

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成20年10月23日(2008.10.23)

【公開番号】特開2007-169359(P2007-169359A)

【公開日】平成19年7月5日(2007.7.5)

【年通号数】公開・登録公報2007-025

【出願番号】特願2005-365897(P2005-365897)

【国際特許分類】

C 0 9 D 17/00 (2006.01)

C 0 9 D 11/00 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

【F I】

C 0 9 D 17/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y

B 4 1 M 5/00 E

【手続補正書】

【提出日】平成20年9月4日(2008.9.4)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) キナクリドン系顔料、(B) キナクリドン系顔料にスルホン酸基が導入された顔料誘導体、(C) 水、(D) 水溶性有機溶媒を含有する水性顔料分散液であって、25 における表面張力が 60 mN / m 以下であり、該水性顔料分散液を含有するインク組成物を水で希釈して(A) キナクリドン系顔料と(B) 顔料誘導体を合わせた濃度を 10 ppm としたときの、吸収スペクトルのピークのうち、波長 550 ~ 600 nm における最大のピークの吸光度と、波長 500 ~ 550 nm における最大のピークの吸光度との比が 0.94 ~ 1.21 であり、前記(B) キナクリドン系顔料にスルホン酸基が導入された顔料誘導体 1 分子あたりの平均スルホン酸基導入数が 1.3 ~ 1.8 個である水性顔料分散液。

【請求項 2】

前記(B) キナクリドン系顔料にスルホン酸基が導入された顔料誘導体と水の混合液の 400 ~ 800 nm における吸収スペクトルの最大吸収波長が 574 nm 以下となる請求項 1 記載の水性顔料分散液。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の水性顔料分散液を含有するインク組成物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

すなわち本発明は、(1) (A) キナクリドン系顔料、(B) キナクリドン系顔料にス

ルホン酸基が導入された顔料誘導体、(C)水、(D)水溶性有機溶媒を含有する水性顔料分散液であって、25における表面張力が60mN/m以下であり、該水性顔料分散液を含有するインク組成物を水で希釈して(A)キナクリドン系顔料と(B)顔料誘導体を合わせた濃度を10ppmとしたときの吸収スペクトルのピークのうち、波長550～600nmにおける最大のピークの吸光度と、波長500～550nmにおける最大のピークの吸光度との比が0.94～1.21であり、前記(B)キナクリドン系顔料にスルホン酸基が導入された顔料誘導体1分子あたりの平均スルホン酸基導入数が1.3～1.8個である水性顔料分散液である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

また、(2)前記(B)キナクリドン系顔料にスルホン酸基が導入された顔料誘導体と水の混合液の400～800nmにおける吸収スペクトルの最大吸収波長が574nm以下となる上記(1)記載の水性顔料分散液である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

また本発明の別の態様は、(3)上記(1)または(2)記載の水性顔料分散液を含有するインク組成物である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

吸光度比は、顔料分散液に含有される(B)顔料誘導体を合成する時の反応条件(反応温度、反応液濃度、反応時間など)によって制御することが可能である。例えば、濃硫酸、発煙硫酸、クロロスルホン酸、またはこれらの混合液などの濃度や混合比などを適切に調節し、反応温度0～150、反応時間1～24時間の範囲において適宜反応条件を変更することにより、吸光度比を0.94～1.21とすることができる。

本発明における吸収スペクトルのピーク吸光度の比は例えば次のような試料を作製し、測定する。顔料分散液を(A)キナクリドン系顔料と(B)顔料誘導体の各々の含有量を合わせた濃度が10ppmとなるようイオン交換水で希釈する。次いで、紫外可視分光光度計(例えば(株)島津製作所製MultiSpec-1500等)を用いて、得られた溶液の吸収スペクトルの測定を行う。測定によって得られた吸収スペクトルを用い、上記に示した算出方法に基づき、吸光度比を算出する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

本発明で用いる(B)スルホン酸基が導入された顔料誘導体は、通常、1分子中に1～3個のスルホン酸基が導入された化合物の混合物である。スルホン酸基が導入された顔料誘導体の1分子あたりの平均スルホン酸基導入数は1.3～1.8個であり、好ましくは1.4～1.7個である。平均スルホン酸基導入数が1.3個より少ないと、顔料粒子間の静電反発力が弱くなり分散状態が不安定化する場合があり、スルホン酸の導入数が1.8個より多いと、スルホン酸基が導入された顔料誘導体の水への溶解性が高すぎて分散不安定化する場合がある。また、平均スルホン酸基導入数が1.4～1.7個の範囲にあると、水性顔料分散液の耐熱性が良好となる。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

本発明において、水性顔料分散液の25での表面張力は60mN/m以下であり、好ましくは50mN/m以下である。表面張力が60mN/mより大きいと顔料および顔料誘導体の水への濡れ性が悪いために粗大粒子が残りやすい。また、表面張力が50mN/mより大きいと分散機の分散エネルギーを均一に顔料粒子に伝達するのが難しくなり、顔料粒径の均一な顔料分散液を得ることが困難となる。一方、水性顔料分散液の25での表面張力は25mN/m以上であることが好ましい。水性顔料分散液の表面張力が小さすぎると、インク組成物の表面張力も小さくなるために、インクの紙への浸透性が高くなり滲みの原因となる場合がある。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0086】

比較例1

78gの発煙硫酸(28重量% SO_3)と702gの濃硫酸(98重量% H_2SO_4)を混合した溶液中に60gのPR122を混合した以外は実施例1と同様の方法でスルホン化反応を行い、62gのPR122スルホン化誘導体RS-Eを得た。上記に示した方法により、RS-Eの吸収スペクトルを測定したところ、最大吸収波長は575nmであった。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0088】

比較例2

585gの発煙硫酸(28重量% SO_3)と195gの濃硫酸(98重量% H_2SO_4)を混合した溶液中に60gのPR122を混合した以外は実施例1と同様の方法でスルホン化反応を行い、57gのPR122スルホン化誘導体RS-Fを得た。上記に示した方法により、RS-Fの吸収スペクトルを測定したところ、最大吸収波長は522nmであった。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0090

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0090】

実施例 5

実施例 2 と同様にしてスルホン化反応および透析を行い、PR122 スルホン化誘導体透析物 RS - Bd を得た。96 g の PR122 と 24 g の RS - Bd を 90 g のトリエチレングリコールモノブチルエーテルとともにイオン交換水 790 g と混合しホモディスパーで攪拌してスラリーを作製した後、実施例 1 と同様の分散処理を行い、水性顔料分散液 7 を得た。上記に示した方法により、水性顔料分散液 7 の吸収スペクトルを測定したところ、吸収スペクトルのピーク吸光度の比は 1 . 127 であった。上記した方法により、水性顔料分散液 7 の表面張力を測定したところ 53 mN / m であった。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0091】

実施例 6

実施例 2 と同様にしてスルホン化反応および透析を行い、PR122 スルホン化誘導体透析物 RS - Bd を得た。96 g の PR122 と 24 g の RS - Bd を 360 g のトリエチレングリコールモノブチルエーテルとともにイオン交換水 520 g と混合しホモディスパーで攪拌してスラリーを作製した後、実施例 1 と同様の分散処理を行い、水性顔料分散液 8 を得た。上記に示した方法により、水性顔料分散液 8 の吸収スペクトルを測定したところ、吸収スペクトルのピーク吸光度の比は 1 . 109 であった。上記した方法により、水性顔料分散液 8 の表面張力を測定したところ 45 mN / m であった。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0092】

比較例 3

実施例 2 と同様にしてスルホン化反応および透析を行い、PR122 スルホン化誘導体透析物 RS - Bd を得た。96 g の PR122 と 24 g の RS - Bd を 60 g のトリエチレングリコールモノブチルエーテルとともにイオン交換水 820 g と混合しホモディスパーで攪拌してスラリーを作製した後、実施例 1 と同様の分散処理を行い、水性顔料分散液 9 を得た。上記に示した方法により、水性顔料分散液 9 の吸収スペクトルを測定したところ、吸収スペクトルのピーク吸光度の比は 1 . 116 であった。上記した方法により、水性顔料分散液 9 の表面張力を測定したところ 62 mN / m であった。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0093

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0093】

実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 3 で得られた水性顔料分散液の評価結果を表 1 に示す。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 9 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 9 4 】

【表 1】

表1

		顔料分散液のピーク吸光度の比	誘導体の最大吸収波長 (nm)	顔料分散液の表面張力 (mN/m)	平均スルホン基導入数(個)	顔料分散液の降伏値 (Pa)	顔料分散液の加熱処理前粘度 (mPa・s)	顔料分散液の加熱処理後粘度 (mPa・s)	顔料の算術平均径 (nm)
実施例1	分散液1	1.129	570	46	1.3	8.8×10^{-4}	43.1	11.3	52
実施例2	分散液2	1.139	525	46	1.5	4.5×10^{-4}	10.5	10.2	46
実施例3	分散液3	1.164	517	46	1.6	3.4×10^{-4}	6.8	7.0	47
実施例4	分散液4	1.198	519	46	1.8	1.7×10^{-3}	8.7	120	72
比較例1	分散液5	1.114	575	46	1.1	3.3×10^{-3}	88.4	25.5	115
比較例2	分散液6	1.221	522	46	1.9	1.6×10^{-2}	25.3	1200以上	139
実施例5	分散液7	1.127	525	53	1.5	5.5×10^{-4}	30.2	17.7	78
実施例6	分散液8	1.109	525	45	1.5	3.7×10^{-4}	11.6	11.0	63
比較例3	分散液9	1.116	525	62	1.5	2.8×10^{-3}	107	386	135

【手続補正 1 6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 9 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 9 5 】

実施例 7

実施例 1 で得られた 41.7 g の水性顔料分散液 1 にイオン交換水 43.3 g、グリセリン 12 g、エチレングリコール 2.8 g、トリエタノールアミン 0.2 g を加えインク組成物を作製し、評価を行った。結果は表 2 に示す。

【手続補正 17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0096

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0096】

【表 2】

表2

	顔料分散液	サーマル方式			ピエゾ方式		
		吐出安定性	光学濃度	光沢度	吐出安定性	光学濃度	光沢度
実施例7	分散液1	○	1.82	70.5	◎	1.86	76.3
実施例8	分散液2	◎	2.01	81.7	◎	2.09	80.2
実施例9	分散液3	◎	1.89	81.3	◎	2.1	80.6
実施例10	分散液4	○	1.74	76.4	◎	2.05	81.2
比較例4	分散液5	×	1.64	43.2	○	1.73	45.5
比較例5	分散液6	×	1.34	35.5	×	1.68	40.2
実施例11	分散液7	◎	1.96	69.3	◎	2.04	68.2
実施例12	分散液8	○	1.64	73.2	◎	1.98	75.6
比較例6	分散液9	×	1.55	39.1	○	1.62	46.2

【手続補正 18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0097】

実施例 8 ~ 12、比較例 4 ~ 6

実施例 2 ~ 6、比較例 1 ~ 3 で得られた各水性顔料分散液を用いて、実施例 7 と同様の方法でインク組成物を作製し、評価を行った。結果は表 2 に示す。

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0098

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0098】

実施例 13

実施例 1 と同様にしてスルホン化反応および透析を行い、PR122 スルホン化誘導体透析物 RS - Ad を得た。PV19 (クラリアント社製 “ホスタバーム” (商品名) Red E5B02) と RS - Ad を用いて実施例 1 と同様にして、水性顔料分散液 10 を得た。上記に示した方法により、水性顔料分散液 10 の吸収スペクトルを測定したところ、吸収スペクトルのピーク吸光度の比は 0.982 であった。上記した方法により、水性顔料分散液 10 の表面張力を測定したところ 46 mN/m であった。

【手続補正 20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0099

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0099】

実施例 14

実施例 2 と同様にしてスルホン化反応および透析を行い、PR122 スルホン化誘導体透析物 RS - Bd を得た。PV19 と RS - Bd を用いて実施例 1 と同様にして、水性顔料分散液 11 を得た。上記に示した方法により、水性顔料分散液 11 の吸収スペクトルを測定したところ、吸収スペクトルのピーク吸光度の比は 0.965 であった。上記した方法により、水性顔料分散液 11 の表面張力を測定したところ 46 mN/m であった。

【手続補正 21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0100

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0100】

実施例 15

実施例 3 と同様にしてスルホン化反応および透析を行い、PR122 スルホン化誘導体透析物 RS - Cd を得た。PV19 と RS - Cd を用いて実施例 1 と同様にして、水性顔料分散液 12 を得た。上記に示した方法により、水性顔料分散液 12 の吸収スペクトルを測定したところ、吸収スペクトルのピーク吸光度の比は 0.962 であった。上記した方法により、水性顔料分散液 12 の表面張力を測定したところ 46 mN/m であった。

【手続補正 22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0101

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0101】

実施例 16

実施例 4 と同様にしてスルホン化反応および透析を行い、PR122 スルホン化誘導体透析物 RS - Dd を得た。PV19 と RS - Dd を用いて実施例 1 と同様にして、水性顔料分散液 13 を得た。上記に示した方法により、水性顔料分散液 13 の吸収スペクトルを

測定したところ、吸収スペクトルのピーク吸光度の比は0.941であった。上記した方法により、水性顔料分散液13の表面張力を測定したところ46mN/mであった。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0102

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0102】

比較例7

比較例1と同様にしてスルホン化反応および透析を行い、PR122スルホン化誘導体透析物RS-E dを得た。PV19とRS-E dを用いて実施例1と同様にして、水性顔料分散液14を得た。上記に示した方法により、水性顔料分散液14の吸収スペクトルを測定したところ、吸収スペクトルのピーク吸光度の比は0.999であった。上記した方法により、水性顔料分散液14の表面張力を測定したところ46mN/mであった。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0103

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0103】

比較例8

比較例2と同様にしてスルホン化反応および透析を行い、PR122スルホン化誘導体透析物RS-F dを得た。PV19とRS-F dを用いて実施例1と同様にして、水性顔料分散液15を得た。上記に示した方法により、水性顔料分散液15の吸収スペクトルを測定したところ、吸収スペクトルのピーク吸光度の比は0.938であった。上記した方法により、水性顔料分散液15の表面張力を測定したところ46mN/mであった。

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0104

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0104】

実施例13～16、比較例7～8で得られた水性顔料分散液の評価結果を表3に示す。

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0105

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0105】

【表 3】

表3

		顔料分散液のピーク吸光度の比	誘導体の最大吸収波長 (nm)	顔料分散液の表面張力 (mN/m)	平均スルホン基導入数 (個)	顔料分散液の降伏値 (Pa)	顔料分散液の加熱処理前粘度 (mPa・s)	顔料分散液の加熱処理後粘度 (mPa・s)	顔料の算術平均径 (nm)
実施例13	分散液10	0.982	570	46	1.3	1.2×10^{-3}	38.7	22.1	93
実施例14	分散液11	0.965	525	46	1.5	6.4×10^{-4}	9.9	10.4	78
実施例15	分散液12	0.962	517	46	1.6	9.2×10^{-4}	5.2	5.1	83
実施例16	分散液13	0.941	519	46	1.8	4.2×10^{-3}	6.2	120	88
比較例7	分散液14	0.999	575	46	1.1	7.8×10^{-2}	362	589	122
比較例8	分散液15	0.938	522	46	1.9	3.3×10^{-1}	15.2	1200以上	163

【手続補正 27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0106

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0106】

実施例17～20、比較例9～10

実施例13～16、比較例7～8で得られた各水性顔料分散液を用いて、実施例7と同様の方法でインク組成物を作製し、評価を行った。結果は表4に示す。

【手続補正 28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 1 0 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 0 7 】

【表 4】

表4

	顔料分散液	サーマル方式			ピエゾ方式		
		吐出安定性	光学濃度	光沢度	吐出安定性	光学濃度	光沢度
実施例17	分散液10	○	2.01	76.3	◎	2.05	79.5
実施例18	分散液11	◎	2.24	84.4	◎	2.32	86.5
実施例19	分散液12	◎	2.25	88.3	◎	2.34	90.2
実施例20	分散液13	○	2.04	63.2	◎	2.12	65.4
比較例9	分散液14	×	1.44	42.3	○	1.72	48.3
比較例10	分散液15	×	1.46	44.3	×	1.65	40.5

【手続補正 2 9】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 1 0 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 1 0 8 】

【図 1】実施例 2 で得られた水性顔料分散液 2 の波長 4 0 0 ～ 8 0 0 n m の範囲における吸収スペクトルを示したチャート図

【図 2】実施例 1 4 で得られた水性顔料分散液 1 1 の波長 4 0 0 ～ 8 0 0 n m の範囲における吸収スペクトルを示したチャート図