

(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9月21日(21.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/159687 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 17/00 (2006.01) B41M 5/00 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) C09D 11/326 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/010223
- (22) 国際出願日: 2017年3月14日(14.03.2017)
- (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 2016-050142 2016年3月14日(14.03.2016) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 國井 智史 (KUNII, Satoshi); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 福田 輝幸 (FUKUDA, Teruyuki); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 田中 聡 (TANAKA, Satoshi); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 鈴木 勇喜 (SUZUKI, Yuki); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号
- (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, 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: AQUEOUS PIGMENT DISPERSION

(54) 発明の名称: 顔料水分散体

(57) Abstract: The present invention pertains to [1] an aqueous pigment dispersion containing crosslinked polymer particles including a pigment, wherein a crosslinked polymer contained in the particles is a polymer crosslinked by a compound represented by general formula (1), and the pigment is carbon black, and [2] a method for producing an aqueous pigment dispersion containing cross-linked polymer particles including a pigment, the method comprising: a step (1) for subjecting a pigment mixture containing a water-dispersible polymer, a pigment, and water to a dispersion treatment, to obtain an aqueous pigment dispersion containing polymer particles including the pigment, and a step (2) for mixing the aqueous pigment dispersion obtained in step (1) with the compound represented by general formula (1), to allow the water-dispersible polymer to react with the compound and thereby form a cross-linked polymer, and thereby obtaining the aqueous pigment dispersion containing the crosslinked polymer particles including the pigment.

(57) 要約: [1] 顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体であって、該粒子に含まれる架橋ポリマーが一般式(1)で表される化合物で架橋されたポリマーであり、該顔料がカーボンブラックである、顔料水分散体、及び[2]下記工程を有する、顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体の製造方法に関する。工程(1):水分散性ポリマー、顔料、及び水を含有する顔料混合物を分散処理して、顔料を含有するポリマー粒子を含む顔料水分散液を得る工程。工程(2):工程(1)で得られた顔料水分散液と一般式(1)で表される化合物とを混合して、前記水分散性ポリマーと該化合物とを反応させて架橋ポリマーとし、顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散液を得る工程。



WO 2017/159687 A1

明 細 書

発明の名称：顔料水分散体

技術分野

[0001] 本発明は、顔料水分散体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] インクジェット記録方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を熱又は機械的振動により記録媒体に直接吐出し、付着させて、文字や画像が記録された印刷物を得る記録方式である。この方式は、フルカラー化が容易で、かつ安価であり、記録媒体として普通紙が使用可能、被印刷物に対して非接触、という数多くの利点があるため普及が著しい。

特に、ヒーターの加熱によって水を沸騰させその発泡圧でインクを吐出するサーマル方式のインクジェット記録装置は、MEMS (micro electro mechanical system) 技術を用いてインクジェットヘッドを生産できるため安価で、かつ高速印刷が可能であるため幅広く普及が進んでいる。最近では、印刷物に耐候性や耐水性を付与するために、着色剤として顔料を用いるインクが広く用いられており、その分散剤であるポリマーを架橋して、保存安定性等を向上する試みがなされている。

[0003] 例えば、特表2008-524369号(特許文献1)には、微細分散された安定な封入粒状固体を得ることを目的として、粒状固体と液体媒体の存在下で分散剤を架橋剤で架橋し、粒状固体を架橋分散剤中に封入する封入粒状固体の調製方法が開示され、該分散剤がカルボン酸基を有し、少なくとも125mg KOH/gの酸価であり、該架橋剤が少なくとも2個のエポキシ基と1個以上のオリゴマー分散基とを有する、調製方法が開示されている。

特表2013-511605号(特許文献2)には、安定性等に優れた水系インクを得ることを目的として、固体粒子とビニルポリマー分散剤とを含む水性分散系であって、該ビニルポリマー分散剤が親水性セグメントと疎水性セグメントを含み、該親水性セグメントが少なくとも1つの架橋性部分を含

み、該架橋性部分が水性インクビヒクルに実質的に不溶性である架橋剤により架橋されている水性分散系が開示されている。

特開2007-314784号(特許文献3)には、保存安定性等に優れる水系インクを得ることを目的として、着色剤を含有する水不溶性架橋ポリマー粒子と水不溶性有機化合物とを含むインクジェット記録用水分散体が開示され、該水不溶性架橋ポリマーが水不溶性ポリマーを架橋剤で架橋させたポリマーである水分散体が開示されている。

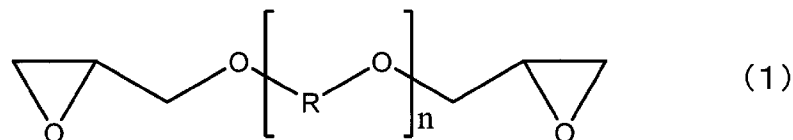
特開平9-132743号(特許文献4)には、安定性が良好なカーボンブラックを使用した水性分散系の記録液が開示され、カーボンブラックの不純物であるPAH (Polyaromatic hydrocarbon) の量を低減させることで、サーマル方式特有の課題であるヒーター上のコゲ付着を抑制する加熱型のインクジェット記録用記録液が開示されている。

発明の概要

[0004] 本発明は、次の[1]及び[2]に関する。

[1] 顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体であって、該粒子に含まれる架橋ポリマーが下記一般式(1)で表される化合物で架橋されたポリマーであり、該顔料がカーボンブラックである、顔料水分散体。

[0005] [化1]



(式(1)中、Rはエチレン基又はプロピレン基であり、nは1以上3以下の整数である。)

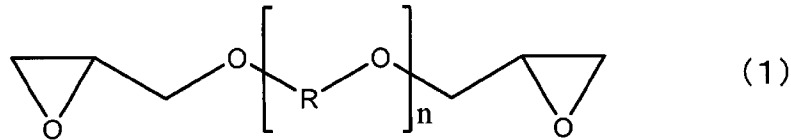
[0006] [2] 下記工程を有する、顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体の製造方法。

工程(1) : 水分散性ポリマー、顔料、及び水を含有する顔料混合物を分散処理して、顔料を含有するポリマー粒子を含む顔料水分散液を得る工程

工程(2) : 工程(1)で得られた顔料水分散液と下記一般式(1)で表

される化合物とを混合して、前記水分散性ポリマーと該化合物とを反応させて架橋ポリマーとし、顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得る工程

[0007] [化2]



(式(1)中、Rはエチレン基又はプロピレン基であり、nは1以上3以下の整数である。)

発明を実施するための形態

[0008] インクジェット記録用顔料インクの場合、分散剤を用いてビヒクル中に顔料を数十～数百nmのオーダーで粒子(以下、「コロイド」ともいう)として高分散させている。しかしながら、近年の目覚ましい印刷速度の向上に伴って、インクへの熱的、機械的ストレスが大きくなり、連続して安定に吐出する吐出安定性(以下、「連続吐出安定性」ともいう)を担保するために以前にも増してコロイド安定性が高い顔料水分散体が求められている。特に、サーマル方式のインクジェット記録装置の場合、サーマルヘッドの吐出用ヒーターの温度は瞬間的に300℃以上の高熱になり、顔料等のインク成分が前記ヒーター上に焦げついて付着物が堆積する現象、いわゆるコゲーション(kogation)が発生し、発泡圧を減少させ吐出性が不良となる。そのため、前記ヒーター表面近傍におけるコロイドの凝集や堆積を抑制するため、コロイドの極めて高い熱的安定性が必要とされる。

一方、特許文献1～3に記載の技術では、熱的安定性が十分ではなく、サーマルヘッドのヒーター部分におけるコゲーションの発生を十分に改善できない。特に無機顔料であるカーボンブラックを含有する顔料インクでは、水に対して難溶性の付着物が発生しやすく、特許文献1～3に記載の技術ではコゲーションの発生が改善できない。また、特許文献4に記載の技術では、高速印刷に十分に対応することができない。

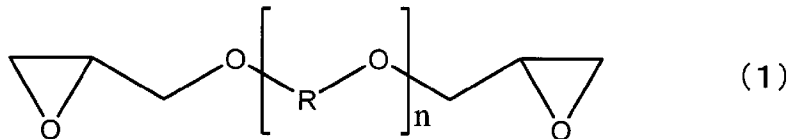
本発明は、インクに配合し印字した際に、熱的安定性に優れ、特にサーマルヘッドのヒーター部分におけるコゲーションの発生を抑制し、連続吐出安定性に優れた顔料水分散体及びその製造方法に関する。

[0009] 本発明者らは、顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体であって、該粒子に含まれる架橋ポリマーを特定の鎖長のエチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基を有する特定の化合物で架橋されたポリマーとすることにより、該顔料水分散体をインクに配合し印字した際に、熱的安定性に優れ、特にサーマルヘッドのヒーター部分におけるコゲーションの発生を抑制し、連続吐出安定性に優れたことを見出した。

すなわち、本発明は、次の〔1〕及び〔2〕に関する。

〔1〕 顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体であって、該粒子に含まれる架橋ポリマーが下記一般式（1）で表される化合物で架橋されたポリマーであり、該顔料がカーボンブラックである、顔料水分散体。

[0010] [化3]



(式（1）中、Rはエチレン基又はプロピレン基であり、nは1以上3以下の整数である。)

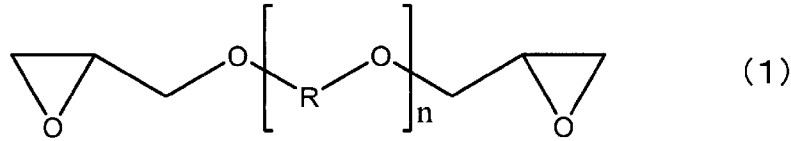
[0011] [2] 下記工程を有する、顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体の製造方法。

工程（1）：水分散性ポリマー、顔料、及び水を含有する顔料混合物を分散処理して、顔料を含有するポリマー粒子を含む顔料水分散液を得る工程

工程（2）：工程（1）で得られた顔料水分散液と下記一般式（1）で表される化合物とを混合して、前記水分散性ポリマーと該化合物とを反応させて架橋ポリマーとし、顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得る工程

[0012]

[化4]



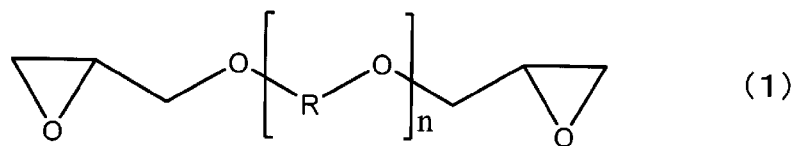
(式(1)中、Rはエチレン基又はプロピレン基であり、nは1以上3以下の整数である。)

[0013] 本発明によれば、インクに配合し印字した際に、熱的安定性に優れ、特にサーマルヘッドのヒーター部分におけるコゲーションの発生を抑制し、連続吐出安定性に優れた顔料水分散体及びその製造方法を提供することができる。

[0014] [顔料水分散体]

本発明の顔料水分散体は、顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体（以下、単に「顔料水分散体」ともいう）であって、該粒子に含まれる架橋ポリマーが下記一般式(1)で表される化合物で架橋されたポリマーであり、該顔料がカーボンブラックである。

[0015] [化5]



(式(1)中、Rはエチレン基又はプロピレン基であり、nは1以上3以下の整数である。)

[0016] 本発明において、「顔料を含有する架橋ポリマー粒子」（以下、「顔料含有架橋ポリマー粒子」ともいう）とは、顔料の表面に水分散性ポリマーが吸着し、該水分散性ポリマーが一般式(1)で表される化合物である架橋剤と反応した粒子のことをいい、「顔料を含有するポリマー粒子」（以下、「顔料含有ポリマー粒子」ともいう）とは、顔料の表面に水分散性ポリマーが吸着した架橋前の粒子のことをいう。また、「未吸着ポリマー」とは、顔料水分散体中又は水系インク中で顔料に吸着していない水分散性ポリマーのこと

をいう。

また、本発明において、「一般式（１）で表される化合物で架橋されたポリマー」とは、上記一般式（１）で表される化合物由来の架橋構造を有するポリマー（以下、「架橋ポリマー」ともいう）を意味する。

本発明の顔料水分散体は、水系インク（以下、単に「インク」ともいう）に配合し印字した際に、良好な印刷物を得ることができるため、フレキソ印刷用、グラビア印刷用、又はインクジェット記録用の顔料水分散体として好適に用いることができる。本発明の顔料水分散体は、インクに配合し印字した際に、インクジェット記録方式における連続吐出安定性に優れることから、インクジェット記録用の顔料水分散体として用いることが好ましく、コゲーションの発生を抑制することから、サーマル方式のインクジェット記録用顔料水分散体として用いることがより好ましい。

なお、本明細書において、「一般式（１）で表される化合物」を「架橋剤」ともいう。

[0017] 本発明の顔料水分散体を、インクに配合し印字した際に、熱的安定性に優れ、特にサーマルヘッドのヒーター部分におけるコゲーションの発生を抑制し、連続吐出安定性に優れる理由は定かではないが、以下のように考えられる。

顔料水分散体中には顔料含有ポリマー粒子以外に、未吸着ポリマーが存在すると考えられる。顔料として用いるカーボンブラックは一般的に疎水性であるが、表面には官能基が多数存在し、局所的にはやや親水性になっていると考えられる。

そこで、特定の鎖長のエチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基を有する適度に親水的なエポキシ系架橋剤と、未吸着ポリマーとを反応させることで、局所的に親水的でポリマーに被覆されていないカーボンブラックの露出表面への未吸着ポリマーの吸着を容易にし、さらに吸着後、該ポリマー粒子に含まれるポリマーと反応させることで顔料表面に強固に固定され、顔料水分散体中の未吸着ポリマーの量が低減することができると考えられる。

また、顔料に吸着したポリマーは、顔料表面に強固に固定されているため、高温の条件下においても顔料から脱着せず、顔料含有架橋ポリマー粒子の熱的安定性も向上するため、コゲーションの発生が抑制できると考えられる。

さらにカーボンブラックのポリマー被覆率は向上し、カーボンブラックがサーマルヘッドのヒーター部分と直接接触することを抑制できるため、水に難溶な付着物の形成が阻害され、コゲーションの発生も抑制されることが考えられる。これらのコゲーション発生の抑制効果が相乗的に作用し、連続吐出安定性に優れた効果を奏すると考えられる。

この時、用いる架橋剤が疎水的すぎると未吸着ポリマーとの反応性が低下し、親水的すぎると、未吸着ポリマーと反応後も水相に留まってしまうため、前記式(1)で表される特定の鎖長のエチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基を有するエポキシ系架橋剤が本発明の効果に大きく寄与していると考えられる。

本発明における熱的安定性及び連続吐出安定性に優れるという顕著な効果は、顔料としてカーボンブラックと、前述の特定の架橋剤との組み合わせにより特異的に発現するものである。すなわち、カーボンブラックと、架橋剤として前記式(1)における n が1以上3以下の化合物を用いた場合に、本発明の顕著な効果を発揮する。

[0018] <顔料>

本発明に係る顔料含有架橋ポリマー粒子は、顔料としてのカーボンブラックと、架橋ポリマーとを含むものである。

カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、サーマルランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。

カーボンブラックのDBP吸油量は、適度に親水性を高め、顔料表面へのポリマーの吸着性を向上させる観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは50ml/100g以上、より好ましくは70ml/100g以上、更に好ましくは80ml/100g以上、より更に好まし

くは90ml/100g以上、より更に好ましくは100ml/100g以上であり、そして、好ましくは200ml/100g以下、より好ましくは180ml/100g以下、更に好ましくは150ml/100g以下、より更に好ましくは130ml/100g以下である。

ここで、DBP吸油量とは、DBP法により測定された吸油量をいい、具体的には、ASTM D2414-65Tに基づいた値である。

カーボンブラックの揮発分は、コゲーションの発生を抑制し、インクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは6.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下であり、そして、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1.0質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上である。ここで、揮発分とは、950℃、7分間加熱した時の残量（ASTM D1620-60に基づく）である。

[0019] 商業的に入手しうるカーボンブラックの具体例としては、キャボット社製のMONARCH 717（DBP吸油量53、揮発分1.0質量%）、同800（DBP吸油量68、揮発分1.5質量%）、同880（DBP吸油量105、揮発分1.5質量%）、同1100（DBP吸油量50、揮発分2.0質量%）、REGAL 250（DBP吸油量46、揮発分1.0質量%）、同330R（DBP吸油量70、揮発分1.0質量%）、同415R（DBP吸油量55、揮発分1.0質量%）、MOGUL L（DBP吸油量60、揮発分4.5質量%）、オリオンエンジニアドカーボonz社製のNIPex 70（DBP吸油量123、揮発分1.2質量%）、同60（DBP吸油量114、揮発分1.0質量%）、同160IQ（DBP吸油量128、揮発分5.0質量%）、NIPex 180IQ（DBP吸油量160、揮発成分5.0質量%）、Printex 35（DBP吸油量42、揮発分0.5質量%）、同55（DBP吸油量46、揮発分1.2質量%）、同75（DBP吸油量49、揮発分1.2質量%）、同85（DBP吸油量48、揮発分1.2質量%）、三菱化学株式会社製の#900（DBP吸油量56、揮発分1.5質量%）、同#1000（DBP吸油量56、揮発分3.0質

量%)、同#2600(DBP吸油量77、揮発分1.8質量%)、同#45L(DBP吸油量45、揮発分1.1質量%)、MCF88(DBP吸油量55、揮発分1.5質量%)等が挙げられる。上記DBP吸油量の単位は、「ml/100g」である。

[0020] 本発明においては、自己分散型顔料を用いることもできる。自己分散型顔料とは、親水性官能基(カルボキシ基やスルホン酸基等のアニオン性を有する親水性基、又は第4級アンモニウム基等のカチオン性を有する親水性基)の1種以上を直接又は他の原子団を介して顔料の表面に結合することで、界面活性剤や樹脂を用いることなく水系媒体に分散可能である顔料を意味する。ここで、他の原子団としては、炭素数1以上12以下のアルカンジイル基、フェニレン基又はナフチレン基等が挙げられる。

顔料を自己分散型顔料とするには、例えば、親水性官能基の必要量を、常法により顔料表面に化学結合させればよい。より具体的には、硝酸、硫酸、ペルオキシ二硫酸、次亜塩素酸、クロム酸等の酸類等により液相酸化する方法やカップリング剤を用いて親水性官能基を結合する方法が好ましい。

親水性官能基の量は特に限定されないが、自己分散型顔料1g当たり100 μmol 以上3,000 μmol 以下が好ましく、親水性官能基がカルボキシ基の場合は、自己分散型顔料1g当たり200 μmol 以上700 μmol 以下が好ましい。

カルボキシ基を有する自己分散型顔料の市販品としては、CAB-O-JET200、同300、同352K(以上、キャボット社製)、BONJET BLACK CW-1、同CW-2(以上、オリエント化学工業株式会社製)、Aqua-Black162(東海カーボン株式会社製)、Sensijet Black SDP100、SDP1000、SDP2000(以上、センシエントテクノロジーズ社製)等が挙げられる。

上記の顔料は、単独で又は2種以上を任意の割合で混合して用いることができる。

[0021] <架橋ポリマー>

本発明に係る架橋ポリマーは、前記式（１）で表される化合物で架橋されたポリマーであり、該化合物由来の架橋構造を有するポリマーである。顔料水分散体の分散安定性を向上させ、コゲーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、架橋ポリマーは前記式（１）で表される化合物による水分散性ポリマーの架橋物であることが好ましい。

本発明において、水分散性ポリマーは架橋前のポリマーを意味し、また、該水分散性ポリマーは、顔料を常温で水又は水を主成分とする水系媒体に分散させる能力を有するポリマーを意味する。

水分散性ポリマーとしては、ポリエステル、ポリウレタン、ビニル系ポリマー等が挙げられ、顔料水分散体の分散安定性を向上させ、コゲーションの発生を抑制する観点から、ビニル単量体の付加重合により得られるビニル系ポリマーが好ましい。

水分散性ポリマーは、前記式（１）で表される化合物（２価アルコールジグリシジルエーテル）と反応しうる反応性基（架橋性官能基）を有する。反応性基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基及び水酸基の親水性官能基等が挙げられるが、反応安定性の観点から、好ましくはカルボキシ基である。カルボキシ基を有するポリマーとして、（メタ）アクリル酸系ポリマーが挙げられる。

なお、本明細書において「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる１種以上」を意味する。以下における「（メタ）アクリル酸」も同義である。

[0022] [水分散性ポリマー]

水分散性ポリマーは、顔料水分散体の分散安定性を向上させ、コゲーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは（a）疎水性モノマー（以下、「（a）成分」ともいう）由来の構成単位及び（b）イオン性モノマー（以下、「（b）成分」ともいう）由来の構成単位を有するビニル系ポリマーであり、より好ましくは、さら

に (c) ノニオン性モノマー (以下、「(c) 成分」ともいう) 由来の構成単位を有するビニル系ポリマーである。このビニル系ポリマーは、(a) 成分と、(b) 成分と、さらに必要に応じて (c) 成分を含むモノマー混合物 (以下、「モノマー混合物」ともいう) を共重合させてなる。

[0023] ((a) 疎水性モノマー)

水分散性ポリマーは、顔料表面へのポリマーの吸着性の観点から、好ましくは (a) 疎水性モノマー由来の構成単位を有する。(a) 疎水性モノマーは、25℃におけるイオン交換水100gへの溶解量が10g未満のモノマーである。(a) 疎水性モノマーの25℃におけるイオン交換水100gへの溶解量は、顔料表面へのポリマーの吸着性の観点から、好ましくは5g以下、より好ましくは1g以下である。(a) 疎水性モノマーとしては、芳香族基含有モノマー、脂肪族アルコール由来の炭化水素基を有する(メタ)アクリレート等が挙げられる。

芳香族基含有モノマーとしては、好ましくは炭素数6以上22以下の芳香族基を有するビニルモノマーであり、より好ましくはスチレン系モノマー及び芳香族基含有(メタ)アクリレートから選ばれる1種以上である。芳香族基含有モノマーの分子量は、500未満が好ましい。

スチレン系モノマーは、好ましくはスチレン及び2-メチルスチレンから選ばれる1種以上であり、より好ましくはスチレンである。また、芳香族基含有(メタ)アクリレートは、好ましくはベンジル(メタ)アクリレート及びフェノキシエチル(メタ)アクリレートから選ばれる1種以上であり、より好ましくはベンジル(メタ)アクリレートである。

これらの中でも、顔料表面へのポリマーの吸着性の観点から、芳香族基含有(メタ)アクリレートが好ましく、芳香族基含有(メタ)アクリレートとスチレン系モノマーとを併用してもよい。

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

[0024] 脂肪族アルコール由来の炭化水素基を有する（メタ）アクリレートとしては、好ましくは1以上22以下の脂肪族アルコール由来の炭化水素基を有するものであり、より好ましくは炭素数1以上22以下のアルキル基を有するものであり、更に好ましくは炭素数6以上18以下のアルキル基を有するものである。

例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレート；イソプロピル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ターシャリーブチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、イソドデシル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等の分岐鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレート等の脂環式アルキル基を有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0025] (a) 疎水性モノマーとしては、マクロマーも用いることが好ましい。

マクロマーは、片末端に重合性官能基を有する数平均分子量500以上1000、000以下の化合物であり、顔料水分散体の分散安定性を向上させ、コゲーションの発生を抑制する観点から、好ましくは数平均分子量1,000以上10,000以下の化合物である。なお、数平均分子量は、溶媒として1mmol/Lのドデシルジメチルアミンを含有するクロロホルムを用いたゲル浸透クロマトグラフィー法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される値である。

片末端に存在する重合性官能基は、好ましくはアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基であり、より好ましくはメタクリロイルオキシ基である。

マクロマーは、顔料表面へのポリマーの吸着性の観点から、好ましくは芳香族基含有モノマー系マクロマー及びシリコン系マクロマーから選ばれる1種以上であり、より好ましくは芳香族基含有モノマー系マクロマーである。

芳香族基含有モノマー系マクロマーを構成する芳香族基含有モノマーとしては、前記(a)疎水性モノマーに記載した芳香族基含有モノマーが挙げられ、スチレン、ベンジル(メタ)アクリレートが好ましく、スチレンがより好ましい。

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

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

[0026] (a) 疎水性モノマーは、顔料水分散体の分散安定性を向上させ、コゲーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは芳香族基含有モノマー、脂肪族アルコール由来の炭化水素基を有する(メタ)アクリレート及び芳香族基含有モノマー系マクロマーから選ばれる1種以上であり、より好ましくは芳香族基含有モノマー及び芳香族基含有モノマー系マクロマーから選ばれる1種以上であり、更に好ましくは芳香族基含有(メタ)アクリレート及びスチレン系マクロマーから選ばれる1種以上であり、より更に好ましくは芳香族基含有(メタ)アクリレートとスチレン系マクロマーとの併用である。

[0027] ((b) イオン性モノマー)

水分散性ポリマーは、顔料水分散体の分散安定性を向上させ、コゲーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは(b)イオン性モノマー由来の構成単位を有する。(b)イオン性モノマーは、酸性、中性及びアルカリ性のいずれかの条件でイオンとなりうる基(以下、「イオン性基」ともいう)を有するモノマーであり、好

ましくはモノマー又はその塩のいずれかにおいて、25℃におけるイオン交換水100gへの溶解量が1g超のモノマーである。(b)イオン性モノマーの25℃におけるイオン交換水100gへの溶解量は、顔料水分散体の分散安定性を向上させ、コゲーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは5g超、より好ましくは10g以上である。(b)イオン性モノマーは、顔料水分散体の分散安定性を向上させ、コゲーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、前記架橋剤と反応しうる反応性基を有する。該反応性基としては、前述のものが挙げられ、イオン性モノマーとしては、該反応性基を有するアニオン性モノマー及びカチオン性モノマーが挙げられる。これらの中でも、顔料水分散体の分散安定性を向上させ、コゲーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、前記反応性基を有するアニオン性モノマーが好ましい。

前記反応性基を有するアニオン性モノマーとしては、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー等が挙げられる。

カルボン酸モノマーとしては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられる。

スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス(メタクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート等が挙げられる。

(b)イオン性モノマーは、顔料水分散体の分散安定性を向上させ、コゲーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくはアニオン性モノマーであり、より好ましくはカルボン

酸モノマーであり、更に好ましくは（メタ）アクリル酸であり、より更に好ましくはメタクリル酸である。

[0028] （（c）ノニオン性モノマー）

（c）ノニオン性モノマーは、前述のイオン性基を有さず、25℃におけるイオン交換水100gへの溶解量が10g以上のモノマーである。（c）ノニオン性モノマーとしては、水酸基及びポリアルキレンオキシ基の少なくとも一方を有するモノマーが挙げられる。

（c）ノニオン性モノマーとしては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；ポリプロピレングリコール（ $m=2\sim 30$ 、 m はアルキレンオキシドの平均付加モル数を示す。以下同じ）（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート；メトキシポリエチレングリコール（ $m=1\sim 30$ ）（メタ）アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール（ $m=1\sim 30$ ）（メタ）アクリレート等のアルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート；フェノキシ（エチレングリコール-プロピレングリコール共重合）（ $m=1\sim 30$ 、その中のエチレングリコール：1~29）（メタ）アクリレート等のアラルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートが挙げられる。これらの中でも、アルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートが好ましく、オクトキシポリエチレングリコール（ $m=1\sim 30$ ）（メタ）アクリレートがより好ましい。

商業的に入手しうる（c）成分の具体例としては、NKエステルM-20G、同40G、同90G、NKエステルEH-4E（以上、新中村化学工業株式会社製の商品名）、ブレンマーPE-90、同200、同350；ブレンマーPME-100、同200、同400；ブレンマーPP-500、同800；ブレンマーAP-150、同400、同550；ブレンマー50PEP-300、同50POEP-800B、同43PAPE-600B（以上、日油株式会社製の商品名）等が挙げられる。これらの中でも、顔料水分

散体の分散安定性を向上させ、コゲーションの発生を抑制する観点から、NK-エステルEH-4E（オクトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エチレンオキシド平均付加モル数=4）が好ましい。

（c）ノニオン性モノマーは、顔料水分散体の分散安定性を向上させ、コゲーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、前記架橋剤と反応しうる水酸基を有することができる。

[0029] 上記（a）～（c）成分は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

水分散性ポリマー製造時における、上記（a）成分～（c）成分のモノマー混合物中における含有量（未中和量としての含有量。以下同じ）、すなわち水分散性ポリマー中における（a）成分～（c）成分に由来の構成単位の含有量は、次のとおりである。

（a）成分の含有量は、顔料表面へのポリマーの吸着性の観点から、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上、更に好ましくは48質量%以上、より更に好ましくは50質量%以上であり、そして、好ましくは85質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは75質量%以下、より更に好ましくは70質量%以下、より更に好ましくは65質量%以下、より更に好ましくは60質量%以下である。

（b）成分の含有量は、顔料水分散体の分散安定性を向上させ、コゲーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは13質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは25質量%以下、より好ましくは23質量%以下、更に好ましくは21質量%以下である。

（c）成分の含有量は、顔料水分散体の分散安定性を向上させ、コゲーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上、より更に好ましくは25質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下、更に好

ましくは31質量%以下である。

(b)成分に対する(a)成分の質量比〔(a)成分/(b)成分〕は、顔料水分散体の分散安定性を向上させ、コゲーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは0.5以上、より好ましくは1.0以上、更に好ましくは1.5以上、より更に好ましくは2.0以上、より更に好ましくは2.5以上であり、そして、好ましくは5.0以下、より好ましくは4.0以下、更に好ましくは3.5以下である。

[0030] (水分散性ポリマーの製造)

水分散性ポリマーは、上記の(a)疎水性モノマー、(b)イオン性モノマー、更に必要に応じて(c)ノニオン性モノマー、及びその他のモノマーの混合物を公知の重合法により共重合させることによって製造される。重合法としては溶液重合法が好ましい。

溶液重合法で用いる有機溶媒に制限はないが、モノマーの共重合性の観点から、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン等が好ましい。

重合の際には、重合開始剤や重合連鎖移動剤を用いることができる。重合開始剤としては、アゾ化合物が好ましく、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)がより好ましい。

重合連鎖移動剤としては、メルカプタン類が好ましく、2-メルカプトエタノールがより好ましい。

[0031] 好ましい重合条件は、特に制限はないが、重合温度は、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上、更に好ましくは70℃以上であり、そして、好ましくは90℃以下、より好ましくは85℃以下である。重合時間は、好ましくは1時間以上、より好ましくは4時間以上、更に好ましくは6時間以上であり、そして、好ましくは20時間以下、より好ましくは15時間以下、更に好ましくは10時間以下である。また、重合雰囲気は、窒素ガス雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去することができる。

[0032] 水分散性ポリマーの重量平均分子量は、顔料水分散体の分散安定性及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは3,000以上、より好ましくは5,000以上、更に好ましくは10,000以上、より更に好ましくは30,000以上であり、そして、好ましくは200,000以下、より好ましくは100,000以下、更に好ましくは80,000以下、より更に好ましくは60,000以下である。

なお、重量平均分子量は、実施例に記載の方法により求めることができる。

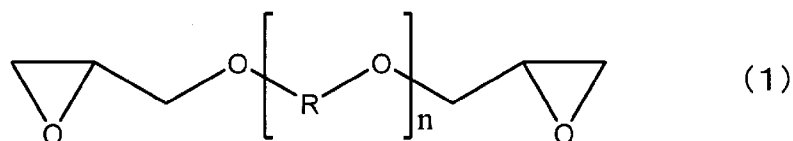
[0033] 水分散性ポリマーの酸価は、好ましくは100mg KOH/g以上、より好ましくは120mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは300mg KOH/g以下、より好ましくは280mg KOH/g以下、更に好ましくは250mg KOH/g以下、より更に好ましくは200mg KOH/g以下である。

なお、水分散性ポリマーの酸価は、ポリマーの製造時におけるモノマー成分の比から、計算で算出することができる。また、メチルエチルケトン等のポリマーを溶解できる溶媒に水分散性ポリマーを溶解して、アルカリ剤で滴定する方法で求めることができる。

[0034] <架橋剤>

本発明は、架橋剤として下記一般式(1)で表されるジグリシジルエーテルを用いる。

[0035] [化6]



(式(1)中、Rはエチレン基又はプロピレン基であり、nは1以上3以下の整数である。)

[0036] 前記式(1)において、Rは2価アルコールから誘導されるエチレン基又はプロピレン基であり、好ましくはエチレン基である。

前記式(1)において、繰返し単位である $-RO-$ がプロピレンオキシ基の場合、プロピレンオキシ基の構造は、 $-CH_2CH_2CH_2O-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ のいずれであってもよく、好ましくは $-CH(CH_3)CH_2O-$ 及び $-CH_2CH(CH_3)O-$ から選ばれる1種以上である。

前記式(1)において、nはエチレンオキシ基又はプロピレンオキシ基の繰返し単位数であり、顔料表面へのポリマーの吸着性の観点から、1以上であり、好ましくは2以上であり、そして3以下であり、好ましくは2以下の整数である。nは、更に好ましくは2である。

前記式(1)で表される化合物(架橋剤)としては、好ましくはエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、及びトリプロピレングリコールジグリシジルエーテルから選ばれる1種以上であり、より好ましくはエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、及びジプロピレングリコールジグリシジルエーテルから選ばれる1種以上、更に好ましくはエチレングリコールジグリシジルエーテル及びジエチレングリコールジグリシジルエーテルから選ばれる1種以上、より更に好ましくはジエチレングリコールジグリシジルエーテルである。

[0037] 商業的に入手しうる架橋剤の具体例としてはデナコールEX-810(エチレングリコールジグリシジルエーテル)、デナコールEX-811(エチレングリコールジグリシジルエーテル)、デナコールEX-911(プロピレングリコールジグリシジルエーテル)、デナコールEX-850(ジエチレングリコールジグリシジルエーテル)、デナコールEX-850L(ジエチレングリコールジグリシジルエーテル)、デナコールEX-851(ジエ

チレングリコールジグリシジルエーテル)、デナコールEX-941(ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、 $n=2$ (カタログ値))、デナコールEX-920(ポリプリピレングリコールジグリシジルエーテル、 $n=3$ (カタログ値)) (以上、ナガセケムテックス株式会社製)、エポライト40E(エチレングリコールジグリシジルエーテル)、エポライト100E(ジエチレングリコールジグリシジルエーテル) (以上、共栄社化学株式会社製)等が挙げられる

[0038] 前記架橋剤は、通常エピクロルヒドリンを用いて製造されるため、該架橋剤中に不純物として塩素(塩素イオン)が含まれる。しかしながら、インクジェット記録装置等の記録装置の腐食抑制及び、インクジェット記録方法におけるインクの吐出方式がサーマル方式である場合のサーマルヘッドのヒーター部分におけるコゲーションの抑制の観点から、顔料水分散体中の塩素の含有量は低いことが好ましい。また、顔料水分散体の生産性の観点から、顔料水分散体から塩素の含有量を低減するよりも、予め原料として塩素の含有量を低減した架橋剤を用いることが好ましい。これらの観点から、前記式(1)で表される化合物である架橋剤中の不純物の塩素イオンの含有量(含塩素量)は、好ましくは8.0質量%以下、より好ましくは5.0質量%以下、更に好ましくは3.0質量%以下、より更に好ましくは1.0質量%以下、より更に好ましくは0.6質量%以下、より更に好ましくは0.5質量%以下、より更に好ましくは0.4質量%以下であり、そして、架橋剤の生産性の観点から、0質量%以上であり、好ましくは0.1質量%以上である。

前記架橋剤中の塩素は、不純物の塩素イオン(Cl^-)として存在すると考えられる。前記架橋剤中の塩素イオンの含有量は、滴定法やイオンクロマトグラフ法により測定した塩素イオン濃度から求めることができる。

[0039] [顔料水分散体の製造方法]

本発明の顔料水分散体は、下記工程を有する製造方法により、効率的に製造することができる。

工程(1):水分散性ポリマー、顔料、及び水を含む顔料混合物を分

散処理して、顔料を含有するポリマー粒子を含む顔料水分散液を得る工程

工程（２）：工程（１）で得られた顔料水分散液と前記式（１）で表される化合物とを混合して、前記水分散性ポリマーと該化合物とを反応させて架橋ポリマーとし、顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得る工程

[0040] <工程（１）>

工程（１）は、水分散性ポリマー、顔料、及び水を含有する顔料混合物を分散処理して、顔料を含有するポリマー粒子の顔料水分散液を得る工程である。

工程（１）としては、水分散性ポリマー、顔料、水、及び必要に応じて中和剤、界面活性剤等を加えて混合して顔料混合物を得た後、該混合物を分散処理して顔料水分散液を得る工程が好ましい。添加順序に制限はないが、中和剤、水、顔料の順に加えることが好ましい。

[0041] （中和剤）

工程（１）において、顔料水分散液の分散安定性及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、中和剤を用いることが好ましい。中和剤を用いる場合、顔料水分散液のpHが7以上11以下になるように中和することが好ましい。

用いられる中和剤としては、アルカリ金属の水酸化物、アンモニア、有機アミンが挙げられ、顔料水分散液の分散安定性及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、アルカリ金属の水酸化物及びアンモニアから選ばれる1種以上が好ましく、アルカリ金属の水酸化物がより好ましい。

アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムが挙げられ、水酸化ナトリウムが好ましい。

中和剤は、十分に中和を促進させる観点から、中和剤水溶液として用いることが好ましい。中和剤水溶液の濃度は、十分に中和を促進させる観点から、好ましくは3質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましく

は15質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下である。

中和剤及び中和剤水溶液は、単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

[0042] 水分散性ポリマーの中和度は、顔料水分散液の分散安定性及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは60モル%以上、より好ましくは80モル%以上、更に好ましくは100モル%以上であり、そして、好ましくは400モル%以下、より好ましくは200モル%以下、更に好ましくは150モル%以下である。

ここで中和度とは、中和剤のモル当量を水分散性ポリマーのアニオン性基のモル量で除したものである。前記アニオン性基はイオン性モノマーのカルボキシ基等が含まれる。本来、中和度は100モル%を超えることはないが、本発明では中和剤の使用量から計算するため、中和剤を過剰に用いた場合は100モル%を超える。

また中和剤として揮発性塩基を用いた場合、工程(1)途中における顔料混合物の中和度と、工程(1)の最終で作製される顔料水分散液及び工程(2)で得られる顔料水分散体の中和度を調整することができる。具体的には、アンモニア等を用い、工程(1)の途中では水分散性ポリマーのアニオン性基のモル量に対し過剰に中和剤を投入し、工程(1)の最終にてアンモニア等の揮発性塩基を除去することで、顔料水分散液として所望の中和度を得ることができる。このような場合、揮発性塩基の量は0モル%以上であり、そして、好ましくは300モル%以下、より好ましくは100モル%以下、更に好ましくは50モル%以下である。

[0043] 顔料の含有量は、顔料水分散液の分散安定性及び生産性を向上させる観点、並びにインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、顔料混合物中、好ましくは5.0質量%以上、より好ましくは8.0質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

[0044] 水分散性ポリマーに対する顔料の質量比〔顔料／水分散性ポリマー〕は、顔料水分散液の分散安定性及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、顔料混合物中、好ましくは80／20～50／50、より好ましくは75／25～60／40、更に好ましくは70／30～65／35である。

[0045] 工程（1）において、顔料混合物を分散処理して顔料水分散液を得る。顔料水分散液を得る分散方法に特に制限はない。本分散だけで顔料粒子の平均粒径を所望の粒径となるまで微粒化することもできるが、好ましくは予備分散させた後、さらに剪断応力を加えて本分散を行い、顔料粒子の平均粒径を所望の粒径とするよう制御することが好ましい。

工程（1）の予備分散における温度は、好ましくは0℃以上であり、そして、好ましくは40℃以下、より好ましくは30℃以下、更に好ましくは20℃以下である。分散時間は、好ましくは1時間以上、より好ましくは2時間以上であり、そして、好ましくは30時間以下、より好ましくは10時間以下、更に好ましくは5時間以下である。

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

[0046] 本分散の剪断応力を与える手段としては、例えば、ロールミル、ニーダー等の混練機、マイクロフルイダイザー（Microfluidics 社、商品名）等の高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ビーズミル等のメディア式分散機が挙げられる。市販のメディア式分散機としては、ウルトラ・アベックス・ミル（寿工業株式会社製、商品名）、ピコミル（浅田鉄工株式会社製、商品名）等が挙げられる。これらの装置は複数を組み合わせることもできる。これらの中でも、顔料を小粒子径化する観点から、高圧ホモジナイザーを用いることが好ましい。

高圧ホモジナイザーを用いて本分散を行う場合、処理圧力やパス回数の制御により、顔料を所望の粒径になるように制御することができる。処理圧力は、好ましくは60MPa以上、より好ましくは100MPa以上、更に好ましくは150MPa以上であり、そして、好ましくは250MPa以下、

より好ましくは200MPa以下、更に好ましくは180MPa以下である。また、パス回数は、好ましくは3回以上、より好ましくは10回以上、更に好ましくは15回以上であり、そして、好ましくは30回以下、より好ましくは25回以下、更に好ましくは20回以下である。

[0047] 工程(1)は、分散処理の前に水分散性ポリマーを有機溶媒に溶解し、分散処理により分散処理物を得た後、有機溶媒を除去する方法である下記工程(1-1)及び工程(1-2)を含むことが好ましい。

工程(1-1)：水分散性ポリマーを有機溶媒に溶解させ、次に顔料及び水を加えて顔料混合物を得た後、該混合物を分散処理して、顔料を含有するポリマー粒子を含む分散処理物を得る工程

工程(1-2)：工程(1-1)で得られた分散処理物から前記有機溶媒を除去して、顔料を含有するポリマー粒子を含む顔料水分散液を得る工程

[0048] [工程(1-1)]

工程(1-1)では、まず、水分散性ポリマーを有機溶媒に溶解させ、次に顔料、水、及び必要に応じて中和剤、界面活性剤等を加えて混合し顔料混合物を得た後、該混合物を分散処理して、水中油型の分散体である分散処理物を得ることが好ましい。添加順序に制限はないが、中和剤、水、顔料の順に加えることが好ましい。また、工程(1-1)における分散方法は前述と同様の方法であり、顔料混合物中の顔料の含有量及び水分散性ポリマーに対する顔料の質量比についても前述と同様である。

[0049] (有機溶媒)

有機溶媒は、水分散性ポリマーとの親和性が高い一方で、工程(1-1)において主たる溶媒である水に対する溶解性が低いことが好ましい。具体的には20℃における水に対する溶解度が40質量%未満である有機溶媒が好ましい。

前記有機溶媒は、好ましくは脂肪族アルコール、ケトン類、エーテル類及びエステル類から選ばれる1種以上であり、顔料への濡れ性及び顔料への水分散性ポリマーの吸着性を向上させる観点から、より好ましくはケトン類で

あり、更に好ましくはメチルエチルケトンである。

有機溶媒に対する水分散性ポリマーの質量比〔水分散性ポリマー／有機溶媒〕は、顔料の濡れ性及び顔料への水分散性ポリマーの吸着性を向上させる観点から、好ましくは0.10以上、より好ましくは0.20以上、更に好ましくは0.25以上であり、そして、好ましくは0.60以下、より好ましくは0.50以下、更に好ましくは0.45以下である。

有機溶媒に対する中和剤の質量比〔中和剤／有機溶媒〕は、顔料への水分散性ポリマーの吸着性、及び水分散性ポリマーの中和を促進して顔料含有ポリマー粒子の分散性を高める観点、その結果、粗大粒子を低減し、インクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは0.010以上、より好ましくは0.020以上、更に好ましくは0.025以上であり、そして、好ましくは0.10以下、より好ましくは0.060以下、更に好ましくは0.050以下である。

[0050] [工程(1-2)]

工程(1-2)は、工程(1-1)で得られた分散処理物から公知の方法で前記有機溶媒を除去して、顔料含有ポリマー粒子を含む顔料水分散液を得る工程である。

有機溶媒を除去する過程で凝集物が発生することを抑制し、顔料水分散液の分散安定性及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、有機溶媒を除去する前に、分散処理物に水を添加して、水に対する有機溶媒の質量比を調整することが好ましい。調整後の水に対する有機溶媒の質量比〔有機溶媒／水〕は、好ましくは0.15以上、より好ましくは0.20以上であり、そして、好ましくは0.40以下、より好ましくは0.30以下である。

また、水に対する有機溶媒の質量比を調整した後の分散処理物の不揮発成分濃度(固形分濃度)は、有機溶媒を除去する過程で凝集物の発生を抑制する観点、及び顔料水分散液の生産性を向上させる観点から、好ましくは5.0質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量

%以下、更に好ましくは18質量%以下である。なお、上記分散液に含有される水の一部が有機溶媒と同時に除去されてもよい。

[0051] 本工程において用いられる有機溶媒を除去するための装置としては、回分単蒸留装置、減圧蒸留装置、フラッシュエバポレーター等の薄膜式蒸留装置、回転式蒸留装置、攪拌式蒸発装置等が挙げられる。効率よく有機溶媒を除去する観点から、回転式蒸留装置及び攪拌式蒸発装置が好ましく、回転式蒸留装置がより好ましく、ロータリーエバポレーターが更に好ましい。

有機溶媒を除去する際の分散処理物の温度は、用いる有機溶媒の種類によって適宜選択できるが、減圧下、好ましくは40℃以上であり、そして、好ましくは80℃以下、より好ましくは70℃以下、更に好ましくは65℃以下である。このときの圧力は、好ましくは0.005MPa以上、より好ましくは0.01MPa以上であり、そして、好ましくは0.5MPa以下、より好ましくは0.2MPa以下、更に好ましくは0.1MPa以下である。除去時間は、好ましくは1時間以上、より好ましくは2時間以上、更に好ましくは5時間以上であり、そして、好ましくは24時間以下、より好ましくは12時間以下、更に好ましくは10時間以下である。

得られた顔料水分散液中の有機溶媒は実質的に除去されていることが好ましいが、本発明の目的を損なわない限り、残存していてもよい。残留有機溶媒の量は、好ましくは0.9質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下、更に好ましくは0.01質量%以下である。

[0052] 工程(1)により得られる顔料水分散液の不揮発成分濃度(固形分濃度)は、顔料水分散液の分散安定性を向上させる観点、及び顔料水分散体の調製を容易にする観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは18質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは22質量%以下である。

[0053] 工程(1)により得られる顔料水分散液中の顔料含有ポリマー粒子の平均粒径は、顔料水分散液の分散安定性及びインクの連続吐出安定性を向上させ

る観点から、好ましくは40nm以上、より好ましくは50nm以上、更に好ましくは60nm以上であり、そして、好ましくは200nm以下、より好ましくは150nm以下、更に好ましくは130nm以下である。前記平均粒径は、後述する実施例に記載した方法にて測定することができる。

[0054] <工程(2)>

工程(2)は、工程(1)で得られた顔料水分散液と前記式(1)で表される化合物(架橋剤)とを混合して、顔料水分散液に含まれる前記水分散性ポリマーと該化合物とを反応させて架橋ポリマーとし、本発明の顔料含有架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得る工程である。

用いる架橋剤により、触媒、溶媒、反応温度、反応時間等を適宜決定することができるが、架橋反応の温度は、好ましくは40℃以上、より好ましくは60℃以上であり、そして、好ましくは95℃以下、より好ましくは80℃以下である。架橋反応の時間は、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは1時間以上であり、そして、好ましくは10時間以下、より好ましくは5時間以下である。

前記式(1)で表される化合物である架橋剤の使用量は、インクの連続吐出安定性を向上させる観点から、水分散性ポリマー100質量部に対して、好ましくは0.50質量部以上、より好ましくは1.0質量部以上、更に好ましくは2.0質量部以上、より更に好ましくは3.0質量部以上であり、そして、インクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは15質量部以下、より好ましくは13質量部以下、更に好ましくは10質量部以下、より更に好ましくは8.0質量部以下である。

[0055] 架橋ポリマーの架橋率は、好ましくは10当量%以上、より好ましくは15当量%以上であり、そして、好ましくは90当量%以下、より好ましくは70当量%以下、更に好ましくは50当量%以下、より更に好ましくは30当量%以下である。

なお、架橋率は、前記架橋剤のエポキシ基の当量数を、水分散性ポリマーが有する該架橋剤と反応できる反応性基(例えば、イオン性基)の当量数で

除したものである。

[0056] 本発明の顔料水分散体は、顔料と架橋ポリマーの固体分が水を主媒体とする中に分散しているものである。

ここで、分散の形態は特に制限はなく、例えば、（１）顔料の粒子の表面に、架橋ポリマーが吸着して、複数の顔料粒子を包含する粒子を形成して分散している形態、（２）顔料が架橋ポリマーに内包されて分散している形態、（３）架橋ポリマー粒子の表面に顔料が露出して分散している形態、（４）顔料の粒子の表面に架橋ポリマーが部分吸着して分散されている形態等の混合形態が挙げられる。

[0057] （顔料水分散体の組成及び物性）

顔料の含有量は、顔料水分散体の分散安定性を向上させ、コゲーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、顔料水分散体中、好ましくは３．０質量％以上、より好ましくは５．０質量％以上、更に好ましくは７．０質量％以上、より更に好ましくは９．０質量％以上であり、そして、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１７質量％以下、更に好ましくは１５質量％以下、より更に好ましくは１３質量％以下である。

架橋ポリマーの含有量は、顔料水分散体の分散安定性を向上させ、コゲーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、顔料水分散体中、好ましくは０．５質量％以上、より好ましくは１．０質量％以上、更に好ましくは３．０質量％以上、より更に好ましくは５．０質量％以上であり、そして、好ましくは１５質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、更に好ましくは７．０質量％以下である。

水の含有量は、インクの連続吐出安定性を向上させる観点から、顔料水分散体中、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは６０質量％以上、更に好ましくは７５質量％以上であり、そして、好ましくは９５質量％以下、より好ましくは９０質量％以下、より更に好ましくは８５質量％以下である。

顔料水分散体における架橋ポリマーに対する顔料の質量比〔顔料／架橋ポ

リマー] は、インクの連続吐出安定性及び印字濃度を向上させる観点から、好ましくは85/15~50/50、より好ましくは80/20~55/45、更に好ましくは80/20~60/40、より更に好ましくは75/25~65/35、より更に好ましくは70/30~65/35である。

[0058] 本発明の顔料水分散体中の顔料含有架橋ポリマー粒子の平均粒径は、顔料水分散体の分散安定性を向上させ、コグーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは40nm以上、より好ましくは50nm以上、更に好ましくは60nm以上であり、そして、好ましくは200nm以下、より好ましくは150nm以下、更に好ましくは130nm以下である。

なお、前記平均粒径は、後述する実施例に記載した方法にて測定することができる。

[0059] 顔料水分散体の20℃における静的表面張力は、インクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは23mN/m以上、より好ましくは25mN/m以上であり、そして、好ましくは50mN/m以下、より好ましくは45mN/m以下である。

なお、20℃における静的表面張力は、後述する実施例に記載した方法にて測定することができる。

[0060] また、顔料水分散体の35℃における粘度は、インクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは1.0mPa·s以上、より好ましくは1.5mPa·s以上、更に好ましくは2.0mPa·s以上であり、そして、好ましくは10mPa·s以下、より好ましくは7.0mPa·s以下、更に好ましくは4.0mPa·s以下である。

なお、35℃における粘度は、後述する実施例に記載した方法にて測定することができる。

[0061] 本発明の顔料水分散体は、水系インクに通常用いられる溶剤、浸透剤、分散剤、界面活性剤、粘度調整剤、消泡剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を含有してもよく、そのままフレキシ印刷用、グラビア印刷用、又はイン

クジェット記録用の水系インク、好ましくはインクジェット記録用水系インクとして用いることができる。

[0062] [インクジェット記録用水系インク]

本発明のインクジェット記録用水系インクは、前記顔料水分散体と、溶剤と、水とを含有する。水系インクには、水系インクに溶剤の他、浸透剤、分散剤、界面活性剤、粘度調整剤、消泡剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤等を添加することができる。

[0063] 本発明のインクジェット記録用水系インクは、前記顔料水分散体と、溶剤と、水とを配合してなる。前記顔料水分散体の配合量は下記のとおりであり、溶剤及び水は、水系インク中の溶剤及び水の含有量が後述する所定の範囲となるように配合することが好ましい。

<顔料水分散体>

本発明の顔料水分散体の配合量は、コゲーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、水系インク中、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは25質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下、更に好ましくは50質量%以下である。

[0064] 顔料の含有量は、印字濃度の観点、コゲーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、水系インク中、好ましくは1.0質量%以上、より好ましくは2.0質量%以上、更に好ましくは3.0質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、より更に好ましくは8.0質量%以下である。

架橋ポリマーの含有量は、コゲーションの発生を抑制する観点、及びインクの連続吐出安定性を向上させる観点から、水系インク中、好ましくは0.10質量%以上、より好ましくは0.15質量%以上、更に好ましくは0.20質量%以上であり、そして、好ましくは5.0質量%以下、より好ましくは3.5質量%以下、更に好ましくは2.5質量%以下である。

[0065] <溶剤>

本発明において「溶剤」とは水以外のものをいう。

溶剤としては、架橋ポリマーによる過度の粘度増加を抑制する観点、及びインクの乾燥を防ぎ、連続吐出安定性を向上させる観点から、有機溶媒を含有することが好ましい。

前記有機溶媒としては、グリコールエーテル、多価アルコール、一価アルコール、該アルコールのアルキルエーテル、含窒素複素環化合物、アミド、アミン、含硫黄化合物等を含有することができる。前記有機溶媒は、インクの連続吐出安定性を向上させる観点から、グリコールエーテル、多価アルコール及び含窒素複素環化合物から選ばれる1種以上が好ましい。

[0066] グリコールエーテルの具体例としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、アルキレングリコールジアルキルエーテル等が挙げられるが、インクの連続吐出安定性を向上させる観点から、アルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。アルキレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基の炭素数は、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、更に好ましくは3以上であり、そして、好ましくは6以下、より好ましくは4以下である。アルキレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル基は、直鎖及び分岐鎖のものが挙げられる。

アルキレングリコールモノアルキルエーテルの具体例としては、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールプロピルエーテル、エチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールイソブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、トリエチレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル等が挙げられる。

これらの中でも、印刷画質を向上させる観点からは、エチレングリコール

イソプロピルエーテル、エチレングリコールプロピルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールイソブチルエーテル、及びジエチレングリコールブチルエーテルから選ばれる1種以上が好ましく、エチレングリコールイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルエーテル、及びジエチレングリコールイソブチルエーテルから選ばれる1種以上がより好ましい。

[0067] 多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール等の1, 2-アルカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及びテトラエチレングリコール等のポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリ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、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 3-ブタントリオール、ペトリオール等が挙げられる。

[0068] 含窒素複素環化合物としては、例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、 ϵ -カプロラクタム等が挙げられる。

含窒素複素環化合物の中では、インクの連続吐出安定性を向上させる観点から、2-ピロリドンが好ましい。

[0069] 溶剤は、インクの連続吐出安定性を向上させる観点から、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及び1, 2-ヘキサジオール等の炭素数2以上6以下のアルカンジオールから選ばれる1種以上が好ましく、プロピレングリコール及びポリエチレングリコールから選ばれる1種以上がより好ましい

。

なお、ポリエチレングリコールの平均分子量は、好ましくは150以上、より好ましくは200以上、更に好ましくは400以上であり、そして、好ましくは2,000以下、より好ましくは1,000以下である。ポリプロピレングリコールの平均分子量は、好ましくは300以上、より好ましくは400以上であり、そして、好ましくは1,000以下、より好ましくは800以下である。

[0070] 溶剤の含有量は、インクの連続吐出安定性を向上させる観点から、水系インク中、好ましくは5.0質量%以上、より好ましくは8.0質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、より更に好ましくは30質量%以下、より更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは15質量%以下である。

有機溶媒の含有量は、インクの連続吐出安定性を向上させる観点から、水系インク中、好ましくは4.0質量%以上、より好ましくは5.0質量%以上、更に好ましくは8.0質量%以上であり、そして、好ましくは55質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、より更に好ましくは30質量%以下、より更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは12質量%以下である。

[0071] <界面活性剤>

本発明の水系インクは、連続吐出安定性を向上させる観点から、さらに界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤としては、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤及びノニオン性界面活性剤から選ばれる1種以上が好ましい。

ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤は、シリコーンオイルの側鎖及び／又は末端の炭化水素基を、ポリエーテル基で置換された構造を有するものである。該ポリエーテル基としては、ポリエチレンオキシ基、ポリプロピ

レンオキシ基、エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基（トリメチレンオキシ基又はプロパン-1, 2-ジイルオキシ基）がブロック状又はランダムに付加したポリアルキレンオキシ基が好適であり、シリコーン主鎖にポリエーテル基がグラフトした化合物、シリコーンとポリエーテル基がブロック状に結合した化合物等を用いることができる。

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、（１）炭素数８以上２２以下の飽和又は不飽和の、直鎖又は分岐鎖の高級アルコール、多価アルコール、又は芳香族アルコールに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド又はブチレンオキシド（以下総称して、「アルキレンオキシド」という）を付加したポリオキシアルキレンのアルキルエーテル、アルケニルエーテル、アルキニルエーテル又はアリールエーテル、（２）炭素数８以上２２以下の飽和又は不飽和の、直鎖又は分岐鎖の炭化水素基を有する高級アルコールと多価脂肪酸とのエステル、（３）炭素数８以上２０以下の直鎖又は分岐鎖の、アルキル基又はアルケニル基を有する、ポリオキシアルキレン脂肪族アミン、（４）炭素数８以上２２以下の高級脂肪酸と、多価アルコールのエステル化合物又はそれにアルキレンオキシドを付加した化合物等が挙げられる。

ノニオン性界面活性剤の市販品としては、例えば、エアープロダクツ社製のサーフィノールシリーズ、川研ファインケミカル株式会社製のアセチレノールシリーズ、花王株式会社製のエマルゲン１２０（ラウリルアルコールのエチレンオキシド付加物）等が挙げられる。

[0072] 界面活性剤の含有量は、インク粘度の上昇を抑制し、インクの連続吐出安定性を向上させ、ローラー転写汚れ、色間混色のない良好な印刷物を得る観点から、水系インク中、好ましくは０．１０質量％以上であり、より好ましくは０．２０質量％以上、更に好ましくは０．３０質量％以上であり、そして、好ましくは５．０質量％以下、より好ましくは３．０質量％以下、更に好ましくは２．５質量％以下である。

[0073] <水>

水の含有量は、インクの連続吐出安定性を向上させる観点から、水系イン

ク中、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは75質量%以上であり、そして、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下である。

[0074] 水系インク中の顔料含有架橋ポリマー粒子は、該粒子の膨潤や収縮、該粒子間の凝集が生じないことが好ましく、水系インク中の顔料含有架橋ポリマー粒子の平均粒径は前記顔料水分散体中の平均粒径と同じであることがより好ましい。水系インク中の顔料含有架橋ポリマー粒子の好ましい平均粒径の態様は、前述の顔料水分散体中の平均粒径の好ましい態様と同じである。水系インク中の顔料含有架橋ポリマー粒子の平均粒径は、後述する実施例に記載した方法にて測定することができる。

[0075] 水系インクの20℃における静的表面張力は、インクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは23 mN/m以上、より好ましくは25 mN/m以上であり、そして、好ましくは45 mN/m以下、より好ましくは40 mN/m以下である。

なお、20℃における静的表面張力は、後述する実施例に記載した方法にて測定することができる。

[0076] また、水系インクの35℃における粘度は、インクの連続吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは1.0 mPa·s以上、より好ましくは1.5 mPa·s以上、更に好ましくは2.0 mPa·s以上であり、そして、好ましくは10 mPa·s以下、より好ましくは7.0 mPa·s以下、更に好ましくは4.0 mPa·s以下である。

なお、35℃における粘度は、後述する実施例に記載した方法にて測定することができる。

[0077] インクジェット記録方法には、インクの吐出方式として、機械的なエネルギーを利用するピエゾ方式と、熱エネルギーを利用するサーマル方式がある。サーマルインクジェット記録方法ではインクの吐出方式として、サーマル方式が用いられる。サーマル方式は、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズ

ルから吐出させる方式であり、例えば米国特許第4723129号明細書、米国特許第4740796号明細書に開示されている基本的な原理を用いて行うものが好ましい。より具体的には、特公昭61-59911号公報に記載されている方式等が挙げられる。

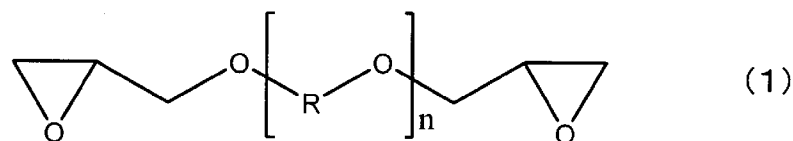
本発明の顔料水分散体を配合した水系インクは、インクの吐出方式がサーマル方式であっても安定した連続吐出安定性を達成することができ、サーマル方式によるインクジェット記録用として好適に用いることができる。この理由として、本発明の顔料水分散体を配合した水系インクでは未吸着ポリマーが低減され、顔料含有架橋ポリマー粒子の熱的安定性も向上し、さらに、カーボンブラックがサーマルヘッドのヒーター部分と直接接触することを抑制でき、コゲーションの発生が抑制されるためと考えられる。

また、本発明の顔料水分散体を用いた水系インクは、連続吐出安定性に優れるため、高速印刷、例えば好ましくはA4用紙50枚/分以上、より好ましくは60枚/分以上の速度で印刷するインクジェット記録方法に好適に用いることができる。

[0078] 上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の顔料水分散体及びその製造方法、並びに該顔料水分散体を含有する水系インク及び該水系インクを用いるインクジェット記録方法を開示する。

<1> 顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体であって、該粒子に含まれる架橋ポリマーが下記一般式(1)で表される化合物で架橋されたポリマーであり、該顔料がカーボンブラックである、顔料水分散体。

[化7]



(式(1)中、Rはエチレン基又はプロピレン基であり、nは1以上3以下の整数である。)

[0079] <2> 前記架橋ポリマーが、前記式(1)で表される化合物による水分散

性ポリマーの架橋物であり、該水分散性ポリマーが（a）疎水性モノマー由来の構成単位及び（b）イオン性モノマー由来の構成単位を有するビニル系ポリマーである、上記＜1＞に記載の顔料水分散体。

＜3＞ 前記水分散性ポリマーが、さらに（c）ノニオン性モノマー由来の構成単位を有する、上記＜2＞に記載の顔料水分散体。

＜4＞ 前記水分散性ポリマーが、カルボキシ基を有するポリマーである、上記＜2＞又は＜3＞に記載の顔料水分散体。

＜5＞ （a）疎水性モノマーが、好ましくは芳香族基含有モノマー、脂肪族アルコール由来の炭化水素基を有する（メタ）アクリレート及び芳香族基含有モノマー系マクロマーから選ばれる1種以上であり、より好ましくは芳香族基含有モノマー及び芳香族基含有モノマー系マクロマーから選ばれる1種以上であり、更に好ましくは芳香族基含有（メタ）アクリレート及びスチレン系マクロマーから選ばれる1種以上であり、より更に好ましくは芳香族基含有（メタ）アクリレートとスチレン系マクロマーとの併用である、上記＜2＞～＜4＞のいずれかに記載の顔料水分散体。

＜6＞ （b）イオン性モノマーが、好ましくはアニオン性モノマーであり、より好ましくはカルボン酸モノマーであり、更に好ましくは（メタ）アクリル酸であり、より更に好ましくはメタクリル酸である、上記＜2＞～＜5＞のいずれかに記載の顔料水分散体。

＜7＞ （c）ノニオン性モノマーが、好ましくはアルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートであり、より好ましくはオクトキシポリエチレングリコール（ $m=1\sim 30$ ）（メタ）アクリレートである、上記＜3＞～＜6＞のいずれかに記載の顔料水分散体。

[0080] ＜8＞ 前記水分散性ポリマー中における（a）成分に由来の構成単位の含有量が、好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上、更に好ましくは48質量%以上、より更に好ましくは50質量%以上であり、そして、好ましくは85質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは75質量%以下、より更に好ましくは70質量%以下、より更に好

ましくは65質量%以下、より更に好ましくは60質量%以下である、上記<2>~<7>のいずれかに記載の顔料水分散体。

<9> 前記水分散性ポリマー中における(b)成分に由来の構成単位の含有量が、好ましくは10質量%以上、より好ましくは13質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは25質量%以下、より好ましくは23質量%以下、更に好ましくは21質量%以下である、上記<2>~<8>のいずれかに記載の顔料水分散体。

<10> 前記水分散性ポリマー中における(c)成分に由来の構成単位の含有量が、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上、より更に好ましくは25質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下、更に好ましくは31質量%以下である、上記<3>~<9>のいずれかに記載の顔料水分散体。

<11> (b)成分に対する(a)成分の質量比〔(a)成分/(b)成分〕が、好ましくは0.5以上、より好ましくは1.0以上、更に好ましくは1.5以上、より更に好ましくは2.0以上、より更に好ましくは2.5以上であり、そして、好ましくは5.0以下、より好ましくは4.0以下、更に好ましくは3.5以下である、上記<2>~<10>のいずれかに記載の顔料水分散体。

[0081] <12> 前記水分散性ポリマーの重量平均分子量が、好ましくは3,000以上、より好ましくは5,000以上、更に好ましくは10,000以上、より更に好ましくは30,000以上であり、そして、好ましくは200,000以下、より好ましくは100,000以下、更に好ましくは80,000以下、より更に好ましくは60,000以下である、上記<2>~<11>のいずれかに記載の顔料水分散体。

<13> 前記水分散性ポリマーの酸価が、好ましくは100mg KOH/g以上、より好ましくは120mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは300mg KOH/g以下、より好ましくは280mg KOH/g以下

、更に好ましくは250 mg KOH/g以下、より更に好ましくは200 mg KOH/g以下である、上記<2>~<12>のいずれかに記載の顔料水分散体。

[0082] <14> 前記カーボンブラックのDBP吸油量が、好ましくは50 ml / 100 g以上、より好ましくは70 ml / 100 g以上、更に好ましく80 ml / 100 g以上、より更に好ましくは90 ml / 100 g以上、より更に好ましくは100 ml / 100 g以上であり、そして、好ましくは200 ml / 100 g以下、より好ましくは180 ml / 100 g以下、更に好ましくは150 ml / 100 g以下、より更に好ましくは130 ml / 100 g以下である、上記<1>~<13>のいずれかに記載の顔料水分散体。

[0083] <15> 前記式(1)において、Rが好ましくはエチレン基である、上記<1>~<14>のいずれかに記載の顔料水分散体。

<16> 前記式(1)において、nが好ましくは2以上であり、そして3以下であり、好ましくは2以下の整数であり、更に好ましくは2である、上記<1>~<15>のいずれかに記載の顔料水分散体。

<17> 前記式(1)で表される化合物が、好ましくはエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、及びトリプロピレングリコールジグリシジルエーテルから選ばれる1種以上であり、より好ましくはエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、及びジプロピレングリコールジグリシジルエーテルから選ばれる1種以上、更に好ましくはエチレングリコールジグリシジルエーテル及びジエチレングリコールジグリシジルエーテルから選ばれる1種以上、より更に好ましくはジエチレングリコールジグリシジルエーテルである、上記<1>~<16>のいずれかに記載の顔料水分散体。

<18> 前記式(1)で表される化合物(架橋剤)中の不純物の塩素イオンの含有量(含塩素量)が、好ましくは8.0質量%以下、より好ましくは

5. 0質量%以下、更に好ましくは3. 0質量%以下、より更に好ましくは1. 0質量%以下、より更に好ましくは0. 6質量%以下、より更に好ましくは0. 5質量%以下、より更に好ましくは0. 4質量%以下であり、そして、0質量%以上であり、より好ましくは0. 1質量%以上である、上記<1>~<17>のいずれかに記載の顔料水分散体。

[0084] <19> 顔料の含有量が、顔料水分散体中、好ましくは3. 0質量%以上、より好ましくは5. 0質量%以上、更に好ましくは7. 0質量%以上、より更に好ましくは9. 0質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは17質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは13質量%以下である、上記<1>~<18>のいずれかに記載の顔料水分散体。

<20> 架橋ポリマーの含有量が、顔料水分散体中、好ましくは0. 5質量%以上、より好ましくは1. 0質量%以上、更に好ましくは3. 0質量%以上、より更に好ましくは5. 0質量%以上であり、そして、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは7. 0質量%以下である、上記<1>~<19>のいずれかに記載の顔料水分散体。

<21> 顔料水分散体における架橋ポリマーに対する顔料の質量比〔顔料/架橋ポリマー〕が、好ましくは85/15~50/50、より好ましくは80/20~55/45、更に好ましくは80/20~60/40、より更に好ましくは75/25~65/35、より更に好ましくは70/30~65/35である、上記<1>~<20>のいずれかに記載の顔料水分散体。

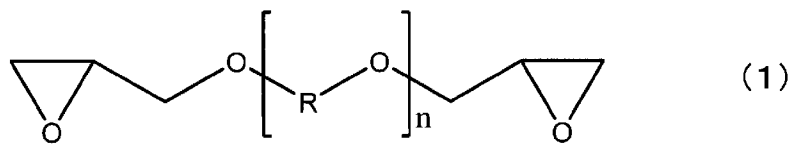
<22> 顔料水分散体中の顔料を含有する架橋ポリマー粒子の平均粒径が、好ましくは40nm以上、より好ましくは50nm以上、更に好ましくは60nm以上であり、そして、好ましくは200nm以下、より好ましくは150nm以下、更に好ましくは130nm以下である、上記<1>~<21>のいずれかに記載の顔料水分散体。

[0085] <23> 下記工程を有する、顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体の製造方法。

工程（１）：水分散性ポリマー、顔料、及び水を含有する顔料混合物を分散処理して、顔料を含有するポリマー粒子を含む顔料水分散液を得る工程

工程（２）：工程（１）で得られた顔料水分散液と下記一般式（１）で表される化合物とを混合して、前記水分散性ポリマーと架橋剤として該化合物とを反応させて架橋ポリマーとし、顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得る工程

[化8]



(式（１）中、Rはエチレン基又はプロピレン基であり、nは1以上3以下の整数である。)

<24> 前記式（１）で表される化合物である架橋剤の使用量が、前記水分散性ポリマー100質量部に対して、好ましくは0.50質量部以上、より好ましくは1.0質量部以上、更に好ましくは2.0質量部以上、より更に好ましくは3.0質量部以上であり、そして、好ましくは1.5質量部以下、より好ましくは1.3質量部以下、更に好ましくは1.0質量部以下、より更に好ましくは0.8質量部以下である、上記<23>に記載の顔料水分散体の製造方法。

<25> 前記架橋ポリマーの架橋率が、好ましくは10当量%以上、より好ましくは15当量%以上であり、そして、好ましくは90当量%以下、より好ましくは70当量%以下、更に好ましくは50当量%以下、より更に好ましくは30当量%以下である、上記<23>又は<24>に記載の顔料水分散体の製造方法。

[0086] <26> 前記<1>~<22>のいずれかに記載の顔料水分散体のインクジェット記録用水系インクへの使用。

<27> 前記<1>~<22>のいずれかに記載の顔料水分散体の、インク吐出方式がサーマル方式であるインクジェット記録方法への使用。

<28> 前記<1>~<22>のいずれかに記載の顔料水分散体と、溶剤と、水とを含有する、インクジェット記録用水系インク。

<29> 前記溶剤として有機溶媒を含有し、該有機溶媒の含有量が、水系インク中、好ましくは4.0質量%以上、より好ましくは5.0質量%以上、より好ましくは8.0質量%以上であり、そして、好ましくは55質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下、より更に好ましくは30質量%以下、より更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは12質量%以下である、前記<28>に記載のインクジェット記録用水系インク。

<30> 前記<28>又は<29>に記載の水系インクの、インク吐出方式がサーマル方式であるインクジェット記録方法への使用。

<31> 前記<28>又は<29>に記載の水系インクを、サーマル方式で記録媒体に吐出して記録する、インクジェット記録方法。

実施例

[0087] 以下の製造例、実施例及び比較例において、「部」及び「%」は特記しない限り「質量部」及び「質量%」である。

なお、各種物性の測定は、以下の方法により行った。

[0088] (1) 水分散性ポリマーの重量平均分子量の測定

N, N-ジメチルホルムアミドに、リン酸及びリチウムブロマイドをそれぞれ60mmol/Lと50mmol/Lの濃度となるように溶解した液を溶離液として、ゲル浸透クロマトグラフィー法〔東ソー株式会社製GPC装置(HLC-8120GPC)、東ソー株式会社製カラム(TSK-GEL、 α -M \times 2本)、流速:1mL/min〕により、標準物質として分子量既知(500、4,000、30,000、 9.64×10^4 、 9.00×10^5 、 8.42×10^6)の単分散ポリスチレンを用いて測定した。

[0089] (2) 水分散性ポリマー溶液、顔料水分散液及び顔料水分散体の固形分濃度の測定

30mlのポリプロピレン製容器($\phi=40$ mm、高さ=30mm)にデ

シケーター中で恒量化した硫酸ナトリウム 10.0 g を量り取り、そこへサンプル 1.0 g を添加して、混合させた後、正確に秤量し、105℃で2時間維持して、揮発分を除去し、更にデシケーター内で更に15分間放置し、重量を測定した。揮発分除去後のサンプルの重量を固形分として、添加したサンプルの重量で除して固形分濃度とした。

[0090] (3) 顔料水分散体及び水系インクの静的表面張力

表面張力計（協和界面科学株式会社製、商品名：CBVP-Z）を用いて、白金プレート（5 g）の顔料水分散体又は水系インクの入った円柱ポリエチレン製容器（直径 3.6 cm × 高さ 1.2 cm）に浸漬させ、20℃にて顔料水分散体又は水系インクの静的表面張力を測定した。

[0091] (4) 顔料水分散体及び水系インクの粘度

E型粘度計（東機産業株式会社製、型番：TV-25、標準コーンロータ 1° 34' × R24 使用、回転数 50 rpm）にて35℃にて顔料水分散体又は水系インクの粘度を測定した。

[0092] (5) 顔料水分散液中の顔料含有ポリマー粒子の平均粒径、並びに顔料水分散体中及びインク中の顔料含有架橋ポリマー粒子の平均粒径

平均粒径は大塚電子株式会社のレーザー粒子解析システム ELS-8000（キュムラント解析）で測定した。測定条件は、温度 25℃、入射光と検出器との角度 90°、積算回数 100 回であり、分散溶媒の屈折率として水の屈折率（1.333）を入力した。測定濃度は、 $5 \times 10^{-3}\%$ で行った。

[0093] <水分散性ポリマーの製造>

製造例 1

2つの滴下ポート 1 及び 2 を備えた反応容器内に、表 1 の「初期仕込みモノマー溶液」に示すモノマー、有機溶媒、重合連鎖移動剤を入れて混合し、窒素ガス置換を行い、初期仕込みモノマー溶液を得た。

一方、表 1 の「滴下モノマー溶液 1」に示すモノマー、有機溶媒、重合開始剤、重合連鎖移動剤を混合して、滴下モノマー溶液 1 を得た。

また、表 1 の「滴下モノマー溶液 2」に示すモノマー、有機溶媒、重合開

始剤、重合連鎖移動剤を混合して、滴下モノマー溶液2を得た。

滴下モノマー溶液1及び2をそれぞれ滴下ポート1及び2に入れ、窒素雰囲気下、反応容器内の初期仕込みモノマー溶液を攪拌しながら75℃に維持し、滴下ポート1中の滴下モノマー溶液1を3時間かけて徐々に反応容器内に滴下し、次いで滴下ポート2中の滴下モノマー溶液2を2時間かけて徐々に反応容器内に滴下した。滴下終了後、反応容器内の混合溶液を75℃で2時間攪拌した。

次いで表1に記載の重合開始剤1、35部をメチルエチルケトン（以下、「MEK」と記す）18部に溶解した重合開始剤溶液を調製し、前記混合溶液に加え、75℃で1時間攪拌することで熟成を行った。前記重合開始剤溶液の調製、添加及び熟成を更に2回行った。次いで反応容器内の反応溶液を85℃に2時間維持し、水分散性ポリマー溶液を得た。水分散性ポリマー溶液の固形分を測定し、MEKを用いて固形分濃度38%となるように希釈した。

また、得られた水分散性ポリマーの一部を乾燥させ、前記方法により分子量を測定したところ、重量平均分子量は50,000であった。

[0094] [表1]

表1

		反応容器	滴下ポート1	滴下ポート2
		初期仕込みモノマー溶液	滴下モノマー溶液1	滴下モノマー溶液2
モノマー組成 (有効分) (部)	(a) ベンジルアクリレート	36	288	36
	(a) スチレンマクロマー *1	18	162	0
	(b) メタクリル酸	0	144	36
	(c) NKエステルEH-4E *2	27	216	27
有機溶媒 (部)	MEK *3	24.6	362.7	197.7
重合開始剤 (部)	V-65 *4	0	7.2	1.8
重合連鎖移動剤(部)	2-メルカプトエタノール	0.3	1.89	0.54
得られた水分散性ポリマーの重量平均分子量		50,000		

[0095] 表1中の各符号は下記のとおりである。

*1：東亜合成株式会社製、商品名：AS-6S、数平均分子量：6,000

00、ポリスチレンメタクリレート、末端基：メタクリロイル基、セグメント：スチレン、トルエン溶液、固形分51%

*2：オクトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、新中村化学株式会社製、商品名：NKエステルEH-4E（エチレンオキシド平均付加モル数=4、末端基：2-エチルヘキシル基）

*3：メチルエチルケトン

*4：2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、和光純薬工業株式会社製、商品名：V-65

[0096] <顔料水分散体の製造>

実施例1-1

（工程（1-1））

容量2Lのディスペー（プライミクス株式会社製、T.K.ロボミックス、攪拌部ホモディスペー2.5型、羽直径40mm）に、製造例1で得た水分散性ポリマー溶液（固形分濃度38%）を34部投入し、1,400rpmの条件で攪拌しながら、有機溶媒としてMEK11部を加え、さらにイオン交換水100部及び5N（16.9%）水酸化ナトリウム水溶液5.7部を添加し、0℃の水浴で冷却しながら、1,400rpmで15分間攪拌した。攪拌後、顔料としてカーボンブラック（「Nipex160IQ」、DBP吸油量128ml/100g、オリオンエンジニアドカーボonz社製）30部を加えて顔料混合物を得た後、8,000rpmの条件にて1時間攪拌し、予備分散を行った。次いで、マイクロフルイダイザー（商品名、Microfluidics社製、型式：M-140K）を用いて、150MPaの圧力にて15パス分散処理し、分散処理物を得た。

[0097]（工程（1-2））

工程（1-1）で得られた分散処理物を減圧蒸留装置〔ロータリーエバポレーター、東京理化器械株式会社製、商品名：N-1000S〕を用いて、40℃に調整した温浴中、0.02MPaの圧力で2時間保持して、有機溶媒（MEK）を除去した。更に、温浴を62℃に調整し、圧力を0.01M

Pa に下げて 4 時間保持し、有機溶媒 (MEK) 及び一部の水を除去し、顔料と水分散性ポリマーの合計濃度を 20% とした。次いで 2.5 μm のフィルター [ROKI 社製、商品名: 20L-MPX-025XS] を用いて濾過し、顔料水分散液 (固形分濃度 20%) を得た。

顔料水分散液中の顔料含有ポリマー粒子の平均粒径は 118 nm であった。

[0098] (工程 (2))

工程 (1-2) で得られた顔料水分散液 80 部 (うち水分散性ポリマー 4.8 部) に対して架橋剤としてデナコール EX-850L (ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ナガセケムテックス株式会社製、エポキシ当量 120) 0.27 部、プロキセル LVS (アーチケミカルズジャパン株式会社製、1,2-ベンゾイソチアゾール-3(2H)-オン、有効分 20%、防黴剤) 0.2 部を加え、さらに固形分濃度が 18% になるようにイオン交換水で調整した後、70°C で 1.5 時間攪拌し、水分散性ポリマーと架橋剤を反応させて、架橋率 20 当量% の顔料含有架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得た。このときの水分散性ポリマー 100 部に対する架橋剤の使用量は 5.6 部であった。

顔料水分散体中の顔料含有架橋ポリマー粒子の平均粒径は 118 nm であった。

[0099] 実施例 1-2

実施例 1-1 において、デナコール EX-850L を、デナコール EX-850 (ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ナガセケムテックス株式会社製、エポキシ当量 122) 0.27 部に代えた以外は実施例 1-1 と同様の方法で顔料含有架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得た。このときの水分散性ポリマー 100 部に対する架橋剤の使用量は 5.6 部であった。

[0100] 実施例 1-3

実施例 1-1 において、デナコール EX-850L を、デナコール EX-

941 (ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、 $n=2$ (カタログ値)、ナガセケムテックス株式会社製、エポキシ当量173) 0.39部に代えた以外は実施例1-1と同様の方法で顔料含有架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得た。このときの水分散性ポリマー100部に対する架橋剤の使用量は8.1部であった。

[0101] 実施例1-4

実施例1-1において、デナコールEX-850Lを、デナコールEX-810 (エチレングリコールジグリシジルエーテル、ナガセケムテックス株式会社製、エポキシ当量113) 0.25部に代えた以外は実施例1-1と同様の方法で顔料含有架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得た。このときの水分散性ポリマー100部に対する架橋剤の使用量は5.2部であった。

[0102] 実施例1-5

実施例1-1において、デナコールEX-850Lを、デナコールEX-920 (ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、 $n=3$ (カタログ値)、ナガセケムテックス株式会社製、エポキシ当量176) 0.39部に代えた以外は実施例1-1と同様の方法で顔料含有架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得た。このときの水分散性ポリマー100部に対する架橋剤の使用量は8.1部であった。

[0103] 実施例1-6

実施例1-1において、カーボンブラックをMONARCH717 (キャボット社製、DBP吸油量53ml/100g) に代えた以外は実施例1-1と同様の方法で顔料含有架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得た。

[0104] 実施例1-7

実施例1-2において、カーボンブラックをMONARCH717 (キャボット社製、DBP吸油量53ml/100g) に代えた以外は実施例1-2と同様の方法で顔料含有架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得た。

[0105] 実施例1-8

実施例 1-3 において、カーボンブラックを MONARCH 717 (キャボット社製、DBP 吸油量 53 ml / 100 g) に代えた以外は実施例 1-3 と同様の方法で顔料含有架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得た。

[0106] 実施例 1-9

実施例 1-4 において、カーボンブラックを MONARCH 717 (キャボット社製、DBP 吸油量 53 ml / 100 g) に代えた以外は実施例 1-4 と同様の方法で顔料含有架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得た。

[0107] 実施例 1-10

実施例 1-5 において、カーボンブラックを MONARCH 717 (キャボット社製、DBP 吸油量 53 ml / 100 g) に代えた以外は実施例 1-5 と同様の方法で顔料含有架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得た。

[0108] 比較例 1-1

実施例 1-1 において、デナコール EX-850L を、デナコール EX-821 (ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、 $n=4$ (カタログ値)、ナガセケムテックス株式会社製、エポキシ当量 185) 0.41 部に代えた以外は実施例 1-1 と同様の方法で顔料含有架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得た。このときの水分散性ポリマー 100 部に対する架橋剤の使用量は 8.5 部であった。

[0109] 比較例 1-2

実施例 1-6 において、デナコール EX-850L を、デナコール EX-821 (ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、 $n=4$ (カタログ値)、ナガセケムテックス株式会社製、エポキシ当量 185) 0.41 部に代えた以外は実施例 1-6 と同様の方法で顔料含有架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得た。このときの水分散性ポリマー 100 部に対する架橋剤の使用量は 8.5 部であった。

[0110] 比較例 1-3

実施例 1-1 において、デナコール EX-850L を、デナコール EX-830 (ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、 $n=9$ (カタログ

値)、ナガセケムテックス株式会社製、エポキシ当量268)0.60部に代えた以外は実施例1-1と同様の方法で顔料含有架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得た。このときの水分散性ポリマー100部に対する架橋剤の使用量は12.5部であった。

[0111] 比較例1-4

実施例1-1においてカーボンブラックをC. I. ピグメントイエロー74(「Fast Yellow 840」、大日精化工業株式会社製)に代えた以外は実施例1-1と同様の方法で顔料含有架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得た。

[0112] 比較例1-5

実施例1-1においてカーボンブラックをC. I. ピグメントレッド122(「CFR6111T」、大日精化工業株式会社製)に代えた以外は実施例1-1と同様の方法で顔料含有架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得た。

[0113] 比較例1-6

実施例1-1においてカーボンブラックをC. I. ピグメントブルー15:3(「CFB6338JC」、大日精化工業株式会社製)に代えた以外は実施例1-1と同様の方法で顔料含有架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得た。

[0114] 得られた顔料水分散体の静的表面張力は、実施例1-1~1-10及び比較例1-1~1-6ではいずれも43mN/mであった。

得られた顔料水分散体の粘度は、実施例1-1~1-10及び比較例1-1~1-3では2.3mPa·s、比較例1-4では2.8mPa·s、比較例1-5では2.6mPa·s、比較例1-6では2.2mPa·sであった。

[0115] <水系インクの製造>

実施例2-1~2-10及び比較例2-1~2-3

(カーボンブラックを含有する水系インク)

実施例 1-1~1-10 及び比較例 1-1~1-3 で得られた各顔料水分分散体に、溶剤としてポリエチレングリコール 400 と、界面活性剤としてサーフィノール 104 PG-50 及びエマルゲン 120 を加え、さらにバランスとして水を加え、得られた混合液を 0.3 μm のフィルター〔ROKI 社製、商品名：20L-MBP-003XS〕で濾過し、水系インクを得た。

なお、得られた水系インク中の、顔料及び架橋ポリマーの合計含有量は 7.1%、ポリエチレングリコール 400（以下、「PEG 400」ともいう）の含有量は 10%、サーフィノール 104 PG-50（エアープロダクツ社製、アセチレングリコール系界面活性剤のプロピレングリコール溶液、有効分 50%）の含有量は 0.5%、及びエマルゲン 120（花王株式会社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル）の含有量は 0.5% であった。また、水系インク中の溶剤の含有量は、サーフィノール 104 PG-50 からの持ち込み分のプロピレングリコールも溶剤として算出され、10.25% であった。

実施例 2-1~2-10 及び比較例 2-1~2-3 で得られた水系インクの静的表面張力は 31 mN/m、粘度は 2.3 mPa·s であり、水系インク中の顔料含有架橋ポリマー粒子の平均粒径は 119 nm であった。

[0116] 比較例 2-4

(C. 1. ピグメントイエロー 74 を含有する水系インク)

比較例 1-4 で得られた顔料水分分散体に、溶剤と、界面活性剤を加え、さらにバランスとして水を加え、得られた混合液を 0.3 μm のフィルター〔ROKI 社製、商品名：20L-MBP-003XS〕で濾過し、水系インクを得た。

得られた水系インク中の、顔料及び架橋ポリマーの合計含有量は 5.7%、PEG 400 の含有量は 10%、サーフィノール 104 PG-50（エアープロダクツ社製、アセチレングリコール系界面活性剤のプロピレングリコール溶液、有効分 50%）の含有量は 0.5%、及びエマルゲン 120（花王株式会社製、ポリオキシエチレンラウリルエーテル）の含有量は 0.5% であった。

比較例 2-4 で得られた水系インクの静的表面張力は 28 mN/m 、粘度は $2.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、水系インク中の顔料含有架橋ポリマー粒子の平均粒径は 129 nm であった。

[0117] 比較例 2-5

(C. 1. ピグメントレッド 122 を含有する水系インク)

比較例 1-5 で得られた顔料水分散体に、溶剤と、界面活性剤を加え、さらにバランスとして水を加え、得られた混合液を $0.3 \mu\text{m}$ のフィルター〔ROKI 社製、商品名：20L-MBP-003XS〕で濾過し、水系インクを得た。

得られた水系インク中の、顔料及び架橋ポリマーの合計含有量は 7.1% 、PEG 400 の含有量は 10% 、サーフィノール 104 PG-50 (エアープロダクツ社製) の含有量は 0.5% 、及びエマルゲン 120 (花王株式会社製) の含有量は 0.5% であった。

比較例 2-5 で得られた水系インクの静的表面張力は 28 mN/m 、粘度は $2.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、水系インク中の顔料含有架橋ポリマー粒子の平均粒径は 116 nm であった。

[0118] 比較例 2-6

(C. 1. ピグメントブルー 15 : 3 を含有する水系インク)

比較例 1-6 で得られた顔料水分散体に、溶剤と、界面活性剤を加え、さらにバランスとして水を加え、得られた混合液を $0.3 \mu\text{m}$ のフィルター〔ROKI 社製、商品名：20L-MBP-003XS〕で濾過し、水系インクを得た。

得られた水系インク中の、顔料及び架橋ポリマーの合計含有量は 5.0% 、PEG 400 の含有量は 18% 、サーフィノール 104 PG-50 (エアープロダクツ社製) の含有量は 0.5% 、及びエマルゲン 120 (花王株式会社製) の含有量は 0.5% であった。

比較例 2-6 で得られた水系インクの静的表面張力は 28 mN/m 、粘度は $2.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、水系インク中の顔料含有架橋ポリマー粒子の平均粒径は 86 nm であった。

[0119] 実施例及び比較例で得られた水系インクを用いて、以下の評価を行った。

<連続吐出安定性の評価>

サーマルヘッドを有するインクジェット記録装置（LGエレクトロニクス社製、LPP-6010N）の送液チューブを引き出し、チューブをインクタンクへ投入して印刷できるように改造した印刷機を用いて、温度 25 ± 1 ℃、相対湿度 $30 \pm 5\%$ の環境で、ベストモードで縦 $1,600 \text{ dpi} \times$ 横 $1,600 \text{ dpi}$ の解像度でDuty 100%の印字を行った。

連続吐出安定性の評価はA4サイズの普通紙に連続印刷を行い、1枚目の印字濃度より低い値となるまでに印刷できた枚数を測定し、下記評価基準で評価した。普通紙としてはAll-in-One paper（Office Max社製）を用いた。下記評価基準がC以上であれば、実用に供することができる。結果を表2に示す。

なお、印字濃度は、上記で得られた普通紙に印字された印刷物の印字濃度（黒の光学濃度として出力される値）をマクベス濃度計（グレッグマクベス社製、品番：スペクトロアイ、測定条件 観測視野角：2度、観測光源：D65、白色基準：Abs、偏光フィルター：なし、濃度基準：DIN）で計5点測定し、その平均値を該印刷物の印字濃度として用いた。

（評価基準）

- A：A4用紙15,000枚以上
- B：A4用紙10,000枚以上15,000枚未満
- C：A4用紙5,000枚以上10,000枚未満
- D：A4用紙1,000枚以上5,000枚未満
- E：A4用紙1,000枚未満

[0120] <コゲーションの評価>

上記連続吐出安定性の評価と同様に連続印刷を行い、10,000枚印刷した後に、サーマルヘッドのチャンバー内のヒーター部分を純水で洗浄し、ヒーター表面を光学顕微鏡で観察し、下記評価基準でコゲーションの評価をした。下記評価基準がC以上であれば、実用に供することができる。結果を表2に示す。

(評価基準)

A : 付着物がヒーター表面の0%以上5%未満しか存在しなかった。

B : 付着物がヒーター表面の5%以上30%未満存在した。

C : 付着物がヒーター表面の30%以上60%未満存在した。

D : 付着物がヒーター表面の60%以上100%以下存在した。

[0121] なお、表2に示す顔料及び架橋剤の詳細は以下のとおりである。

(顔料)

・ 1601Q : カーボンブラック「Nipex 1601Q」(オリオンエンジニアドカーボonz社製、DPB吸油量 128ml/100g、揮発分 5.0%)

・ M717 : カーボンブラック「MONARCH 717」(キャボット社製、DPB吸油量 53ml/100g、揮発分 1.0%)

・ PY74 : C. I. ピグメントイエロー74「Fast Yellow 840」(大日精化工業株式会社製)

・ PR122 : C. I. ピグメントレッド122「CFR 6111T」(大日精化工業株式会社製)

・ PB15 : 3 : C. I. ピグメントブルー15 : 3「CFB 6338J C」(大日精化工業株式会社製)

[0122] (架橋剤)

・ EX-850L : デナコールEX-850L (ナガセケムテックス株式会社製、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、 $n=2$ 、エポキシ当量 120、塩素の含有量 : 0.4 質量%)

・ EX-850 : デナコールEX-850 (ナガセケムテックス株式会社製、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、 $n=2$ 、エポキシ当量 122、塩素の含有量 : 0.5 質量%)

・ EX-941 : デナコールEX-941 (ナガセケムテックス株式会社製、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、 $n=2$ (カタログ値)、エポキシ当量 173、塩素の含有量 : 7.1 質量%)

- ・ EX-810 : デナコール EX-810 (ナガセケムテックス株式会社製、エチレングリコールジグリシジルエーテル、 $n=1$ 、エポキシ当量 113、塩素の含有量 : 0.6 質量%)
- ・ EX-920 : デナコール EX-920 (ナガセケムテックス株式会社製、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、 $n=3$ (カタログ値)、エポキシ当量 176、塩素の含有量 : 0.8 質量%)
- ・ EX-821 : デナコール EX-821 (ナガセケムテックス株式会社製、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、 $n=4$ (カタログ値)、エポキシ当量 185、塩素の含有量 : 4.5 質量%)
- ・ EX-830 : デナコール EX-830 (ナガセケムテックス株式会社製、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、 $n=9$ (カタログ値)、エポキシ当量 268、塩素の含有量 : 0.3 質量%)

[0123]

[表2]

顔料水分散体	インク	架橋剤			顔料			評価	
		種別	式(1)中のR	式(1)中のn	黒色(カーボンブラック)種	DBP吸油量(ml/100g)	有彩色種	連続吐出安定性	コゲーション
実施例									
1-1	2-1	EX-850L	エチレン基	2	160IQ	128	-	A	A
1-2	2-2	EX-850	エチレン基	2	160IQ	128	-	A	B
1-3	2-3	EX-941	プロピレン基	2	160IQ	128	-	B	B
1-4	2-4	EX-810	エチレン基	1	160IQ	128	-	B	B
1-5	2-5	EX-920	プロピレン基	3	160IQ	128	-	B	C
1-6	2-6	EX-850L	エチレン基	2	M717	53	-	C	B
1-7	2-7	EX-850	エチレン基	2	M717	53	-	C	B
1-8	2-8	EX-941	プロピレン基	2	M717	53	-	C	C
1-9	2-9	EX-810	エチレン基	1	M717	53	-	C	C
1-10	2-10	EX-920	プロピレン基	3	M717	53	-	C	C
比較例									
1-1	2-1	EX-821	エチレン基	4	160IQ	128	-	D	D
1-2	2-2	EX-821	エチレン基	4	M717	53	-	E	D
1-3	2-3	EX-830	エチレン基	9	160IQ	128	-	E	D
1-4	2-4	EX-850L	エチレン基	2	-	-	PY74	E	D
1-5	2-5	EX-850L	エチレン基	2	-	-	PR122	E	D
1-6	2-6	EX-850L	エチレン基	2	-	-	PB15:3	E	D

[0124] 表2から実施例1-1~1-10の各顔料水分散体を配合した水系インクは、前記式(1)におけるnが3以下の架橋剤を用いているため、比較例1-1~1-3の各顔料水分散体を配合した水系インクと比べて、連続吐出安定性に優れ、コゲーションが十分に抑制されていることがわかる。

実施例 1-1 ~ 1-10 の各顔料水分散体を配合した水系インクは、比較例 1-4 ~ 1-6 のカーボンブラック以外の有彩色顔料を用いた顔料水分散体を配合した水系インクと比べて、連続吐出安定性に優れ、コゲーションが十分に抑制されていることがわかる。

これらの結果から、本発明における熱的安定性及び連続吐出安定性に優れるという顕著な効果は、顔料としてカーボンブラックと、前述の特定の架橋剤との組み合わせにより特異的に発現するものであることが確認された。

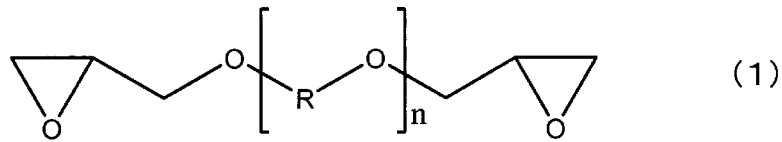
産業上の利用可能性

[0125] 本発明は、インクに配合した際に、インクの連続吐出安定性に優れているため、フレキソ印刷用、グラビア印刷用、又はインクジェット記録用の顔料水分散体として好適に用いることができ、コゲーションが十分に抑制することができるためサーマル方式のインクジェット記録用の顔料水分散体として好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体であって、該粒子に含まれる架橋ポリマーが下記一般式（1）で表される化合物で架橋されたポリマーであり、該顔料がカーボンブラックである、顔料水分散体。

[化1]



（式（1）中、Rはエチレン基又はプロピレン基であり、nは1以上3以下の整数である。）

[請求項2] 前記架橋ポリマーが、前記式（1）で表される化合物による水分散性ポリマーの架橋物であり、該水分散性ポリマーが（a）疎水性モノマー由来の構成単位及び（b）イオン性モノマー由来の構成単位を有するビニル系ポリマーである、請求項1に記載の顔料水分散体。

[請求項3] 前記水分散性ポリマーが、さらに（c）ノニオン性モノマー由来の構成単位を有する、請求項2に記載の顔料水分散体。

[請求項4] 前記水分散性ポリマーが、カルボキシ基を有するポリマーである、請求項2又は3に記載の顔料水分散体。

[請求項5] 前記カーボンブラックのDBP吸油量が50ml/100g以上200ml/100g以下である、請求項1～4のいずれかに記載の顔料水分散体。

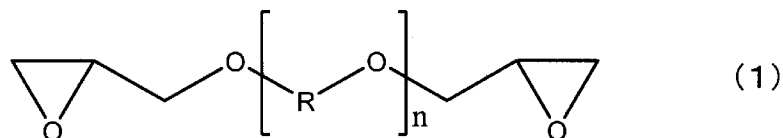
[請求項6] 前記式（1）で表される化合物が、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、及びトリプロピレングリコールジグリシジルエーテルから選ばれる1種以上である、請求項1～5のいずれかに記載の顔料水分散体。

- [請求項7] 前記式（１）で表される化合物である架橋剤中の不純物の塩素イオンの含有量（含塩素量）が、８．０質量％以下０質量％以上である、請求項１～６のいずれかに記載の顔料水分散体。
- [請求項8] 架橋ポリマーの含有量が、顔料水分散体中、０．５質量％以上１５質量％以下である、請求項１～７のいずれかに記載の顔料水分散体。
- [請求項9] 顔料水分散体における架橋ポリマーに対する顔料の質量比〔顔料／架橋ポリマー〕が、８５／１５～５０／５０である、請求項１～８のいずれかに記載の顔料水分散体。
- [請求項10] 顔料水分散体中の顔料を含有する架橋ポリマー粒子の平均粒径が、４０nm以上２００nm以下である、請求項１～９のいずれかに記載の顔料水分散体。
- [請求項11] 請求項１～１０のいずれかに記載の顔料水分散体のインクジェット記録用水系インクへの使用。
- [請求項12] 請求項１～１０のいずれかに記載の顔料水分散体の、インク吐出方式がサーマル方式であるインクジェット記録方法への使用。
- [請求項13] 下記工程を有する、顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体の製造方法。

工程（１）：水分散性ポリマー、顔料、及び水を含有する顔料混合物を分散処理して、顔料を含有するポリマー粒子を含む顔料水分散液を得る工程

工程（２）：工程（１）で得られた顔料水分散液と下記一般式（１）で表される化合物とを混合して、前記水分散性ポリマーと該化合物とを反応させて架橋ポリマーとし、顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体を得る工程

[化2]



(式(1)中、Rはエチレン基又はプロピレン基であり、nは1以上3以下の整数である。)

[請求項14] 前記式(1)で表される化合物である架橋剤の使用量が、前記水分散性ポリマー100質量部に対して、0.50質量部以上15質量部以下である、請求項13に記載の顔料水分散体の製造方法。

[請求項15] 前記架橋ポリマーの架橋率が、10当量%以上90当量%以下である、請求項13又は14に記載の顔料水分散体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010223

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D17/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09D11/326(2014.01)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)

C09D17/00, B41J2/01, B41M5/00, C09D11/326

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)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-138297 A (Kao Corp.), 24 June 2010 (24.06.2010), claims; examples; paragraphs [0033], [0035] to [0040] (Family: none)	1-15
X	JP 2010-126602 A (Kao Corp.), 10 June 2010 (10.06.2010), claims; examples; paragraphs [0036], [0046] to [0049], [0053], [0057] (Family: none)	1-15
X	JP 2008-120948 A (Kao Corp.), 29 May 2008 (29.05.2008), claims; examples; paragraphs [0079] to [0087], [0091] to [0092] (Family: none)	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“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
31 March 2017 (31.03.17)

Date of mailing of the international search report
11 April 2017 (11.04.17)

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/JP2017/010223

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-144007 A (Kao Corp.), 02 July 2009 (02.07.2009), claims; examples; paragraphs [0047] to [0054], [0065] (Family: none)	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010223

With respect to object of the inventions of claims 13-15 to be covered by this search:

Although the invention of claims 13-15 relates to a method for producing an aqueous pigment dispersion that contains polymer particles containing a pigment, "the pigment" is not specified.

Meanwhile, "a pigment" used in the examples of the present invention is "carbon black" only, and it is set forth in comparative examples 1-4 to 1-6 that a pigment dispersion using a chromatic color pigment other than carbon black has poor continuous ejection stability and is not sufficiently suppressed in kogation.

Consequently, it is considered that pigment dispersions where a pigment other than "carbon black" is used are not included in the present invention, and thus the scope of the invention of claims 13-15 is not clear.

In addition, with respect to a method defined in claims 13-15 of this international application, there are a large number of publicly known documents that set forth a method for producing an aqueous pigment dispersion that contains crosslinked polymer particles containing a pigment, said method being defined in claims 13-15, since "the pigment" is not specified. (See documents a-h listed below; and see column C for the cases where "the pigment" is "carbon black")

Consequently, this international search for the invention of claims 13-15 has been carried out on those wherein "the pigment" is "carbon black".

- a. JP 2009-148922 A (paragraphs [0088] to [0093], etc.)
- b. JP 2008-179778 A (paragraph [0109] etc.)
- c. JP 2008-150535 A (paragraphs [0051] to [0052], etc.)
- d. JP 2007-314784 A (paragraph [0091] etc.)
- e. JP 2004-043776 A (paragraphs [0165] to [0166], etc.)
- f. JP 2011-052174 A (paragraphs [0167] to [0170], etc.)
- g. JP 2002-188035 A (paragraph [0055] etc.)
- h. US 2012/0098910 A1 (paragraphs [0093] to [0107]; table 3, etc.)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C09D17/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09D11/326(2014.01)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. C09D17/00, B41J2/01, B41M5/00, C09D11/326

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)
 CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-138297 A (花王株式会社) 2010.06.24, 特許請求の範囲, 実施例, [0033], [0035]-[0040] (ファミリーなし)	1-15
X	JP 2010-126602 A (花王株式会社) 2010.06.10, 特許請求の範囲, 実施例, [0036], [0046]-[0049], [0053], [0057] (ファミリーなし)	1-15

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

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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 31.03.2017	国際調査報告の発送日 11.04.2017
--------------------------	--------------------------

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) 小久保 敦規 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	4Z	4512
--------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-120948 A (花王株式会社) 2008. 05. 29, 特許請求の範囲, 実施例, [0079]-[0087], [0091]-[0092] (ファミリーなし)	1-15
X	JP 2009-144007 A (花王株式会社) 2009. 07. 02, 特許請求の範囲, 実施例, [0047]-[0054], [0065] (ファミリーなし)	1-15

<請求項 13-15 に係る発明の調査対象について>

請求項 13-15 に係る発明は、顔料を含有するポリマー粒子を含む顔料水分散体の製造方法の発明であるが、「顔料」が特定されていない。

一方、本願実施例において用いられている「顔料」は、「カーボンブラック」のみであり、カーボンブラック以外の有彩色顔料を用いた顔料分散体の場合には、連続吐出安定性に優れず、コゲーションも十分に抑制されないことが、比較例 1-4~1-6 として記載されている。

そうすると、「カーボンブラック」以外の顔料を用いた場合には、本願発明に包含されないとも解されるため、請求項 13-15 に係る発明をどのように解せばよいのか不明である。

また、本願請求項 13-15 において規定する方法において、「顔料」が特定されていないから、請求項 13-15 に規定する、顔料を含有する架橋ポリマー粒子を含む顔料水分散体の製造方法が記載された文献は、多数公知である（下記文献 a-h 参照。「顔料」が「カーボンブラック」であるものについては、C 欄参照。）。

よって、請求項 13-15 に係る発明についての調査は、「顔料」が「カーボンブラック」であるものに限定して行った。

- a. JP 2009-148922 A ([0088]-[0093]など)
- b. JP 2008-179778 A ([0109]など)
- c. JP 2008-150535 A ([0051]-[0052]など)
- d. JP 2007-314784 A ([0091]など)
- e. JP 2004-043776 A ([0165]-[0166]など)
- f. JP 2011-052174 A ([0167]-[0170]など)
- g. JP 2002-188035 A ([0055]など)
- h. US 2012/0098910 A1 ([0093]-[0107] TABLE 3 など)