

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4612788号
(P4612788)

(45) 発行日 平成23年1月12日(2011.1.12)

(24) 登録日 平成22年10月22日(2010.10.22)

(51) Int.Cl.

F 1

C09B 67/46	(2006.01)	C09B 67/46	B
C09B 67/20	(2006.01)	C09B 67/20	A
C09D 11/00	(2006.01)	C09D 11/00	

請求項の数 16 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2003-104470 (P2003-104470)
(22) 出願日	平成15年4月8日 (2003.4.8)
(65) 公開番号	特開2004-43776 (P2004-43776A)
(43) 公開日	平成16年2月12日 (2004.2.12)
審査請求日	平成18年4月7日 (2006.4.7)
(31) 優先権主張番号	特願2002-146115 (P2002-146115)
(32) 優先日	平成14年5月21日 (2002.5.21)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(74) 復代理人	100148862 弁理士 赤塚 正樹
(74) 代理人	100123788 弁理士 宮崎 昭夫
(74) 代理人	100106138 弁理士 石橋 政幸
(74) 代理人	100127454 弁理士 緒方 雅昭
(72) 発明者	栗林 英人 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水不溶性色材を含む粒子の分散体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 顔料と、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基及びアルキレンオキサイド基から選ばれる1種類以上を親水性部分として有する、該顔料の分散剤として使用することができる高分子化合物とを、アルカリ存在下で、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、スルホラン、アセトン及びアセトニトリルからなる群より選ばれる少なくとも1種の非プロトン性水溶性有機溶剤に溶解することによって得られる溶液を用意する工程；

(2) 該溶液と水とを混合して該顔料と高分子化合物とを含む粒子を析出させることによって、該析出した粒子が水を含んでいる媒体中に分散している第1の分散体を得る工程；

(3) 該第1の分散体に分散された粒子を含む凝集体を形成する工程；及び

(4) 該凝集体中の粒子に水に対する分散性を付与し、該分散性が付与された粒子を水性媒体に分散することによって第2の分散体を得る工程；を有している分散体の製造方法によって得られる分散体であって、

該第2の分散体に分散された粒子自体が、該第2の分散体に分散された粒子に含まれている顔料が結晶状態で示す色と同色を示し、該分散体の可視光領域の吸光度ピーク値を1とした際に、該第2の分散体の光散乱強度が30000 cps以下であることを特徴とする分散体。

【請求項 2】

前記第2の分散体に分散された粒子の平均粒子径が150 nm以下である請求項1に記

載の分散体。

【請求項 3】

前記第2の分散体が、インクジェット記録に用いられるものである請求項1又は2に記載の分散体。

【請求項 4】

(1) 顔料と、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基及びアルキレンオキサイド基から選ばれる1種類以上を親水性部分として有する、該顔料の分散剤として使用することができる高分子化合物とを、アルカリ存在下で、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、スルホラン、アセトン及びアセトニトリルからなる群より選ばれる少なくとも1種の非プロトン性水溶性有機溶剤に溶解することによって得られる溶液を用意する工程；

(2) 該溶液と水とを混合して該顔料と高分子化合物とを含む粒子を析出させることによつて、該析出した粒子が水を含んでいる媒体中に分散している第1の分散体を得る工程；

(3) 該第1の分散体に分散された粒子を含む凝集体を形成する工程；及び

(4) 該凝集体中の粒子に水に対する分散性を付与し、該分散性が付与された粒子を水性媒体に分散することによって第2の分散体を得る工程；を有していることを特徴とする分散体の製造方法。

【請求項 5】

前記溶液が重合性化合物を更に含み、前記分散体に含まれる粒子中に取り込まれた重合性化合物を重合させる工程を更に含む請求項4に記載の分散体の製造方法。

【請求項 6】

前記分散剤が重合性化合物であり、前記分散体に含まれる粒子中に取り込まれた重合性化合物を重合させる工程を更に含む請求項5に記載の分散体の製造方法。

【請求項 7】

前記溶液が前記重合性化合物の重合開始剤を更に含んでいる請求項5又は6に記載の分散体の製造方法。

【請求項 8】

前記分散体中の粒子の表面の少なくとも一部をエチレン性不飽和化合物の重合体で被覆する工程を、前記工程(2)の後に有する請求項5～7の何れかに記載の分散体の製造方法。

【請求項 9】

前記重合体がシード重合により形成される請求項8に記載の分散体の製造方法。

【請求項 10】

前記溶液が前記シード重合の重合開始剤を含む請求項9に記載の分散体の製造方法。

【請求項 11】

前記溶液が更に架橋性官能基を有する化合物を含み、前記分散体に含まれる粒子中に取り込まれた架橋性官能基を有する化合物を架橋させる工程を有する請求項4～10の何れかに記載の分散体の製造方法。

【請求項 12】

前記分散剤が架橋性官能基を有する化合物であつて、前記分散体に含まれる粒子中に取り込まれた架橋性官能基を有する化合物を架橋させる工程を有する請求項4に記載の分散体の製造方法。

【請求項 13】

前記非プロトン性水溶性有機溶剤の水に対する溶解度が5質量%以上である請求項4～12の何れかに記載の分散体の製造方法。

【請求項 14】

前記アルカリが、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキシド、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属のアルコキシドから選ばれる1種類以上のアルカリである請求項4～13の何れかに記載の分散体の製造方法。

【請求項 15】

10

20

30

40

50

前記凝集体の形成が酸の添加により行われ、前記凝集体への再分散性の付与が、アルカリでの処理により行われる請求項4～13の何れかに記載の分散体の製造方法。

【請求項16】

前記酸が、前記アルカリと水溶性の塩を形成する酸から選ばれた少なくとも一種である請求項15に記載の分散体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】

本発明は、水不溶性色材を含む粒子を、水を含む媒体中に分散状態で含んでいる水性分散体とその製造方法に関する。 10

【0002】

【従来の技術】

インクジェット記録方法は、種々のインク吐出方式により、インク小滴（drop）を形成し、それらの一部若しくは全部を紙、加工紙、プラスチックフィルム、織布等の被記録材に付着させて記録を行う方法である。従来から、インクジェット用記録液は主に染料と水溶性の添加剤からなる水性の記録液が用いられており、インクとしての保存安定性には優れるが、これを用いて印字されたものは耐水性や耐光性などにおいて、その用途によっては満足する性質や性能を有していない場合があり、さらなる改善が進められている。そこで色材を染料から顔料に換えることで耐水性や耐光性を改善しようという試みがなされている。しかし、染料と比較して顔料はインクジェットヘッドのノズルからの吐出性が劣る場合が多い。また顔料は染料のような単独の色素分子ではなく粒子であるために、顔料による散乱や反射によって染料に比べて吸収スペクトルがプロードになり、顔料インクにより形成された画像は、染料インクによる画像と比較して、一般に発色性が低い傾向にある。このような発色性を含む問題を解決する方法の一つとして顔料を微細化するという方法があり、光散乱の影響が少なく、染料並の透過性を示すような100ナノメートル以下に顔料を微粒子化することが望まれている。通常、顔料の微粒子化はサンドミルやロールミル、ボールミルと言った分散機を用いて機械的な力によって行うが、この方法では顔料を一次粒子付近の100ナノメートル程度まで微細化するのが限界であり、さらなる微粒子化が要求される場合に対応するのは難しい（特開平10-110111号公報：特許文献1）。また、粒子径を小さくしようとすればするほど分散に長時間を要し、多大なコストがかかるばかりか、均一な品質のものを得るのも困難になる。さらにこの方法では顔料を一次粒子より微細化することは非常に困難であるので、100ナノメートル以下の顔料粒子を得るために、原料として一次粒子が大きい顔料を用いることが出来ない。一方、顔料を一度溶解させた後に再び析出させて顔料の微粒子を作るという方法が提案されている。特開平9-221616号公報（特許文献2）では硫酸を用いて一度有機顔料を溶解させるアシッドペースティング法による微粒子化が提案されているが、100ナノメートル以下の顔料を得るには至っていない。また、特公平4-29707号公報（特許文献3）、特公平6-4476号公報（特許文献4）にはアルカリ存在下の非プロトン性極性溶剤に有機顔料を溶解した後、酸で中和して微細な顔料粒子を得る方法が記載されているが、顔料の微細化と分散安定化処理を同時に実行していないため、始め微細であった顔料粒子も分散時には既に凝集を起こしており、実質ナノメートルオーダーの顔料分散体を得ることは困難である。特公平5-27664号公報（特許文献5）、特公平6-33353号公報（特許文献6）、特公平6-96679号公報（特許文献7）、特開平11-130974号公報（特許文献8）ではアルカリ存在下で非プロトン性極性溶剤に有機顔料と界面活性剤や樹脂などの分散剤と一緒に溶解させた後、酸で中和して顔料を析出させて微細な顔料粒子を得ている。しかし、本発明者らの検討によれば、この手法で得られた顔料粒子は、水を含む水系溶媒に対する分散安定性が、例えばインクジェット用の水性インクに適用する為には十分ではなかった。この方法は、顔料の溶液（水が20%以下）に酸を滴下して顔料を析出させる工程を含み、顔料の中和再沈による溶剤との分離も同時に行われるため、顔料粒子の会合を十分に妨げることは出来ず、その後ボールミルなどで分散処理 20 30 40 50

を行ってもサイズの整ったナノメートルオーダーの顔料を安定して得るには至らないものと推測される。

【0003】

ところで、顔料を含むインクをインクジェット用として用いた場合に、インクジェットヘッドのノズル（吐出口）からのインクの吐出性を考慮した場合、その終末沈降速度の特性から見ると、顔料粒子を微細化することによって保存安定性に優れたインクが得られ、更に、長期間使用しなかった場合でもインクの粘度変化及び顔料の分散粒子径の変化が少なく良好な吐出性が得られやすいと考えられる。しかし、粒子が微細になればなるほど、顔料粒子の単位質量あたりの粒子表面積は増大するため、従来の水溶性樹脂による分散安定化では、ナノメートルオーダーの径の粒子を含む顔料分散体に対しては、十分な分散安定性が得られない場合がある。10

【0004】

また、樹脂が物理的な吸着力のみで顔料を被覆しているものについては、耐溶剤性に不安を残しており、このような構成の顔料をインクジェット用のインクの成分とした場合、インクに加える各種添加剤の種類を制限する原因となっているばかりか、温度によりインクの粘度変化が大きくなりがちで、インクジェットヘッドのノズルからの吐出量にばらつきを与えてしまい、画質劣化の原因となる場合があった。

【0005】

【特許文献1】

特開平10-110111号公報

20

【特許文献2】

特開平9-221616号公報

【特許文献3】

特公平4-29707号公報

【特許文献4】

特公平6-4776号公報

【特許文献5】

特公平5-27664号公報

【特許文献6】

特公平6-33353号公報

30

【特許文献7】

特公平6-96679号公報

【特許文献8】

特開平11-130974号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、水不溶性の色材が水を含む水性媒体に安定に分散している、発色性や透明性に優れた印刷物を与えるインクに好適に用いられる水性分散体、及びそれを効率よく製造することの出来る方法を提供する点にある。

【0008】

40

【課題を解決するための手段】

本発明にかかる水性分散体は、

(1) 顔料と、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基及びアルキレンオキサイド基から選ばれる1種類以上を親水性部分として有する、該顔料の分散剤として使用することができる高分子化合物とを、アルカリ存在下で、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、スルホラン、アセトン及びアセトニトリルからなる群より選ばれる少なくとも1種の非プロトン性水溶性有機溶剤に溶解することによって得られる溶液を用意する工程；

(2) 該溶液と水とを混合して該顔料と高分子化合物とを含む粒子を析出させることによって、該析出した粒子が水を含んでいる媒体中に分散している第1の分散体を得る工程；

50

(3) 該第1の分散体に分散された粒子を含む凝集体を形成する工程；及び

(4) 該凝集体中の粒子に水に対する分散性を付与し、該分散性が付与された粒子を水性媒体に分散することによって第2の分散体を得る工程；を有している分散体の製造方法によって得られる分散体であって、

該第2の分散体に分散された粒子自身が、該第2の分散体に分散された粒子に含まれている顔料が結晶状態で示す色と同色を示し、該分散体の可視光領域の吸光度ピーク値を1とした際に、該第2の分散体の光散乱強度が30000 cps以下であることを特徴とするものである。

【0009】

また、本発明にかかる水性分散体の製造方法は、

10

(1) 顔料と、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基及びアルキレンオキサイド基から選ばれる1種類以上を親水性部分として有する、該顔料の分散剤として使用することができる高分子化合物とを、アルカリ存在下で、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、スルホラン、アセトン及びアセトニトリルからなる群より選ばれる少なくとも1種の非プロトン性水溶性有機溶剤に溶解することによって得られる溶液を用意する工程；

(2) 該溶液と水とを混合して該顔料と高分子化合物とを含む粒子を析出させることによつて、該析出した粒子が水を含んでいる媒体中に分散している第1の分散体を得る工程；

(3) 該第1の分散体に分散された粒子を含む凝集体を形成する工程；及び

(4) 該凝集体中の粒子に水に対する分散性を付与し、該分散性が付与された粒子を水性媒体に分散することによって第2の分散体を得る工程；を有していることを特徴とする。

20

【0012】

【発明の実施の形態】

以下に、より具体的な構成例について記載するが、本発明は下記の具体的構成例に限定されるものではない。

【0013】

本発明にかかる水性分散体は、水不溶性色材を含有している粒子が水を含んでいる媒体に対して分散している分散体であつて、該分散体の可視光領域（例えば380～700 nm程度）の光の吸光度ピーク値を1としたときの光散乱強度が30,000 cps以下である。このことは、可視光領域の光の吸光度ピークが1となる程度に水不溶性色材を含んでいるにも関らず、その光散乱強度が30,000 cps以下と極めて小さいことを意味しているものである。従来の顔料インクにおいては、可視光領域の光の吸光度ピークが1のときの光散乱強度は、例えばインク中の色材粒子の平均粒径がいずれも150 nm程度であった場合には、150,000～250,000 cps程度であり、このことからも本発明にかかる水性分散体の目視による透明性の高さが理解されよう。そして、かかる水性分散体に含まれる粒子は、分散剤と水不溶性色材の粒子、例えば顔料粒子が溶解している非プロトン性有機溶剤を水と混合した際に生じるこれらの成分を取り込んで分散状態として生じた微細粒子あり、好ましくは、一つの粒子内に更に微細な顔料粒子からなる着色領域の複数が分散剤などの非着色部分により区分された状態で形成されているものである。そして本発明にかかる水性分散体は、この微細な粒子を、水を主体とする水性媒体に分散させたものである。

30

【0014】

そしてこのような水性分散体は、例えば(1)水不溶性色材である有機顔料と分散剤とをアルカリを含む非プロトン性有機溶媒に溶解する工程；及び(2)前記工程(1)で得られた顔料溶液と水とを混合して該顔料を含む粒子が分散している水性分散体を得る工程、とにより得ることができる。この方法によれば、工程(1)で得られた顔料溶液と水とを混合することによって、色材の溶解性が低下していき、先ず0.5～40 nm程度の粒径の微細な粒子が析出していく。ここで、分散剤が共存していない場合には、微細な顔料同士が集まり、大きな凝集体を形成していくこととなるが、上記の構成においては、溶液中に分散剤を共存させておくことにより、析出してきた微細な顔料は分散剤によりその少な

40

50

くとも一部が被覆され、顔料同士の凝集が妨げられているものと推定される。本発明者らの検討では、析出してきた微細な顔料粒子の凝集は、1~10⁹個の範囲で抑制され、その状態で水を含む媒体に安定に分散される。この方法によって形成される水性分散体中の顔料含有粒子は、透過型電子顕微鏡の観察によって、例えば図1に模式的に示したように、複数個の色材粒子（着色部分1）が分散剤（非着色部分2）を間に挟んで結合したような形状を有しているものと推定されるが、顔料含有粒子内の色材粒子自身は、可視波長域の光を散乱させることの無い粒径として分散液中に安定に存在しているものと考えられる。そしてこのような顔料含有粒子は、言い換えれば、顔料含有粒子1個について見たときに、顔料含有粒子内の任意の1点を中心として概略半径40nm以内の領域には必ず非着色部分が存在している、ともいうことができる。

10

【0015】

この様にして作成された有機顔料含有粒子の水分散体は、通常の粉碎法で作成された顔料分散体のように着色部分が一つの塊として存在していないと考えられる。その為、例えば、動的光散乱測定で測定される平均粒子径が150nm、或いはそれ以下の本発明に係る分散体は、通常の粉碎法で作成された同様の粒子径を有する顔料粒子の分散体と比較すると光散乱が少なく、高い透明性を示す。通常、本発明のような手法で、一度溶解させた顔料を析出させた場合は、顔料の結晶化が十分に進まず、特定の結晶構造をとったときの発色を利用している顔料については、発色性の点で不利になることが考えられるが、本発明に係る方法により得られる顔料含有粒子は、その理由は明らかでないが、結晶状態にある顔料が呈する色と同等、具体的には結晶状態にある顔料が呈する色と色相差（H°）が30°以内の発色性を示す。

20

【0016】

また、本発明にかかる分散体は、それが含んでいる顔料含有粒子が、動的光散乱測定で測定される平均粒子径が3nm若しくはそれ以上の粒径範囲であれば、本発明に係る分散体と同質量の、粉碎法で作成した顔料粒子を含む分散体と比べても遜色のない着色力を示している。

【0017】

この水性分散体は、上記の光散乱強度を有する水性分散体に含まれる顔料含有粒子の平均粒子径が150nm以下であることが更に好ましい。それによって上記水性分散体をインクジェット用のインクとして好適に用いることができるものである。

30

【0018】

ところで、本発明にかかる水性分散体は、上記した様に、
(1) 水不溶性色材と分散剤とが、アルカリ存在下の非プロトン性有機溶剤に溶解している溶液を用意する工程；及び、

(2) 該溶液と水とを混合して該水不溶性色材及び分散剤を含む粒子が水を含む媒体中に分散している分散体を得る工程、

を有していることを特徴とするものである。以下に本発明にかかる水性媒体の製法について詳細に説明する。なお、以下の説明において、水不溶性色材の具体例として顔料を挙げて説明するが、本発明にかかる水不溶性色材は有機顔料に限定されるものではない。

【0019】

40

（第1の態様）

本発明の第1の態様にかかる水性の分散体の製造方法の第1工程は、有機顔料を非プロトン性有機溶剤に溶解させて顔料溶液を調製する工程であり、第2の工程はこの顔料溶液から粒子径の整った顔料含有粒子を水性分散体として再生する工程である。

【0020】

本発明で使用する有機顔料は、分散剤と共にアルカリ存在下の非プロトン性有機溶剤に溶解するもので、本発明の目的を達成できるものであれば、いかなる物でも使用できる。さらに好ましくはこの条件下で反応性を示さず、安定な物がよい。具体的には、印刷インキおよび塗料等に用いられている有機顔料を用いることができ、例えば、アゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系、アンスラキノン系、ジアンスラキノニル系、アンスラピリジン系、アン

50

サンスロン系、チオインジゴ系、ナフトール系、ベンゾイミダゾロン系、ピラヌロン系、フタロシアニン系、フラバンスロン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、ジケトピロロピロール系、インダンスロン系、イソインドリノン系、イソインドリン系、キノフタロン系、ペリノン系およびペリレン系の顔料、建染染料系顔料、金属錯体顔料、塩基性染料系顔料、蛍光顔料、昼光蛍光顔料がある。例としてはC.I.PigmentYellow 1、同3、同12、同13、同14、同17、同42、同55、同62、同73、同74、同81、同83、同93、同95、同97、同108、同109、同110、同128、同130、同151、同155、同158、同139、同147、同154、同168、同173、同180、同184、同191、同199、C.I.Pigment Red 2、同4、同5、同22、同23、同31、同48、同53、同57、同88、同112、同122、同144、同146、同150、同166、同171、同175、同176、同177、同181、同183、同184、同185、同202、同206、同207、同208、同209、同213、同214、同220、同254、同255、同264、同272、C.I.Pigment Blue 16、同25、同26、同56、同57、同60、同61、同66、C.I.Pigment Violet 19、同23、同29、同37、同38、同42、同43、同44、C.I.Pigment Orange 16、同34、同35、同36、同61、同64、同66、同71、同73、C.I.Pigment Brown 23、同38がある。また、これらの有機顔料は、1種類単独でまたは2種類以上を併用して用いることができる。

【0021】

本発明で使用する非プロトン性有機溶剤としては、アルカリ存在下で有機顔料を溶解させるもので、本発明の目的を達成できるものであればいかなるものでも使用可能であるが、水に対する溶解度が5%以上であるものが好ましく利用され、さらには水に対して自由に混合するものが好ましい。水に対する溶解度が5%より小さい溶剤を用いて顔料を可溶化した場合は、水と混合する際に顔料含有粒子が析出しにくく、粗大な粒子になり易い点で不利である。また、得られる顔料分散体の分散安定性に対して悪影響を及ぼす傾向があるという点でも不利である。具体的にはジメチルスルホキシド、ジメチルイミダゾリジノン、スルホラン、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、アセトン、ジオキサン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホニアミド、ヘキサメチルホスホロトリアミド、ピリジン、プロピオニトリル、ブタノン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロビラン、エチレングリコールジアセテート、-ブチロラクトン等が好ましい溶剤として挙げられ、中でもジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、スルホラン、アセトン又はアセトニトリルが好ましい。また、これらは1種類単独でまたは2種類以上を併用して用いることができる。上記非プロトン性有機溶剤の使用割合は特に限定されるものではないが、有機顔料のより良好な溶解状態と、所望とする微粒子径の形成の容易性、更には、水性分散体の色濃度をより良好なものとするという観点から、有機顔料1質量部に対して2~500質量部、さらには5~100質量部の範囲で用いるのが好ましい。

【0022】

分散剤としては、アルカリ存在下の非プロトン性有機溶剤に溶解するものであって、かつ水にも可溶であり分散剤の水溶液中において有機顔料に対して顔料含有粒子を形成することで分散効果を得ることができるもののが適宜使用可能である。好ましくは、界面活性剤もしくは高分子化合物であって、その親水性部分がカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基及びアルキレンオキサイドのうちの1種以上を用いて構成されているものが利用される。さらに好ましくは、アルカリ存在下の非プロトン性有機溶剤に有機顔料と共に安定に溶解するものがよい。分散剤の親水性部分が第一、第二、第三級のアミノ基、第四級アンモニウム基など上記以外のものから選ばれるもののみで構成されている場合はアルカリを含む有機顔料の水性分散体において十分ではあるが分散安定化の程度が相対的に低くなる場合がある。また、従来の顔料分散法では、媒体中で分散状態にある顔料表面と効率良く接触可能な分散剤を選択するなどの工夫が必要があるが、本発明においては、分散剤

10

20

30

40

50

と顔料がともに溶解状態で媒体中に存在し、これらの間での所望とする作用が容易に得られるので、従来の顔料分散法にあるような顔料表面への接触効率に基づく分散剤の制限がなく、広範な分散剤を使用することができる。

【0023】

具体的に界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩、高級アルコールエーテルのスルホン酸塩、高級アルキルスルホニアミドのアルキルカルボン酸塩、アルキルリン酸塩などのアニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、グリセリンのエチレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤、また、この他にもアルキルベタインやアミドベタインなどの両性界面活性剤、シリコン系界面活性剤、フッソ系界面活性剤などを含めて、従来公知である界面活性剤およびその誘導体から適宜選ぶことができる。10

【0024】

分散剤として使用する高分子化合物として、具体的にはスチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、20 -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等、アクリル酸、アクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、アルケニルスルホン酸、ビニルアミン、アリルアミン、イタコン酸、イタコン酸誘導体、スマール酸、スマール酸誘導体、酢酸ビニル、ビニルホスホン酸、ビニルピロリドン、アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド及びその誘導体等から選ばれた少なくとも2つ以上の単量体（このうち少なくとも1つはカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基、アルキレンオキサイドのいずれかになる官能基を有する単量体）から構成されるブロック共重合体、或いはランダム共重合体、グラフト共重合体、又はこれらの変性物、及びこれらの塩等が挙げられる。或いは、アルブミン、ゼラチン、ロジン、シェラック、デンプン、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ等の天然高分子化合物、およびこれらの変性物も好ましく使用することが出来る。また、これらの分散剤は、1種類単独でまたは2種類以上を併用して用いることができる。上記分散剤の使用割合は特に限定されるものではないが、有機顔料1質量部に対して0.05質量部以上、非プロトン性有機溶剤100質量部に対して50質量部以下の範囲で用いるのが好ましい。分散剤が非プロトン性有機溶剤100質量部に対して50質量部より多い場合は分散剤を完全に溶解させるのが困難な場合があり、有機顔料1質量部に対して0.05質量部より少ない場合は、十分な分散効果を得ることが難しい場合がある。30

【0025】

第1工程で用いられるアルカリとしては、非プロトン性有機溶剤中で有機顔料を可溶化するもので、本発明の目的を達成できるものであればいかなるものでも使用可能であるが、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキシド、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ土類金属のアルコキシド及び有機強塩基が、有機顔料の可溶化能力の高さから好ましい。具体的には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、カリウム-tert-ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム化合物、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,8-ジアザビシクロ[4,3,0]-7-ノネン、グアニジンなどを使用することが出来る。また、これらのアルカリは、1種類単独でまたは2種類以上を併用して用いることができる。上記塩基の使用割合は特に限定されるものではないが、有機顔料1質量部に対して0.01~100質量部の範囲で用いるのが好ましい。アルカリが有機顔料1質量部に対して0.01質量部より少ないと、非プロトン性有機溶剤中で分散剤と共に有機顔料を完全に溶解させることが難しくなる傾向があるという点で不利な場合があり、100質量部より多い場合は、アルカリが非プロトン性有機溶剤に溶解しにくくな4050

り、有機顔料の溶解性の増大も期待できなくなる点で不利な場合がある。

【0026】

アルカリを非プロトン性有機溶剤に完全に溶解させるために、若干の水や低級アルコールなどのアルカリに対して高い溶解度をもつ溶剤を、非プロトン性有機溶剤に添加することが出来る。これらがアルカリ可溶補助剤として働き、非プロトン性有機溶剤に対するアルカリの溶解性が増し、有機顔料の溶解が容易になる。しかし添加率が全溶媒量に対して50質量%以上になると有機顔料の溶解性が低下する点で不利となるため、通常0.5~30質量%程度の添加率が最も効果的である。これは非プロトン性有機溶剤のみではアルカリの溶解性が相対的に低いためであり、具体的には水、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、ブチルアルコールなどを用いることができる。有機顔料を溶解させる際は、使用するアルカリの量を最低限に抑えて、速やかに有機顔料を溶解するために、アルカリは水や低級アルコールなどの溶液として、有機顔料が懸濁している非プロトン性有機溶剤に顔料が溶解するまで添加していくのがよい。また、この際、顔料は溶液になっているため異物の除去等を容易に行うことが出来る。これらのアルカリ可溶補助剤の選択においては、分散剤との相溶性確保が重要であり、本発明で好ましく用いられる分散剤との相溶性から、メタノールやエタノールなどの低級アルコールが特に好ましく利用される。10

【0027】

有機顔料を非プロトン性有機溶剤に溶解させる際、有機顔料と分散剤に加えて、非プロトン性有機溶剤には結晶成長防止剤や紫外線吸収剤、酸化防止剤、樹脂添加物などの少なくとも1種を必要に応じて添加することができる。結晶成長防止剤としては、当該技術分野においてよく知られているフタロシアニン誘導体やキナクリドン誘導体が挙げられ、例えばフタロシアニンのフタルイミドメチル誘導体、フタロシアニンのスルホン酸誘導体、フタロシアニンのN-(ジアルキルアミノ)メチル誘導体、フタロシアニンのN-(ジアルキルアミノアルキル)スルホン酸アミド誘導体、キナクリドンのフタルイミドメチル誘導体、キナクリドンのスルホン酸誘導体、キナクリドンのN-(ジアルキルアミノ)メチル誘導体、キナクリドンのN-(ジアルキルアミノアルキル)スルホン酸アミド誘導体等が挙げられる。20

【0028】

紫外線吸収剤としては、金属酸化物、アミノベンゾエート系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シンナメート系紫外線吸収剤、ニッケルキレート系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤、ウロカニン酸系紫外線吸収剤およびビタミン系紫外線吸収剤等の紫外線吸収剤が挙げられる。30

【0029】

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、チオアルカン酸エステル化合物、有機リン化合物、芳香族アミン等が挙げられる。

【0030】

樹脂添加物としては、アニオン変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、ポリウレタン、カルボキシメチルセルロース、ポリエステル、ポリアリルアミン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ポリビニルアミン、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メラミン樹脂あるいはこれらの変性物等の合成樹脂などが挙げられる。これらの結晶成長防止剤や紫外線吸収剤、樹脂添加物はいずれも1種類単独でまたは2種類以上を併用して使用することができる。40

【0031】

第1工程において、有機顔料と分散剤がアルカリ存在下で溶解している非プロトン性有機溶剤(以下、「顔料溶液」と略記する)を水と混合して有機顔料を析出させる際に使用される水の割合は、析出した顔料含有粒子の水性媒体中の分散安定性をより向上させ、かつ水性分散体の色濃度を更に良好なものとするという観点から、顔料溶液1質量部に対し50

て0.5~1000質量部、さらには1~100質量部が好ましい。

【0032】

また、顔料溶液と水とを混合する際にこれらの温度は-50~-100の範囲、さらには-20~-50の範囲に調節するのが好ましい。混合する際の溶液の温度は析出する有機顔料のサイズに大きく影響するため、ナノメートルオーダーの顔料含有粒子の水性分散体を得るには溶液の温度を-50~-100の範囲にするのが好ましい。また、この際に溶液の流動性を確保するために混合する水に、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の公知の凝固点降下剤を加えておくことができる。

【0033】

さらに、サイズの均一性を持つナノメートルオーダーの顔料含有粒子を得るには、顔料溶液と水との混合を可能な限り速やかに行うのが好ましく、超音波振動子やフルゾーン攪拌羽、内部循環型攪拌装置、外部循環型攪拌装置、流量およびイオン濃度制御装置等の従来公知の攪拌、混合、分散、晶析に使用される装置をいずれも使用することができる。また、連続して流れる水の中に混合してもよい。顔料溶液の水中への投入法としては、従来公知の液体注入法をいずれも利用できるが、シリンジやニードル、チューブなどのノズルからの噴射流として水中、もしくは水上から投入するのが好ましい。なお、短時間で投入するために複数のノズルから投入することも出来る。さらに、顔料含有粒子の水性分散体を安定して作成するために、顔料溶液と混合する水に対してもアルカリ及び分散剤を初めとする添加剤を加えておくことができる。

【0034】

第2工程により、非プロトン性有機溶剤に溶解した顔料は、水との混合によって急速な結晶成長又はアモルファス様の凝集体を形成し、同時に顔料溶液に含まれる分散剤によって分散安定化が行われると考えられる。また必要に応じて、第2工程中および直後に、分散安定性を損なわない範囲で加熱処理を行い顔料含有粒子の水性分散体の結晶系および凝集状態の調整を行うことができる。

【0035】

こうして得られた水性分散体は、そのままで、或いは必要に応じて色材濃度を調整することによって種々の用途、例えばインクジェット用のインクに用いることができる。ところで、上記方法によって得られる水性分散体は、インクジェット用のインクに適用するには、色材濃度が薄い場合がある。分散媒の濃縮等により濃度を上昇させることはできるものの、工業的には実用的でない。その場合には、先ず上記水性分散体から顔料含有粒子を取り出したのち、該顔料含有粒子に水に対する分散性を付与せしめた後、所定量の顔料含有粒子を水性媒体に再分散させることで、所望の色材濃度を有する水性分散体を調製することができる。

【0036】

以下、具体的に述べると、第3工程として、第2工程で得られた水性分散体から顔料含有粒子の凝集体を形成する。

【0037】

この凝集体の形成には、酸の添加による処理が好ましく用いられる。酸を用いた処理は、好ましくは、顔料含有粒子を酸で凝集させてこれを溶剤(分散媒)と分離し、濃縮、脱溶剤および脱塩(脱酸)を行う工程を含む。系を酸性にすることで酸性の親水性部分による静電反発力を低下させ、顔料含有粒子の水性分散体を凝集させる。従来の顔料分散体においては酸で凝集させた場合、その後にアルカリ処理を行ったとしても、完全に再分散されることではなく粒子径の増大が観察された。しかし、本発明の第1の態様に係る分散体の製法における第2工程で作成された顔料含有粒子の水性分散体を用いた場合、酸で凝集させても再分散後に粒子径の増大がほとんどない。

【0038】

ここで、顔料含有粒子の凝集に用いる酸としては、沈殿し難い微粒子となっている水性分散体中の顔料含有粒子を凝集させてスラリー、ペースト、粉状、粒状、ケーキ状(塊状)、シート状、短纖維状、フレーク状などにして従来公知の分離法によって効率よく溶剤と

10

20

30

40

50

分離できる状態にするもので、本発明の目的を達成できるものであれば、いかなるものでも使用できる。さらに好ましくは、第1工程において用いたアルカリを溶剤と同時に分離するために、第1工程で用いたアルカリと水溶性の塩を形成する酸を利用するのがよく、酸自体も水への溶解度が高いものが好ましい。また脱塩を効率よく行うために、加える酸の量は顔料含有粒子の水性分散体が凝集する範囲ができるだけ少ない方がよい。具体的には塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、リン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、メタンスルホン酸などが挙げられるが、塩酸、酢酸および硫酸が特に好ましい。酸によって容易に分離可能な状態にされた顔料含有粒子の水性分散体は従来公知の遠心分離装置や濾過装置またはスラリー固液分離装置などで容易に分離することができる。この際、希釈水の添加、またはデカンテーションおよび水洗の回数を増やすことで脱塩、脱溶剤の程度を調節することができる。

10

【0039】

第3工程で得られた凝集体は、含水率の高いペーストやスラリーのままで用いることもできるが、必要に応じてスプレードライ法、遠心分離乾燥法、濾過乾燥法または凍結乾燥法などのような、従来公知の乾燥法により、微粉末として用いることも出来る。

【0040】

本発明の第1の実施態様に係る方法における第4工程としては、上記第3工程において、水性分散体から分離した凝集体に水性媒体への再分散性を付与する工程であり、好ましい処理としてアルカリ処理を挙げることができる。すなわち、アルカリ処理を含む第4工程とは、上記第3工程で例えば酸を用いて凝集させた顔料含有粒子をアルカリで中和し、第2工程で得られた顔料含有粒子の水性分散体に近い粒子径で水に再分散させる工程である。第3工程においてすでに脱塩および脱溶剤が行われているため、不純物の少ない顔料含有粒子の水性分散体のコンクベースを得ることが出来る。第4工程で使用するアルカリは、酸性の親水性部分を持つ分散剤の中和剤として働き、水への溶解性が高まるもので、本発明の目的を達成できるものであれば、いかなるものでも使用できる。具体的にはアミノメチルプロパノール、ジメチルアミノプロパノール、ジメチルエタノールアミン、ジエチルトリアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン、モルホリン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニアが挙げられる。これらの1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

20

【0041】

上記のアルカリの使用量は、凝集した顔料含有粒子を水に安定に再分散できる範囲であれば特に限定されるものではないが、印刷インキやインクジェットプリンタ用インクなどの用途に用いる場合は各種部材の腐食の原因になる場合があるため、pHが6～12、さらに好ましくは7～11の範囲になる量を使用するのがよい。

【0042】

また、凝集した顔料粒子を再分散する際に、水溶性の有機溶剤を添加して、再分散しやすくすることができる。具体的に使用できる有機溶剤としては特に限定されるものではないが、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール等の脂肪族ケトン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルまたはモノエチルエーテル、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メチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルまたはモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルまたはモノエチルエーテル、N-メチルピロリドン、2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらは、1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。また、顔料含有粒子を再分散さ

30

40

50

せて得られる水性分散体中における水の量は、99～20質量%、このましくは95～30質量%とすることができる、上記の水溶性有機溶剤の量は、50～0.1質量%、このましくは30～0.05質量%とすることができる。

【0043】

凝集した顔料含有粒子に水、上記アルカリおよび水溶性の有機溶剤を加える際には、必要に応じて従来公知の攪拌、混合、分散装置を用いることができる。特に含水率の高い有機顔料のペースト、スラリーを用いる際は水を加えなくてもよい。さらに、再分散の効率を高める目的、および不用となつた水溶性有機溶剤または過剰なアルカリ等を除去する目的で加熱、冷却、または蒸留などを行うことができる。

【0044】

次に、本発明にかかる水性分散体に含有される色材含有粒子には、以下の第2～第4の態様にかかる方法から選ばれる何れかの方法によって改変を加えてもよい。

【0045】

(第2の態様)

第2の態様にかかる方法では、顔料溶液に重合性化合物を含有させる以外は第1の態様に係る分散体の製造方法の第1工程及び第2工程と同様に行うとともに、得られた顔料含有粒子中の重合性化合物を重合させる。このことにより、顔料含有粒子内の顔料が固定される為に、水性媒体に種々の物質、例えば界面活性剤等を添加した場合にも、顔料含有粒子が破壊されたり、分散性を失ったりすることを有効に抑えることが出来る。なお、重合性化合物は、分散剤との併用によって所望とする分散性を有する顔料含有粒子が得られるものであれば、それ自体が分散剤性を有するものでなくてもよい。また、重合性化合物が分散剤としての機能を有するものであれば、重合性化合物を分散剤として利用することができる。

【0046】

更に、重合性化合物と、分散剤としての機能を有する重合性化合物と、の両方を顔料溶液中に併用することもでき、その際、必要に応じて更に重合性化合物ではない分散剤を追加して用いることもできる。重合性化合物を用いる場合の好ましい具体例としては以下の各成分の組合せを挙げることができる。

(a) 重合性の分散剤 + 重合性化合物 + 重合性でない分散剤

(b) 重合性の分散剤 + 重合性化合物

(c) 重合性の分散剤

(d) 重合性化合物 + 重合性でない分散剤

この第2の態様にかかる水性分散体の製造方法の第2工程において、溶解していた顔料は非プロトン性有機溶剤が急激に水に置換されることによって急速に結晶化又はアモルファス様の凝集体を形成し、同時に顔料溶液に含まれる分散剤及び分散剤として機能し得る重合性化合物の少なくとも一方とともに生じた顔料含有粒子の分散安定化が行われると考えられる。

【0047】

この第2の態様にかかる方法に用いることのできる顔料としては、上記の顔料溶液の成分とともに非プロトン性有機溶剤に溶解でき、本発明の目的を達成し得るものであればいかなるものでも利用できる。その具体例としては、先に第1の態様にかかる方法で挙げた顔料を例示することができる。

【0048】

また、非プロトン性有機溶剤も第1の態様にかかる方法で例示したものを利用でき、顔料と非プロトン性有機溶剤の配合割合なども第1の実施態様に係る方法と同様に設定することができる。

【0049】

第2態様にかかる方法で用いることのできる重合性化合物としては、重合性部分を有する化合物で非プロトン性有機溶剤に溶解し、かつ顔料含有粒子に取り込まれた状態で重合性を維持し得る化合物が用いられる。好ましくは、ラジカル重合やイオン重合で用いられる

10

20

30

40

50

モノマーを用いることができる。

【0050】

具体的に、モノマーの種類は本発明の効果が得られるものであれば特に限定されるものではないが、スチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、スチレンスルホン酸およびその塩等の炭素数8～20の-オレフィン性芳香族炭化水素類、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酢酸イソプロペニル等の炭素数3～20のビニルエステル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、テトラクロロエチレン等の炭素数2～20の含ハロゲンビニル化合物類、メタクリル酸およびその塩、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸およびその塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、イタコン酸メチル、イタコン酸エチル、マレイン酸およびその塩、無水マレイン酸、マレイン酸メチル、マレイン酸エチル、フマル酸およびその塩、フマル酸メチル、フマル酸エチル、クロトン酸およびその塩、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル等の炭素数4～20のオレフィンカルボン酸およびエステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアノ化アリル等の炭素数3～20の含シアノビニル化合物類、アクリルアミド、メタクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩等の炭素数3～20のビニル系アミド化合物類、アクロレイン、クロトンアルデヒド等の炭素数3～20のオレフィンアルデヒド類、4-ビニルビリジン、4-ビニルアニリン等の炭素数8～20のビニル系芳香族アミン類、4-ビニルフェノール等の炭素数8～20のオレフィンフェノール類、ブタジエン、イソブレン等の炭素数4～20のジエン系化合物類等が挙げられる。また、この他にも多官能性モノマーやマクロモノマー、その他従来公知であるモノマーおよびその誘導体から適宜選ぶことができる。また、これらの重合性化合物は、1種類単独でまたは2種類以上を併用して用いることができる。上記重合性化合物の使用割合(先に(a)及び(b)で挙げたような2種以上の重合性化合物を用いた場合はその合計量)は本発明の目的を達成できる範囲で、特に限定されるものではないが、顔料含有粒子の分散安定性を更に向上させ、または水性分散体とした際の色濃度をより良好なものとする上で、有機顔料1質量部に対して0.001～10質量部、さらには0.005～2.0質量部の範囲で用いるのが好ましい。

【0051】

なお、後述する、分散剤として機能する重合性化合物を用いた場合は、その量は分散剤としても必要とされる量で、かつ重合性化合物を添加することによる効果が得られる量とされる。分散剤を必要とする重合性化合物と、分散剤として機能する重合性化合物を併用した場合は、これらの合計量を上記の範囲から設定することが好ましい。

【0052】

顔料溶液に添加する分散剤としては、第1の実施態様に係る方法において挙げたもののに、反応性乳化剤を用いることができる。この反応性乳化剤は、上記の重合性化合物として利用できるものであり、反応性乳化剤を使用することで分散剤と重合性化合物の両方の機能をこれにより得ることができ、用いる組成分の数を低減化できる。ただし、先に述べたとおり、重合性化合物及び分散剤としても機能を有する反応性乳化剤を併用してもよいし、反応性乳化剤、重合性化合物及び分散剤の3種を併用することもできる。分散剤の添加量は先に第1の実施態様に係る方法で挙げた範囲から選択することができ、分散剤として機能し得る重合性化合物と重合性を持たない分散剤とを併用した場合にはこれらの合計が第1の実施態様に係る方法で挙げた範囲となるように選択するのが好ましい。

【0053】

分散剤として機能する重合性化合物は、顔料溶液と水の混合により顔料含有粒子が形成された際に、これに分散性を付与できるものである。好ましい具体例としては、疎水性部分、親水性部分および重合性部分を同一分子内に有する反応性乳化剤であり、さらに親水性部分がカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基、アルキレンオキサイドのうちの

1種以上を用いて構成されているものが好ましく利用される。具体的に、反応性乳化剤の例としては、本発明の目的を達成できるものであれば特に限定されるものではないが、ビニルスルホン酸、4-ビニルベンゼンスルホン酸、アリルスルホン酸、3-(メタ)アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2-メチルアリルスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、モノ{2-(メタ)アクリロイルオキシエチル}アシッドホスフェート、アリルアルコールの硫酸エステルおよびこれらの塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのような各種のポリエーテル鎖を側鎖に有するビニルエーテル類、アリルエーテル類、アクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステル類のモノマーなどが使用される。また、市販されている反応性乳化剤として代表的なものとしては、「アデカリーアソープ SE-10N」、「アデカリーアソープ SE-20N」、「アデカリーアソープ SE-30N」、「アデカリーアソープ NE-10」、「アデカリーアソープ NE-20」、「アデカリーアソープ NE-30」(旭電化工業株式会社製)、「アクアロン HS-05」、「アクアロン HS-10」、「アクアロン HS-20」、「アクアロン HS-30」、「H-3330PL」、「アクアロン RN-10」、「アクアロン RN-20」、「アクアロン RN-30」、「アクアロン RN-50」(第一工業製薬株式会社製)、「ラテムル S-120」、「ラテムル S-120A」、「ラテムル S-180」、「ラテムル S-180A」、「ラテムル ASK」(花王株式会社製)、「エレミノール JS-2」、「エレミノール RS-30」(三洋化成工業株式会社製)、「RMA-564」、「RMA-568」、「RMA-1114」、「アントックス MS-60」、「アントックス MS-2N」、「RN-1120」、「RA-2614」(日本乳化剤株式会社製)がある。これらの1種または2以上を組み合わせて用いることができる。
10

【0054】

第2の態様にかかる方法においては必要に応じて重合開始剤を用いることができる。この重合開始剤は、顔料溶液調製用の水及び非プロトン性有機溶剤の一方のみに、あるいはこれらの両方に添加しておくことができる。重合形態としては、ラジカル重合、イオン重合などが利用できるが、操作性、簡便性および使用できる重合性化合物のバリエーションの広さなどからラジカル重合で行うのが好適である。重合の開始及び進行は、熱や光またはその併用により、あるいは熱や光またはその併用により活性種を発生させる重合開始剤を用いて行ってもよい。
20

【0055】

上記の重合開始剤の具体例としては、熱重合開始剤として、油溶性のものでは、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)等のアゾ系重合開始剤、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジtert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等の過酸化物系重合開始剤がある。水溶性のものでは、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩類、過酸化水素などのパーオキシド化合物類、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩、アゾビスシアノ吉草酸などの水溶性アゾ系重合開始剤、過硫酸アンモニウムと重亜硫酸ナトリウムのような過酸化物と還元性(重)亜硫酸塩との組み合わせ、過硫酸アンモニウムとジメチルアミノエタノールのような過酸化物とアミン系化合物との組み合わせ、過酸化水素とFe²⁺のような過酸化物と多価金属イオンとの組み合わせなどのレドックス系開始剤等が挙げられる。光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、オルソベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチル-4-(ジエチルアミノ)ベンゾエート等の水素引き抜き
30

型光重合開始剤、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシリルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、アルキルフェニルグリオキシレート、ジエトキシアセトフェノン等の分子内開裂型光重合開始剤等が挙げられる。また、重合形態に応じて、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムホスフェート等の光カチオン重合開始剤を用いることも可能である。これらは、その1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0056】

これらの重合開始剤の使用量は、重合形態、重合条件、使用する重合開始剤種などの他、得ようとする重合体の物性等により適宜調節することが好ましいが、一般的に同時に使用する単量体に対して0.05~1.0質量%の範囲から選択されるのが望ましい。10

【0057】

第2の態様にかかる方法に用いる顔料溶液を調製する際に使用されるアルカリとしては第1の実施態様にかかる方法で挙げたものが利用でき、その添加量も第1の実施態様に係る方法において挙げた範囲から選択できる。

【0058】

第2の態様にかかる方法において、顔料溶液と水との混合により顔料含有粒子を含む水性分散体を調製する工程は、第1の実施態様に係る方法における工程と同様にして行うことができる。

【0059】

第2の態様にかかる方法における第3の工程は、水性分散体に含まれる重合性化合物を重合させる工程である。この第3の工程により、顔料含有粒子中の重合性化合物が重合して、顔料と分散剤の密着性が高まり、分散安定性が向上すると考えられる。重合の開始及び進行は、重合形態や使用する重合開始剤によって適宜調節できるが、熱や光、あるいはこれらの併用により重合を開始、進行させる方法が好ましい。本発明において特に好ましく利用されるラジカル重合開始剤を用いる場合は、一般的に重合開始剤の活性の指標とされる10時間半減期温度に対して、約10~20高温の条件で行うのが好ましい。得られる水性分散体の物性を考慮して適切な条件下に行うのがよい。なお、第2工程で顔料溶液を投入する水の温度を重合に適した温度に設定することで顔料含有粒子を析出させて水性分散体を作成すると同時に重合を開始することもできる。重合反応に要する重合時間についても、重合形態や使用する重合開始剤の活性度等により適宜調整することができ、一般的には、2時間から24時間程度で重合が完結するような条件下で行うのがよい。また、重合反応を行う溶液を窒素などの不活性ガスで置換しておくこともできる。20

【0060】

以上の方法により得られる、顔料と重合性化合物の重合物とを含む顔料含有粒子が分散されている水性分散体は、そのまで、或いは濃度の調整により種々の用途、例えばインクジェット用インクに適用してもよいし、或いは第1の実施態様にかかる方法の第3工程及び第4工程と同様の操作を行ってもよい。即ち、第2の態様にかかる方法における第4工程は、第3の工程で重合処理された顔料含有粒子を水性分散体から凝集体として回収する工程である。この凝集体の形成及び回収は第1の実施態様に係る方法において用いたのと同様の方法が利用できる。なお、水に不溶もしくは難溶性の重合性化合物を用いた場合には、凝集体を水洗することで、水性分散体に浮遊もしくは沈降していた未反応の重合性化合物を凝集体を水洗することで洗い流すことができる。30

【0061】

第4工程で濃縮された顔料含有粒子の水性分散体は、含水率の高いペーストやスラリーのままで用いることもできるが、必要に応じてスプレードライ法、遠心分離乾燥法、濾過乾燥法または凍結乾燥法などのような、従来公知の乾燥法により、微粉末として用いることも出来る。

【0062】

第2の態様にかかる方法の第5工程は、凝集体を構成する顔料含有粒子に水性媒体への再40

50

分散性を付与する工程である。この再分散性の付与には、第1の実施態様にかかる方法におけるアルカリによる処理を同様に利用できる。再分散性が付与された凝集体を水性媒体に分散させることで各種の用途に利用可能な水性分散体を得ることができる。

【0063】

(第3の態様)

第3の態様にかかる方法で得られる顔料含有粒子は、その表面の少なくとも一部をエチレン性不飽和化合物の重合体の一部で被覆した構成を有する。このような顔料含有粒子の製造方法としての第3の態様にかかる方法は、分散剤として界面活性剤及び高分子化合物の他に反応性乳化剤を利用する点を除き、前記第1の態様に係る方法の第1及び第1の工程と同様にして行うことができる。

10

【0064】

こうして得られた顔料含有粒子の水性分散体に対して、第3の工程により顔料含有粒子の表面の少なくとも一部にエチレン性不飽和化合物の重合体が被覆される。この第3の態様にかかる方法における分散剤としての界面活性剤及び高分子化合物としては第1の実施態様に係る方法で挙げたものを用いることができ、反応性乳化剤としては第2の態様にかかる方法で挙げたものを用いることができる。この反応性乳化剤としてエチレン性不飽和化合物としても機能し得るものを使いることができる。分散剤の使用量も第1の実施態様にかかる方法で挙げた範囲から選択することができる。

【0065】

第3の態様にかかる方法における第3の工程は、第1及び第2の工程を経て得られた顔料含有粒子の表面の少なくとも一部にエチレン性不飽和化合物の重合体を被覆する工程である。

20

【0066】

具体的には、搅拌中の水性分散体にエチレン性不飽和化合物を添加していく、これを重合して重合体(シェル)としてシードである顔料含有粒子の表面の全体または一部を被覆し、それにより分散安定性を著しく向上させることができる。重合形態としては操作性、簡便性および使用できる被覆用の重合性化合物のバリエーションの広さなどからラジカル重合で行うのが好適である。

【0067】

エチレン性不飽和化合物(モノマー)としては、重合性の炭素-炭素の二重結合を分子内に一つ以上有するものであり、本発明の目的を達成できるものであれば特に限定するものではないが、最終的な粒子の特性を考慮すると、シードの構成材料である分散剤としてエチレン性不飽和化合物(モノマー)の重合体を用い、シェルの形成時に用いるものとしてシード中に用いたものと同一または類似のものを用いることが好ましい。具体的に、分子内に一つのエチレン性不飽和結合をもつものの例として、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、ビニルエステル類、アクリル酸、アクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマール酸、フマール酸誘導体、クロトン酸、クロトン酸誘導体、アルケニルスルホン酸類、ビニルアミン類、アリルアミン類、ハロゲン化ビニル類、シアノビニル類、ビニルホスホン酸類、ビニルピロリドン類、(メタ)アクリル酸アミド類、N-ビニルアセトアミド類、N-ビニルホルムアミド類、オレフィンアルデヒド類、ビニル系芳香族アミン類、オレフィンフェノール類が挙げられる。具体的に、分子内に二つのエチレン性不飽和結合をもつものの例として、エチレングリコールジメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、トリメチロールプロパンアクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、ジビニルベンゼン、ブタジエン、イソブレンなどが挙げられる。また、この他にも多官能性モノマーやマクロモノマー、その他従来公知であるモノマーおよびその誘導体から適宜選ぶことができる。また、これらの被覆用の重合性化合物は、1種類単独でまたは2種類以上を併用して用いることができる。上記重合性化合物の使用割合は特に限定されるものではないが、得られる顔料含有粒子の水性媒体に対する分散安定性の向上効果を重合体の被覆により更に高め、かつ

30

40

50

水性分散体の固形分に対する顔料による着色力を維持または更に向上させるには、有機顔料 1 質量部に対して 0.001 ~ 1.0 質量部、さらには 0.005 ~ 2.0 質量部の範囲で用いるのが好ましい。

【0068】

被覆用の重合性化合物の重合は、熱や光またはこれらの併用により、更には熱や光またはこれらの併用により活性種を発生させる重合開始剤を用いて開始、進行させることができる。重合開始剤は使用するエチレン性不飽和化合物（モノマー）や分散剤の種類に応じて適宜選ぶことが出来る。またシード重合中に水性相で粒子が新たに発生しないように重合はシード近傍で重合を行うことが好ましく、その際重合開始剤はエチレン性不飽和化合物（モノマー）と同様に第 1 及び第 2 工程を経て得られた水性分散体の系内に加えるだけでなく、油溶性の重合開始剤を第 1 工程においてアルカリ存在下の非プロトン性有機溶剤に予め溶解させておくことも好ましく、第 1 工程及び第 3 工程の両方で添加するようにしてもよい。いずれにしても、エチレン性不飽和化合物の添加量は、目的とする被覆状態が得られるように設定され、上記の 2 つの工程の両方で添加する場合は総量として上記の範囲となるようにすることができる。10

【0069】

上記の重合開始剤の具体例としては、第 2 の態様にかかる方法において挙げられた重合開始剤の少なくとも 1 種を用いることができる。

【0070】

これらの重合開始剤の使用量は、重合形態、重合条件、使用する重合開始剤種などの他、得ようとする重合体の物性等により適宜調節することができる。一般的に同時に使用する単量体に対して 0.05 ~ 1.0 質量% の範囲から選択されるのが望ましい。本発明において特に好ましく利用されるラジカル重合開始剤を用いる場合は、一般的に重合開始剤の活性の指標とされる 10 時間半減期温度に対して、約 10 ~ 20 高温の条件で行うのが好ましいが、得られる水性分散体の物性を考えて適切な条件下に行うのがよい。重合反応に要する時間についても、重合形態や使用する重合開始剤の活性度等により適宜調整することができ、一般的には 2 時間から 24 時間程度で重合が完結するような条件下に行うのがよい。また、重合反応を行う溶液を窒素などの不活性ガスで置換しておくことができる。20

【0071】

また、一回のシード重合で十分に顔料含有粒子の被覆が行われない場合は、さらに重合操作を繰り返すことが可能であり、この際に異なるエチレン性不飽和化合物を用いることで多層の被覆層を有する複合粒子とすることもできる。30

【0072】

第 3 の態様にかかる方法の第 3 工程の後、重合体からなる被覆層を有する顔料含有粒子の水分散体は使用する用途に応じて、脱塩、脱溶剤、濃縮などの操作によって更に処理することができる。この処理には、酸析、限外濾過、遠心分離、減圧蒸留など従来公知の脱塩法、脱溶剤法、濃縮法を利用することができますが、系を酸性にして酸性の親水性部分による静電反発力を低下させ顔料含有粒子を凝集させる酸析法が好ましい。ここで用いる酸としては、水性分散体中で沈殿し難い微粒子となっている顔料含有粒子を凝集させてスラリー、ペースト、粉状、粒状、ケーキ状（塊状）、シート状、短纖維状、フレーク状などにして従来公知の分離法によって効率よく溶剤と分離できる状態にするものであればいかなるものでも使用できる。さらに好ましくは、第 1 工程において用いたアルカリを溶剤と一緒に分離するために、第 1 工程で用いたアルカリと水溶性の塩を形成する酸を利用するのがよく、酸自身も水への溶解度が高いものが好ましい。また脱塩を効率よく行うために、加える酸の量は顔料含有粒子が凝集する範囲でできるだけ少ない方がよい。具体的には塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、リン酸、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、メタンスルホン酸などが挙げられるが、塩酸、酢酸および硫酸が特に好ましい。酸によって容易に分離可能な状態にされた顔料含有粒子は従来公知の遠心分離装置や濾過装置またはスラリー固液分離装置などで容易に分離することが出来る。この際、希釈水の添加、またはデカンテーションおよび水洗の回数を増やすことで脱塩、脱溶剤の程度を調節することができる。また水4050

洗の際に、水性分散体中に浮遊もしくは沈降している、水に不溶もしくは難溶である未反応のエチレン性不飽和化合物などを洗い流して取り除くことができる。濃縮された水性分散体は、含水率の高いペーストやスラリーのままで用いることもできるが、必要に応じてスプレードライ法、遠心分離乾燥法、濾過乾燥法または凍結乾燥法などのような、従来公知の乾燥法により、微粉末として用いることも出来る。このようにして、酸析法で凝集した顔料含有粒子はアルカリで中和し、水に再分散させて使用することができる。ここで使用するアルカリは、酸性の親水性部分を持つ分散剤の中和剤として働き、水への溶解性が高まるものであればいかなるものでも使用できる。具体的には第1の実施態様に係る方法と同様のものを同じ操作で用いることができる。再分散性が付与された凝集体を水性媒体に分散させることで各種の用途に利用可能な水性分散体を得ることができる。

10

【0073】

(第4の態様)

第4の態様にかかる顔料含有粒子の製造方法は、前記第1の態様に係る方法における第1工程及び第2工程において、顔料溶液に架橋性官能基を有する化合物を更に含有させる以外は同様に行なうことが出来る。なお、架橋性官能基を有する化合物は、分散剤との併用によって所望とする分散性を有する顔料含有粒子が得られるものであれば、それ自体が分散性を有するものでなくともよい。また、架橋性官能基を有する化合物が分散剤としての機能を有するものであれば、架橋性官能基を有する化合物を分散剤として利用することができる。

【0074】

20

更に、架橋性官能基を有する化合物と、分散剤としての機能を有する架橋性官能基を有する化合物の片方、または両方を使用することもでき、その際、必要に応じて更に架橋性官能基を有する化合物ではない分散剤を追加して用いることができる。また、第2の態様における重合性化合物からの重合体や第3の態様におけるエチレン性不飽和化合物の重合体を更に架橋させてもよい。

【0075】

第2工程において、溶解していた顔料は非プロトン性有機溶剤が水に置換されることによつて結晶化又はアモルファス様の凝集体を形成し、同時に顔料溶液に含まれる分散剤及び分散剤として機能し得る架橋性官能基を有する化合物の少なくとも一方とともに顔料含有粒子が生じ、その分散安定化がこれらの分散剤として機能する成分により達成されると考えられる。

30

【0076】

第4の態様にかかる方法に用いることのできる顔料としては、上記の顔料溶液の成分とともに非プロトン性有機溶剤に溶解でき、本発明の目的を達成し得るものであればいかなるものでも利用できる。その具体例としては、先に第1の実施態様に係る方法で挙げた顔料を例示することができる。

【0077】

また、非プロトン性有機溶剤も第1の実施態様に係る方法で例示したものを利用でき、顔料と非プロトン性有機溶剤の配合割合なども第1の実施態様に係る方法と同様に設定することができる。

40

【0078】

第4の態様にかかる方法で用いることのできる分散剤としても第1の実施態様に係る方法において挙げたものを同様の配合量で利用することができる。

【0079】

なお、分散剤として機能する架橋性官能基を有する化合物を用いた場合は、その量は分散剤としても必要とされる量で、かつ架橋性官能基を有する化合物を添加することによる効果が得られる量とされる。分散剤を必要とする架橋性官能基を有する化合物と、分散性を有する架橋性官能基を有する化合物を併用した場合は、これらの合計量を後述する範囲から設定することが好ましい。

【0080】

50

第4の態様にかかる方法で用いることのできる架橋性官能基を有する化合物とは、ゴム、プラスチック、塗料、接着剤、シーラント、纖維、リソグラフ、印刷および集積回路作成などの工業分野で一般的に使用されている架橋反応において、架橋反応に直接寄与している官能基を分子内に有している化合物である。また、架橋構造を得るために、必要に応じて架橋剤を用いることができる。この架橋剤とは架橋性官能基と反応して架橋構造を形成することができる化合物であり、高分子量の架橋剤もこれに含まれる。架橋の形態としては、水素結合、イオン結合、配位結合、化学結合などが挙げられるが、顔料含有粒子を着色液の着色剤として使用する場合は使用環境での保存性から化学結合または配位結合による架橋を行うのがより好ましい。具体的に架橋反応における架橋性官能基と架橋剤の組合せの例は本発明の目的を達成できる範囲において限定されるものではないが、(水酸基：ジアルデヒド化合物)、(水酸基：アミノホルムアルデヒド樹脂)、(水酸基：ジエポキシ化合物)、(水酸基：ジビニル化合物)、(水酸基：リン酸ジクロライド化合物)、(水酸基：N-エチルビス(2-クロロエチル)アミン)、(水酸基：N-メチロール化合物)、(水酸基：ジイソシアネート化合物)、(水酸基：2官能性酸無水物)、(水酸基：ジメチロール化合物)、(水酸基：ジエポキシ化合物)、(水酸基：ほう酸化合物)、(水酸基：リン化合物)、(水酸基：Tiアルコキシド)、(水酸基：Alアルコキシド)、(水酸基：Zrアルコキシド)、(水酸基：アルコキシシラン)、(水酸基：2官能性ジアゾ化合物)、(水酸基：酸クロライド化合物)、(カルボキシル基：ジメチロールフェノールホルムアルデヒド樹脂)、(カルボキシル基：トリメチロールメラミン)、(カルボキシル基：ジアミン化合物)、(カルボキシル基：ポリアミン化合物)、(カルボキシル基：イソシアネート化合物)、(カルボキシル基：エポキシ化合物)、(カルボキシル基：オキサゾリン化合物)、(カルボキシル基：ジシクロペンタジエン金属ジハロゲン化物)、(カルボキシル基：トリフルオロ酢酸のクロム塩)、(カルボキシル基：カルボジイミド化合物)、(カルボキシル基：ジアゾメタン化合物)、(スルホン基：4級アンモニウム塩)、(スルホン基：金属ハロゲン化物)、(スルホン基：ジブチルすずオキシド)、(スルホン基：酢酸亜鉛)、(アミノ基：イソシアネート)、(アミノ基：ジアルデヒド化合物)、(アミノ基：ジハロゲン化合物)、(アミノ基：スクシンイミド化合物)、(アミノ基：イソチオシアネート化合物)、(アミノ基：スルホニルクロライド)、(アミノ基：NBD-ハライド化合物)、(アミノ基：ジクロロトリアジン化合物)、(アルデヒド基：ヒドラジン化合物)、(ケトン基：ヒドラジン化合物)、(イソシアネート基：ジアミン化合物)、(イソシアネート基：アルコール化合物)、(イソシアネート基：ジカルボン酸化合物)、(イソシアネート基：ポリオール化合物)、(イソシアネート基：オキサゾリン環化合物)、(ニトリル基：双極性化合物)、(イソシアネート基：硫化銅)、(イソシアネート基：塩化第1すず)、(イソシアネート基：塩化亜鉛)、(エポキシ基：フェノール樹脂)、(エポキシ基：アミン化合物)、(エポキシ基：アルコール化合物)、(エポキシ基：ジカルボン酸化合物)、(シラノール基：シラン化合物)、(シラノール基：シリカ)、(シラノール基：チタネート化合物)、(ビリジン構造：ジハロゲン化合物)、(ビリジン構造：金属塩化物)、(アミドオキシム基：ジアルキル金属ジクロライド)、(アセテート基：アルミニウムトリアルコキシド)、(アセチルアセトナト基：ステアリン酸アルミニウム)、(アセチルアセトナト基：ステアリン酸クロム)、(メルカプト基：フェノール樹脂)、(メルカプト基：キノンジオキシム化合物)、(メルカプト基：ジイソシアネート化合物)、(メルカプト基：フルフラノール)、(メルカプト基：ジエポキシ化合物)、(メルカプト基：酸化亜鉛)、(メルカプト基：酸化鉛)、(メルカプト基：ハロゲン化アルキル化合物)、(メルカプト基：マレイミド化合物)、(メルカプト基：アジリジン化合物)、(エステル基：アミノシランカップリング剤)、(酸無水物構造：アミン化合物)、(クロルスルホン基：ジアミン化合物)、(クロルスルホン基：ジオール化合物)、(クロルスルホン基：ジエポキシ化合物)、(クロルスルホン基：金属酸化物)、(アミド結合：塩化第2鉄)、(ジアセトンアクリルアミド基：ジヒドラジド化合物)、などが挙げられる。これらの1種または2以上を組み合わせて用いることができる。

【 0 0 8 1 】

また、自己架橋反応を起こす化合物も好ましく用いることができる。本実施態様における自己架橋性化合物とは、上記架橋性官能基と架橋剤の構造を同一分子内に有している化合物および自己架橋型の官能基を分子内に複数有している化合物である。自己架橋型の官能基としてはメルカブト基(ジスルフィド結合)、エステル結合(クライゼン縮合)、シラノール基(脱水縮合)などが挙げられる。また架橋性官能基を有する化合物で、かつ水溶液中で有機顔料に対して分散効果があるものは分散剤としても使用可能であり、別途に分散剤を添加しない系を構成できる。さらに自己架橋性官能基を有する化合物で、かつ水溶液中で有機顔料に対して分散効果があるものは分散剤としても使用可能であり、別途に分散剤および架橋剤を添加しない系を構成できる。

10

【 0 0 8 2 】

これらの架橋性官能基を有する化合物および必要に応じて用いられる架橋剤はそれぞれ1種単独または2種類以上を併用して用いることができる。架橋性官能基を有する化合物の使用割合は所望とする架橋構造が得られる範囲とされ、特に限定されるものではないが、得られる顔料含有粒子の水性媒体に対する分散安定性の向上効果を架橋構造の形成により更に高め、かつ水性分散体の固形分に対する顔料による着色力を維持または更に向上させるには、有機顔料1質量部に対して0.01質量部以上、10質量部以下の範囲で用いるのが好ましい。

【 0 0 8 3 】

顔料溶液と水との混合操作も第1の実施態様に係る方法と同様にして行うことができる。なお、必要に応じて第1及び第2工程中およびその直後に、架橋が開始せずかつ分散安定性を損なわない範囲で加熱処理やマイクロウェーブ照射を行い水性分散体の結晶系および凝集状態の調整を行うことができる。

20

【 0 0 8 4 】

更に、第1及び第2工程で水性分散体を形成する前に、架橋反応が起きないようにすることが好ましい。水性分散体を作成する前に架橋反応を起こした場合は、水性分散体中の粒子の分散安定性が不十分となる場合がある。

【 0 0 8 5 】

第4の態様にかかる方法における第3の工程は、顔料含有粒子中に含まれる架橋性官能基を有する化合物を利用して架橋反応を行う工程である。架橋性官能基を有する化合物を含んだ顔料含有粒子は架橋されることによりその耐熱性および耐溶剤性が向上する。架橋反応は、架橋剤の添加により、あるいは熱や光またはこれらの併用によって開始させることができる。その際、架橋を促進させる従来公知の触媒などを添加することもできる。

30

【 0 0 8 6 】

また、架橋反応後、粒子間で架橋反応が起きてできた粗大な粒子や溶媒中に溶出して過度に架橋された架橋性官能基を有する化合物を除くために遠心処理や濾過などを行うことができる。

【 0 0 8 7 】

第4の態様にかかる方法の第3工程の後、得られた顔料含有分散体は使用する用途に応じて脱塩、脱溶剤、濃縮などの操作によって処理することができる。この処理には、酸析、限外濾過、遠心分離、減圧蒸留など、従来公知の分離法によって効率よく溶剤と分離できる状態にするものであればいかなるものでも使用できる。さらに好ましくは、第1工程において用いたアルカリを溶剤と同時に分離するために、第1工程で用いたアルカリと水溶性の塩を形成する酸を利用するがよく、酸自体も水への溶解度が高いものが好ましい。また脱塩を効率よく行うために、加える酸の量は顔料含有粒子が凝集する範囲ができるだけ少ない方がよい。具体的には第3の態様にかかる方法で用いている酸を挙げることができ、その使用量、使用方法及び処理操作も第3の態様にかかる方法と同様にすることができます。

40

【 0 0 8 8 】

酸によって容易に分離可能な状態にされた顔料含有粒子は従来公知の遠心分離装置や濾過

50

装置またはスラリー固液分離装置などで容易に分離することが出来る。この際、希釈水の添加、またはデカンテーションおよび水洗の回数を増やすことで脱塩、脱溶剤の程度を調節することができる。また水洗の際に、水性分散体に浮遊もしくは沈降している水に不溶もしくは難溶である未反応の架橋性官能基を有する化合物などを洗い流すことで取り除くことができる。濃縮された水性分散体は、含水率の高いペーストやスラリーのままで用いることもできるが、必要に応じてスプレードライ法、遠心分離乾燥法、濾過乾燥法または凍結乾燥法などのような、従来公知の乾燥法により、微粉末として用いることも出来る。このようにして、酸析法で凝集した顔料含有粒子はアルカリで中和し水に再分散させて使用することができる。ここで使用するアルカリは、第1～第3の態様にかかる方法で挙げたものを利用することができ、その量やそれを用いた処理操作も第1～第3の態様にかかる方法と同様とすることができます。再分散性が付与された凝集体を水性媒体に分散させることで各種の用途に利用可能な水性分散体を得ることができる。10

【0089】

(インク)

本発明に係る顔料含有粒子は、インクジェット記録用インクの着色剤として好ましく使用することができる。また本発明に係る顔料含有粒子を含んでいる水性の分散体は、物品の着色用の水性着色液として、あるいはその原料として用いることができ、更にはインクジェット記録用インクとして、あるいはインクジェット記録用インクの原料として用いることができる。ここで、インクジェット記録用インク（以降「インク」と略）に関して、インク中の顔料含有粒子の濃度はインク100質量部に対して顔料分が2.0～10.0質量部になるように調整するのが着色力の点から好ましい。本発明に係るインクにはノズル部分での乾燥、記録液の固化、および粘度調節を目的として、水溶性有機用剤を添加できる。水溶性有機溶剤としては、例えば炭素数1から4のアルキルアルコール類（例えばメタノール、エタノール、nプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、nブチルアルコール、secブチルアルコール、tertブチルアルコール等）、ケトンまたはケトアルコール類（例えばアセトン、ジアセトンアルコール等）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）のアミド類、アセトン、ジアセトンアルコール等）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン等）、ポリアルキレングリコール類（例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等）、アルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類（例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6ヘキサントリオール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等）、多価アルコール等のアルキルエーテル類（例えばエチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、トリエチレンモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等）さらにはNメチルピロリドン、2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン等があげられる。インク中の水溶性有機溶剤のトータルの量としては、インク全量に対して2～60質量部、さらに好適な範囲としては、5～25質量部である。また、本発明のインクジェット用記録液には紙への浸透性を調節、および顔料含有粒子の水性分散体の分散安定性を向上させる目的で界面活性剤を添加できる。界面活性剤としてはノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤など従来公知の界面活性剤をいずれも好ましく利用できる。インク中の界面活性剤の量としては、インク全量にたいして0.05～10質量部、さらに好適な範囲としては、0.1～5質量部である。本発明のインクジェット用記録液には、上記した顔料含有粒子の水性分散体、水溶性有機溶剤、界面活性剤の他にも防黴剤、酸化防止剤、pH調整剤などの添加剤を適宜配合してもかまわない。203040

【0090】

また本発明に係る顔料含有粒子またはその水性分散体は、インクジェット記録用インクの他に、印刷インキ、トナー、塗料、筆記用インキ、フィルム用コーティング材、強誘電体プリンタ、液体現像剤、電子写真用材料、プラスチック用着色剤、ゴム用着色剤、繊維用着色剤など広範囲の水性着色剤として用いることができる。50

【0091】

【実施例】

以下に実施例および比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。尚、文中「部」および「%」とあるのは特に示さない限り質量基準とする。また、各平均粒子径はイオン交換水で希釈した後、 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ メンブレンフィルターで濾過して、DLS-7000（大塚電子社製）を用いて測定を行っている。なお、以下の実施例においては水性分散体を構成している顔料含有粒子についても「顔料」と記載する。

【0092】

実施例1

分散剤としてスチレン／アクリル酸の共重合体（酸価250、分子量5000）の10部をジメチルスルホキシド80部に溶解させ、これにC.I.Pigment Red 122のキナクリドン顔料10部をプラスコ中で空気雰囲気下、25℃で懸濁させた。次に、30%の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下して、キナクリドン顔料を溶解させた。この顔料溶液を3時間攪拌した後、インペラーハイブリッド式攪拌羽（800rpm）で攪拌している冷却保温したイオン交換水（顔料10部に対してイオン交換水400部：0.45nm）にシステムディスペンサー（武藏エンジニアリング社製、ニードル内径：0.57mm、吐出圧：4.0kgf/cm²）2基を用いて速やかに投入し、平均粒子径27.6nmのキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体を得た。

【0093】

次いでこの水性顔料分散体に5%硫酸水溶液を滴下してpHを4.0に調節し、キナクリドン顔料の分散体から顔料含有粒子を凝集させた。その後、この凝集物をメンブレンフィルター（保留粒子径が0.45μm）を用いて減圧濾過し、500mlのイオン交換水で3回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体のペーストを得た。

【0094】

次に、このペーストに水酸化カリウム2.0gを加えた後、総質量が100gになるようにイオン交換水を加えて1時間攪拌を行った。この後、水酸化カリウムを加えてpHを9.5に調節し顔料分10%のキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体に含まれる粒子の平均粒子径は26.5nmであり高い透明性を有していた。

【0095】

実施例2

有機顔料をC.I.Pigment Red 122からC.I.Pigment Yellow 74に変更する以外は実施例1と同様にしてC.I.Pigment Yellow 74のアゾ顔料含有粒子の水性分散体を作成した。この水性分散体に含まれる顔料含有粒子の平均粒子径は凝集前：48.6nm、再分散後：46.5nmであり、水性分散体は高い透明性を有していた。

【0096】

実施例3

有機顔料をC.I.Pigment Red 122からC.I.Pigment Yellow 110からC.I.Pigment Yellow 128に変更する以外は実施例1と同様にしてC.I.Pigment Yellow 128のアゾ顔料含有粒子の水性分散体を作成した。この水性分散体に含まれる顔料含有粒子の平均粒子径は凝集前：38.8nm、再分散後：39.6nmであり、水性分散体は高い透明性を有していた。

【0097】

実施例4

C.I.Pigment Red 122のキナクリドン顔料10部をC.I.Pigment Red 254のジケトピロロピロール顔料5部とC.I.Pigment Violet 19のキナクリドン顔料5部に変更した以外は実施例1と同様にしてジケトピロロピロール／キナクリドン固溶体顔料含有粒子の水性分散体を作成した。この水性分散体に含まれる顔料含有粒子の平均粒子径は凝集前：25.2nm、再分散後：26.4

10

20

30

40

50

n mであり、水性分散体は高い透明性を有していた。

【0098】

実施例5

C . I . P i g m e n t R e d 122 のキナクリドン顔料 10 部を C . I . P i g m e n t B l u e 16 の 10 部に変更した以外は実施例 1 と同様にしてフタロシアニン顔料含有粒子の水性分散体を作成した。この顔料分散体に含まれる顔料含有粒子の平均粒子径は凝集前： 32.5 nm、再分散後： 31.7 nm であり、水性分散体は高い透明性を有していた。

【0099】

実施例6

分散剤としてメタクリル酸メチル / アクリル酸エチル / アクリル酸 = 5 / 4 / 1 (モル比) の共重合体 (酸価 58、分子量 40000) の 10 部をジメチルイミダゾリジノン 80 部に溶解させ、これに C . I . P i g m e n t Y e l l o w 110 のイソインドリノン顔料 7 部と C . I . P i g m e n t Y e l l o w 109 のイソインドリノン顔料 3 部をフラスコ中で空気雰囲気下、25°で懸濁させた。次に、30% の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下して、キナクリドン顔料を溶解させた。この顔料溶液を 3 時間攪拌した後、インペラーア式攪拌羽 (800 rpm) で攪拌している冷却保温したイオン交換水 (顔料 10 部に対してイオン交換水 400 部 : 0) にシステムディスペンサー (武蔵エンジニアリング社製、ニードル内径 : 0.57 mm、吐出圧 : 4.0 kgf/cm²) 2 基を用いて速やかに投入し、平均粒子径 50.6 nm のイソインドリノン固溶体顔料含有粒子の水性分散体を得た。

【0100】

次いでこの水性分散体に 10% 塩酸水溶液を滴下して pH を 4.0 に調節し、イソインドリノン固溶体顔料含有粒子の水性分散体を凝集させた。その後、この凝集物をメンブレンフィルター (保留粒子径が 0.45 μm) を用いて減圧濾過し、500 ml のイオン交換水で 3 回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたイソインドリノン固溶体顔料含有粒子の水性分散体のペーストを得た。

【0101】

次に、このペーストに水酸化カリウム 2.0 g を加えた後、総質量が 100 g になるようにイオン交換水を加えて 1 時間攪拌を行った。この後、水酸化カリウムを加えて pH を 9.5 に調節し顔料分 10% のイソインドリノン固溶体顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体に含まれる顔料含有粒子の平均粒子径は 50.1 nm であり、水性分散体は高い透明性を有していた。

【0102】

比較例 1

分散剤としてスチレン / アクリル酸の共重合体 (酸価 250、分子量 5000) の 10 部をジメチルスルホキシド 80 部に溶解させ、これに C . I . P i g m e n t R e d 122 のキナクリドン顔料 10 部をフラスコ中で空気雰囲気下、25°で懸濁させた。次に、30% の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下して、キナクリドン顔料を溶解させた。この顔料溶液を 3 時間攪拌した後、インペラーア式攪拌羽 (800 rpm) で攪拌している冷却保温した 5% 硫酸水溶液 (顔料 10 部に対して 5% 硫酸水溶液 400 部 : 0) にシステムディスペンサー (武蔵エンジニアリング社製、ニードル内径 : 0.57 mm、吐出圧 : 4.0 kgf/cm²) 2 基を用いて速やかに投入し、キナクリドン顔料を含む凝集物を得た。

【0103】

その後、この凝集物をメンブレンフィルター (保留粒子径が 0.45 μm) を用いて減圧濾過し、500 ml のイオン交換水で 3 回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたキナクリドン顔料を含むペーストを得た。

【0104】

次に、このペーストに水酸化カリウム 2.0 g を加えた後、総質量が 100 g になるよう

10

20

30

40

50

にイオン交換水を加えて1時間攪拌を行った。この後、水酸化カリウムを加えてpHを9.5に調節し顔料分10%のキナクリドン顔料を含む水性分散体を得た。この顔料分散体に含まれる粒子の平均粒子径は145.8nmであり粒度分布が広く、水性分散体は透明性に劣るものであった。

【0105】

比較例2

分散剤としてスチレン／アクリル酸の共重合体（酸価250、分子量5000）の10部をジメチルスルホキシド80部に溶解させ、これにC.I.Pigment Red 122のキナクリドン顔料10部をフラスコ中で空気雰囲気下、25℃で懸濁させた。次に、30%の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下して、キナクリドン顔料を溶解させた。この顔料溶液を3時間攪拌した後0℃で冷却保温し、インペラーハイブリッド式攪拌羽（800rpm）で攪拌を行いながら、50%硫酸水溶液ですばやくpH4.0に調節し、キナクリドン顔料を含む凝集物を得た。

【0106】

その後、この凝集物をメンブレンフィルター（保留粒子径が0.45μm）を用いて減圧濾過し、500mlのイオン交換水で3回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたキナクリドン顔料を含むペーストを得た。次に、このペーストに水酸化カリウム2.0gを加えた後、総質量が100gになるようにイオン交換水を加えて1時間攪拌を行った。この後、水酸化カリウムを加えてpHを9.5に調節し顔料分10%のキナクリドン顔料を含む水性分散体を得た。この顔料分散体に含まれる粒子の平均粒子径は328.7nmであり粒度分布が広く、この水性分散体は透明性に劣るものであった。

【0107】

上記実施例1～6および比較例1及び2で得られた水性分散体に含まれる粒子の平均粒子径（直径）の測定結果をまとめて表1に示す。実施例で得られた水性分散体は平均粒子径が小さく、単分散でかつ粒径分布が狭いものであったが、比較例で得られた水性分散体は分散粒子径が大きく、多分散でかつ粒径分布が広いものでしかなかった。

【0108】

【表1】

表1

試料	水性分散体中の粒子の径 [nm]	
	凝集前 (凝集前)	再分散後 (凝集後)
実施例1	27.6	26.5
実施例2	48.6	46.5
実施例3	38.8	39.6
実施例4	25.2	26.4
実施例5	32.5	31.7
実施例6	50.6	50.1

30

【0109】

【表2】

表2

試料	水性分散体中の粒子の粒子径 [nm]
比較例1	145.8
比較例2	328.7

40

【0110】

記録試験例1

50

次に、得られた各水性分散体を下記のものと混合した後、保留粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の濾紙にて加圧濾過してインクジェットプリンタ用記録液を得た。なお、「アセチレノールEH」は川研ファインケミカル社製の、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物の商品名である。

水性分散体（顔料分10%）：50部
 ジエチレングリコール：7.5部
 グリセリン：5部
 トリメチロールプロパン：5部
 アセチレノールEH：0.2部
 イオン交換水：32.3部

10

上記記録液を用いて市販のインクジェットプリンタ（商品名：BJF-900、キヤノン社製）を用いてカラーの記録画像をOHPシート及びコピー用紙に記録を行った。OHPシートのヘイズ値より画像の透明性を、コピー用紙のベタ印字部分のOD値より画像の色濃度を以下の基準に基づいて評価した結果を表3に示す。

透明性評価（OHPシート）

市販のOHPシート（商品名：CF-301、キヤノン社製）に上記記録液を用いてベタパッチ画像を印字し、ヘイズメーター（商品名：直読ヘイズメーター；東洋精機製）によって印字部のヘイズ値を測定し、以下の評価基準とした。

：ヘイズ値が10未満、

：ヘイズ値が10以上20未満、

×：ヘイズ値が20以上

20

色濃度評価（OD値）

市販のコピー用紙（商品名：PB用紙、キヤノン製）に、上記記録液を用いてベタパッチ画像を印字し、1時間放置後、記録濃度をマクベスRD915（商品名：マクベス社製）にて測定し、以下の評価基準とした。

：濃度が1.25以上であった。

：各色の濃度が1.15～1.25であった。

×：各色の濃度が1.15以下であった。

【0111】

【表3】

30

表3

試料	透明性 (OHPシート)	色濃度 (普通紙)
実施例1	○	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
実施例4	○	○
実施例5	○	○
実施例6	○	○
比較例1	×	×
比較例2	×	×

40

【0112】

実施例1～6の水性分散体を用いた記録液では、OHPの投影図は明るく鮮やかなものであったが、比較例1及び2の顔料分散体を用いた記録液では、OHPの投影図は暗く沈んだものであった。また普通紙印字物の色濃度においても実施例1～6の顔料分散体を用いた記録液では高いOD値を示していたが、比較例1及び2の顔料分散体を用いた記録液では低いOD値を示していた。

【0113】

50

実施例 7

分散剤としてスチレン／アクリル酸の共重合体（酸価 250、分子量 5000）の5部をジメチルスルホキシド 80 部に溶解させ、これに C.I.Pigment Red 122 のキナクリドン顔料 10 部をフラスコ中で空気雰囲気下、25°で懸濁させた。次に、30% の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下して、キナクリドン顔料を溶解させた。この顔料溶液を 3 時間攪拌した後、顔料 10 部に対して重合性化合物としてスチレンの 5 部および重合開始剤として 2,2'-アゾビスイソブチロニトリルの 0.05 部を加えて溶解させた後、インペラーカッター（800 rpm）で攪拌している窒素置換および冷却保温したイオン交換水（顔料 10 部に対してイオン交換水 400 部 : 0）にシステムディスペンサー（武蔵エンジニアリング社製、ニードル内径：0.57 mm、吐出圧：4.0 kgf/cm²）2 基を用いて速やかに投入し、平均粒子径 29.7 nm のキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体を得た。
10

【0114】

次いでこの水性分散体をマントルヒーター、冷却塔、攪拌機、温度計を備えた反応容器に移してこの溶液を内温が 80° になるまで加温し、80° を維持したまま 2 時間反応を続けた。さらに 90° に温度を上げて 1 時間反応させた後、反応液を室温に戻した。次いでこの水性分散体に 5% 硫酸水溶液を滴下して pH を 4.0 に調節し、水性分散体中のキナクリドン顔料含有粒子を凝集させた。その後、この凝集物をメンブレンフィルター（保留粒子径が 0.45 μm）を用いて減圧濾過し、500 ml のイオン交換水で 3 回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたキナクリドン顔料の水性分散体のペーストを得た。
20

【0115】

次に、このペーストに水酸化カリウム 1.0 g を加えた後、総質量が 100 g になるようにイオン交換水を加えて 1 時間攪拌を行った。この後、水酸化カリウムを加えて pH を 9.5 に調節し顔料分 10% のキナクリドン顔料の水性分散体を得た。この水性分散体に含まれる顔料含有粒子の平均粒子径は 38.5 nm であり、水性分散体は高い透明性を有していた。

【0116】**実施例 8**

分散剤としてスチレン／アクリル酸の共重合体（酸価 250、分子量 15000）の5部をジメチルスルホキシド 80 部に溶解させ、これに C.I.Pigment Yellow 74 のアゾ顔料 10 部をフラスコ中で空気雰囲気下、25° で懸濁させた。次に、30% の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下して、アゾ顔料を溶解させた。この顔料溶液を 3 時間攪拌した後、顔料 10 部に対して重合性化合物としてスチレンの 2 部、反応性界面活性剤（重合性化合物および分散剤）としてエレミノール RS-30（商品名：三洋化成株式会社製）の 3 部および重合開始剤として 2,2'-アゾビスイソブチロニトリルの 0.05 部を加えて溶解させた後、インペラーカッター（800 rpm）で攪拌している窒素置換および冷却保温したイオン交換水（顔料 10 部に対してイオン交換水 400 部 : 0）にシステムディスペンサー（武蔵エンジニアリング社製、ニードル内径：0.57 mm、吐出圧：4.0 kgf/cm²）2 基を用いて速やかに投入し、平均粒子径 32.4 nm のアゾ顔料含有粒子の水性分散体を得た。
30

【0117】

次いでこの水性分散体をマントルヒーター、冷却塔、攪拌機、温度計を備えた反応容器に移してこの溶液を内温が 80° になるまで加温し、80° を維持したまま 2 時間反応を続けた。さらに 90° に温度を上げて 1 時間反応させた後、反応液を室温に戻した。次いでこの水性分散体に 5% 硫酸水溶液を滴下して pH を 4.0 に調節し、水性分散体中のアゾ顔料含有粒子を凝集させた。その後、この凝集物をメンブレンフィルター（保留粒子径が 0.45 μm）を用いて減圧濾過し、500 ml のイオン交換水で 3 回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたアゾ顔料含有粒子の水性分散体のペーストを得た。
40

【0118】

次に、このペーストに水酸化カリウム 1.0 g を加えた後、総質量が 100 g になるよう

50

にイオン交換水を加えて1時間攪拌を行った。この後、水酸化カリウムを加えてpHを9.5に調節し顔料分10%のアゾ顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体中の顔料含有粒子の平均粒子径は42.8nmであり、水性分散体は高い透明性を有していた。

【0119】

実施例9

C. I. Pigment Blue 16のフタロシアニン顔料10部をジメチルスルホキシド80部にフラスコ中で空気雰囲気下、25で懸濁させた。次に、30%の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下して、フタロシアニン顔料を溶解させた。この顔料溶液を3時間攪拌した後、顔料10部に対して重合性化合物としてスチレンの5部、反応性界面活性剤（重合性化合物および分散剤）としてエレミノール RS-30（商品名：三洋化成株式会社製）の2部、アクアロン HS-20（商品名：第一工業製薬株式会社製）の2部、アクアロン RN-20（商品名：第一工業製薬株式会社製）の1部および重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリルの0.05部を加えて溶解させた後、インペラ-式攪拌羽（800rpm）で攪拌している窒素置換および冷却保温したイオン交換水（顔料10部に対してイオン交換水400部：0）にシステムディスペンサー（武蔵エンジニアリング社製、ニードル内径：0.57mm、吐出圧：4.0kgf/cm²）2基を用いて速やかに投入し、平均粒子径33.5nmのフタロシアニン顔料含有粒子の水性分散体を得た。次いでこの水性分散体をマントルヒーター、冷却塔、攪拌機、温度計を備えた反応容器に移してこの溶液を内温が80になるまで加温し、80を維持したまま2時間反応を続けた。さらに90に温度を上げて1時間反応させた後、反応液を室温に戻した。
10

【0120】

次いでこの水性分散体に5%硫酸水溶液を滴下してpHを4.0に調節し、水性分散体中のフタロシアニン顔料含有粒子を凝集させた。その後、この凝集物をメンブレンフィルター（保留粒子径が0.45μm）を用いて減圧濾過し、500mlのイオン交換水で3回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたフタロシアニン顔料含有粒子の水性分散体のペーストを得た。

【0121】

次に、このペーストに水酸化カリウム1.0gを加えた後、総質量が100gになるようにイオン交換水を加えて1時間攪拌を行った。この後、水酸化カリウムを加えてpHを9.5に調節し顔料分10%のフタロシアニン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体に含まれる顔料含有粒子の平均粒子径は41.5nmであり、水性分散体は高い透明性を有していた。
30

【0122】

実施例10

分散剤としてスチレン／アクリル酸の共重合体（酸価250、分子量15000）の5部をジメチルスルホキシド80部に溶解させ、これにC.I.Pigment Red 122のキナクリドン顔料5部とC.I.Pigment Violet 19のキナククリドン顔料5部をフラスコ中で空気雰囲気下、25で懸濁させた。次に、30%の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下して、キナクリドン顔料を溶解させた。この顔料溶液を3時間攪拌した後、顔料10部に対して重合性化合物としてスチレンの2部、ジプロピレングリコールジメタクリレートの3部および重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリルの0.05部を加えて溶解させた後、インペラ-式攪拌羽（800rpm）で攪拌している窒素置換および冷却保温したイオン交換水（顔料10部に対してイオン交換水400部：0）にシステムディスペンサー（武蔵エンジニアリング社製、ニードル内径：0.57mm、吐出圧：4.0kgf/cm²）2基を用いて速やかに投入し、平均粒子径27.8nmのキナクリドン固溶体顔料含有粒子の水性分散体を得た。
40

【0123】

次いでこの水性分散体をマントルヒーター、冷却塔、攪拌機、温度計を備えた反応容器に移してこの溶液を内温が80になるまで加温し、80を維持したまま2時間反応を続けた。さらに90に温度を上げて1時間反応させた後、反応液を室温に戻した。次いでこの水性分散体に5%硫酸水溶液を滴下してpHを4.0に調整し、水性分散体中のキナクリドン固体顔料含有粒子を凝集させた。その後、この凝集物をメンブレンフィルター（保留粒子径が0.45μm）を用いて減圧濾過し、500mlのイオン交換水で3回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたキナクリドン固体顔料含有粒子の水性分散体のペーストを得た。

【0124】

次に、このペーストに水酸化カリウム1.0gを加えた後、総質量が100gになるようにイオン交換水を加えて1時間攪拌を行った。この後、水酸化カリウムを加えてpHを9.5に調節し顔料分10%のキナクリドン固体顔料含有粒子の水性分散体を得た。この顔料分散体に含まれる顔料含有粒子の平均粒子径は32.4nmであり、水性分散体は高い透明性を有していた。

【0125】

実施例11

分散剤としてメタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/アクリル酸=5/4/1(モル比)の共重合体(酸価5.8、分子量140000)の7部をジメチルイミダゾリジノン80部に溶解させ、これにC.I.PigmentYellow128のアゾ顔料10部をフラスコ中で空気雰囲気下、25で懸濁させた。次に、30%の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下して、アゾ顔料を溶解させた。この顔料溶液を3時間攪拌した後、顔料10部に対して重合性化合物としてジビニルベンゼン1部、ベンジルメタクリレート2部、反応性界面活性剤(重合性化合物および分散剤)としてエレミノールRS-30(商品名:三洋化成株式会社製)の2部および重合開始剤として2,2'-アゾビスイソブチロニトリルの0.05部を加えて溶解させた後、インペラ-式攪拌羽(800rpm)で攪拌している窒素置換および冷却保温したイオン交換水(顔料10部に対してイオン交換水400部:0)にシステムディスペンサー(武藏エンジニアリング社製、ニードル内径;0.57mm、吐出圧;4.0kgf/cm²)2基を用いて速やかに投入し、平均粒子径45.6nmのアゾ顔料含有粒子の水性分散体を得た。次いでこの水性分散体をマントルヒーター、冷却塔、攪拌機、温度計を備えた反応容器に移してこの溶液を内温が80になるまで加温し、80を維持したまま2時間反応を続けた。さらに90に温度を上げて1時間反応させた後、反応液を室温に戻した。

【0126】

次いでこの水性分散体に5%硫酸水溶液を滴下してpHを4.0に調節し、水性分散体中のアゾ顔料含有粒子を凝集させた。その後、この凝集物をメンブレンフィルター(保留粒子径が0.45μm)を用いて減圧濾過し、500mlのイオン交換水で3回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたアゾ顔料含有粒子の水性分散体のペーストを得た。

【0127】

次に、このペーストに水酸化カリウム1.0gを加えた後、総量が100gになるようにイオン交換水を加えて1時間攪拌を行った。この後、水酸化カリウムを加えてpHを9.5に調節し顔料分10%のアゾ顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体に含まれる顔料含有粒子の平均粒子径は51.2nmであり、水性分散体は高い透明性を有していた。

【0128】

上記実施例7~11で得られた水性分散体に含まれる粒子の平均粒子径(直径)の測定結果をまとめて表4に示す。これらの水性分散体は分散粒子径が小さく、単分散でかつ粒径分布が狭いものであった。

【0129】

【表4】

表4

試料	水性分散体に含まれる粒子の径 (nm)	
	凝集前	再分散後 (凝集後)
実施例7	29.7	38.5
実施例8	32.4	42.8
実施例9	33.5	41.5
実施例10	27.8	32.4
実施例11	45.6	52.2

10

【0130】

記録試験例2

実施例7～11で得られた水性分散体を用いる以外は記録試験例1と同様にして、各水性分散体の記録液用の着色剤としての評価を行った。得られた結果を表5に示す。

【0131】

【表5】

表5

試料	透明性 (OHPシート)	色濃度 (普通紙)
実施例7	○	○
実施例8	○	○
実施例9	○	○
実施例10	○	○
実施例11	○	○

20

【0132】

これらの水性分散体を用いた記録液では、OHPの投影周は明るく鮮やかなものであり、また、普通紙印字物の色濃度においても実施例の水性分散体を用いた記録液では高いOD値を示していた。

30

【0133】

吐出耐久試験例1

次に、実施例7～11で得られた各水性分散体について吐出耐久性試験を行った。各水性分散体は下記のものと混合した後、保留粒子径が1.0 μmの濾紙にて加圧濾過してインクジェットプリンタ用記録液として吐出耐久試験を行った。

30

なお、「サーフイノール 420」および「サーフイノール 465」はエアープロダクトジャパン株式会社製の、アセチレンクリコールのエチレンオキサイド付加物の商品名である。

有機顔料分散体（顔料分10%）：50部

ジエチレンクリコール：7.5部

40

グリセリン：5部

トリメチロールプロパン：5部

サーフイノール420：0.1部

サーフイノール465：8部

イオン交換水：24.4部

液体の吐出に熱エネルギーを用いるサーマルインクジェット記録ヘッドを用いて、液体組成物の吐出（ 5×10^8 パルス）を行い、試験前と試験後での記録ヘッド（キヤノン社製）の吐出量の変化の有無を評価した。吐出量の測定は、 5×10^6 パルスおきに記録ヘッドから吐出される液滴を容器に収集して、電子天秤で秤量して行った。容器の増加量より 5×10^6 パルスにおける平均の吐出液滴量を算出した。尚、連続吐出は 5×10^8 パルス

50

まで行い、以下の基準に基づいて評価した。その結果を表6に示す。

A : $4.95 \times 10^8 \sim 5 \times 10^8$ パルスの平均の吐出液滴量が $0 \sim 0.05 \times 10^8$ パルス後の平均の吐出液滴量と比べて 90 % 以上。

B : $4.95 \times 10^8 \sim 5 \times 10^8$ パルスの平均の吐出液滴量が $0 \sim 0.05 \times 10^8$ パルス後の平均の吐出液滴量と比べて 90 % 未満 ~ 60 %。

C : $4.95 \times 10^8 \sim 5 \times 10^8$ パルスの平均の吐出液滴量が $0 \sim 0.05 \times 10^8$ パルス後の平均の吐出液滴量と比べて 60 % 未満 ~ 30 %。

D : $4.95 \times 10^8 \sim 5 \times 10^8$ パルスの平均の吐出液滴量が $0 \sim 0.05 \times 10^8$ パルス後の平均の吐出液滴量と比べて 30 % 未満。

E : 途中で吐出不能に陥った。

【0134】

【表6】

表6

試料	吐出耐久性
実施例7	A
実施例8	A
実施例9	B
実施例10	A
実施例11	A

10

20

【0135】

実施例7～11の水性分散体を用いた記録液は良好な吐出安定性を示していた。

【0136】

実施例12

分散剤としてスチレン／アクリル酸の共重合体（酸価250、分子量5000）の5部をジメチルスルホキシド80部に溶解させ、これにC.I.Pigment Red 122のキナクリドン顔料10部をフラスコ中で空気雰囲気下、25℃で懸濁させた。次に、30%の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下して、キナクリドン顔料を溶解させた。この顔料溶液を3時間攪拌した後、顔料10部に対して重合開始剤として、過酸化オクタノイルの0.1部を加えて溶解させ、インペララー式攪拌羽（800 rpm）で攪拌している窒素置換および冷却保温したイオン交換水（顔料10部に対してイオン交換水400部：0.1）にシステムディスペンサー（武蔵エンジニアリング社製、ニードル内径：0.57 mm、吐出圧：4.0 kgf/cm²）2基を用いて速やかに投入し、平均粒子径35.5 nmのキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体をマントルヒーター、冷却塔、攪拌機、温度計を備えた反応容器に移して、窒素置換し、300 rpmで攪拌しながら、顔料10部に対してエチレン性不飽和化合物としてスチレンの5.5部およびアクリル酸の0.5部を3時間で滴下した。次いで、この系を内温が80℃になるまで加温し、80℃を維持したま8時間反応を続けた。さらに90℃に温度を上げて1時間反応させた後、反応液を室温に戻した。

30

40

【0137】

次いでこの水性分散体に5%硫酸水溶液を滴下してpHを4.0に調節し、水性分散体中のキナクリドン顔料含有粒子を凝集させた。その後、この凝集物をメンブレンフィルター（保留粒子径が0.45 μm）を用いて減圧濾過し、500 mlのイオン交換水で3回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体のペーストを得た。次に、このペーストに水酸化カリウム1.0 gを加えた後、総質量が100 gになるようにイオン交換水を加えて1時間攪拌を行った。この後、水酸化カリウムを加えてpHを9.5に調節し、顔料分10%のキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体に含まれている顔料含有粒子の平均粒子径は42.7 nmであり、水性分散体は高い透明性を有していた。

50

【0138】

実施例13

分散剤としてスチレン／メタクリル酸の共重合体（酸価250、分子量15000）の4部、エレミノール RS-30（商品名；三洋化成株式会社製）の1部をジメチルスルホキシド80部に溶解させ、これにC.I.Pigment Yellow 109のイソインドリノン顔料10部をフラスコ中で空気雰囲気下、25°で懸濁させた。次に、30%の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下してイソインドリノン顔料を溶解させた。この顔料溶液を3時間攪拌した後、顔料10部に対して重合開始剤として過酸化ラウロイルの0.1部を加えて溶解させて、インペラー式攪拌羽（800rpm）で攪拌している窒素置換および冷却保温したイオン交換水（顔料10部に対してイオン交換水400部：0）にシステムディスペンサー（武蔵エンジニアリング社製、ニードル内径：0.57mm、吐出圧：4.0kgf/cm²）2基を用いて速やかに投入し、平均粒子径39.9nmのイソインドリノン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性顔料分散体をマントルヒーター、冷却塔、攪拌機、温度計を備えた反応容器に移して、窒素置換した。窒素供給を継続し、300rpmで攪拌しながら顔料10部に対してエチレン性不飽和化合物としてスチレンの5.5部およびメタクリル酸の0.5部を3時間で滴下した。次いで、この系を内温が80°になるまで加温し、80°を維持したまま8時間反応を続けた。さらに90°に温度を上げて1時間反応させた後、反応液を室温に戻した。

【0139】

次いでこの水性分散体に5%塩酸水溶液を滴下してpHを4.0に調節し、水性分散体中のイソインドリノン顔料含有粒子を凝集させた。その後、この凝集物をメンブレンフィルター（保留粒子径が0.45μm）を用いて減圧濾過し、500mlのイオン交換水で3回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたイソインドリノン顔料含有粒子の水性分散体のペーストを得た。

【0140】

次に、このペーストに水酸化カリウム1.0gを加えた後、総質量が100gになるようにイオン交換水を加えて1時間攪拌を行った。この後、水酸化カリウムを加えてpHを9.5に調節し、顔料分10%のイソインドリノン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この顔料分散体に含まれる顔料含有粒子の平均粒子径は52.5nmであり、水性分散体は高い透明性を有していた。

【0141】

実施例14

分散剤としてスチレン／アクリル酸の共重合体（酸価250、分子量5000）の5部をジメチルスルホキシド80部に溶解させ、これにC.I.Pigment Blue 16のフタロシアニン顔料10部をジメチルスルホキシド80部にフラスコ中で空気雰囲気下、25°で懸濁させた。次に、30%の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下して、フタロシアニン顔料を溶解させた。この顔料溶液を3時間攪拌した後、インペラー式攪拌羽（800rpm）で攪拌している窒素置換および冷却保温したイオン交換水（顔料10部に対してイオン交換水400部：0）にシステムディスペンサー（武蔵エンジニアリング社製、ニードル内径：0.57mm、吐出圧：4.0kgf/cm²）2基を用いて速やかに投入し、平均粒子径44.3nmのフタロシアニン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体をマントルヒーター、冷却塔、攪拌機、温度計を備えた反応容器に移して、窒素置換した。窒素供給を継続し、300rpmで攪拌しながら顔料10部に対してエチレン性不飽和化合物としてスチレンの5.0部、ジビニルベンゼンの0.3部およびアクリル酸の0.7部を3時間で滴下し、次いで、この系を内温が80°になるまで加温して重合開始剤の過硫酸アンモニウム0.1部を蒸留水に溶解させたものを加えて80°を維持したまま8時間反応を続けた。さらに90°に温度を上げて1時間反応させた後、反応液を室温に戻した。

【0142】

次いでこの水性分散体に5%硫酸水溶液を滴下してpHを4.0に調節し、水性分散体中

のフタロシアニン顔料含有粒子を凝集させた。その後、この凝集物をメンブレンフィルター（保留粒子径が $0.45\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて減圧濾過し、 500 ml のイオン交換水で3回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたフタロシアニン顔料含有粒子の水性分散体のペーストを得た。

【0143】

次に、このペーストに水酸化カリウム 1.0 g を加えた後、総質量が 100 g になるようにイオン交換水を加えて1時間攪拌を行った。この後、水酸化カリウムを加えてpHを 9.5 に調節し、顔料分 10% のフタロシアニン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体に含まれる顔料含有粒子の平均粒子径は 58.9 nm であり、水性分散体は高い透明性を有していた。

10

【0144】

比較例3

分散剤としてスチレン／アクリル酸の共重合体（酸価 250 、分子量 5000 ）の 10 部をジメチルスルホキシド 80 部に溶解させ、これにC.I.Pigment Red 122のキナクリドン顔料 10 部をフラスコ中で空気雰囲気下、 25°C で懸濁させた。次に、 30% の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下して、キナクリドン顔料を溶解させた。この顔料溶液を3時間攪拌した後、 0°C で冷却保温し、インペラーハイブ（ 800 rpm ）で攪拌を行いながら、 50% 硫酸水溶液ですばやくpH 4.0 に調節し、キナクリドン顔料を含む凝集物を得た。

【0145】

20

その後、この凝集物をメンブレンフィルター（保留粒子径が $0.45\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて減圧濾過し、 500 ml のイオン交換水で3回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたキナクリドン顔料を含むペーストを得た。次に、このペーストに水酸化カリウム 2.0 g を加えた後、総質量が 100 g になるようにイオン交換水を加えて1時間攪拌を行った。この後、水酸化カリウムを加えてpHを 9.5 に調節し、顔料分 10% のキナクリドン顔料含有粒子を含む水性分散体を得た。この水性分散体に含まれる粒子の平均粒子径は 291.5 nm であり、粒度分布が広く、水性分散体は透明性に劣るものであった。

【0146】

上記実施例12～14および比較例3で得られた水性分散体中の粒子の平均粒子径（直径）の測定結果をまとめて表7及び8に示す。実施例12～14で得られた水性分散体は分散粒子径が小さく、単分散でかつ粒径分布が狭いものであったが、比較例3で得られた水性分散体は分散粒子径が大きく、多分散でかつ粒径分布が広いものでしかなかった。

30

【0147】

【表7】

表7

試料	水性分散体に含まれる粒子の径 (nm)	
	凝集前	再分散後(凝集後)
実施例12	35.5	42.7
実施例13	39.9	52.5
実施例14	44.3	58.9

40

【0148】

【表8】

表8

試料	水性分散体に含まれる粒子の径 (nm)
比較例3	291.5

【0149】

記録試験例3

10

実施例12～14及び比較例3で得られた水性分散体を用いる以外は記録試験例1と同様にして、各水性分散体の記録液用の着色剤としての評価を行った。得られた結果を表9に示す。

【0150】

【表9】

表9

試料	透明性 (OHPシート)	色濃度 (普通紙)
実施例12	○	○
実施例13	○	○
実施例14	○	○
比較例3	×	×

【0151】

実施例12～14の水性分散体を用いた記録液では、OHPの投影図は明るく鮮やかなものであったが、比較例3の水性分散体を用いた記録液では、OHPの投影図は暗く沈んだものであった。また普通紙印字物の色濃度においても各実施例及び比較例4の水性分散体を用いた記録液では高いOD値を示していたが、比較例3の水性分散体を用いた記録液では低いOD値を示していた。

30

【0152】

保存安定及び吐出耐久試験1

実施例12～14及び比較例3で得られた水性分散体について保存試験を行った。

各水性分散体はそれぞれ個々に下記のものと混合した後、保留粒子径が1.0 μmの濾紙にて加圧濾過してインクジェットプリンタ用記録液として吐出耐久試験を行った。なお、「サーフイノール 465」はエアープロダクツジャパン株式会社製のアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物の商品名である。

30

【0153】

水性分散体(顔料分10%)：50部

40

ジエチレングリコール：7.5部

グリセリン：5部

トリメチロールプロパン：5部

サーフイノール465：0.1部

イオン交換水：32.4部

上記記録液を60℃の恒温槽で2週間の保存を行い、その前後での粘度変化を測定した。

測定はR100型粘度計(REタイプ)(東機産業株式会社製)を用いて測定した。測定結果を表10に示す。

【0154】

【表10】

50

表10

試料	粘度 [mPa·s]	
	保存前	保存後
実施例12	3.9	4.0
実施例13	3.6	3.6
実施例14	3.3	3.5
比較例3	2.9	7.2

10

【0155】

実施例12～14の水性分散体を用いた記録液では、保存試験の前後において粘度変化はほとんどみられなかつたが、比較例3の水性分散体を用いた記録液では保存後で粘度の増加が見られた。

【0156】

更に、上記の記録液について、吐出試験例1と同様にして吐出性能を評価した。その結果を表11に示す。

【0157】

【表11】

表11

20

試料	吐出耐久性
実施例12	A
実施例13	A
実施例14	A
比較例3	E

【0158】

30

実施例12～14の水性分散体を用いた記録液は、比較例3の顔料分散体を用いた記録液に比べて相対的に良好な吐出安定性を示していた。

【0159】

実施例15

分散剤としてスチレン／アクリル酸の共重合体（酸価250、分子量5000）の5部、架橋性官能基を有する化合物としてポリビニルアルコール（低鹼化度、重合度1000）の4部をジメチルスルホキシド80部に溶解させ、これにC.I.Pigment Red 122のキナクリドン顔料10部をフラスコ中で空気雰囲気下、25℃で懸濁させた。次に、30%の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下して、キナクリドン顔料を溶解させた。この顔料溶液を3時間攪拌した後、顔料10部に対して架橋剤としてテレフタルジアルデヒド1部を加えて溶解させて、インペラー式攪拌羽（800rpm）で攪拌している窒素置換および冷却保温したイオン交換水（顔料10部に対してイオン交換水400部：0）にシステムディスペンサー（武藏エンジニアリング社製、ニードル内径：0.57mm、吐出圧：4.0kgf/cm²）2基を用いて速やかに投入し、平均粒子径38.9nmのキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体をマントルヒーター、冷却塔、攪拌機、温度計を備えた反応容器に移して、3000rpmで攪拌しながらこの系を窒素置換して内温が80℃になるまで加温した。80℃を維持したままで、10%塩酸水溶液を滴下してpHを4.0に調節し、さらに5時間攪拌を続けた後、反応液を室温に戻した。その後、生成した凝集物をメンブレンフィルター（保留粒子径が0.45μm）を用いて減圧濾過し、500mlのイオン交換水で3回水洗いして

40

50

、脱塩および脱溶剤されたキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体のペーストを得た。

【0160】

次に、このペーストに水酸化カリウム1.0gを加えた後、総質量が100gになるようにイオン交換水を加えて1時間攪拌を行った。これを濾紙（保持粒子径が1.0μm）を用いて減圧濾過して粗大粒子を除いた後、水酸化カリウムを加えてpHを9.5に調節し顔料分10%のキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体の平均粒子径は48.8nmであり、水性分散体は高い透明性を有していた。

【0161】

実施例16

架橋性官能基を有する分散剤としてスチレン／アクリル酸／ヒドロキシエチルメタクリレート(6/3/1:モル比)の共重合体(分子量5000)の9部をジメチルスルホキシド80部に溶解させ、これにC.I.Pigment Red 122のキナクリドン顔料10部をフラスコ中で空気雰囲気下、25°で懸濁させた。次に、30%の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下して、キナクリドン顔料を溶解させた。この顔料溶液を3時間攪拌した後、顔料10部に対して架橋剤としてテレタルジアルデヒド1部を加えて溶解させて、インペラ-式攪拌羽(800rpm)で攪拌している窒素置換および冷却保温したイオン交換水(顔料10部に対してイオン交換水400部:0)にシステムディスペンサー(武蔵エンジニアリング社製、ニードル内径:0.57mm、吐出圧:4.0kgf/cm²)2基を用いて速やかに投入し、平均粒子径29.7nmのキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体をマントルヒーター、冷却塔、攪拌機、温度計を備えた反応容器に移して、300rpmで攪拌しながらこの系を窒素置換して内温が80°になるまで加温した。80°を維持したままで、10%塩酸水溶液を滴下してpHを4.0に調節し、さらに5時間攪拌を続けた後、反応液を室温に戻した。その後、得られた凝集物をメンブレンフィルター(保留粒子径が0.45μm)を用いて減圧濾過し、500mlのイオン交換水で3回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体のペーストを得た。

【0162】

次に、このペーストに水酸化カリウム1.0gを加えた後、総質量が100gになるようにイオン交換水を加えて1時間攪拌を行った。これを濾紙（保持粒子径が1.0μm）を用いて減圧濾過して粗大粒子を除いた後、水酸化カリウムを加えてpHを9.5に調節し顔料分10%のキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体に含まれる顔料含有粒子の平均粒子径は36.5nmであり、水性分散体は高い透明性を有していた。

【0163】

実施例17

架橋性官能基を有する分散剤としてスチレン／メタクリル酸の共重合体(酸価290、分子量15000)の9.5部をジメチルスルホキシド80部に溶解させ、これにC.I.Pigment Yellow 109のイソインドリノン顔料10部をフラスコ中で空気雰囲気下、25°で懸濁させた。次に、30%の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下して、イソインドリノン顔料を溶解させた。この顔料溶液を3時間攪拌した後、顔料10部に対して架橋剤としてp-フェニレン-ビス(エチル)カルボジイミドの1部を加えて溶解させて、インペラ-式攪拌羽(800rpm)で攪拌している窒素置換および冷却保温したイオン交換水(顔料10部に対してイオン交換水400部:0)にシステムディスペンサー(武蔵エンジニアリング社製、ニードル内径:0.57mm、吐出圧:4.0kgf/cm²)2基を用いて速やかに投入し、平均粒子径35.6nmのイソインドリノン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体を攪拌機、温度計を備えた反応容器に移して、300rpmで攪拌しながらこの系を窒素置換して10%塩酸水溶液を滴下してpHを4.75に調節し、さらに5時間攪拌を続けた。その後、得られた凝集物をメンブレンフィルター(保留粒子径が0.45μm)を用いて減圧濾過し、500mlのイオン交換水で3回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたイソインドリノン顔

10

20

30

40

50

料含有粒子の水性分散体のペーストを得た。

【0164】

次に、このペーストに水酸化カリウム1.0gを加えた後、総質量が100gになるようにイオン交換水を加えて1時間攪拌を行った。これを濾紙（保持粒子径が1.0μm）を用いて減圧濾過して粗大粒子を除いた後、水酸化カリウムを加えてpHを9.5に調節し顔料分10%のイソインドリノン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体に含まれる顔料含有粒子の平均粒子径は39.5nmであり、水性分散体は透明性を有していた。

【0165】

実施例18

分散剤としてスチレン／アクリル酸の共重合体（酸価250、分子量5000）の5部、架橋性官能基を有する化合物としてポリビニルアルコール（低鹼化度、重合度1000）の4部をジメチルスルホキシド80部に溶解させ、これにC.I.PigmentBlue 16のフタロシアニン顔料10部をフラスコ中で空気雰囲気下、25℃で懸濁させた。次に、30%の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下して、フタロシアニン顔料を溶解させた。この顔料溶液を3時間攪拌した後、インペラーモータ（800rpm）で攪拌している窒素置換および冷却保温したイオン交換水（顔料10部に対してイオン交換水400部：0）にシステムディスペンサー（武藏エンジニアリング社製、ニードル内径：0.57mm、吐出圧：4.0kgf/cm²）2基を用いて速やかに投入し、平均粒子径41.5nmのフタロシアニン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体をマントルヒーター、冷却塔、攪拌機、温度計を備えた反応容器に移して、300rpmで攪拌しながらこの系を窒素置換して内温が60℃になるまで加温した。60℃を維持したままで、顔料10部に対して架橋剤としてエチレングリコールジグリシルエーテル1部を滴下して、さらに5時間攪拌を続けた後、反応液を室温に戻した。その後、10%塩酸水溶液を滴下してpHを4.0に調節し、得られた凝集物をメンブレンフィルター（保留粒子径が0.45μm）を用いて減圧濾過し、500mlのイオン交換水で3回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたフタロシアニン顔料含有粒子の水性分散体のペーストを得た。

【0166】

次に、このペーストに水酸化カリウム1.0gを加えた後、総質量が100gになるようにイオン交換水を加えて1時間攪拌を行った。これを濾紙（保持粒子径が1.0μm）を用いて減圧濾過して粗大粒子を除いた後、水酸化カリウムを加えてpHを9.5に調節し顔料分10%のフタロシアニン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体に含まれる顔料含有粒子の平均粒子径は50.1nmであり、水性分散体は高い透明性を有していた。

【0167】

実施例19

自己架橋性化合物としてスチレン／アクリル酸／グリシルメタクリレート（7/2/1：モル比）の共重合体（分子量5000）の10部をジメチルスルホキシド80部に溶解させ、これにC.I.PigmentRed 122のキナクリドン顔料10部をフラスコ中で空気雰囲気下、25℃で懸濁させた。次に、30%の水酸化カリウムのメタノール溶液を少量づつ滴下して、キナクリドン顔料を溶解させた。この顔料溶液を3時間攪拌した後、インペラーモータ（800rpm）で攪拌している窒素置換および冷却保温したイオン交換水（顔料10部に対してイオン交換水400部：0）にシステムディスペンサー（武藏エンジニアリング社製、ニードル内径：0.57mm、吐出圧：4.0kgf/cm²）2基を用いて速やかに投入し、平均粒子径30.2nmのキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体をマントルヒーター、冷却塔、攪拌機、温度計を備えた反応容器に移して、300rpmで攪拌しながらこの系を窒素置換して内温が60℃になるまで加温した。60℃を維持したままで5時間攪拌を続けた後、反応液を室温に戻した。その後、10%塩酸水溶液を滴下してpHを4.0に調節し、得られた

10

20

30

40

50

凝集物をメンブレンフィルター（保留粒子径が0.45 μm）を用いて減圧濾過し、500 mlのイオン交換水で3回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体のペーストを得た。

【0168】

次に、このペーストに水酸化カリウム1.0 gを加えた後、総質量が100 gになるようにイオン交換水を加えて1時間攪拌を行った。これを濾紙（保持粒子径が1.0 μm）を用いて減圧濾過して粗大粒子を除いた後、水酸化カリウムを加えてpHを9.5に調節し顔料分10%のキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体に含まれる顔料含有粒子の平均粒子径は37.2 nmであり、水性分散体は高い透明性を有していた。

10

【0169】

上記実施例15～19で得られた有機顔料分散体の平均粒子径（直径）の測定結果をまとめて表12に示す。実施例15～19で得られた水性分散体は分散粒子径が小さく、単分散でかつ粒径分布が狭いものであった。

【0170】

【表12】

表12

試料	水性分散体中の粒子の径 [nm]	
	凝集前	再分散後 (凝集後)
実施例15	38.9	48.8
実施例16	29.7	36.5
実施例17	35.6	39.5
実施例18	41.5	50.1
実施例19	30.2	37.2

20

【0171】

記録試験例4

実施例15～19で得られた水性分散体を用いる以外は記録試験例1と同様にして、各水性分散体の記録液用の着色剤としての評価を行った。得られた結果を表13に示す。

30

【0172】

【表13】

表13

試料	透明性 (OHPシート)	色濃度 (普通紙)
実施例15	○	○
実施例16	○	○
実施例17	○	○
実施例18	○	○
実施例19	○	○

40

【0173】

実施例15～19の水性分散体を用いた記録液では、OHPの投影図は明るく鮮やかなものであり、また普通紙印字物の色濃度においても高いOD値を示していた。

【0174】

保存安定及び吐出耐久試験2

実施例15～19で得られた水性分散体を用いる以外は保存安定及び吐出耐久試験1と同

50

様にして、各水性分散体を用いた記録液用の保存安定性及び吐出耐久性を評価した。得られた結果を表14及び15それぞれに示す。

【0175】

【表14】

表14

試料	粘度 [mPa・s]	
	保存前	保存後
実施例15	4.1	4.2
実施例16	4.3	4.3
実施例17	3.9	4.0
実施例18	3.7	3.9
実施例19	3.5	3.9

10

【0176】

実施例15～19の水性分散体を用いた記録液では、保存試験の前後において粘度変化はほとんどみられなかった。

【0177】

【表15】

20

表15

試料	吐出耐久性
実施例15	A
実施例16	A
実施例17	A
実施例18	A
実施例19	A

30

【0178】

実施例15～19の水性分散体を用いた記録液は良好な吐出安定性を示していた。

実施例20

システムティスペンサーの吐出圧0.5kgf/cm²に変更した以外は実施例1と同様にして、平均粒子径142.6nmのキナクリドンの顔料含有粒子の水性分散体を得た。

【0179】

次いでこの水性顔料分散体に5%硫酸水溶液を滴下してpHを4.0に調節し、キナクリドン顔料の分散体から顔料含有粒子を凝集させた。その後、この凝集物をメンブレンフィルター（保留粒子径が0.45μm）を用いて減圧濾過し、500mlのイオン交換水で3回水洗いして、脱塩および脱溶剤されたキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体のペーストを得た。

40

【0180】

次に、このペーストに水酸化カリウム2.0gを加えた後、総質量が100gになるようにイオン交換水を加えて1時間攪拌を行った。この後、水酸化カリウムを加えてpHを9.5に調節し顔料分10%のキナクリドン顔料含有粒子の水性分散体を得た。この水性分散体に含まれる粒子の平均粒子径は148.1nmであり高い透明性を有していた。

散乱強度試験例1

実施例1、7、12、15、20で得られた顔料含有粒子の水性分散体、および比較例4として通常の粉碎法を長時間行って作成した、平均粒子径50.5nmのPigment Red 122の顔料分散体について散乱強度測定を行った。この際、各顔料分散体は

50

可視光領域の吸光度ピーク値が 1 となる濃度に希釈した後、 $1.0 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過して測定を行った。散乱強度は、F P A R - 1 0 0 0 (大塚電子社製) で、N D フィルタを使用せずに 3 分の測定の平均 c p s を用いた。なお、同様の測定法で粒子径が 88 nm のポリスチレン微粒子の水性分散体(濃度 0.0163%)の散乱強度を測定したところ 69664 c p s であった。得られた結果を表 16 に示す。

【0181】

【表 16】

表 16

試料	散乱強度 [c p s]	粒子径 [nm]
実施例 1	6839	26.5
実施例 7	7202	38.5
実施例 12	7760	42.7
実施例 15	7881	48.8
実施例 20	16697	148.1
比較例 4	37620	50.5

10

【0182】

実施例 1, 7, 12, 15, 20 の水性分散体は、比較例 4 の顔料分散体よりも高い透明性を有していた。

20

【0183】

色相差測定例 1

実施例 1, 7, 12, 15, 20 で調製した顔料含有粒子の分散液を用いて、顔料分を 1%とした以外は前記記録試験例 1 と同様にしてインクジェット記録用インクを得た。また通常の粉碎法で作成した平均粒子径 50.5 nm の C . I . P i g m e n t R e d 1 2 2 を用いて、顔料分を 1%とした以外は前記記録試験例 1 と同様にしてインクジェット記録用インクを得た。これらのインクを記録試験例 1 で用いたのと同じインクジェットプリンタを用いて普通紙(キヤノン(株)社製 P B 紙)上にベタパッチ画像を印字した。各々のインクにより得られた画像の色相を分光測色計(商品名: SPECTRO PHOTOMETER CM-2022; ミノルタ株式会社)を用いて測定した。その結果、本発明にかかる顔料含有粒子を含むインクで形成された画像と、通常の粉碎法で作成した顔料粒子を含むインクで形成された画像との間の色相差(H°)は、 30° 以内であった。このことから、本発明に係る顔料含有粒子は、C . I . P i g m e n t R e d 1 2 2 (型キナクリドン) の色相と同色を示していることが確認された。

30

【0184】

透過型電子顕微鏡測定例 1

実施例 1 で得られた顔料含有粒子の水性分散体、および比較例 4 として通常の粉碎法により作成した、平均粒子径 50.5 nm の C . I . P i g m e n t R e d 1 2 2 の顔料分散体について透過型電子顕微鏡測定を行った。各分散体をマイクログリッド上に捕集して直接倍率 10,000 倍 ~ 100,000 倍で素早く測定を行なったところ実施例 1、比較例 4 とも動的光散乱測定による平均粒子径に相当する粒子が観察されたが、比較例 4 の粒子のほぼ全体が均一な色相を有する顔料粒子として観察されたのに対して、実施例 1 の粒子は図 1 に示したように、粒子内部に多数の色材粒子(着色部分) 1 が点在していること、そして粒子内部の任意の一点を中心として半径 40 nm を越えない領域には必ず非着色部分 2 の存在が確認できた。

40

【0185】

【発明の効果】

本発明により、長時間の分散装置による処理を必要とせず、原料となる顔料の一次粒子の大きさに依存しない、サイズの均一性を持つ微細な顔料分散体およびその製造方法が得られる。また、耐水性や耐光性に優れ、かつ発色性や光透過性にも優れた水性着色液、特に

50

はインクジェット用記録液を提供された。

【図面の簡単な説明】

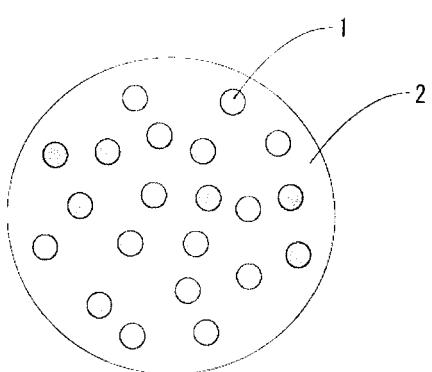
【図1】模式的に示した本発明の顔料含有粒子の断面図

【符号の説明】

1 色材粒子

2 分散剤

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 柏崎 昭夫
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 広瀬 雅史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 山下 佳久
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(72)発明者 宮崎 健
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 特開平09-104834(JP,A)
特開平10-316909(JP,A)
特開平03-015859(JP,A)
特開平10-088042(JP,A)
国際公開第00/018846(WO,A1)
特開2003-026972(JP,A)
特開2003-128955(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 67/20
C09B 67/46
C09D 11/00-13/00