間乾燥して塗膜を得た。学振型摩擦試験機（株式会社安田精機製作所 摩擦試験機II形）を使用し、イオン交換水で100%湿潤させた白綿布を摩擦子に取り付け、200gの加重で塗膜の表面を10往復する乾摩擦試験を行い、耐湿摩擦性を評価した。10往復後の塗膜の外観を「デジタルカメラ OLYMPUS TOUGH TG-5」で写真撮影した結果を図1～3に示す。図中、1-a、2-a、3-aは耐湿摩擦試験後のフィルム塗膜の状態を示し、1-b、2-b、3-bは耐湿摩擦試験に使用した白綿布の試験後の状態を示す。

中和剤としてトリエチルアミン又はトリエタノールアミンを用いて中和した樹脂溶解物2(1)又は樹脂溶解物2(2)を用いた実施例6及び実施例7は、KOHを用いて中和した樹脂溶解物2(3)を用いた実施例8に比べて塗膜の剥がれている面積が小さく、耐湿摩擦性が優れていることがわかる。これは、樹脂を中和しているアミン化合物が揮発して、樹脂が水に不溶化したためであると考えられる。

産業上の利用可能性

[0099] 以上のように、本発明により、分散剤として極めて優れた性能を発揮するブロックポリマー及び当該ブロックポリマーを用いた優れた性能を有する着色材料分散液、並びにそれらを用いた優れた性能のインクジェット用インキを得ることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 以下の (a1) 及び (a2) を満たすセグメント (A) と、以下の (b1) 及び (b2) を満たすセグメント (B) とをそれぞれ少なくとも一つ以上有し、かつピークトップ分子量が3000以上16000以下であることを特徴とするブロックポリマー。
- (a1) : 疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位とを有し、両者の質量比 (疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計質量 / 親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計質量) が2.3以上19.0以下
- (a2) : ピークトップ分子量が750以上
- (b1) : 疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位と親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位とを有し、両者の質量比 (疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計質量 / 親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の合計質量) が0.43以上2.3未満
- (b2) : ピークトップ分子量が750以上
- [請求項2] 前記セグメント(A)において、前記疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の質量と前記親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の質量の合計が占める割合が10質量%以上であり、かつ前記セグメント(B)において、前記疎水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の質量と前記親水性官能基を有するモノマーに由来する構成単位の質量の合計が占める割合が10質量%以上であることを特徴とする請求項1に記載のブロックポリマー。
- [請求項3] 前記セグメント (A) の質量と前記セグメント (B) の質量の合計がブロックポリマー中で占める割合が50質量%以上であることを特徴とする請求項2に記載のブロックポリマー
- [請求項4] 前記疎水性官能基を有するモノマーがフェニル基を有するモノマー

及び／又はビフェニル基を有するモノマーであり、かつ前記親水性官能基を有するモノマーがカルボキシ基を有するモノマーであることを特徴とする請求項3に記載のブロックポリマー。

[請求項5] 以下の (a1') 及び (a2) を満たすセグメント (A') と、以下の (b1') 及び (b2) を満たすセグメント (B') とをそれぞれ少なくとも一つ以上有し、かつピークトップ分子量が3000以上16000以下であることを特徴とするブロックポリマー。

(a1') : 疎水性官能基と親水性官能基のモル比 (疎水性官能基の合計物質質量/親水性官能基の合計物質質量) が0.85以上8.50以下

(a2) : ピークトップ分子量が750以上

(b1') : 疎水性官能基と親水性官能基のモル比 (疎水性官能基の合計物質質量/親水性官能基の合計物質質量) が0.16以上0.85未満

(b2) : ピークトップ分子量が750以上

[請求項6] 前記セグメント (A') において、前記疎水性官能基の質量と前記親水性官能基の質量との合計が占める割合が10質量%以上であり、かつ前記セグメント (B') において、前記疎水性官能基の質量と前記親水性官能基の質量との合計が占める割合が10質量%以上であることを特徴とする請求項5に記載のブロックポリマー。

[請求項7] 前記セグメント (A') の質量と前記セグメント (B') の質量との合計がブロックポリマー中で占める割合が50質量%以上であることを特徴とする請求項6に記載のブロックポリマー。

[請求項8] 前記疎水性官能基がフェニル基及び／又はビフェニル基であり、かつ前記親水性官能基がカルボキシ基であることを特徴とする請求項7に記載のブロックポリマー。

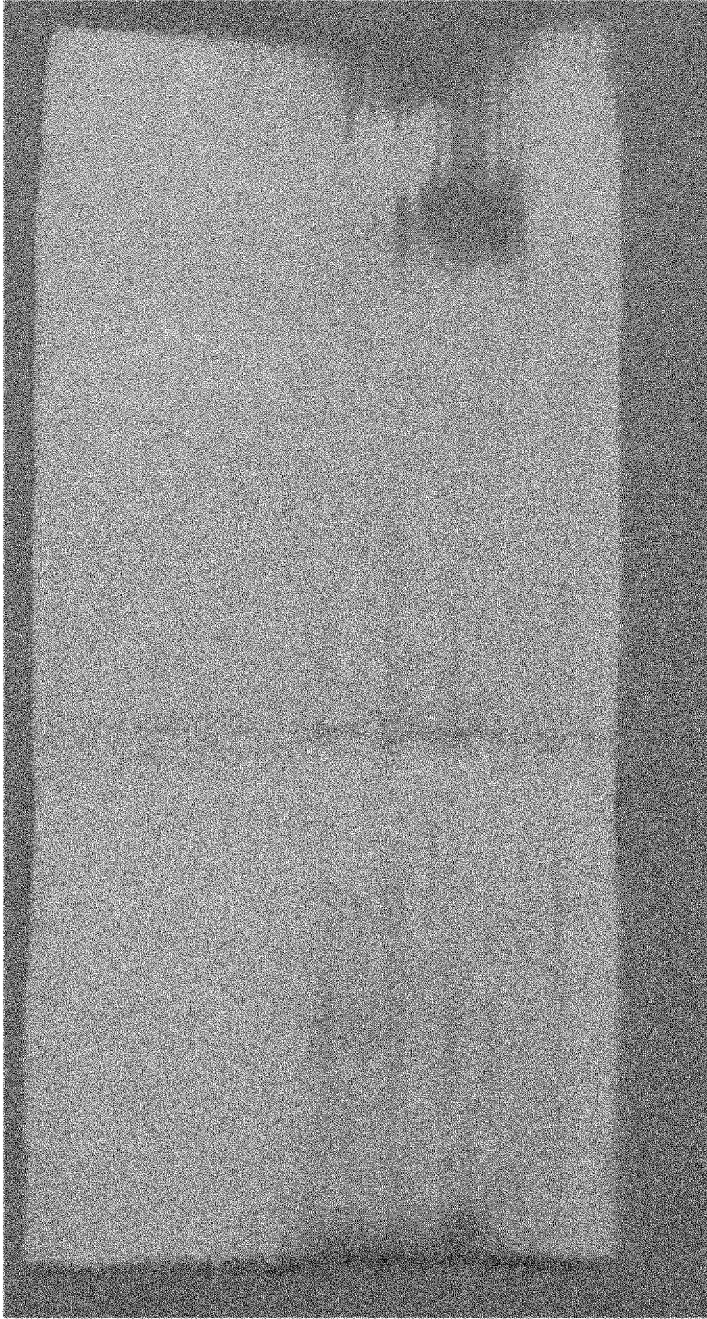
[請求項9] 酸価が120 mgKOH/g以上190 mgKOH/g以下であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のブロックポリマー。

[請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載のブロックポリマーと、水不溶性の着色材料と、水性媒体とを含むことを特徴とする着色材料分散液。

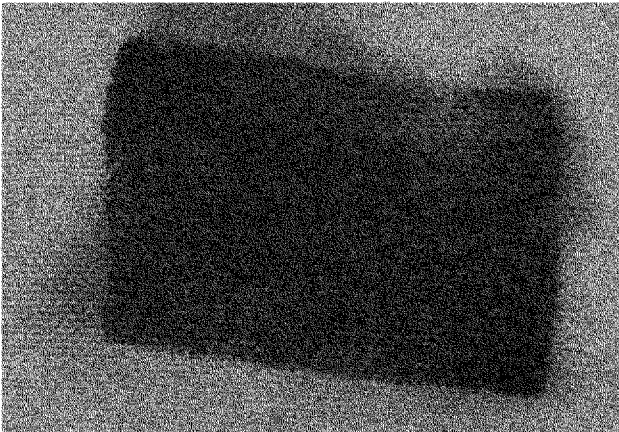
- [請求項11] 前記着色材料が顔料及び／又は水不溶性の染料である請求項 10 に記載の着色材料分散液。
- [請求項12] 請求項 10 に記載の着色材料分散液を、有機溶剤、樹脂及び防腐剤と混合することを特徴とする印刷インクの製造方法。
- [請求項13] 少なくとも、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のブロックポリマー、着色材料、有機溶剤、樹脂及び防腐剤を含有する印刷インク。

[図1]

1-a

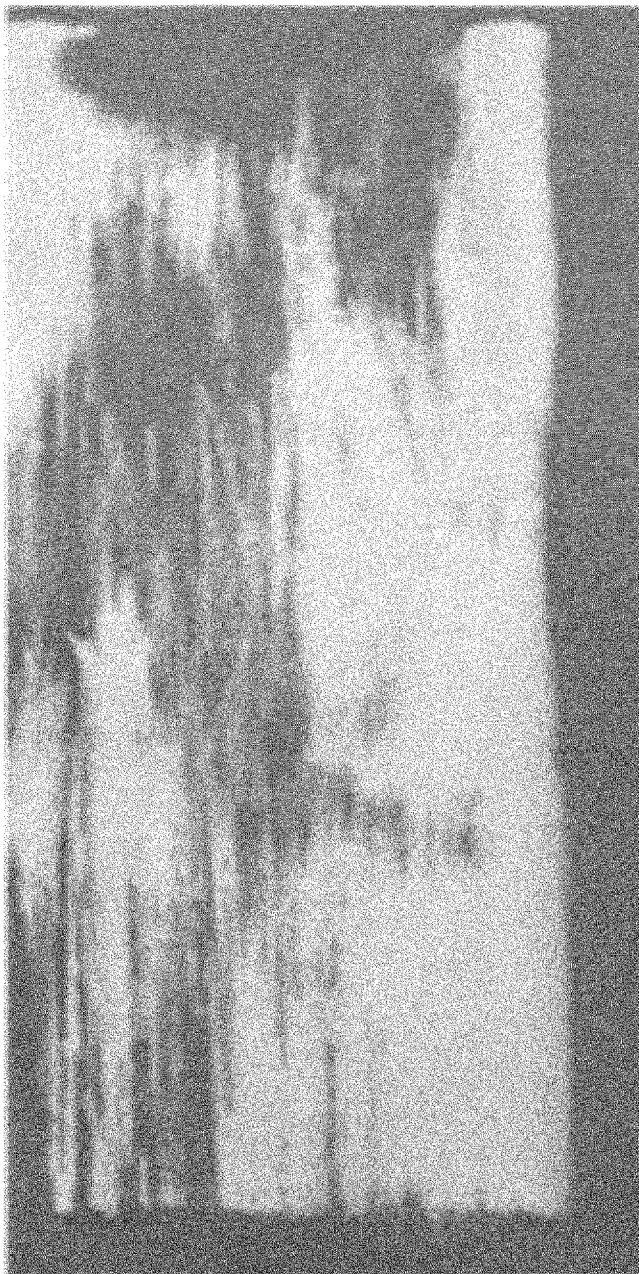


1-b

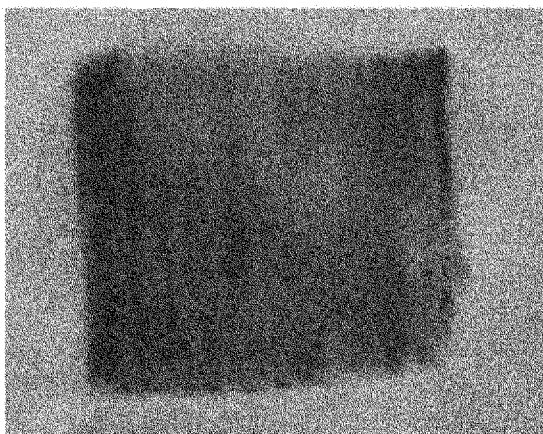


[図2]

2-a

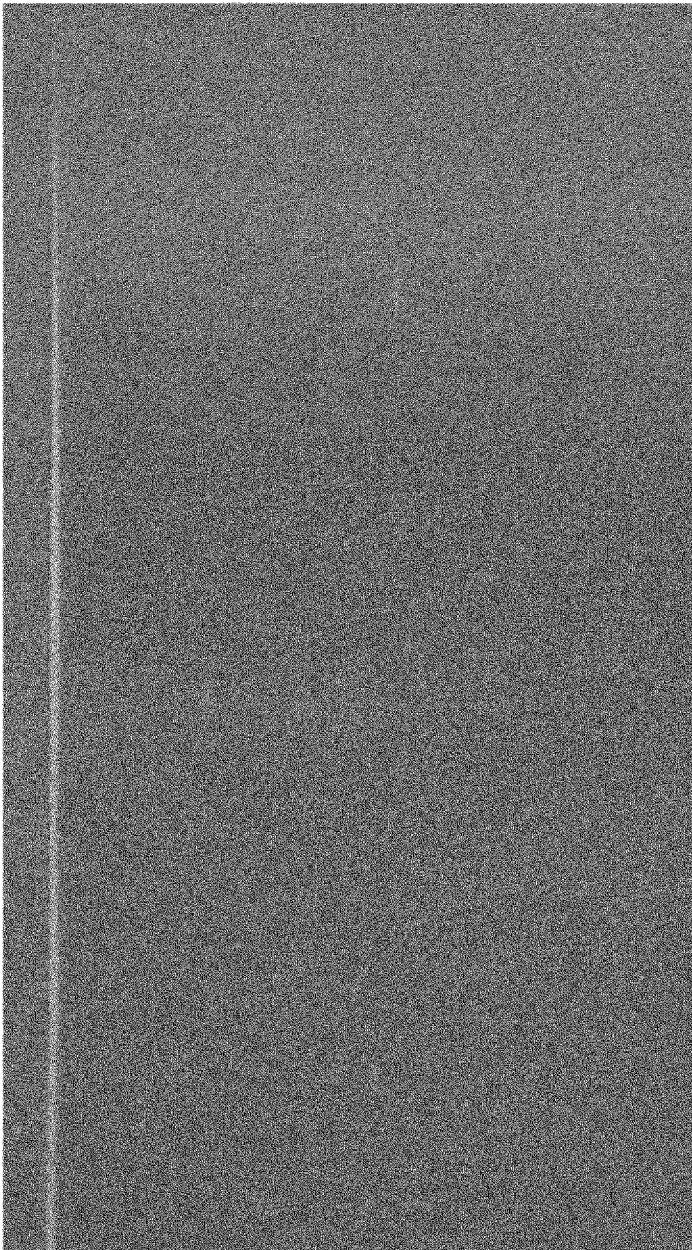


2-b

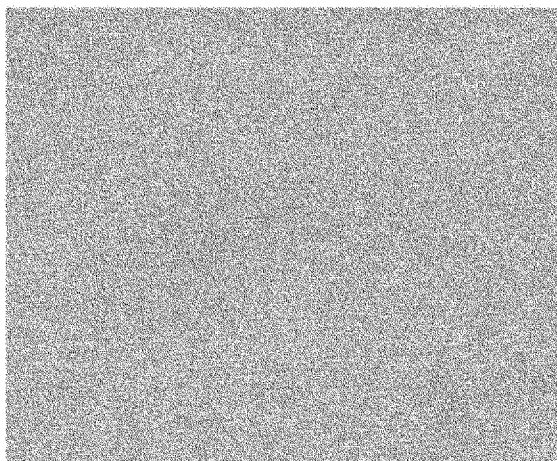


[図3]

3-a



3-b



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/021786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 293/00</i> (2006.01)i; <i>B41J 2/01</i> (2006.01)i; <i>B41M 5/00</i> (2006.01)i; <i>C09C 3/04</i> (2006.01)i; <i>C09C 3/10</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/02</i> (2014.01)i; <i>C09D 17/00</i> (2006.01)i FI: C08F293/00; C09C3/10; C09D17/00; C09C3/04; C09D11/02; B41M5/00 120; B41J2/01 501 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F293/00; B41J2/01; B41M5/00; C09C3/04; C09C3/10; C09D11/02; C09D17/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-008217 A (NOF CORPORATION) 12 January 2017 (2017-01-12) claims, paragraphs [0078]-[0106]	1-3, 5-7, 9
A		4, 8, 10-13
A	JP 2013-32441 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 14 February 2013 (2013-02-14)	1-13
A	WO 2011/108435 A1 (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 09 September 2011 (2011-09-09)	1-13
P, A	JP 2023-116301 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 22 August 2023 (2023-08-22)	1-13
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 August 2024		Date of mailing of the international search report 27 August 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/021786

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2017-008217	A	12 January 2017	(Family: none)	
JP	2013-32441	A	14 February 2013	(Family: none)	
WO	2011/108435	A1	09 September 2011	US 2012/0329940	A1
				EP 2543686	A1
				CN 102781985	A
				KR 10-2013-0010119	A
				TW 201139546	A
				CN 105037666	A
JP	2023-116301	A	22 August 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08F 293/00(2006.01)i; B41J 2/01(2006.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; C09C 3/04(2006.01)i;
C09C 3/10(2006.01)i; C09D 11/02(2014.01)i; C09D 17/00(2006.01)i
FI: C08F293/00; C09C3/10; C09D17/00; C09C3/04; C09D11/02; B41M5/00 120; B41J2/01 501

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

C08F293/00; B41J2/01; B41M5/00; C09C3/04; C09C3/10; C09D11/02; C09D17/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2017-008217 A（日油株式会社）12.01.2017（2017-01-12） 特許請求の範囲、段落0078-0106	1-3,5-7,9
A		4,8,10-13
A	JP 2013-32441 A（大日精化工業株式会社）14.02.2013（2013-02-14）	1-13
A	WO 2011/108435 A1（大日精化工業株式会社）09.09.2011（2011-09-09）	1-13
P, A	JP 2023-116301 A（大日精化工業株式会社）22.08.2023（2023-08-22）	1-13

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

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 13.08.2024

国際調査報告の発送日 27.08.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

内田 靖恵 4J 9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/021786

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2017-008217	A	12.01.2017	(ファミリーなし)			
JP	2013-32441	A	14.02.2013	(ファミリーなし)			
WO	2011/108435	A1	09.09.2011	US	2012/0329940	A1	
				EP	2543686	A1	
				CN	102781985	A	
				KR	10-2013-0010119	A	
				TW	201139546	A	
				CN	105037666	A	
JP	2023-116301	A	22.08.2023	(ファミリーなし)			