

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 6 月 30 日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/104260 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 67/20 (2006.01) *C09B 67/08* (2006.01)
C08F 220/00 (2006.01) *C09B 67/10* (2006.01)
C08L 57/00 (2006.01) *C09D 11/322* (2014.01)
C09B 67/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085118
- (22) 国際出願日: 2015 年 12 月 15 日(15.12.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-266649 2014 年 12 月 26 日(26.12.2014) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 尾崎 佑樹(OZAKI, Yuki); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 植田 泰史(UEDA, Yasufumi); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 佐藤孝洋(SATO, Takahiro); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号

虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FINE ORGANIC PIGMENT

(54) 発明の名称: 微細有機顔料の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing a fine organic pigment, which is capable of efficiently miniaturizing a starting material organic pigment and has excellent productivity. The present invention relates to a method for producing a fine organic pigment, which comprises a step for kneading a mixture that is obtained by mixing a starting material organic pigment, a water-soluble inorganic salt, a water-soluble organic solvent and a resin, and wherein the resin is a copolymer that is obtained by copolymerizing (A) an ethylenically unsaturated monomer having an aromatic ring, (B) an ethylenically unsaturated monomer having a carboxy group and (C) an ethylenically unsaturated monomer having a polyethylene oxide chain and an average number of moles of added ethylene oxide of from 1 to 50 (inclusive).

(57) 要約: 原料有機顔料を効率的に微細化することができ、生産性に優れる微細有機顔料の製造方法を提供する。原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒と、樹脂とを配合して得られる混合物を混練する工程を有する、微細有機顔料の製造方法であって、該樹脂が、芳香族環を有するエチレン性不飽和モノマー (A)、カルボキシ基を有するエチレン性不飽和モノマー (B)、及びエチレンオキシドの平均付加モル数が 1 以上 50 以下であるポリエチレンオキシド鎖を有するエチレン性不飽和モノマー (C) を共重合して得られる共重合体である、微細有機顔料の製造方法に関する。



WO 2016/104260 A1

明 細 書

発明の名称：微細有機顔料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、微細有機顔料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] インクジェット記録は、非常に細いノズルからインク液滴を吐出して記録部材にインクを付着させ、文字や画像等の印刷物を得る方法である。印刷物には高い印字濃度及び光沢性が求められ、またインクジェット記録用インクには高い吐出性が求められる。また、液晶ディスプレイ用のカラーフィルターには、高いコントラスト比及び輝度が求められる。

そのため、インクジェット記録用インク及びカラーフィルター等に用いられる顔料として、その一次粒子径が非常に小さい、微細化された顔料が望まれている。

[0003] 粗製顔料の一次粒子径を小さくして微細顔料を得る方法として、ソルベントソルトミリング等の湿式混練粉碎、乾式粉碎等が広く行われている。ソルベントソルトミリングとは、水溶性無機塩を粉碎メディアとして利用する、粉体等を微粒化するための、湿式混練による粉碎方法である。例えば、粗製顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶剤とを含有する湿潤した粘性体を混練することにより、顔料が粉碎され、その一次粒子径を小さくすることができる。

[0004] 特開2009-256615号公報（特許文献1）には、原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶剤と、樹脂との混合物をソルベントソルトミリング法により混練する微細化有機顔料の製造方法において、樹脂がアミノ基又は／及び4級アンモニウム塩基を有することを特徴とする微細有機顔料の製造方法が開示されている。

特開2009-84302号公報（特許文献2）には、原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶剤と、グラフト型高分子化合物をソルベント

ソルトミリング法により混練することで、分散性及び分散安定性に優れた加工顔料を得る方法が開示されている。

発明の概要

[0005] 本発明は、原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒と、樹脂とを配合して得られる混合物を混練する工程を有する、微細有機顔料の製造方法であって、

該樹脂が、芳香族環を有するエチレン性不飽和モノマー（A）（以下、「モノマー（A）」ともいう）、カルボキシ基を有するエチレン性不飽和モノマー（B）（以下、「モノマー（B）」ともいう）、及びエチレンオキシドの平均付加モル数が1以上50以下であるポリエチレンオキシド鎖を有するエチレン性不飽和モノマー（C）（以下、「モノマー（C）」ともいう）を共重合して得られる共重合体である、微細有機顔料の製造方法に関する。

発明を実施するための形態

[0006] ソルベントソルトミリングに代表される湿式混練は顔料の粉碎に有効な方法である。得られる有機顔料の一次粒子径がより小さくなると、インクジェット記録用インクやカラーフィルターとしての性能を向上させることができるため、より小さな一次粒子径を有する有機顔料を得られる方法が望まれる。しかしながら、顔料を微細化するためには長時間の混練が必要であり、生産性が悪いという問題がある。そのため、短時間で原料有機顔料を効率的に微細化することができる製造方法が望まれる。

特許文献1及び2に開示された方法では、樹脂をソルベントソルトミリング中に添加することによって得られる顔料の一次粒子径は小さいものの、混練工程に長時間を要し、短時間での顔料の微細化の点において、不十分である。

[0007] 本発明は、原料有機顔料を効率的に微細化することができ、生産性に優れた微細有機顔料の製造方法に関する。

[0008] 本発明者は、原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒と、特定の樹脂とを配合して得られる混合物を混練することで、原料有機顔料を効率

的に微細化することができることを見出した。

すなわち、本発明は、原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒と、樹脂とを配合して得られる混合物を混練する工程を有する、微細有機顔料の製造方法であって、

該樹脂が、芳香族環を有するエチレン性不飽和モノマー（A）、カルボキシ基を有するエチレン性不飽和モノマー（B）、及びエチレンオキシドの平均付加モル数が1以上50以下であるポリエチレンオキシド鎖を有するエチレン性不飽和モノマー（C）を共重合して得られる共重合体である、微細有機顔料の製造方法に関する。

[0009] 本発明によれば、原料有機顔料を効率的に微細化することができ、生産性に優れる微細有機顔料の製造方法を提供することができる。本発明の製造方法により得られる微細有機顔料は、インクジェット記録用インクやカラーフィルター等の用途に好適であるほか、例えば、インクジェット記録用以外の印刷用インク、塗料、着色樹脂成型品、静電荷像現像用トナー等の用途にも使用できる。

[0010] <微細有機顔料の製造方法>

本発明は、原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒と、樹脂とを配合して得られる混合物を混練する工程を有する、微細有機顔料の製造方法であって、

該樹脂が、芳香族環を有するエチレン性不飽和モノマー（A）（以下、「モノマー（A）」ともいう）、カルボキシ基を有するエチレン性不飽和モノマー（B）（以下、「モノマー（B）」ともいう）、及びエチレンオキシドの平均付加モル数が1以上50以下であるポリエチレンオキシド鎖を有するエチレン性不飽和モノマー（C）（以下、「モノマー（C）」ともいう）を共重合して得られる共重合体である、微細有機顔料の製造方法である。

[0011] 本発明の製造方法によれば、原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒と、特定の樹脂とを配合して得られる混合物を混練することで、原料有機顔料を効率的に微細化することができる。このような効果を奏する理由

は定かではないが、以下のように考えられる。

本発明の樹脂の重合に用いられるモノマー（A）は、水溶性有機溶剤に不溶と考えられ、顔料粒子表面への樹脂の吸着に効率的に作用する。また、モノマー（B）及びモノマー（C）は、水溶性有機溶媒への相溶性が高いモノマーである。また、モノマー（B）は、カルボキシ基による電荷反発、及びモノマー（C）はポリエチレンオキシド鎖による立体反発により、顔料粒子に吸着後に顔料粒子を分散させ、顔料粒子の凝集を抑制して、水溶性無機塩による顔料粒子の粉砕が効率良く進行し、顔料粒子の微細化が促進されと考えられる。さらにモノマー（C）のポリエチレンオキシド鎖の平均付加モル数が50以下であることにより、ポリエチレンオキシド鎖の必要以上の広がりや抑制され、樹脂の分子の占有体積が小さくなるため、凝集した顔料粒子間の空隙への樹脂の侵入が容易となり、顔料粒子の分散が効率良く行われると考えられる。

[0012] [原料有機顔料]

本発明において原料有機顔料とは、混練する前の有機顔料を意味する。

原料有機顔料は、好ましくはアントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、インディゴ系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリノン系顔料、イソインドリン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等の縮合多環系顔料、及び、ジスアゾ系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、縮合アゾ系顔料等のアゾ系顔料から選ばれる少なくとも1種である。これらの中でも、顔料の粉砕効率及び微細有機顔料の有用性の観点から、より好ましくはキナクリドン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ジスアゾ系顔料及びベンズイミダゾロン系顔料から選ばれる少なくとも1種、更に好ましくはキナクリドン系顔料である。

[0013] キナクリドン系顔料としては、C. I. ピグメントバイオレット19等の無置換キナクリドン系顔料；C. I. ピグメントレッド122等のジメチルキナクリドン系顔料；C. I. ピグメントレッド202、同209等のジクロロキナクリドン系顔料、及びこれらの顔料から選ばれる少なくとも2種以

上の顔料の混合物、又はキナクリドン系顔料同士、若しくはキナクリドン系顔料と他顔料との固溶体を挙げることができる。

固溶体としては、C. I. ピグメントバイオレット42等のキナクリドン固溶体；C. I. ピグメントレッド206、C. I. ピグメントオレンジ48、同49等のキナクリドンキノンと無置換キナクリドンの固溶体；C. I. ピグメントレッド207等のジクロロキナクリドンと無置換キナクリドンの固溶体が挙げられる。固溶体の市販品としては、チバ・スペシャリティケミカルズ社製「CROMOPHTAL Jet 2BC」（キナクリドン固溶体）、DIC株式会社製「FASTGEN SUPER MAGENTA RY」（キナクリドン固溶体）が挙げられる。

キナクリドン系顔料は、顔料の粉砕効率及び微細有機顔料の有用性の観点から、好ましくはC. I. ピグメントレッド122（以下、「PR122」ともいう）である。PR122の市販品の好適例としては、大日精化工業株式会社製「CFR002」が挙げられる。

[0014] 原料有機顔料の一次粒子径は、粉砕効率の観点、並びに入手容易性及び経済性の観点から、好ましくは500nm以下、より好ましくは300nm以下、更に好ましくは150nm以下であり、そして、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以上である。なお、一次粒子径は、実施例に記載の方法により測定され、数平均値である。

[0015] 原料有機顔料は、各種の顔料誘導体を含むしてもよい。顔料誘導体とは、顔料骨格に特定の構造の各種置換基を導入したものである。顔料誘導体がある置換基としては、水酸基、カルボキシ基、カルバモイル基、スルホン酸基、スルホン酸アミド基、フタルイミドメチル基等が挙げられる。

顔料誘導体は、一般に有機顔料の単位構造ではないナフタレン系、アントラキノ系等の芳香族多環化合物も含まれ、好ましくは前記で例示したものと同様の原料有機顔料の誘導体である。これらは単独又は2種類以上を混合して用いることができる。

[0016] 顔料誘導体を含むする場合、原料有機顔料中の顔料誘導体の含有量は、顔

料の分散性及び微細化の観点から、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、そして、色相の変化を抑制する観点から、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.2質量%以下である。色相の変化を抑制して顔料粒子を微細化する観点からは、顔料誘導体を実質的に含まないことが好ましい。

[0017] [水溶性無機塩]

本発明において、混練される混合物に配合される水溶性無機塩は、粉碎効率の観点から、好ましくは金属塩、より好ましくは金属塩化物及び金属硫酸塩から選ばれる少なくとも1種、更に好ましくは金属塩化物、より更に好ましくはアルカリ金属の塩化物及びアルカリ土類金属の塩化物から選ばれる少なくとも1種、より更に好ましくはアルカリ金属の塩化物である。金属塩の金属は、経済性の観点から、好ましくはアルカリ金属及びアルカリ土類金属から選ばれる少なくとも1種、より好ましくはナトリウム、カリウム、及びマグネシウムから選ばれる少なくとも1種、更に好ましくはナトリウムである。水溶性無機塩は、経済性の観点から、好ましくは塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、塩化亜鉛、塩化カルシウム、及び塩化マグネシウムから選ばれる少なくとも1種、より好ましくは塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウムから選ばれる少なくとも1種、更に好ましくは塩化ナトリウムである。

これらは単独又は2種類以上を混合して用いることができる。

[0018] 水溶性無機塩の20℃における水100gに対する溶解度は、混練工程を経て得られる混合物から水溶性無機塩を除去する観点から、好ましくは10g以上、より好ましくは20g以上、更に好ましくは30g以上であり、そして、粉碎効率の観点から、好ましくは100g以下、より好ましくは60g以下、更に好ましくは40g以下である。

[0019] 水溶性無機塩は、水溶性有機溶媒に対して好ましくは難溶性であり、より好ましくは実質的に不溶性である。水溶性無機塩の20℃における水溶性有機溶媒100gに対する溶解度は、生産性の観点から、好ましくは10g以

下、より好ましくは5 g以下、更に好ましくは1 g以下である。

[0020] 水溶性無機塩の形状は、取扱い性の観点から、好ましくは粒子である。また、その平均粒子径は、粉碎効率の観点から、好ましくは200 μm 以下、より好ましくは50 μm 以下、更に好ましくは20 μm 以下であり、そして、生産性の観点から、好ましくは0.1 μm 以上、より好ましくは1 μm 以上、更に好ましくは5 μm 以上である。

[0021] [水溶性有機溶媒]

本発明において、混練される混合物に配合される水溶性有機溶媒は、混練工程を経て得られる混合物から水溶性有機溶媒を除去する観点から、好ましくは水と任意に混和する有機溶媒である。

[0022] 水溶性有機溶媒は、安全性及び経済性の観点から、好ましくはアルコール性水酸基を有する脂肪族化合物である。前記アルコール性水酸基の数は、水溶性及び作業性の観点から好ましくは1以上、より好ましくは2以上であり、取扱い性及び経済性の観点から、好ましくは3以下、より好ましくは2である。そして、前記水溶性有機溶媒は、入手容易性及び安全性の観点から好ましくはエーテル結合を有する。前記エーテル結合の数は、取扱い性及び経済性の観点から、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である。

[0023] 水溶性有機溶媒としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコール、2-プロパノール、1-プロパノール、イソブチルアルコール、1-ブタノール、イソペンチルアルコール、1-ペンタノール、イソヘキシルアルコール、1-ヘキサノール、グリセリン、及びこれらの混合物等が挙げられる。水溶性有機溶媒は、安全性及び経済性の観点から、好ましくはジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール及びポリエチレングリコールから選ばれ

る少なくとも1種、より好ましくはジエチレングリコールである。

これらは単独又は2種類以上を混合して用いることができる。

[0024] 水溶性有機溶媒の沸点は、混練時の安全性及び蒸発を抑制する観点から、好ましくは100℃以上、より好ましくは200℃以上であり、そして、入手性の観点から、好ましくは400℃以下、より好ましくは300℃以下である。また、凝固点は、作業性の観点から、好ましくは25℃以下、より好ましくは0℃以下であり、そして、入手性の観点から、好ましくは-50℃以上、より好ましくは-20℃以上である。

[0025] [樹脂]

本発明において、混練される混合物に配合される樹脂は、芳香族環を有するエチレン性不飽和モノマー（A）、カルボキシ基を有するエチレン性不飽和モノマー（B）、及びエチレンオキシドの平均付加モル数が1以上50以下であるポリエチレンオキシド鎖を有するエチレン性不飽和モノマー（C）を共重合して得られる共重合体である。

[0026] [モノマー（A）]

モノマー（A）は、芳香族環を有するエチレン性不飽和モノマーである。モノマー（A）は、顔料粒子表面への樹脂の吸着に効率的に作用すると考えられる。

モノマー（A）は、好ましくはフェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、及びスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマーから選ばれる少なくとも1種である。モノマー（A）は、顔料に対する吸着性の観点から、より好ましくはスチレン及びベンジル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも1種であり、水溶性有機溶媒への溶解性の観点から、更に好ましくはベンジル（メタ）アクリレートである。

本明細書において「（メタ）アクリレート」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種を意味する。

[0027] モノマー（A）の含有量は、顔料に対する吸着性の観点から、樹脂の共重

合に用いる全モノマー中、好ましくは10質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは40質量%以上、より更に好ましくは45質量%以上、より更に好ましくは50質量%以上であり、そして、水溶性有機溶媒に対する溶解性の観点から、好ましくは90質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは65質量%以下、より更に好ましくは60質量%以下、より更に好ましくは55質量%以下である。

[0028] [モノマー (B)]

モノマー (B) は、カルボキシ基を有するエチレン性不飽和モノマーである。モノマー (B) は、カルボキシ基による電荷反発により顔料粒子に吸着後に顔料粒子を分散させ、顔料粒子の凝集を抑制し、顔料粒子の微細化に寄与すると考えられる。

モノマー (B) は、分散性の観点から、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、及びマレイン酸から選ばれる少なくとも1種であり、製造容易性の観点から、より好ましく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種であり、更に好ましくはメタクリル酸である。

[0029] モノマー (B) の含有量は、顔料の分散性の観点から、樹脂の共重合に用いる全モノマー中、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、より更に好ましくは20質量%以上であり、そして、顔料に対する吸着性の観点から、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、より更に好ましくは30質量%以下、より更に好ましくは25質量%以下である。

[0030] [モノマー (C)]

モノマー (C) は、ポリエチレンオキシド鎖を有するエチレン性不飽和モノマーであり、エチレンオキシド（以下、「EO」ともいう）の平均付加モル数が1以上50以下である。モノマー (C) は、ポリエチレンオキシド鎖による立体反発により、顔料粒子に吸着後に顔料粒子を分散させ、顔料粒子の凝集を抑制し、顔料粒子の微細化に寄与すると考えられる。

モノマー (C) としては、ポリオキシエチレン (メタ) アクリレート、アルコキシポリオキシエチレン (メタ) アクリレート、ア릴アルコールのエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。

モノマー (C) のEOの平均付加モル数は、顔料微細化の観点から、50以下、好ましくは45以下、より好ましくは25以下、更に好ましくは10以下、より更に好ましくは6以下、そして、1以上、好ましくは2以上、より好ましくは3以上である。

モノマー (C) のEOの平均付加モル数 (以下、「EO付加モル数」ともいう) は、プロトン核磁気共鳴 (1H-NMR) スペクトルにより求めることができる。

例えば、アルコキシポリエチレングリコールメタクリレートにおけるEO付加モル数は、Varian社製 Mercury 400型を用いてアルコキシポリエチレングリコールメタクリレート0.01gを重クロロホルム0.99gに溶解した溶液のプロトン核磁気共鳴 (1H-NMR) スペクトル (測定条件: ノンデカップリング法、緩和時間10秒、積算回数32回) から、以下の式により計算することができる。

EO付加モル数 = (ポリオキシエチレンのメチレン基に由来するシグナルの積分値) / { (ビニリデン基に由来するシグナルの積分値) × 2 }

[0031] モノマー (C) は、好ましくは下記式 (1) で表されるモノマーである。



(式中、R¹は水素原子又はメチル基である。R²は水素原子、炭素数1以上20以下のアルキル基、又はフェニル基であり、nはエチレンオキシドの平均付加モル数を示し、1以上50以下の数である。)

上記式 (1) においてR¹は、水素原子又はメチル基であり、入手容易性の観点から、好ましくはメチル基である。

上記式 (1) においてR²は、水素原子、炭素数1以上20以下のアルキル基、又はフェニル基であり、水溶性有機溶媒に対する溶解性の観点から、好ましくは炭素数1以上20以下のアルキル基であり、より好ましくは炭素数

1 以上 16 以下のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数 1 以上 8 以下のアルキル基であり、より更に好ましくは 2-エチルヘキシル基又はメチル基であり、より更に好ましくはメチル基である。

上記式 (1) において n は、顔料微細化の観点から、50 以下、好ましくは 45 以下、より好ましくは 25 以下、更に好ましくは 10 以下、より更に好ましくは 6 以下であり、そして、1 以上、好ましくは 2 以上、より好ましくは 3 以上である。

[0032] 式 (1) で表されるモノマー (C) は、好ましくはポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、プロポキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ブトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、オクトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、及びフェノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートから選ばれる少なくとも 1 種、より好ましくはメトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、プロポキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ブトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、オクトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、及びフェノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートから選ばれる少なくとも 1 種、更に好ましくはメトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート及びエトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートから選ばれる少なくとも 1 種、より更に好ましくはメトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレートである。

商業的に入手しうるモノマー (C) の代表例としては新中村工業株式会社製の NK エステル M-20G、同 M-40G、同 M-90G、同 M-230G、同 450G、NK エステル EH-4E 等が挙げられる。

[0033] モノマー (C) の含有量は、分散安定性の観点から、樹脂の共重合に用い

る全モノマー中、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、より更に好ましくは20質量%以上であり、そして、混練時の粘度の観点から、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、より更に好ましくは30質量%以下である。

[0034] 本発明に用いられる樹脂は、顔料微細化の観点から、樹脂の共重合に用いる全モノマー中、モノマー（A）の含有量が10質量%以上90質量%以下であり、モノマー（B）の含有量が5質量%以上45質量%以下であり、及びモノマー（C）の含有量が5質量%以上45質量%以下であることが好ましい。

[0035] 本発明に用いられる樹脂は、公知の重合法により共重合させることによって得られる。重合法としては溶液重合法が好ましい。溶液重合法で用いる溶媒に制限はないが、好ましくは炭素数1以上3以下の脂肪族アルコール、ケトン類、エーテル類、エステル類等の極性有機溶媒であり、より好ましくはメタノール、エタノール、アセトン、及びメチルエチルケトンから選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくはメチルエチルケトンである。

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。重合開始剤は、好ましくはアゾ化合物であり、より好ましくは2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)である。重合連鎖移動剤は、好ましくはメルカプタン類であり、より好ましくは2-メルカプトエタノールである。

[0036] 好ましい重合条件は、重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるが、重合温度は50℃以上80℃以下が好ましく、重合時間は1時間以上20時間以下であることが好ましい。重合は、窒素ガス、アルゴン等の不活性ガス雰囲気で行われることが好ましい。

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、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

を除去することができる。

該樹脂中におけるモノマー（A）、モノマー（B）、及びモノマー（C）に由来する構成単位の好ましい含有量は、上記モノマー（A）、モノマー（B）、及びモノマー（C）の、樹脂の共重合に用いる全モノマー中の好ましい含有量と同じである。

[0037] 本発明に用いられる樹脂の酸価は、水溶性有機溶媒に対する溶解性の観点から、好ましくは50 mg KOH/g以上、より好ましくは70 mg KOH/g以上、更に好ましくは90 mg KOH/g以上であり、そして、顔料に対する吸着性の観点から、好ましくは300 mg KOH/g以下、より好ましくは250 mg KOH/g以下、更に好ましくは200 mg KOH/g以下、より更に好ましくは180 mg KOH/g以下である。なお、樹脂の酸価は、樹脂の製造時におけるモノマー成分の比から、計算で算出することができる。

[0038] 本発明に用いられる樹脂の重量平均分子量は、顔料に対する吸着性の観点から、好ましくは1,000以上、より好ましくは5,000以上、更に好ましくは10,000以上、より更に好ましくは30,000以上であり、そして、水溶性有機溶媒に対する樹脂の溶解性の観点から、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。なお、樹脂の重量平均分子量の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0039] [混練工程]

本発明は、原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒と、樹脂とを配合して得られる混合物を混練する工程（以下、「混練工程」ともいう）を有する。具体的には、原料有機顔料、水溶性無機塩、水溶性有機溶媒及び樹脂等を配合して得られる混合物を、ニーダー等の装置で機械的に混練する。混練する工程は、樹脂添加時の混練物の均一性の観点から、原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒とを混練した後、樹脂を添加して混練することが好ましい。混練工程を経て得られる混合物（以下、「混練後の混

合物」ともいう)は、原料有機顔料が微細化された微細有機顔料を含有する。

[0040] 混練工程においては、バッチ式及び連続式、並びに常圧、加圧及び減圧式等の、種々の混練機を用いることができる。前記混練機としては、2本ロール、3本ロール、多軸ロール等のロールミル；1軸、2軸等の押出機；プラネタリーミキサー等の攪拌型が挙げられる。攪拌型としては、株式会社井上製作所製「トリミックス」等が挙げられ、押出機としては、株式会社栗本鐵工所製「KRCニーダー」、浅田鉄工株式会社製「ミラクルK. C. K」等が挙げられる。

[0041] 混練時の混合物の温度は、粉碎効率及び水の蒸発を抑制する観点から、好ましくは120℃以下、より好ましくは100℃以下、更に好ましくは80℃以下、より更に好ましくは60℃以下であり、そして、冷却の負荷を低減する観点から、好ましくは20℃以上、より好ましくは40℃以上である。

[0042] 混練工程の時間は、顔料微細化の観点から、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは1時間以上、更に好ましくは1.5時間以上であり、そして、生産性の観点から、好ましくは15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、より更に好ましくは3時間以下である。

混練工程が、原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒とを混練した後、樹脂を添加して混練する工程である場合には、樹脂添加前の混練時間は、樹脂添加時の混練物の均一性の観点から、好ましくは0.1時間以上、より好ましくは0.3時間以上であり、そして、生産性の観点から、好ましくは5時間以下、より好ましくは3時間以下、更に好ましくは1時間以下である。また、樹脂添加後の混練時間は、混練後の混合物の均一性の観点から、好ましくは0.4時間以上、より好ましくは0.7時間以上であり、そして、生産性の観点から、好ましくは10時間以下、より好ましくは7時間以下、更に好ましくは4時間以下、より更に好ましくは2時間以下である。

[0043] 水溶性無機塩の配合量は、粉碎効率の観点から、混練される混合物中、原料有機顔料100質量部に対して、好ましくは100質量部以上、より好ま

しくは300質量部以上、更に好ましくは400質量部以上であり、そして、生産性の観点から、好ましくは3000質量部以下、より好ましくは1000質量部以下、更に好ましくは800質量部以下、より更に好ましくは600質量部以下である。

[0044] 水溶性有機溶媒の配合量は、粉碎効率の観点から、混練される混合物中、原料有機顔料100質量部に対して、好ましくは10質量部以上、より好ましくは50質量部以上、更に好ましくは100質量部以上であり、そして、生産性の観点から、好ましくは500質量部以下、より好ましくは300質量部以下、更に好ましくは200質量部以下、より更に好ましくは150質量部以下である。

[0045] 樹脂の配合量は、顔料の凝集抑制の観点から、混練される混合物中、原料有機顔料100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、更に好ましくは5質量部以上、より更に好ましくは7質量部以上であり、そして、混練される混合物の粘度の観点から、好ましくは80質量部以下、より好ましくは60質量部以下、更に好ましくは40質量部以下、より更に好ましくは20質量部以下、より更に好ましくは10質量部以下である。

[0046] [洗浄工程]

本発明は、前記混練後の混合物から水溶性無機塩及び水溶性有機溶媒を除去する観点から、さらに、前記混練後の混合物を水性溶媒で洗浄し濾過する工程（以下、「洗浄工程」ともいう）を有することが好ましい。洗浄工程は、例えば以下の方法が挙げられる。

混練後の混合物に含まれる水溶性無機塩及び水溶性有機溶媒を溶解するのに十分な量の水等の水性溶媒と、混練後の混合物とを攪拌混合し、顔料の分散液を得る。次いで分散液を濾過し、得られたウェットケーキを更に水性溶媒で洗浄することにより、水溶性無機塩及び水溶性有機溶媒が除去された微細有機顔料ペースト（以下、「顔料ペースト」ともいう）が得られる。

[0047] 洗浄工程における濾過は、例えば、フィルタープレス機を用いて行なうこ

とができる。フィルタプレス機としては、市販品として、藪田式濾過圧搾機（藪田機械株式会社製「丸型テスト機 Y T O - 8 型」）、密閉式自動連続加圧ろ過装置（寿工業株式会社製「ロータリーフィルター」）が挙げられる。濾過圧力は、例えば、0.1 MPa 以上 1 MPa 以下である。

[0048] 洗浄工程で用いられる水性溶媒は、洗浄性の観点から、好ましくは水、より好ましくは水道水、イオン交換水、蒸留水、地下水及び鉍酸水溶液から選ばれる少なくとも1種であり、微細有機顔料の品質を保つ観点からは、更に好ましくはイオン交換水であり、経済性の観点からは、より更に好ましくは地下水である。

洗浄工程を経て得られた顔料ペーストは、乾燥又は粉砕することもできる。

[0049] [微細有機顔料]

本発明の製造方法により得られる微細有機顔料の一次粒子径は、顔料の種類及び用途にもよるが、例えば、好ましくは10 nm以上、より好ましくは20 nm以上、更に好ましくは30 nm以上であり、そして、好ましくは90 nm以下、より好ましくは70 nm以下、更に好ましくは50 nm以下、より更に好ましくは45 nm以下である。

また、本発明の製造方法により得られる微細有機顔料は、その一次粒子径が原料有機顔料よりも小さいものであり、微細有機顔料の原料有機顔料に対する一次粒子径比（微細有機顔料の一次粒子径／原料有機顔料の一次粒子径）は、製造する微細有機顔料の一次粒子径にもよるが、好ましくは0.55以下、より好ましくは0.50以下、更に好ましくは0.45以下であり、そして、作業効率の観点から、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.2以上、更に好ましくは0.3以上である。

また、微細有機顔料の一次粒子径は、原料有機顔料の選択、混練される混合物に配合される各成分の量、混練時間等の条件を設定することにより、好適に調整することができる。

なお、一次粒子径は、実施例に記載の方法に測定され、数平均値である。

[0050] 本発明の製造方法により得られる微細有機顔料は、インクジェット記録用インクやカラーフィルター等の用途に好適であるほか、例えば、インクジェット記録用以外の印刷用インク、塗料、着色樹脂成型品、静電荷像現像用トナー等の用途にも使用できる。これらの中でも、本発明の微細有機顔料は、インクジェット記録用インクへ使用されることが好ましい。

[0051] 上述した実施形態に関し、本発明は更に以下の微細有機顔料の製造方法を開示する。

<1> 原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒と、樹脂とを配合して得られる混合物を混練する工程を有する、微細有機顔料の製造方法であって、

該樹脂が、芳香族環を有するエチレン性不飽和モノマー（A）、カルボキシ基を有するエチレン性不飽和モノマー（B）、及びエチレンオキシドの平均付加モル数が1以上50以下であるポリエチレンオキシド鎖を有するエチレン性不飽和モノマー（C）を共重合して得られる共重合体である、微細有機顔料の製造方法。

[0052] <2> 原料有機顔料が、好ましくはアントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、インディゴ系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリノン系顔料、イソインドリン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等の縮合多環系顔料、及び、ジスアゾ系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、縮合アゾ系顔料等のアゾ系顔料から選ばれる少なくとも1種、より好ましくはキナクリドン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ジスアゾ系顔料及びベンズイミダゾロン系顔料から選ばれる少なくとも1種、更に好ましくはキナクリドン系顔料である、上記<1>に記載の微細有機顔料の製造方法。

<3> 原料有機顔料の一次粒子径が、好ましくは500nm以下、より好ましくは300nm以下、更に好ましくは150nm以下であり、そして、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以上である、上記<1>又は<2>に記載の微細有機顔料の製造方法

。

[0053] <4> 水溶性無機塩が、好ましくは金属塩、より好ましくは金属塩化物及び金属硫酸塩から選ばれる少なくとも1種、更に好ましくは金属塩化物、より更に好ましくはアルカリ金属の塩化物及びアルカリ土類金属の塩化物から選ばれる少なくとも1種、より更に好ましくはアルカリ金属の塩化物である、上記<1>～<3>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<5> 水溶性無機塩が、好ましくは塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、塩化亜鉛、塩化カルシウム、及び塩化マグネシウムから選ばれる少なくとも1種、より好ましくは塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウムから選ばれる少なくとも1種、更に好ましくは塩化ナトリウムである、上記<1>～<3>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<6> 水溶性有機溶媒が、好ましくはジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール及びポリエチレングリコールから選ばれる少なくとも1種、より好ましくはジエチレングリコールである、上記<1>～<5>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

[0054] <7> モノマー（A）が、好ましくはフェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、及びスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマーから選ばれる少なくとも1種、より好ましくはスチレン及びベンジル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくはベンジル（メタ）アクリレートである、上記<1>～<6>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<8> モノマー（A）の含有量が、樹脂の共重合に用いる全モノマー中、好ましくは10質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは40質量%以上、より更に好ましくは45質量%以上、より更に好ましくは50質量%以上であり、そして、好ましくは90質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは65質量%以下、より更に好ましくは60質量%以下、より更に好ましくは55質量%以下である、上記<1>～<7>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

[0055] <9> モノマー（B）が、好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、及びマレイン酸から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましく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種であり、更に好ましくはメタクリル酸である、上記<1>～<8>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<10> モノマー（B）の含有量が、樹脂の共重合に用いる全モノマー中、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、より更に好ましくは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、より更に好ましくは30質量%以下、より更に好ましくは25質量%以下である、上記<1>～<9>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

[0056] <11> モノマー（C）のEOの平均付加モル数が、50以下、好ましくは45以下、より好ましくは25以下、更に好ましくは10以下、より更に好ましくは6以下、そして、1以上、好ましくは2以上、より好ましくは3以上である、上記<1>～<10>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<12> モノマー（C）が、好ましくは下記式（1）で表されるモノマーである、上記<1>～<11>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。



（式中、 R^1 は水素原子又はメチル基である。 R^2 は水素原子、炭素数1以上20以下のアルキル基、又はフェニル基であり、 n はエチレンオキシドの平均付加モル数を示し、1以上50以下の数である。）

<13> 上記式（1）において R^1 が、好ましくはメチル基である、上記<12>に記載の微細有機顔料の製造方法。

<14> 上記式（1）において R^2 が、好ましくは炭素数1以上20以下のアルキル基であり、より好ましくは炭素数1以上16以下のアルキル基であ

り、更に好ましくは炭素数 1 以上 8 以下のアルキル基であり、より更に好ましくは 2-エチルヘキシル基又はメチル基であり、より更に好ましくはメチル基である、上記<12>又は<13>に記載の微細有機顔料の製造方法。

<15> 上記式(1)においてnが、50以下、好ましくは45以下、より好ましくは25以下、更に好ましくは10以下、より更に好ましくは6以下であり、そして、1以上、好ましくは2以上、より好ましくは3以上である、上記<12>~<14>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<16> 式(1)で表されるモノマー(C)が、好ましくはポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロポキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ブトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、及びフェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種、より好ましくはメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロポキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ブトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、及びフェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種、更に好ましくはメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びエトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種、より更に好ましくはメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートである、上記<1>~<15>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<17> モノマー(C)の含有量が、樹脂の共重合に用いる全モノマー中、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、より更に好ましくは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、より更に好ましくは30質量%以下である、上記<1>～<16>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

[0057] <18> 樹脂の酸価が、好ましくは50mg KOH/g以上、より好ましくは70mg KOH/g以上、更に好ましくは90mg KOH/g以上であり、そして、300mg KOH/g以下、より好ましくは250mg KOH/g以下、更に好ましくは200mg KOH/g以下、より更に好ましくは180mg KOH/g以下である、上記<1>～<17>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<19> 樹脂の重量平均分子量が、好ましくは1,000以上、より好ましくは5,000以上、更に好ましくは10,000以上、より更に好ましくは30,000以上であり、そして、好ましくは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、上記<1>～<18>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

[0058] <20> 混練時の混合物の温度が、好ましくは120℃以下、より好ましくは100℃以下、更に好ましくは80℃以下、より更に好ましくは60℃以下であり、そして、好ましくは20℃以上、より好ましくは40℃以上である、上記<1>～<19>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<21> 混練工程の時間が、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは1時間以上、更に好ましくは1.5時間以上であり、そして、好ましくは15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、より更に好ましくは3時間以下である、上記<1>～<20>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<22> 原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒とを混練した後、樹脂を添加して混練する、上記<1>～<21>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<23> 樹脂添加前の混練時間が、好ましくは0.1時間以上、より好ましくは0.3時間以上であり、そして、好ましくは5時間以下、より好まし

くは3時間以下、更に好ましくは1時間以下である、上記<22>に記載の微細有機顔料の製造方法。

<24> 樹脂添加後の混練時間が、好ましくは0.4時間以上、より好ましくは0.7時間以上であり、そして、好ましくは10時間以下、より好ましくは7時間以下、更に好ましくは4時間以下、より更に好ましくは2時間以下である、上記<22>又は<23>に記載の微細有機顔料の製造方法。

[0059] <25> 水溶性無機塩の配合量が、原料有機顔料100質量部に対して、好ましくは100質量部以上、より好ましくは300質量部以上、更に好ましくは400質量部以上であり、そして、好ましくは3000質量部以下、より好ましくは1000質量部以下、更に好ましくは800質量部以下、より更に好ましくは600質量部以下である、上記<1>~<24>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<26> 水溶性有機溶媒の配合量が、原料有機顔料100質量部に対して、好ましくは10質量部以上、より好ましくは50質量部以上、更に好ましくは100質量部以上であり、そして、好ましくは500質量部以下、より好ましくは300質量部以下、更に好ましくは200質量部以下、より更に好ましくは150質量部以下である、上記<1>~<25>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<27> 樹脂の配合量が、原料有機顔料100質量部に対して、好ましくは1質量部以上、より好ましくは3質量部以上、更に好ましくは5質量部以上、より更に好ましくは7質量部以上であり、そして、好ましくは80質量部以下、より好ましくは60質量部以下、更に好ましくは40質量部以下、より更に好ましくは20質量部以下、より更に好ましくは10質量部以下である、上記<1>~<26>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<28> さらに、前記混練する工程を経て得られる混合物を水性溶媒で洗浄し濾過する工程を有する、上記<1>~<27>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

[0060] <29> 微細有機顔料の一次粒子径が、好ましくは10nm以上、より好

ましくは20nm以上、更に好ましくは30nm以上であり、そして、好ましくは90nm以下、より好ましくは70nm以下、更に好ましくは50nm以下、より更に好ましくは45nm以下である、上記<1>～<28>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<30> 微細有機顔料の原料有機顔料に対する一次粒子径比（微細有機顔料の一次粒子径／原料有機顔料の一次粒子径）が、好ましくは0.55以下、より好ましくは0.50以下、更に好ましくは0.45以下であり、そして、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.2以上、更に好ましくは0.3以上である、上記<1>～<29>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<31> 樹脂の共重合に用いる全モノマー中、モノマー（A）の含有量が10質量%以上90質量%以下であり、モノマー（B）の含有量が5質量%以上45質量%以下であり、及びモノマー（C）の含有量が5質量%以上45質量%以下である、上記<1>～<30>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

実施例

[0061] 以下の合成例、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。

[0062] (1) 樹脂の重量平均分子量の測定

溶媒として、60mmol/Lのリン酸と50mmol/Lのリチウムブロマイドを含有するN,N-ジメチルホルムアミドを用いたゲル浸透クロマトグラフィー法〔東ソー株式会社製GPC装置（HLC-8120GPC）、東ソー株式会社製カラム（TSK-GEL、 α -M×2本）、流速：1mL/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を用いて測定した。

[0063] (2) 顔料の一次粒子径の測定

エタノール50gに顔料粉末0.05gを加え、超音波洗浄機（アズワン株式会社製「ASU CLEANER ASU-10M」 強度：「強」）

で5分間処理し、得られた顔料分散液を透過型電子顕微鏡（TEM）用試料台に載せて、風乾させ、TEMにて1～10万倍の倍率で撮影して画像を得た。画像から顔料粒子約500個を無作為に抽出し、抽出した全粒子の長径を計測し、その数平均値を顔料の一次粒子径とした。

[0064] 合成例1～5〔樹脂の合成〕

樹脂a1～a5は、以下のように調製した。

滴下ロートを備えた反応容器内に、全モノマー100質量部に対して、メチルエチルケトン50質量部、重合連鎖移動剤（2-メルカプトエタノール）0.36質量部、及び、表1に示す各モノマーの仕込み量のうちそれぞれ10質量%ずつを仕込み、混合した後に窒素ガス置換を十分に行い、混合溶液を得た。

一方、表1に示す各モノマーの仕込み量の残りのそれぞれ90質量%ずつを仕込み、次いで重合連鎖移動剤（2-メルカプトエタノール）0.35質量部、メチルエチルケトン50質量部、及び、ラジカル重合開始剤（2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル））1.2質量部を仕込んだ後、混合して混合溶液を得、滴下ロートにに入れて窒素ガス置換を行った。

窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら、75℃まで昇温し、75℃を保持しながら、滴下ロート中の混合溶液を3.5時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、その混合溶液の液温を65℃で2時間維持した後、ラジカル重合開始剤（2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル））0.3質量部をメチルエチルケトン5質量部に溶解した溶液を該混合溶液に加え、さらに75℃で1.5時間、80℃で1時間熟成させ、樹脂a1～a5のメチルエチルケトン溶液を得た。

[0065]

[表1]

表 1

		合成例				
		1	2	3	4	5
樹脂		a1	a2	a3	a4	a5
モノマー(A) (部)	ベンジル アクリレート	52	52	52	52	52
モノマー(B) (部)	メタクリル酸	23	23	23	23	48
モノマー(C) (部)	M-40G	25				
	M-230G		25			
	M-450G			25		
	M-900G				25	
EOの平均付加モル数		4	23	45	90	—
樹脂の重量平均分子量		41000	41000	41000	41000	44000

[0066] なお、用いたモノマーの詳細は下記のとおりである。

M-40G：メトキシテトラエチレングリコールメタアクリレート

(式(1)において、 $R^1=CH_3$ 、 $R^2=CH_3$ 、エチレンオキシドの平均付加モル数 $n=4$ 、新中村化学工業株式会社製 NKエステルM-40G)

M-230G：メトキシポリエチレングリコールメタアクリレート

(式(1)において、 $R^1=CH_3$ 、 $R^2=CH_3$ 、エチレンオキシド平均付加モル数 $n=23$ 、新中村化学工業株式会社製 NKエステルM-230G)

M-450G：メトキシポリエチレングリコールメタアクリレート

(式(1)において、 $R^1=CH_3$ 、 $R^2=CH_3$ 、エチレンオキシドの平均付加モル数 $n=45$ 、新中村化学工業株式会社製 NKエステルM-450G)

M-900G：メトキシポリエチレングリコールメタアクリレート

(式(1)において、 $R^1=CH_3$ 、 $R^2=CH_3$ 、エチレンオキシドの平均付加モル数 $n=90$ 、新中村化学工業株式会社製 NKエステルM-900G)

[0067] [実施例1]

(樹脂溶液の調製)

樹脂 a 1 のメチルエチルケトン溶液を、減圧下においてメチルエチルケトンすべてを除去し、ジエチレングリコール（和光純薬工業株式会社製 試薬「特級」）を加えて樹脂のジエチレングリコール溶液（40質量%）b 1を得た。

(混練工程)

原料有機顔料として、PR122（2, 9-ジメチルキナクリドン：大日精化工業株式会社製「CFR002」、一次粒子径91nm）を127.6g、水溶性無機塩として塩化ナトリウム（赤穂化成株式会社製「オシオミクロンT-0」、平均粒径10 μ m）を637.8g（原料有機顔料100重量部に対して500重量部）、水溶性有機溶媒としてジエチレングリコール（和光純薬工業株式会社製 試薬「特級」）156.8g（原料有機顔料100重量部に対して123重量部）を、加圧式ニーダー（株式会社トーシン製「TD0.5-3M型」）を用いて、回転数30r/min、内容物の温度40～60℃で0.5時間混練した。さらに前記溶液b 1を26.3g（原料有機顔料100重量部に対して樹脂8.25重量部）加えて得られた混合物を、1時間混練した。

(洗浄工程)

上記混練後の混合物をイオン交換水3000gに加えて1時間攪拌し、得られた分散液をフィルタープレス機（薮田式濾過圧搾機：薮田機械株式会社製「丸型テスト機 YTO-8型」）の1室（濾室容積763cm³、濾過面積513cm²）に圧力0.2MPaで圧入した。次いで、イオン交換水50Lを圧力0.2MPaで圧入することにより、水溶性無機塩及び水溶性有機溶媒を除去し、圧力0.4MPaで圧搾することにより、顔料ペーストを得た。得られた顔料ペーストを70℃、24時間で乾燥し、メノウ乳鉢に解砕することで混練時間1時間の微細有機顔料の粉末を得た。

さらに、上記と同様の工程を樹脂添加後の混練時間を2時間として、混練時間2時間の微細有機顔料の粉末を得た。

[0068] [実施例 2]

(樹脂溶液の調製)

樹脂 a 2 のメチルエチルケトン溶液を、減圧下においてメチルエチルケトンすべてを除去し、ジエチレングリコール（和光純薬工業株式会社製 試薬「特級」）を加えて樹脂のジエチレングリコール溶液（40質量%）b 2 を得た。

(混練工程、洗浄工程)

実施例 1 において、加圧式ニーダーに添加する溶液 b 1 を溶液 b 2 に変更した以外は実施例 1 と同様にして微細有機顔料の粉末を得た。

[0069] [実施例 3]

(樹脂溶液の調製)

樹脂 a 3 のメチルエチルケトン溶液を、減圧下においてメチルエチルケトンすべてを除去し、ジエチレングリコール（和光純薬工業株式会社製 試薬「特級」）を加えて樹脂のジエチレングリコール溶液（40質量%）b 3 を得た。

(混練工程、洗浄工程)

実施例 1 において、加圧式ニーダーに添加する溶液 b 1 を溶液 b 3 に変更した以外は実施例 1 と同様にして微細有機顔料の粉末を得た。

[0070] [比較例 1]

(樹脂溶液の調製)

樹脂 a 4 のメチルエチルケトン溶液を、減圧下においてメチルエチルケトンすべてを除去し、ジエチレングリコール（和光純薬工業株式会社製 試薬「特級」）を加えて樹脂のジエチレングリコール溶液（40質量%）b 4 を得た。

(混練工程、洗浄工程)

実施例 1 において、加圧式ニーダーに添加する溶液 b 1 を溶液 b 4 に変更した以外は実施例 1 と同様にして微細有機顔料の粉末を得た。

[0071] [比較例 2]

(樹脂溶液の調製)

樹脂 a 5 のメチルエチルケトン溶液を、減圧下においてメチルエチルケトンすべてを除去し、ジエチレングリコール（和光純薬工業株式会社製 試薬「特級」）を加えて樹脂のジエチレングリコール溶液（40質量%）b 5 を得た。

(混練工程、洗浄工程)

実施例 1 において、加圧式ニーダーに添加する溶液 b 1 を溶液 b 5 に変更した以外は実施例 1 と同様にして微細有機顔料の粉末を得た。

[0072] [比較例 3]

(樹脂溶液の調製)

ジョンクリル 68（BASF ジャパン株式会社製 スチレン-アクリル共重合体、酸価 195 mg KOH/g、分子量 13,000）をジエチレングリコール（和光純薬工業株式会社製 試薬「特級」）に溶解させ、樹脂のジエチレングリコール溶液（40質量%）b 6 を得た。

(混練工程、洗浄工程)

実施例 1 において、加圧式ニーダーに添加する溶液 b 1 を溶液 b 6 に変更した以外は実施例 1 と同様にして微細有機顔料の粉末を得た。

[0073] [比較例 4]

(混練工程、洗浄工程)

実施例 1 の混練工程において、加圧式ニーダーに溶液 b 1 を加えないで、1.5 時間混練した以外は実施例 1 と同様にして微細有機顔料の粉末を得た。

[0074] 実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 4 で得られた微細有機顔料の測定結果を表 2 に示す。

[0075]

[表2]

表 2

		実施例			比較例			
		1	2	3	1	2	3	4
樹脂溶液		b1	b2	b3	b4	b5	b6	—
一次粒子径 (nm)	混練 1時間	46.9	47.2	48.9	52.1	57.1	52.1	59.0
	混練 2時間	40.3	40.7	42.0	48.5	50.3	48.8	51.1
一次粒子径比 *1	混練 1時間	0.52	0.52	0.54	0.57	0.63	0.57	0.65
	混練 2時間	0.44	0.45	0.46	0.53	0.55	0.54	0.56

*1: 一次粒子径比＝微細有機顔料の一次粒子径／原料有機顔料の一次粒子径

[0076] 表2より、芳香族環を有するエチレン性不飽和モノマー（A）、カルボキシ基を有するエチレン性不飽和モノマー（B）、及びEOの平均付加モル数が1以上50以下であるポリエチレンオキシド鎖を有するエチレン性不飽和モノマー（C）を共重合して得られる共重合体である樹脂の存在下、混練して得られた実施例1～3は、比較例1～4と比較して、混練時間が短くても、原料有機顔料を効率的に微細化することができ、生産性に優れることが分かる。

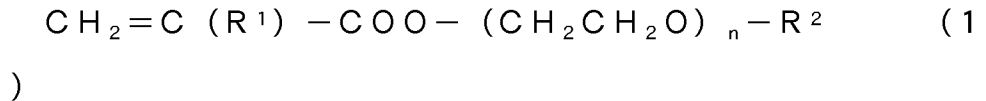
産業上の利用可能性

[0077] 本発明は、インクジェット記録用インクやカラーフィルター等の用途における、微細有機顔料の製造方法として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒と、樹脂とを配合して得られる混合物を混練する工程を有する、微細有機顔料の製造方法であって、
- 該樹脂が、芳香族環を有するエチレン性不飽和モノマー（A）、カルボキシ基を有するエチレン性不飽和モノマー（B）、及びエチレンオキシドの平均付加モル数が1以上50以下であるポリエチレンオキシド鎖を有するエチレン性不飽和モノマー（C）を共重合して得られる共重合体である、微細有機顔料の製造方法。
- [請求項2] 原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒とを混練した後、樹脂を添加して混練する、請求項1に記載の微細有機顔料の製造方法。
- [請求項3] 樹脂添加前の混練時間が、0.1時間以上5時間以下である、請求項2に記載の微細有機顔料の製造方法。
- [請求項4] 樹脂添加後の混練時間が、0.4時間以上10時間以下である、請求項2又は3に記載の微細有機顔料の製造方法。
- [請求項5] 樹脂の配合量が、原料有機顔料100質量部に対して、1質量部以上80質量部以下である、請求項1～4のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。
- [請求項6] モノマー（A）が、好ましくはフェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、及びスチレン系モノマーから選ばれる少なくとも1種である、請求項1～5のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。
- [請求項7] モノマー（B）が、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、及びマレイン酸から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～6のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。
- [請求項8] モノマー（C）が、下記式（1）で表されるモノマーである、請求

項 1 ～ 7 のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は水素原子、炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、又はフェニル基であり、 n はエチレンオキシドの平均付加モル数を示し、1 以上 50 以下の数である。)

[請求項9] モノマー (A) の含有量が、樹脂の共重合に用いる全モノマー中、10 質量%以上し 90 質量%以下である、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

[請求項10] モノマー (B) の含有量が、樹脂の共重合に用いる全モノマー中、5 質量%以上 45 質量%以下である、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

[請求項11] モノマー (C) の含有量が、樹脂の共重合に用いる全モノマー中、5 質量%以上 45 質量%以下である、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

[請求項12] 樹脂の酸価が、50 mg KOH/g 以上 300 mg KOH/g 以下である、請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

[請求項13] 樹脂の重量平均分子量が、1,000 以上 100,000 以下である、請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

[請求項14] 得られる微細有機顔料の原料有機顔料に対する一次粒子径比 (微細有機顔料の一次粒子径/原料有機顔料の一次粒子径) が、0.1 以上 0.55 以下である、請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

[請求項15] 請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法により得られる微細有機顔料のインクジェット記録用インクへの使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B67/20(2006.01)i, C08F220/00(2006.01)i, C08L57/00(2006.01)i, C09B67/04(2006.01)i, C09B67/08(2006.01)i, C09B67/10(2006.01)i, C09D11/322(2014.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09B67/20, C08F220/00, C08L57/00, C09B67/04, C09B67/08, C09B67/10, C09D11/322

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Caplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/185471 A1 (Kao Corp.), 20 November 2014 (20.11.2014), paragraphs [0041] to [0050]; claims (Family: none)	1-15
Y	JP 2008-304521 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 18 December 2008 (18.12.2008), claims; paragraphs [0030] to [0033] (Family: none)	1-15
Y	JP 2009-161690 A (Kao Corp.), 23 July 2009 (23.07.2009), claims; paragraph [0019]; examples (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 February 2016 (18.02.16)

Date of mailing of the international search report
01 March 2016 (01.03.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085118

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-52174 A (Fujifilm Corp.), 17 March 2011 (17.03.2011), paragraphs [0162] to [0164] & US 2011/0057982 A1 paragraphs [0339] to [0350]	1-15
Y	JP 2009-275125 A (Kao Corp.), 26 November 2009 (26.11.2009), paragraphs [0052] to [0056] (Family: none)	1-15
A	JP 2008-50588 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 06 March 2008 (06.03.2008), claims; paragraphs [0016], [0040] (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09B67/20(2006.01)i, C08F220/00(2006.01)i, C08L57/00(2006.01)i, C09B67/04(2006.01)i,
C09B67/08(2006.01)i, C09B67/10(2006.01)i, C09D11/322(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09B67/20, C08F220/00, C08L57/00, C09B67/04, C09B67/08, C09B67/10, C09D11/322

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2014/185471 A1 (花王株式会社) 2014.11.20, 段落 [0041] ~ [0050]、請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2008-304521 A (大日精化工業株式会社) 2008.12.18, 特許請求の範囲、段落【0030】~【0033】 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2009-161690 A (花王株式会社) 2009.07.23, 特許請求の範囲、段落【0019】、実施例 (ファミリーなし)	1-15

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.02.2016

国際調査報告の発送日

01.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

品川 陽子

4 H

3554

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-52174 A (富士フイルム株式会社) 2011.03.17, 段落【0162】～【0164】 & US 2011/0057982 A1 (段落[0339]～[0350])	1-15
Y	JP 2009-275125 A (花王株式会社) 2009.11.26, 段落【0052】～【0056】 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2008-50588 A (大日精化工業株式会社) 2008.03.06, 特許請求の範囲、段落【0016】、【0040】 (ファミリーなし)	1-15