

(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
2025年1月2日(02.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/004549 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 53/00 (2006.01) C09B 55/00 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) C09D 11/326 (2014.01)
C08F 293/00 (2006.01) C09K 23/52 (2022.01)
C08K 5/3462 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/017279
- (22) 国際出願日: 2024年5月9日(09.05.2024)
- (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 2023-108115 2023年6月30日(30.06.2023) JP
- (71) 出願人: 大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5400021 大阪府大阪府中央区大手通三丁目2番27号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 清水達彦 (SHIMIZU Tatsuhiko); 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP).
- (74) 代理人: 二口治 (FUTAKUCHI Osamu); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島三丁目8番15号新大阪松島ビル8F Osaka (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.

(54) Title: YELLOW-AZO-PIGMENT-CONTAINING COLORING COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 黄色アゾ系顔料含有着色組成物、および、その製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a coloring composition that is an aqueous coloring composition using a yellow azo pigment and is excellent in dispersion stability. [Solution] The coloring composition contains a yellow azo pigment, a dispersant, and an aqueous dispersion medium and is characterized in that the dispersant is a neutralized product of a block copolymer having an A block having a structural unit (a-1) having a group represented by formula (1) and a structural unit (a-2) having an acidic group and a B block having a structural unit (b-1) having a nitrogen-containing heterocyclic group and a structural unit (b-2) having an aliphatic hydrocarbon group, the content of the structural unit (b-1) of the block copolymer is 51-99 mass% in the B block, the acid value of the block copolymer is 50 mg KOH/g or more, and more than 50 mol% of the acidic groups of the structural unit (a-2) of the block copolymer are neutralized in the dispersant. (1) $*(R^{12}O)_{m1}-R^{11}$ [In formula (1), $m1$ represents an integer of 2-30, R^{11} represents a hydrogen atom or an alkyl group, R^{12} represents an alkylene group, and $*$ represents a bond.]

(57) 要約: 【課題】黄色アゾ系顔料を用いた水系の着色組成物であって、分散安定性に優れた着色組成物を提供する。【解決手段】着色組成物は、黄色アゾ系顔料、分散剤および水性分散媒体を含有し、前記分散剤が式(1)で表される基を有する構造単位(a-1)および酸性基を有する構造単位(a-2)を有するAブロックと、含窒素ヘテロ環基を有する構造単位(b-1)および脂肪族炭化水素基を有する構造単位(b-2)を有するBブロックとを有するブロック共重合体の中和物であり、前記ブロック共重合体の構造単位(b-1)の含有率がBブロック中51~99質量%であり、前記ブロック共重合体の酸価が50mg KOH/g以上であり、前記分散剤は、ブロック共重合体の構造単位(a-2)の酸性基の50モル%超が中和されていることを特徴とする。 $*(R^{12}O)_{m1}-R^{11}$ (1) [式(1)中、 $m1$ は2~30の整数、 R^{11} は水素原子またはアルキル基、 R^{12} はアルキレン基、 $*$ は結合手を表す。]

(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))

明 細 書

発明の名称：

黄色アゾ系顔料含有着色組成物、および、その製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、黄色アゾ系顔料を含有する着色組成物、および、そ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による記録方法は、細かいノズルからインク滴を発生させ、これを紙、フィルム、布等の被記録材に吐出し、付着させ記録を行う方法である。この方法は、簡便、安価に画像を作成できるため、写真、各種印刷、カラーフィルタ等の特殊印刷等、様々な印刷分野に応用されている。

[0003] インクジェットプリンタに用いるインク（着色組成物）は、着色材および分散媒体と、必要に応じて配合される界面活性剤等の添加剤で構成されている。前記着色材としては、水溶性の染料と、顔料、分散染料および油溶性染料のような実質的に水に不溶な着色材との2種類の着色材が知られている。これらのうち、水溶性の染料を着色材として用いた記録画像は、鮮明性といった画質に優れ、水に不溶な着色材（それらの中でも顔料）を用いた記録画像は光、オゾン、水等に対する各種の堅牢性に優れている。この各種の堅牢性に優れる利点から、水に不溶な着色材を含有するインクジェットインクの利用が広がっている。一方で、環境面、安全面等から水性インクが求められている。しかし、水に不溶な着色材をインクジェットインクに使用するときには、着色材を微細化した後、インク中で均一に分散させることが必要となる。このため、均一に分散させるために、分散剤の選定が重要となる。

[0004] ところで、インクは、通常、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックの4色が基本色として用いられる。これらの中で、イエローのインクジェット用水性インクでは、鮮明性、着色力が高いことから、P i g m e n t Y

e l l o w 74等の黄色アゾ系顔料が一般に使用されている。黄色アゾ系顔料を使用した水系インクについて、分散安定性、耐熱性、耐候性等を改良した水系インクが提案されている。

[0005] 例えば、特許文献1には、黄色アゾ系顔料（A）、芳香族基含有ポリマー（B）、およびアルカリ金属水酸化物（C）を含有するインクジェット記録用水性顔料分散液であって、芳香族基含有ポリマー（B）が、酸価が200 mg KOH/g以上320 mg KOH/g以下である芳香族基含有水不溶性ポリマー（a）を水不溶性多官能エポキシ化合物（b）で架橋してなり、該水不溶性ポリマー（a）の酸価と中和度と架橋度とが、 $[(100 - \text{中和度} - \text{架橋度}) / 100] \times (\text{水不溶性ポリマー（a）の酸価})$ の値が-30 mg KOH/g以上130 mg KOH/g以下を満たす、インクジェット記録用水性顔料分散液が開示されている（特許文献1（請求項1、段落0011）参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2018-109095号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

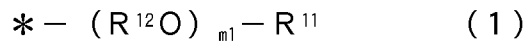
[0007] しかし、特許文献1に記載の水性顔料分散液に使用されている分散剤では、分散安定性が十分ではない。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、着色材として黄色アゾ系顔料を用いた水系の着色組成物であって、分散安定性に優れた着色組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決することができた本発明の着色組成物は、黄色アゾ系顔料、分散剤、および、水性分散媒体を含有する着色組成物であって、前記分散剤が、式（1）で表される基を有する構造単位（a-1）および酸性基を有

する構造単位（a-2）を含有するAブロックと、含窒素ヘテロ環基を有する構造単位（b-1）および脂肪族炭化水素基を有する構造単位（b-2）を含有するBブロックとを有するブロック共重合体の中和物であり、前記ブロック共重合体の構造単位（b-1）の含有率が、前記Bブロック100質量%中において51質量%～99質量%であり、前記ブロック共重合体の酸価が50mg KOH/g以上であり、前記分散剤は、ブロック共重合体の構造単位（a-2）が有する酸性基の50モル%超が中和されている、ことを特徴とする。



[式（1）において、m1は2～30の整数を示す。R¹¹は水素原子または炭素数が1～3のアルキル基を表す。R¹²は炭素数が1～3のアルキレン基を表す。なお、複数存在するR¹²は、それぞれ同一であっても異なってもよい。*は結合手を表す。]

[0009] 本発明の着色組成物において、分散剤として特定の構造を有するブロック共重合体の中和物を用いることで、黄色アゾ系顔料の分散性が向上する理由は下記のように考えられる。本発明の着色組成物が分散剤として含有するブロック共重合体の中和物は、Aブロックが式（1）で表される基を有する構造単位（a-1）および酸性基を有する構造単位（a-2）を有し、かつ、構造単位（a-2）が有する酸性基の50モル%超が中和されることにより水性分散媒体との親和性が高くなり、また、Bブロックが含有する含窒素ヘテロ環基を有する構造単位（b-1）および脂肪族炭化水素基を有する構造単位（b-2）が黄色アゾ系顔料に吸着する。そのため、本発明の着色組成物は、黄色アゾ系顔料の分散性が高い。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、着色材として黄色アゾ系顔料を用いた水系の着色組成物であって、分散安定性に優れた着色組成物が得られる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。ただし、

以下の実施形態は単なる例示である。本発明は以下の実施形態に何ら限定されない。

[0012] <定義>

本明細書において、「(メタ) アクリル」は「アクリルおよびメタクリルの少なくとも一方」を意味する。「(メタ) アクリレート」は「アクリレートおよびメタクリレートの少なくとも一方」を意味する。「(メタ) アクリロイル」は「アクリロイルおよびメタクリロイルの少なくとも一方」を意味する。「(メタ) アクリルモノマー」とは「分子中に(メタ) アクリロイル基を有するモノマー」を意味し、「(メタ) アクリレート」も包含する。「ビニルモノマー」とは分子中にラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合を有するモノマーのことを意味し、「(メタ) アクリルモノマー」、「(メタ) アクリレート」も包含する。(メタ) アクリレートとは、(メタ) アクリル酸が有するカルボキシ基の水素原子が、有機基に置換されたエステル化合物である。

[0013] 本明細書において、「(メタ) アクリレートに由来する構造単位」とは「(メタ) アクリレートのラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合が重合して炭素-炭素単結合になった構造単位」を意味する。「(メタ) アクリルモノマーに由来する構造単位」とは「(メタ) アクリルモノマーのラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合が重合して炭素-炭素単結合になった構造単位」を意味する。「ビニルモノマーに由来する構造単位」とは、ビニルモノマーのラジカル重合可能な炭素-炭素二重結合が重合して炭素-炭素単結合になった構造単位を意味する。

[0014] 本明細書において、「X~Y」(X、Yは任意の数字)と記載した場合は「X以上、Y以下」を意味する。また、「X以上」(Xは任意の数字)と記載した場合は「X、または、X超」の意味も包含し、「Y以下」(Yは任意の数字)と記載した場合は「Y、または、Y未満」の意味も包含する。さらに、「Xおよび/またはY(X、Yは任意の構成)」とは「XおよびYの少なくとも一方」を意味し、「Xのみ」、「Yのみ」、「XおよびY」の3通

り意味するものである。

[0015] 本明細書において、「Aブロック」は「Aセグメント」と言い換えることができ、「Bブロック」は「Bセグメント」と言い換えることができる。

[0016] [ブロック共重合体]

本発明の着色組成物の分散剤に使用されるブロック共重合体について説明する。なお、本明細書において、ブロック共重合体中の各構造単位の含有率、酸価、重量平均分子量および分子量分布は、ブロック共重合体が有する酸性基が全て未中和の状態における値である。

[0017] 前記ブロック共重合体は、式(1)で表される基を有する構造単位(a-1)および酸性基を有する構造単位(a-2)を含有するAブロックと、含窒素ヘテロ環基を有する構造単位(b-1)および脂肪族炭化水素基を有する構造単位(b-2)を含有するBブロックとを有する。ブロック共重合体を構成することで、Aブロックの構造単位、Bブロックの構造単位が局在化し、効率的に着色材である黄色アゾ系顔料、水性分散媒体と好適に作用することができ、分散性能が向上する。

[0018] (Aブロック) 前記Aブロックは、式(1)で表される基を有する構造単位(a-1)および酸性基を有する構造単位(a-2)を含有する。

[0019] (構造単位(a-1)) 前記Aブロックは、式(1)で表される基を有する構造単位(a-1)を含有する。構造単位(a-1)を有することで、Aブロックの分散媒体である水性分散媒体との親和性が向上する。前記構造単位(a-1)は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0020]
$$*-(R^{12}O)_{m1}-R^{11} \quad (1)$$

[式(1)において、 R^{11} は水素原子または炭素数が1～3のアルキル基を表す。 R^{12} は炭素数が1～3のアルキレン基を表す。 $m1$ は2～30の整数を示す。なお、複数存在する R^{12} は、それぞれ同一であっても異なってもよい。*は結合手を表す。]

[0021] 前記 R^{11} で示される炭素数が1～3のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状のい

ずれでもよいが、直鎖状が好ましい。前記 R^{11} で示される炭素数が 1 ～ 3 のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。

前記 R^{12} で示される炭素数が 1 ～ 3 のアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよいが、直鎖状が好ましい。前記 R^{12} で示される炭素数が 1 ～ 3 のアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロパン-1, 2-ジイル基等が挙げられる。 R^{12} は、エチレン基またはトリメチレン基が好ましい。

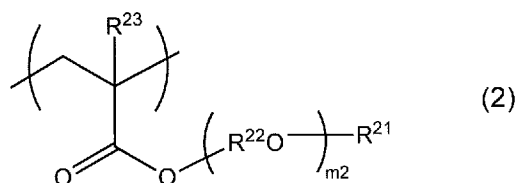
前記 m_1 は、2 以上、好ましくは 5 以上であり、30 以下、好ましくは 20 以下、さらに好ましくは 15 以下である。

[0022] 前記構造単位 (a-1) において、前記式 (1) で表される基は、側鎖部分に導入されている。前記式 (1) で表される基は、主鎖を構成する炭素原子に直接結合していてもよいし、他の原子を介して結合していてもよい。前記式 (1) で表される基は、主鎖を構成する炭素原子に、エステル結合 ($-CO-O-$) またはアミド結合 ($-CO-NH-$) を介して結合していることが好ましい。なお、アミド基、エステル基の結合方向は特に限定されない。

前記構造単位 (a-1) を形成するモノマーとしては、分子中に、1 つの炭素-炭素二重結合と、前記式 (1) で表される基を 1 つ有する化合物が挙げられる。

[0023] 前記構造単位 (a-1) は、式 (2) で表される構造単位が好ましい。

[0024] [化1]



[式 (2) において、 R^{21} は、水素原子または炭素数が 1 ～ 3 のアルキル基を表す。 R^{22} は、炭素数が 1 ～ 3 のアルキレン基を表す。 R^{23} は、水素原子また

はメチル基を表す。m 2は2～30の整数を示す。なお、複数存在するR²²は、それぞれ同一であっても異なってもよい。]

[0025] 前記R²¹で示される炭素数が1～3のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよいが、直鎖状が好ましい。前記R²¹で示される炭素数が1～3のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。

前記R²²で示される炭素数が1～3のアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよいが、直鎖状が好ましい。前記R²²で示される炭素数が1～3のアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロパン-1, 2-ジイル基等が挙げられる。前記R²²は、エチレン基またはトリメチレン基が好ましい。

前記m 2は、2以上、好ましくは5以上であり、30以下、好ましくは20以下、さらに好ましくは15以下である。

前記R²³は水素原子が好ましい。

[0026] 前記式(2)で表される構造単位を構成するモノマーとしては、ポリアルキレングリコール構造を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。なお、ポリアルキレングリコール部分は、例えばエチレンオキシドとプロピレンオキシドとの混合体でもよい。前記ポリアルキレングリコール構造を有する(メタ)アクリレートとしては、ポリエチレングリコール(重合度=2～30)メチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(重合度=2～30)エチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(重合度=2～30)プロピルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(重合度=2～30)モノ(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコール構造を有する(メタ)アクリレート；ポリプロピレングリコール(重合度=2～30)メチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(重合度=2～30)エチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(重合度=2～30)プロピルエーテル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(重合度=2～30)モ

ノ（メタ）アクリレート等のポリプロピレングリコール構造単位を有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。

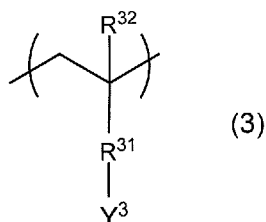
[0027] 前記構造単位（ $a-1$ ）の含有率は、前記Aブロック100質量%中において10質量%以上が好ましく、より好ましくは15質量%以上、さらに好ましくは20質量%以上であり、70質量%以下が好ましく、より好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下である。前記構造単位（ $a-1$ ）の含有率が前記範囲内であれば水性分散媒体との親和性が一層高くなる。

[0028] （構造単位（ $a-2$ ）） 前記Aブロックは、酸性基を有する構造単位（ $a-2$ ）を含有する。前記Aブロックが構造単位（ $a-2$ ）を所定量含有することで、分散媒体である水性分散媒体との親和性がより良好となる。前記構造単位（ $a-2$ ）は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0029] 前記酸性基を有する構造単位（ $a-2$ ）が有する酸性基としては、カルボキシ基（ $-COOH$ ）、スルホン酸基（ $-SO_3H$ ）、リン酸基（ $-OPO_3H_2$ ）、ホスホン酸基（ $-PO_3H_2$ ）、ホスフィン酸基（ $-PO_2H_2$ ）が挙げられ、カルボキシ基またはスルホン酸基が好ましく、カルボキシ基がより好ましい。

[0030] 前記酸性基を有する構造単位（ $a-2$ ）としては、式（3）で表される構造単位が好ましい。

[0031] [化2]



[式（3）において、 R^{31} は単結合または2価の有機基を表す。 R^{32} は水素原子またはメチル基を表す。 Y^3 は酸性基を表す。]

[0032] 式(3)において、 R^{31} で表される2価の有機基としては、例えば、アルキレン基、アリーレン基、アミド基($-\text{CONH}-R^{311}$ 基)、エステル基($-\text{COO}-R^{312}$ 基)等が挙げられ、好ましくは $-\text{CONH}-R^{311}$ 基または $-\text{COO}-R^{312}$ 基である。なお、アミド基、エステル基の結合方向は特に限定されないが、アミド基の結合態様としては $\text{C}-\text{CO}-\text{NH}-R^{311}-Y^3$ が好ましく、エステル基の結合態様としては $\text{C}-\text{CO}-\text{O}-R^{312}-Y^3$ が好ましい。

[0033] 前記 R^{311} は、好ましくはアルキレン基($-R^{3111}$ 基)またはエステル基($-R^{3112}-\text{O}-\text{CO}-R^{3113}$ 基)であり、より好ましくはアルキレン基である。なお、エステル基の結合方向は特に限定されないが、エステル基の結合態様としては $-R^{3112}-\text{O}-\text{CO}-R^{3113}-Y^3$ が好ましい。

前記 R^{3111} は、好ましくはアルキレン基、より好ましくは直鎖状アルキレン基または分岐鎖状アルキレン基、さらに好ましくは炭素数1~10の直鎖状アルキレン基または炭素数3~10の分岐鎖状アルキレン基である。具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、tert-ブチレン基等が挙げられる。

前記 R^{3112} は、好ましくはアルキレン基、より好ましくは直鎖状アルキレン基または分岐鎖状アルキレン基、さらに好ましくは炭素数1~10の直鎖状アルキレン基または炭素数3~10の分岐鎖状アルキレン基であり、さらに好ましくは炭素数1~4の直鎖状アルキレン基である。具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基等が挙げられる。

前記 R^{3113} は、好ましくは直鎖状アルキレン基、分岐鎖状アルキレン基、環状アルキレン基またはアリーレン基であり、より好ましくは炭素数1~10の直鎖状アルキレン基、炭素数3~10の分岐鎖状アルキレン基、炭素数6~10の環状アルキレン基または炭素数6~10のアリーレン基であり、さらに好ましくは炭素数1~4の直鎖状アルキレン基である。具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメ

チレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基等が挙げられる。

[0034] 前記 R^{312} は、好ましくはアルキレン基 ($-R^{3121}-$ 基) またはエステル基 ($-R^{3122}-O-CO-R^{3123}-$ 基) であり、より好ましくはアルキレン基である。なお、エステル基の結合方向は特に限定されないが、エステル基の結合態様としては $-R^{3122}-O-CO-R^{3123}-Y^3$ が好ましい。

前記 R^{3121} は、好ましくはアルキレン基、より好ましくは直鎖状アルキレン基または分岐鎖状アルキレン基、さらに好ましくは炭素数 1～10 の直鎖状アルキレン基または炭素数 3～10 の分岐鎖状アルキレン基である。具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、tert-ブチレン基等が挙げられる。

前記 R^{3122} は、好ましくはアルキレン基、より好ましくは直鎖状アルキレン基または分岐鎖状アルキレン基、さらに好ましくは炭素数 1～10 の直鎖状アルキレン基または炭素数 3～10 の分岐鎖状アルキレン基であり、さらに好ましくは炭素数 1～4 の直鎖状アルキレン基である。具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基等が挙げられる。

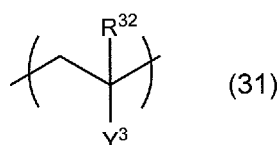
前記 R^{3123} は、好ましくはアルキレン基またはアリーレン基、より好ましくは直鎖状アルキレン基、分岐鎖状アルキレン基、環状アルキレン基またはアリーレン基、さらに好ましくは炭素数 1～10 の直鎖状アルキレン基、炭素数 3～10 の分岐鎖状アルキレン基、炭素数 6～10 の環状アルキレン基または炭素数 6～10 のアリーレン基であり、さらに好ましくは炭素数 1～4 の直鎖状アルキレン基である。具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基等が挙げられる。

[0035] 式 (3) における Y^3 で表される酸性基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基が挙げられ、カルボキシ基またはスルホン酸基が好ましく、カルボキシ基がより好ましい。

[0036] 前記酸性基を有する構造単位（a-2）としては、式（3）において、 R^{31} が単結合、 R^{32} が水素原子またはメチル基、 Y^3 が酸性基である構造単位； R^{31} がアミド基（ $-\text{CONH}-R^{311}-$ 基）、 R^{311} がアルキレン基、 R^{32} が水素原子またはメチル基、 Y^3 が酸性基である構造単位； R^{31} がエステル基（ $-\text{COO}-R^{3121}-$ 基）、 R^{3121} がアルキレン基、 R^{32} が水素原子またはメチル基、 Y^3 が酸性基である構造単位；および、 R^{31} がエステル基（ $-\text{COO}-R^{312}-$ 基）、 R^{312} がエステル基（ $-\text{R}^{3122}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^{3123}-$ 基）、 R^{3122} がアルキレン基、 R^{3123} がアルキレン基またはアリーレン基、 R^{32} が水素原子またはメチル基、 Y^3 が酸性基である構造単位よりなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

[0037] 前記構造単位（a-2）は、式（31）で表される構造単位および／または式（32）で表される構造単位であることがより好ましい。

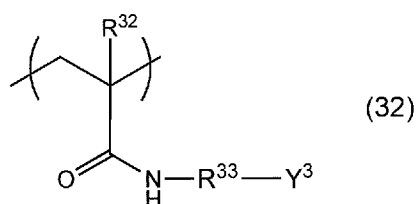
[0038] [化3]



[式（31）において、 R^{32} は水素原子またはメチル基を表す。 Y^3 は酸性基を表す。]

[0039] 式（31）における Y^3 で表される酸性基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基が挙げられ、カルボキシ基またはスルホン酸基が好ましく、カルボキシ基がより好ましい。式（31）における R^{32} は、水素原子が好ましい。

[0040] [化4]



[式(32)において、 R^{32} は水素原子またはメチル基を表す。 R^{33} はアルキレン基を表す。 Y^3 は酸性基を表す。]

[0041] 式(32)における R^{33} で表されるアルキレン基は、好ましくは直鎖状アルキレン基または分岐鎖状アルキレン基であり、より好ましくは炭素数1~10の直鎖状アルキレン基または炭素数3~10の分岐鎖状アルキレン基である。具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、*tert*-ブチレン基等が挙げられる。

式(32)における Y^3 で表される酸性基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基が挙げられ、カルボキシ基またはスルホン酸基が好ましく、カルボキシ基がより好ましい。式(32)における R^{32} は、水素原子が好ましい。

[0042] 前記構造単位(a-2)を形成するモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、ビニルスルホン酸、1-プロペン-2-スルホン酸、リン酸ビニル、リン酸イソプロペニル、ビニルホスホン酸、イソプロペニルホスホン酸、ビニルホスフィン酸、(1-メチルエテニル)ホスフィン酸、コハク酸水素2-((メタ)アクリロイルオキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、2-((メタ)アクリロイルオキシ)エタンスルホン酸、(メタ)アクリルアミド*tert*-ブチルスルホン酸、および、(メタ)アクリル酸2-(ホスホノオキシ)エチルよりなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリルアミド*tert*-ブチルスルホン酸がより好ましい。

[0043] 前記構造単位(a-2)の含有率は、前記Aブロック100質量%中にあって9質量%以上が好ましく、より好ましくは11質量%以上、さらに好ましくは13質量%以上であり、38質量%以下が好ましく、より好ましくは36質量%以下、さらに好ましくは34質量%以下である。前記構造単位(a-2)の含有率が前記範囲内であれば着色組成物の粘度安定性が一層良好となる。

[0044] 前記Aブロック100質量%中の構造単位(a-1)と構造単位(a-2)の合計含有率は、19質量%以上が好ましく、より好ましくは26質量%以上、さらに好ましくは33質量%以上である。前記構造単位(a-1)と構造単位(a-2)との合計含有率が前記範囲内であれば水性分散媒体との親和性が一層高くなる。

[0045] 前記Aブロック中の構造単位(a-1)と構造単位(a-2)との質量比(a-1/a-2)は、0.25以上が好ましく、より好ましくは0.30以上、さらに好ましくは0.35以上であり、7.8以下が好ましく、より好ましくは6.7以下、さらに好ましくは5.6以下である。前記質量比(a-1/a-2)が前記範囲内であれば着色組成物の粘度安定性が一層良好となる。

[0046] Aブロックは、構造単位(a-1)および構造単位(a-2)のみから構成されていても良いし、他の構造単位が含まれていてもよい。

[0047] (他の構造単位)

前記Aブロックは、本発明の効果を損なわない程度に、前記構造単位(a-1)および構造単位(a-2)以外の他の構造単位を含有してもよい。

前記他の構造単位としては、(メタ)アクリルモノマーに由来する構造単位、(メタ)アクリルモノマー以外のビニルモノマーに由来する構造単位が挙げられる。他の構造単位は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0048] 前記(メタ)アクリルモノマーとしては、鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリレート、環状アルキル基を有する(メタ)アクリレート、芳香族基を有する(メタ)アクリレート、ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート、アルコキシ基を有する(メタ)アクリレート、環状エーテル基を有する(メタ)アクリレートおよびラクトン変性ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートよりなる群から選択される1種または2種以上のビニルモノマーが挙げられる。

[0049] 前記鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリレートとしては、直鎖アルキ

ル基を有する（メタ）アクリレート、分岐鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0050] 前記直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、直鎖アルキル基の炭素数が1～20である直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートが好ましく、直鎖アルキル基の炭素数が1～10である直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートがより好ましく、直鎖アルキル基の炭素数が1～5である直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートがさらに好ましい。前記直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ペンチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸n-ノニル、（メタ）アクリル酸n-デシル、（メタ）アクリル酸n-ラウリル、（メタ）アクリル酸n-ステアリル等が挙げられる。

[0051] 前記分岐鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、分岐鎖アルキル基の炭素数が3～20である分岐鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートが好ましく、分岐鎖アルキル基の炭素数が3～10である分岐鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートが好ましい。前記分岐鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸sec-ブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸イソデシル等が挙げられる。

[0052] 前記環状アルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、環状アルキル基の炭素数が6～12の環状アルキル基を有する（メタ）アクリレートであることが好ましい。環状アルキル基としては、単環構造を有する環状アルキル基（例えば、シクロアルキル基）、橋かけ環構造を有する環状アルキル基（例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基）が挙げられる。単環構造の環状アルキル基を有する（メタ）アクリレートの具体例と

しては、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸メチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロドデシル等が挙げられる。橋かけ環構造を有する環状アルキル基を有する（メタ）アクリレートの具体例としては、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニルオキシエチル、（メタ）アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、（メタ）アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル等が挙げられる。

[0053] 前記芳香族基を有する（メタ）アクリレートとしては、芳香族基の炭素数が6～12の芳香族基を有する（メタ）アクリレートであることが好ましく、芳香族基の炭素数が6～9の芳香族基を有する（メタ）アクリレートであることがより好ましい。芳香族基としては、アリール基等を挙げることができ、またアルキルアリール基、アラルキル基、アリールオキシアルキル基等のように鎖状部分を有していてもよい。芳香族基を有する（メタ）アクリレートの具体例としては、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル等が挙げられる。

[0054] 前記ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートであることが好ましい。ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートのヒドロキシアルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～5がより好ましい。前記ヒドロキシアルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、1つのヒドロキシ基を有することが好ましい。前記ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートの具体例としては、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸8-ヒドロキシオクチル、（メタ）アクリル酸10-ヒドロキシデシル、（メタ）アクリル酸12-ヒドロキシラウリル等が挙げられる。これらの中でも炭素数が1～5であるヒドロキシアルキル基を有する（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0055] 前記アルコキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル等が挙げられる。

[0056] 前記環状エーテル基を有する（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフラニルメトキシエチル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフラニルメトキシプロピル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフラニルメトキシイソプロピル、（メタ）アクリル酸（3-エチルオキセタン-3-イル）メチル、（メタ）アクリル酸（2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）メチル、環状トリメチロールプロパンホルマー（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸2-〔（2-テトラヒドロピラニル）オキシ〕エチル、（メタ）アクリル酸（1,3-ジオキソラン-4-イル）メチル等が挙げられる。

[0057] 前記ラクトン変性ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、前記ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートにラクトンを付加したものが挙げられ、カプロラクトンを付加したものが好ましい。ラクトンの付加量は、1mol～10molが好ましく、1mol～5molがより好ましい。前記ラクトン変性ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチルのカプロラクトン1mol付加物、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチルのカプロラクトン2mol付加物、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチルのカプロラクトン3mol付加物、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチルのカプロラクトン4mol付加物、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチルのカプロラクトン5mol付加物、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチルのカプロラクトン10mol付加物等が好ましい。

[0058] 前記（メタ）アクリルモノマー以外のビニルモノマーに由来する構造単位を形成し得るビニルモノマーの具体例としては、 α -オレフィン、ヘテロ環を含有するビニルモノマー、ビニルアミド、カルボン酸ビニル、ジエン類等

が挙げられる。これらのビニルモノマーはヒドロキシ基、エポキシ基を有していてもよい。

[0059] α -オレフィンとしては、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等が挙げられる。

ヘテロ環を含有するビニルモノマーとしては、2-ビニルチオフェン等が挙げられる。

ビニルアミドとしては、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等が挙げられる。

カルボン酸ビニルとしては、酢酸ビニル、ピバル酸ビニル、安息香酸ビニル等が挙げられる。

ジエン類としては、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等が挙げられる。

[0060] Aブロックは、後述する含窒素ヘテロ環基を有する構造単位(b-1)を実質的に含有しないことが好ましい。すなわち含窒素ヘテロ環基を有する構造単位(b-1)の含有率は、Aブロック100質量%中において、好ましくは3質量%以下であり、より好ましくは1質量%以下がより好ましく、さらに好ましくは0.1質量%以下である。

[0061] Aブロックにおいて2種以上の構造単位が含有される場合は、Aブロックに含有される各種構造単位は、Aブロック中においてランダム共重合、ブロック共重合等の何れの態様で含有されていてもよく、均一性の観点からランダム共重合の態様で含有されていることが好ましい。例えば、Aブロックが、a1ブロックからなる構造単位とa2ブロックとからなる構造単位との共重合体により形成されていてもよい。

[0062] (Bブロック) 前記Bブロックは、含窒素ヘテロ環基を有する構造単位(b-1)および脂肪族炭化水素基を有する構造単位(b-2)を含有する。

[0063] (構造単位(b-1)) 前記Bブロックは、含窒素ヘテロ環基を有する構造単位(b-1)を含有する。含窒素ヘテロ環基を有する構造単位(b-1)

）を有することで、着色材である黄色アゾ系顔料と高い親和性を有する。前記構造単位（b-1）は、1種のみでもあってもよいし、2種以上を有していてもよい。

[0064] 含窒素ヘテロ環基としては、4-ピリジル基、1-イミダゾール基、2-ピリジル基、9-カルバゾール基等の芳香族ヘテロ環基；1-ピペリジル基、1-ピロリジル基、4-モルホリノ基、ラクタム基等の非芳香族ヘテロ環が挙げられ、好ましくはラクタム基である。

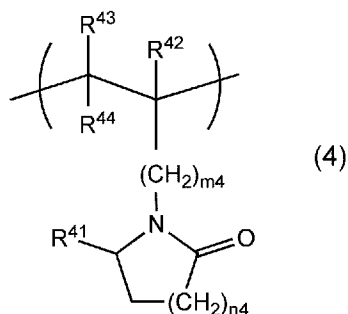
[0065] 前記ラクタム基とは、ラクタム化合物の窒素原子に結合する水素原子やアルキル基を除去して得られる基を意味する。なお、前記ラクタム基は、カルボキシ基、スルホン酸基およびこれらのエステルや塩；アミノ基；ヒドロキシ基；アルキル基等で置換されていてもよい。

[0066] 前記ラクタム化合物としては、カプロラクタム；N-エチルカプロラクタム、N-イソプロピルカプロラクタム、N-イソブチルカプロラクタム、N-ノルマルプロピルカプロラクタム、N-ノルマルブチルカプロラクタム、N-シクロヘキシルカプロラクタム等のN-アルキルカプロラクタム類；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N-エチル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-イソブチル-2-ピロリドン、N-ノルマルプロピル-2-ピロリドン、N-ノルマルブチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン等のピロリドン類；2-ピペリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-エチル-2-ピペリドン、N-イソプロピル-2-ピペリドン等のピペリドン類等が挙げられる。

[0067] 前記構造単位（b-1）としては、下記式（4）で表される構造単位が好ましい。

[0068]

[化5]



[式(4)において、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} および R^{44} は、同一または異なって、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基を示す。 m_4 は0～4の整数を示す。 n_4 は1～3の整数を示す。]

[0069] 前記 $R^{41} \sim R^{44}$ におけるアルキル基の炭素数としては、1～6が好ましく、より好ましくは1～4である。前記アルキル基として、メチル基、エチル基が好ましく、より好ましくはメチル基である。前記 $R^{41} \sim R^{44}$ における置換基としては、特に制限されないが、カルボキシ基、スルホン酸基およびこれらのエステルや塩；アミノ基；ヒドロキシ基等が挙げられる。

[0070] 前記 R^{41} としては水素原子またはメチル基であることが好ましく、より好ましくは水素原子である。

前記 $R^{42} \sim R^{44}$ としては水素原子であることが好ましい。

前記 m_4 としては、0～2の整数であることが好ましく、より好ましくは0～1の整数であり、さらに好ましくは0である。

前記 n_4 としては、1または2であることが好ましく、より好ましくは1である。

[0071] 前記式(4)で表される構造単位を形成するビニルモノマーとしては、例えば、N-ビニルピロリドン、N-ビニル-5-メチルピロリドン、N-ビニル-5-エチルピロリドン、N-ビニル-5-プロピルピロリドン、N-ビニル-5-ブチルピロリドン、1-(2-プロペニル)-2-ピロリドン等の5員環ラクタム基を有するビニルモノマー；N-ビニルピペリドン等の6員環ラクタム基を有するビニルモノマー；N-ビニルカプロラクタム等の

7員環ラクタム基を有するビニルモノマー等が挙げられる。前記式(4)で表される構造単位を形成するビニルモノマーは、1種または2種以上を用いることができる。これらの中でも5員環ラクタム基を有するビニルモノマーが好ましく、N-ビニルピロリドンがより好ましい。

[0072] 前記Bブロック100質量%中の構造単位(b-1)の含有率は、51質量%以上が好ましく、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上であり、99質量%以下が好ましく、より好ましくは95質量%以下、さらに好ましくは90質量%以下である。前記構造単位(b-1)の含有率が前記範囲内であれば黄色アゾ系顔料への吸着が良好となる。

[0073] (構造単位(b-2)) 前記Bブロックは、脂肪族炭化水素基を有する構造単位(b-2)を含有する。脂肪族炭化水素基を有する構造単位(b-2)を有することで、黄色アゾ系顔料への吸着がより良好となる。前記構造単位(b-2)は、1種のみでもあってもよいし、2種以上を有していてもよい。

[0074] 前記脂肪族炭化水素基を有する構造単位(b-2)において、脂肪族炭化水素基は、側鎖部分に導入されており、その位置は、好ましくは主鎖から2原子以上離れた位置である。本明細書において、炭化水素基が主鎖から2原子以上離れた位置にあるとは、側鎖が結合した、重合体の主鎖上の炭素原子の位置を0(ゼロ)とし、その位置から側鎖の2番目の原子以降の位置に炭化水素基が結合している状態をいう。側鎖上の原子は、炭素以外の原子または置換基であってもよい。

[0075] 前記脂肪族炭化水素基としては、直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、単環構造のアルキル基、多環構造のアルキル基等が挙げられ、好ましくは直鎖状アルキル基、単環構造のアルキル基である。

[0076] 前記直鎖状アルキル基の炭素数としては、炭素数1~20が好ましく、炭素数1~10がより好ましく、炭素数1~5がさらに好ましい。前記直鎖状アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ラ

ウリル基等が挙げられる。

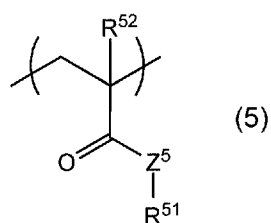
前記分岐鎖状アルキル基の炭素数としては、炭素数 3～20 が好ましく、炭素数 3～10 がより好ましく、炭素数 3～5 がさらに好ましい。分岐鎖状アルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ネオペンチル基、イソオクチル基等が挙げられる。

[0077] 前記単環構造のアルキル基の炭素数としては、4～18 が好ましく、6～12 がより好ましく、6～10 がさらに好ましい。単環構造のアルキル基としては、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロドデシル基、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

前記多環構造のアルキル基の炭素数としては、5～20 が好ましく、7～18 がより好ましく、9～15 がさらに好ましい。多環構造のアルキル基としては、ボルニル基、イソボルニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基等が挙げられる。

[0078] 前記構造単位 (b-2) は、式 (5) で表される構造単位が好ましい。

[0079] [化6]



[式 (5) において、 R^{51} は、脂肪族炭化水素基を表す。 Z^5 は、O または NH を表す。 R^{52} は、水素原子またはメチル基を表す。]

[0080] 前記 R^{51} で表される脂肪族炭化水素基としては、直鎖状アルキル基、分岐鎖状アルキル基、単環構造のアルキル基、多環構造のアルキル基等が挙げられ

、好ましくは直鎖状アルキル基または単環構造のアルキル基である。

前記 R⁵¹で表される前記直鎖状アルキル基の炭素数としては、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～5がさらに好ましい。

前記 R⁵¹で表される分岐鎖状アルキル基の炭素数としては、3～20が好ましく、3～10がより好ましく、3～5がさらに好ましい。

前記 R⁵¹で表される単環構造のアルキル基の炭素数としては、4～18が好ましく、6～12がより好ましく、6～10がさらに好ましい。

前記 R⁵¹で表される多環構造のアルキル基の炭素数としては、5～20が好ましく、7～18がより好ましく、9～15がさらに好ましい。

Z⁵は、Oが好ましい。

R⁵²は、水素原子が好ましい。

[0081] 式(5)で表される構造単位を形成するビニルモノマーとしては、直鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリレート、分岐鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリレート、単環構造のアルキル基を有する(メタ)アクリレート、多環構造のアルキル基を有する(メタ)アクリレート、直鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリルアミド、分岐鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリルアミド、単環構造のアルキル基を有する(メタ)アクリルアミド、多環構造のアルキル基を有する(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。これらの中でも、直鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリレートおよび単環構造のアルキル基を有する(メタ)アクリレートよりなる群から選択される1種または2種以上の(メタ)アクリレートが好ましい。

[0082] 前記直鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリレートとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸n-ノニル、(メタ)アクリル酸n-デシル、(メタ)アクリル酸n-ラウリル、(メタ)アクリル酸n-ステアリル等が挙げられる。

[0083] 前記分岐鎖状アルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸 *sec*-ブチル、（メタ）アクリル酸 *tert*-ブチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸 2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸イソデシル等が挙げられる。

[0084] 前記単環構造のアルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸メチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロドデシル、（メタ）アクリル酸 3, 3, 5-（トリメチル）シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸 4-（*tert*-ブチル）シクロヘキシル等が挙げられる。

[0085] 前記多環構造のアルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、（メタ）アクリル酸ボルニル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸 1-アダマンチル、（メタ）アクリル酸 2-アダマンチル、（メタ）アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチル、（メタ）アクリル酸 2-エチル-2-アダマンチル、（メタ）アクリル酸ノルボルニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニルオキシエチル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル等が挙げられる。

[0086] 前記 B ブロック 100 質量%中の構造単位（b-2）の含有率は、1 質量%以上が好ましく、より好ましくは 5 質量%以上、さらに好ましくは 10 質量%以上であり、49 質量%以下が好ましく、より好ましくは 40 質量%以下、さらに好ましくは 30 質量%以下である。前記構造単位（b-2）の含有率が前記範囲内であれば黄色アゾ系顔料の分散性を一層高めることができる。

[0087] 前記 B ブロック 100 質量%中の構造単位（b-1）と構造単位（b-2）の合計含有率は、56 質量%以上が好ましく、より好ましくは 60 質量%以上、さらに好ましくは 65 質量%以上、特に好ましくは 90 質量%以上である。前記構造単位（b-1）と構造単位（b-2）との合計含有率が前記

範囲内であれば黄色アゾ系顔料の分散性を一層高めることができる。

[0088] 前記Bブロック中の構造単位 (b-1) と構造単位 (b-2) との質量比 (b-1 / b-2) は、1.04以上が好ましく、より好ましくは1.1以上、さらに好ましくは1.2以上であり、99以下が好ましく、より好ましくは1.9以下、さらに好ましくは9以下である。前記質量比 (b-1 / b-2) が前記範囲内であれば黄色アゾ系顔料の分散性を一層高めることができる。

[0089] (他の構造単位)

前記Bブロックは、本発明の効果を損なわない程度に、前記構造単位 (b-1) および構造単位 (b-2) 以外の他の構造単位を含有してもよい。Bブロックの他の構造単位を形成し得るビニルモノマーの具体例としては、Aブロックの構造単位を形成し得るモノマー、他の構造単位を形成し得るモノマーの具体例として例示したものと同一のものを挙げるることができる。

[0090] Bブロック中の構造単位 (a-1) の含有率は、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下であり、構造単位 (a-1) を含有しないことが特に好ましい。

[0091] Bブロック中の構造単位 (a-2) の含有率は、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下であり、構造単位 (a-2) を含有しないことが特に好ましい。

[0092] Bブロックにおいて2種以上の構造単位が含有される場合は、Bブロックに含有される各種構造単位は、Bブロック中においてランダム共重合、ブロック共重合等の何れの態様で含有されていてもよく、均一性の観点からランダム共重合の態様で含有されていることが好ましい。例えば、Bブロックが、b1ブロックからなる構造単位とb2ブロックとからなる構造単位との共重合体により形成されていてもよい。

[0093] (ブロック共重合体)

ブロック共重合体の構造は、線状ブロック共重合体であることが好ましい。また、線状ブロック共重合体は、いずれの構造 (配列) であっても良いが

、線状ブロック共重合体の物性、または組成物の物性の観点から、AブロックをA、BブロックをBと表現したとき、 $(A-B)_m$ 型、 $(A-B)_m-A$ 型および $(B-A)_m-B$ 型（ m は1以上の整数、例えば1～3の整数）よりなる群から選択される少なくとも1種の構造を持つ共重合体であることが好ましい。これらの中でも、加工時の取扱い性、組成物の物性の観点から、A-B型ジブロック共重合体であることが好ましい。A-B型ジブロック共重合体を構成することで、Aブロックに構造単位（ $a-1$ ）および構造単位（ $a-2$ ）と、Bブロックに構造単位（ $b-1$ ）とが局在化し、効率的に黄色アゾ系顔料（着色材）と、水性分散媒体と好適に作用することができると考えられる。前記ブロック共重合体は、AブロックおよびBブロック以外の他のブロックを有していてもよい。

[0094] Aブロックの含有率は、ブロック共重合体全体100質量%中において、50質量%以上が好ましく、より好ましくは60質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上であり、99質量%以下が好ましく、より好ましくは95質量%以下、さらに好ましくは90質量%以下である。

Bブロックの含有率は、ブロック共重合体全体100質量%中において、1質量%以上が好ましく、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上であり、50質量%以下が好ましく、より好ましくは40質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下である。AブロックおよびBブロックの含有率を前記範囲内に調整することで、分散剤としての分散性能がより一層向上する。

[0095] ブロック共重合体中のAブロックとBブロックとの質量比（Aブロック／Bブロック）は、50／50以上が好ましく、より好ましくは60／40以上、さらに好ましくは70／30以上であり、99／1以下が好ましく、より好ましくは95／5以下、さらに好ましくは90／10以下である。AブロックとBブロックとの質量比が前記範囲内であれば、分散剤としての分散性能がより一層向上する。

[0096] 前記構造単位（ $a-1$ ）の含有率は、ブロック共重合体全体100質量%

中において、5質量%以上が好ましく、より好ましくは8質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上であり、63質量%以下が好ましく、より好ましくは54質量%以下、さらに好ましくは45質量%以下である。

[0097] 前記構造単位(a-2)の含有率は、ブロック共重合体全体100質量%中において、5質量%以上が好ましく、より好ましくは7質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上であり、34質量%以下が好ましく、より好ましくは31質量%以下、さらに好ましくは28質量%以下である。

[0098] 前記構造単位(b-1)の含有率は、ブロック共重合体全体100質量%中において、5質量%以上が好ましく、より好ましくは7質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上であり、49.5質量%以下が好ましく、より好ましくは45質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。

[0099] 前記構造単位(b-2)の含有率は、ブロック共重合体全体100質量%中において、0.1質量%以上が好ましく、より好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは3質量%以上であり、24.5質量%以下が好ましく、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下である。

[0100] 前記ブロック共重合体の酸価(中和前酸価)は、50mg KOH/g以上が好ましく、より好ましくは60mg KOH/g以上、さらに好ましくは70mg KOH/g以上であり、200mg KOH/g以下が好ましく、より好ましくは180mg KOH/g以下、さらに好ましくは160mg KOH/g以下である。前記ブロック共重合体の酸価が前記範囲内であれば着色組成物の粘度安定性が良好となる。

[0101] 前記ブロック共重合体の分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(以下「GPC」という)法により測定される。前記ブロック共重合体の重量平均分子量(Mw)は5,000以上が好ましく、より好ましくは8,000以上、さらに好ましくは10,000以上であり、40,000以下が好ましく、より好ましくは30,000以下、さらに好ましくは20,000以下である。Mwが前記範囲内にあれば、分散剤に使用した際の分散性能がより良好となる。

[0102] 前記ブロック共重合体の分子量分布は、2.5以下が好ましく、より好ましくは2.0以下、さらに好ましくは1.8以下である。なお、本明細書において、分子量分布とは、（ブロック共重合体の重量平均分子量（ M_w ））／（ブロック共重合体の数平均分子量（ M_n ））によって求められるものである。値が小さいほど分子量分布の幅が狭い、分子量の揃った共重合体となり、その値が1.0のとき最も分子量分布の幅が狭い。即ち、分子量分布の下限値は1.0である。ブロック共重合体の分子量分布が、2.5を超えると、分子量の小さいものや、分子量の大きいものが含まれることになる。

[0103] （ブロック共重合体の製造方法）

ブロック共重合体の製造方法としては、ビニルモノマーの重合反応によって、Aブロックを先に製造し、AブロックにBブロックのモノマーを重合する方法；Bブロックを先に製造し、BブロックにAブロックのモノマーを重合する方法；AブロックとBブロックとを別々に製造した後、AブロックとBブロックとをカップリングする方法等が挙げられる。

[0104] 重合法は特に限定されないが、リビング重合が好ましい。すなわち、前記ブロック共重合体としては、リビング重合により重合されたものが好ましい。

リビング重合は、連鎖重合における開始反応、成長反応、停止反応、連鎖移動反応の4つの素反応のなかで、停止反応および連鎖移動反応のような副反応が実質的に伴わず、反応点（重合成長末端）が失活することなくビニルモノマーが反応しポリマー鎖が成長する。そのため、分子量分布が狭く、均一な組成の共重合体の製造が容易である。リビング重合には、リビングラジカル重合、リビングアニオン重合、リビングカチオン重合等がある。これらの中でも、重合の簡便性の観点から、リビングラジカル重合が好ましい。また、リビングラジカル重合は、従来のラジカル重合の簡便性と汎用性を保ちながら、分子量分布の精密制御、均一な組成のポリマーの製造が容易である点で好ましい。

[0105] リビングラジカル重合には、重合成長末端を安定化させる手法の違いによ

り、ニトロキサイドラジカルを生じ得る化合物を用いる方法（ニトロキサイド法；NMP法）；銅やルテニウム等の金属錯体を用いて、ハロゲン化合物を重合開始化合物として、その重合開始化合物からリビング的に重合させる方法（ATRP法）；ジチオカルボン酸エステルやザンテート化合物を用いる方法（RAFT法）；有機テルル化合物を用いる方法（TERP法）；有機ヨウ素化合物を用いる方法（ITP法）；ヨウ素化合物を重合開始化合物とし、リン化合物、窒素化合物、酸素化合物、または炭化水素等の有機化合物を触媒として用いる方法（可逆的移動触媒重合；RTCP法、可逆的触媒媒介重合；RCMP法）等の方法がある。これらの方法のなかでも、使用できるモノマーの多様性、高分子領域での分子量制御、均一な組成、または着色の観点から、TERP法を用いることが好ましい。

[0106] TERP法とは、有機テルル化合物を連鎖移動剤として用い、ラジカル重合性化合物（ビニルモノマー）を重合させる方法であり、例えば、国際公開第2004/14848号、国際公開第2004/14962号、国際公開第2004/072126号、国際公開第2004/096870号および国際公開第2020/116144号に記載された方法である。

[0107] TERP法の具体的な重合法としては、下記（a）～（d）が挙げられる。

（a）ビニルモノマーを、式（T1）で表される有機テルル化合物を用いて重合する方法。

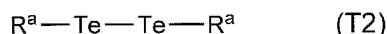
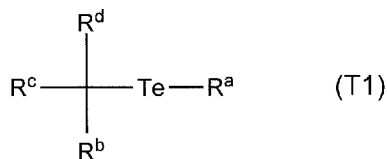
（b）ビニルモノマーを、式（T1）で表される有機テルル化合物とアゾ系重合開始剤との混合物を用いて重合する方法。

（c）ビニルモノマーを、式（T1）で表される有機テルル化合物と式（T2）で表される有機ジテルリド化合物との混合物を用いて重合する方法。

（d）ビニルモノマーを、式（T1）で表される有機テルル化合物とアゾ系重合開始剤と式（T2）で表される有機ジテルリド化合物との混合物を用いて重合する方法。

[0108]

[化7]



[式 (T1) において、 R^a は、炭素数1～8のアルキル基、アリール基または芳香族ヘテロ環基を示す。 R^b および R^c は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示す。 R^d は、炭素数1～8のアルキル基、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、アルコキシ基、アシル基、アミド基、オキシカルボニル基、シアノ基、アリール基またはプロパルギル基を示す。

式 (T2) において、 R^a は、炭素数1～8のアルキル基、アリール基または芳香族ヘテロ環基を示す。]

[0109] 式 (T1) で表される有機テルル化合物は、具体的にはエチル＝2－メチルー2－ n －ブチルテラニループロピオネート、エチル＝2－ n －ブチルテラニループロピオネート、(2－ヒドロキシエチル)＝2－メチルーメチルテラニループロピオネート等、国際公開第2004/14848号、国際公開第2004/14962号、国際公開第2004/072126号、国際公開第2004/096870号および国際公開第2020/116144号に記載された有機テルル化合物が挙げられる。

[0110] 式 (T2) で表される有機ジテルリド化合物の具体例としては、ジメチルジテルリド、ジブチルジテルリド等が挙げられる。アゾ系重合開始剤は、通常のラジカル重合で使用するアゾ系重合開始剤であれば特に制限なく使用することができ、例えば、2, 2'－アゾビス(イソブチロニトリル) (AIBN)、2, 2'－アゾビス(2, 4－ジメチルバレロニトリル) (ADVN)、1, 1'－アゾビス(1－シクロヘキサンカルボニトリル) (ACHN)、ジメチルー2, 2'－アゾビスイソブチレート (MAIB)、4, 4

’-アゾビス（4-シアノバレリアン酸）（ACVA）、2, 2’-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）（V-70）、2, 2’-アゾビス（N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド）（VAm-110）等が挙げられる。

[0111] 重合工程は、不活性ガスで置換した容器で、ビニルモノマーと式（T1）の有機テルル化合物と、ビニルモノマーの種類に応じて反応促進、分子量および分子量分布の制御等の目的で、さらにアゾ系重合開始剤および／または式（T2）の有機ジテルリド化合物を混合する。このとき、不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム等を挙げることができる。好ましくは、アルゴン、窒素が良い。前記（a）、（b）、（c）および（d）におけるビニルモノマーの使用量は、目的とする共重合体の物性により適宜調節すればよい。

[0112] 重合反応は、無溶媒でも行うことができるが、ラジカル重合で一般に使用される非プロトン性溶媒またはプロトン性溶媒を使用し、前記混合物を攪拌して行なってもよい。使用できる非プロトン性溶媒は、例えば、アニソール、ベンゼン、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル、テトラヒドロフラン（THF）等が挙げられる。また、プロトン性溶媒としては、例えば、水、メタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等が挙げられる。溶媒は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。溶媒の使用量としては、適宜調節すればよく、例えば、ビニルモノマー1gに対して、0.01ml～50mlが好ましい。重合反応では、溶媒に加え、さらに界面活性剤および／または分散剤を使用することもできる。反応温度、反応時間は、得られる共重合体の分子量または分子量分布により適宜調節すればよいが、通常、0℃～150℃で、1分～100時間攪拌する。このとき、圧力は、通常、常圧で行われるが、加圧または減圧しても構わない。また、重合反応は、光照射して行ってもよい。重合反応の終了後、得られた反応混合物から、通常分離精製手段により、使用溶媒、残存ビニルモノマーの除去等を行い、目的とする共重合体を分離することがで

きる。

[0113] 重合反応により得られる共重合体の成長末端は、テルル化合物由来の $-TeR^a$ (式中、 R^a は上記と同じである) の形態であり、重合反応終了後の空気中の操作により失活していくが、テルル原子が残存する場合がある。テルル原子が末端に残存した共重合体は着色したり、熱安定性が劣ったりするため、テルル原子を除去することが好ましい。テルル原子を除去する方法としては、ラジカル還元方法；活性炭等で吸着する方法；イオン交換樹脂等で金属を吸着する方法等が挙げられ、また、これらの方法を組み合わせて用いることもできる。なお、重合反応により得られる共重合体の他方端（成長末端と反対側の末端）は、テルル化合物由来の $-CR^bR^cR^d$ (式中、 R^b 、 R^c および R^d は、式 (T1) 中の R^b 、 R^c および R^d と同じである。) の形態である。よって、TERP 法により得られる共重合体は、末端に硫黄原子を含有する置換基を有さない。

[0114] [着色組成物]

本発明の着色組成物は、黄色アゾ系顔料、分散剤、および、水性分散媒体を含有する。

本発明の着色組成物は、着色材の分散性能が高いことから、インクジェット用インク、印刷用インク、筆記用具用インク、塗料等に使用できる。

[0115] [黄色アゾ系顔料]

前記黄色アゾ系顔料とは、分子中にアゾ構造またはアゾメチン構造を少なくとも 1 つ有する黄色系の顔料の総称である。前記アゾ構造とは、2 つの窒素原子が二重結合で結ばれた構造である。前記アゾメチン構造とは、窒素原子に炭化水素基が結合した構造である。前記黄色アゾ系顔料は、分子中にアゾ構造またはアゾメチン構造を有しており、前記分散剤が有する含窒素ヘテロ環基を有する構造単位 (b-1) との親和性が高い。そのため、前記着色組成物は、黄色アゾ系顔料の分散安定性が優れたものとなる。前記黄色アゾ系顔料は、1 種を単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0116] 前記黄色アゾ系顔料としては、アゾレーキ系顔料、不溶性アゾ系顔料が挙

げられる。

[0117] 前記アゾレーキ系顔料としては、C. I. Pigment Yellow 133、168、169等が挙げられる。本明細書において「C. I.」とはカラーインデックスの略語である。

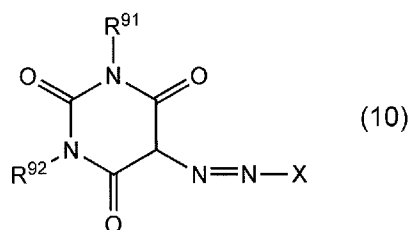
[0118] 前記不溶性アゾ系顔料としては、アゾメチン金属錯体顔料、アセト酢酸アリリド系顔料、ピラゾロン系顔料等が挙げられる。

[0119] 前記アゾメチン金属錯体顔料としては、C. I. Pigment Yellow 117、129、150、153等のアゾメチン化合物を配位子とするCu、Fe、Co、NiおよびZnよりなる群から選ばれる二価または三価の金属イオンを含む金属錯体顔料等が挙げられる。前記金属イオンとしては、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等が挙げられる。

[0120] 前記アゾメチン金属錯体顔料としては、C. I. Pigment Yellow 117、C. I. Pigment Yellow 129、C. I. Pigment Yellow 150およびC. I. Pigment Yellow 153よりなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

[0121] 前記アゾメチン金属錯体顔料は、式(10)で表される環状のアゾメチン化合物またはその互変異性体を配位子とする金属錯体顔料であることが好ましい。互変異性体とは、分子内の1個の水素原子が移動することにより形成し得る構造の化合物である。

[0122] [化8]



[式(10)中、Xは、炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基、5～6員環の含窒素ヘテロ環を有する基を示す。R⁹¹およびR⁹²は、それぞれ独立に

水素原子、炭素数 1 ～ 5 の 1 価の炭化水素基またはスルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) を示す。]

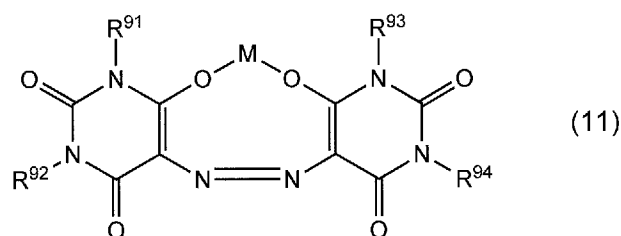
[0123] 前記 X で表される炭素数 6 ～ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基、フェノキシエチル基等が挙げられる。

前記 X で表される 5 ～ 6 員環の含窒素ヘテロ環を有する基としては、ピロリジル基、ピロリル基、ピペリジル基、ピリジル基、イミダゾール基、ピラゾール基、オキサゾール基、モルホリノ基、ピリミジル基、ピラジル基等が挙げられる。

前記 R^{91} および R^{92} で表される炭素数 1 ～ 5 の 1 価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。

[0124] 前記アゾメチン金属錯体顔料は、式 (11) で表される構造を有する金属錯体顔料またはその互変異性体が好ましい。

[0125] [化9]



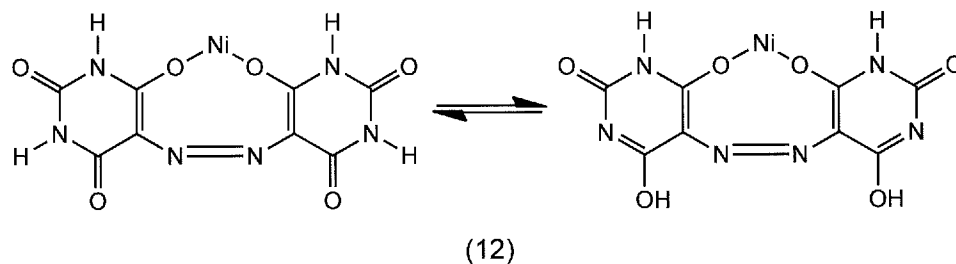
[式 (11) 中、M は、Fe、Co、Ni または Zn である二価または三価の金属イオンを示す。 $\text{R}^{91} \sim \text{R}^{94}$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 5 の 1 価の炭化水素基またはスルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) を示す。]

[0126] 前記 $\text{R}^{91} \sim \text{R}^{94}$ で表される炭素数 1 ～ 5 の 1 価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。

前記 M は、 Fe^{2+} 、 $\text{Fe}^{3+}_{2/3}$ 、 Co^{2+} 、 $\text{Co}^{3+}_{2/3}$ 、 Ni^{2+} および Zn^{2+} よりなる群から選ばれる二価または三価の金属イオンがより好ましい。

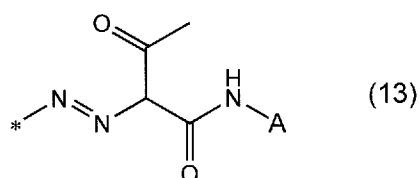
[0127] 前記アゾメチン金属錯体顔料の中でも、保存安定性、メンテナンス性の観点から、より好ましくは式 (12) で表されるアゾバルビツール酸ニッケル錯体顔料、すなわち Pigment Yellow 150 である。

[0128] [化10]



[0129] 前記アセト酢酸アリリド系顔料は、分子中にアセト酢酸アリリドに由来する構造（式 13）を有する。前記アセト酢酸アリリド系顔料には、アセト酢酸アリリド系顔料を縮合させて合成された縮合アゾ顔料も含まれる。

[0130] [化11]



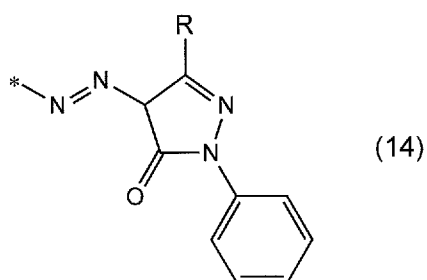
[式（13）中、Aは置換基を有していてもよいフェニル基、または、ベンズイミダゾロン環を示す。＊は結合手を示す。]

[0131] 前記アセト酢酸アリリド系顔料としては、C. I. Pigment Yellow 1、2、3、5、6、49、63、65、73、74、75、87、90、97、98、106、111、114、116、121、124、126、127、130、136、152、165、167、174、176等のハンザ系顔料、C. I. Pigment Yellow 120、151、154、156、175、181、194等のベンズイミダゾロン系顔料等のモノアゾ顔料；C. I. Pigment Yellow 12、13、14、17、55、83等のジシクロベンジジン系顔料、C. I. Pigment Yellow 180等のベンズイミダゾロン系顔料、C. I. Pigment Yellow 81、113、170、171、172、188、214等のジスアゾ顔料；C. I. Pigment Yellow 93、94、95、128、155、166等の縮合アゾ顔料等が挙

げられる。

[0132] 前記ピラズロン系顔料は、合成原料にピラズロン類が用いられ、分子中にピラズロン類に由来する構造（式（14））を有する。前記ピラズロン系顔料等としては、C. I. Pigment Yellow 10、60等が挙げられる。

[0133] [化12]



[式（14）中、Rはメチル基、エトキシカルボニル基を示す。＊は結合手を示す。]

[0134] 前記黄色アゾ系顔料としては、不溶性アゾ系顔料が好ましい。前記黄色アゾ系顔料が水に不溶である不溶性アゾ系顔料であれば、本願発明の効果がより発揮される。

また、前記不溶性アゾ系顔料の中でも、アゾメチン金属錯体顔料およびアセト酢酸アリリド系顔料より群から選択される少なくとも1種がより好ましい。これらの黄色アゾ系顔料は、特定の構造を有することで、前記ブロック共重合体との親和性がより高くなり、分散安定性が一層高くなる。また、これらの中でもアゾメチン金属錯体顔料は、耐候性の高い黄色系顔料であることから特に好ましい。

[0135] 着色組成物における黄色アゾ系顔料の含有量は、用途に応じて適宜調節すればよく、着色組成物の固形分全量中において、2質量%以上が好ましく、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上であり、80質量%以下が好ましく、より好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。黄色アゾ系顔料の含有量が前記範囲内であれば、着色組成物をインクに用いた場合に、被記録体に十分な着色濃度を与えるこ

とができる。ここで固形分とは、後述する分散媒体以外の成分である。

[0136] 本発明の着色組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で黄色アゾ系顔料以外のその他黄色着色材を含有してもよい。

その他黄色着色材としては、C. I. Disperse Yellow 9、23、33、42、49、54、58、60、64、66、71、76、79、83、86、90、93、99、114、116、119、122、126、149、160、163、165、180、183、186、198、200、211、224、226、227、231、237等の黄色分散染料等が挙げられる。

[0137] 前記着色組成物が前記その他黄色着色材を含有する場合、その他黄色着色材の含有量は黄色アゾ系顔料100質量部に対して1質量部～50質量部が好ましい。

[0138] 前記黄色アゾ系顔料およびその他黄色着色材は、分散助剤として色素誘導体（シナジスト）を含有してもよい。これにより着色材の分散性がより向上する。色素誘導体は、有機色素残基に色素誘導体は、例えば、スルホン酸基、カルボキシ基、リン酸基等の酸性基；フェニル基やフタルイミドアルキル基等の中性基；等を結合させた化合物である。有機色素残基とは、有機色素構造（色素骨格）を有する置換基のことであり、着色組成物を構成している有機着色材と同一または類似の色素骨格、該有機着色材の原料となる化合物と同一または類似の色素骨格が好ましい。前記色素骨格としてはアゾメチン系色素誘導体、イソインドリノン系色素誘導体、イソインドリン系色素誘導体、ベンズイミダゾロン系色素誘導体、アゾ系色素骨格、アントラキノ系色素骨格等が挙げられる。色素誘導体の使用量は特に限定はないが、例えば、着色材100質量部に対して0.5質量部～5質量部であることが好ましい。

[0139] [分散剤]

前記着色組成物は、分散剤として、前述したブロック共重合体の中和物を含有する。分散剤として前記ブロック共重合体の中和物を用いることで、分

散安定性に優れた着色組成物が得られる。

[0140] 前記分散剤として使用するブロック共重合体の中和物は、構造単位（ $a-2$ ）が有する酸性基 100 モル%のうち 50 モル%超が中和されている。構造単位（ $a-2$ ）が有する酸性基の 50 モル%超が中和されていることで、水性分散媒体との親和性が高くなる。

[0141] 前記ブロック共重合体の中和物において、構造単位（ $a-2$ ）が有する酸性基 100 モル%のうち中和されている酸性基の割合は、50 モル%超、好ましくは 55 モル%以上である。前記構造単位（ $a-2$ ）が有する酸性基の 50 モル%超を中和することで、分散安定性に優れた着色組成物が得られる。なお、前記ブロック共重合体の中和物は、前記構造単位（ $a-2$ ）が有する酸性基が全て中和された完全中和物でもよいし、前記構造単位（ $a-2$ ）が有する酸性基の一部が中和された部分中和物でもよい。分散剤をブロック共重合体の部分中和物とする場合、構造単位（ $a-2$ ）が有する酸性基 100 モル%のうち中和されている酸性基の割合は、95 モル%以下が好ましく、より好ましくは 80 モル%以下である。前記構造単位（ $a-2$ ）が有する酸性基の一部を未中和とすることで、着色組成物中の着色材の分散安定性が一層向上する傾向がある。

[0142] 前記構造単位（ $a-2$ ）が有する酸性基を中和する成分としては、アルカリ金属、有機アミンおよびアンモニアよりなる群から選択される少なくとも 1 種が挙げられ、好ましくはアルカリ金属および有機アミンよりなる群から選択される少なくとも 1 種である。

前記アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。

前記有機アミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、 N -メチルジエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、 N -メチルエタノールアミン、2-（ジメチルアミノ）エタノール等のアルカノールアミン；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミ

ン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン等が挙げられる。

[0143] 着色組成物中の分散剤の含有量は、黄色アゾ系顔料 100 質量部に対して、5 質量部～200 質量部が好ましく、より好ましくは 15 質量部～100 質量部、さらに好ましくは 30 質量部～80 質量部である。

[0144] 〔分散媒体〕

前記着色組成物は、分散媒体として水性分散媒体を含有する。

前記水性分散媒体としては、水または水性有機溶媒（水と混和可能な有機溶媒）が挙げられる。水としては、純水、イオン交換水（脱イオン水）等が挙げられる。水性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール等のアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコール、モノメチルエーテル、モノエチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン等のケトン類；ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルアセトアミド等のアミド類等が挙げられる。水性分散媒体は、単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0145] 前記着色組成物中の水性分散媒体の含有量は、特に限定されず、適宜調整することができる。着色組成物中の水性分散媒体の含有量の上限値は、通常 99 質量%である。また、着色組成物中の水性分散媒体の含有量の下限値は、着色組成物の塗布に適した粘度を考慮して、通常 60 質量%であり、80 質量%であることが好ましい。

また、着色組成物中の水性有機溶媒の含有量は、10質量%以下であることが好ましく、より好ましくは3質量%未満、さらに好ましくは1質量%未満、特に好ましくは0質量%である。

[0146] (他の配合剤)

本発明の着色組成物には、本発明の効果を損なわない範囲であれば、上述の着色材、分散剤、および水性分散媒体以外に、他の配合剤を配合することができる。他の配合剤としては、界面活性剤、消泡剤、防カビ剤、防腐剤、防錆剤、キレート剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物（前記分散剤を除く。）、水分散性樹脂（前記分散剤を除く。）、酸化防止剤等が挙げられる。

[0147] 前記界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

アニオン界面活性剤としては、アルキルスルホカルボン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンジノニルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸塩、N-アシルアミノ酸またはその塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ロジン酸石鹼、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノール型リン酸エステル、アルキル型リン酸エステル、アルキルアリールスルホン酸塩、ジエチルスルホコハク酸塩、ジエチルヘキシルスルホコハク酸塩、ジオクチルスルホコハク酸塩等が挙げられる。これらの中では、ポリオキシエチレンジノニルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸塩、ジオクチルスルホコハク酸塩が好ましい。

[0148] ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンド

デシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアセチレングリコールエーテル、ポリオキシエチレンジステレン化フェニルエーテル等のエーテル系；ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレート等のエステル系；2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール、3，6-ジメチル-4-オクチン-3，6-ジオール、3，5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等のアセチレングリコール（アルコール）系等が挙げられる。これらの中では、サーフィノール、ポリオキシエチレンアセチレングリコールエーテル、ポリオキシエチレンジステレン化フェニルエーテルが好ましい。

[0149] カチオン界面活性剤としては、2-ビニルピリジン誘導体、ポリ4-ビニルピリジン誘導体等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシン、イミダゾリン誘導体等が挙げられる。

[0150] シリコーン系界面活性剤としては、ポリエーテル変性シロキサン、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。

フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルスルホン酸化合物、パーフルオロアルキルカルボン酸系化合物、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物等が挙げられる。

[0151] 消泡剤としては、シリコーン系消泡剤、シリカ鉱物油系消泡剤、オレフィン系消泡剤、アセチレン系消泡剤等が挙げられる。

- [0152] 防カビ剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。
- [0153] 防腐剤としては、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアリールスルホン系、ヨードプロパギル系、ハロアルキルチオ系、ニトリル系、ピリジン系、8-オキシキノリン系、ベンゾチアゾール系、イソチアゾリン系、ジチオール系、ピリジンオキシド系、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブロム化インダノン系、ベンジルブロムアセテート系、無機塩系等の化合物が挙げられる。有機ハロゲン系化合物の具体例としては、ペンタクロロフェノールナトリウムが挙げられる。ピリジンオキシド系化合物の具体例としては、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウムが挙げられる。イソチアゾリン系化合物の具体例としては、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンマグネシウムクロライド、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド等が挙げられる。
- [0154] 防錆剤としては、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト等が挙げられる。
- [0155] キレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウム等が挙げられる。

- [0156] 水溶性紫外線吸収剤としては、スルホン化したベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物が挙げられる。
- [0157] 水溶性高分子化合物（前記分散剤を除く。）としては、水へ溶解する高分子であれば特に限定されないが、分散安定性の観点からアニオン性高分子およびノニオン性高分子が好ましい。アニオン性高分子としては、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸等のアクリル酸誘導体、およびポリスチレンスルホン酸塩等のポリスチレン誘導体が挙げられる。ノニオン性高分子としては、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等が挙げられる。
- [0158] 水分散性樹脂（前記分散剤を除く。）は、常温で被膜化することにより着色組成物中の着色材を被記録材に定着させる働きを有する。水分散性樹脂に使用される樹脂としては特に制限はなく、例えば、ウレタン系樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリルスチレン系樹脂、アクリルシリコン系樹脂、スチレンブタジエン系樹脂等が挙げられる。
- [0159] 酸化防止剤としては、各種の有機系および金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。前記有機系の褪色防止剤の例としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、ヘテロ環類等が挙げられる。
- [0160] 本発明の着色組成物をインクジェット記録に用いるときは、着色組成物中における金属陽イオンの塩化物（例えば、塩化ナトリウム）、硫酸塩（例えば、硫酸ナトリウム）等の無機不純物の含有量は、少ないものが好ましい。無機不純物は、着色材の原末中に混在していることも多く、必要に応じて原末を精製することも好ましい。無機不純物の含有量の目安としては、おおよそ着色材の総質量に対して1%以下程度であり、下限は分析機器の検出限界以下、すなわち0%でよい。着色材から無機不純物を除去する方法としては

、例えば、色素の乾燥品あるいはウェットケーキを適当な水溶性溶媒（例えば、メタノール等の炭素数が1～4のアルコール）および、必要に応じて水溶性有機溶剤と水との混合溶媒中で攪拌し、析出物を濾過分離して、乾燥する等の方法；イオン交換樹脂で無機不純物を交換吸着する方法等で脱塩処理すればよい。

[0161] 本発明の着色組成物のpHは、保存安定性を向上させる目的およびインクジェットプリンタ部材との適合性から、通常pH7～11、pH8～10が好ましい。また、着色組成物の表面張力としては、通常10mN/m～50mN/mであり、20mN/m～40mN/mが好ましい。さらに、着色組成物の粘度（25℃）としては、通常2mPa・s～30mPa・sであり、3mPa・s～20mPa・sが好ましい。

[0162] [着色組成物の製造方法]

前記黄色アゾ系顔料、分散剤、および、水性分散媒体を含有する着色組成物の製造方法としては、前記ブロック共重合体の中和物を調製する工程、および、前記ブロック共重合体の中和物、前記黄色アゾ系顔料、および、前記水性分散媒体を混合する工程を有する製造方法（態様1）；前記黄色アゾ系顔料、前記ブロック共重合体、中和剤、および、前記水性分散媒体を混合する工程を有する製造方法（態様2）が挙げられる。

[0163] 前記ブロック共重合体の中和物を調製する方法としては、ブロック共重合体を重合する際に、中和された酸性基を有するモノマーを用いる方法（方法1）；ブロック共重合体と中和剤とを混合する方法（方法2）等が挙げられる。

[0164] 前記方法1で使用するモノマーとしては、中和された酸性基を有する構造単位を形成し得るモノマーであれば特に限定されない。また、酸性基の中和成分としては、アルカリ金属、有機アミン、アンモニア等が挙げられる。

[0165] 前記中和された酸性基を有する構造単位を形成し得るモノマーとしては、前述した構造単位（a-2）を形成するモノマーの酸性基を、アルカリ金属、有機アミンまたはアンモニアで中和した化合物が挙げられる。

[0166] (中和剤)

前記製造方法の態様1の方法2または製造方法の態様2で使用する前記中和剤は、前記ブロック共重合体の構造単位(a-2)が有する酸性基を中和できる化合物が使用できる。前記中和剤の配合量は、前記ブロック共重合体の構造単位(a-2)が有する酸性基の中和度が50モル%超となるように調整される。

[0167] 前記中和剤としては、アルカリ金属を含有する化合物、有機アミン、アンモニア等が挙げられる。

前記アルカリ金属を含有する化合物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩；ケイ酸ナトリウム、酢酸カリウム等の有機酸のアルカリ金属塩等が挙げられる。

前記有機アミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、2-(ジメチルアミノ)エタノール等のアルカノールアミン；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン等が挙げられる。

[0168] 前記製造方法において、黄色アゾ系顔料、ブロック共重合体、中和剤、および、水性分散媒体を混合する方法は特に限定されず、例えば、ペイントシェーカー、ビーズミル、ボールミル、ディゾルバー、ニーダー等の混合分散機を用いることができる。

なお、黄色アゾ系顔料、ブロック共重合体、中和剤、および、水性分散媒体は、一括で混合してもよいし、別々に混合してもよい。例えば、ブロック共重合体、中和剤および水性分散媒体を混合した後、この混合物と黄色アゾ系顔料を混合してもよい。また、ブロック共重合体と一部の中和剤および水

性分散媒体を混合した後、この混合物と残りの中和剤および黄色アゾ系顔料を混合してもよい。

[0169] 前記着色組成物は、分散剤、着色材および水性分散媒体、並びに必要に応じて、他の配合剤を混合してもよい。前記着色組成物は、混合後に濾過することが好ましい。

[0170] 前記着色組成物中における着色材の個数平均粒子径は、着色組成物の保存安定性および吐出性の観点から、通常200nm以下、好ましくは50nm～200nm、より好ましくは70nm～170nm、さらに好ましくは80nm～130nmである。着色材の平均粒子径が200nm以下であれば、分散がより安定となる。また、着色材の平均粒子径が50nm以上であれば着色材の安定性がより良好となり、インクの保存安定性が一層向上する。

[0171] 前記着色組成物は、各種分野において使用することができる。例えば、筆記、印刷、情報記録、捺染等の用途が挙げられ、特に印刷、情報記録、捺染におけるインクジェット記録方法に好適に用いることができる。

[0172] <着色体>

本発明の着色体は、前記着色組成物により着色された物質を意味する。前記着色体の材質は、前記着色組成物により着色される物質であれば特に制限されない。前記着色体としては、後述するインクジェット記録方法により着色された着色体（被記録材）が挙げられる。

[0173] <インクジェット記録方法>

本発明のインクジェット記録方法は、前記着色組成物（以下「インクジェットインク」または「インク」と称する場合がある。）の液滴を記録信号に応じて吐出させて、被記録材に付着させることにより記録を行う方法である。記録の際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0174] 前記記録方法に用いる方式としては、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式；ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）；電気信号を音響ビームに変えインクに

照射し、その放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式；インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット、すなわちバブルジェット（登録商標）方式等の、いずれの公知の方法も採用することができる。また、フォトインク等と呼称する、着色材含有量の少ないインクを、小さい体積で多数射出する方式；実質的に同じ色相で、色素濃度の異なる複数のインクを併用して画質を改良する方式等の方式も含まれる。

[0175] 前記の被記録材としては、特に制限はないが、例えば、紙、フィルム等の情報記録用シート；綿、ビスコースレーヨン、ポリノジック、キュプラ、ポリエステル、ナイロン、羊毛、絹等の繊維から構成された不織布；前記繊維からなる糸（撚糸、無撚糸）から構成された布（織物、編物）；皮革；カラーフィルタ用基材等が挙げられる。これらの中では情報記録用シートが好ましい。

[0176] 情報記録用シートとしては、紙、合成紙、フィルム等の基材にインク受容層を設けたものが挙げられる。インク受容層は、例えば、前記基材にカチオン系ポリマーを含浸あるいは塗工する方法；多孔質シリカ、アルミナゾル、特殊セラミックス等の無機微粒子をポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の親水性ポリマーと共に前記基材表面に塗工する方法等により設けられる。このようなインク受容層を設けたものは、通常、インクジェット専用紙、インクジェット専用フィルム、光沢紙、光沢フィルム等と呼ばれる。これらのシートは表面光沢度が高く、また耐水性も優れるため、写真画像の記録に適している。

[0177] インク受容層を有さない情報伝達用シートとしては、グラビア印刷、オフセット印刷等の用途に用いられるコート紙、アート紙等の各種の用紙；ラベル印刷用途に用いられるキャストコート紙等が挙げられる。

[0178] インク受容層を有さない情報伝達用シートを用いるときは、表面改質処理を施すことも好ましく行われる。表面改質処理としては、コロナ放電処理、プラズマ処理およびフレイム処理から選択される、公知の表面改質処理が好

ましい。

[0179] <インクジェットプリンタ>

本発明のインクジェットプリンタは、前記着色組成物を収容する容器が装填されたインクジェットプリンタである。インクジェットプリンタは、インク（着色組成物）を吐出して画像を記録する記録ヘッドと、インクを収容するための容器とを備え、前記容器には、前記記録ヘッドにインクを供給する供給部が備えられている。また、インクジェットプリンタは、制御装置を備えており、この制御装置から前記記録ヘッドに記録信号を送信することで、記録動作が行われる。前記インクジェット記録方法で被記録材に記録を行うときは、例えば、前記着色組成物を収容する容器が装填されたインクジェットプリンタを使用する。前記着色組成物を収容する容器は、インクジェットプリンタの所定の位置に装填される。

[0180] 前記着色組成物はイエローインクとして使用することができ、ブラックインク、シアンインク、マゼンタインクとを組み合わせることで4種類のインクを備えたインクセットとして、フルカラーの記録を行うこともできる。前記インクセットは、これら4種類のインクのうち少なくとも1種類のインクが、前記インク組成物であるインクセットである。また、前記インクセットは、より豊かな色彩等を表現するために、必要に応じて、グリーン、ブルー（またはバイオレット）、レッド（またはオレンジ）等の各色のインクをさらに併用してもよい。各色のインクはそれぞれの容器に注入され、その各容器をインクジェットプリンタの所定の位置に装填してインクジェット記録を行う。

[0181] 本発明の着色組成物は、インクジェット専用紙のみならず、普通紙に記録したときであっても印字濃度が高く、耐水性、耐光性、耐擦化性等の堅牢性の高い、高品位で画像安定性の優れる印刷物が得られる。さらに、用紙の種類を変更した場合においても、色相変化が小さい色安定性の高い印刷物が得られる。

実施例

[0182] 本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。なお、重合率、共重合体の重量平均分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）、酸価、および、着色組成物の粘度、粒径は、下記の方法に従って評価した。

[0183] なお、略語の意味は下記のとおりである。

V P : N-ビニル-2-ピロリドン

C H A : アクリル酸シクロヘキシル

B A : アクリル酸n-ブチル

B z A : アクリル酸ベンジル

M 1 1 E G A : ポリエチレングリコール（重合度＝11）メチルエーテル
アクリレート（Green社製、KOMERATE-A040TT）

M 3 E G A : メトキシトリエチレングリコールアクリレート

A A : アクリル酸

A T B S N a : アクリルアミドtert-ブチルスルホン酸ナトリウム

M A : アクリル酸メチル

B T E E : エチル＝2-メチル-2-n-ブチルテラニル-プロピオネート

A I B N : 2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）

D I W : 超純水

M e O H : メタノール

M P : 1-メトキシ-2-プロパノール

K O H : 水酸化カリウム

D M A E : ジメチルアミノメタノール

[0184] [評価方法]

（重合率）

核磁気共鳴（NMR）測定装置（ブルカー・バイオスピン社製、型式：A
VANCE 500（周波数500MHz））を用いて、 ^1H -NMRを測定（

溶媒： CDCl_3 、内部標準：TMS）した。得られたNMRスペクトルについて、モノマー由来のピークとポリマー由来のピークの積分比を求め、モノマーの重合率を算出した。

[0185]（重量平均分子量（ M_w ）および分子量分布（ M_w/M_n ））

高速液体クロマトグラフ（東ソー製、型式：HLC8320）を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により求めた。カラムはSHODEX KF-603（ $\Phi 6.0\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ ）（SHODEX社製）を1本、移動相に臭化リチウム（ 30 mmol/L ）－酢酸（ 30 mmol/L ）－N-メチルピロリドン、検出器に示差屈折率検出器を使用した。測定条件は、カラム温度を 40°C 、試料濃度を 100 mg/mL 、試料注入量を $10\text{ }\mu\text{L}$ 、流速を 0.2 mL/min とした。標準物質としてポリスチレン（分子量705,000、37,900、19,920、10,200、4,910、2,630、1,150）を使用して検量線（校正曲線）を作成し、 M_w 、 M_n を測定した。これらの測定値から分子量分布（ M_w/M_n ）を算出した。

[0186]（酸価）

酸価は、固形分1 gあたりの酸性成分を中和するのに要するKOHの質量を表したものである。測定試料をテトラヒドロフランに溶解し、得られた溶液に $1.0\text{ w/v}\%$ フェノールフタレインエタノール（90）溶液を指示薬として数滴加え、KOH（ 0.1 mol/L ）－2-プロパノール溶液で中和滴定した。少し赤みが残るところを滴定終点として、次式により酸価を算出した。

$$A = 56.11 \times V_s \times 0.1 \times f / w$$

A：酸価（ mg KOH/g ）

V_s ：滴定に要したKOH（ 0.1 mol/L ）－2-プロパノール溶液の使用量（ mL ）

f：KOH（ 0.1 mol/L ）－2-プロパノール溶液の力価

w：測定サンプル質量（g）（固形分換算）

[0187] (粘度)

E型粘度計(商品名:RE-80L、東機産業社製)を用い、コーンローター(0.8°×R24)を使用して、25℃下、ローター回転数12rpmで粘度(mPa・s)を測定した。着色組成物は、調製直後および40℃1週間保管後、粘度を測定した。

なお、着色組成物No. 3(40℃1週間保管後)および20(調製直後)についてはローター回転数を6rpmに変更し、着色組成物No. 3(調製直後)、6(調製直後、40℃1週間保管後)および13(調製直後)についてはローター回転数を3rpmに変更し、着色組成物14(調製直後)についてはローター回転数を1.5rpmに変更し、着色組成物No. 12(40℃1週間保管後)についてはローター回転数を0.6rpmに変更し、着色組成物No. 21(調製直後)についてはローター回転数を0.3rpmに変更した。

[0188] (粒径)

濃厚系粒径アナライザー(商品名:FPAR-1000、大塚電子製)を用い、25℃下で粒径を測定した。サンプルは必要に応じ、DIWで希釈を行った。測定は、調製した直後の着色組成物、および、調整後40℃で1週間保管した着色組成物について行った。

[0189] <共重合体の合成>

(共重合体No. 1)

アルゴンガス導入管、攪拌機を備えたフラスコにVP 3.9g、CHA 0.6g、AIBN 0.01g、DIW 4.5gを仕込み、窒素置換後、BTEE 0.45gを加え、55℃で7時間反応させBブロックを重合した。重合率は95.5%であった。

[0190] 反応溶液に、予めアルゴン置換したM11EGA 3.0g、AA 1.5g、MA 6.0g、AIBN 0.02g、MeOH 10.0gの混合溶液を加え、55℃で20時間反応させ、Aブロックを重合した。重合率は95.5%であった。

[0191] 反応終了後、攪拌している *n*-ヘプタン中に反応液を注いだ。析出したポリマーを吸引濾過、乾燥することにより共重合体 No. 1 を得た。得られた共重合体 No. 1 は、 M_w が 7038、 M_w/M_n が 1.37、酸価が 93 mg KOH/g であった。

[0192] (共重合体 No. 2 ~ 12)

共重合体 No. 1 の製造法と同様にして、共重合体 No. 2 ~ 12 を作製した。表 1 に、使用したモノマー、有機テルル化合物、アゾ系重合開始剤、溶媒、反応条件、重合率を示した。

また、表 2、3 に各共重合体の組成、 M_w 、 M_w/M_n 、酸価を示した。なお、共重合体中の各構造単位の含有率は、重合反応に用いたモノマーの仕込み比率および重合率から算出した。

[0193] <共重合体の中和物の合成>

(共重合体の中和物 No. 13、14)

共重合体 No. 1 の製造法と同様にして、共重合体の中和物 No. 13、14 を作製した。表 1 に、使用したモノマー、有機テルル化合物、アゾ系重合開始剤、溶媒、反応条件、重合率を示した。なお、共重合体の中和前の酸価が 80 mg KOH/g になるようにモノマーを配合した。

また、表 3 に各共重合体の組成、 M_w 、 M_w/M_n を示した。共重合体中の各構造単位の含有率は、重合反応に用いたモノマーの仕込み比率および重合率から算出した値であり、アクリルアミド *tert*-ブチルスルホン酸ナトリウムに由来する構造単位を、アクリルアミド *tert*-ブチルスルホン酸に由来する構造単位に換算して算出した。なお、表 3 中の共重合体の中和物 No. 13、14 の M_w および M_w/M_n は、共重合体の中和物の測定値である。

[0194]

[表1]

共重合体No./共重合体の中和物No. ^注		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Bプロピレン重合体	(a) 単量体	モノマー	VP	3.9	3.3	3.3	3.9	4.5	4.5	4.5	3.9	3.3	2.3	3.9	4.5	
			CHA	0.6	1.2	1.2	-	0.6	-	-	0.6	-	2.2	0.6	-	
			BA	-	-	-	1.3	-	-	-	-	-	-	-	-	
			BzA	-	-	-	-	-	-	-	-	1.3	-	-	-	
	有機テラル化合物	アゾ系重合開始剤	BTEE	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	
			AIBN	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
			DIW	4.5	4.5	4.5	4.6	4.5	-	-	4.5	4.5	4.6	-	4.5	-
			MeOH	-	-	-	-	-	-	4.5	-	-	-	4.7	-	4.5
	溶媒	MP	-	-	-	-	-	3.0	-	-	-	-	-	-	-	
			55	55	55	55	55	60	55	55	55	55	55	55	55	
反応温度 (°C)																
反応時間 (時間)																
重合率 (%)																
Aプロピレン重合体	(a) 単量体	モノマー	M11EGA	3.0	3.0	6.0	3.0	-	3.0	-	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
			M3EGA	-	-	-	-	-	-	-	3.0	-	-	-	-	
			AA	1.5	1.5	1.5	1.5	3.1	1.5	1.5	1.5	0.8	1.5	1.5	-	-
			ATBSNa	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.9	4.9
	アゾ系重合開始剤	MA	6.0	6.0	3.0	6.0	4.4	9.0	9.0	6.0	6.0	6.7	6.0	6.0	3.1	3.0
		AIBN	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
		DIW	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.9	4.9
		MeOH	10.0	10.0	10.0	10.2	10.0	-	10.5	5.7	5.6	10.0	10.2	10.1	8.7	8.7
	溶媒		MP	-	-	-	-	-	3.4	-	-	-	-	-	-	-
	反応温度 (°C)															
反応時間 (時間)																
重合率 (%)																

注) No.1~12は共重合体。No.13~14は共重合体の中和物。

[表2]

共重合体No.		1	2	3	4	5	6	7	
組成	Aブロック	組成	M11EGA/ AA/ MA/ 残Bモノマー	M11EGA/ AA/ MA/ 残Bモノマー	M11EGA/ AA/ MA/ 残Bモノマー	M11EGA/ AA/ MA/ 残Bモノマー	AA/ MA/ 残Bモノマー	AA/ MA/ 残Bモノマー	
		構造単位(a-1) の含有率 (質量%)	27.9	27.8	56.5	28.3	28.4	0.0	0.0
		構造単位(a-2) の含有率 (質量%)	14.4	14.4	14.6	14.6	29.3	14.4	14.6
	Bブロック	組成	VP/ CHA	VP/ CHA	VP/ CHA	VP/ BA	VP/ CHA	VP	VP/ CHA
		構造単位(b-1) の含有率 (質量%)	86.6	73.3	73.3	72.3	86.7	100.0	86.6
		構造単位(b-2) の含有率 (質量%)	13.4	26.7	26.7	27.7	13.3	0.0	13.4
	(Aブロック/Bブロック) 質量比		70.4/29.6	70.5/29.5	69.4/30.6	70.0/30.0	68.0/32.0	70.3/29.7	69.0/31.0
	物性	重量平均分子量 (Mw)	7038	9115	10675	7323	9094	6273	6917
		分子量分布 (Mw/Mn)	1.37	1.65	1.33	1.20	1.14	1.46	1.27
		中和前酸価 (mgKOH/g)	93	94	78	102	157	78	85

[0196] [表3]

共重合体No./共重合体の中和物No. ^注		8	9	10	11	12	13	14
Aブロック	組成	M11EGA/ AA/ MA/ 残Bモノマー	M3EGA/ AA/ MA	M11EGA/ AA/ MA/ 残Bモノマー	M11EGA/ AA/ MA/ 残Bモノマー	M11EGA/ AA/ MA/ 残Bモノマー	M11EGA/ ATBSNa/ MA/ 残Bモノマー	M11EGA/ ATBSNa/ MA/ 残Bモノマー
	構造単位(a-1) の含有率 (質量%)	28.1	28.4	28.4	28.2	28.2	28.2	28.2
	構造単位(a-2) の含有率 (質量%)	14.5	14.6	7.4	14.6	14.6	41.7	41.7
	組成	VP	VP	VP /CHA	VP /BzA	VP /CHA	VP /CHA	VP
Bブロック	構造単位(b-1) の含有率 (質量%)	100.0	100.0	86.7	72.3	50.1	86.7	100.0
	構造単位(b-2) の含有率 (質量%)	0.0	0.0	13.3	0.0	49.9	13.3	0.0
	質量比 (Aブロック/Bブロック)	69.9/30.1	69.4/30.6	70.0/30.0	69.5/30.5	69.9/30.1	70.1/29.9	71.2/28.8
物性	重量平均分子量 (Mw)	7172	8285	9688	10884	8844	9350	9149
	分子量分布 (Mw/Mn)	1.43	1.33	1.11	1.51	1.25	1.25	1.40
	中和前酸価 (mgKOH/g)	80	87	44	89	75	-	-

注) No.8~12は共重合体。No.13~14は共重合体の中和物。

[0197] ＜共重合体の中和＞

(共重合体の中和物 No. 5)

攪拌機を備えたフラスコに、共重合体 No. 5 14.6 g、KOH 0.5 g、DIW 28.3 g の混合液を加え、室温 (25℃) で攪拌した。中和して得られた共重合体 No. 5 は、酸価が 127 mg KOH/g であった。

[0198] (共重合体の中和物 No. 6、7、11、12)

共重合体の中和物 No. 5 と同様にして、共重合体 No. 6、7、11、12 について酸性基の一部を中和して、共重合体の中和物 No. 6、7、11、12 を作製した。表 4 に、使用した共重合体、溶媒、中和剤を示した。また、表 4 に酸価を示した。

[0199] [表4]

共重合体の中和物No.				5	6	7	11	12
中和 工程	配合 (g)	共重合体No.5		14.6	-	-	-	-
		共重合体No.6		-	15.0	-	-	-
		共重合体No.7		-	-	15.1	-	-
		共重合体No.11		-	-	-	14.5	-
		共重合体No.12		-	-	-	-	15.0
		中和剤	KOH	0.5	1.2	1.3	1.3	1.1
	溶媒	DIW	28.3	29.4	35.5	19.8	89.2	
物性		中和前酸価 (mgKOH/g)		157	78	85	89	75
		中和後酸価 (mgKOH/g)		127	9	4	14	9

[0200] ＜着色組成物の調製＞

分散剤として、上記で得た共重合体 No. 1～4、8～10 および共重合体の中和物 No. 5～7、11～14 を用いて着色組成物を調製した。具体的には、表 5、6 に示した配合となるように黄色アゾ系顔料である PY-150 (Pigment Yellow 150、平均粒子径 119 nm、ランクセス製、Bayscript Yellow 4GF)、PY-155 (Pigment Yellow 155、HEUBACH 製、INK JET YELLOW 4GC、平均粒子径 90 nm) または PY-180 (P

igment Yellow 180、HEUBACH製、INK JET YELLOW HG01、平均粒子径72nm)、共重合体または共重合体の中和物、中和剤、脱イオン水を混合し、0.3mmジルコニアビーズを加え、ビーズミル(商品名:DISPERMAT CA、VMA-GETZMANN GmbH社製)にて5時間攪拌し十分に分散させた。攪拌終了後、ビーズをろ別して、着色組成物No. 1~25を調製した。得られた分散組成物について、粘度測定、粒径測定を行い、結果を表5、6に示した。

なお、表6中、「gel」は着色組成物がゲル化して粘度を測定できなかったことを示し、「分散不可」は黄色アゾ系顔料を十分に分散できなかったことを示し、「>2000」はローター回転数を変更しても粘度が2,000 mPa・sを超えたことを示す。

[0201]

[表5]

着色組成物No.											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
配合 (質量%)	共重合体	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	-	8.00	8.00	-	
		No.1	No.1	No.1	No.2	No.3	No.4	-	No.1	No.1	-
		共重合体の中和物									
		No.	-	-	-	-	-	8.00	-	-	8.00
	着色材	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	-	-	-
		PY-150	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	-	-	-
		PY-155	-	-	-	-	-	-	20.00	-	20.00
	PY-180	-	-	-	-	-	-	-	20.00	-	
	中和剤	KOH	0.68	0.49	-	0.70	0.64	0.83	1.02	0.68	-
		アンモニア	-	-	0.20	-	-	-	-	-	-
DMAE		-	-	-	1.12	-	-	-	-	-	
分散媒体	71.32	71.51	71.80	70.88	71.30	71.36	71.17	70.98	71.32	72.00	
共重合体の中和前酸価 (mgKOH/g)											
混合後における共重合体中の 酸性基の中和率(モル%)											
分散性 評価	粘度 (mPa・s)	68.7	28.2	466	99.1	80.5	363	127	118	56.5	77.8
		212	37.8	181	157	83.5	397	164	143	52.3	66.1
	粒径 (nm)	116	114	118	120	129	128	110	132	199	176
		129	131	125	115	139	131	114	146	189	177

[0203] 着色組成物N o. 1～11は、黄色アゾ系顔料、分散剤、および、水を含有し、前記分散剤が、式(1)で表される基を有する構造単位(a-1)および酸性基を有する構造単位(a-2)を含有するAブロックと、含窒素ヘテロ環基を有する構造単位(b-1)および脂肪族炭化水素基を有する構造単位(b-2)とを含有するBブロックとを有するブロック共重合体の中和物であり、前記ブロック共重合体の構造単位(b-1)の含有率が、前記Bブロック100質量%中において51質量%～99質量%であり、前記ブロック共重合体の酸価が、50mg KOH/g以上であり、前記分散剤は、ブロック共重合体の構造単位(a-2)が有する酸性基の50モル%超が中和されている。

これらの着色組成物N o. 1～11は、黄色アゾ系体顔料の分散性が高く、かつ、分散安定性も優れていた。

[0204] 着色組成物N o. 12、17～19は、分散剤に使用される共重合体の中和物において、構造単位(a-2)が有する酸性基のうち中和されているものが50モル%以下の場合である。

[0205] 着色組成物N o. 13、14は、分散剤に使用される共重合体N o. 6、7が、Aブロックに式(1)で表される基を有する構造単位(a-1)を有さない場合である。

着色組成物N o. 15、16、21、23～25は、分散剤に使用される共重合体N o. 8、9、11、14が、Bブロックに脂肪族炭化水素基を有する構造単位(b-2)を有さない場合である。

着色組成物N o. 20は、分散剤に使用される共重合体N o. 10の中和前の酸価が50mg KOH/g未満の場合である。

着色組成物N o. 22は、分散剤に使用される共重合体N o. 12が、Bブロック中の含窒素ヘテロ環基を有する構造単位(b-1)の含有率が51質量%未満の場合である。

これらの着色組成物N o. 12～16、18～21は、分散安定性が劣っていた。また、着色組成物N o. 17、22～25は、PY-150、PY

－１５５またはＰＹ－１８０を分散できなかった。

着色組成物Ｎｏ．１、９、１０は着色材の種類が異なるのみである。前記着色組成物において分散前後での顔料の粒子径の差を比較すると、着色組成物Ｎｏ．１は分散前後で顔料の粒子径が同等である。このことから本発明で用いる分散剤はアゾメチン系金属錯体顔料に特に好適に作用することが分かる。

[0206] 本発明は、以下の態様を含む。

[0207] (態様１)

黄色アゾ系金属錯体顔料、分散剤、および、水性分散媒体を含有する着色組成物であって、

前記分散剤が、式(１)で表される基を有する構造単位(a-1)および酸性基を有する構造単位(a-2)を含有するＡブロックと、含窒素ヘテロ環基を有する構造単位(b-1)および脂肪族炭化水素基を有する構造単位(b-2)を含有するＢブロックとを有するブロック共重合体の中和物であり、

前記ブロック共重合体の構造単位(b-1)の含有率が、前記Ｂブロック１００質量%中において５１質量%～９９質量%であり、

前記ブロック共重合体の酸価が、５０mg KOH/g以上であり、

前記分散剤は、ブロック共重合体の構造単位(a-2)が有する酸性基の５０モル%超が中和されている、ことを特徴とする着色組成物。



[式(１)において、 R^{11} は水素原子または炭素数が１～３のアルキル基を表す。 R^{12} は炭素数が１～３のアルキレン基を表す。 $m1$ は２～３０の整数を示す。なお、複数存在する R^{12} は、それぞれ同一であっても異なってもよい。＊は結合手を表す。]

[0208] (態様２)

前記分散剤は、前記ブロック共重合体の構造単位(a-2)が有する酸性基が、アルカリ金属、有機アミンおよびアンモニアよりなる群から選択され

る少なくとも１種により中和されている、態様１に記載の着色組成物。

[0209] (態様３)

前記構造単位 (a-1) の含有率が、前記Ａブロック１００質量％中において１０質量％～７０質量％である、態様１または２に記載の着色組成物。

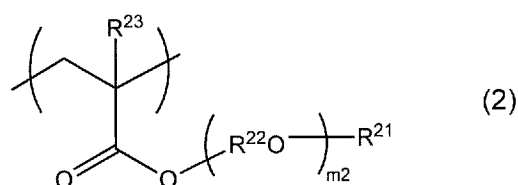
[0210] (態様４)

前記ブロック共重合体中のＡブロックとＢブロックとの質量比 (Ａブロック／Ｂブロック) が、５０／５０～９９／１である、態様１～３のいずれか一項に記載の着色組成物。

[0211] (態様５)

前記構造単位 (a-1) が、式 (２) で表される構造単位である、態様１～４のいずれか一項に記載の着色組成物。

[0212] [化９]

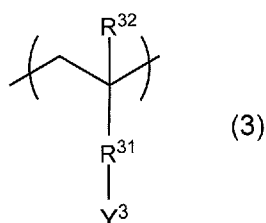


[式 (２) において、 R^{21} は、水素原子または炭素数が１～３のアルキル基を表す。 R^{22} は、炭素数が１～３のアルキレン基を表す。 R^{23} は、水素原子またはメチル基を表す。 $m2$ は２～３０の整数を示す。なお、複数存在する R^{22} は、それぞれ同一であっても異なってもよい。]

[0213] (態様６)

前記構造単位 (a-2) が、式 (３) で表される構造単位である、態様１～５のいずれか一項に記載の着色組成物。

[0214] [化１０]

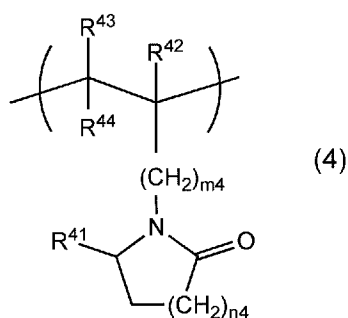


[式(3)において、 R^{31} は単結合または2価の有機基を表す。 R^{32} は水素原子またはメチル基を表す。 Y^3 は酸性基を表す。]

[0215] (態様7)

前記構造単位(b-1)が、式(4)で表される構造単位である、態様1～6のいずれか一項に記載の着色組成物。

[0216] [化11]

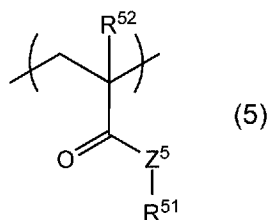


[式(4)において、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} および R^{44} は、同一または異なって、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基を示す。 m_4 は0～4の整数を示す。 n_4 は1～3の整数を示す。]

[0217] (態様8)

前記構造単位(b-2)が、式(5)で表される構造単位である、態様1～7のいずれか一項に記載の着色組成物。

[0218] [化12]



[式(5)において、 R^{51} は、脂肪族炭化水素基を表す。 Z^5 は、OまたはNHを表す。 R^{52} は、水素原子またはメチル基を表す。]

[0219] (態様9)

前記ブロック共重合体の重量平均分子量(Mw)が、5,000～40,

000である、態様1～8のいずれか一項に記載の着色組成物。

[0220] (態様10) 前記ブロック共重合体が、リビング重合により得られたものであり、その分子量分布 (M_w/M_n) が2.5以下である、態様1～9のいずれか一項に記載の着色組成物。

[0221] (態様11)

前記黄色アゾ系顔料が、アゾメチン金属錯体顔料およびアセト酢酸アリリド系顔料より群から選択される少なくとも1種である、態様1～10のいずれか一項に記載の着色組成物。

[0222] (態様12)

前記黄色アゾ系顔料が、C. I. Pigment Yellow 117、C. I. Pigment Yellow 129、C. I. Pigment Yellow 150、C. I. Pigment Yellow 153、C. I. Pigment Yellow 155およびC. I. Pigment Yellow 180よりなる群から選択される少なくとも1種である、態様1～11のいずれか一項に記載の着色組成物。

[0223] (態様13)

前記着色組成物中の水性有機溶媒の含有量が10質量%以下である、態様1～12のいずれか一項に記載の着色組成物。

[0224] (態様14)

インクジェットインク用である、態様1～13のいずれか一項に記載の着色組成物。

[0225] (態様15)

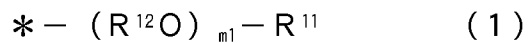
黄色アゾ系顔料、ブロック共重合体、中和剤、および、水性分散媒体を混合する工程を有し、

前記ブロック共重合体が、式(1)で表される基を有する構造単位(a-1)および酸性基を有する構造単位(a-2)を含有するAブロックと、含窒素ヘテロ環基を有する構造単位(b-1)および脂肪族炭化水素基を有する構造単位(b-2)を含有するBブロックを含有し、前記構造単位(b-

1) の含有率が前記Bブロック100質量%中において51質量%～99質量%であり、前記ブロック共重合体の酸価が50mg KOH/g以上であり

、

前記中和剤の配合量が、前記ブロック共重合体の構造単位(a-2)が有する酸性基の中和度が50モル%超となるように調整されることを特徴とする、着色組成物の製造方法。



[式(1)において、 R^{11} は水素原子または炭素数が1～3のアルキル基を表す。 R^{12} は炭素数が1～3のアルキレン基を表す。 $m1$ は2～30の整数を示す。なお、複数存在する R^{12} は、それぞれ同一であっても異なってもよい。 $*$ は結合手を表す。]

請求の範囲

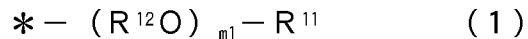
[請求項1] 黄色アゾ系顔料、分散剤、および、水性分散媒体を含有する着色組成物であって、

前記分散剤が、式（1）で表される基を有する構造単位（a-1）および酸性基を有する構造単位（a-2）を含有するAブロックと、含窒素ヘテロ環基を有する構造単位（b-1）および脂肪族炭化水素基を有する構造単位（b-2）を含有するBブロックとを有するブロック共重合体の中和物であり、

前記ブロック共重合体の構造単位（b-1）の含有率が、前記Bブロック100質量%中において51質量%～99質量%であり、

前記ブロック共重合体の酸価が、50mg KOH/g以上であり、

前記分散剤は、ブロック共重合体の構造単位（a-2）が有する酸性基の50モル%超が中和されている、ことを特徴とする着色組成物。



[式（1）において、R¹¹は水素原子または炭素数が1～3のアルキル基を表す。R¹²は炭素数が1～3のアルキレン基を表す。m1は2～30の整数を示す。なお、複数存在するR¹²は、それぞれ同一であっても異なってもよい。*は結合手を表す。]

[請求項2] 前記分散剤は、前記ブロック共重合体の構造単位（a-2）が有する酸性基が、アルカリ金属、有機アミンおよびアンモニアよりなる群から選択される少なくとも1種により中和されている、請求項1に記載の着色組成物。

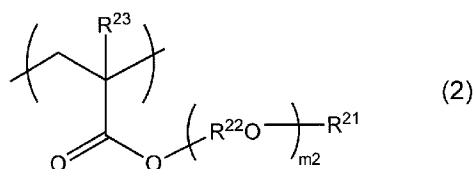
[請求項3] 前記構造単位（a-1）の含有率が、前記Aブロック100質量%中において10質量%～70質量%である、請求項1または2に記載の着色組成物。

[請求項4] 前記ブロック共重合体中のAブロックとBブロックとの質量比（Aブロック/Bブロック）が、50/50～99/1である、請求項1

または 2 に記載の着色組成物。

[請求項5] 前記構造単位 (a-1) が、式 (2) で表される構造単位である、請求項 1 または 2 に記載の着色組成物。

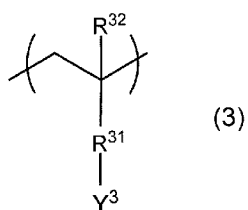
[化1]



[式 (2) において、 R^{21} は、水素原子または炭素数が 1 ～ 3 のアルキル基を表す。 R^{22} は、炭素数が 1 ～ 3 のアルキレン基を表す。 R^{23} は、水素原子またはメチル基を表す。 m_2 は 2 ～ 30 の整数を示す。なお、複数存在する R^{22} は、それぞれ同一であっても異なってもよい。]

[請求項6] 前記構造単位 (a-2) が、式 (3) で表される構造単位である、請求項 1 または 2 に記載の着色組成物。

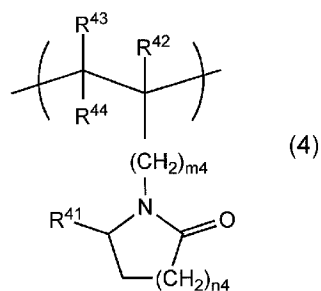
[化2]



[式 (3) において、 R^{31} は単結合または 2 価の有機基を表す。 R^{32} は水素原子またはメチル基を表す。 Y^3 は酸性基を表す。]

[請求項7] 前記構造単位 (b-1) が、式 (4) で表される構造単位である、請求項 1 または 2 に記載の着色組成物。

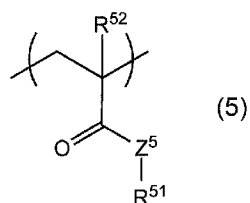
[化3]



[式(4)において、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} および R^{44} は、同一または異なって、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基を示す。 m_4 は0～4の整数を示す。 n_4 は1～3の整数を示す。]

[請求項8] 前記構造単位(b-2)が、式(5)で表される構造単位である、請求項1または2に記載の着色組成物。

[化4]



[式(5)において、 R^{51} は、脂肪族炭化水素基を表す。 Z^5 は、OまたはNHを表す。 R^{52} は、水素原子またはメチル基を表す。]

[請求項9] 前記ブロック共重合体の重量平均分子量(Mw)が、5,000～40,000である、請求項1または2に記載の着色組成物。

[請求項10] 前記ブロック共重合体が、リビング重合により得られたものであり、その分子量分布(Mw/Mn)が2.5以下である、請求項1または2に記載の着色組成物。

[請求項11] 前記黄色アゾ系顔料が、アゾメチン金属錯体顔料およびアセト酢酸アリリド系顔料より群から選択される少なくとも1種である、請求項1または2に記載の着色組成物。

[請求項12] 前記黄色アゾ系顔料が、C. I. Pigment Yellow 117、C. I. Pigment Yellow 129、C. I. Pigment Yellow 150、C. I. Pigment Yellow 153、C. I. Pigment Yellow 155およびC. I. Pigment Yellow 180よりなる群から選択される少なくとも1種である、請求項1または2に記載の着色組成物。

[請求項13] 前記着色組成物中の水性有機溶媒の含有量が10質量%以下である、請求項1または2に記載の着色組成物。

[請求項14] インクジェットインク用である、請求項1または2に記載の着色組成物。

[請求項15] 黄色アゾ系顔料、ブロック共重合体、中和剤、および、水性分散媒体を混合する工程を有し、

前記ブロック共重合体が、式(1)で表される基を有する構造単位(a-1)および酸性基を有する構造単位(a-2)を含有するAブロックと、含窒素ヘテロ環基を有する構造単位(b-1)および脂肪族炭化水素基を有する構造単位(b-2)を含有するBブロックとを有し、前記構造単位(b-1)の含有率が前記Bブロック100質量%中において51質量%~99質量%であり、前記ブロック共重合体の酸価が50mg KOH/g以上であり、

前記中和剤の配合量が、前記ブロック共重合体の構造単位(a-2)が有する酸性基の中和度が50モル%超となるように調整されることを特徴とする、着色組成物の製造方法。



[式(1)において、 R^{11} は水素原子または炭素数が1~3のアルキル基を表す。 R^{12} は炭素数が1~3のアルキレン基を表す。 $m1$ は2~30の整数を示す。なお、複数存在する R^{12} は、それぞれ同一であっても異なってもよい。*は結合手を表す。]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/017279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 53/00(2006.01)i; **C08F 290/06**(2006.01)i; **C08F 293/00**(2006.01)i; **C08K 5/3462**(2006.01)i; **C09B 55/00**(2006.01)i;
C09D 11/326(2014.01)i; **C09K 23/52**(2022.01)i
FI: C08L53/00; C09D11/326; C09K23/52; C09B55/00 C; C08K5/3462; C08F293/00; C08F290/06

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)

C08L53/00; C08F290/06; C08F293/00; C08K5/3462; C09B55/00; C09D11/326; C09K23/52

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.
A	JP 2019-218547 A (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 26 December 2019 (2019-12-26) entire text	1-15
A	WO 2017/135011 A1 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 10 August 2017 (2017-08-10) entire text	1-15
A	JP 2010-006981 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 14 January 2010 (2010-01-14) entire text	1-15
A	JP 2021-004308 A (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 14 January 2021 (2021-01-14) entire text	1-15
A	JP 2005-177756 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 07 July 2005 (2005-07-07) entire text	1-15

☒ 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

18 July 2024

Date of mailing of the international search report

30 July 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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-126154 A (KAO CORPORATION) 11 July 2016 (2016-07-11) entire text	1-15
A	JP 2011-241259 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 01 December 2011 (2011-12-01) entire text	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/017279

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2019-218547	A	26 December 2019	TW	201925253	A	
				CN	111247182	A	
				KR	10-2020-0083457	A	

WO	2017/135011	A1	10 August 2017	US	2019/0002620	A1	
				EP	3412693	A1	
				KR	10-2018-0104299	A	
				CN	108699201	A	
				TW	201741357	A	

JP	2010-006981	A	14 January 2010	(Family: none)			

JP	2021-004308	A	14 January 2021	(Family: none)			

JP	2005-177756	A	07 July 2005	US	2005/0132931	A1	
				KR	10-2005-0065713	A	
				CN	1654115	A	

JP	2016-126154	A	11 July 2016	(Family: none)			

JP	2011-241259	A	01 December 2011	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08L 53/00(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08F 293/00(2006.01)i; C08K 5/3462(2006.01)i;
C09B 55/00(2006.01)i; C09D 11/326(2014.01)i; C09K 23/52(2022.01)i
FI: C08L53/00; C09D11/326; C09K23/52; C09B55/00 C; C08K5/3462; C08F293/00; C08F290/06

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））

C08L53/00; C08F290/06; C08F293/00; C08K5/3462; C09B55/00; C09D11/326; C09K23/52

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

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

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
A	JP 2019-218547 A（大塚化学株式会社）26.12.2019（2019-12-26） 全文	1-15
A	WO 2017/135011 A1（大塚化学株式会社）10.08.2017（2017-08-10） 全文	1-15
A	JP 2010-006981 A（三菱化学株式会社）14.01.2010（2010-01-14） 全文	1-15
A	JP 2021-004308 A（大塚化学株式会社）14.01.2021（2021-01-14） 全文	1-15
A	JP 2005-177756 A（三星電子株式会社）07.07.2005（2005-07-07） 全文	1-15
A	JP 2016-126154 A（花王株式会社）11.07.2016（2016-07-11） 全文	1-15

☒ 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
18.07.2024

国際調査報告の発送日
30.07.2024

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）

久保田 葵 4W 5283

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	JP 2011-241259 A (大日精化工業株式会社) 01.12.2011 (2011 - 12 - 01) 全文	1-15

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/JP2024/017279

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2019-218547	A	26.12.2019	TW	201925253	A	
				CN	111247182	A	
				KR	10-2020-0083457	A	
WO	2017/135011	A1	10.08.2017	US	2019/0002620	A1	
				EP	3412693	A1	
				KR	10-2018-0104299	A	
				CN	108699201	A	
				TW	201741357	A	
JP	2010-006981	A	14.01.2010	(ファミリーなし)			
JP	2021-004308	A	14.01.2021	(ファミリーなし)			
JP	2005-177756	A	07.07.2005	US	2005/0132931	A1	
				KR	10-2005-0065713	A	
				CN	1654115	A	
JP	2016-126154	A	11.07.2016	(ファミリーなし)			
JP	2011-241259	A	01.12.2011	(ファミリーなし)			