

(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  
2017年10月5日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/169840 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09B 67/20 (2006.01) C09D 11/326 (2014.01)  
B01F 17/52 (2006.01) C09D 17/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/010631
- (22) 国際出願日: 2017年3月16日(16.03.2017)
- (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 2016-065666 2016年3月29日(29.03.2016) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社 (DIC CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 城 ▲ 崎 ▼ 丈雄 (KIZAKI Takeo); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 岡田 真一 (OKADA Shinichi); 〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番地1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP). 飯笹久美子 (IIZASA Kumiko); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 北田 満 (KITADA Mitsuru); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋 (KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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: PIGMENT DISPERSANT, AQUEOUS PIGMENT DISPERSION AND METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS PIGMENT DISPERSION

(54) 発明の名称: 顔料分散剤、水性顔料分散体及び水性顔料分散体の製造方法

(57) Abstract: Provided are: an aqueous pigment dispersion which has excellent pigment dispersibility and is applicable as a starting material for an aqueous ink for inkjet recording, said ink having excellent abrasion resistance without deteriorating ejection stability; and a pigment dispersant. A pigment dispersant which is formed of an acrylic urethane polymer (P) that has a structure derived from a vinyl polymer (V) in a side chain, while having an acid value of 20-80 mgKOH/g, said acrylic urethane polymer (P) being a reaction product of a polyisocyanate component and a polyol component that contains a vinyl polymer (V) having two hydroxyl groups at one end, one or more polyols (a2) selected from the group consisting of polyether polyols, polyester polyols, polyester ether polyols and polycarbonate polyols, and a polyol (a3) having an anionic group; an aqueous pigment dispersion which contains this pigment dispersant, a pigment, a basic compound, water and an organic solvent (S) that has a logP or logKow (octanol/water partition coefficient) within the range of from -1.75 to 2.00; and a method for producing this aqueous pigment dispersion.

(57) 要約: 顔料分散性に優れ、吐出安定性を損なわず優れた耐擦過性を備えたインクジェット記録用水性インクの原料として適用できる水性顔料分散体及び顔料分散剤を提供する。片末端に2個の水酸基を有するビニル重合体(V)と、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール及びポリカーボネートポリオールからなる群より選ばれる1種以上のポリオール(a2)と、アニオン性基を有するポリオール(a3)とを含有するポリオール成分と、ポリイソシアネート成分との反応物を含有する、側鎖にビニル重合体(V)由来の構造を有し酸価が20~80mgKOH/gのアクリルウレタンポリマー(P)からなる顔料分散剤、該顔料分散剤、顔料、塩基性化合物、水及びlogP又はlogKow(オクタノール/水分分配係数)が、-1.75~2.00の範囲である有機溶剤(S)を含む水性顔料分散体及びその製造方法。

WO 2017/169840 A1

## 明 細 書

発明の名称：

顔料分散剤、水性顔料分散体及び水性顔料分散体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は顔料分散剤、それを使用した水性顔料分散体に関する。

背景技術

[0002] インクジェット記録方式は、様々な印刷物の製造場面での使用が検討されており、例えば家庭用印刷物、オフィス用印刷物、写真、屋外掲示物等の製造場面での使用が検討されている。

インクジェット記録方式の適用用途が拡大傾向にあるなかで、インクジェット記録方式で得られる印刷物には、例えば印刷画像の表面に外力が加わった場合に生じうる摩擦等によって、顔料の欠落に起因した印刷画像の色落ちや劣化等を防止できる耐擦過性等の、これまでにない性能が求められている。

[0003] 耐擦過性等に優れた印刷物を製造可能なインクとしては、例えば片末端に2個の水酸基を有するビニル重合体と、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール及びポリカーボネートポリオールからなる群より選ばれる1種以上のポリオール（a 2）とを含有するポリオール（A）、ならびに、ポリイソシアネート（B）を反応させることによって得られる、側鎖にビニル重合体由来の構造を有するポリウレタン（C）が、水性媒体（D）中に分散したインクジェット印刷インク用バインダーであって、前記ポリウレタン（C）が、前記ポリウレタン（C）の製造に使用する原料の合計質量に対して、前記ビニル重合体を1質量%～60質量%の範囲で使用して得られるものであることを特徴とするインクジェット印刷インク用バインダーを含有するインクが挙げられる（例えば特許文献1参照。）。

前記バインダーは、印刷物の耐擦過性を向上させるうえで効果的である。

しかし、バインダーを使用した場合、インクの固形分濃度が低い場合であってもインクの粘度が高くなる傾向にあるため、インクジェット記録方式でインクを吐出する際の吐出安定性の点で、産業界が求めるレベルにあと一歩及ばない場合があった。

また、水性インクジェットインクとしては、例えばスルホン酸イオンを有し、該スルホン酸イオンと下記のA-Bブロックコポリマーで乳化状態が安定化されているポリマー（a）のポリマーエマルジョンであって、該ポリマー（a）のスルホン酸イオンの対イオンの一部又は全部が、90質量%以上のメタクリレート系モノマーからなるA-Bブロックコポリマーで構成されており、該A-Bブロックコポリマーを構成するAのポリマーブロックは、そのゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおけるポリスチレン換算の数平均分子量が1000～20000で、その分子量の分布を示す分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が1.5以下であり、且つ、少なくともカルボキシ基を有し、そのポリマーブロックの酸価が30～250mg KOH／gであり、その構造中のカルボキシ基は、アルカリで中和されるものであり、該A-Bブロックコポリマーを構成するBのポリマーブロックは、少なくとも、その形成成分として用いた第4級アンモニウム塩の基を有するメタクリレート系モノマーに由来する第4級アンモニウムイオン基を有するものであり、上記ポリマー（a）のスルホン酸イオンの対イオンの少なくとも一部が、上記Bのポリマーブロックの有する第4級アンモニウムイオン基であり、ポリマー（a）とA-Bブロックコポリマーとが対となるイオンの結合を有しているポリマーエマルジョン、染料及び／又は顔料、水、水溶性有機溶剤を含有する水性インクジェットインクが知られている（例えば特許文献2参照。）。

しかし、前記水性インクジェットインクも粘度が高くなる傾向にあり、また、前記インクが非ニュートン性の粘度を示すため吐出安定性の点であと一歩及ばない場合があった。

[0004] 一方、インクジェットインキとしては、片末端領域に2つのヒドロキシル

基を有するビニル重合体（A）のヒドロキシル基と、ジイソシアネート（B）のイソシアネート基とを反応してなる片末端領域に2つのイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（E）のイソシアネート基と、ポリアミン（C）を含むアミン化合物の一級及び／又は二級アミノ基と、を反応させてなる分散剤であり、アミン価が1～100mg KOH/gである分散剤を含有するインクジェットインキ（特許文献3参照。）や、フッ素原子を有し、かつ片末端領域に2つのヒドロキシル基を有するビニル重合体（A）のヒドロキシル基と、ジイソシアネート（B）のイソシアネート基と、を反応してなる片末端領域に2つのイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（E）のイソシアネート基、および、ポリアミン（C）を含むアミン化合物の一級および／または二級アミノ基を反応させてなる分散剤であって、アミン価が1～100mg KOH/gであることを特徴とする分散剤を含有するインクジェットインキ（特許文献4参照。）が知られている。

また、特許文献5には、顔料（A）と、カルボキシル基を含有するアクリルウレタン樹脂又はカルボキシル基を含有するスチレンウレタン樹脂（B）と、塩基性物質（C）とを含有するインクジェット記録用水性インキにおいて、前記樹脂（B）として、メルカプト基一つと水酸基を二つ含有する連鎖移動剤の存在下でスチレン系単量体及び／又は（メタ）アクリル酸エステル系単量体を重合させた疎水性ポリマージオール（b1）と、メルカプト基一つと水酸基を二つ含有する連鎖移動剤の存在下で（メタ）アクリル酸を重合させた親水性ポリマージオール（b2）と、有機ジイソシアネート（b3）とを反応させた構造のカルボキシル基を含有するアクリルウレタン樹脂を用いるインクジェット記録用水性インキが記載されている。

しかし、前記インキは、いずれも、印刷物の耐擦過性の点で十分でない場合があった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開2012/073562パンフレット

特許文献2：特開2015-89906号公報

特許文献3：特開2009-255063号公報

特許文献4：特開2014-84422号公報

特許文献5：特開2005-239947号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明が解決しようとする課題は、優れた顔料分散性と吐出安定性とを損なうことなく、優れた耐擦過性を備えた印刷物の製造に使用可能なインクジェット記録用水性インクの製造に使用する顔料分散剤及び水性顔料分散体を提供することである。

### 課題を解決するための手段

- [0007] 本発明は、側鎖にビニル重合体（V）由来の構造を有する酸価20～80のポリウレタンを含有する顔料分散剤であって、前記ポリウレタンが、エーテル、エステル及びカーボネートからなる群より選ばれる1種以上の構造を有するものであることを特徴とする顔料分散剤、それを用いた水性顔料分散体によって、前記課題を解決した。

### 発明の効果

- [0008] 本発明の顔料分散剤を使用した本発明の水性顔料分散体は、優れた顔料分散性と吐出安定性とを維持し、かつ、優れた耐擦過性を備えた印刷物を形成可能なインクジェット記録用水性インクの製造に使用することができる。

### 発明を実施するための形態

- [0009] 本発明の顔料分散剤は、側鎖にビニル重合体（V）由来の構造を有する酸価20～80のアクリルウレタンポリマー（P）を含有するものであって、前記アクリルウレタンポリマー（P）が、エーテル、エステル及びカーボネートからなる群より選ばれる1種以上の構造を有するものであることを特徴とする。

本発明で使用するアクリルウレタンポリマー（P）は、主鎖としてのポ

リウレタン構造に、側鎖としてビニル重合体（V）構造がグラフトした酸価 20～80の化合物であって、前記化合物が、エーテル、エステル及びカーボネートからなる群より選ばれる1種以上の構造を有するものである。具体的には、前記アクリルーウレタンポリマー（P）としては、片末端に2個の水酸基を有するビニル重合体（V）と、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール及びポリカーボネートポリオールからなる群より選ばれる1種以上のポリオール（a2）と、親水性基を有するポリオール（a3）とを含有するポリオール（A）、ポリイソシアネート（B）、ならびに、必要に応じて鎖伸長剤を反応させて得られる反応物を使用する。

[0010] 前記アクリルーウレタンポリマー（P）は、前記アクリルーウレタンポリマー（P）の全量に対して前記ビニル重合体（V）由来の構造を1質量%～70質量%含むものを使用することが好ましく、5質量%～50質量%含むものを使用することがより好ましく、10質量%～35質量%含むものを使用することが、優れた耐アルカリ性等の耐久性と、優れたインクの吐出安定性とを両立するうえでより好ましい。

[0011] また、前記アクリルーウレタンポリマー（P）としては、インクの良い吐出安定性を維持する観点から5000～150000の範囲の重量平均分子量を有するものを使用することが好ましく、5000～50000のものを使用することがより好ましい。

[0012] 前記親水性基は、例えば親水性基を有するポリオール（a3）を使用することによってアクリルーウレタンポリマー（P）中に導入することができ、例えばアニオン性基、ノニオン性基、カチオン性基を使用できる。なかでも前記親水性基としては、アニオン性基を使用することが特に好ましい。

[0013] 前記アニオン性基としては、例えばカルボキシ基、カルボキシレート基、スルホン酸基、スルホネート基等を使用することができ、なかでも、前記カルボキシ基やスルホン酸基の一部または全部が塩基性化合物等によって中和されたカルボキシレート基やスルホネート基を使用することが、良好な顔料

分散性を備えた顔料分散剤を得るうえで好ましい。また、前記ノニオン性基としては、ポリオキシエチレン構造等が挙げられる。

[0014] 前記親水性基は、前記アクリルウレタンポリマー（P）全体に対して  $15\text{ mmol/kg} \sim 2000\text{ mmol/kg}$  の範囲で存在することが好ましく、 $450\text{ mmol/kg} \sim 1500\text{ mmol/kg}$  の範囲であることが良好な顔料分散性、保存安定性、吐出安定性を備えた顔料分散剤を得るうえでより好ましい。

[0015] また、本発明は、前記アクリルウレタンポリマー（P）として、単に、前記ビニル重合体（V）由来のビニル重合体構造を側鎖に有するポリウレタンを使用すれば、耐擦過性や耐久性に優れた印刷画像を形成可能なインクジェット記録用水性インクが得られるものではなく、前記ビニル重合体構造からなる側鎖とともに、主鎖中にポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール及びポリカーボネートポリオールからなる群より選ばれる1種以上のポリオール（a2）由来の構造を有することが重要である。

前記ポリオール（a2）由来の構造としては、例えばエーテル、エステル及びカーボネートからなる群より選ばれる1種以上の構造であり、より具体的にはポリエーテル構造、ポリエステル構造、ポリエステルエーテル構造、ポリカーボネート構造が挙げられる。

[0016] ここで、前記アクリルウレタンポリマー（P）の代わりに、エーテル、エステル及びカーボネートからなる群より選ばれる1種以上の構造を有さない、より具体的には前記ポリオール（a2）由来の構造を有さないポリウレタンを使用した場合、耐擦過性に優れた印刷物を形成できない場合がある。

[0017] 前記ポリオール（a2）由来の構造は、前記アクリルウレタンポリマー（P）の全量に対して5質量%～80質量%の範囲で含まれることが好ましい。

[0018] 前記アクリルウレタンポリマー（P）の製造に使用する前記ポリオール（A）としては、主鎖としてのポリウレタン構造の側鎖にビニル重合体構造

を導入することを目的として片末端に2個の水酸基を有するビニル重合体（V）と、アニオン性基を有するポリオール（a3）とを使用し、かつ、印刷物に優れた耐擦過性を付与することを目的として、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール及びポリカーボネートポリオールからなる群より選ばれる1種以上のポリオール（a2）を使用することが重要である。

[0019] 前記アクリルーウレタンポリマー（P）の製造に使用する片末端に2個の水酸基を有するビニル重合体（V）としては、例えば2個の水酸基を有する連鎖移動剤の存在下で各種ビニル単量体を重合することによって得られるものを使用することができる。具体的には、2個の水酸基とメルカプト基等を有する連鎖移動剤（E）の存在下でビニル単量体（F）のラジカル重合を行い、前記メルカプト基を起点として前記ビニル単量体が重合したものが挙げられる。

[0020] また、前記片末端に2個の水酸基を有するビニル重合体（V）としては、例えばカルボキシ基及びメルカプト基を有する連鎖移動剤の存在下でビニル単量体のラジカル重合を行い、前記メルカプト基を起点として前記ビニル単量体が重合したものと、水酸基及びグリシジル基を有する化合物とを反応させることによって得られたものを使用することもできる。

[0021] 得られたビニル重合体（V）は、2個の水酸基を片末端に有するため、この2個の水酸基と後述するポリイソシアネート（B）の有するイソシアネート基とを反応することによってウレタン結合を形成することができる。

[0022] 前記片末端に2個の水酸基を有するビニル重合体（V）としては、前記ポリイソシアネート（B）と反応させる際の粘度制御を容易にし、本発明で使用するアクリルーウレタンポリマー（P）の生産効率の向上やインクの吐出安定性の向上を図る観点から、500～10000の数平均分子量を有するものを使用することが好ましく、1000～5000の数平均分子量を有するものを使用することがより好ましい。

[0023] また、前記ビニル重合体（V）としては、得られるアクリルーウレタンポ

リマー（P）に親水性を付与し、優れた保存安定性を付与する観点から親水性基含有ビニル重合体を使用することもできる。

[0024] 前記親水性基としては、アニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基を使用できるが、前記ビニル重合体（V）中に存在しうる親水性基としては、アニオン性基及びカチオン性基のいずれか一方または両方の組み合わせであることが好ましく、カチオン性基であることがより好ましい。

[0025] 前記アニオン性基としては、例えばカルボキシ基、カルボキシレート基、スルホン酸基、スルホネート基等を使用することができ、なかでも、前記カルボキシ基やスルホン酸基の一部または全部が塩基性化合物等によって中和されたカルボキシレート基やスルホネート基を使用することが、良好な水分散安定性を付与するうえで好ましい。また、前記カチオン性基としては、例えば3級アミノ基等を使用することができる。

[0026] また、前記ビニル重合体（V）は、前記ビニル重合体（V）由来のビニル重合体構造を、アクリルーウレタンポリマー（P）の側鎖に存在させる観点から、前記片末端の2個の水酸基以外の、他の水酸基を有さないものであることが好ましい。具体的には、前記ビニル重合体（V）の製造に使用可能なビニル単量体（F）として、水酸基含有ビニル単量体を使用しないことが好ましい。

[0027] 前記片末端に2個の水酸基を有するビニル重合体（V）の製造に使用可能な連鎖移動剤としては、例えば2個の水酸基とメルカプト基等を有する連鎖移動剤（E）を使用することができる。

[0028] 前記2個の水酸基とメルカプト基等を有する連鎖移動剤（E）としては、例えば3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール（チオグリセリン）、1-メルカプト-1, 1-メタンジオール、1-メルカプト-1, 1-エタンジオール、2-メルカプト-1, 3-プロパンジオール、2-メルカプト-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メルカプト-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1-メルカプト-2, 3-プロパンジオール、2-メルカプトエチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メルカ

プトエチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール等を使用することができる。なかでも3-メルカプト-1, 2-プロパンジオールを使用することが、臭気が少なく作業性や安全性の点で優れ、かつ汎用であるため好ましい。

[0029] また、前記ビニル重合体(V)の製造に使用するビニル単量体(F)としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、またはイソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート等の芳香族(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸β-カルボキシエチル、2-(メタ)アクリロイルプロピオン酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸ハーフエステル、マレイン酸ハーフエステル、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸基または酸無水基含有ビニル単量体；(メタ)アクリルアミド、*N*-モノアルキル(メタ)アクリルアミド、*N*, *N*-ジアルキル(メタ)アクリルアミド、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*-イソプロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド；2-アジリジニルエチル(メタ)アクリレート；*N*, *N*-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、*N*-〔

2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ピペリジン、N-〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕ピロリジン、N-〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕モルホリン、4-〔N，N-ジメチルアミノ〕スチレン、4-〔N，N-ジエチルアミノ〕スチレン、2-ビニルピリジン；N-メチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-t-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート；アミノメチルアクリレート、アミノエチルアクリレート、アミノプロピル（メタ）アクリレート、アミノ-n-ブチル（メタ）アクリレート、ブチルビニルベンジルアミン、ビニルフェニルアミン、p-アミノスチレン、N-フェニルマレイミド等の窒素原子含有ビニル単量体；（メタ）アクリロニトリル等のニトリル類；2，2，2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2，2，3，3-ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート等のフッ素含有ビニル単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等のビニルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルスチレン等の芳香族環を有するビニル化合物；イソプレン、クロロプレン、ブタジエン、エチレン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、N-ビニルピロリドン；ポリオキシエチレンモノメチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレンモノエチルエーテル（メタ）アクリレート等のポリオキシエチレン基含有ビニル重合体等を使用することができる。

[0030] ビニル単量体（F）としては、前記（メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルからなる群より選ばれる1種以上を含むものを使用することが、前記連鎖移動剤との反応を制御しやすく、生産効率を向上できるため好ましい。

[0031] 前記2個の水酸基とメルカプト基を有する連鎖移動剤（E）と前記ビニル単量体（F）との重合反応は、例えば50℃～100℃程度の温度に調整したトルエンやメチルエチルケトン等の溶剤下、前記連鎖移動剤（E）と前記

ビニル単量体（F）を一括または逐次供給し、ラジカル重合させることで進行することができる。これにより、連鎖移動剤（E）のメルカプト基等を起点として前記ビニル単量体（F）のラジカル重合が進行し、片末端に2個の水酸基を有するビニル重合体（V）を製造することができる。前記方法で片末端に2個の水酸基を有するビニル重合体（V）を製造する際には、必要に応じて従来知られる重合開始剤を使用しても良い。

[0032] 前記方法で得られる片末端に2個の水酸基を有するビニル重合体（V）は、前記アクリルーウレタンポリマー（P）の製造に使用する原料の合計質量に対して1質量%～70質量%の範囲で使用するものが好ましく、5質量%～50質量%の範囲で使用するものがより好ましく、10質量%～35質量%の範囲で使用するものが、耐アルカリ性等の耐久性に優れた印刷物を形成するうえで好ましい。なお、前記アクリルーウレタンポリマー（P）の製造に使用する原料とは、前記ビニル重合体（V）や前記ポリオール（a2）や（a3）を含むポリオール（A）と前記ポリイソシアネート（B）の合計質量であり、更に鎖伸長剤を使用した場合には、前記ポリオール（A）と前記ポリイソシアネート（B）と鎖伸長剤との合計質量を示す。以下、同様である。

[0033] また、前記アクリルーウレタンポリマー（P）の製造に使用するポリオール（a2）は、耐擦過性に優れた印刷物を得るうえで必須成分である。ここで、前記アクリルーウレタンポリマー（P）の代わりに、前記ポリオール（a2）を使用せず片末端に2個の水酸基を有するビニル重合体（V）、親水性基を有するポリオール（a3）及びポリイソシアネート（B）を反応させることによって得られる、側鎖にビニル重合体（V）由来の構造を有するポリウレタンを含有する顔料分散剤では、耐擦過性に優れた印刷物を得ることができない場合がある。

[0034] 前記ポリオール（a2）としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール及びポリカーボネートポリオールからなる群より選ばれる1種以上を使用することが好ましく、インク

の保存安定性や顔料分散性や、印刷物の耐擦過性をより一層向上させるうえで、ポリエーテルポリオールを使用することが好ましい。

[0035] 前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば活性水素原子を2個以上有する化合物の1種または2種以上を開始剤として、アルキレンオキサイドを付加重合させたものを使用することができる。

[0036] 前記開始剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等を使用することができる。

[0037] また、前記アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロロヒドリン、テトラヒドロフラン等を使用することができる。

[0038] 前記ポリエーテルポリオールとしては、具体的には、ポリテトラメチレングリコールやポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールを使用することが、インクの吐出安定性を向上するうえで好ましい。また、前記ポリエーテルポリオールとしては、1000～3000の数平均分子量のものを使用することが、水性顔料分散体やインクジェット記録用インクの優れた顔料分散性及び吐出安定性を損なうことなく、より一層優れた耐擦過性を備えた印刷物を形成するうえでより好ましい。

[0039] また、前記ポリエステルポリオールとしては、例えば低分子量のポリオールとポリカルボン酸とをエステル化反応して得られる脂肪族ポリエステルポリオールや芳香族ポリエステルポリオール、 $\epsilon$ -カプロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合反応して得られるポリエステルや、これらの共重合ポリエステル等を使用することができる。

[0040] 前記低分子量のポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール等を使用することができる。

[0041] また、前記ポリカルボン酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバ

シン酸、ドデカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、及びこれらの無水物またはエステル形成性誘導体などを使用することができる。

[0042] また、前記ポリエステルエーテルポリオールとしては、例えば前記開始剤に前記アルキレンオキサイドが付加したポリエーテルポリオールと、ポリカルボン酸とが反応したものを使用することができる。前記開始剤や前記アルキレンオキサイドとしては、前記ポリエーテルポリオールを製造する際に使用可能なものとして例示したものと同様のものを使用することができる。また、前記ポリカルボン酸としては、前記ポリエステルポリオールを製造する際に使用可能なものとして例示したものと同様のものを使用することができる。

[0043] また、前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば炭酸エステルとポリオールとを反応させて得られるものや、ホスゲンとビスフェノール A 等を反応させて得られるものを使用することができる。

[0044] 前記炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネートや、ジエチルカーボネート、シクロカーボネート、ジフェニルカーボネート等を使用することができる。

[0045] 前記炭酸エステルと反応しうるポリオールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2-ブチル-2-エチルプロパン

ジオール、2-メチル-1, 8-オクタジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、4, 4'-ビフェノール等の比較的低分子量のジヒドロキシ化合物や、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールや、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオール等を使用することができる。

[0046] 前記ポリオール (a 2) としては、水性顔料分散体やインクジェット記録用インクの優れた顔料分散性及び吐出安定性を損なうことなく、より一層優れた耐擦過性を備えた印刷物を形成するうえで、200~10000の数平均分子量を有するものが好ましく、1000~3000の範囲の数平均分子量を有するものを使用することがより好ましい。

[0047] 前記ポリオール (a 2) は、前記アクリル-ウレタンポリマー (P) の製造に使用する原料の合計質量に対して5質量%~80質量%の範囲で使用する事が好ましい。さらに10質量%~80質量%の範囲で使用する事が、水性顔料分散体やインクジェット記録用インクの優れた顔料分散性及び吐出安定性を損なうことなく、より一層優れた耐擦過性を備えた印刷物を形成するうえでより好ましい。

[0048] また、前記ポリオール (a 2) は、前記ビニル重合体 (V) と特定範囲で組み合わせ使用することが、水性顔料分散体やインクジェット記録用インクの優れた顔料分散性及び吐出安定性を損なうことなく、より一層優れた耐擦過性を備えた印刷物を形成するうえでより好ましく、例えば  $[(V) / (a 2)] = 1 / 20 \sim 20 / 1$  の範囲で使用する事が好ましく、 $1 / 10 \sim 10 / 1$  の範囲で使用する事がより好ましい。

[0049] また、前記アクリル-ウレタンポリマー (P) の製造に使用するポリオール (A) としては、前記したもの他に、親水性基を有するポリオール (a 3) を使用する。

- [0050] 前記親水性基を有するポリオール（a 3）としては、例えばカルボキシ基含有ポリオールや、スルホン酸基含有ポリオールを使用することができる。
- [0051] 前記カルボキシ基含有ポリオールとしては、例えば2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロール吉草酸等を使用することができ、なかでも2, 2-ジメチロールプロピオン酸を使用することが好ましい。また、前記カルボキシ基含有ポリオールと各種ポリカルボン酸とを反応させて得られるカルボキシ基含有ポリエステルポリオールも使用することもできる。
- [0052] 前記スルホン酸基含有ポリオールとしては、例えば5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホフタル酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸等のジカルボン酸、及びそれらの塩と、前記低分子量ポリオールとを反応させて得られるポリエステルポリオールを使用することができる。
- [0053] 前記カルボキシ基含有ポリオールやスルホン酸基含有ポリオールは、前記アクリル-ウレタンポリマー（P）の酸価が20～80 mg KOH/gとなる範囲で使用するものが好ましく、20～65 mg KOH/gとなる範囲で使用するものがより好ましく、20～55 mg KOH/gとなる範囲で使用するものが特に好ましい。酸価が20 mg KOH/g以上であれば、顔料を微細化させるうえで効果的である。なお、本発明で言う酸価は、前記アクリル-ウレタンポリマー（P）の製造に使用したカルボキシ基含有ポリオール等の酸基含有化合物の使用量に基づいて算出した理論値である。
- [0054] 前記親水性基は、必要に応じて中和されていてもよく、例えばアニオン性基であれば、それらの一部または全部が塩基性化合物等によって中和されていてもよい。
- [0055] 前記アニオン性基の中和に使用可能な塩基性化合物としては、例えばアンモニア、トリエチルアミン、モルホリン、モノエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等の沸点が85℃以上の有機アミンや、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を含む金属水酸化物等を使用すること

ができる。前記塩基性化合物は、得られる水性顔料分散体の保存安定性を向上させるうえで、塩基性化合物／アニオン性基＝0.5～2.0（モル比）となる範囲で使用するものが好ましく、0.8～1.1（モル比）となる範囲で使用するものがより好ましい。

[0056] 前記親水性基を有するポリオール（a3）は、前記アクリルウレタンポリマー（P）の製造に使用する原料の合計質量に対して、1質量％～45質量％の範囲で使用するものが好ましい。

[0057] また、前記アクリルウレタンポリマー（P）の製造に使用するポリイソシアネート（B）としては、例えば4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、クルードジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネートあるいは脂環式構造を有するポリイソシアネートや、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの芳香脂肪ポリイソシアネートや、ダイマー酸ジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネートなどの特殊ポリイソシアネートを使用することができる。なかでも、黄変色を防止する観点では脂肪族ポリイソシアネートを使用することが好ましく、前記変色防止とともに、耐擦過性や耐アルカリ性等の耐久性のより一層の向上を図るうえで、脂肪族環式構造含有ポリイソシアネートを使用することが好ましい。

[0058] 前記アクリルウレタンポリマー（P）は、例えば無溶剤下または有機溶剤の存在下、前記片末端に2個の水酸基を有するビニル重合体（V）と、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポ

リオール及びポリカーボネートポリオールからなる群より選ばれる１種以上のポリオール（a 2）と、アニオン性基を有するポリオール（a 3）とを含有するポリオール（A）、ならびに、前記ポリイソシアネート（B）を反応させることによって製造することができる。前記反応は、好ましくは２０℃～１２０℃の範囲で３０分～２４時間程度の範囲で行う。

[0059] 前記ポリオール（A）とポリイソシアネート（B）との反応は、例えば、前記ポリオール（A）が有する水酸基に対する、前記ポリイソシアネート（B）が有するイソシアネート基の当量割合が、０．８～２．５の範囲で行うことが好ましく、０．９～１．５の範囲で行うことがより好ましい。

[0060] また、前記アクリルーウレタンポリマー（P）を製造する際に使用可能な有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；アセトニトリル等のニトリル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類を、単独または２種以上を組み合わせ使用することができる。

[0061] 本発明で使用するアクリルーウレタンポリマー（P）を製造する際には、耐擦過性等の更なる向上を図ることを目的として、必要に応じて鎖伸長剤を使用することができる。

[0062] 前記アクリルーウレタンポリマー（P）を製造する際に使用できる鎖伸長剤としては、ポリアミンや、その他活性水素原子含有化合物等を使用することができる。

[0063] 前記ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、１，２-プロパングジアミン、１，６-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、２，５-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、４，４'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、３，３'-ジメチル-４，４'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、１，４-シクロヘキサンジアミン等のジアミン類；N-ヒドロキシメチルアミノエチルアミン、N-ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、N-ヒドロキシプロピルアミノプロピルアミン、N-エチルアミノエチルアミン、N

ーメチルアミノプロピルアミン；ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレンテトラミン；ヒドラジン、N，N'－ジメチルヒドラジン、1，6－ヘキサメチレンビスヒドラジン；コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド； $\beta$ －セミカルバジドプロピオン酸ヒドラジド、3－セミカルバジド－プロピル－カルバジン酸エステル、セミカルバジド－3－セミカルバジドメチル－3，5，5－トリメチルシクロヘキサンを使用することができ、エチレンジアミンを使用することが好ましい。

[0064] 前記その他活性水素含有化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレンリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1，3－プロパンジオール、1，3－ブタンジオール、1，4－ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、サッカロース、メチレングリコール、グリセリン、ソルビトール等のグリコール類；ビスフェノールA、4，4'－ジヒドロキシジフェニル、4，4'－ジヒドロキシジフェニルエーテル、4，4'－ジヒドロキシジフェニルスルホン、水素添加ビスフェノールA、ヒドロキノン等のフェノール類等を、本発明の水溶性顔料分散液の保存安定性が低下しない範囲内で単独で使用または2種以上を併用することができる。

[0065] 前記鎖伸長剤は、例えばポリアミンが有するアミノ基と過剰のイソシアネート基との当量比が、1.9以下（当量比）となる範囲で使用することが好ましく、0.3～1.0（当量比）の範囲で使用することがより好ましい。

[0066] 前記方法で得られたアクリル－ウレタンポリマー（P）は、例えば、次のような方法で用いることができる。

[0067] 〔方法1〕ポリオール（A）とポリイソシアネート（B）とを反応させて得られたアクリル－ウレタンポリマー（P）の親水性基を中和していないものと、後述する有機溶剤（S）とを混合及び攪拌した後、前記アクリル－ウレタンポリマー（P）を製造する際に用いた有機溶剤を留去したものを顔料分散剤として用いる方法。

[0068] 〔方法2〕ポリオール（A）とポリイソシアネート（B）とを反応させて

得られたアクリルーウレタンポリマー（P）の親水性基を中和していないものを、そのまま顔料分散剤として使用する方法。

[0069] 〔方法3〕ポリオール（A）とポリイソシアネート（B）とを反応させて得られたアクリルーウレタンポリマー（P）の親水性基の一部または全てを中和したものと水とを混合し、アクリルーウレタンポリマー（P）を水中に分散させた後、前記アクリルーウレタンポリマー（P）を製造する際に用いた有機溶剤を留去したものを顔料分散剤として用いる方法。

[0070] 〔方法4〕ポリオール（A）とポリイソシアネート（B）とを反応させて得られたアクリルーウレタンポリマー（P）の親水性基の一部または全てを中和したものと水とを混合し、必要に応じて前記鎖伸長剤を用いて鎖伸長させ、アクリルーウレタンポリマー（P）を水中に分散させた後、前記アクリルーウレタンポリマー（P）を製造する際に用いた有機溶剤を留去したものを顔料分散剤として用いる方法。

[0071] 〔方法5〕ポリオール（A）とポリイソシアネート（B）とを反応させて得られた反応物と、必要に応じて前記鎖伸長剤とを、反応容器中に一括又は分割して仕込み、鎖伸長反応させることでアクリルーウレタンポリマー（P）を製造し、次いで、前記アクリルーウレタンポリマー（P）中の親水基の一部または全てを中和したものと水とを混合し、アクリルーウレタンポリマー（P）を水中に分散させた後、前記アクリルーウレタンポリマー（P）を製造する際に用いた有機溶剤を留去したものを顔料分散剤として用いる方法。

[0072] 前記〔方法3〕～〔方法5〕では、必要に応じて乳化剤を使用してもよい。また、前記アクリルーウレタンポリマー（P）を水中に分散させる際には必要に応じてホモジナイザー等の機械を使用しても良い。

[0073] 前記方法で得られた顔料分散剤は、水性顔料分散体の製造に使用することができる。

前記水性顔料分散体としては、例えば前記顔料分散剤を必須成分として、顔料、水、有機溶剤及び前記アクリルーウレタンポリマー（P）の親水性基

の中和に使用可能な中和剤を含有するものを使用することができる。

[0074] 前記顔料としては、有機顔料または無機顔料を1種または2種以上組み合わせ使用することができる。前記顔料を2種以上組み合わせ使用する場合、それらを単に混合して使用してもよく、固溶体として用いてもよい。前記顔料としては、未処理顔料、処理顔料のいずれも使用することができる。

前記無機顔料としては、例えば、酸化鉄、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法等の公知の方法によって製造されたカーボンブラック等を使用することができる。

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

[0075] ブラックインクに使用される顔料としては、例えばカーボンブラックとして、三菱化学社製のNo. 2300、No. 2200B、No. 995、No. 990、No. 900、No. 960、No. 980、No. 33、No. 40、No. 45、No. 45L、No. 52、HCF88、MA7、MA8、MA100、等が、コロンビア社製のRaven 5750、Raven 5250、Raven 5000、Raven 3500、Raven 1255、Raven 700等が、キャボット社製のRegal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Mogul 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400等が、デグサ社製のColor Black FW1、同FW2、同FW2V、同FW18、同FW200、同S150、同S160、同S170、Printex 35、同U、同V、

同1400U、Special Black 6、同5、同4、同4A、NIPEX150、NIPEX160、NIPEX170、NIPEX180、NIPEX95、NIPEX90、NIPEX85、NIPEX80、NIPEX75等が挙げられる。

[0076] また、イエローインクに使用される顔料の具体例としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、120、128、129、138、150、151、154、155、174、180、185等が挙げられる。

[0077] また、マゼンタインクに使用される顔料の具体例としては、C. I. ピグメントレッド5、7、12、48 (Ca)、48 (Mn)、57 (Ca)、57 : 1、112、122、123、146、150、168、176、184、185、202、209、213、269、282、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

[0078] また、シアンインクに使用される顔料の具体例としては、C. I. ピグメントブルー1、2、3、15、15 : 3、15 : 4、15 : 6、16、22、60、63、66等が挙げられる。

[0079] 前記顔料は、ドライパウダー及びウェットケーキのいずれも用いることができ、それらを組み合わせて用いてもよい。

[0080] 前記顔料としては、その一次粒子径が $25\mu\text{m}$ 以下であるものを使用することが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以下であるものを使用することが、顔料の沈降をより効果的に抑制でき、顔料分散性を向上させることができるためより好ましい。なお、前記一次粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡 (TEM) を使用して観察し測定された値を指す。

[0081] また、本発明の水性顔料分散体中の顔料を含む分散物の粒子径は、 $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\text{nm}\sim 200\text{nm}$ であることがより好ましく、 $50\text{nm}\sim 170\text{nm}$ であることが特に好ましい。

なお、前記粒子径は、ナノトラックUPA-150EX (日機装社) を用

いて測定した値を指す。具体的には、25℃の環境下、前記水性顔料分散体の約4 mLを測定セルに入れ、ナノトラックUPA-150EXによりレーザー光の散乱光を検出することによって体積平均粒子径(MV)を3回測定しその平均値(単位:nm)を指す。

[0082] また、前記水性顔料分散体の製造に使用する水としては、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、または超純水を用いることができる。また、紫外線照射、または過酸化水素添加などにより滅菌した水は、水性顔料分散体やそれを使用したインク等を長期保存する場合にカビまたはバクテリアの発生を防止することができるので使用することが好ましい。

[0083] 前記水性顔料分散体の製造に用いる有機溶剤としては、logKow(オクタノール／水分配係数)が、-1.75～2.00の範囲である有機溶剤(S)を使用することが、水性顔料分散体やインクジェット記録用インクの優れた顔料分散性及び吐出安定性を損なうことなく、より一層優れた耐擦過性を備えた印刷物を形成可能な水性顔料分散体やインクジェット記録用インクを得るうえでより好ましい。

前記有機溶剤(S)としては、前記アクリルウレタンポリマー(P)との相溶性が高く、得られる水性顔料分散体中に存在する粒子の分散粒径が小さくなることから、logKowが-0.55以上1.50未満のものを使用することがより好ましい。

前記有機溶剤(S)は、前記水性顔料分散体を製造する際に、前記顔料分散剤と顔料等とを混練する際の混練溶剤として使用することが、水性顔料分散体やインクジェット記録用インクの優れた顔料分散性及び吐出安定性を損なうことなく、より一層優れた耐擦過性を備えた印刷物を形成可能な水性顔料分散体やインクジェット記録用インクを得るうえでより好ましい。

[0084] 前記logKow(オクタノール／水分配係数)とは、1-オクタノールと水の2つの溶媒相中に化学物質を加えて平衡状態となった時の、その2相(1-オクタノールの相と水の相)における化学物質の濃度比の対数であり、logPowとも表記される。Powは化学物質の疎水性(脂質への溶け

やすさ)を表す物理化学的な指標とされ、一般的に対数值( $\log P_{ow}$ )で記述される。 $\log K_{ow}$ の数値が小さいほど親水性を示し、数値が大きいほど親油性を示す。

[0085] なお、 $\log K_{ow}$ は、コンピュータソフトウェア「Hansen Solubility Parameters in Practice (HSPiP)」を用いることにより、文献値等が知られていない有機溶剤(S)に関しても、その化学構造から簡便に推算することができる。本発明における有機溶剤(S)は、HSPiPバージョン4.1.07のデータベースに登録されている有機溶剤(S)については、その値を用い、登録されていない有機溶剤(S)については、HSPiPバージョン4.1.07によって推算された値を用いた。

[0086] 前記 $\log K_{ow}$ (オクタノール／水分配係数)が、 $-1.75 \sim 2.00$ の範囲の有機溶剤(S)は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。前記有機溶剤(S)を2種以上併用する場合、2種以上の有機溶剤(S)の体積平均によって算出された $\log K_{ow}$ が、 $-1.75 \sim 2.00$ の範囲に調整された有機溶剤(S)を使用することが好ましい。

また、単独では $\log P_{ow}$ が $-1.75 \sim 2.00$ の範囲外である有機溶剤を2種以上組み合わせた有機溶剤(S)を使用することによっても、より一層優れた顔料分散性等を備えた水性顔料分散体やインクジェット記録用インクを得ることができる。

[0087] 前記 $\log K_{ow}$ (オクタノール／水分配係数)が単独で $-1.75 \sim 2.00$ の範囲の有機溶剤(S)としては、例えば、エチレングリコール( $\log P: -1.36$ )、ジエチレングリコール( $\log P: -1.47$ )、ジプロピレングリコール( $\log P: -0.01$ )、トリプロピレングリコール( $\log P: -0.19$ )、プロピレングリコール( $\log P: -0.92$ )、ポリプロピレングリコール(数平均分子量400: $\log P: 1.10$ )、チオジグリコール( $\log P: -0.75$ )等のグリコール溶剤; 2-プロパノール( $\log P: 0.05$ )、1,2-ヘキサジオール(1

log P : 0.56)、1,6-ヘキサンジオール (log P : 0.56) 等のアルコール溶剤; アセトン (log P : -0.24)、ジアセトンアルコール (log P : -0.41)、メチルエチルケトン (log P : 0.29) 等のケトン溶剤; エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート (log P : 0.12)、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート (log P : 0.56)、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (log P : 1.40)、プロピレングリコールジアセテート (log P : 0.73)、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (log P : 0.32) 等のグリコールエステル溶剤; プロピレングリコールモノメチルエーテル (log P : -0.20)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル (log P : -0.54)、ジエチレングリコールジメチルエーテル (log P : 0.20)、ジエチレングリコールモノブチルエーテル (log P : 0.56)、ジプロピレングリコールジメチルエーテル (log P : 1.03)、ジエチレングリコールジエチルエーテル (log P : 0.39) 等のグリコールエーテル溶剤; N-メチルピロリドン (log P : -0.38) N-エチルピロリドン (log P : -0.04)、1,3-ジメチルイミダゾリジノン (log P : -0.69)、ジメチルホルムアミド (log P : -1.01)、1,3-ビス(2-ヒドロキシエチル)-5,5ジメチルイミダゾリジン-2,4-ジオン (log P : -1.50) 等の含窒素系溶剤; 炭酸プロピレン (log P : -0.41) 等の環状炭酸エステル溶剤、ジメチルスルホキシド (log P : -1.35) などが挙げられる。

なかでも、前記有機溶剤(S)としては、より一層優れた顔料分散性を備えた水性顔料分散体を得るうえで、トリプロピレングリコールを用いることが好ましい。

[0088] 前記 log K<sub>ow</sub> (オクタノール/水分配係数) が、-1.75~2.00の範囲の有機溶剤(S)は、前記水性顔料分散体の全量に対し0.1~25質量%の範囲で使用することが好ましく、より一層優れた吐出安定性を備

えたインクを製造するうえで1～15質量%の範囲で使用する方がより好ましい。

[0089] 前記有機溶剤（S）と前記顔料との質量比〔有機溶剤（S）／顔料〕は、より一層優れた吐出安定性を備えたインクを製造するうえで0.05～2の範囲であることが好ましく、0.1～1.2の範囲であることがより好ましい。

[0090] 前記有機溶剤（S）以外の有機溶剤としては、例えば、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールおよびこれらのポリオキシアルキレン付加物等のグリコール類；グリセリン、ジグリセリン等のグリセリン類等が挙げられる。これらの有機溶剤は湿潤剤としても機能する場合がある。

[0091] 本発明の水性顔料分散体を製造する際に使用可能な中和剤としては、例えば前記アクリルウレタンポリマー（P）としてアニオン性基を有するものを使用する場合であれば、塩基性化合物を使用することができる。

前記塩基性化合物としては、公知のものを使用でき、例えばカリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属などの炭酸塩；水酸化アンモニウム等の無機系塩基性化合物や、トリエタノールアミン、N，N－ジメタノールアミン、N－アミノエチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、N－N－ブチルジエタノールアミンなどのアミノアルコール類、モルホリン、N－メチルモルホリン、N－エチルモルホリンなどのモルホリン類、N－（2－ヒドロキシエチル）ピペラジン、ピペラジンヘキサハイドレートなどのピペラジン等の有機系塩基性化合物が挙げられる。なかでも、塩基性化合物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムに代表されるアルカリ金属水酸化物を使用することが、水性顔料分散体の低粘度化に寄与し、インクジェット記録用水性インクの吐出安定性をより一層向上させるうえで好ましく、特に水酸化カリウムを使用することがより好ましい。

[0092] 前記アクリルーウレタンポリマー（P）が有する前記アニオン性基の中和率は、特に限定はないが、一般に80～120%となる範囲で行うことが好ましい。なお、本発明でいう中和率は、塩基性化合物の配合量がアクリルーウレタンポリマー（P）中の全てのアニオン性基の中和に必要な量に対して何%使用したかを示す数値である。

[0093] 本発明の水性顔料分散体は、次のような公知の分散方法によって製造することができる。

分散方法（1）：混練機で強い剪断力を与える混練分散法

分散方法（2）：超音波分散法等のメディアレス分散法

なかでも、分散方法（1）は、顔料濃度の高い水性顔料分散体を得る場合に好ましく、前記分散方法（2）はメディアの摩耗による不純物の混入の恐れがなく、かつ、簡便であるため好ましい。

[0094] 前記分散方法（1）である混練分散法としては、例えば前記〔方法1〕及び〔方法2〕で得たアクリルーウレタンポリマー（P）を含む顔料分散剤、顔料、水、有機溶剤（S）等の有機溶剤及び前記アクリルーウレタンポリマー（P）の親水性基の中和に使用可能な塩基性化合物等の中和剤を含む混合物を混練する工程1と、前記工程1で得られた混練物を水に分散させる工程2とを有する方法が挙げられる。

〔方法2〕で得たアクリルーウレタンポリマー（P）を含む顔料分散剤を使用した場合、工程2の後にアクリルーウレタンポリマー（P）を製造する際に使用した有機溶剤を留去することが好ましい。前記分散方法（1）であれば、前記混合物が高固形分濃度であっても、混練機で強い剪断力を与えることができるため、顔料粒子を微細化させることができ、その結果、顔料濃度の高い水性顔料分散体を得ることができるため好ましい。

[0095] なお、前記顔料分散剤に含まれるアクリルーウレタンポリマー（P）の親水性基は、前記工程1の混練工程前に、塩基性化合物等の中和剤によって予め中和されていないことが、優れた顔料分散性を備えた水性顔料分散体を得るうえで好ましい。前記親水性基は、前記工程1において塩基性化合物等の

中和剤によって中和されることが好ましい。

[0096] 混練分散法のメリットである強い剪断力を前記混合物に与えるためには、前記顔料分散剤、顔料、水、有機溶剤（S）等の有機溶剤及び前記アクリルウレタンポリマー（P）の親水性基の中和に使用可能な塩基性化合物等の中和剤を含む混合物として、高固形分であるものを使用することが好ましい。前記混合物の固形分比率としては、20～100質量%が好ましく、30～90質量%がより好ましく、40～80質量%が最も好ましい。前記範囲の固形分比率を有する混合物を使用することによって、混練物の粘度を適度に高く保つことができ、混練物にかかる剪断力を大きくして、混練物中の顔料の粉碎と、本発明の顔料分散剤による顔料への被覆を進行させることができる。

[0097] 前記工程1で使用可能な混練機としては、ロールミル、ヘンシェルミキサー、加圧ニーダー、インテンシブミキサー、バンバリーミキサー、プラネタリーミキサー等の強い剪断力を与えることのできるものを使用することができ、二本ロール等の攪拌槽を有しない開放型の混練機よりも、攪拌槽と攪拌羽根を有し攪拌槽を密閉可能な混練装置を用いることが好ましい。このような装置としては、ヘンシェルミキサー、加圧ニーダー、バンバリーミキサー、プラネタリーミキサーなどが挙げられ、特にプラネタリーミキサーなどが好適である。

前記固形分比率が高い混合物を混練する工程では、混練物の粘度は比較的広い範囲で変化する場合がある。前記プラネタリーミキサーは、二本ロール等と比較して、広い範囲の粘度領域で混練処理が可能である。また、前記混練処理途中で、前記プラネタリーミキサー中に、水等の溶媒の供給や及び減圧溜去を行うことで、混練途中での混練物の粘度の調整や、混練物への剪断力の調整を容易に行うことができる。

[0098] 前記工程1で得られた混練物を、水に分散させる工程2は、特に限定はなく公知の方法で行うことができる。工程2としては、例えば前記混練物の製造後、水等の溶媒を供給しながら攪拌することで、顔料等が水に分散した水

性顔料分散体を得ることができる。また、前記工程 1 を経ることによって得られた混練物を混練機から取り出し、攪拌機に入れた後、水等を供給しながら攪拌することによって、顔料等が水に分散した水性顔料分散体を得ることができる。

前記水は、前記混練物に対して必要量を一括供給してもよいが、連続的あるいは断続的に必要量を供給してもよい。

前記攪拌機としては、特に限定はなく、前記ロールミル、ヘンシェルミキサー、加圧ニーダー、インテンシブミキサー、バンバリーミキサー、プラネタリーミキサー等の混練機をそのまま使用するほか、ペイントシェーカー、ビーズミル、サンドミル、ボールミル、アトライター、バスケットミル、サンドグラインダー、ダイノミル、ディスパーマット、SCミル、スパイクミル、アジテーターミル、ジュースミキサー、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、ナノマイザー、デゾルバー、ディスパー、高速インペラー分散機等を使用することができる。

上記分散方法（１）で得られた水性顔料分散体は、その後、遠心分離処理や濾過処理を行ってもよい。

[0099] 前記分散方法（２）であるメディアレス分散法としては、例えば顔料と、前記〔方法３〕、〔方法４〕または〔方法５〕で得られたアクリルーウレタンポリマー（P）を含む顔料分散剤と、前記有機溶剤（S）と水とを含む混合物を分散させる方法が挙げられる。

前記メディアレス分散法では、上記アクリルーウレタンポリマー（P）を含む顔料分散剤と、前記有機溶剤（S）と水と、必要に応じて使用可能なその他の成分とを一括して仕込み分散させることができるため、水性顔料分散体の製造方法として好適な方法である。

メディアレス分散法としては、具体的には、超音波分散法、高速ディスクインペラー、コロイドミル、ロールミル、高圧ホモジナイザー、ナノマイザー、アルティマイザー等を用いた分散法等があげられるが、良好な生産性を維持するうえで超音波分散法が好ましい。

超音波分散の前には顔料と水等とを混合、攪拌しておくことが、水性顔料分散体の流動性を高め、かつ、顔料の沈降を防ぐために好ましい。また、水性顔料分散体の粘度範囲は、水性顔料分散体の好適な流動性を確保するうえで、 $0.1 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  が好ましく、 $0.5 \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  がさらには好ましく、 $0.5 \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  がさらにより好ましく、 $1.0 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  が最も好ましい。また、水性顔料分散体の顔料濃度は、 $1 \sim 30$  質量% が好ましく、 $1 \sim 25$  質量% がさらには好ましく、 $3 \sim 20$  質量% がさらにより好ましく、 $5 \sim 20$  質量% が最も好ましい。

[0100] 超音波照射の条件は、特に制限されないが、 $100 \sim 3000 \text{ W}$  の出力と  $15 \sim 40 \text{ kHz}$  の周波数で行うことが好ましく、さらに好ましくは  $150 \sim 2000 \text{ W}$  の出力と  $15 \sim 30 \text{ kHz}$  の周波数で行うことが好ましい。

また、超音波照射を行う時間は、実質的に水性インク中に顔料粒子が事実上均一分散するのに必要にして十分な時間を確保すれば良い。例えば水性顔料分散体中に含まれる顔料の質量に対して  $0.5 \sim 1000 \text{ W} \cdot \text{h} / \text{g}$  の電力量を与えるのが通常である。

超音波照射される水性顔料分散体の温度は、特に制限されるものではないが、この水性インクを凝固点  $\sim 70^\circ\text{C}$  となる様に制御しながら、超音波を照射することが好ましい。

上記分散方法（２）で得られた水性顔料分散体は、その後、遠心分離処理や濾過処理を行ってもよい。

[0101] このようにして得た水性顔料分散体は、用途にもよるが、通常、顔料濃度が  $10 \sim 30$  質量% となるように調整してあると、インク化の希釈が容易であり好ましい。前記水性顔料分散体を使用してインクを製造する際、所望するインク用途や物性に応じて、適宜、必要に応じて、水溶性溶媒、水等の溶媒、後述する添加剤等を使用して、顔料濃度を  $0.1 \sim 20$  質量% となるように希釈するのみで、インクを得ることができる。

[0102] 前記水性顔料分散体を所望の濃度に希釈して、自動車や建材用の塗料分野や、オフセットインキ、グラビアインキ、フレキソインキ、シルクスクリー

ンインキ等の印刷インキ分野、あるいはインクジェット記録用インク分野等様々な用途に使用することができる。

本発明の水性顔料分散体をインクジェット記録用水性インクに適用する場合、必要に応じて、水溶性溶媒、水、バインダー、乾燥抑止剤、浸透剤、界面活性剤、防腐剤、粘度調整剤、pH調整剤、キレート剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を使用することができる。前記方法で得られたインクジェット記録用水性インクは、その後、遠心分離処理や濾過処理を行ってもよい。

前記バインダーとしては、例えばウレタン樹脂やアクリル樹脂等を使用することができ、なかでも、側鎖にビニル重合体由来の構造を有するアクリル-ウレタンポリマーを使用することが好ましい。

[0103] 前記乾燥抑止剤は、インクの乾燥防止を目的として使用することができる。乾燥抑止剤のインク中の含有量は3～50質量%であることが好ましい。

前記乾燥抑止剤としては、特に限定はないが、水との混和性がありインクジェットプリンターのヘッドの目詰まり防止効果が得られるものが好ましい。例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリエチレングリコール モノ-*n*-ブチルエーテル、分子量2000以下のポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、メソエリスリトール、ペンタエリスリトール、等が挙げられる。中でも、グリセリン、トリエチレングリコールを含むことが安全性を有し、かつ、インクの乾燥性、吐出性能に優れた効果が見られる。

なお、前記乾燥防止剤は、水性顔料分散体で使用する前述の有機溶剤（S）と同じものを使用することができる。したがって、前記水性顔料分散体が既に有機溶剤（S）を含有する場合、前記有機溶剤（S）は、乾燥防止剤と

しての役割を兼ねることができる。

[0104] 前記浸透剤は、記録媒体への浸透性改良や、記録媒体上でのドット径調整を目的として使用することができる。

浸透剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；エチレングリコールヘキシルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル等のアルキルアルコールのグリコールモノエーテルが挙げられる。インク中の浸透剤の含有量は0.01～10質量%であることが好ましい。

[0105] 前記界面活性剤は、表面張力等のインク特性を調整するために使用することができる。前記界面活性剤は特に限定されるものではなく、各種のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、これらの中では、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

[0106] アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩及びスルホン酸塩、高級アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩等が挙げられ、これらの具体例として、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸塩、モノブチルフェニルフェノールモノスルホン酸塩、モノブチルビフェニルスルホン酸塩、ジブチルフェニルフェノールジスルホン酸塩などを挙げることができる。

[0107] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グ

リセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、脂肪酸アルキロールアミド、アルキルアルカノールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー、等を挙げることができ、これらの中では、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルキロールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマーが好ましい。

[0108] その他の界面活性剤として、ポリシロキサンオキシエチレン付加物のようなシリコン系界面活性剤；パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、オキシエチレンパーフルオロアルキルエーテルのようなフッ素系界面活性剤；スピクリスポール酸、ラムノリピド、リゾレシチンのようなバイオサーファクタント等も使用することができる。

[0109] 前記界面活性剤は、単独で使用または2種類以上を組み合わせ使用することができる。前記界面活性剤を使用する場合、その使用量はインク的全質量に対し、0.001質量%～5質量%の範囲が好ましく、0.001質量%～1.5質量%であることがより好ましく、0.01質量%～1質量%の範囲であることがさらに好ましい。

## 実施例

[0110] 以下、本発明を実施例と比較例により、一層、具体的に説明する。

[0111] 〔合成例1〕 ビニル重合体（V-1）の合成

温度計、攪拌装置、還流冷却管及び窒素導入管を備えた4ツ口フラスコに、メチルエチルケトン2100質量部を仕込み、次いでシクロヘキシルメタ

クリレート 507 質量部、2-エチルヘキシルメタクリレート 118 質量部、メチルメタクリレート 218 質量部、n-ブチルアクリレート 31 質量部、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール 26 質量部、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル) 0.45 質量部を供給し、反応させることによって、数平均分子量 3000 のビニル重合体 (V-1) のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0112] [合成例 2] ビニル重合体 (V-2) の合成

温度計、攪拌装置、還流冷却管及び窒素導入管を備えた 4 ツ口フラスコに、メチルエチルケトン 2100 質量部を仕込み、次いでシクロヘキシルメタクリレート 524 質量部、スチレン 87 質量部、フェノキシエチルアクリレート 263 質量部、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール 26 質量部、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル) 0.45 質量部を供給し、反応させることによって、数平均分子量 3000 のビニル重合体 (V-2) のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0113] [合成例 3] ビニル重合体 (V-3) の合成

温度計、攪拌装置、還流冷却管及び窒素導入管を備えた 4 ツ口フラスコに、メチルエチルケトン 2100 質量部を仕込み、次いでシクロヘキシルメタクリレート 655 質量部、ラウリルメタクリレート 219 質量部、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール 26 質量部、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル) 0.45 質量部を供給し、反応させることによって、数平均分子量 3000 のビニル重合体 (V-3) のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0114] [合成例 4] ビニル重合体 (V-4) の合成

温度計、攪拌装置、還流冷却管及び窒素導入管を備えた 4 ツ口フラスコに、メチルエチルケトン 2100 質量部を仕込み、次いでシクロヘキシルメタクリレート 524 質量部、n-ブチルアクリレート 175 質量部、アクリロイルモルホリン 175 質量部、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール 26 質量部、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル) 0.45

質量部を供給し、反応させることによって、数平均分子量3000のビニル重合体（V-4）のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0115] 〔合成例5〕ビニル重合体（V-5）の合成

温度計、攪拌装置、還流冷却管及び窒素導入管を備えた4ツ口フラスコに、メチルエチルケトン2100質量部を仕込み、次いでシクロヘキシルメタクリレート515質量部、n-ブチルアクリレート202質量部、ジメチルアミノエチルメタクリレート157質量部、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール26質量部、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）0.45質量部を供給し、反応させることによって、数平均分子量3000のビニル重合体（V-5）のメチルエチルケトン溶液を得た。このビニル重合体（V-5）のアミン価は82mg KOH/gであった。

[0116] 〔合成例6〕ビニル重合体（V-6）の合成

温度計、攪拌装置、還流冷却管及び窒素導入管を備えた4ツ口フラスコに、メチルエチルケトン2100質量部を仕込み、次いでシクロヘキシルメタクリレート378質量部、n-ブチルアクリレート244質量部、メタクリル酸252質量部、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール26質量部、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）0.45質量部を供給し、反応させることによって、数平均分子量3000のビニル重合体（V-6）のメチルエチルケトン溶液を得た。このビニル重合体（V-6）の酸価は182.5mg KOH/gであった。

[0117] 〔実施例1〕顔料分散剤（P-1）の製造

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、前記合成例1で得られたビニル重合体（V-1）のメチルエチルケトン溶液2850質量部、ポリプロピレングリコール（数平均分子量2000）845質量部、2, 2-ジメチロールプロピオン酸380質量部及びイソホロンジイソシアネート770質量部を、メチルエチルケトン855質量部の存在下、80℃で10時間反応させることによって、重量平均分子量が33000のアクリル-ウレタンポリマー（P-1）のメチルエチルケトン溶液を得た。

アクリルーウレタンポリマー（P-1）の酸価は55 mg KOH/gであった。

- [0118] 次いで、前記アクリルーウレタンポリマー（P-1）のメチルエチルケトン溶液に有機溶剤（S）としてトリプロピレングリコール6650質量部を加え十分に攪拌し、次いでメチルエチルケトンを留去し、アクリルーウレタンポリマー（P-1）の濃度が30質量%となるようトリプロピレングリコールを加え調整することによって、前記アクリルーウレタンポリマー（P-1）のトリプロピレングリコール溶液からなる顔料分散剤（P-1）を得た。

- [0119] 〔実施例2〕顔料分散剤（P-2）の製造

前記ビニル重合体（V-1）の代わりに、前記ビニル重合体（V-2）を使用すること以外は、実施例1と同様の方法で、重量平均分子量32000、酸価55 mg KOH/gのアクリルーウレタンポリマー（P-2）のトリプロピレングリコール溶液からなる顔料分散剤（P-2）を得た。

- [0120] 〔実施例3〕顔料分散剤（P-3）の製造

前記ビニル重合体（V-1）の代わりに、前記ビニル重合体（V-3）を使用すること以外は、実施例1と同様の方法で、重量平均分子量が31000、酸価55 mg KOH/gのアクリルーウレタンポリマー（P-3）のトリプロピレングリコール溶液からなる顔料分散剤（P-3）を得た。

- [0121] 〔実施例4〕顔料分散剤（P-4）の製造

前記ビニル重合体（V-1）の代わりに、前記ビニル重合体（V-4）を使用すること以外は、実施例1と同様の方法で、重量平均分子量が33000、酸価55 mg KOH/gのアクリルーウレタンポリマー（P-4）のトリプロピレングリコール溶液からなる顔料分散剤（P-4）を得た。

- [0122] 〔実施例5〕顔料分散剤（P-5）の製造

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、前記合成例5で得られたビニル重合体（V-5）のメチルエチルケトン溶液2850質量部、ポリプロピレングリコール（数平均分子量2000）1253

質量部、2, 2-ジメチロールプロピオン酸207質量部及びイソホロンジイソシアネート535質量部を、メチルエチルケトン855質量部の存在下、80℃で10時間反応させることによって、重量平均分子量が35000のアクリルーウレタンポリマー（P-5）のメチルエチルケトン溶液を得た。アクリルーウレタンポリマー（P-5）のアミン価は25mg KOH/g、酸価は30mg KOH/gであった。

[0123] 次いで、前記アクリルーウレタンポリマー（P-5）のメチルエチルケトン溶液に有機溶剤（S）としてトリプロピレングリコール6650質量部を加え十分に攪拌し、次いでメチルエチルケトンを留去し、アクリルーウレタンポリマー（P-5）の濃度が30質量%となるようトリプロピレングリコールを加え調整することによって、前記アクリルーウレタンポリマー（P-5）のトリプロピレングリコール溶液からなる顔料分散剤（P-5）を得た。

[0124] 〔実施例6〕顔料分散剤（P-6）の製造

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、前記合成例6で得られたビニル重合体（V-6）のメチルエチルケトン溶液2850質量部、ポリプロピレングリコール（数平均分子量2000）1743質量部、イソホロンジイソシアネート252質量部を、メチルエチルケトン855質量部の存在下、80℃で10時間反応させることによって、重量平均分子量が30000のアクリルーウレタンポリマー（P-6）のメチルエチルケトン溶液を得た。アクリルーウレタンポリマー（P-6）の酸価は55mg KOH/gであった。

[0125] 次いで、前記アクリルーウレタンポリマー（P-6）のメチルエチルケトン溶液に有機溶剤（S）としてトリプロピレングリコール6650質量部を加え十分に攪拌し、次いでメチルエチルケトンを留去し、そのアクリルーウレタンポリマー（P-6）の濃度が30質量%となるようトリプロピレングリコールを加え調整することによって、前記アクリルーウレタンポリマー（P-6）のトリプロピレングリコール溶液からなる顔料分散剤（P-6）を

得た。

[0126] 〔比較例１〕顔料分散剤（Ｐ－７）の製造

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、前記合成例１で得られたビニル重合体（Ｖ－１）のメチルエチルケトン溶液２９１５質量部と２，２－ジメチロールプロピオン酸１９０質量部及びイソホロンジイソシアネート３６５質量部を８０℃で１０時間反応させることによって、重量平均分子量が３３０００のアクリルーウレタンポリマー（Ｐ－７）のメチルエチルケトン溶液を得た。アクリルーウレタンポリマー（Ｐ－７）の酸価は５５ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0127] 次いで、前記アクリルーウレタンポリマー（Ｐ－７）のメチルエチルケトン溶液に有機溶剤（Ｓ）としてトリプロピレングリコール３３３６質量部を加え十分に攪拌し、次いでメチルエチルケトンを留去し、そのアクリルーウレタンポリマー（Ｐ－７）の濃度が３０質量％となるようトリプロピレングリコールを加え調整することによって、前記アクリルーウレタンポリマー（Ｐ－７）とトリプロピレングリコールのトリプロピレングリコール溶液からなる顔料分散剤（Ｐ－７）を得た。

[0128] 〔比較例２〕顔料分散剤（Ｐ－８）の製造

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、前記合成例５で得られたビニル重合体（Ｖ－５）のメチルエチルケトン溶液２８８０質量部、２，２－ジメチロールプロピオン酸８４質量部及びイソホロンジイソシアネート１９６質量部を８０℃で１０時間反応させることによって、重量平均分子量が３４５００のアクリルーウレタンポリマー（Ｐ－９）のメチルエチルケトン溶液を得た。アクリルーウレタンポリマー（Ｐ－８）のアミン価は２５ｍｇＫＯＨ／ｇ、酸価は３０ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0129] 次いで、前記アクリルーウレタンポリマー（Ｐ－８）のメチルエチルケトン溶液に有機溶剤（Ｓ）としてトリプロピレングリコール２６６８質量部を加え十分に攪拌し、次いでメチルエチルケトンを留去し、アクリルーウレタンポリマー（Ｐ－９）の濃度が３０質量％となるようトリプロピレングリコ

ールを加え調整することによって、前記アクリルウレタンポリマー（P-8）のトリプロピレングリコール溶液からなる顔料分散剤（P-8）を得た。

[0130] 〔比較例3〕顔料分散剤（P-9）の製造

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、前記合成例5で得られたビニル重合体（V-5）のメチルエチルケトン溶液2850質量部、ポリプロピレングリコール（数平均分子量2000）1743質量部、及びイソホロンジイソシアネート252質量部を、メチルエチルケトン855質量部の存在下、80℃で10時間反応させることによって、重量平均分子量が34000のアクリルウレタンポリマー（P-9）のメチルエチルケトン溶液を得た。アクリルウレタンポリマー（P-9）のアミン価は25mg KOH/gであった。

[0131] 次いで、前記アクリルウレタンポリマー（P-9）のメチルエチルケトン溶液に有機溶剤（S）としてトリプロピレングリコール6650質量部を加え十分に攪拌し、次いでメチルエチルケトンを留去し、アクリルウレタンポリマー（P-9）の濃度が30質量%となるようトリプロピレングリコールを加え調整することによって、前記アクリルウレタンポリマー（P-9）のトリプロピレングリコール溶液からなる顔料分散剤（P-9）を得た。

[0132] 〔比較例4〕顔料分散剤（P-10）の製造

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、前記合成例6で得られたビニル重合体（V-6）のメチルエチルケトン溶液2915質量部、イソホロンジイソシアネート64質量部の存在下、80℃で10時間反応させることによって、重量平均分子量が30000のアクリルウレタンポリマー（P-10）のメチルエチルケトン溶液を得た。アクリルウレタンポリマー（P-10）の酸価は55mg KOH/gであった。

[0133] 次いで、前記アクリルウレタンポリマー（P-10）のメチルエチルケトン溶液に有機溶剤（S）としてトリプロピレングリコール2200質量部

を加え十分に攪拌し、次いでメチルエチルケトンを留去し、アクリルウレタンポリマー（P-10）の濃度が30質量%となるようトリプロピレングリコールを加え調整することによって、前記アクリルウレタンポリマー（P-10）のトリプロピレングリコール溶液からなる顔料分散剤（P-10）を得た。

[0134] [表1]

| 表1<br>顔料分散剤       | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|
| 名称                | P-1  | P-2  | P-3  | P-4  | P-5  | P-6  |
| ビニル重合体<br>(V)     | V-1  | V-2  | V-3  | V-4  | V-5  | V-6  |
| ポリオール(a2)         | PPG  | PPG  | PPG  | PPG  | PPG  | PPG  |
| 親水性基を有するポリオール(a3) | DMPA | DMPA | DMPA | DMPA | DMPA | —    |
| ポリイソシアネート         | IPDI | IPDI | IPDI | IPDI | IPDI | IPDI |
| 有機溶剤              | TPG  | TPG  | TPG  | TPG  | TPG  | TPG  |
| アミン価              | —    | —    | —    | —    | 25   | —    |
| 酸価                | 55   | 55   | 55   | 55   | 30   | 55   |

[0135] [表2]

| 表2<br>顔料分散剤          | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|----------------------|------|------|------|------|
| 名称                   | P-7  | P-8  | P-9  | P-10 |
| ビニル重合体<br>(V)        | V-1  | V-5  | V-5  | V-6  |
| ポリオール(a2)            | —    | —    | PPG  | —    |
| 親水性を有する<br>ポリオール(a3) | DMPA | DMPA | —    | —    |
| ポリイソシアネート            | IPDI | IPDI | IPDI | IPDI |
| 有機溶剤                 | TPG  | TPG  | TPG  | TPG  |
| アミン価                 | —    | 25   | 25   | —    |
| 酸価                   | 55   | 30   | —    | 55   |

[0136] 表1及び2中のPPGはポリプロピレングリコールを表し、DMPAは2

， 2-ジメチロールプロピオン酸を表し、IPDIはイソホロンジイソシアネートを表し、TPGはトリプロピレングリコールを表す。

[0137] 〔実施例7〕

（青色の水性顔料分散体の製造方法）

（工程1）

顔料FASTOGEN Blue TGR〔DIC（株）製C. I. Pigment Blue 15:3〕5000質量部、前記実施例1で得たアクリルウレタンポリマー（P-1）のトリプロピレングリコール溶液を含む顔料分散剤を5000質量部、34質量%水酸化カリウム水溶液242.6質量部を、容器50LのプラネタリーミキサーPLM-V-50V（株式会社井上製作所製）に仕込み、ジャケットを加温した。釜内温度が40℃に達した後、2時間混練を行い、混練物を得た。

[0138] （工程2）

前記混練物に、総量13300質量部の40℃に加温したイオン交換水を2時間かけて加え、顔料濃度が21.2質量%の水系顔料組成物を得た。

前記方法で得た水系顔料組成物に、トリプロピレングリコール1500質量部と、イオン交換水8258質量部とを少量ずつ添加しながら分散攪拌機で攪拌し、青色の水系分散体を得た。この水系分散体中の顔料濃度が15.0質量%であった。

次いで、前記水系分散体を連続式遠心分離機（株式会社コクサン製 H-600S、2L容量）に通じ、18900Gの遠心力、10分間の滞留時間で遠心処理した後、有効孔径0.5μmのフィルターにより濾過処理を行うことによって、青色の水性顔料分散体を得た。この水性顔料分散体の顔料濃度は14.5質量%であった。

[0139] （インクジェット記録用水性インクの製造方法）

前記で得た青色の水性顔料分散体と、2-ピロリジノンと、トリエチレングリコールモノブチルエーテルと、グリセリンと、界面活性剤（サーフィノール440、エアープロダクツ社製）とイオン交換水とを下記の配合で混合

することによって顔料濃度が2質量%、前記顔料分散剤（P-1）に由来する樹脂固形分が0.6質量%となるインクジェット記録用水性インクを調製した。

- ・青色の水性顔料分散体（顔料濃度14.5質量%）；13.8 g
- ・2-ピロリジノン；8 g
- ・トリエチレングリコールモノブチルエーテル；8 g
- ・グリセリン；3 g
- ・界面活性剤（サーフィノール440、エアプロダクツ社製）；0.5 g
- ・イオン交換水；66.7 g

[0140] [実施例8～12、及び比較例5～8]

（青色の水性顔料分散体の製造方法）

表3及び4に記載した配合及び配合比に変更したこと以外は、実施例7と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを調製した。

[0141] [バインダーの製造例]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、前記合成例1で得られたビニル重合体（V-1）のメチルエチルケトン溶液285質量部、ポリプロピレングリコール（数平均分子量2000）84質量部、2,2-ジメチロールプロピオン酸38質量部及びイソホロンジイソシアネート77質量部を、メチルエチルケトン86質量部の存在下、80℃で10時間反応させることによって、重量平均分子量が33000のアクリルーウレタンポリマー（B）のメチルエチルケトン溶液を得た。アクリルーウレタンポリマー（B）の酸価は55 mg KOH/gであった。

[0142] 次いで、前記アクリルーウレタンポリマー（B）のメチルエチルケトン溶液に48質量%水酸化カリウム水溶液を32.6質量部加えることで、前記アクリルーウレタンポリマーが有するカルボキシ基の一部または全部を中和し、さらに水688質量部を加え十分に攪拌することによりアクリルーウレタンポリマーの水分散体を得た。

[0143] 次いで、前記アクリルウレタンポリマーの水分散体からメチルエチルケトンを除く（脱溶剤）し、不揮発分が25質量%となるよう水を加え調整することによって、アクリルウレタンポリマー（B）の水分散体を得た。

[0144] 〔比較例9〕

（青色の水性顔料分散体の製造方法）

（工程1）

スチレン74質量部とアクリル酸11質量部とメタクリル酸15質量部とを重合して得たビニル重合体Z（重量平均分子量11000、酸価156mg KOH/g）を1500質量部、顔料FASTOGEN Blue TGR〔DIC（株）製C. I. Pigment Blue 15:3〕5000質量部、ジエチレングリコール2600質量部、及び、34質量%水酸化カリウム水溶液688質量部を、容器50LのプラネタリーミキサーPLM-V-50V（株式会社井上製作所製）に仕込み、ジャケットを加温した。釜内温度が80℃に達した後、4時間混練を行い、混練物を得た。

[0145] （工程2）

前記混練物に、総量8000質量部の60℃に加温したイオン交換水を2時間かけて加え、不揮発分が37.9質量%の水系顔料組成物を得た。

[0146] 前記方法で得た水系顔料組成物に、ジエチレングリコール2400質量部と、イオン交換水14300質量部を少量ずつ添加しながら分散攪拌機で攪拌し、青色の水性顔料分散体を得た。この水性顔料分散体中の顔料濃度が15.0質量%であった。

[0147] 次いで、前記水性顔料分散体を連続式遠心分離機（株式会社コクサン製H-600S、2L容量）に通じ、18900Gの遠心力、10分間の滞留時間で遠心処理した後、有効孔径0.5μmのフィルターにより濾過処理を行うことによって、青色の水性顔料分散体を得た。この水性顔料分散体の顔料濃度は14.8質量%であった。

[0148] 前記で得た青色の水性顔料分散体を用い、以下の成分を混合することによって、顔料濃度が2質量%であるインクジェット記録用水性インクを調製し

た。前記顔料分散剤及び後述するバインダーに由来する樹脂固形分が1.2質量%であった

- ・青色の水性顔料分散体（顔料濃度14.8質量%）；13.5 g
- ・2-ピロリジノン；8 g
- ・トリエチレングリコールモノブチルエーテル；8 g
- ・グリセリン；3 g
- ・界面活性剤（サーフィノール440、エアープロダクツ社製）；0.5 g
- ・イオン交換水；64.6 g
- ・前記「バインダーの製造例」で得たアクリルウレタンポリマー（B）の水分散体（不揮発分25質量%）；2.4 g

[0149] [表3]

| 表3                       |                      |                 | 実施例7   | 実施例8   | 実施例9   | 実施例10  | 実施例11  | 実施例12  |
|--------------------------|----------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 顔料                       |                      |                 | PB15:3 | PB15:3 | PB15:3 | PB15:3 | PB15:3 | PB15:3 |
| 顔料分散剤                    |                      |                 | P-1    | P-2    | P-3    | P-4    | P-5    | P-6    |
| 有機溶剤(S)                  |                      |                 | TPG    | TPG    | TPG    | TPG    | TPG    | TPG    |
| 水性顔料分散体<br>(質量部)         | 工程1                  | 顔料              | 5000   | 5000   | 5000   | 5000   | 5000   | 5000   |
|                          |                      | 顔料分散剤           | 5000   | 5000   | 5000   | 5000   | 5000   | 5000   |
|                          |                      | 34質量%水酸化カリウム水溶液 | 242.6  | 242.6  | 242.6  | 242.6  | 22.1   | 242.6  |
|                          | 工程2                  | イオン交換水          | 13300  | 13300  | 13300  | 13300  | 13300  | 13300  |
|                          |                      | 有機溶剤(S)         | 1500   | 1500   | 1500   | 1500   | 1500   | 1500   |
|                          |                      | イオン交換水          | 8258   | 8258   | 8258   | 8258   | 8479   | 8258   |
|                          | 青色の水性顔料分散体の顔料濃度(質量%) |                 | 14.5   | 14.6   | 14.6   | 14.5   | 14.6   | 14.7   |
| インクジェット記録用水性インク<br>(質量部) | 青色の水性顔料分散体           |                 | 13.8   | 13.7   | 13.7   | 13.8   | 13.7   | 13.6   |
|                          | 2-ピロリジノン             |                 | 8.0    | 8.0    | 8.0    | 8.0    | 8.0    | 8.0    |
|                          | トリエチレングリコールモノブチルエーテル |                 | 8.0    | 8.0    | 8.0    | 8.0    | 8.0    | 8.0    |
|                          | グリセリン                |                 | 3.0    | 3.0    | 3.0    | 3.0    | 3.0    | 3.0    |
|                          | サーフィノール440           |                 | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    |
|                          | イオン交換水               |                 | 66.7   | 66.8   | 66.8   | 66.7   | 66.8   | 66.9   |

[0150]

[表4]

| 表4                       |                      |                 | 比較例<br>5 | 比較例<br>6 | 比較例<br>7 | 比較例<br>8 | 比較例<br>9    |
|--------------------------|----------------------|-----------------|----------|----------|----------|----------|-------------|
| 顔料                       |                      |                 | PB15:3   | PB15:3   | PB15:3   | PB15:3   | PB15:3      |
| 顔料分散剤                    |                      |                 | P-7      | P-8      | P-9      | P-10     | ビニル重<br>合体Z |
| 有機溶剤(S)                  |                      |                 | TPG      | TPG      | TPG      | TPG      | DEG         |
| 水性顔料<br>分散体<br>(質量部)     | 工程1                  | 顔料              | 4500     | 3500     | 5000     | 4500     | 5000        |
|                          |                      | 顔料分散剤           | 4500     | 3500     | 5000     | 4500     | 1500        |
|                          |                      | 有機溶剤(S)         | —        | —        | —        | —        | 2600        |
|                          |                      | 34質量%水酸化カリウム水溶液 | 218.4    | 15.4     | —        | 218.4    | 688         |
|                          |                      | 89質量%磷酸水溶液      | —        | —        | 73.6     | —        | —           |
|                          | 工程2                  | イオン交換水          | 13300    | 9500     | 13300    | 13300    | 8000        |
|                          |                      | 有機溶剤(S)         | 1350     | 1050     | 1500     | 1350     | 2400        |
|                          |                      | イオン交換水          | 6135     | 5750     | 8450     | 6135     | 14300       |
| 青色の水性顔料分散体の顔料濃度(質量%)     |                      |                 | 14.2     | 14.2     | 14.2     | 14.2     | 14.8        |
| インクジェット記録用水性インク<br>(質量部) | 青色の水性顔料分散体           |                 | 14.1     | 14.1     | 14.1     | 14.1     | 13.5        |
|                          | 2-ヒドロキシ              |                 | 8.0      | 8.0      | 8.0      | 8.0      | 8.0         |
|                          | トリエチレングリコールモノブチルエーテル |                 | 8.0      | 8.0      | 8.0      | 8.0      | 8.0         |
|                          | グリセリン                |                 | 3.0      | 3.0      | 3.0      | 3.0      | 3.0         |
|                          | サフィニール440            |                 | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.5         |
|                          | イオン交換水               |                 | 66.4     | 66.4     | 66.4     | 66.4     | 64.6        |
|                          | バインダー                |                 | —        | —        | —        | —        | 2.4         |

[0151] 表3及び4中のPB15:3はFASTOGEN Blue TGR [DIC (株) 製C. I. Pigment Blue 15:3]を表し、TPGはトリプロピレングリコールを表し、DEGはジエチレングリコールを表す。

[0152] [実施例13]

(赤色の水性顔料分散体の製造方法)

(工程1)

顔料FASTOGEN Super Magenta RY (DIC (株) 製) C. I. Pigment Red 122) 5000質量部、前記実

施例1で得たアクリルウレタンポリマー（P-1）のトリプロピレングリコール溶液からなる顔料分散剤を5000質量部、34質量%水酸化カリウム水溶液242.6質量部を、容器50LのプラネタリーミキサーPLM-V-50V（株式会社井上製作所製）に仕込み、ジャケットを加温した。釜内温度が40℃に達した後、2時間混練を行い、混練物を得た。

[0153]（工程2）

前記混練物に、総量13300質量部の40℃に加温したイオン交換水を2時間かけて加え、顔料濃度が21.2質量%の水系顔料組成物を得た。

前記方法で得た水系顔料組成物に、トリプロピレングリコール1500質量部と、イオン交換水8258質量部とを少量ずつ添加しながら分散攪拌機で攪拌し、赤色の水系分散体を得た。この水系分散体中の顔料濃度が15.0質量%であった。

次いで、前記水系分散体を連続式遠心分離機（株式会社コクサン製 H-600S、2L容量）に通じ、18900Gの遠心力、10分間の滞留時間で遠心処理した後、有効孔径0.5μmのフィルターにより濾過処理を行うことによって、赤色の水性顔料分散体を得た。この水性顔料分散体の顔料濃度は14.0質量%であった。

[0154]（インクジェット記録用水性インクの製造方法）

前記で得た赤色の水性顔料分散体と2-ピロリジノンと、トリエチレングリコールモノブチルエーテルと、グリセリンと、界面活性剤（サーフィノール440、エアプロダクツ社製）とイオン交換水を下記の配合で混合することによって顔料濃度が2質量%、前記顔料分散剤及びに由来する樹脂固形分が0.6質量%であるインクジェット記録用水性インクを調製した。

- ・赤色の水性顔料分散体（顔料濃度14.0質量%）；14.0g
- ・2-ピロリジノン；8g
- ・トリエチレングリコールモノブチルエーテル；8g
- ・グリセリン；3g
- ・界面活性剤（サーフィノール440、エアプロダクツ社製）；0.5g

・イオン交換水；66.5 g

[0155] [実施例14～18、及び比較例10～13]

(赤色の水性顔料分散体の製造方法)

表5～8に記載した配合及び配合比に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを調製した。

[0156] [比較例14]

顔料をFASTOGEN Super Magenta RY (DIC (株) 製) C. I. Pigment Red 122) に変更した以外は、比較例9と同様の方法で水性顔料分散体及びインクジェット記録用水性インクを調製した。

[0157] [表5]

| 表5                               |                           |                         | 実施例1<br>3 | 実施例1<br>4 | 実施例1<br>5 | 実施例1<br>6 | 実施例1<br>7 | 実施例1<br>8 |
|----------------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 顔料                               |                           |                         | PR122     | PR122     | PR122     | PR122     | PR122     | PR122     |
| 顔料分散剤                            |                           |                         | P-1       | P-2       | P-3       | P-4       | P-5       | P-6       |
| 有機溶剤(S)                          |                           |                         | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       |
| 水性顔料<br>分散体<br>(質量部)             | 工程1                       | 顔料                      | 5000      | 5000      | 5000      | 5000      | 5000      | 5000      |
|                                  |                           | 顔料分散剤                   | 5000      | 5000      | 5000      | 5000      | 5000      | 5000      |
|                                  |                           | 34質量%水酸化<br>カリウム水溶<br>液 | 242.6     | 242.6     | 242.6     | 242.6     | 22.1      | 242.6     |
|                                  | 工程2                       | イオン交換水                  | 13300     | 13300     | 13300     | 13300     | 13300     | 13300     |
|                                  |                           | 有機溶剤(S)                 | 1500      | 1500      | 1500      | 1500      | 1500      | 1500      |
|                                  |                           | イオン交換水                  | 8258      | 8258      | 8258      | 8258      | 8479      | 8258      |
| 赤色の水性顔料分散体の顔料濃度(質量%)             |                           |                         | 14.3      | 14.5      | 14.4      | 14.3      | 14.5      | 14.5      |
| インクジェ<br>ット記録用<br>水性インク<br>(質量部) | 赤色の水性顔料分散<br>体            |                         | 14.0      | 13.8      | 13.9      | 14.0      | 13.8      | 13.8      |
|                                  | 2-ヒ°ロジ°ン                  |                         | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       |
|                                  | トリエレンガ°リコールモノブ°チルエ<br>ーテル |                         | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       |
|                                  | グ°リセリン                    |                         | 3.0       | 3.0       | 3.0       | 3.0       | 3.0       | 3.0       |
|                                  | サ°フィナー440                 |                         | 0.5       | 0.5       | 0.5       | 0.5       | 0.5       | 0.5       |
|                                  | イオン交換水                    |                         | 66.5      | 66.7      | 66.6      | 66.5      | 66.7      | 66.7      |

[0158]

[表6]

| 表6                               |                             |                         | 比較例<br>10 | 比較例<br>11 | 比較例<br>12 | 比較例<br>13 | 比較例<br>14   |
|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|
| 顔料                               |                             |                         | PR122     | PR122     | PR122     | PR122     | PR122       |
| 顔料分散剤                            |                             |                         | P-7       | P-8       | P-9       | P-10      | ビニル重合<br>体Z |
| 有機溶剤(S)                          |                             |                         | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       | DEG         |
| 水性顔料分<br>散体<br>(質量部)             | 工程1                         | 顔料                      | 4500      | 3500      | 5000      | 4500      | 5000        |
|                                  |                             | 顔料分散剤                   | 4500      | 3500      | 5000      | 4500      | 1500        |
|                                  |                             | 有機溶剤(S)                 | —         | —         | —         | —         | 2600        |
|                                  |                             | 34質量%水酸<br>化カリウム水<br>溶液 | 218.4     | 15.4      | —         | 218.4     | 688         |
|                                  |                             | 89質量%磷酸<br>水溶液          | —         | —         | 73.6      | —         | —           |
|                                  | 工程2                         | イオン交換水                  | 13300     | 9500      | 13300     | 13300     | 8000        |
|                                  |                             | 有機溶剤(S)                 | 1350      | 1050      | 1500      | 1350      | 2400        |
|                                  |                             | イオン交換水                  | 6135      | 5750      | 8450      | 6135      | 14300       |
| 赤色の水性顔料分散体の顔料濃度(質<br>量%)         |                             |                         | 14.2      | 14.2      | 14.2      | 14.2      | 14.8        |
| インクジェ<br>ット記録用<br>水性インク(<br>質量部) | 赤色の水性顔料分散<br>体              |                         | 14.1      | 14.1      | 14.1      | 14.1      | 13.5        |
|                                  | 2-ヒ°ロシ°ノ°ン                  |                         | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0         |
|                                  | トリエチレング°リコールモノ°ブ°チルエ<br>ーテル |                         | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0         |
|                                  | グリセリン                       |                         | 3.0       | 3.0       | 3.0       | 3.0       | 3.0         |
|                                  | サ°フィ°ナル440                  |                         | 0.5       | 0.5       | 0.5       | 0.5       | 0.5         |
|                                  | イオン交換水                      |                         | 66.4      | 66.4      | 66.4      | 66.4      | 64.6        |
|                                  | バ°インダー                      |                         | —         | —         | —         | —         | 2.4         |

[0159] 表5及び6中のPR122はFASTOGEN Super Magenta RY (DIC (株) 製) C. I. Pigment Red 122) を表し、TPGはトリプロピレングリコールを表し、DEGはジエチレングリコールを表す。

[0160] [実施例19]

(黄色の水性顔料分散体の製造方法)

(工程1)

顔料Fast Yellow 7413 (C. I. Pigment Yellow 74 山陽色素 (株) 製) 5000質量部、前記実施例1で得たアクリル-ウレタンポリマー (P-1) のトリプロピレングリコール溶液を

含む顔料分散剤を5000質量部、34質量%水酸化カリウム水溶液242.6質量部を、容器50LのプラネタリーミキサーPLM-V-50V（株式会社井上製作所製）に仕込み、ジャケットを加温した。釜内温度が40℃に達した後、2時間混練を行い、混練物を得た。

[0161]（工程2）

前記混練物に、総量13300質量部の40℃に加温したイオン交換水を2時間かけて加え、顔料濃度が21.2質量%の水系顔料組成物を得た。

前記方法で得た水系顔料組成物に、トリプロピレングリコール1500質量部と、イオン交換水8258質量部とを少量ずつ添加しながら分散攪拌機で攪拌し、黄色の水系分散体を得た。この水系分散体中の顔料濃度が15.0質量%であった。

次いで、前記水系分散体を連続式遠心分離機（株式会社コクサン製 H-600S、2L容量）に通じ、18900Gの遠心力、10分間の滞留時間で遠心処理した後、有効孔径0.5μmのフィルターにより濾過処理を行うことによって、黄色の水溶性顔料分散体を得た。この水性顔料分散体の顔料濃度は13.8質量%であった。

[0162]（インクジェット記録用水性インクの製造方法）

前記で得た黄色の水溶性顔料分散体と下記に示す2-ピロリジノンと、トリエチレングリコールモノブチルエーテルと、グリセリンと、界面活性剤（サーフィノール440、エアプロダクツ社製）とイオン交換水を下記の配合で混合することによって顔料濃度が2質量%、分散剤を含む樹脂濃度が0.6質量%となるインクジェット記録用水性インクを調製した。

- ・黄色の水溶性顔料分散体（顔料濃度13.8質量%）；14.5g
- ・2-ピロリジノン；8g
- ・トリエチレングリコールモノブチルエーテル；8g
- ・グリセリン；3g
- ・界面活性剤（サーフィノール440、エアプロダクツ社製）；0.5g
- ・イオン交換水；66.0g

[0163] [実施例20～24、及び比較例15～18]

(黄色の水性顔料分散体の製造方法)

表7、8に記載した配合比およびトルエンまたはグリセリンに変更した以外は、実施例1と同様の方法で水性顔料分散体を得た。また、実施例1と同様の方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。

[0164] [比較例19]

顔料をFast Yellow 7413 (C. I. Pigment Yellow 74 山陽色素(株)製)に変更した以外は、比較例9と同様の方法で水性顔料分散体を得た。また、比較例9と同様の方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。

[0165] [表7]

| 表7                       |                    |                 | 実施例19 | 実施例20 | 実施例21 | 実施例22 | 実施例23 | 実施例24 |
|--------------------------|--------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 顔料                       |                    |                 | PY74  | PY74  | PY74  | PY74  | PY74  | PY74  |
| 顔料分散剤                    |                    |                 | P-1   | P-2   | P-3   | P-4   | P-5   | P-6   |
| 有機溶剤(S)                  |                    |                 | TPG   | TPG   | TPG   | TPG   | TPG   | TPG   |
| 水性顔料分散体の組成<br>(質量部)      | 工程1                | 顔料              | 5000  | 5000  | 5000  | 5000  | 5000  | 5000  |
|                          |                    | 顔料分散剤           | 5000  | 5000  | 5000  | 5000  | 5000  | 5000  |
|                          |                    | 34質量%水酸化カリウム水溶液 | 242.6 | 242.6 | 242.6 | 242.6 | 22.1  | 242.6 |
|                          | 工程2                | イオン交換水          | 13300 | 13300 | 13300 | 13300 | 13300 | 13300 |
|                          |                    | 有機溶剤(S)         | 1500  | 1500  | 1500  | 1500  | 1500  | 1500  |
|                          |                    | イオン交換水          | 8258  | 8258  | 8258  | 8258  | 8479  | 8258  |
| 黄色の水性顔料分散体の顔料濃度(質量%)     |                    |                 | 13.8  | 13.9  | 13.7  | 13.7  | 13.5  | 13.8  |
| インクジェット記録用水性インク<br>(質量部) | 黄色の水性顔料分散体         |                 | 14.5  | 14.4  | 14.6  | 14.6  | 14.6  | 14.5  |
|                          | 2-ヒドロキシノ           |                 | 8.0   | 8.0   | 8.0   | 8.0   | 8.0   | 8.0   |
|                          | トリエチレングリコールモノアセテール |                 | 8.0   | 8.0   | 8.0   | 8.0   | 8.0   | 8.0   |
|                          | グリセリン              |                 | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   | 3.0   |
|                          | サフィナー440           |                 | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   |
|                          | イオン交換水             |                 | 66.0  | 66.1  | 65.9  | 65.9  | 65.9  | 66.0  |

[0166]

[表8]

| 表8                                                       |                          |                         | 比較<br>例15 | 比較<br>例16 | 比較<br>例17 | 比較<br>例18 | 比較<br>例19       |
|----------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------------|
| 顔料                                                       |                          |                         | PY74      | PY74      | PY74      | PY74      | PY74            |
| 顔料分散剤                                                    |                          |                         | P-7       | P-8       | P-9       | P-10      | ビニル<br>重合<br>体Z |
| 有機溶剤(S)                                                  |                          |                         | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       | DEG             |
| 水性<br>顔料<br>分散<br>体の<br>組成<br>(質量<br>部)                  | 工<br>程<br>1              | 顔料                      | 4500      | 3500      | 5000      | 4500      | 5000            |
|                                                          |                          | 顔料分散剤                   | 4500      | 3500      | 5000      | 4500      | 1500            |
|                                                          |                          | 有機溶剤(S)                 | —         | —         | —         | —         | 2600            |
|                                                          |                          | 34質量%水酸化<br>カリウム水溶<br>液 | 218.4     | 15.4      | —         | 218.4     | 688             |
|                                                          | 工<br>程<br>2              | 89質量%磷酸水<br>溶液          | —         | —         | 73.6      | —         | —               |
|                                                          |                          | イオン交換水                  | 13300     | 9500      | 13300     | 13300     | 8000            |
|                                                          |                          | 有機溶剤(S)                 | 1350      | 1050      | 1500      | 1350      | 2400            |
|                                                          |                          | イオン交換水                  | 6135      | 5750      | 8450      | 6135      | 14300           |
| 黄色の水性顔料分散体の顔<br>料濃度(質量%)                                 |                          |                         | 14.2      | 14.2      | 14.2      | 14.2      | 14.8            |
| イン<br>クジ<br>ェッ<br>ト記<br>録用<br>水性<br>イン<br>ク<br>(質量<br>部) | 黄色の水性顔料分<br>散体           |                         | 14.1      | 14.1      | 14.1      | 14.1      | 13.5            |
|                                                          | 2-ヒドロキシノ<br>ン            |                         | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0             |
|                                                          | トリエチレングリコールモノブチ<br>ルエーテル |                         | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0             |
|                                                          | グリセリン                    |                         | 3.0       | 3.0       | 3.0       | 3.0       | 3.0             |
|                                                          | サファイナル440                |                         | 0.5       | 0.5       | 0.5       | 0.5       | 0.5             |
|                                                          | イオン交換水                   |                         | 66.4      | 66.4      | 66.4      | 66.4      | 64.6            |
|                                                          | バインダー                    |                         | —         | —         | —         | —         | 2.4             |

[0167] 表7、8中、PY74はFast Yellow 7413 (C. I. Pigment Yellow 74 山陽色素(株)製)を表し、TPGはトリプロピレングリコールを表し、DEGはジエチレングリコールを表す。

[0168] [実施例25]

(黒色の水性顔料分散体の製造方法)

(工程1)

三菱化学(株)製カーボンブラック「#960」5000質量部、前記実施例1で得たアクリルウレタンポリマー(P-1)のトリプロピレングリコ

ール溶液からなる顔料分散剤を5000質量部、34質量%水酸化カリウム水溶液242.6質量部を、容器50LのプラネタリーミキサーPLM-V-50V（株式会社井上製作所製）に仕込み、ジャケットを加温した。釜内温度が40℃に達した後、2時間混練を行い、混練物を得た。

[0169]（工程2）

前記混練物に、総量13300質量部の40℃に加温したイオン交換水を2時間かけて加え、顔料濃度が21.2質量%の水系顔料組成物を得た。

前記方法で得た水系顔料組成物に、トリプロピレングリコール1500質量部と、イオン交換水8258質量部とを少量ずつ添加しながら分散攪拌機で攪拌し、黒色の水系分散体を得た。この水系分散体中の顔料濃度が15.0質量%であった。

次いで、前記水系分散体を連続式遠心分離機（株式会社コクサン製 H-600S、2L容量）に通じ、18900Gの遠心力、10分間の滞留時間で遠心処理した後、有効孔径0.5μmのフィルターにより濾過処理を行うことによって、黒色の水性顔料分散体を得た。この水性顔料分散体の顔料濃度は14.7質量%であった。

[0170]（インクジェット記録用水性インクの製造方法）

前記で得た黒色の水性顔料分散体と2-ピロリジノンと、トリエチレングリコールモノブチルエーテルと、グリセリンと、界面活性剤（サーフィノール440、エアプロダクツ社製）とイオン交換水を下記の配合で混合することによって顔料濃度が2質量%、分散剤を含む樹脂濃度が0.6質量%となるインクジェット記録用水性インクを調製した。

- ・ 黒色の水性顔料分散体（顔料濃度14.7質量%）；14.5g
- ・ 2-ピロリジノン；8g
- ・ トリエチレングリコールモノブチルエーテル；8g
- ・ グリセリン；3g
- ・ 界面活性剤（サーフィノール440、エアプロダクツ社製）；0.5g
- ・ イオン交換水；66.0g

[0171] [実施例 26～30、及び比較例 20～23]

(黒色の水性顔料分散体の製造方法)

表 9 及び 10 に記載した配合比に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で水性顔料分散体インクジェット記録用水性インクを調製した。

[0172] [比較例 32]

顔料を三菱化学(株)製カーボンブラック「#960」に変更した以外は、比較例 9 と同様の方法で水性顔料分散体を得た。また、比較例 9 と同様の方法でインクジェット記録用水性インクを調製した。

[0173] [表9]

| 表9                           |                    |                     | 実施例2<br>5 | 実施例2<br>6 | 実施例2<br>7 | 実施例2<br>8 | 実施例2<br>9 | 実施例3<br>0 |
|------------------------------|--------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 顔料                           |                    |                     | #960      | #960      | #960      | #960      | #960      | #960      |
| 顔料分散剤                        |                    |                     | P-1       | P-2       | P-3       | P-4       | P-5       | P-6       |
| 有機溶剤(S)                      |                    |                     | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       |
| 水性顔料分散体の組成<br>(質量部)          | 工程<br>1            | 顔料                  | 5000      | 5000      | 5000      | 5000      | 5000      | 5000      |
|                              |                    | 顔料分散剤               | 5000      | 5000      | 5000      | 5000      | 5000      | 5000      |
|                              |                    | 34質量%水酸化<br>カリウム水溶液 | 242.6     | 242.6     | 242.6     | 242.6     | 22.1      | 242.6     |
|                              | 工程<br>2            | イオン交換水              | 13300     | 13300     | 13300     | 13300     | 13300     | 13300     |
|                              |                    | 有機溶剤(S)             | 1500      | 1500      | 1500      | 1500      | 1500      | 1500      |
|                              |                    | イオン交換水              | 8258      | 8258      | 8258      | 8258      | 8479      | 8258      |
| 黒色の水性顔料分散体の顔料濃度(質量%)         |                    |                     | 14.7      | 14.7      | 14.7      | 14.7      | 14.7      |           |
| インクジェット記録用<br>水性インク<br>(質量部) | 黒色の水性顔料分散体         |                     | 13.6      | 13.6      | 13.6      | 13.6      | 13.6      | 13.6      |
|                              | 2-ヒドロキシノ           |                     | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       |
|                              | トリエチレングリコールモノアセテール |                     | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       |
|                              | グリセリン              |                     | 3.0       | 3.0       | 3.0       | 3.0       | 3.0       | 3.0       |
|                              | サフィナー440           |                     | 0.5       | 0.5       | 0.5       | 0.5       | 0.5       | 0.5       |
|                              | イオン交換水             |                     | 66.9      | 66.9      | 66.9      | 66.9      | 66.9      | 66.9      |

[0174]

[表10]

| 表10                                                         |                          |                     | 比較<br>例20 | 比較<br>例21 | 比較<br>例22 | 比較<br>例23 | 比較例<br>24   |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|
| 顔料                                                          |                          |                     | #960      | #960      | #960      | #960      | #960        |
| 顔料分散剤                                                       |                          |                     | P-7       | P-8       | P-9       | P-10      | ビニル重合体<br>Z |
| 有機溶剤(S)                                                     |                          |                     | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       | DEG         |
| 水性<br>顔料<br>分散<br>体の<br>組成<br>(質<br>量部<br>)                 | 工<br>程<br>1              | 顔料                  | 4500      | 3500      | 5000      | 4500      | 5000        |
|                                                             |                          | 顔料分散剤               | 4500      | 3500      | 5000      | 4500      | 1500        |
|                                                             |                          | 有機溶剤(S)             | —         | —         | —         | —         | 2600        |
|                                                             |                          | 34質量%水酸化<br>カリウム水溶液 | 218.4     | 15.4      | —         | 218.4     | 688         |
|                                                             |                          | 89%磷酸水溶液            | —         | —         | 73.6      | —         | —           |
|                                                             | 工<br>程<br>2              | イオン交換水              | 13300     | 9500      | 13300     | 13300     | 8000        |
|                                                             |                          | 有機溶剤(S)             | 1350      | 1050      | 1500      | 1350      | 2400        |
|                                                             |                          | イオン交換水              | 6135      | 5750      | 8450      | 6135      | 14300       |
| 黒色の水性顔料分散体の顔<br>料濃度(質量%)                                    |                          |                     | 14.2      | 14.2      | 14.2      | 14.2      | 14.8        |
| イン<br>ク<br>エッ<br>ト記<br>録用<br>水性<br>イン<br>ク<br>(質<br>量部<br>) | 黒色の水性顔料分散<br>体           |                     | 14.1      | 14.1      | 14.1      | 14.1      | 13.5        |
|                                                             | 2-ヒポリジン                  |                     | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0         |
|                                                             | トリエチレングリコールモノブチルエ<br>ーテル |                     | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0       | 8.0         |
|                                                             | グリセリン                    |                     | 3.0       | 3.0       | 3.0       | 3.0       | 3.0         |
|                                                             | サファイナル440                |                     | 0.5       | 0.5       | 0.5       | 0.5       | 0.5         |
|                                                             | イオン交換水                   |                     | 66.4      | 66.4      | 66.4      | 66.4      | 64.6        |
|                                                             | バインダー樹脂                  |                     | —         | —         | —         | —         | 2.4         |

[0175] 表9、10中、#960は三菱化学(株)製カーボンブラック「#960」を表し、TPGはトリプロピレングリコールを表し、DEGはジエチレングリコールを表す。

[0176] [重量平均分子量の測定]

アクリルーウレタンポリマー(P)の重量平均分子量はゲル・パーミエーション・クロマトグラフ(GPC法)により測定した。具体的には、アクリルーウレタンポリマー(P)をガラス板上に3mLアプリケーションで塗工し、常温で1時間乾燥して半乾きの塗膜を作製した。得られた塗膜をガラス板から剥し、0.4gをテトラヒドロフラン100gに溶解して測定試料と

した。

[0177] 溶離液、及び試料溶解液としてテトラヒドロフランを用い、流量 1 mL/min、試料注入量 500  $\mu$ L、試料濃度 0.4 質量%として RI 検出器を用いて重量平均分子量を測定した。

測定装置：高速 GPC 装置（東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

[0178] 「TSK gel G5000」（7.8 mm I.D.  $\times$  30 cm） $\times$  1 本  
「TSK gel G4000」（7.8 mm I.D.  $\times$  30 cm） $\times$  1 本  
「TSK gel G3000」（7.8 mm I.D.  $\times$  30 cm） $\times$  1 本  
「TSK gel G2000」（7.8 mm I.D.  $\times$  30 cm） $\times$  1 本

検出器：RI（示差屈折計）

カラム温度：40  $^{\circ}$ C

標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

（標準ポリスチレン）

|                  |          |         |
|------------------|----------|---------|
| 東ソー株式会社製「TSK gel | 標準ポリスチレン | A-500」  |
| 東ソー株式会社製「TSK gel | 標準ポリスチレン | A-1000」 |
| 東ソー株式会社製「TSK gel | 標準ポリスチレン | A-2500」 |
| 東ソー株式会社製「TSK gel | 標準ポリスチレン | A-5000」 |
| 東ソー株式会社製「TSK gel | 標準ポリスチレン | F-1」    |
| 東ソー株式会社製「TSK gel | 標準ポリスチレン | F-2」    |
| 東ソー株式会社製「TSK gel | 標準ポリスチレン | F-4」    |
| 東ソー株式会社製「TSK gel | 標準ポリスチレン | F-10」   |
| 東ソー株式会社製「TSK gel | 標準ポリスチレン | F-20」   |
| 東ソー株式会社製「TSK gel | 標準ポリスチレン | F-40」   |
| 東ソー株式会社製「TSK gel | 標準ポリスチレン | F-80」   |
| 東ソー株式会社製「TSK gel | 標準ポリスチレン | F-128」  |
| 東ソー株式会社製「TSK gel | 標準ポリスチレン | F-288」  |

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-550」

[0179] (物性値評価方法)

〔平均粒子径の測定方法〕

なお、前記粒子径は、ナノトラックUPA-150EX（日機装社）を用いて測定した。具体的には、25℃の環境下、前記水性顔料分散体の約4 mLを測定セルに入れ、ナノトラックUPA-150EXによりレーザー光の散乱光を検出することによって体積平均粒子径（MV）を3回測定しその平均値（単位：nm）を算出した。

[0180] 〔粘度測定方法〕

Viscometer TV-20（東機産業社製）を用いて、インクジェット記録用水性インクの温度25℃における測定値とした。

[0181] 〔インク吐出安定性の評価方法〕

前記のインクジェット記録用水性インクを、黒色インクカートリッジに充填したPhotosmart D5360（ヒューレットパッカード社製）にて、診断ページを印刷しノズルの状態を確認した。1ページあたり18 cm×25 cmの領域の印字濃度設定100%のベタ印刷を連続で20ページ実施した後、再度診断ページを印刷しノズルの状態を確認した。連続ベタ印刷の前後でのノズルの状態変化をインク吐出性として評価した。評価基準を以下に記す。

[0182] 〔判定基準〕

A：ノズルの状態に変化がなく、吐出異常が発生していないもの

B：ノズルへの若干のインクの付着が確認されたものの、インクの吐出方向の異常は発生していないもの

C：前記ベタ印刷を連続で20ページ実施した後に、インクの吐出方向の異常やインクの不吐出が生じたもの

D：印刷途中でインクの吐出方向の異常やインクの不吐出が生じ、連続して20ページの印刷を完了できなかったもの

[0183] 〔耐擦過性の評価方法〕

写真印刷用紙（光沢）[HPアドバンスフォト用紙 ヒューレットパッカード社製]の印刷面に、市販のサーマルジェット方式インクジェットプリンター（Photosmart D5360；ヒューレットパッカード社製）を用い、前記のインクジェット記録用水性インクを黒色インクカートリッジに充填し、印字濃度設定100%のベタ印刷を行った。

前記印刷物を常温下で10分間乾燥した後、印刷面を爪で擦過し、該印刷面のこすれ具合を目視で評価した。評価基準を以下に記す。

[判定基準]

A：印刷面に傷は全くなく、印材の剥離等もみられなかった。

B：印刷表面に若干の傷が発生したものの、色材の剥離等はみられなかった。

C：印刷表面に著しい傷が発生し、色材の剥離等もみられた。

D：印刷面に広範囲で著しい傷が発生し、かつ、色材の剥離等もみられた。

[0184] [表11]

| 表11                                                      |                         |                                    | 実施例<br>7 | 実施例<br>8 | 実施例<br>9 | 実施例<br>10 | 実施例<br>11 | 実施例<br>12 |
|----------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| 水性<br>顔料<br>分散<br>体                                      | 顔料                      |                                    | PB15:3   | PB15:3   | PB15:3   | PB15:3    | PB15:3    | PB15:3    |
|                                                          | 顔料分散剤                   |                                    | P-1      | P-2      | P-3      | P-4       | P-5       | P-6       |
|                                                          | 有<br>機<br>溶<br>剤<br>(S) | 種類                                 | TPG      | TPG      | TPG      | TPG       | TPG       | TPG       |
|                                                          |                         | オクタノール/水分配<br>係数logKow<br>(logPow) | -0.19    | -0.19    | -0.19    | -0.19     | -0.19     | -0.19     |
| バインダー                                                    |                         |                                    | なし       | なし       | なし       | なし        | なし        | なし        |
| インクジェット記録用水性<br>インク中の顔料分散剤及び<br>バインダーに由来する樹脂<br>固形分（質量%） |                         |                                    | 0.6      | 0.6      | 0.6      | 0.6       | 0.6       | 0.6       |
| 平均粒子径                                                    |                         |                                    | 120      | 111      | 115      | 122       | 113       | 106       |
| 粘度                                                       |                         |                                    | 2.5      | 2.6      | 2.5      | 2.4       | 2.6       | 2.5       |
| 吐出安定性                                                    |                         |                                    | A        | B        | A        | A         | B         | A         |
| 耐擦過性                                                     |                         |                                    | A        | A        | A        | B         | A         | A         |

[0185]

[表12]

| 表12                                                      |                         |                                    | 実施例<br>13 | 実施例<br>14 | 実施例<br>15 | 実施例<br>16 | 実施例<br>17 | 実施例<br>18 |
|----------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 水性<br>顔<br>料<br>分<br>散<br>体                              | 顔料                      |                                    | PR122     | PR122     | PR122     | PR122     | PR122     | PR122     |
|                                                          | 顔料分散剤                   |                                    | P-1       | P-2       | P-3       | P-4       | P-5       | P-6       |
|                                                          | 有<br>機<br>溶<br>剤<br>(S) | 種類                                 | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       |
|                                                          |                         | オクタノール/水分配<br>係数logKow<br>(logPow) | -0.19     | -0.19     | -0.19     | -0.19     | -0.19     | -0.19     |
| バインダー                                                    |                         |                                    | なし        | なし        | なし        | なし        | なし        | なし        |
| インクジェット記録用水性<br>インク中の顔料分散剤及び<br>バインダーに由来する樹脂<br>固形分（質量%） |                         |                                    | 0.6       | 0.6       | 0.6       | 0.6       | 0.6       | 0.6       |
| 平均粒子径                                                    |                         |                                    | 165       | 162       | 151       | 165       | 155       | 146       |
| 粘度                                                       |                         |                                    | 3.5       | 3.6       | 3.5       | 3.4       | 3.6       | 3.5       |
| 吐出安定性                                                    |                         |                                    | A         | A         | A         | A         | A         | A         |
| 耐擦過性                                                     |                         |                                    | A         | B         | B         | B         | B         | A         |

[0186] [表13]

| 表13                                                      |                     |                                    | 実施例<br>19 | 実施例<br>20 | 実施例<br>21 | 実施例<br>22 | 実施例<br>23 | 実施例<br>24 |
|----------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 水性<br>顔料<br>分散<br>体                                      | 顔料                  |                                    | PY74      | PY74      | PY74      | PY74      | PY74      | PY74      |
|                                                          | 顔料分散剤               |                                    | P-1       | P-2       | P-3       | P-4       | P-5       | P-6       |
|                                                          | 有機<br>溶<br>剤<br>(S) | 種類                                 | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       |
|                                                          |                     | オクタノール/水分配<br>係数logKow<br>(logPow) | -0.19     | -0.19     | -0.19     | -0.19     | -0.19     | -0.19     |
| バインダー                                                    |                     |                                    | なし        | なし        | なし        | なし        | なし        | なし        |
| インクジェット記録用水性<br>インク中の顔料分散剤及び<br>バインダーに由来する樹脂<br>固形分（質量%） |                     |                                    | 0.6       | 0.6       | 0.6       | 0.6       | 0.6       | 0.6       |
| 平均粒子径                                                    |                     |                                    | 85        | 81        | 90        | 82        | 105       | 85        |
| 粘度                                                       |                     |                                    | 3.0       | 3.1       | 3.0       | 2.9       | 3.1       | 3.0       |
| 吐出安定性                                                    |                     |                                    | A         | B         | B         | A         | B         | A         |
| 耐擦過性                                                     |                     |                                    | A         | A         | A         | A         | A         | A         |

[0187]

[表14]

| 表14                                                      |                     |                                    | 実施例<br>25 | 実施例<br>26 | 実施例<br>27 | 実施例<br>28 | 実施例<br>29 | 実施例<br>30 |
|----------------------------------------------------------|---------------------|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 水性<br>顔料<br>分散<br>体                                      | 顔料                  |                                    | #960      | #960      | #960      | #960      | #960      | #960      |
|                                                          | 顔料分散剤               |                                    | P-1       | P-2       | P-3       | P-4       | P-5       | P-6       |
|                                                          | 有機<br>溶<br>剤<br>(S) | 種類                                 | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       |
|                                                          |                     | オクタノール/水分配<br>係数logKow<br>(logPow) | -0.19     | -0.19     | -0.19     | -0.19     | -0.19     | -0.19     |
| バインダー                                                    |                     |                                    | なし        | なし        | なし        | なし        | なし        | なし        |
| インクジェット記録用水性<br>インク中の顔料分散剤及び<br>バインダーに由来する樹脂<br>固形分（質量%） |                     |                                    | 0.6       | 0.6       | 0.6       | 0.6       | 0.6       | 0.6       |
| 平均粒子径                                                    |                     |                                    | 110       | 100       | 105       | 103       | 106       | 95        |
| 粘度                                                       |                     |                                    | 3.0       | 3.1       | 3.0       | 2.9       | 3.1       | 3.0       |
| 吐出安定性                                                    |                     |                                    | A         | A         | B         | B         | B         | A         |
| 耐擦過性                                                     |                     |                                    | A         | A         | B         | B         | B         | A         |

[0188] [表15]

| 表15                                          |                         |                                | 比較例<br>5 | 比較例6   | 比較例7   | 比較例8   | 比較例9        |
|----------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------|----------|--------|--------|--------|-------------|
| 水性<br>顔料<br>分散<br>体                          | 顔料                      |                                | PB15:3   | PB15:3 | PB15:3 | PB15:3 | PB15:3      |
|                                              | 顔料分散剤                   |                                | P-7      | P-8    | P-9    | P-10   | ビニル重<br>合体Z |
|                                              | 有<br>機<br>溶<br>剤<br>(S) | 種類                             | TPG      | TPG    | TPG    | TPG    | DEG         |
|                                              |                         | オクタノール/水分配係数logKow<br>(logPow) | -0.19    | -0.19  | -0.19  | -0.19  | -1.47       |
| バインダー                                        |                         |                                | なし       | なし     | なし     | なし     | B           |
| インクジェット記録用水性インク中の顔料分散剤及びバインダーに由来する樹脂固形分(質量%) |                         |                                | 0.6      | 0.6    | 0.6    | 0.6    | 1.2         |
| 平均粒子径                                        |                         |                                | 135      | 140    | 170    | 135    | 95          |
| 粘度                                           |                         |                                | 2.4      | 2.6    | 2.6    | 2.5    | 2.9         |
| 吐出安定性                                        |                         |                                | B        | C      | D      | B      | C           |
| 耐擦過性                                         |                         |                                | C        | C      | B      | C      | A           |

[0189]

[表16]

| 表16                                          |         |                            | 比較例10 | 比較例11 | 比較例12 | 比較例13 | 比較例14   |
|----------------------------------------------|---------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|---------|
| 水性顔料分散体                                      | 顔料      |                            | PR122 | PR122 | PR122 | PR122 | PR122   |
|                                              | 顔料分散剤   |                            | P-7   | P-8   | P-9   | P-10  | ビニル重合体Z |
|                                              | 有機溶剤(S) | 種類                         | TPG   | TPG   | TPG   | TPG   | DEG     |
|                                              |         | オクタノール/水分配係数logKow(logPow) | -0.19 | -0.19 | -0.19 | -0.19 | -1.47   |
| バインダー                                        |         |                            | なし    | なし    | なし    | なし    | B       |
| インクジェット記録用水性インク中の顔料分散剤及びバインダーに由来する樹脂固形分(質量%) |         |                            | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 0.6   | 1.2     |
| 平均粒子径                                        |         |                            | 180   | 190   | 205   | 201   | 153     |
| 粘度                                           |         |                            | 3.4   | 3.6   | 3.6   | 3.5   | 3.9     |
| 吐出安定性                                        |         |                            | C     | C     | D     | B     | C       |
| 耐擦過性                                         |         |                            | C     | D     | D     | D     | B       |

[0190] [表17]

| 表17                                              |                     |                                | 比較例<br>15 | 比較例<br>16 | 比較例<br>17 | 比較例<br>18 | 比較例<br>19   |
|--------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|
| 水性<br>顔料<br>分散<br>体                              | 顔料                  |                                | PY74      | PY74      | PY74      | PY74      | PY74        |
|                                                  | 顔料分散剤               |                                | P-7       | P-8       | P-9       | P-10      | ビニル重<br>合体Z |
|                                                  | 有機<br>溶<br>剤<br>(S) | 種類                             | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       | DEG         |
|                                                  |                     | オクタノール/水分配係数logKow<br>(logPow) | -0.19     | -0.19     | -0.19     | -0.19     | -1.47       |
| バインダー                                            |                     |                                | なし        | なし        | なし        | なし        | B           |
| インクジェット記録用水性インク中の顔料分散剤及びバインダーに由来する樹脂固形分<br>(質量%) |                     |                                | 0.6       | 0.6       | 0.6       | 0.6       | 1.2         |
| 平均粒子径                                            |                     |                                | 130       | 138       | 132       | 155       | 101         |
| 粘度                                               |                     |                                | 2.9       | 3.1       | 3.1       | 3.0       | 3.4         |
| 吐出安定性                                            |                     |                                | C         | C         | D         | C         | C           |
| 耐擦過性                                             |                     |                                | C         | C         | C         | C         | A           |

[0191] [表18]

| 表18                                              |                     |                                | 比較例<br>20 | 比較例<br>21 | 比較例<br>22 | 比較例<br>23 | 比較例<br>24   |
|--------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|
| 水性<br>顔料<br>分散<br>体                              | 顔料                  |                                | #960      | #960      | #960      | #960      | #960        |
|                                                  | 顔料分散剤               |                                | P-7       | P-8       | P-9       | P-10      | ビニル重<br>合体Z |
|                                                  | 有機<br>溶<br>剤<br>(S) | 種類                             | TPG       | TPG       | TPG       | TPG       | DEG         |
|                                                  |                     | オクタノール/水分配係数logKow<br>(logPow) | -0.19     | -0.19     | -0.19     | -0.19     | -1.47       |
| バインダー                                            |                     |                                | なし        | なし        | なし        | なし        | B           |
| インクジェット記録用水性インク中の顔料分散剤及びバインダーに由来する樹脂固形分<br>(質量%) |                     |                                | 0.6       | 0.6       | 0.6       | 0.6       | 1.2         |
| 平均粒子径                                            |                     |                                | 130       | 120       | 127       | 129       | 94          |
| 粘度                                               |                     |                                | 2.8       | 3.3       | 3.3       | 3.1       | 3.5         |
| 吐出安定性                                            |                     |                                | C         | C         | D         | D         | C           |
| 耐擦過性                                             |                     |                                | C         | C         | C         | C         | B           |

[0192] 表11～18中の略称は以下に示す通りである。

- ・PB: 15:3:FASTOGEN Blue TGR [DIC (株) 製C. I. Pigment Blue 15:3]
- ・PR122: FASTOGEN Super Magenta RY (DIC (株) 製) C. I. Pigment Red 122)
- ・PY74: Fast Yellow 7413 (C. I. Pigment Yellow 74 山陽色素 (株) 製)
- ・#960: 三菱化学(株)製カーボンブラック「#960」
- ・TPG: トリプロピレングリコール
- ・DEG: ジエチレングリコール

[0193] 以上の評価結果から、本発明の顔料分散剤を使用した実施例のインクジェット記録用水性インクは、分散粒子径が小さく優れた顔料分散性を示すものであった。さらには、吐出安定性と耐擦過性にも優れていることが確認できた。一方、比較例のインクジェット記録用水性インクは、分散粒子径が大き

くなるか、または吐出安定性と耐擦過性の両立には至らず、問題があることも確認できた。

## 請求の範囲

- [請求項1] 側鎖にビニル重合体（V）由来の構造を有する酸価20～80のアクリルーウレタンポリマー（P）を含有する顔料分散剤であって、前記アクリルーウレタンポリマー（P）が、エーテル、エステル及びカーボネートからなる群より選ばれる1種以上の構造を有するものであることを特徴とする顔料分散剤。
- [請求項2] 前記アクリルーウレタンポリマー（P）が、片末端に2個の水酸基を有するビニル重合体（V）と、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール及びポリカーボネートポリオールからなる群より選ばれる1種以上のポリオール（a2）と、親水性基を有するポリオール（a3）とを含有するポリオール（A）、ならびに、ポリイソシアネート（B）の反応物である請求項1に記載の顔料分散剤。
- [請求項3] 前記片末端に2個の水酸基を有するビニル重合体（V）が、前記アクリルーウレタンポリマー（P）の製造に使用する原料の合計質量に対して、1質量％～70質量％の範囲で含まれる請求項2に記載の顔料分散剤。
- [請求項4] 前記片末端に2個の水酸基を有するビニル重合体（V）が、500～10000の数平均分子量を有する請求項2に記載の顔料分散剤。
- [請求項5] 前記アクリルーウレタンポリマー（P）が5000～150000の範囲の重量平均分子量を有する請求項2～4のいずれか1項に記載の顔料分散剤。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の顔料分散剤、顔料、塩基性化合物、水及びlogKow（オクタノール／水分配係数）が-1.75～2.00の範囲である有機溶剤（S）を含むことを特徴とする水性顔料分散体。
- [請求項7] 片末端に2個の水酸基を有するビニル重合体（V）と、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオ

ール及びポリカーボネートポリオールからなる群より選ばれる１種以上のポリオール（a 2）と、親水性基を有するポリオール（a 3）とを含有するポリオール（A）、ならびに、ポリイソシアネート（B）とを反応させることを特徴とする、側鎖にビニル重合体（V）由来の構造を有し、酸価が $20 \sim 80 \text{ mg KOH/g}$ の反応物であるアクリル－ウレタンポリマー（P）を含有する顔料分散剤の製造方法。

[請求項8] 請求項１～５のいずれか１項に記載の顔料分散剤、顔料、塩基性化合物及び $\log K_{ow}$ （オクタノール／水分配係数）が $-1.75 \sim 2.00$ の範囲である有機溶剤（S）を混練する工程１と、前記工程１で得られた混練物を水に分散させる工程２とを有することを特徴とする水性顔料分散体の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010631

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B67/20(2006.01)i, B01F17/52(2006.01)i, C09D11/326(2014.01)i, C09D17/00(2006.01)i

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)

C09B67/20, B01F17/52, C09D11/326, C09D17/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

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<br>Y    | JP 2005-239947 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.),<br>08 September 2005 (08.09.2005),<br>claims 1 to 2; paragraphs [0001], [0014] to [0019], [0024], [0028] to [0030], [0038], [0044], [0057], [0060]; example 3<br>(Family: none) | 1-7<br>8              |
| X<br>Y    | WO 2012/111360 A1 (DIC Corp.),<br>23 August 2012 (23.08.2012),<br>claims 1, 6; paragraphs [0075], [0151] to [0154]; examples<br>& JP 5062502 B2 & TW 201239031 A                                                                      | 1-7<br>8              |

☒ 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

"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  
06 June 2017 (06.06.17)

Date of mailing of the international search report  
20 June 2017 (20.06.17)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/010631

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2003-226832 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.),<br>15 August 2003 (15.08.2003),<br>claims 1, 10<br>(Family: none) | 8                     |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09B67/20(2006.01)i, B01F17/52(2006.01)i, C09D11/326(2014.01)i, C09D17/00(2006.01)i

## 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））

Int.Cl. C09B67/20, B01F17/52, C09D11/326, 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 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X<br>Y          | JP 2005-239947 A（大日本インキ化学工業株式会社）2005.09.08,<br>請求項 1-2、段落 1、14-19、24、28-30、38、44、57、60、実施例 3<br>（ファミリーなし） | 1-7<br>8       |
| X<br>Y          | W0 2012/111360 A1（DIC株式会社）2012.08.23,<br>請求項 1、6、段落 75、151-154、実施例<br>& JP 5062502 B2 & TW 201239031 A    | 1-7<br>8       |

☒ 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、一般的技術水準を示すもの                                | 「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの     |
| 「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                        | 「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                     |
| 「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） | 「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 |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                     | 「&」同一パテントファミリー文献                                                   |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                  |                                                                    |

国際調査を完了した日

06.06.2017

国際調査報告の発送日

20.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

桜田 政美

4H

3771

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                          |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2003-226832 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003. 08. 15,<br>請求項 1、10<br>(ファミリーなし) | 8              |