

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7137211号

(P7137211)

(45)発行日 令和4年9月14日(2022.9.14)

(24)登録日 令和4年9月6日(2022.9.6)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 D 17/00 (2006.01)

C 0 9 D 17/00

請求項の数 12 (全29頁)

(21)出願番号	特願2018-247723(P2018-247723)	(73)特許権者	000000918
(22)出願日	平成30年12月28日(2018.12.28)		花王株式会社
(65)公開番号	特開2019-119890(P2019-119890 A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(43)公開日	令和1年7月22日(2019.7.22)	(74)代理人	110002620弁理士法人大谷特許事務所
審査請求日	令和3年9月17日(2021.9.17)	(74)代理人	100118131
(31)優先権主張番号	特願2017-254836(P2017-254836)		弁理士 佐々木 渉
(32)優先日	平成29年12月28日(2017.12.28)	(72)発明者	川口 太生
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
		審査官	福山 駿

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水系顔料分散体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記工程1及び工程2を有する、水系顔料分散体の製造方法。

工程1：顔料と、酸基を有する(メタ)アクリル系樹脂(A)と、ポリエステル樹脂(B)とを含む顔料混合物を、剪断応力を加えて、分散処理して分散体を得る工程

工程2：工程1で得られた分散体を、架橋剤(C)を用いて架橋する工程

【請求項2】

工程2における架橋剤(C)の使用量が、(メタ)アクリル系樹脂(A)の酸基のモル当量数に対する架橋剤(C)の架橋性官能基のモル当量数の比で、0.12以上0.65以下である、請求項1に記載の水系顔料分散体の製造方法。

【請求項3】

工程1における顔料混合物中の(メタ)アクリル系樹脂(A)に対するポリエステル樹脂(B)の質量比〔ポリエステル樹脂(B)/(メタ)アクリル系樹脂(A)〕が0.15以上1.5以下である、請求項1又は2に記載の水系顔料分散体の製造方法。

【請求項4】

剪断応力を与える手段が高圧ホモジナイザーを用いることである、請求項1～3のいずれかに記載の水系顔料分散体の製造方法。

【請求項5】

高圧ホモジナイザーを用いて分散処理を行う際の処理圧力が60MPa以上300MPa以下である、請求項4に記載の水系顔料分散体の製造方法。

10

20

【請求項 6】

高圧ホモジナイザーを用いて分散処理を行う際のパス回数が 3 以上 30 以下である、請求項 4 又は 5 に記載の水系顔料分散体の製造方法。

【請求項 7】

更に、工程 1 の前に下記工程 1 - 1 及び 1 - 2 を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の水系顔料分散体の製造方法。

工程 1 - 1：顔料を、酸基を有する（メタ）アクリル系樹脂（A）で分散して予備分散体を得る工程

工程 1 - 2：工程 1 - 1 で得られた予備分散体にポリエステル樹脂（B）のエマルジョンを添加して、顔料と、酸基を有する（メタ）アクリル系樹脂（A）と、ポリエステル樹脂（B）とを含む顔料混合物を得る工程

10

【請求項 8】

（メタ）アクリル系樹脂（A）及びポリエステル樹脂（B）のいずれもが酸基を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の水系顔料分散体の製造方法。

【請求項 9】

架橋剤（C）が炭素数 3 以上 8 以下の炭化水素基を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル化合物である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の水系顔料分散体の製造方法。

【請求項 10】

水系顔料分散体の全固形分中の顔料の質量比〔顔料 / （水系顔料分散体の全固形分）〕が 0.25 以上 0.85 以下である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の水系顔料分散体の製造方法。

20

【請求項 11】

水系顔料分散体中の顔料と（メタ）アクリル系樹脂（A）との合計量に対する顔料の質量比〔顔料 / （顔料 + （メタ）アクリル系樹脂（A））〕が 0.3 以上 0.95 以下である、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の水系顔料分散体の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の水系顔料分散体と有機溶媒とを混合する、水系インクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、水系顔料分散体、及び該水系顔料分散体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

商品包装印刷や広告等に用いられるラベル印刷等の商業印刷や産業印刷の分野では、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PVC（ポリ塩化ビニル）、PE（ポリエチレン）、PP（ポリプロピレン）、NY（ナイロン）等の樹脂製印刷媒体に対し、従来、溶剤系インクやUV硬化インク等によって印刷が行われてきた。これに対し、環境負荷の低減、省エネルギー、安全性等の観点から、水系インクを用いる印刷方法として、インクジェット記録方式やフレキソ印刷方式、さらにはグラビア印刷方式の活用が求められている。

40

また、印刷物の耐候性や耐水性の観点から、着色剤に顔料を用いる水系インクが主流となってきている。しかしながら、樹脂製印刷媒体は非吸水性であり、水系インクが印刷媒体内部に浸透しないため、水系インク中に含まれる顔料粒子は印刷媒体の表面上に残留する。そのため、従来の水系インクでは該印刷媒体への密着性、耐擦過性が十分でなく、これらを改善する種々の試みがなされてきた。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、耐光性と耐擦過性とを兼備する着色皮膜が得られ貯蔵安定性にも優れた水性顔料分散体等を得ることを目的として、顔料と（メタ）アクリル酸エステル樹脂とポリウレタン樹脂とを含む水性顔料分散体において、樹脂成分として（メタ）アクリル酸エステル樹脂が不揮発分でより多く含まれており、かつポリウレタン樹脂が特定

50

の範囲の平均分散粒子径を有する水性顔料分散体等が開示されている。

特許文献 2 には、優れた分散性等を発揮する顔料水性分散体組成物、及び得られる塗膜が優れた画像濃度等を示すとともに優れた光沢を示す水性インキ組成物の提供を目的として、特定の水性ポリウレタン分散樹脂、顔料及び分散剤を含む顔料水性分散体組成物等が開示されている。

特許文献 3 には、優れた光沢性及びインキ組成物の保存安定性等を有する顔料分散液等を提供することを目的として、顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、架橋剤とを少なくとも含み、前記架橋剤の添加量の有効固形分重量比（架橋剤の量 / （疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂との合計量））が特定の範囲である顔料分散液等が開示されている。

10

特許文献 4 には、PET、PVC、PP、NY 等の樹脂製記録媒体への密着性及び光沢性に優れ、印刷後の記録媒体保管時の耐ブロッキング性にも優れる水系インクとして、着色剤、ポリエステル樹脂粒子、及び変性ポリオレフィン樹脂粒子を含有し、ポリエステル樹脂粒子を構成する樹脂が、特定の範囲のガラス転移温度の非晶質ポリエステルを含み、ポリエステル樹脂粒子と変性ポリオレフィン樹脂粒子の質量比が特定の範囲である水系インクが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2004 - 131586 号公報

20

特開 2013 - 53200 号公報

特開 2005 - 48016 号公報

特開 2016 - 222896 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ここで、特許文献 4 の技術のように、密着性を改善する手法としてインクに定着剤としてポリマーエマルジョンを配合する方法が知られている。しかしながら、ポリマーエマルジョンの含有量が多い水系インクを非吸水性印刷媒体に用いると、インクの保存安定性や印字濃度が低下する傾向にあることが判明した。

30

特許文献 1 の技術では、非吸水性印刷媒体に対する密着性はある程度改善されるものの、高い印字濃度を確保することができない。特許文献 2 の技術では、普通紙に印刷した際の印字濃度は向上するものの、非吸水性印刷媒体に対する密着性及び印字濃度を共に満足するものではない。特許文献 3 の技術では、インク組成物の保存安定性は向上するが、非吸水性印刷媒体に対する密着性及び印字濃度が十分でない。このように、近年高まる保存安定性の向上及び非吸水性印刷媒体に対する優れた密着性と高い印字濃度との両立への要求を満たすには至っていない。

本発明は、保存安定性に優れ、水系インクに用いることにより、非吸水性印刷媒体に対する優れた密着性を維持しつつ、高い印字濃度を有する水系顔料分散体、及び該水系顔料分散体の製造方法を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

水系インクの密着性を向上させるためポリマーエマルジョンを添加すると、顔料粒子同士又は顔料粒子と印刷媒体との接着力を強固にすることができる。その反面、保存安定性が低下し、また、インク液滴が印刷媒体と接触した後、顔料の分散剤とエマルジョンのポリマー間で相分離が発生することで、顔料粒子同士が局所的に凝集し、塗膜表面の平滑性が低下し、印字濃度の低下の原因となる。

そこで、本発明者は、優れた保存安定性を維持でき、その一方で、印刷時のように印刷媒体表面上でインクビヒクルが乾燥する環境では顔料粒子が局所的に凝集することなく、顔料粒子と印刷媒体との接着力を強固に維持できる性能を得ることを目指し、2 種の異な

50

る樹脂を含有するポリマー分散剤で顔料を分散させることにより、上記課題を解決し得ることを見出した。

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明は、次の〔 1 〕及び〔 2 〕に関する。

〔 1 〕顔料をポリマー分散剤で水系媒体に分散させた水系顔料分散体であって、

該ポリマー分散剤が、（メタ）アクリル系樹脂（ A ）とポリエステル樹脂（ B ）とを含有する、水系顔料分散体。

〔 2 〕下記工程 1 及び工程 2 を有する、水系顔料分散体の製造方法。

工程 1：顔料と、酸基を有する（メタ）アクリル系樹脂（ A ）と、ポリエステル樹脂（ B ）とを含む顔料混合物を分散処理して分散体を得る工程

工程 2：工程 1 で得られた分散体を、架橋剤（ C ）を用いて架橋する工程

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、保存安定性に優れ、水系インクに用いることにより、非吸水性印刷媒体に対する優れた密着性を維持しつつ、高い印字濃度を有する水系顔料分散体、及び該水系顔料分散体の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 9 】

〔水系顔料分散体〕

本発明の水系顔料分散体は、顔料をポリマー分散剤で水系媒体に分散させた水系顔料分散体であって、該ポリマー分散剤が、（メタ）アクリル系樹脂（ A ）とポリエステル樹脂（ B ）とを含有する。

なお、「水系媒体」とは、顔料を分散させる媒体中で、水が最大割合を占めている媒体を意味する。

本発明の水系顔料分散体は、保存安定性に優れ、優れた密着性と高い印字濃度を有する良好な印刷物を得ることができるため、フレキソ印刷インキ用、グラビア印刷インキ用、又はインクジェットインク用の水系顔料分散体として好適に用いることができ、特にインクジェットインク用水系顔料分散体として用いることが好ましい。

【 0 0 1 0 】

本発明の水系顔料分散体は、保存安定性に優れ、水系インクに用いることにより非吸水性印刷媒体に対する密着性及び印字濃度を共に向上することができる。その理由は定かではないが、以下のように考えられる。

本発明の水系顔料分散体は、顔料表面にポリマー分散剤が吸着又は固定化された状態で、顔料が水系媒体中で分散していると推定される。そして、該ポリマー分散剤が（メタ）アクリル系樹脂とポリエステル樹脂とを含有することにより、（メタ）アクリル系樹脂は水系媒体中で顔料を安定に分散させ、ポリエステル樹脂は非吸水性印刷媒体に対する密着性を向上させることができると考えられる。更に、（メタ）アクリル系樹脂とポリエステル樹脂とを含有するポリマー分散剤で顔料を分散し、顔料表面に 2 種の樹脂が吸着又は固定化されているため、インクビヒクルの塗膜形成及び乾燥時に樹脂の相分離が起こり難く、表面が平滑な塗膜となり、印字濃度が向上すると推定される。

【 0 0 1 1 】

< 顔料 >

本発明で用いられる顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよく、レーキ顔料、蛍光顔料を用いることもできる。また、必要に応じて、それらと体質顔料を併用することもできる。

無機顔料の具体例としては、カーボンブラック、酸化チタン、酸化鉄、ベンガラ、酸化クロム等の金属酸化物、真珠光沢顔料等が挙げられる。特に黒色インクにおいては、カーボンブラックが好ましい。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。

有機顔料の具体例としては、アゾレーキ顔料、不溶性モノアゾ顔料、不溶性ジスアゾ顔

10

20

30

40

50

料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料類；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、キノフタロン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ベンツイミダゾロン顔料、スレン顔料等の多環式顔料類等が挙げられる。

色相は特に限定されず、ホワイト、ブラック、グレー等の無彩色顔料；イエロー、マゼンタ、シアン、ブルー、レッド、オレンジ、グリーン等の有彩色顔料をいずれも用いることができる。

体質顔料としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、タルク等が挙げられる。

前記顔料は単独で又は２種以上を混合して用いることができる。

【００１２】

本発明において、顔料は、水系顔料分散体中で、ポリマー分散剤で分散された顔料、又は顔料を含有するポリマー分散剤、即ち、顔料を含有するポリマー粒子（以下、単に「顔料含有ポリマー粒子」ともいう）として含有される。

顔料は、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点から、顔料含有ポリマー粒子として含有されることが好ましい。

【００１３】

<ポリマー分散剤>

本発明で用いられるポリマー分散剤は、（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）とポリエステル樹脂（Ｂ）とを含有する。

水系顔料分散体中の（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）に対するポリエステル樹脂（Ｂ）の質量比〔ポリエステル樹脂（Ｂ）／（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）〕は、好ましくは０．１５以上、より好ましくは０．５以上、更に好ましくは１以上、より更に好ましくは１．５以上、より更に好ましくは２以上であり、そして、好ましくは１．５以下、より好ましくは１．０以下、更に好ましくは０．７以下、より更に好ましくは０．５以下である。

水系顔料分散体中でのポリマー分散剤の存在形態は、顔料にポリマー分散剤が吸着している形態、顔料をポリマー分散剤が含有している顔料内包（カプセル）形態、及び顔料にポリマー分散剤が吸着していない形態がある。顔料の分散安定性の観点から、本発明においては顔料をポリマー分散剤が含有する形態、即ち顔料含有ポリマー粒子の形態が好ましく、顔料をポリマー分散剤が含有している顔料内包状態がより好ましい。

【００１４】

〔（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）〕

本発明で用いられる（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）は、顔料の分散安定性の観点から、好ましくは酸基を有し、該酸基のうち少なくとも一部が中和剤で中和されていることが好ましい。これにより、中和後に発現する電荷反発力が大きくなり、水系顔料分散体における顔料粒子の凝集を抑制し、増粘を抑制することができ、保存安定性が向上すると考えられる。

該酸基としては、カルボキシ基（ $-\text{COOM}^1$ ）、スルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{M}^1$ ）、リン酸基（ $-\text{OPO}_3\text{M}^1_2$ ）等の解離して水素イオンが放出されることにより酸性を呈する基、又はそれらの解離したイオン形（ $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OPO}_3^{2-}$ 、 $-\text{OPO}_3^-\text{M}^1$ ）等が挙げられる。上記化学式中、 M^1 は、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを示す。これらの中でも、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点から、カルボキシ基（ $-\text{COOM}^1$ ）が好ましい。

【００１５】

（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）の酸価は、好ましくは 50 mg KOH/g 以上、より好ましくは 70 mg KOH/g 以上であり、そして、好ましくは 300 mg KOH/g 以下、より好ましくは 270 mg KOH/g 以下、更に好ましくは 250 mg KOH/g 以下である。酸価が前記の範囲であれば、酸基及びその中和された酸基の量は十分であり、顔料の分散安定性が確保される。またポリマー分散剤と水系媒体の親和性と、ポリマー分散剤と顔料との相互作用とのバランスの点からも好ましい。

（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）の酸価は、構成するモノマーの質量比から算出すること

10

20

30

40

50

ができる。また、適当な有機溶剤（例えば、メチルエチルケトン（MEK））に（メタ）アクリル系樹脂（A）を溶解又は膨潤させて滴定する方法でも求めることができる。

【0016】

本発明で用いられる（メタ）アクリル系樹脂（A）は、（a-1）カルボキシ基含有モノマー（以下、「（a-1）成分」ともいう）と、（a-2）疎水性モノマー（以下、「（a-2）成分」ともいう）を含むモノマー混合物A（以下、単に「モノマー混合物A」ともいう）を共重合させてなるビニル系ポリマーが好ましい。該ビニル系ポリマーは、（a-1）成分由来の構成単位と（a-2）成分由来の構成単位とを有する。該ビニル系ポリマーは、更に（a-3）マクロモノマー（以下、「（a-3）成分」ともいう）由来の構成単位及び/又は（a-4）ノニオン性モノマー（以下、「（a-4）成分」ともいう）由来の構成単位を含有してもよい。

10

【0017】

〔（a-1）カルボキシ基含有モノマー〕

（a-1）カルボキシ基含有モノマーは、顔料の分散安定性を向上させる観点から、（メタ）アクリル系樹脂（A）のモノマー成分として用いられることが好ましい。（a-1）カルボキシ基含有モノマーとしては、カルボン酸モノマーが用いられる。

該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が、好ましくは（メタ）アクリル酸である。

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少なくとも1種を意味する。

20

【0018】

〔（a-2）疎水性モノマー〕

（a-2）疎水性モノマーは、ポリマー分散剤の顔料への吸着性を向上させ、顔料の分散安定性を向上させる観点から、（メタ）アクリル系樹脂（A）のモノマー成分として用いられることが好ましい。

本明細書において「疎水性」とは、モノマーを25のイオン交換水100gへ飽和するまで溶解させたときに、その溶解量が10g未満であることをいう。（a-2）疎水性モノマーの前記溶解量は、ポリマー分散剤の顔料へ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。

30

（a-2）疎水性モノマーとしては、好ましくは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から選ばれる少なくとも1種である。

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少なくとも1種である。

【0019】

脂肪族アルコール由来の炭化水素基を有する（メタ）アクリレートは、好ましくは炭素数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、ステアシル（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、イソペンチル（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、イソステアシル（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。これらの中でも、より好ましくは炭素数1以上10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1以上8以下のアルキル基を有するものである。

40

50

【 0 0 2 0 】

芳香族基含有モノマーとしては、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、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が好ましく、スチレン系モノマー、芳香族基含有（メタ）アクリレートがより好ましい。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としてはスチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、及びジビニルベンゼンが好ましく、スチレン、 α -メチルスチレンがより好ましい。

また、芳香族基含有（メタ）アクリレートとしては、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）アクリレート等が好ましく、ベンジル（メタ）アクリレートがより好ましい。

10

（a-2）疎水性モノマーは、前記のモノマーを2種以上使用してもよく、スチレン系モノマーと芳香族基含有（メタ）アクリレートを併用してもよい。

【 0 0 2 1 】

〔（a-3）マクロモノマー〕

（a-3）マクロモノマーは、片末端に重合性官能基を有する数平均分子量 500 以上 100,000 以下の化合物であり、顔料の分散安定性を向上させる観点から、（メタ）アクリル系樹脂（A）のモノマー成分として用いることができる。片末端に存在する重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基が好ましく、メタクリロイルオキシ基がより好ましい。

20

（a-3）マクロモノマーの数平均分子量は 1,000 以上 10,000 以下が好ましい。なお、数平均分子量は、溶媒として 1 mmol/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。

（a-3）マクロモノマーとしては、顔料の分散安定性の観点から、芳香族基含有モノマー系マクロモノマー及びシリコン系マクロモノマーが好ましく、芳香族基含有モノマー系マクロモノマーがより好ましい。

芳香族基含有モノマー系マクロモノマーを構成する芳香族基含有モノマーとしては、前記（a-2）疎水性モノマーで記載した芳香族基含有モノマーが挙げられ、スチレン及びベンジル（メタ）アクリレートが好ましく、スチレンがより好ましい。

30

商業的に入手しうるスチレン系マクロモノマーの具体例としては、AS-6（S）、AN-6（S）、HS-6（S）（東亜合成株式会社の商品名）等が挙げられる。

シリコン系マクロモノマーとしては、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。

【 0 0 2 2 】

〔（a-4）ノニオン性モノマー〕

（a-4）ノニオン性モノマーは、顔料の分散安定性の観点から、（メタ）アクリル系樹脂（A）のモノマー成分として用いることができる。

（a-4）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シル（メタ）アクリレート；ポリプロピレングリコール（ $n = 2 \sim 30$ 、 n はオキシプロピレン基の平均付加モル数を示す。以下の n は当該オキシアシル基の平均付加モル数を示す。）（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（ $n = 2 \sim 30$ ）（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（ $n = 1 \sim 30$ ）（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）（ $n = 1 \sim 30$ 、その中のエチレングリコール： $n = 1 \sim 29$ ）（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、ポリプロピレングリコール（ $n = 2 \sim 30$ ）（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）（メタ）アクリレートが好ましく、ポリプロピレングリコール（ $n = 2 \sim 30$ ）（メタ）アクリレートがより好

40

50

ましい。

商業的に入手しうる (a - 4) 成分の具体例としては、新中村化学工業株式会社の N K エステル M - 20 G、同 40 G、同 90 G、同 230 G 等、日油株式会社の プレンマー P E - 90、同 200、同 350 等、P M E - 100、同 200、同 400 等、P P - 500、同 800、同 1000 等、A P - 150、同 400、同 550 等、50 P E P - 300、50 P O E P - 800 B、43 P A P E - 600 B 等が挙げられる。

【0023】

前記 (a - 1) ~ (a - 4) 成分の各成分は、それぞれ単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。

以上のとおり、本発明で用いられる (メタ) アクリル系樹脂 (A) は、顔料の分散安定性を向上させる観点から、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる 1 種以上の (a - 1) カルボキシ基含有モノマー由来の構成単位と、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から選ばれる 1 種以上の (a - 2) 疎水性モノマー由来の構成単位とを含有するビニル系ポリマーであることが好ましく、更に (a - 3) マクロモノマー由来の構成単位、及び (a - 4) ノニオン性モノマー由来の構成単位を含有するビニル系ポリマーであってもよい。

【0024】

(モノマー混合物 A 中における各成分の含有量又は (メタ) アクリル系樹脂 (A) 中における各構成単位の含有量)

(メタ) アクリル系樹脂 (A) 製造時における、(a - 1) 及び (a - 2) 成分のモノマー混合物 A 中における含有量 (未中和量としての含有量。以下同じ) 又は (メタ) アクリル系樹脂 (A) 中における (a - 1) 及び (a - 2) 成分に由来する構成単位の含有量は、顔料の分散安定性を向上させる観点から、次のとおりである。

(a - 1) 成分の含有量は、好ましくは 10 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 75 質量% 以下、より好ましくは 60 質量% 以下、更に好ましくは 50 質量% 以下である。

(a - 2) 成分の含有量は、好ましくは 25 質量% 以上、より好ましくは 40 質量% 以上、更に好ましくは 50 質量% 以上であり、そして、好ましくは 90 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% 以下である。

【0025】

更に (a - 3) 及び / 又は (a - 4) 成分に由来する構成単位を含有する場合の (メタ) アクリル系樹脂 (A) 製造時における、(a - 1) ~ (a - 4) 成分のモノマー混合物 A 中における含有量又は (メタ) アクリル系樹脂 (A) 中における (a - 1) ~ (a - 4) 成分に由来する構成単位の含有量は、顔料の分散安定性を向上させる観点から、次のとおりである。

(a - 1) 成分の含有量は、好ましくは 3 質量% 以上、より好ましくは 5 質量% 以上、更に好ましくは 7 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 28 質量% 以下、更に好ましくは 25 質量% 以下である。

(a - 2) 成分の含有量は、好ましくは 25 質量% 以上、より好ましくは 30 質量% 以上、更に好ましくは 35 質量% 以上であり、そして、好ましくは 65 質量% 以下、より好ましくは 60 質量% 以下、更に好ましくは 55 質量% 以下である。

(a - 3) 成分を含有する場合、(a - 3) 成分の含有量は、好ましくは 3 質量% 以上、より好ましくは 5 質量% 以上、更に好ましくは 8 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。

(a - 4) 成分を含有する場合、(a - 4) 成分の含有量は、好ましくは 5 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 40 質量% 以下、より好ましくは 35 質量% 以下、更に好ましくは 30 質量% 以下である。

【0026】

〔(a-1)成分/(a-2)成分〕の質量比は、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.15以上、更に好ましくは0.25以上であり、そして、好ましくは3以下、より好ましくは2以下、更に好ましくは1以下、より更に好ましくは0.5以下である。

また、(a-3)成分を含有する場合、〔(a-1)成分/〔(a-2)成分+(a-3)成分〕〕の質量比は、好ましくは0.03以上、より好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.1以上であり、そして、好ましくは1以下、より好ましくは0.8以下、更に好ましくは0.6以下、より更に好ましくは0.5以下である。

【0027】

(メタ)アクリル系樹脂(A)の製造)

(メタ)アクリル系樹脂(A)は、前記モノマー混合物Aを塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の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。これらの重合法の中では、溶液重合法が好ましい。

溶液重合法で用いる溶媒に特に制限はないが、極性有機溶媒が好ましい。極性有機溶媒が水混和性を有する場合には、水と混合して用いることもできる。極性有機溶媒としては、炭素数1以上3以下の脂肪族アルコール、炭素数3以上5以下のケトン類、エーテル類、酢酸エチル等のエステル類等が挙げられる。これらの中では、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、又はこれらの1種以上と水との混合溶媒が好ましく、メチルエチルケトン又はそれと水との混合溶媒が好ましい。

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、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物や、t-ブチルペルオキシオクトエート、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物等の公知のラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤の量は、モノマー混合物A 1モルあたり、好ましくは0.001モル以上5モル以下、より好ましくは0.01モル以上2モル以下である。

重合連鎖移動剤としては、オクチルメルカプタン、2-メルカプトエタノール等のメルカプタン類、チウラムジスルフィド類等の公知の連鎖移動剤を用いることができる。

また、重合モノマーの連鎖の様式に制限はなく、ランダム、ブロック、グラフト等のいずれの重合様式でもよい。

【0028】

好ましい重合条件は、使用する重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるが、通常、重合温度は、好ましくは30℃以上、より好ましくは50℃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。重合時間は、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20時間以下、より好ましくは10時間以下である。また、重合雰囲気は、好ましくは窒素ガス雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気である。

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法により、生成したポリマーを単離することができる。また、得られたポリマーは、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して精製することができる。

【0029】

本発明で用いられる(メタ)アクリル系樹脂(A)の数平均分子量は、好ましくは2,000以上、より好ましくは5,000以上、更に好ましくは8,000以上であり、そして、好ましくは100,000以下、より好ましくは80,000以下、更に好ましくは60,000以下である。(メタ)アクリル系樹脂(A)の数平均分子量が前記の範囲であれば、顔料への吸着力が十分であり分散安定性を発現することができる。

なお、数平均分子量の測定は、実施例に記載の方法により行うことができる。

【0030】

〔ポリエステル樹脂(B)〕

本発明で用いられるポリエステル樹脂(B)は、アルコール成分由来の構成単位とカルボン酸成分由来の構成単位を含有し、アルコール成分とカルボン酸成分とを重縮合することにより得ることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 1 】

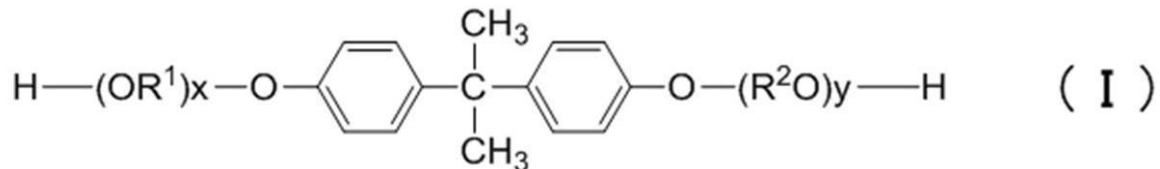
(アルコール成分)

ポリエステル樹脂 (B) の原料モノマーであるアルコール成分は、顔料分散性及び印刷媒体への密着性の観点から、芳香族ジオールを含むことが好ましい。芳香族ジオールとしては、ビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物が好ましい。なお、ビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物とは、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンにオキシアルキレン基を付加した構造全体を意味する。

ビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物は、具体的には下記一般式 (I) で表される化合物が好ましい。

【 0 0 3 2 】

【化 1】



【 0 0 3 3 】

一般式 (I) において、 OR^1 、 R^2O はいずれもオキシアルキレン基であり、好ましくは、それぞれ独立に炭素数 1 以上 4 以下のオキシアルキレン基であり、より好ましくはオキシエチレン基又はオキシプロピレン基である。

x 及び y は、アルキレンオキシドの付加モル数に相当する。更に、カルボン酸成分との反応性の観点から、 x と y の和の平均値は、好ましくは 2 以上であり、そして、好ましくは 7 以下、より好ましくは 5 以下、更に好ましくは 3 以下である。

また、 x 個の OR^1 と y 個の R^2O は、各々同一であっても異なってもよいが、印刷媒体への密着性の観点から、同一であることが好ましい。ビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物は、単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用してもよい。このビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物は、ビスフェノール A のプロピレンオキシド付加物及びビスフェノール A のエチレンオキシド付加物が好ましく、ビスフェノール A のプロピレンオキシド付加物がより好ましい。

前記アルコール成分中におけるビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物の含有量は、顔料分散性及び印刷媒体への密着性の観点から、好ましくは 50 モル % 以上、より好ましくは 60 モル % 以上、更に好ましくは 70 モル % 以上であり、そして、その上限は 100 モル % 以下が好ましい。

【 0 0 3 4 】

ポリエステル樹脂 (B) の原料モノマーであるアルコール成分には、ビスフェノール A のアルキレンオキシド付加物以外に以下の他のアルコール成分を含有してもよい。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール (1, 2 - プロパンジオール)、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素添加ビスフェノール A、ソルビトール、又はそれらのアルキレン (炭素数 2 以上 4 以下) オキシド付加物 (平均付加モル数 1 以上 16 以下) 等が挙げられる。

前記の他のアルコール成分は、単独で又は 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 5 】

(カルボン酸成分)

ポリエステル樹脂 (B) の原料モノマーであるカルボン酸成分には、カルボン酸並びにそれらの酸の無水物及びそれらのアルキル (炭素数 1 以上 3 以下) エステル等が含まれる。

前記カルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸及び 3 価以上の多価カルボン酸が好ましく、印刷媒体への密着性の観点、及びアルコール成分との反応性の観点から、芳香族ジカルボン酸及び脂肪族ジカルボン酸がより好ましく、脂肪族ジカルボン酸が更に好ましい。

芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が好ましく、テレフタル酸がより好ましい。

脂肪族ジカルボン酸としては、不飽和脂肪族ジカルボン酸及び飽和脂肪族ジカルボン酸が挙げられ、不飽和脂肪族ジカルボン酸が好ましい。不飽和脂肪族ジカルボン酸としては、フマル酸、マレイン酸が好ましく、フマル酸がより好ましく、飽和脂肪族ジカルボン酸としては、アジピン酸、コハク酸が好ましい。

脂環式ジカルボン酸としては、シクロヘキサンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸が好ましく、3価以上の多価カルボン酸としては、トリメリット酸、ピロメリット酸が好ましい。

前記カルボン酸成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

10

【0036】

(ポリエステル樹脂(B)の製造)

ポリエステル樹脂(B)は、前記アルコール成分と前記カルボン酸成分とを適宜組み合わせて重縮合して得ることができる。例えば、前記アルコール成分と前記カルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて、必要に応じてエステル化触媒を用いて、130以上250以下の温度で重縮合することにより製造することができる。

エステル化触媒としては、スズ触媒、チタン触媒、三酸化アンチモン、酢酸亜鉛、二酸化ゲルマニウム等の金属化合物等が挙げられる。ポリエステルの合成におけるエステル化反応の反応効率の観点から、スズ触媒が好ましい。スズ触媒としては、酸化ジブチルスズ、ジ(2-エチルヘキサン)酸スズ(II)、これらの塩等が好ましく用いられる。必要に応じて、更に、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸(没食子酸)等のエステル化助触媒を用いてもよい。

20

また、4-tert-ブチルカテコール、ハドロキノン等のラジカル重合禁止剤を併用してもよい。

【0037】

ポリエステル樹脂(B)の軟化点は、印刷媒体への密着性の観点から、好ましくは80以上、より好ましくは85以上、更に好ましくは90以上であり、そして、好ましくは170以下、より好ましくは145以下、更に好ましくは125以下である。

ポリエステル樹脂(B)のガラス転移温度(T_g)は、印刷媒体への密着性の観点から、好ましくは50以上、より好ましくは55以上であり、そして、好ましくは95以下、より好ましくは90以下、更に好ましくは85以下、より更に好ましくは80以下である。

30

ポリエステル樹脂(B)は酸基を有することが好ましい。該ポリエステル樹脂(B)の酸価は、印刷媒体への密着性の観点から、好ましくは5mg KOH/g以上、より好ましくは10mg KOH/g以上、更に好ましくは15mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは40mg KOH/g以下、より好ましくは37mg KOH/g以下、更に好ましくは35mg KOH/g以下である。

軟化点、ガラス転移温度、及び酸価は、いずれも用いるモノマーの種類、配合比率、重縮合の温度、反応時間を適宜調節することにより所望のものを得ることができる。

【0038】

40

<架橋剤(C)>

本発明において、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点から、少なくとも(メタ)アクリル系樹脂(A)は架橋剤(C)で架橋されていることが好ましい。

本発明で用いられる架橋剤(C)は、水を主体とする媒体中で効率よく(メタ)アクリル系樹脂(A)と反応させる観点、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点から、該架橋剤(C)の水溶率(質量比)が好ましくは50%以下、より好ましくは40%以下、更に好ましくは35%以下である。ここで、水溶率%(質量比)とは、室温25にて水90質量部に架橋剤(C)10質量部を溶解したときの溶解率(%)をいう。

50

【 0 0 3 9 】

(メタ)アクリル系樹脂(A)が酸基を有する場合、架橋剤(C)の架橋性官能基は好ましくはエポキシ基である。架橋剤(C)としては、好ましくは分子中に2以上のエポキシ基を有する化合物、より好ましくはグリシジルエーテル基を有する化合物、更に好ましくは炭素数3以上8以下の炭化水素基を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル化合物である。

架橋剤(C)の分子量は、反応容易性、及び水系顔料分散体の保存安定性の観点から、好ましくは120以上、より好ましくは150以上、更に好ましくは200以上であり、そして、好ましくは2000以下、より好ましくは1500以下、更に好ましくは1000以下である。

10

架橋剤(C)のエポキシ当量は、好ましくは90以上、より好ましくは100以上、更に好ましくは110以上であり、そして、好ましくは300以下、より好ましくは200以下、更に好ましくは150以下である。

架橋剤(C)のエポキシ基の数は、効率よく酸基と反応させて水系顔料分散体の保存安定性を高める観点から、1分子あたり2以上であり、そして、1分子あたり好ましくは6以下、市場入手性の観点から、より好ましくは4以下、更に好ましくは3以下である。

【 0 0 4 0 】

架橋剤(C)の具体例としては、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル(水溶率31%)、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル(水溶率27%)、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル(水溶率0%)、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル及びペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルから選ばれる1種以上が好ましい。

20

【 0 0 4 1 】

架橋度[架橋剤(C)の架橋性官能基のモル当量数/(メタ)アクリル系樹脂(A)の酸基のモル当量数]は、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点から、好ましくは0.12以上、より好ましくは0.16以上、更に好ましくは0.2以上であり、そして、好ましくは0.65以下、より好ましくは0.5以下、更に好ましくは0.4以下、より更に好ましくは0.3以下である。

30

本発明における架橋度は(メタ)アクリル系樹脂(A)の酸価と架橋剤(C)の架橋性官能基の当量から計算される見かけの架橋度である。

ポリエステル樹脂(B)が酸基を有する場合、ポリエステル樹脂(B)が有する酸基と架橋剤(C)との間でも架橋構造が形成されるが、本発明においては、ポリマー分散剤の架橋度を制御し、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性及び印字濃度を向上させる観点から、(メタ)アクリル系樹脂(A)の酸基のモル当量数に対する架橋剤(C)の架橋性官能基のモル当量数の比を架橋度の指標とする。

本発明において、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点から、(メタ)アクリル系樹脂(A)は、後述する中和剤により、該(メタ)アクリル系樹脂(A)が有する酸基の一部を中和して顔料を分散させてなり、更に該(メタ)アクリル系樹脂(A)が有する酸基の一部が架橋剤(C)で架橋されてなる架橋構造を有し、架橋されたポリマー分散剤(以下、「架橋ポリマー分散剤」ともいう)で顔料を水系媒体に分散させた水系顔料分散体であることが好ましい。

40

【 0 0 4 2 】

本発明の水系顔料分散体は、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点から、(メタ)アクリル系樹脂(A)及びポリエステル樹脂(B)のいずれもが酸基を有することが好ましい。この場合、(メタ)アクリル系樹脂(A)及びポリエステル樹脂(B)のそれぞれの酸基の一部が架橋剤(C)で架橋されていることがより好ましい

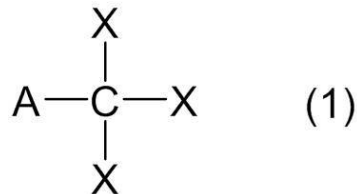
50

。これにより、ポリマー分散剤を構成する（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）及びポリエステル樹脂（Ｂ）のそれぞれの酸基の一部が架橋剤（Ｃ）で架橋され、（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）鎖間、ポリエステル樹脂（Ｂ）鎖間及び（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）鎖とポリエステル樹脂（Ｂ）鎖との間が架橋剤（Ｃ）を介して架橋されてなる架橋構造が形成され、ポリマー分散剤による顔料の分散安定性が向上し、保存安定性、並びに密着性及び印字濃度が向上すると考えられる。

本発明の水系顔料分散体においてポリマー分散剤は、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点から、架橋構造として下記式（１）で表される３つ以上の分岐構造を有することが好ましい。

【００４３】

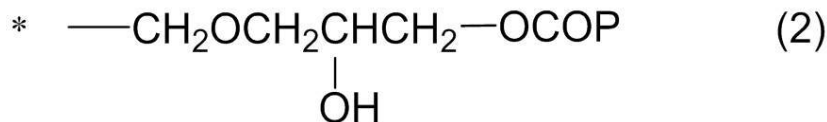
【化２】



（式（１）中、Xは下記式（２）又は（３）で表される基を示し、Aは、Xで表される基又はエチル基を示す。）

【００４４】

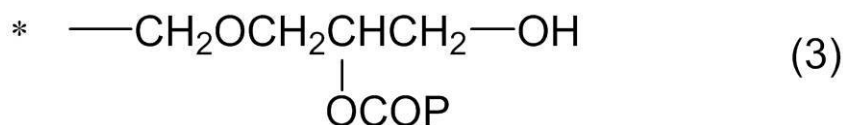
【化３】



（式（２）中、Pは（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）の分子鎖又はポリエステル樹脂（Ｂ）の分子鎖を示し、*は式（１）中の第４級炭素原子との結合部位を示す。）

【００４５】

【化４】



（式（３）中、P及び*は前記と同様である。）

【００４６】

水系顔料分散体の全固形分中の顔料の質量比〔顔料／（水系顔料分散体の全固形分）〕は、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性、印字濃度及び生産性の観点から、好ましくは０．２５以上、より好ましくは０．３以上、更に好ましくは０．３５以上であり、そして、好ましくは０．８５以下、より好ましくは０．７５以下、更に好ましくは０．６５以下、より更に好ましくは０．５５以下である。

水系顔料分散体中の顔料と（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）との合計量に対する顔料の質量比〔顔料／〔顔料＋（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）〕〕は、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性、印字濃度及び生産性の観点から、好ましくは０．３以上、より好ましくは０．５以上、更に好ましくは０．７以上であり、そして、好ましくは０．９５以下、より好ましくは０．９以下、更に好ましくは０．８５以下である。

【００４７】

〔水系顔料分散体の製造方法〕

本発明の水系顔料分散体は、顔料と、（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）と、ポリエステル樹脂（Ｂ）とを含有する混合物を分散処理する方法や、顔料と、（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）及びポリエステル樹脂（Ｂ）のいずれか一方とを分散処理した後、更に他方を添加

10

20

30

40

50

する方法等により製造することができる。

(メタ)アクリル系樹脂(A)及びポリエステル樹脂(B)は、それぞれポリマー粒子を水系媒体中に分散した分散体として用いてもよく、必要に応じて界面活性剤のような分散剤を含有していてもよい。該分散体は、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。

(メタ)アクリル系樹脂(A)の市販の分散体としては、例えば、「ジョンクリル390」、「ジョンクリル7100」、「ジョンクリル734」、「ジョンクリル538」(以上、BASFジャパン株式会社製、商品名)等のアクリル樹脂、「ビニブラン701」(日信化学工業株式会社製、商品名)等の塩化ビニル-アクリル系樹脂等の分散体が挙げられる。

10

ポリエステル樹脂(B)の市販の分散体としては、例えば、「エリーテルKA-5034」、「エリーテルKA-5071S」、「エリーテルKZA-1734」、「エリーテルKZA-6034」、「エリーテルKZA-1449」、「エリーテルKZA-0134」、「エリーテルKZA-3556」(以上、ユニチカ株式会社製、商品名)が挙げられる。

【0048】

(メタ)アクリル系樹脂(A)が酸基を有する場合、本発明の水系顔料分散体は、保存安定性、並びに密着性、印字濃度及び生産性の観点から、下記の工程1を有する方法により、効率的に製造することが好ましい。

工程1: 顔料と、酸基を有する(メタ)アクリル系樹脂(A)と、ポリエステル樹脂(B)とを含む顔料混合物を分散処理して分散体を得る工程

20

【0049】

(工程1)

本発明の水系顔料分散体は、保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点から、更に、工程1の前に下記工程1-1及び工程1-2を有する方法により製造することが好ましい。

工程1-1: 顔料を、酸基を有する(メタ)アクリル系樹脂(A)で分散して予備分散体を得る工程

工程1-2: 工程1-1で得られた予備分散体にポリエステル樹脂(B)のエマルジョンを添加して、顔料と、酸基を有する(メタ)アクリル系樹脂(A)と、ポリエステル樹脂(B)とを含む顔料混合物を得る工程

30

【0050】

(工程1-1)

工程1-1では、まず、酸基を有する(メタ)アクリル系樹脂(A)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、得られた有機溶媒溶液に加えて混合し、水中油型の分散体を得る方法が好ましい。(メタ)アクリル系樹脂(A)の有機溶媒溶液に加える順序に制限はないが、水、中和剤、顔料の順に加えることが好ましい。

(メタ)アクリル系樹脂(A)を溶解させる有機溶媒に制限はないが、炭素数1以上3以下の脂肪族アルコール、ケトン類、エーテル類、エステル類等が好ましく、顔料への濡れ性、(メタ)アクリル系樹脂(A)の溶解性、及び(メタ)アクリル系樹脂(A)の顔料への吸着性を向上させる観点から、炭素数4以上8以下のケトンがより好ましく、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが更に好ましく、メチルエチルケトンがより更に好ましい。(メタ)アクリル系樹脂(A)を溶液重合法で合成した場合には、重合で用いた溶媒をそのまま用いてもよい。

40

【0051】

(中和)

(メタ)アクリル系樹脂(A)の酸基の一部は、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性、印字濃度及び生産性の観点から、中和剤を用いて中和されることが好ましい。中和する場合は、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。

中和剤としては、アルカリ金属水酸化物、アンモニア等が挙げられる。アルカリ金属水

50

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るが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。中和剤は、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点から、アルカリ金属水酸化物が好ましい。また、(メタ)アクリル系樹脂(A)を予め中和しておいてもよい。

中和剤は、十分かつ均一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、前記と同様の観点から、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50質量%以下、より好ましくは25質量%以下である。

中和剤の使用当量は、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点から、好ましくは10モル%以上、より好ましくは30モル%以上、更に好ましくは50モル%以上であり、また、好ましくは80モル%以下、より好ましくは75モル%以下である。

10

ここで中和剤の使用当量は、次式によって求めることができる。中和剤の使用当量が100モル%以下の場合、中和度と同義であり、次式で中和剤の使用当量が100モル%を超える場合には、中和剤が(メタ)アクリル系樹脂(A)の酸基に対して過剰であることを意味し、この時の(メタ)アクリル系樹脂(A)の中和度は100モル%とみなす。

中和剤の使用当量(モル%) = $\left[\left\{ \text{中和剤の添加質量(g)} / \text{中和剤の当量} \right\} / \left\{ \left(\text{メタ} \right) \text{アクリル系樹脂(A)の酸価(mg KOH/g)} \times \left(\text{メタ} \right) \text{アクリル系樹脂(A)の質量(g)} \right\} / (56 \times 1,000) \right] \times 100$

【0052】

20

(予備分散体中の各成分の含有量)

予備分散体中の各成分の含有量は、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性、印字濃度及び生産性の観点から、以下のとおりである。

工程1-1における顔料の予備分散体中の含有量は、好ましくは5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%以上であり、そして、好ましくは45質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下である。

工程1-1における(メタ)アクリル系樹脂(A)の予備分散体中の含有量は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5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%以下である。

30

工程1-1における有機溶媒の予備分散体中の含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは7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。

工程1-1における水の予備分散体中の含有量は、好ましくは35質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは45質量%以上であり、そして、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは60質量%以下である。

【0053】

予備分散体中の顔料と(メタ)アクリル系樹脂(A)との合計量に対する顔料の質量比 $\left[\text{顔料} / \left\{ \text{顔料} + \left(\text{メタ} \right) \text{アクリル系樹脂(A)} \right\} \right]$ は、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性、印字濃度及び生産性の観点から、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.5以上、更に好ましくは0.7以上であり、そして、好ましくは0.95以下、より好ましくは0.9以下、更に好ましくは0.85以下である。

40

【0054】

工程1-1において、予備分散体を得る分散方法に特に制限はなく、アンカー翼、ディスペー翼等の一般に用いられている混合攪拌装置を用いることができる。中でも高速攪拌混合装置が好ましい。

工程1-1における分散処理の温度は、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25℃以下である。

工程1-1における分散時間は、好ましくは0.5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、より更に好

50

ましく 3 時間以下である。

【 0 0 5 5 】

〔 工程 1 - 2 〕

工程 1 - 2 は、工程 1 - 1 で得られた予備分散体にポリエステル樹脂 (B) のエマルジョンを添加して、顔料と、酸基を有する (メタ) アクリル系樹脂 (A) と、ポリエステル樹脂 (B) とを含む顔料混合物を得る工程である。

ポリエステル樹脂 (B) のエマルジョンは、ポリエステル樹脂 (B) 粒子が水系媒体に分散されてなる。必要に応じて界面活性剤のような分散剤を含有していてもよい。ポリエステル樹脂 (B) のエマルジョンは、印刷媒体への密着性を向上させ、印字濃度の高い印刷物を得るための定着エマルジョンとしても作用する。

10

【 0 0 5 6 】

ポリエステル樹脂 (B) のエマルジョンは、ポリエステル樹脂 (B) を水系媒体に添加して分散機等によって分散処理を行う方法、ポリエステル樹脂 (B) に水系媒体を徐々に添加して転相乳化させる方法等が挙げられる。中でも、印刷媒体への密着性を向上させ、印字濃度の高い印刷物を得る観点から、転相乳化による方法が好ましい。転相乳化法としては、例えば特開 2 0 1 6 - 2 2 2 8 9 6 号公報に記載の方法が挙げられ、先ずポリエステル樹脂 (B) を有機溶媒に溶解させ、次いで、この溶液に水系媒体を添加して転相し、その後、有機溶媒を除去する方法が好ましい。

【 0 0 5 7 】

ポリエステル樹脂 (B) のエマルジョン中のポリエステル樹脂 (B) 粒子の含有量は、ポリエステル樹脂 (B) のエマルジョンの分散安定性、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性、印字濃度及び生産性の観点から、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 6 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 4 0 質量 % 以下である。

20

【 0 0 5 8 】

(顔料混合物中の各成分の含有量)

顔料混合物中の各成分の含有量は、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性、印字濃度及び生産性の観点から、以下のとおりである。

顔料混合物中の顔料の含有量は、好ましくは 3 質量 % 以上、より好ましくは 5 質量 % 以上、更に好ましくは 7 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 3 0 質量 % 以下、より好ましくは 2 0 質量 % 以下、更に好ましくは 1 5 質量 % 以下である。

30

顔料混合物中の (メタ) アクリル系樹脂 (A) の含有量は、好ましくは 1 質量 % 以上、より好ましくは 1 . 5 質量 % 以上、更に好ましくは 2 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 2 0 質量 % 以下、より好ましくは 1 0 質量 % 以下、更に好ましくは 5 質量 % 以下である。

顔料混合物中のポリエステル樹脂 (B) の含有量は、好ましくは 1 質量 % 以上、より好ましくは 2 質量 % 以上、更に好ましくは 5 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 3 0 質量 % 以下、より好ましくは 2 0 質量 % 以下、更に好ましくは 1 5 質量 % 以下である。

顔料混合物中の有機溶媒の含有量は、好ましくは 5 質量 % 以上、より好ましくは 7 質量 % 以上、更に好ましくは 1 0 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 3 0 質量 % 以下、より好ましくは 2 5 質量 % 以下、更に好ましくは 2 0 質量 % 以下である。

40

顔料混合物中の水の含有量は、好ましくは 3 5 質量 % 以上、より好ましくは 4 0 質量 % 以上、更に好ましくは 4 5 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 8 0 質量 % 以下、より好ましくは 7 5 質量 % 以下、更に好ましくは 7 0 質量 % 以下である。

顔料混合物中の (メタ) アクリル系樹脂 (A) に対するポリエステル樹脂 (B) の質量比 [ポリエステル樹脂 (B) / (メタ) アクリル系樹脂 (A)] は、好ましくは 0 . 1 5 以上、より好ましくは 0 . 5 以上、更に好ましくは 1 以上、より更に好ましくは 1 . 5 以上、より更に好ましくは 2 以上であり、そして、好ましくは 1 5 以下、より好ましくは 1 0 以下、更に好ましくは 7 以下、より更に好ましくは 5 以下である。

【 0 0 5 9 】

50

顔料混合物の分散処理は、剪断応力を加えて、顔料粒子の平均粒径を所望の粒径とするよう制御して行うことが好ましい。

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（Microfluidic社製）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）、ピコミル（浅田鉄工株式会社製）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。これらの中では、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分散処理を行う場合、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。

10

処理圧力は、生産性及び経済性の観点から、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300MPa以下、より好ましくは250MPa以下である。

また、パス回数は、好ましくは3以上、より好ましくは7以上であり、そして、好ましくは30以下、より好ましくは20以下である。

【0060】

工程1は、更に分散体から、公知の方法で有機溶媒を除去することで、水系顔料分散体を得ることが好ましい。得られた水系顔料分散体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0.1質量%以下、より好ましくは0.01質量%以下である。

20

また必要に応じて、有機溶媒を留去する前に分散体を加熱攪拌処理することもできる。

【0061】

（工程2）

本発明の水系顔料分散体は、保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点から、工程1に加えて、更に下記工程2を有することが好ましい。

工程2：工程1で得られた分散体を、架橋剤（C）を用いて架橋する工程

工程2より、架橋ポリマー分散剤で顔料を水系媒体に分散させた水系顔料分散体を得られる。

本発明においては、工程1により、（メタ）アクリル系樹脂（A）が有する酸基の一部を中和して顔料を分散させ、分散体を得た後、工程2により、更に該（メタ）アクリル系樹脂（A）が有する酸基の一部を架橋剤（C）と反応させて架橋構造を形成させ、架橋ポリマー分散剤で顔料を水系媒体に分散させた水系顔料分散体とすることが好ましい。

30

更に、前述のとおり、（メタ）アクリル系樹脂（A）及びポリエステル樹脂（B）のいずれもが酸基を有する場合、ポリマー分散剤を構成する（メタ）アクリル系樹脂（A）及びポリエステル樹脂（B）のそれぞれの酸基の一部が架橋剤（C）で架橋され、（メタ）アクリル系樹脂（A）鎖間、ポリエステル樹脂（B）鎖間及び（メタ）アクリル系樹脂（A）鎖とポリエステル樹脂（B）鎖との間が架橋剤（C）で架橋されてなる架橋構造が形成されることが考えられる。

【0062】

（架橋反応）

工程2では、工程1で得られた分散体と架橋剤（C）とを混合し、架橋処理することが好ましい。

40

工程2における架橋剤（C）の使用量は、（メタ）アクリル系樹脂（A）の酸基のモル当量数に対する架橋剤（C）の架橋性官能基のモル当量数の比で、水系顔料分散体の保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点から、好ましくは0.12以上、より好ましくは0.16以上、更に好ましくは0.2以上であり、そして、好ましくは0.65以下、より好ましくは0.5以下、更に好ましくは0.4以下、より更に好ましくは0.3以下である。

【0063】

架橋処理の時間は、架橋反応の完結と経済性の観点から、好ましくは0.5時間以上、

50

より好ましくは１時間以上、更に好ましくは１．５時間以上、より更に好ましくは３時間以上であり、そして、好ましくは１２時間以下、より好ましくは１０時間以下、更に好ましくは８時間以下、より更に好ましくは５時間以下である。

架橋処理の温度は、前記と同様の観点から、好ましくは４０℃以上、より好ましくは５０℃以上、更に好ましくは６０℃以上、より更に好ましくは７０℃以上であり、そして、好ましくは９５℃以下、より好ましくは９０℃以下である。

【００６４】

本発明の水系顔料分散体には、乾燥防止のために保湿剤としてグリセリンやトリエチレングリコール等を１質量％以上１０質量％以下含有してもよいし、防黴剤等の添加剤を含有してもよい。該添加剤は顔料を分散するときに配合してもよいし、顔料の分散後や架橋反応後に配合してもよい。

10

【００６５】

本発明の水系顔料分散体は、好ましくは顔料含有ポリマー粒子が水を主媒体とする水系媒体中に分散しているものである。ここで、顔料含有ポリマー粒子の形態は特に制限はなく、少なくとも顔料とポリマーにより粒子が形成されていればよい。すなわち、少なくとも、顔料と、（メタ）アクリル系樹脂（Ａ）及びポリエステル樹脂（Ｂ）により粒子が形成されていればよい。例えば、ポリマーに顔料が内包された粒子形態、ポリマー中に顔料が均一に分散された粒子形態、ポリマーの粒子表面に顔料が露出された粒子形態等が含まれ、これらの混合物も含まれる。

更に、得られた水系顔料分散体は、顔料含有ポリマー粒子に加えて、更にポリエステル樹脂（Ｂ）が水系媒体中に分散している形態、すなわち顔料を含有しない樹脂（Ｂ）粒子の形態をとっていてもよい。

20

【００６６】

本発明の水系顔料分散体の不揮発成分濃度（固形分濃度）は、該分散体の分散安定性を向上させる観点及び水系インク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。

なお、水系顔料分散体の固形分濃度は、実施例に記載の方法により測定される。

水系顔料分散体中の顔料含有ポリマー粒子の平均粒径は、粗大粒子を低減し、保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点、更にインクジェット記録用水系顔料分散体として用いる場合には水系インクの吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは５０ｎｍ以上、より好ましくは６０ｎｍ以上、更に好ましくは７０ｎｍ以上であり、そして、好ましくは２００ｎｍ以下、より好ましくは１６０ｎｍ以下、更に好ましくは１５０ｎｍ以下である。

30

なお、水系顔料分散体の平均粒径、好ましくは顔料含有ポリマー粒子の平均粒径は、実施例に記載の方法により測定される。

また、水系インク中の顔料含有ポリマー粒子の平均粒径は、水系顔料分散体中の平均粒径と同じであり、好ましい平均粒径の態様は、水系顔料分散体中の平均粒径の好ましい態様と同じである。

【００６７】

40

〔水系インク〕

本発明の水系顔料分散体は、水系インク（以下、「水系インク」又は「インク」ともいう）に含有させて用いることが好ましい。これにより、水系インクの保存安定性、並びに非吸水性印刷媒体に対する密着性及び印字濃度を高めることができる。本発明の水系顔料分散体は、そのまま水系インクとして使用することができるが、水系インクの保存安定性、密着性及び印字濃度を向上させる観点から、更に有機溶媒を含有することが好ましい。該有機溶媒は、沸点９０℃以上の有機溶媒を１種以上含むことが好ましい。該有機溶媒の沸点の加重平均値は、好ましくは１５０℃以上、より好ましくは１８０℃以上であり、そして、好ましくは２４０℃以下、より好ましくは２２０℃以下、更に好ましくは２００℃以下である。

50

前記有機溶媒としては、多価アルコール、多価アルコールアルキルエーテル、含窒素複素環化合物、アミド、アミン、含硫黄化合物等が挙げられる。これらの中では、多価アルコール及び多価アルコールアルキ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、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン及びジエチレングリコールジエチルエーテルから選ばれる１種以上がより好ましく、プロピレングリコールが更に好ましい。

【 0 0 6 8 】

水系インクは、密着性及び印字濃度等を向上させる観点から、更に顔料を含有しないポリマー粒子の水分散体を含有してもよい。顔料を含有しないポリマー粒子の水分散体は定着助剤として機能することができる。本発明の水系顔料分散体に用いられるポリマー分散剤は２種の異なる樹脂が顔料に吸着又は固定化していると考えられる。そのため、水系インクが更に顔料を含有しないポリマー粒子を含有する場合においても、該ポリマー粒子とポリマー分散剤の親和性により印刷媒体上で平滑な塗膜が得られ、顔料粒子が局所的に凝集することを抑制し、印字濃度を低下することなく、密着性を向上させることができる。

【 0 0 6 9 】

顔料を含有しないポリマー粒子を構成するポリマーとしては、ポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂及びポリエステル樹脂等の縮合系ポリマー；アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン－アクリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン－ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂及びアクリルシリコン系樹脂等のビニル系ポリマーが挙げられる。

顔料を含有しないポリマー粒子の水分散体は、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。顔料を含有しないポリエステル樹脂粒子の水分散体を用いる場合には、前述のポリエステル樹脂（Ｂ）のエマルションを用いてもよい。

顔料を含有しないポリオレフィン樹脂粒子の分散体の市販品としては、例えば、日本製紙株式会社製、アウローレン（登録商標）シリーズの、１５０Ｓ、２５０Ｓ、３５０Ｓ、３５１Ｓ、３５３Ｓ、３５９Ｓ、ＡＥ－２０２、ＡＥ－３０１、スーパークロン（登録商標）シリーズの、８２２、８９２Ｌ、９３０、８４２ＬＭ、８５１Ｌ、３２２８Ｓ、３２２１Ｓ、２３１９Ｓ；東洋紡株式会社製、ハードレン（登録商標）シリーズの、ＣＹ－９１２２Ｐ、ＣＹ－９１２４Ｐ、ＨＭ－２１Ｐ、Ｍ－２８Ｐ、Ｆ－２Ｐ、Ｆ－６Ｐ、ＣＹ－１１３２、ＮＺ－１００４；ユニチカ株式会社製、アローベース（登録商標）シリーズの、ＳＢ－１２００、ＳＥ－１２００、ＳＢ－１０１０等が挙げられる。

顔料を含有しないポリウレタン樹脂粒子の分散体の市販品としては、「NeoRez R-9603」（ＤＳＭ Coating Resins社製、商品名）、「ＷＢＲ－２０１８」「ＷＢＲ－２０００Ｕ」（大成ファインケミカル株式会社製、商品名）等が挙げられる。

顔料を含有しないビニル系ポリマー粒子の分散体の市販品としては、例えば、「Neocryl A-1127」（ＤＳＭ Coating Resins社製、商品名、アニオン性自己架橋水系アクリル樹脂）、「ジョンクリル３９０」、「ジョンクリル７１００」、「ジョンクリル７６００」、「ジョンクリル５３７Ｊ」、「ジョンクリルＰＤＸ－７１６４」、「ジョンクリル５３８Ｊ」、「ジョンクリル７８０」（ＢＡＳＦジャパン株式会社製、商品名）等のアクリル樹脂、「ＳＲ－１００」、「ＳＲ１０２」（以上、日本エイアンドエル株式会社製、商品名）等のスチレン－ブタジエン樹脂、及び「ビニブラン７００」、「ビニブラン７０１」（日信化学工業株式会社製、商品名）等の塩化ビニル系樹脂等が挙げられる。

水系インク中の、顔料を含有しないポリマー粒子の水分散体の配合量は、水系インクの保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点から、固形分として、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは７質量％以下、更に好ましくは５質量％以下である。

【 0 0 7 0 】

水系インクは、更に必要に応じて、水系インクに通常用いられる保湿剤、湿潤剤、浸透剤、界面活性剤、粘度調整剤、消泡剤、防腐剤、防黴剤、防錆剤等の各種添加剤を添加し、更にフィルター等による濾過処理を行うことができる。

10

20

30

40

50

水系インクの各成分の含有量、インク物性は以下のとおりである。

【0071】

(顔料の含有量)

水系インク中の顔料の含有量は、印字濃度の観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは3質量%以上であり、そして、溶媒揮発時のインク粘度を低くし、保存安定性を向上させる観点から、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質量%以下である。

(顔料とポリマー分散剤との合計含有量)

水系インク中の顔料とポリマー分散剤との合計含有量は、密着性の観点から、好ましくは2質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、より更に好ましくは7質量%以上であり、そして、溶媒揮発時のインク粘度を低くし、保存安定性を向上させる観点から、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12質量%以下である。

10

(有機溶媒の含有量)

水系インク中の有機溶媒の含有量は、水系インクの保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点から、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは7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20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下である。

(水の含有量)

水系インク中の水の含有量は、水系インクの保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点から、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70質量%以上であり、そして、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下である。

20

【0072】

水系インクにおける全固形分中の顔料の質量比[顔料/(水系インク的全固形分)]は、水系インクの保存安定性、並びに密着性及び印字濃度の観点から、好ましくは0.25以上、より好ましくは0.3以上、更に好ましくは0.35以上、より更に好ましくは0.4以上であり、そして、好ましくは0.75以下、より好ましくは0.7以下、更に好ましくは0.6以下、より更に好ましくは0.5以下である。

【0073】

30

(水系インク物性)

水系インクの32の粘度は、保存安定性の観点から、好ましくは2 mPa・s以上、より好ましくは3 mPa・s以上、更に好ましくは5 mPa・s以上であり、そして、好ましくは12 mPa・s以下、より好ましくは9 mPa・s以下、更に好ましくは7 mPa・s以下である。

水系インクの粘度は、E型粘度計を用いて測定できる。

水系インクの20のpHは、保存安定性の観点から、好ましくは7.0以上、より好ましくは7.2以上、更に好ましくは7.5以上である。また、部材耐性、皮膚刺激性の観点から、pHは、好ましくは11以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは9.5以下である。

40

水系インクの20のpHは、常法により測定できる。

【0074】

水系インクは、フレキソ印刷インキ用、グラビア印刷インキ用、又はインクジェットインク用として好適に用いることができ、特にインクジェットインク用として用いることが好ましい。公知のインクジェット記録装置に装填し、印刷媒体にインク液滴として吐出させて画像等を記録することができる。

インクジェット記録装置としては、サーマル式及びピエゾ式があるが、本発明の水系顔料分散体を含む水系インクは、ピエゾ式のインクジェット記録用水系インクとして用いることがより好ましい。

用いることができる印刷媒体としては、高吸水性の普通紙、低吸水性のコート紙、非吸

50

水性の樹脂フィルムが挙げられる。コート紙としては、汎用光沢紙、多色フォームグロス紙等が挙げられる。樹脂フィルムとしては、好ましくはポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、及びポリエチレンフィルムから選ばれる少なくとも1種である。当該樹脂フィルムは、コロナ処理された基材を用いてもよい。

一般的に入手できる樹脂フィルムとしては、例えば、ルミラーT60（東レ株式会社製、ポリエステル）、PVC80B P（リンテック株式会社製、塩化ビニル）、DGS-210WH（ローランドディーゼル株式会社製、塩化ビニル）、透明塩ビRE-137（株式会社ミマキエンジニアリング製、塩化ビニル）、カィナスKEE70CA（リンテック株式会社製、ポリエチレン）、ユボSG90 PAT1（リンテック株式会社製、ポリプロピレン）、FOR、FOA（いずれもフタムラ化学株式会社製、ポリプロピレン）、ボニールRX（興人フィルム&ケミカルズ株式会社製、ナイロン）、エンブレムONBC（ユニチカ株式会社製、ナイロン）等が挙げられる。

【実施例】

【0075】

以下の調製例、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、調製例、実施例及び比較例で得られた分散体の各種物性を、下記方法により測定、評価した。

【0076】

（1）（メタ）アクリル系樹脂（A）の数平均分子量の測定

N, N - ジメチルホルムアミドに、リン酸及びリチウムプロマイドをそれぞれ60 mmol/Lと50 mmol/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-8320GPC）、東ソー株式会社製カラム（TSKgel SuperAWM-H、TSKgel SuperAW3000、TSKgel guardcolumn SuperAW-H）、流速：0.5 mL/min〕により、標準物質として分子量既知の単分散ポリスチレンキット〔PSt Quick B（F-550、F-80、F-10、F-1、A-1000）、PSt Quick C（F-288、F-40、F-4、A-5000、A-500）、東ソー株式会社製〕を用いて測定した。

測定サンプルは、ガラスバイアル中に（メタ）アクリル系樹脂（A）0.1 gを前記溶離液10 mLと混合し、25℃で10時間、マグネチックスターラーで攪拌し、シリンジフィルター（DISMIC-13HP PTFE 0.2 μm、アドバンテック株式会社製）で濾過したものをを用いた。

【0077】

（2）水系顔料分散体の平均粒径の測定

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）を用いて測定されるキュムラント平均粒径を、水系顔料分散体の平均粒径とした。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、通常 5×10^{-3} %程度で行った。

【0078】

（3）固形分濃度の測定

30 mLのポリプロピレン製容器（径=40 mm、高さ=30 mm）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、そこへサンプル約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15分間放置し、質量を測定した。揮発分除去後のサンプルの質量を固形分として、添加したサンプルの質量で除して固形分濃度とした。

【0079】

<（メタ）アクリル系樹脂（A）の調製>

調製例 1 - 1

メタクリル酸（和光純薬工業株式会社製、試薬）30部、スチレン（和光純薬工業株式会社製、試薬）100部、スチレンマクロマー（東亜合成株式会社製、商品名：AS-6S、数平均分子量：6,000、固形分濃度50%）60部（固形分として30部）、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（日油株式会社製、商品名：ブレンマーPP-800、プロピレンオキシド平均付加モル数13、末端：水酸基）40部を混合し、モノマー混合液を調製した。反応容器内に、メチルエチルケトン（MEK）20部及び2-メルカプトエタノール（重合連鎖移動剤）0.3部、前記モノマー混合液の10%を入れて混合し、窒素ガス置換を十分に行った。

一方、滴下ロートに、モノマー混合液の残り（前記モノマー混合液の90%）、前記重合連鎖移動剤0.27部、MEK60部、及びアゾ系ラジカル重合開始剤（和光純薬工業株式会社製、商品名：V-65、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル））2.2部の混合液を入れ、窒素雰囲気下、反応容器内の前記モノマー混合液を撹拌しながら65℃まで昇温し、滴下ロート中の混合液を3時間かけて滴下した。滴下終了から65℃で2時間経過後、前記重合開始剤0.3部をMEK5部に溶解した溶液を加え、更に65℃で2時間、70℃で2時間熟成させ、（メタ）アクリル系樹脂（A-1）（酸価：98mg KOH/g、数平均分子量：50,000）の溶液を得た。

【0080】

調製例1-2

アクリル酸（和光純薬工業株式会社製、試薬）60部、スチレン（和光純薬工業株式会社製）130部、メチルスチレン（和光純薬工業株式会社製、試薬）10部を混合しモノマー混合液を調製した。反応容器内に、MEK20部、2-メルカプトエタノール（重合連鎖移動剤）0.3部、及び前記モノマー混合液の10%を入れて混合し、窒素ガス置換を十分に行った。

一方、滴下ロートに、モノマー混合液の残り（前記モノマー混合液の90%）、前記重合連鎖移動剤0.27部、MEK60部及びアゾ系ラジカル重合開始剤（V-65）2.2部の混合液を入れ、以降は調製例1-1と同様にして、（メタ）アクリル系樹脂（A-2）（酸価：234mg KOH/g、数平均分子量：11,000）の溶液を得た。

【0081】

< ポリエステル樹脂（B）エマルションの調製 >

調製例2-1

温度計、ステンレス製撹拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した10Lの四つ口フラスコの内部を窒素置換し、ポリオキシプロピレン（2.2）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン3534g、テレフタル酸1173g、及び酸化ジブチルスズ10gを入れ、窒素雰囲気下、撹拌しながら、230℃に昇温し、5時間保持した後、更にフラスコ内の圧力を下げ、8.3kPaにて1時間保持した。その後、210℃まで冷却し、大気圧に戻した後、フマル酸293g及び4-tert-ブチルカテコール2.5gを加え、210℃で5時間保持した後に、更にフラスコ内の圧力を下げ、8.3kPaにて4時間保持させて、ポリエステル樹脂（B-1）を得た。

得られたポリエステル樹脂（B-1）の軟化点は104℃、ガラス転移温度は63℃、酸価は20mg KOH/gであった。

窒素導入管、還流冷却管、撹拌器「スリーワンモーターBL300」（新東科学株式会社製）及び熱電対を装備した1Lの四つ口フラスコに、ポリエステル樹脂（B-1）を200g入れ、30℃でメチルエチルケトン200gと混合し樹脂を溶解させた。次いで、5質量%水酸化ナトリウム水溶液37.1gを添加して30分撹拌し、有機溶媒系スラリーを得た。30℃、撹拌下、20mL/minの速度で脱イオン水600gを滴下した。その後、60℃に昇温した後、80kPa~30kPaに段階的に減圧していきながらメチルエチルケトンを留去し、更に一部の水を留去した。25℃まで冷却後、150メッシュの金網で濾過し、脱イオン水にて固形分濃度を30%に調整し、ポリエステル樹脂（B-1）のエマルションを得た。

【0082】

< 水系顔料分散体の製造 >

実施例 1

(工程 1 - 1)

調製例 1 - 1 で得られたポリマー溶液を減圧乾燥させて得られた (メタ) アクリル系樹脂 (A - 1) 35 部を MEK 40 部と混合し、更に 5 N 水酸化ナトリウム水溶液 (水酸化ナトリウム固形分 16.9%、和光純薬工業株式会社製、容量滴定用) 10 部を加え、中和剤の使用当量が 70 モル% になるように (メタ) アクリル系樹脂 (A - 1) を中和した。次いで、イオン交換水 180 部を加え、その中にカーボンプラック顔料 (C. I. ピグメント・ブラック 7、キャボットスペシャルティケミカルズ社製、商品名「Monarch 717」) 100 部を加え、ディスパー (浅田鉄工株式会社製、商品名「ウルトラディスパー」) を用いて、20 でディスパー翼を 7,000 rpm で回転させる条件で 60 分間攪拌し、予備分散体 (1) を得た。

10

(工程 1 - 2)

工程 1 - 1 で得られた予備分散体 (1) に対し、ポリエステル樹脂 (B - 1) のエマルション (固形分 30%) を 375 部 (有効固形分 112.5 部)、MEK を 40 部、イオン交換水 (W1) を 400 部加え、顔料混合物を得た。

(工程 1)

工程 1 - 2 で得られた顔料混合物を、マイクロフルイダイザー (Microfluidics 社製、商品名) を用いて 200 MPa の圧力で 10 パス分散処理し、分散液を得た。

得られた分散液にイオン交換水 (W2) を 200 部加え、攪拌した後、減圧下、60 で MEK を除去し、更に一部の水を除去し、孔径 5 μ m のフィルター (アセチルセルロース膜、外径: 2.5 cm、富士フイルム株式会社製) を取り付けた容量 25 mL の針なしシリンジ (テルモ株式会社製) で濾過し、粗大粒子を除去することにより、固形分濃度が 25% の水系顔料分散体 (d - 1) を得た。平均粒径は 98 nm であった。

20

【 0 0 8 3 】

実施例 2

(工程 2)

実施例 1 で得られた水系顔料分散体 (d - 1) 100 部をねじ口付きガラス瓶に取り、架橋剤 (C) としてトリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル (ナガセケムテックス株式会社製、商品名「デナコール EX - 321L」、エポキシ当量 129) 0.19 部を加えて密栓し、スターラーで攪拌しながら 70 で 5 時間加熱した。その後、室温まで降温し、孔径 5 μ m のフィルター (アセチルセルロース膜、外径: 2.5 cm、富士フイルム株式会社製) を取り付けた容量 25 mL の針なしシリンジ (テルモ株式会社製) で濾過して、固形分濃度が 25% の水系顔料分散体 (D - 2) を得た。

30

【 0 0 8 4 】

実施例 3

実施例 1 の工程 1 - 2 におけるポリエステル樹脂 (B - 1) のエマルションを 208 部 (有効固形分 62.4 部)、MEK を 30 部、イオン交換水 (W1) を 340 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で水系顔料分散体 (d - 3) を得た。次いで、実施例 2 の工程 2 における水系顔料分散体 (d - 1) を水系顔料分散体 (d - 3) に変更し、デナコール EX - 321L の添加量を 0.24 部に変更した以外は、実施例 2 と同様の手順で水系顔料分散体 (D - 3) を得た。

40

【 0 0 8 5 】

実施例 4

実施例 1 の工程 1 - 1 における (メタ) アクリル系樹脂 (A - 1) を 47 部、5 N 水酸化ナトリウム水溶液を 14 部、イオン交換水を 190 部に変更し、実施例 1 の工程 1 - 2 におけるポリエステル樹脂 (B - 1) のエマルションを 167 部 (有効固形分 50.1 部)、MEK を 35 部、イオン交換水 (W1) を 350 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で水系顔料分散体 (d - 4) を得た。次いで、実施例 2 の工程 2 における水系顔料分散体 (d - 1) を水系顔料分散体 (d - 4) に変更し、デナコール EX - 321L の

50

添加量を 0 . 3 2 部に変更した以外は、実施例 2 と同様の手順で水系顔料分散体 (D 4) を得た。

【 0 0 8 6 】

実施例 5

実施例 1 の工程 1 - 2 におけるポリエステル樹脂 (B - 1) のエマルションを 1 0 4 部 (有効固形分 3 1 . 2 部)、イオン交換水 (W 1) を 3 0 0 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で水系顔料分散体 (d - 5) を得た。次いで、実施例 2 の工程 2 における水系顔料分散体 (d - 1) を水系顔料分散体 (d - 5) に変更し、デナコール E X - 3 2 1 L の添加量を 0 . 2 9 部に変更した以外は、実施例 2 と同様の手順で水系顔料分散体 (D 5) を得た。

【 0 0 8 7 】

実施例 6

実施例 1 の工程 1 - 1 における (メタ) アクリル系樹脂 (A - 1) を 1 8 部、5 N 水酸化ナトリウム水溶液を 5 部、イオン交換水を 1 6 0 部に変更し、実施例 1 の工程 1 - 2 におけるポリエステル樹脂 (B - 1) のエマルションを 8 1 部 (有効固形分 2 4 . 3 部)、M E K を 3 0 部、イオン交換水 (W 1) を 2 6 0 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で水系顔料分散体 (d - 6) を得た。次いで、実施例 2 の工程 2 における水系顔料分散体 (d - 1) を水系顔料分散体 (d - 6) に変更し、デナコール E X - 3 2 1 L の添加量を 0 . 1 7 部に変更した以外は、実施例 2 と同様の手順で水系顔料分散体 (D 6) を得た。

【 0 0 8 8 】

実施例 7

実施例 1 の工程 1 - 1 における (メタ) アクリル系樹脂 (A - 1) を 1 8 部に変更し、工程 1 - 2 におけるポリエステル樹脂 (B - 1) のエマルションを 2 1 部 (有効固形分 6 . 3 部)、イオン交換水 (W 1) を 2 3 0 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で顔料水分散体 (d - 7) を得た。次いで、実施例 2 の工程 2 における水系顔料分散体 (d - 1) を水系顔料分散体 (d - 7) に変更し、デナコール E X - 3 2 1 L の添加量を 0 . 1 9 部に変更した以外は、実施例 2 と同様の手順で水系顔料分散体 (D 7) を得た。

【 0 0 8 9 】

実施例 8

実施例 1 の工程 1 - 1 における (メタ) アクリル系樹脂 (A - 1) を調製例 1 - 2 で得られたポリマー溶液を減圧乾燥させて得られた (メタ) アクリル系樹脂 (A - 2) に、5 N 水酸化ナトリウム水溶液を 1 4 部に変更し、工程 1 - 2 におけるポリエステル樹脂 (B - 1) のエマルションを 1 9 4 部 (有効固形分 5 8 . 2 部)、M E K を 3 0 部、イオン交換水 (W 1) を 3 4 0 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の手順で顔料水分散体 (d - 8) を得た。次いで、実施例 2 の工程 2 における水系顔料分散体 (d - 1) を水系顔料分散体 (d - 8) に変更し、デナコール E X - 3 2 1 L の添加量を 0 . 5 9 部に変更した以外は、実施例 2 と同様の手順で水系顔料分散体 (D 8) を得た。

【 0 0 9 0 】

比較例 1

(工程 1 ' - 1)

ポリエステル樹脂 (B - 1) のエマルション 3 0 3 部を M E K 2 0 部、イオン交換水 3 0 部と混合し、その中にカーボンブラック顔料 (C . I . ピグメント・ブラック 7、キャボットスペシャルティケミカルズ社製、商品名「Monarch 717」) 1 0 0 部を加え、ディスプレイ (浅田鉄工株式会社製、商品名「ウルトラディスプレイ」) を用いて、2 0 でディスプレイ翼を 7 , 0 0 0 r p m で回転させる条件で 6 0 分間攪拌し、予備分散体 (1 ') を得た。

(工程 1 ' - 2)

工程 1 ' - 1 で得られた予備分散体 (1 ') に対し、イオン交換水 (W 1) を 3 0 0 部加え、顔料混合物を得た。

10

20

30

40

50

(工程 1')

工程 1' - 2 で得られた顔料混合物を、マイクロフルイダイザー (Microfluidics 社製、商品名) で 200 MPa の圧力で 10 パス分散処理したが、分散処理中に分散液がゲル状に変化し、目的の分散液を得ることはできなかった。

【0091】

比較例 2

(工程 1' - 1)

調製例 1 - 1 で得られたポリマー溶液を減圧乾燥させて得られた (メタ) アクリル系樹脂 (A - 1) 95 部を MEK 75 部と混合し、更に 5 N 水酸化ナトリウム水溶液 (水酸化ナトリウム固形分 16.9%、和光純薬工業株式会社製、容量滴定用) 27 部を加え、中和剤の使用当量が 70 モル% になるように中和した。更にイオン交換水 200 部を加え、その中にカーボンブラック顔料 (C.I. ピグメント・ブラック 7、キャボットスペシャルティケミカルズ社製、商品名「Monarch 717」) 100 部を加え、ディスパー (浅田鉄工株式会社製、商品名「ウルトラディスパー」) を用いて、20 でディスパー翼を 7,000 rpm で回転させる条件で 60 分間攪拌し、予備分散体 (2') を得た。

10

(工程 1' - 2)

工程 1' - 1 で得られた予備分散体 (2') に対し、イオン交換水 (W1) を 270 部加え、顔料混合物を得た。

(工程 1')

工程 1' - 2 で得られた顔料混合物を、マイクロフルイダイザー (Microfluidics 社製、商品名) で 200 MPa の圧力で 10 パス分散処理し、分散液を得た。

20

得られた分散液にイオン交換水 (W2) を 180 部加え、攪拌した後、減圧下、60 で MEK を除去し、更に一部の水を除去し、孔径 5 μm のフィルター (アセチルセルローズ膜、外径: 2.5 cm、富士フイルム株式会社製) を取り付け容量 25 mL の針なしシリンジ (テルモ株式会社製) で濾過し、粗大粒子を除去することにより、固形分濃度が 25% の水系顔料分散体 (d - C2) を得た。

(工程 2')

得られた水系顔料分散体 (d - C2) 100 部をねじ口付きガラス瓶に取り、架橋剤 (C) としてトリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル (ナガセケムテックス株式会社製、商品名「デナコール EX - 321L」、エポキシ当量 129) 0.67 部を加えて密栓し、スターラーで攪拌しながら 70 で 5 時間加熱した。その後、室温まで降温し、孔径 5 μm のフィルター (アセチルセルローズ膜、外径: 2.5 cm、富士フイルム株式会社製) を取り付け容量 25 mL の針なしシリンジ (テルモ株式会社製) で濾過して、水系顔料分散体 (D - C2) を得た。

30

【0092】

比較例 3

比較例 2 の工程 1' - 1 における (メタ) アクリル系樹脂 (A - 1) を 41 部、MEK を 21 部、5 N 水酸化ナトリウム水溶液を 12 部、イオン交換水を 200 部に変更した以外は、比較例 2 と同様の手順で水系顔料分散体 (d - C3) を得た。次いで、比較例 2 の工程 2' における水系顔料分散体 (d - C2) を水系顔料分散体 (d - C3) に変更し、デナコール EX - 321L の添加量を 0.39 部に変更した以外は、比較例 2 と同様の手順で水系顔料分散体 (D - C3) を得た。

40

【0093】

< 水系顔料分散体の評価試験 >

試験 1 (保存安定性の評価)

実施例、比較例で得られた各水系顔料分散体をスクリー管に充填して密閉し、温度 70 に設定した恒温室内にそれぞれ 7 日間静置保存した。保存前後の平均粒径をそれぞれ前記 (2) の方法により測定し、下記式から平均粒径増大率を算出した。結果を表 1 及び表 2 に示す。平均粒径増大率が小さいほど顔料粒子の凝集量が小さく、保存安定性が優れている。

50

平均粒径増大率(%) = [(保存後の水系顔料分散体の平均粒径 - 保存前の水系顔料分散体の平均粒径) / 保存前の水系顔料分散体の平均粒径] × 100

【0094】

<水系インクの評価試験>

(水系インク1～10及びC2～C4の調製)

実施例、比較例で得られた各水系顔料分散体を用いて、水系インク全体に対する顔料濃度を4%、プロピレングリコールを10%、界面活性剤としてポリエーテル変性シリコン活性剤(PEG-11メチルエーテルジメチコン、商品名「KF6011」、信越化学工業株式会社製)を1%とし、イオン交換水を加えて、全量が100%になるよう計量し、マグネチックスターラーで攪拌してよく混合し、得られた混合液を前記5μmフィルター及び針なしシリンジで同様に濾過して、粗大粒子を除去することにより、水系インクを得た。

10

また、実施例9及び10、比較例4においては表2に示す水系顔料分散体を用いて、インク調製時に顔料を含有しないポリマー粒子の水分散体としてポリエステル樹脂(B-1)のエマルジョンを添加した。

得られた水系インク1～10及びC2～C4を用いて、下記の試験2及び試験3を行い、評価した。結果を表1及び2に示す。

なお、表1及び2に示すインクの配合組成はインクの全量を100%としたときの各成分の配合量(%)を示す。また、表1及び2中の各表記は以下のとおりである。

*1:水系顔料分散体中の(メタ)アクリル系樹脂(A)に対するポリエステル樹脂(B)の質量比[ポリエステル樹脂(B)/(メタ)アクリル系樹脂(A)]を示す。

20

*2:水系顔料分散体中の顔料と(メタ)アクリル系樹脂(A)との合計量に対する顔料の質量比[顔料/(顔料+(メタ)アクリル系樹脂(A))]を示す。

*3:水系顔料分散体の全固形分中の顔料の質量比[顔料/(水系顔料分散体の全固形分)]を示す。

*4:水系顔料分散体の平均粒径増大率(%)

【0095】

試験2(印字濃度の評価)

各水系インクをバーコーターNo.4(アズワン社製)を用いてポリエステルフィルム(東レ株式会社製、商品名「ルミラーT60」、厚さ75μm)に塗布し、60℃で10分間加熱した。次いで25℃で24時間放置後、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)を用いて、得られた印刷物(5.1cm×8.0cm)の中心及び四隅の計5点を測定し、その平均値を求めた。値が大きいほど、印字濃度に優れている。

30

【0096】

試験3(密着性の評価)

前記印字濃度の評価で得られた印刷物の塗膜に対して、セロハンテープ(ニチバン社製テープ幅18mm×4cm)を貼り付け、1分間静置した後に、塗膜に対してテープを垂直方向に引っ張って剥がした後の塗膜の状態から、塗膜の剥離面積を目視にて確認し、塗膜全面が全て剥離したものを剥離面積100%とし、下記評価基準に基づいて評価した。下記評価基準で2以上であると、密着性に優れている。

40

(評価基準)

4:塗膜の剥離が全く無かった。

3:塗膜の剥離面積が20%未満であった。

2:塗膜の剥離面積が20%以上40%未満であった。

1:塗膜の剥離面積が40%以上であった。

【0097】

【表 1】

表 1

		実施例								比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	
水系顔料分散体	種別	d-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6	D-7	D-8	1
	(メタ)アクリル系樹脂(A)	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	D-C1
	ポリエステル樹脂(B)	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	-
	質量比[樹脂(B)/樹脂(A)] *1	3.2	3.2	1.8	1.1	0.9	1.4	0.4	1.7	B-1
	質量比[顔料/(顔料+樹脂(A))] *2	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.9	0.9	0.7	-
	架橋剤(C)	-	EX-321L	EX-321L	EX-321L	EX-321L	EX-321L	EX-321L	EX-321L	1.0
	架橋度	-	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	-
	質量比[顔料/分散体全固形分] *3	0.4	0.4	0.5	0.5	0.6	0.7	0.8	0.5	0.5
インク配合組成	インク番号	1	2	3	4	5	6	7	8	分散不可
	水系顔料分散体	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
		6.0	6.0	4.0	4.0	2.8	1.8	1.1	4.0	
	プロピレングリコール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
	界面活性剤 KF6011	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	ポリエステル樹脂(B-1)のエマルジョン(有効分)	-	-	-	-	-	-	-	-	
	イオン交換水	79.0	79.0	81.0	81.0	82.2	83.2	83.9	81.0	
	保存安定性 *4	9	0	0	0	2	4	8	0	
評価	印字濃度	1.88	1.92	1.90	1.78	1.86	1.82	1.80	1.72	分散不可
	密着性	4	4	4	3	3	2	2	3	

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2

			実施例			比較例		
			3	9	10	2	3	4
水系 顔料 分散 体	種別		D-3	D-3	D-6	D-C2	D-C3	D-C3
	(メタ)アクリル系樹脂(A)		A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	ポリエステル樹脂(B)		B-1	B-1	B-1	—	—	—
	質量比[樹脂(B)/樹脂(A)] *1		1.8	1.8	1.4	—	—	—
	質量比[顔料/(顔料+樹脂(A))] *2		0.7	0.7	0.9	0.5	0.7	0.7
	架橋剤(C)		EX-321L	EX-321L	EX-321L	EX-321L	EX-321L	EX-321L
	架橋度		0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
	質量比[顔料/分散体全固形分] *3		0.5	0.5	0.7	0.5	0.7	0.7
インク番号			3	9	10	C2	C3	C4
インク 配合 組成	水系顔料分散体	顔料	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		ポリマー分散剤	4.0	4.0	1.8	4.2	1.8	1.8
	プロピレングリコール		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	界面活性剤 KF6011		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ポリエステル樹脂(B-1) のエマルジョン(有効分)		—	3.3	2.3	—	—	2.3
	イオン交換水		81.0	77.7	80.9	80.8	83.2	80.9
評価	保存安定性 *4		0	0	4	1	5	5
	印字濃度		1.90	1.88	1.88	1.87	1.78	1.40
	密着性		4	4	4	1	1	4

【 0 0 9 9 】

表 1 及び表 2 に示されるように、実施例 1 ~ 10 は、ポリマー分散剤が(メタ)アクリル系樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)とを含有するため、保存安定性に優れ、優れた密着性と高い印字濃度を両立していることがわかる。

一方、比較例 1 は、ポリマー分散剤として(メタ)アクリル系樹脂(A)を含有しないため、顔料を分散させることができなかった。比較例 2 及び 3 は、ポリマー分散剤としてポリエステル樹脂(B)を含有しないため、密着性が悪い。比較例 4 は、ポリマー分散剤としてポリエステル樹脂(B)を含有させないで、インク調製時にポリエステル樹脂エマルジョンを添加したものであるが、密着性はあるものの、印字濃度が低く、密着性と印字濃度との両立を達成できていないことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 0 0 】

本発明によれば、保存安定性に優れ、水系インクに用いることにより、非吸水性印刷媒体に対する優れた密着性を維持しつつ、高い印字濃度を有する水系顔料分散体、及び該水系顔料分散体の製造方法を提供することができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 6 / 1 8 1 7 9 7 (W O , A 1)
特開 2 0 1 2 - 2 5 1 0 4 9 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 1 6 5 9 2 5 (J P , A)
特表 2 0 1 0 - 5 0 6 0 2 7 (J P , A)
特表平 1 0 - 5 0 0 4 4 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 2 6 6 2 7 (J P , A)
特開平 9 - 3 2 7 6 5 0 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 9 D 1 7 / 0 0