

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5544256号
(P5544256)

(45) 発行日 平成26年7月9日(2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月16日(2014.5.16)

(51) Int.Cl.		F I	
C 1 1 D	1/75	(2006.01)	C 1 1 D 1/75
C 1 1 D	3/43	(2006.01)	C 1 1 D 3/43
C O 9 D	9/00	(2006.01)	C O 9 D 9/00
B O 8 B	3/08	(2006.01)	B O 8 B 3/08
C 1 1 D	3/04	(2006.01)	C 1 1 D 3/04
			Z
請求項の数 4 (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2010-210794 (P2010-210794)
 (22) 出願日 平成22年9月21日(2010.9.21)
 (65) 公開番号 特開2012-67152 (P2012-67152A)
 (43) 公開日 平成24年4月5日(2012.4.5)
 審査請求日 平成25年6月4日(2013.6.4)

(73) 特許権者 000000918
 花王株式会社
 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
 〇号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100089185
 弁理士 片岡 誠
 (72) 発明者 佐藤 孝洋
 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株
 式会社研究所内
 (72) 発明者 永嶋 茂樹
 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株
 式会社研究所内

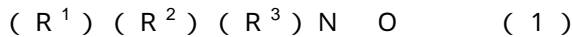
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬質表面の洗浄方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリマーが接触する金属部材の硬質表面を洗浄温度45～85 の水系洗浄剤で洗浄する硬質表面の洗浄方法であって、該水系洗浄剤が、(a)アルカリ剤、(b)下記一般式(1)で表されるアルキルアミンオキシド、及び(c)20 における溶解度パラメーター(S P 値)が8～12である有機溶剤を含有し、p Hが11～14である、硬質表面の洗浄方法。



(式中、R¹及びR²は、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基又はアルケニル基を示し、R³は炭素数が8～16のアルキル基又はアルケニル基を示す。)

10

【請求項2】

ポリマーが接触する金属部材の硬質表面が、ポリマーを含有する成分を水系媒体中で粒子化する工程に用いられる製造ラインを構成する部材の表面である、請求項1に記載の硬質表面の洗浄方法。

【請求項3】

硬質表面を有する水分散体製造装置を用いて、少なくとも該硬質表面を、請求項1又は2に記載の洗浄方法で洗浄した後、ポリマーを含有する原料成分を水系媒体中で粒子化して水分散体を製造する、水分散体の製造方法。

【請求項4】

硬質表面を有する水分散体製造装置を用いて、少なくとも該硬質表面を、請求項1又は

20

2に記載の洗浄方法で洗浄した後、ポリマーを含有する原料成分を水系媒体中で粒子化して水分散体を製造した後、その水の含有量を20～80重量%に調整する、インクジェット記録用水系インクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬質表面、特にポリマーが付着した硬質表面の洗浄方法、該洗浄方法を含む水分散体の製造方法、及び該製造方法で得られる水分散体を含むインクジェット記録用水系インクに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリマーを用いるか又はポリマーを製造するための製造工程で用いられる反応槽内壁等の硬質表面には、使用したポリマー又は製造したポリマーを排出した後に、残留ポリマーに代表される高粘性又は硬化したポリマー、ポリマーに添加した種々の無機・有機添加剤の残留物、更にこれらのポリマーと添加剤が混合した高粘性又は硬化したポリマー混合物等が付着する（以下、前記のポリマー、残留物及びポリマー混合物を総称して、単に「ポリマー等」ともいう）。

前記反応層のようにポリマーが付着する硬質表面を、繰返し使用する場合、各使用後、又は次の使用の前に、該硬質表面を洗浄し、付着したポリマー等を除去する必要がある。

【0003】

例えば、インクジェット用水分散体の製造分野においては、一般にポリマーを主成分とするポリマー分散体、顔料又は染料からなる着色剤、更に必要に応じて各種添加剤によって水分散体が得られるが、この水分散体を製造する際、反応槽等を含む製造装置の内壁に、製造に用いられる溶媒との気液界面でポリマー状の付着物が滞留する。水分散体の品種の変更時等には、製造装置、反応槽の内壁の洗浄を行うが、このポリマー状の滞留物が多くなると、これが水分散体中に混入し、この水分散体を含む水系インク性能を低下させる。また、インクジェットインクにおいては、低粘度でかつ高印字濃度とするためにポリマーを架橋処理することが知られているが、このような架橋処理をされたポリマーは、従来の洗浄剤では洗浄が困難である。このため、反応槽等の硬質表面上に付着するポリマー等の洗浄方法が重要な課題となる。

【0004】

特許文献1には、特定の非イオン界面活性剤とアルカリ剤を含有し、50以下の低温で、鋼板等の硬質表面に対する洗浄力を有する洗浄剤組成物が開示されている。

特許文献2には、顔料を含有するインク組成物で印字した後、界面活性剤、塩基性化合物、水を含有し、かつpHが9以上である洗浄液を用いてインクジェット記録ヘッドのノズルを洗浄する洗浄方法が開示されている。

特許文献3には、酸型の水不溶性ポリマーを分散剤として含む水系顔料分散体の製造装置であって、水系顔料分散体が接触する部分を、有機溶剤やアルカリ系溶液で洗浄する工程を備えた製造装置の洗浄方法が開示されている。

特許文献4には、トナー用樹脂が付着した硬質表面を洗浄温度85以上の水系洗浄剤で洗浄する方法であって、該水系洗浄剤が、アルカリ剤と特定の非イオン界面活性剤とを含有し、pH13である、硬質表面の洗浄方法が開示されている。

しかしながら、特許文献1～4に記載の洗浄剤組成物や洗浄方法ではポリマー等が付着した硬質表面の洗浄効果が十分でない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2001-64675号公報

【特許文献2】特開2000-127419号公報

【特許文献3】特開2008-75023号公報

10

20

30

40

50

【特許文献4】特開2008-214459号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、硬質表面、特にポリマーが付着した硬質表面の洗浄方法、特に、インクジェット用インクの製造ラインを構成する硬質表面に対して十分な洗浄性を有する洗浄方法、該洗浄方法に使用される洗浄剤、該洗浄方法を含む水分散体の製造方法、及び該製造方法で得られるインクジェット記録用水系インクを提供することを課題とする。

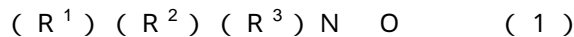
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、アルカリ剤、アルキルアミンオキシド及び有機溶剤を含有する特定の水系洗浄剤を用いれば、硬質表面を効果的に洗浄できることを見出した。

すなわち、本発明は、次の〔1〕～〔3〕を提供する。

〔1〕硬質表面を洗浄温度45～85の水系洗浄剤で洗浄する硬質表面の洗浄方法であって、該水系洗浄剤が、(a)アルカリ剤、(b)下記一般式(1)で表されるアルキルアミンオキシド、及び(c)20における溶解度パラメーター(SP値)が8～12である有機溶剤を含有し、pHが11～14である、硬質表面の洗浄方法。



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基又はアルケニル基を示し、 R^3 は炭素数が8～16のアルキル基又はアルケニル基を示す。)

〔2〕硬質表面を有する水分散体製造装置を用いて、少なくとも該硬質表面を、前記〔1〕の方法で洗浄した後、ポリマーを含有する原料成分を水系媒体中で粒子化して水分散体を製造する、水分散体の製造方法。

〔3〕前記〔2〕の製造方法で得られる水分散体を含むインクジェット記録用水系インク。

【発明の効果】

【0008】

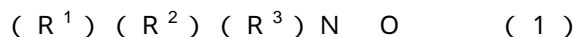
本発明によれば、硬質表面、特にポリマーが付着した硬質表面の洗浄方法、特に、インク製造ラインを構成する硬質表面に対して十分な洗浄性を有する洗浄方法、該洗浄方法を含む環境負荷の小さい水分散体の製造方法、及び該製造方法で得られる水分散体を含むインクジェット記録用水系インクを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

[硬質表面の洗浄方法]

本発明の硬質表面の洗浄方法は、ポリマーが付着した硬質表面を洗浄温度45～85の水系洗浄剤で洗浄する硬質表面の洗浄方法であって、該水系洗浄剤が、(a)アルカリ剤、(b)下記一般式(1)で表されるアルキルアミンオキシド、及び(c)20における溶解度パラメーター(SP値)が8～12である有機溶剤を含有し、pHが11～14であることを特徴とする。



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基又はアルケニル基を示し、 R^3 は炭素数が8～16のアルキル基又はアルケニル基を示す。)

以下、本発明に用いられる各成分等について説明する。

【0010】

<硬質表面>

本発明の洗浄方法によれば、特に、被洗浄物質としてポリマー等が付着した硬質表面を効果的に洗浄することができる。

硬質表面としては、ポリマーが接触する部材の表面であることが好ましく、このような部材としては、例えば、ポリマーを用いるか、又はポリマーを製造する製造ラインを構成する金属、ガラス、陶磁器、プラスチック等が広く対象となる。これらの中でも、特に

10

20

30

40

50

耐アルカリ性が高く、温度変形し難い金属を対象とすることが好ましく、かかる金属としては、鉄、ステンレスが好ましく、ステンレスがより好ましい。

本発明の洗浄方法により洗浄される被洗浄物質は、ポリマーの使用により生じる、又はポリマーの製造の際に生じるポリマー等の付着物である。該ポリマー等としては、特に制限はない。

【0011】

硬質表面の具体的対象としては、スチレン-アクリル等のビニル系重合体等の付加重合系のポリマー、ポリエステルやポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン等の縮重合系のポリマー、エポキシ樹脂等の開環重合系のポリマー等を用いた製造ライン、又は前記のポリマーを合成する製造ライン等のポリマーの付着頻度が高い製造ラインにおける装置の内壁、特に反応槽内壁が挙げられる。

10

本発明の洗浄方法は、例えば、インクジェット用水系インクの製造ライン、とりわけ、ポリマーを含有した原料成分を水系媒体中で粒子化する工程を有する水分散体の製造ラインにおけるポリマー等が付着した硬質表面に適用される。この場合、被洗浄物質である反応槽の硬質表面の滞留物は、主として水分散体の製造に用いられる溶媒との気液界面でポリマー状の付着物が滞留したものであるが、これは、後述する水分散体の製造におけるポリマー及び未反応のポリマー原料モノマー等の原料成分、着色剤、界面活性剤等の各種添加剤を含み、その主成分はポリマーである。

【0012】

<(a) アルカリ剤>

20

本発明における水系洗浄剤には、(a) アルカリ剤が含有される。(a) アルカリ剤としては、pHが11~14の値を達成できる水溶性のアルカリ剤であればいずれも使用できる。アルカリ剤により、被洗浄物質として、例えばポリマー等の分子間を脆化させることにより、本発明におけるアルキルアミンオキシドの効果を向上させることができる。

(a) アルカリ剤の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、オルソ珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、セスキ珪酸ナトリウム、一号珪酸ナトリウム、二号珪酸ナトリウム、三号珪酸ナトリウム等の珪酸塩、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三ナトリウム等のリン酸塩、炭酸二ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸二カリウム、炭酸水素カリウム等の炭酸塩、ホウ酸ナトリウム等のホウ酸塩等が挙げられる。

30

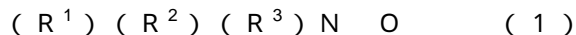
硬質表面に付着したポリマー等を効果的に洗浄する観点から、同程度のpH又は配合量であっても、より洗浄性が強力な水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、オルソ珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウムが好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムがより好ましく、水酸化ナトリウムが更に好ましい。

前記(a) アルカリ剤は、単独で又は2以上を組み合わせ使用することができる。

【0013】

<(b) 下記一般式(1)で表されるアルキルアミンオキシド>

本発明における水系洗浄剤には、(b) 下記一般式(1)で表されるアルキルアミンオキシドが含有される。



40

一般式(1)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1~3のアルキル基又はアルケニル基を示すが、水系洗浄剤を複数回繰り返し使用した際の洗浄性を向上させる観点から、好ましくはメチル基又はエチル基、より好ましくはメチル基である。本発明においては、特定のアルキルアミンオキシドを使用することで、特有の洗浄性が発現される。

また、 R^3 は炭素数が8~16のアルキル基又はアルケニル基を示すが、水系洗浄剤を複数回繰り返し使用した際の洗浄性を向上させる観点から、好ましくは炭素数8~14の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基であり、より好ましくは炭素数8~14の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。

【0014】

<(c) 20における溶解度パラメーター(SP値)が8~12である有機溶剤>

50

本発明における水系洗浄剤には、(c)20における溶解度パラメーター(S P値)が8~12である有機溶剤が含有される。単位は $(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ となる。

ここで溶解度パラメーター(S P値)とは、下記式で示すように、凝集エネルギー密度と分子容の比の平方根で定義されるものであり、 1cm^3 の液体が蒸発するために必要な蒸発熱の平方根から計算される。

$$S P \text{ 値 } (\text{J}/\text{m}^3)^{1/2} = (E/V)^{1/2}$$

前記式において、Eは凝集エネルギー密度を表し、Vは分子容を表す。

【0015】

各有機溶剤のS P値を計算するためのより簡便で確実な方法として、下記式を利用することができる。

$$= (d^2 + p^2 + h^2)^{1/2}$$

ここで、 d はLondon分散力項、 p は分子分極項、 h は水素結合項という。各溶剤の d 、 p 、 h は"HANSEN SOLBILITY PARAMETERS" A User's Handbook Second Editionに詳しく記載されている。また、有機溶剤を複数使用する場合のS P値は、下記式により、各有機溶剤のS P値の加重平均として求めることができる。

$$m = \frac{v_1 S_{P1} + v_2 S_{P2}}{v_1 + v_2}$$

ここで v_1 、 v_2 は各溶剤成分のS P値であり v_1 、 v_2 は各溶剤成分の体積分率である。

S P値が8未満又はS P値が12を超えると汚染物であるポリマー等との相溶性が低下するため洗浄性が悪化する。S P値は好ましくは8.0~11.0、より好ましくは8.1~10.5、更に好ましくは9.0~10.0である。

【0016】

(c)S P値が8~12である有機溶剤の具体例としては、ベンゼン(S P値=9.05)、トルエン(S P値=8.88)、キシレン(S P値=8.75)9.1等の芳香族炭化水素、メチルエチルケトン(S P値=9.31)、メチルイソブチルケトン(S P値=8.30)、アセトン(S P値=9.73)等のケトン系溶媒等が挙げられる。これらの中では、ケトン系溶媒が好ましく、メチルエチルケトンが更に好ましい。

これらの有機溶媒は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0017】

<その他の添加剤>

本発明における水系洗浄剤には、本発明の目的を阻害しない範囲で、非イオン界面活性剤、キレート剤、可溶化剤、スラリー化剤、消泡剤等の公知の各種添加剤を添加することができる。

非イオン界面活性剤としては、硬質表面上のポリマー等の付着物の洗浄性を向上させる観点から、HLB(デイビス(Davies)法による)が4.3~8.2であるものが好ましく、5~7.9であるものがより好ましく、5.5~7.5のものが更に好ましい。

非イオン界面活性剤としては、例えば、青木油脂工業株式会社製のBLAUNON EH-2、BLAUNON EH-4、BLAUNON EH-6、BLAUNON EH-11、花王株式会社製のエマルゲン109P、エマルゲン120、ソフタノールEP9050、ソフタノールEP12030、日本触媒化学工業株式会社製のソフタノール90、ソフタノール120、ソフタノール150、ソフタノール200等の市販品を使用することができる。

キレート剤は、硬質表面上のポリマー等の洗浄効果を高めることができる。

キレート剤の好適例としては、硬質表面上のポリマー等の洗浄性を向上させる観点から、グルコン酸、グルコヘプトン酸、エチレンジアミン四酢酸、クエン酸、リンゴ酸、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸のアルカリ金属塩又は低級アミン塩等が挙げられるが、グルコン酸ナトリウム、グルコヘプトン酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸ナトリウム等がより好ましい。

【0018】

また、水系洗浄剤が濃厚な場合は、成分が分相析出せずに安定した水溶液とするために

10

20

30

40

50

、可溶化剤を含有することが好ましく、必要であれば、濃厚系の流動性を確保するためにスラリー化剤を含有することが好ましい。

可溶化剤としては、例えば、炭素数6～18のアルケニルコハク酸及びその塩、ヘキサ酸、ヘプタン酸、オクタン酸、デカン酸、ラウリン酸、酪酸、吉草酸、イソ酪酸、2-エチルヘキサ酸及びこれらの塩等が挙げられる。

スラリー化剤としては水溶性高分子カルボン酸、ナフタレンジカルボン酸又はこれらのアルカリ金属塩又はアミン塩等が挙げられる。

本発明における水系洗浄剤は、更に脱イオン水、蒸留水等の水を含有する。前記の水は、水系洗浄剤の洗浄性の向上及び安全性の確保の観点から、本発明の水系洗浄剤中に40重量%以上含有されることが好ましく、50重量%以上含有されることがより好ましい。

【0019】

<水系洗浄剤>

本発明の方法で用いられる水系洗浄剤は、(a)アルカリ剤、(b)一般式(1)で表されるアルキルアミノオキシド、及び(c)20における溶解度パラメーター(SP値)が8～12である有機溶剤を含有し、pHが11～14であり、ポリマー付着硬質表面を洗浄温度45～85で洗浄する方法に使用される。

(a)アルカリ剤、(b)一般式(1)で表されるアルキルアミノオキシド、及び(c)20におけるSP値が8～12である有機溶剤の具体例及び好ましい範囲については、前記のとおりである。

水系洗浄剤は、硬質表面上のポリマー等の洗浄性の向上の観点から、水系洗浄剤の20におけるpHは、11.2～14であることが好ましく、11.5～13であることがより好ましい。

本発明においては、前記各成分を、好ましくは水である水系媒体に含有させ、前記pH範囲として使用することが好ましい。

本発明の洗浄方法で使用される水系洗浄剤は、45～85、好ましくは48～82より好ましくは50～80において優れた洗浄効果を発揮する。

【0020】

本発明の方法で用いられる水系洗浄剤は、そのまま又は水等で希釈して使用することができるが、使用時の組成物(原液ないし希釈液)中の前記(a)アルカリ剤、(b)アルキルアミノオキシド、及び(c)SP値が8～12である有機溶剤の各成分の含有量は、被洗浄物の種類や汚れの種類により異なるが、硬質表面に付着するポリマー等の洗浄の向上の観点から、以下の範囲であることが好ましい。

(a)アルカリ剤は、水系洗浄剤中、0.05～10重量%が好ましく、0.1～5重量%がより好ましく、0.5～3重量%が更に好ましい。

(b)アルキルアミノオキシドは、水系洗浄剤中、0.0005～5重量%が好ましく、0.002～2重量%がより好ましく、0.008～1重量%が更に好ましい。

(c)SP値が8～12である有機溶剤は、水系洗浄剤中、1～50重量%が好ましく、4～40重量%がより好ましく、8～30重量%が更に好ましい。

可溶化剤を使用する場合は、洗浄剤の低温安定性の向上及び経済性の観点から、水系洗浄剤中、0.01～3重量%が好ましく、0.05～1重量%が更に好ましい。

【0021】

本発明においては、前記水系洗浄剤を用いて、被洗浄物質を洗浄するが、その洗浄操作に特に制限はなく、例えば、浸漬洗浄、スプレー洗浄、ブラシ洗浄等の通常の洗浄操作がいずれも使用できる。

また、本発明の水系洗浄剤は、使用後に別途タンク、ドラム缶等の貯蔵設備に保管して再利用することができ、これにより複数回の繰返し使用が可能である。従って、一旦使用した水系洗浄剤を貯蔵しておいても洗浄効果が持続できることが望ましいが、本発明の水系洗浄剤は、汚れ耐久性が高く、保存性能も優れているため、ポリマーが付着した硬質表面に対して、通常5回以上、更に8回以上、更に10回以上の繰返し使用が可能である。

【0022】

10

20

30

40

50

本発明の洗浄方法は、例えば実験室レベルの小規模のものから、大量生産用の大規模なものまで、多様な規模の製造ラインに適用できる。具体的には、反応槽が200L容程度のものから、10m³容、更には20m³容、更にはそれ以上の大容量の反応槽にも適用できる。

前記反応槽には、前記硬質表面として挙げられたものに好適に使用できる。例えば、特開平9-258479号公報に記載されているもの、具体的には、表面がガラスライニングされたガラスライニング反応器、導電性表面を持つ反応器、代表的にはステンレススチール等の耐腐食性金属でできた反応器と多岐な材質に好適に使用できる。

【0023】

[水分散体の製造方法]

本発明の水分散体の製造方法は、硬質表面を有する水分散体製造装置を用いて、少なくとも該硬質表面を、前記の本発明の洗浄方法で洗浄した後、ポリマーを含有する原料成分を水系媒体中で粒子化して水分散体を製造することを特徴とする。

本発明における水分散体、特にインクジェット記録用水分散体の製造に用いられるポリマーに特に制限はなく、水不溶性ポリマー(x)や水溶性ポリマー(y)を用いることができる。

本発明においては、インクジェット記録用水分散体の製造法としては、前記水系洗浄剤を用いて洗浄した後、後述する製造法1及び製造法2が好ましく挙げられる。水系インクは、製造法1及び製造法2等で得られた水分散体に、必要に応じて水系インクに通常用いられる湿潤剤等の添加剤を添加し、濃度を適宜調整して得ることができる。

【0024】

<ポリマー>

本発明における水分散体は、顔料等の着色剤を微粒化し、分散性を向上して、保存安定性を向上すると共に、該水分散体を用いて得られた水系インクの印字濃度を高める観点から、酸型の水不溶性ポリマー(x)を用いることが好ましく、水不溶性ポリマー(x)を単独で含有するか、又は水不溶性ポリマー(x)と水溶性ポリマー(y)との両者を含有することが好ましい。水不溶性ポリマー(x)及び水溶性ポリマー(y)は、特開2010-144095号記載のポリマーが好ましい。

ここで、「水不溶性ポリマー(x)」及び「水溶性ポリマー(y)」とは、ポリマーが塩生成基を有する場合は、その種類に応じて、該ポリマーの塩生成基を酢酸又は水酸化ナトリウムで100%中和したもの10gに、25の純水100gを加え、十分攪拌したときに、全て溶解すれば、該ポリマーは本発明における「水溶性ポリマー(y)」である。

例えば、予めポリマーをメチルエチルケトン等の有機溶媒に溶解しておき、その100%中和品を純水中に滴下し、有機溶媒を除去して濃度を10重量%にした水分散物を、遠心分離によって分離し、沈殿したポリマーを「水不溶性ポリマー(x)」、溶解しているポリマーを「水溶性ポリマー(y)」とする。

【0025】

(水不溶性ポリマー(x))

水不溶性ポリマー(x)としては、ビニル単量体の付加重合により得られるビニルポリマーやウレタン結合を有するウレタンポリマーが好ましく、(a)塩生成基含有モノマー(以下「(a)成分」ともいう)と(b)疎水性モノマー(以下「(b)成分」ともいう)とを含むモノマー混合物(以下、単に「モノマー混合物」ともいう)を共重合させてなるビニルポリマーがより好ましい。

【0026】

{(a)塩生成基含有モノマー}

(a)塩生成基含有モノマーは、得られるポリマー粒子の分散性を高める観点から用いられる。

(a)塩生成基含有モノマーとしては、カチオン性モノマー、アニオン性モノマーが挙げられ、アニオン性モノマーが好ましい。

10

20

30

40

50

塩生成基としては、カルボキシ基、スルホン酸基等が挙げられるが、中でもカルボキシ基が好ましい。

アニオン性モノマーとしては、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー等が挙げられる。

カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等が挙げられる。

前記アニオン性モノマーの中では、ポリマー粒子の分散性を向上させる観点から、カルボン酸モノマーが好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸がより好ましい。

【0027】

〔(b)疎水性モノマー〕

(b)疎水性モノマーは、ポリマーの着色剤への親和性を高める観点から用いられる。疎水性モノマーとしては、アルキル(メタ)アクリレート、芳香族基含有モノマー等が挙げられ、着色剤との親和性を高め、分散性、及び水分散体の保存安定性を高める観点から、芳香族基含有モノマーが好ましい。

アルキル(メタ)アクリレートとしては、炭素数1~22、好ましくは炭素数6~18のアルキル基を有するものが好ましく、例えば、メチル(メタ)アクリレート、(イソ又はターシャリー)ブチル(メタ)アクリレート、(イソ)ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

なお、本明細書において、「(イソ又はターシャリー)」及び「(イソ)」は、これらの基が存在する場合としない場合の双方を意味し、これらの基が存在しない場合には、ノルマルを示す。また、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びノ又はメタクリレートを示す。

芳香族基含有モノマーとしては、スチレン系モノマー及び芳香族基含有(メタ)アクリレートが挙げられる。スチレン系モノマーとしては、スチレン及び2-メチルスチレンが好ましく、芳香族基含有(メタ)アクリレートとしては、ベンジル(メタ)アクリレートが好ましい。

前記(b)成分の中では、ポリマーの着色剤への親和性を高める観点から、スチレン、ベンジル(メタ)アクリレートが好ましく、スチレンがより好ましい。

また、水不溶性ポリマー(x)との親和性を高める観点から、水不溶性ポリマー(x)と後述する水溶性ポリマー(y)における(b)成分は同一であることが好ましい。

更に、任意である(c)マクロマー(以下「(c)成分」ともいう)由来の構成単位を有していてもよく、(a)成分由来の構成単位、(b)成分由来の構成単位、及び(c)成分由来の構成単位を全て含むものが好ましい。

【0028】

〔(c)マクロマー〕

(c)マクロマーは、片末端に重合性官能基を有する数平均分子量500~100,000の化合物であり、ポリマーの着色剤への親和性を高める観点から用いられる。

片末端に存在する重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基が好ましく、メタクリロイルオキシ基がより好ましい。その数平均分子量は、500~100,000であり、1,000~10,000が好ましい。なお、数平均分子量は、溶媒として1mmol/Lのドデシルジメチルアミンを含有するクロロホルムを用いたゲルクマトグラフィ法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される。

(c)マクロマーとしては、ポリマーの着色剤への親和性を高める観点から、スチレン系マクロマー、芳香族基含有(メタ)アクリレート系マクロマー、及びシリコン系マクロマーが好ましい。

スチレン系マクロマーとしては、スチレン系モノマー単独重合体、又はスチレン系モノマーと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。共重合体の場合、ポリマーの着色剤への親和性を高める観点から、スチレン系モノマーの含有量は50重量%以上が好ましく、70重量%以上がより好ましい。共重合される他のモノマーとしては、芳香族基含有(メタ)アクリレート又はアクリロニトリル等が挙げられる。スチレン系モノマーとしては、ス

10

20

30

40

50

チレン、2-メチルスチレン等が挙げられる。

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

水不溶性ポリマー(x)における(c)マクロマーとしては、後述する水溶性ポリマー(y)との親和性を高める観点から、水溶性ポリマー(y)における(b)疎水性モノマーと同一のモノマーの重合体を用いることが好ましく、スチレン系マクロマーであることがより好ましい。

【0029】

[(d)ノニオン性モノマー]

モノマー混合物には、更に、(d)ノニオン性モノマー(以下「(d)成分」ともいう)が含有されていてもよい。

(d)成分としては、ポリエチレングリコール(n=2~30、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す。以下同じ)(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(n=2~30)(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(n=1~15)-ポリプロピレングリコール(n=1~15)-メタクリレート等が挙げられる。

商業的に入手しうる(d)成分の具体例としては、新中村化学工業株式会社のNKエステルM-40G、同90G、同230G、日油株式会社のプレナーPE-90、PP-500、同800、同1000、43PAPE-600B等が挙げられる。

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

【0030】

水不溶性ポリマー(x)中の(a)~(d)成分に由来する構成単位の含有量は以下のとおりである。

(a)成分に由来する構成単位の含有量は、ポリマー粒子の分散性を高める観点から、好ましくは4~40重量%、より好ましくは5~30重量%、より好ましくは10~30重量%、更に好ましくは10~25重量%である。

(b)成分に由来する構成単位の含有量は、ポリマーの着色剤への親和性を高める観点から、好ましくは5~98重量%、より好ましくは10~60重量%である。

(c)成分に由来する構成単位の含有量は、ポリマーの着色剤への親和性を高める観点から、好ましくは1~25重量%、より好ましくは5~20重量%である。

(d)成分に由来する構成単位の含有量は、ポリマー粒子の分散性を高める観点から、好ましくは5~60重量%、より好ましくは17~50重量%である。

また、(a)成分がアニオン性モノマーである場合の酸価は、50~200が好ましく、50~160が更に好ましい。

水不溶性ポリマー(x)の重量平均分子量は、水分散体及び水系インクの保存安定性を向上させる観点から、5,000~50万が好ましく、1万~40万がより好ましく、1万~30万がより好ましく、2万~30万が更に好ましい。なお、該ポリマーの重量平均分子量は、実施例に記載の方法により測定することができる。

【0031】

(水溶性ポリマー(y))

本発明における水分散体は、着色剤の微粒化し、分散性を向上して、主にインクを低粘度化し、着色剤の吸光特性変化を抑制する観点から、水不溶性ポリマー(x)と共に水溶性ポリマー(y)を併用することが好ましい。水溶性ポリマー(y)としては、ビニル単量体の付加重合により得られるビニルポリマーやウレタン結合を有するウレタン系ポリマーが好ましく、(a)塩生成基含有モノマー(前記の(a)成分と同じ)と(b)疎水性モノマー(前記の(b)成分と同じ)を含むモノマー混合物(前記の「モノマー混合物」と同じ)を共重合させてなるビニルポリマーがより好ましい。

【0032】

[(a)塩生成基含有モノマー]

10

20

30

40

50

水溶性ポリマー（*y*）における（*a*）塩生成基含有モノマーの具体例、好適例は前記と同様である。それらの中では、ポリマー粒子の分散性を向上させる観点から、カルボン酸モノマーが好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸がより好ましく、水への溶解性を向上させる観点から、アクリル酸が更に好ましい。

【0033】

〔（*b*）疎水性モノマー〕

水溶性ポリマー（*y*）における（*b*）疎水性モノマーの具体例、好適例は前記と同様である。それらの中では、ポリマーの着色剤への親和性を高める観点から、スチレン、ベンジル（メタ）アクリレートが好ましく、スチレンがより好ましい。

また、前記のとおり、水不溶性ポリマー（*x*）との親和性を高める観点から、水不溶性ポリマー（*x*）と水溶性ポリマー（*y*）における（*b*）成分は同一であることが好ましい。

【0034】

水溶性ポリマー（*y*）は、（*a*）成分に由来する構成単位を、好ましくは5～80重量%、より好ましくは10～60重量%、更に好ましくは15～40重量%含有し、（*b*）成分に由来する構成単位を、好ましくは15～95重量%、より好ましくは25～90重量%、更に好ましくは50～80重量%含有し、（*b*）成分に由来する構成単位としては、スチレンモノマーに由来する構成単位が好ましく、スチレンモノマーに由来する構成単位を、水溶性ポリマー（*y*）の全モノマー中、好ましくは50～90重量%、更に好ましくは50～80重量%含有する。

水溶性ポリマー（*y*）は、分散性を向上させる観点から、その重量平均分子量が、好ましくは1000～300,000、より好ましくは10,000～200,000である。なお、該ポリマーの重量平均分子量は、実施例に記載の方法により測定することができる。

また、（*a*）成分がアニオン性モノマーである場合の酸価は、好ましくは150～300 KOHmg/g、より好ましくは170～250 KOHmg/gである。

水溶性ポリマー（*y*）の市販品としては、例えば、BASFジャパン株式会社のジョンクリル（登録商標）60J、同61J、同63J等が挙げられる。

【0035】

（ポリマーの製造）

本発明の水分散体の製造方法で用いられる水不溶性ポリマー（*x*）及び水溶性ポリマー（*y*）（以下、両者を総称して、単に「ポリマー」ともいう）は、塊状重合法、溶液重合法等の公知の重合法により、モノマー混合物を共重合させることによって製造される。これらの重合法の中では、溶液重合法が好ましい。

溶液重合法で用いる溶媒としては極性有機溶媒が好ましい。極性有機溶媒が水混和性を有する場合には、水と混合して用いることもできる。極性有機溶媒としては、例えば、炭素数1～3の脂肪族アルコール；炭素数3～8のケトン類等又はこれらの1種以上と水との混合溶媒が好ましい。

重合の際には、アゾ化合物や有機過酸化物等の公知のラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤の量は、モノマー混合物1モルあたり、好ましくは0.01～2モルである。

モノマー混合物の重合条件は、使用するラジカル重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるので一概にはいえないが、通常、重合温度は好ましくは50～80であり、重合時間は好ましくは1～20時間である。また、重合雰囲気は、窒素ガス雰囲気等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

重合反応の終了後、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。

【0036】

本発明で用いられるポリマーは、（*a*）塩生成基含有モノマー由来の塩生成基を中和剤により中和して用いることが好ましい。塩生成基がアニオン性基である場合、中和剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、各種アミン等の塩基が挙げられる。

該ポリマーの塩生成基の中和度は、ポリマー粒子(A)のインク中での分散安定性を向上させる観点から、10~300%であることが好ましく、20~200%がより好ましく、30~150%が更に好ましい。

ここで、塩生成基がアニオン性基の場合の中和度は、下記式によって求めることができる。

$$\{ [\text{中和剤の重量 (g)} / \text{中和剤の当量}] / [\text{ポリマーの酸価 (KOH mg/g)} \times \text{ポリマーの重量 (g)} / (56 \times 1000)] \} \times 100$$

酸価は、ポリマーの構成単位から計算で算出することができるし、適当な溶媒(例えばメチルエチルケトン)にポリマーを溶解して、滴定する方法でも求めることができる。

【0037】

(着色剤を含有するポリマー粒子)

本発明における水分散体及び水系インクにおいては、顔料等の着色剤がポリマーに含有された「着色剤を含有するポリマー粒子」、又は「着色剤を含有する架橋ポリマー粒子」を含む形態であることが好ましい。

着色剤を含有するポリマー粒子(以下、単に「ポリマー粒子(A)」ともいう)は、着色剤を水不溶性ポリマー(x)単独、又は水不溶性ポリマー(x)及び水溶性ポリマー(y)で分散処理して得ることができる。

着色剤の分散剤として、水不溶性ポリマー(x)単独で用いることにより、又は水溶性ポリマー(y)及び水不溶性ポリマー(x)を併用することにより、印字濃度が高く、固形分濃度が高くとともに保存安定性に優れたインクジェット記録用水系インクに用いられる水分散体を得ることができる。更に、水不溶性ポリマー(x)と水溶性ポリマー(y)とを併用する場合は、インクを更に低粘度化でき、顔料の吸光特性変化を抑制し、水分散体の保存安定性を向上させることができる。これは、水不溶性ポリマー(x)が着色剤の表面を被覆して着色剤を微細に分散させることができ、水溶性ポリマー(y)により、着色剤を含有する水不溶性ポリマー粒子を安定化するためと考えられる。

【0038】

(着色剤)

着色剤としては、インクジェット記録用水系インクの印字画像の耐水性を向上させる観点から、顔料及び疎水性染料が挙げられ、高耐候性を発現させるためには、顔料を用いるのが好ましい。顔料は、例えば、特開2010-144095号記載の顔料が好適に使用される。

無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、金属酸化物、金属塩化物等が挙げられ、黒色水系インクにおいては、カーボンブラックが好ましい。

有機顔料としては、色相は特に限定されず、赤色有機顔料、黄色有機顔料、青色有機顔料等の有彩色顔料をいずれも用いることができる。

例えば、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、アゾ顔料等が挙げられる。

本発明においては、界面活性剤やポリマーを用いることなく水系媒体に分散可能である自己分散型顔料を用いることもできる。

また、必要に応じて、有機顔料や無機顔料と体質顔料を併用することもできる。体質顔料としては、シリカ等が挙げられる。

前記の着色剤は、単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0039】

水不溶性ポリマー(x)に対する着色剤の重量比〔着色剤/水不溶性ポリマー(x)〕は、水系インクとしての印字濃度と保存安定性を向上させる観点から、1~20が好ましく、1~10がより好ましく、2~6が更に好ましい。

水溶性ポリマー(y)に対する着色剤の重量比〔着色剤/水溶性ポリマー(y)〕は、インクの低粘度化、及び吸光特性変化抑制の観点から、15~25が好ましく、17~25がより好ましく、17~23が更に好ましい。

分散に用いる水不溶性ポリマー(x)と水溶性ポリマー(y)の合計量〔(x)+(y)〕に対する着色剤の重量比〔着色剤/〔(x)+(y)〕〕は、印字濃度と保存安定性

10

20

30

40

50

の向上に加えて、水分散体及び水系インクの低粘度化、及び吸光特性変化抑制の観点から、50/50～95/5が好ましく、60/40～95/5がより好ましく、70/30～95/5が更に好ましい。

水溶性ポリマー(y)に対する水不溶性ポリマー(x)の重量比[(x)/(y)]は、印字濃度と保存安定性に加えて、インクの低粘度化、及び吸光特性変化抑制の観点から、2.0～5.0であり、2.5～4.5が好ましく、3.0～4.0がより好ましい。

ポリマー粒子(A)は、後述する水分散体の製造法1又は2に記載した工程(1)(2)、又は工程(I)(II)を有する方法によって、水分散体として製造することが効率的で好ましい。

【0040】

(着色剤を含有する架橋ポリマー粒子)

本発明における水分散体及び水系インクにおいては、粘度を低く保ちながら、印字濃度を向上させる観点から、水不溶性ポリマー(x)、又は水溶性ポリマー(y)及び水不溶性ポリマー(x)が架橋処理されてなる架橋ポリマーを含むものであることが好ましい。

架橋ポリマーの架橋率(モル%)は、好ましくは10～90モル%、より好ましくは20～80モル%、更に好ましくは30～70モル%であるが、架橋率は、後述する方法で求めることができる。

該架橋ポリマー粒子は、後述の水系インクの製造方法に記載した、工程(3)、又は工程(III)を有する方法によって、水分散体として製造することが効率的で好ましい。

架橋処理されてなる架橋ポリマーを含む水分散体及び水系インクは、前記のような優れた効果がある一方、製造後の硬質表面に付着するポリマーが架橋しているため、硬質表面の洗浄が非常に困難である。このため、前記架橋処理されてなる架橋ポリマーを含む水分散体及び水系インクを繰り返し製造する製造においては、洗浄が不十分となり、製造を繰り返していくことにより製品品質が悪化する傾向がある。一方、硬質表面を綺麗に洗浄するためには時間を要し生産性が悪くなる。しかし、本発明の洗浄方法は、十分な洗浄性を有するために、架橋処理されてなる架橋ポリマーを含む水分散体及び水系インクの製造ラインにおいて好適に用いることができる。

【0041】

[水分散体の製造法1]

本発明における水分散体は、前記洗浄方法により硬質表面を洗浄した後、公知の方法で得ることができるが、ポリマーとして、水不溶性ポリマー(x)を用いる場合は、例えば、特開2010-144095号記載の方法が好ましく、具体的には、下記工程(1)～(2)を有する製造法1によれば、水分散体を効率的に製造することができる。更に下記工程(3)を有することにより、水不溶性ポリマー(x)が架橋処理されてなる架橋ポリマーを含む架橋ポリマー粒子を含有する水分散体を効率的に製造することができ、インクジェット記録用水分散体として好適に使用される。

工程(1): 水不溶性ポリマー(x)、有機溶媒、着色剤、水、及び必要に応じて中和剤を含有する混合物を分散処理して、着色剤を含有する水不溶性ポリマー(x)粒子の分散体を得る工程

工程(2): 工程(1)で得られた分散体から前記有機溶媒を除去して、着色剤を含有する水不溶性ポリマー(x)粒子の水分散体を得る工程

工程(3): 工程(2)で得られた着色剤を含有する水不溶性ポリマー(x)粒子のポリマーを架橋剤で架橋させて、着色剤を含有する架橋ポリマー粒子の水分散体を得る工程

【0042】

[分散体の製造法2]

ポリマーとして、水溶性ポリマー(y)と水不溶性ポリマー(x)を用いる場合は、例えば、前記洗浄方法により硬質表面を洗浄した後、特開2010-144095号記載の方法が好ましく、具体的には、下記工程(I)～(II)を有する製造法2によれば、水分散体を効率的に製造することができる。更に下記工程(III)を有することにより、水溶性ポリマー(y)及び水不溶性ポリマー(x)が架橋処理されてなる架橋ポリマーを含む

10

20

30

40

50

架橋ポリマー粒子を含有する水分散体を効率的に製造することができインクジェット記録用水分散体として好適に使用される。

工程(Ⅰ)：着色剤を水溶性ポリマー(y)及び水で分散し、水分散体を得る工程

工程(Ⅱ)：工程(Ⅰ)で得られた水分散体に水不溶性ポリマー(x)を添加して更に分散し、着色剤を含有するポリマー粒子(A)を含む分散体を得る工程

工程(Ⅲ)：工程(Ⅱ)で得られた分散体、又は該分散体から溶媒を除去して得られた水分散体に、架橋処理を行う工程

【0043】

(工程(Ⅰ))

工程(Ⅰ)は、着色剤を水溶性ポリマー(y)で分散し、水分散体を得る工程であるが、まず、水溶性ポリマー(y)、着色剤、水、及び必要に応じて中和剤、界面活性剤等を混合し、混合物を得、該混合物を分散機にて分散する方法が好ましい。

混合物中、着色剤は、5～50重量%が好ましく、10～40重量%がより好ましく、有機溶媒は、10～70重量%が好ましく、10～50重量%がより好ましく、水溶性ポリマー(y)は、2～40重量%が好ましく、3～20重量%がより好ましく、水は、10～70重量%が好ましく、20～70重量%がより好ましい。

水溶性ポリマー(y)と着色剤との好ましい重量比は前述のとおりである。

中和剤を用いて中和する場合、最終的に得られる水分散体のpHが7～11であるように中和することが好ましい。中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、各種アミン等の塩基が挙げられる。また、水溶性ポリマー(y)を予め中和しておいてもよい。

有機溶媒としては、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶媒及びジブチルエーテル等のエーテル系溶媒が挙げられる。好ましくは、水100gに対する溶解量が20において、好ましくは5より好ましくは10～50gのものであり、更に好ましくはメチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンである。

【0044】

工程(Ⅰ)における混合物の分散方法に特に制限はない。本分散だけで着色剤粒子の平均粒径を所望の粒径となるまで微粒化することもできるが、好ましくは予備分散させた後、さらに剪断応力を加えて本分散を行い、着色剤粒子の平均粒径を所望の粒径とするよう制御することが好ましい。工程(Ⅰ)の分散における温度は、5～50が好ましく、5～35がより好ましく、分散時間は1～30時間が好ましく、1～25時間がより好ましい。

混合物を予備分散させる際には、アンカー翼、ディスパー翼等の一般に用いられている混合攪拌装置、具体例としては、ウルトラディスパー(浅田鉄工株式会社、商品名)、TKホモミクサー、TKパイプラインミクサー(以上、プライミクス株式会社、商品名)等の高速攪拌混合装置が好ましい。

本分散の剪断応力を与える手段としては、例えば、ロールミル、ニーダー、エクストルーダ等の混練機、高圧ホモゲナイザー(株式会社イズミフードマシナリ、商品名)に代表されるホモバルブ式の高圧ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー(Microfluidics社、商品名)、ナノマイザー(吉田機械興業株式会社、商品名)等のチャンバー式の高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ピースミル等のメディア式分散機が挙げられる。市販のメディア式分散機としては、ウルトラ・アベックス・ミル(寿工業株式会社製、商品名)等が挙げられる。これらの装置は複数を組み合わせることもできる。これらの中では、着色剤粒子を小粒子径化する観点及び分散体を安定化する観点から、メディア式分散機を用いることが好ましい。

【0045】

(工程(Ⅱ))

工程(Ⅱ)は、工程(Ⅰ)で得られた水分散体に水不溶性ポリマー(x)を添加して更に分散し、着色剤を含有するポリマー粒子(A)を含む分散体を得る工程であるが、工程

(I) で得られた水分散体、水不溶性ポリマー(x)、有機溶媒、水、及び必要に応じて中和剤、界面活性剤等を含有する混合物を調製し、分散する方法が好ましく、水不溶性ポリマー(x)、有機溶媒及び水を含有する水不溶性ポリマー(x)の分散体を用いることが好ましい。

前記混合物中、着色剤は、5～50重量%が好ましく、10～40重量%がより好ましく、有機溶媒は、10～70重量%が好ましく、10～50重量%がより好ましく、水不溶性ポリマー(x)は、2～40重量%が好ましく、3～20重量%がより好ましく、水は、10～70重量%が好ましく、20～70重量%がより好ましい。

水不溶性ポリマー(x)と着色剤との好ましい重量比は、前記のとおりである。

中和剤を用いて中和する場合、最終的に得られる水分散体のpHが7～11であるように中和することが好ましい。また、アニオン性ポリマーを予め中和しておいてもよい。

有機溶媒の具体例、好適例は、工程(I)で用いる前記の有機溶媒と同様である。

【0046】

工程(II)における混合物の分散方法は、工程(I)と同様に、特に制限はなく、本分散だけでポリマー粒子の平均粒径を所望の粒径となるまで微粒化することもできるが、予備分散させた後、さらに剪断応力を加えて本分散を行ってもよい。工程(II)の分散における温度は、5～50℃が好ましく、5～35℃がより好ましく、分散時間は1～30時間が好ましく、2～25時間がより好ましい。

混合物を予備分散させる際には、前記の混合攪拌装置等が好ましく用いられる。

本分散の剪断応力を与える手段としては、前記の混練機、高圧ホモジナイザー、メディア式分散機が挙げられ、ポリマー粒子(A)を小粒子径化する観点及び分散体を安定化する観点から、高圧ホモジナイザーを用いることが好ましい。

【0047】

(溶媒除去工程)

前記水分散体の製造方法においては、任意の工程として、工程(II)の後に、工程(III)で得られたポリマー粒子(A)を含む分散体から、公知の方法で有機溶媒を留去して水系にすることで、ポリマー粒子(A)の水分散体を得ることができる。

得られたポリマー粒子(A)の水分散体中の有機溶媒は実質的に除去されていることが好ましいが、本発明の目的を損なわない限り、残存していてもよく、架橋工程を後に行う場合は、必要により架橋後に追加で除去すればよい。最終的に得られたポリマー粒子(A)の水分散体中の残留有機溶媒の量は0.1重量%以下が好ましく、0.01重量%以下であることがより好ましい。

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

得られたポリマー粒子(A)の水分散体は、該ポリマーの固体分が水を主媒体とする中に分散しているものである。ここで、ポリマー粒子(A)の形態は特に制限はなく、少なくとも着色剤とポリマーにより粒子が形成されていればよい。例えば、該ポリマーに着色剤が内包された粒子形態、該ポリマー中に着色剤が均一に分散された粒子形態、該ポリマー粒子表面に着色剤が露出された粒子形態等が含まれる。

【0048】

(工程(III))

工程(III)は、工程(II)で得られたポリマー粒子(A)を含む分散体、又は該分散体から溶媒を除去して得られた水分散体に架橋処理を行う工程である。前記工程(II)で得られたポリマー粒子(A)を含む分散体、又は工程(II)で得られた分散体に溶媒が含まれている場合、該分散体から溶媒を除去して得られたポリマー粒子(A)の水分散体に架橋剤を添加して、水不溶性ポリマー(x)及び水溶性ポリマー(y)を架橋した架橋ポリマー粒子を含有する水分散体を得ることができる。工程(III)は、水系インクの粘度を低減し、印字濃度を向上させる観点から、行うことが好ましい。

この架橋処理工程においては、工程(II)で得られたポリマー粒子(A)を含む分散体を好ましくは70～95℃、より好ましくは80～95℃に加熱して架橋処理を行うことが好ましく、加熱時間は加熱時間にもよるが、通常、1～7時間が好ましく、2～5時間

10

20

30

40

50

がより好ましい。

ポリマーの架橋は、前記工程(II)で得られた着色剤を含有するポリマー粒子(A)の分散体と架橋剤とを混合して行う場合は、該架橋工程で得られた架橋ポリマー粒子の分散体から、有機溶媒を除去する工程を前記溶媒除去工程と同様に行うことによって、水分散体を得ることができる。

ここで、架橋剤としては、ポリマーの塩生成基と反応する官能基を有する化合物が好ましく、該官能基を分子中に2以上、好ましくは2~6有する化合物がより好ましい。

この架橋剤は、ポリマーの表面を効率よく架橋する観点から、25の水100gに溶解させたときの溶解量が、好ましくは50g以下、より好ましくは40g以下、更に好ましくは30g以下である。また、架橋剤の分子量は、インクの粘度及び印字濃度の観点から、好ましくは120~2000、より好ましくは150~1500、更に好ましい150~1000である。

【0049】

(架橋剤)

架橋剤の好適例としては、次の(a)~(c)が挙げられる。

(a)分子中に2以上のエポキシ基を有する化合物：例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル。

(b)分子中に2以上のオキサゾリン基を有する化合物：例えば、2,2'-ビス(2-オキサゾリン)、1,3-フェニレンビスオキサゾリン、1,3-ベンゾビスオキサゾリン等のビスオキサゾリン化合物、該化合物と多塩基性カルボン酸とを反応させて得られる末端オキサゾリン基を有する化合物。

(c)分子中に2以上のイソシアネート基を有する化合物：例えば、有機ポリイソシアネート又はイソシアネート基末端プレポリマー。

これらの中では、(a)分子中に2以上のエポキシ基を有する化合物が好ましく、特にエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテルが好ましい。

【0050】

架橋剤の使用量は、インク中でのポリマー粒子(A)のインクの粘度を低減化する観点から、〔架橋剤/ポリマー〕の重量比で0.1/100~50/100が好ましく、0.5/100~40/100がより好ましく、1/100~30/100が更に好ましく、2/100~25/100が特に好ましい。

また、架橋剤の使用量は、該ポリマー1g当たりに対して、架橋剤の反応性基のモル数として、0.01~10mmolと反応する量であることが好ましく、0.05~5mmolであることがより好ましく、0.1~2mmolと反応する量であることが更に好ましい。

工程(III)で得られた、架橋ポリマー粒子の水分散体における架橋ポリマーは、架橋ポリマー1g当たり、中和された塩生成基(好ましくはカルボキシ基)を0.5mmol以上含有することが好ましい。かかる架橋ポリマーは、水分散体中で解離して、塩生成基同士の電荷反発により、着色剤を含有する架橋ポリマー粒子の安定性に寄与すると考えられる。

ここで、下記式(2)から求められる架橋ポリマーの架橋率(モル%)は、好ましくは10~90モル%、より好ましくは20~80モル%、更に好ましくは30~70モル%である。架橋率は、架橋剤の使用量と反応性基のモル数、ポリマーの使用量と架橋剤の反応性基と反応できるポリマーの反応性基のモル数から計算で求めることができる。

架橋率（モル％）＝〔架橋剤の反応性基のモル数／ポリマーが有する架橋剤と反応し得る反応性基のモル数〕×１００ （２）

式（２）において、「架橋剤の反応性基のモル数」とは、使用する架橋剤のモル数に架橋剤１分子中の反応性基の数を乗じたものである。

【００５１】

<インクジェット記録用水分散体>

本発明の製造方法で得られた水分分散体は、インクジェット記録用水分散体として好適に用いられ、前記のとおり、ポリマーが付着した硬質表面を有する水分分散体製造装置を用いて、少なくとも該硬質表面を本発明の前記の洗浄方法で洗浄した後、ポリマーを含有する原料成分を水系媒体中で粒子化して製造される。

水分分散体中、ポリマー（水不溶性ポリマー（ x ）＋水溶性ポリマー（ y ））の含有量は、水分分散体を含有する水系インクの印字濃度と保存安定性とを高める観点から、好ましくは０．５～６重量％、より好ましくは１～５重量％、更に好ましくは１～４重量％である。

水分分散体中、着色剤の含有量は、水分分散体を含有する水系インクの印字濃度を高める観点から、好ましくは１～２５重量％、より好ましくは２～２０重量％、より好ましくは４～１５重量％、更に好ましくは５～１２重量％である。

水分分散体中、水の含有量は、好ましくは２０～９０重量％、より好ましくは３０～８０重量％、更に好ましくは４０～７０重量％である。

【００５２】

[インクジェット記録用水系インク]

本発明のインクジェット記録用水系インクは、前記の方法で得られる水分分散体を含有する水系インクであるが、さらに水系インクに通常用いられる湿潤剤、浸透剤、分散剤、消泡剤、防腐剤等を添加することができる。

水系インク中、ポリマー（水不溶性ポリマー（ x ）＋水溶性ポリマー（ y ））の含有量は、水系インクの印字濃度と保存安定性とを高める観点から、好ましくは０．５～６重量％、より好ましくは１～５重量％、更に好ましくは１～４重量％である。

水系インク中、着色剤の含有量は、インクの印字濃度を高める観点から、好ましくは１～２５重量％、より好ましくは２～２０重量％、より好ましくは４～１５重量％、更に好ましくは５～１２重量％である。

水系インク中、水の含有量は、好ましくは２０～９０重量％、より好ましくは３０～８０重量％、更に好ましくは４０～７０重量％である。

本発明の水系インクを適用するインクジェットの記録方式は制限されないが、着色剤等の分散性色材やポリマー粒子等を含有する分散液の吐出に適したピエゾ方式のインクジェットプリンターに好適である。

【実施例】

【００５３】

以下の製造例、実施例及び比較例において、「部」及び「％」は特記しない限り「重量部」及び「重量％」である。なお、ポリマーの重量平均分子量の測定、水系洗浄剤のｐＨの測定、洗浄性の評価、粗大粒子数の測定は、以下の方法により行った。

【００５４】

(１) ポリマーの重量平均分子量

N, N - ジメチルホルムアミドに、リン酸及びリチウムプロマイドをそれぞれ 60 mmol / L と 50 mmol / L の濃度となるように溶解した液を溶媒として、ゲル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、-Mx2本)、流速: 1 mL / min) により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定した。

(２) 水系洗浄剤のｐＨ

JIS Z 8802 に準拠し、株式会社堀場製作所製、商品名: F-23 を用いて、20 における水系洗浄剤のｐＨを測定した。

10

20

30

40

50

(3) テストピース

表面を研磨した SUS 304 製の板材 (50 mm × 25 mm × 3 mm) をテストピースとした。テストピースには紐を通す穴が開いている。

【0055】

(4) 洗浄性の評価

テストピースを水溶性色材で汚染させた後、付着物の除去量を水系洗浄剤への浸漬前後の質量変化として算出し、洗浄率を判定した。また、目視観察により、下記の評価基準で汚れ落ちを評価した。

なお、洗浄率は、テストピースに付着した付着物が除去される効率を示しており、下記式で算出される。

洗浄率 [%] = (洗浄前のテストピースの付着物量 - 洗浄後のテストピースの付着物量) ÷ 洗浄前のテストピースの付着物量 × 100

〔目視評価基準〕

- 3 : 洗浄率が 90 % 以上である
- 2 : 洗浄率が 70 % 以上 ~ 90 % 未満である
- 1 : 洗浄率が 70 % 未満である

【0056】

(5) 粗大粒子数

顔料水分散体中の 1.0 μm 以上の粒子径を有する粒子の個数は、PARTICLE SIZING SYSTEMS社製、商品名：ACCUSIZERを用いて、単一粒子光学検知法 (SPOS) により測定した。具体的には、顔料水分散体を純水で 1000 倍に希釈したものを温度 25 で測定することで顔料水分散体中に含まれる粒子径 1.0 μm 以上の粒子の数を得た。

【0057】

製造例 1 (水不溶性ポリマー (x) の製造)

メタクリル酸 ((a) 成分) 21 部、スチレン ((b) 成分) 39 部、スチレンマクロマー (東亜合成株式会社製、商品名：AS-6S、固形分 50 %、(c) 成分) 20 部 (有効分として 10 部)、フェノキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート (日油株式会社製、商品名：ブレンマー 43 P A P E - 600 B、エチレンオキシド平均付加モル数 = 6、プロピレンオキシド平均付加モル数 = 6、(d-1) 成分) 15 部、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート (日油株式会社製、商品名：ブレンマー P P - 800、プロピレンオキシド平均付加モル数 = 13、(d-2) 成分) 15 部を混合し、モノマー混合液を調製した。

反応容器内に、メチルエチルケトン (以下、「MEK」という) 10 部、重合連鎖移動剤 (2-メルカプトエタノール) 0.025 部、及び前記モノマー混合液の 10 % を入れて混合し、十分に窒素ガス置換を行い、混合溶液を得た。

一方、滴下ロートに、前記モノマー混合液の残りの 90 %、前記重合連鎖移動剤 0.225 部、MEK 30 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)) 0.6 部の混合液を入れ、反応容器内の前記モノマー混合液を攪拌しながら 65 まで昇温し、滴下ロート中の混合液を 3 時間かけて滴下した。滴下終了から 65 で 2 時間経過後、前記重合開始剤 0.15 部を MEK 2.5 部に溶解した溶液を加え、更に 65 で 2 時間、70 で 2 時間熟成させ、さらに MEK 57.5 部加え、30 分間攪拌し、水不溶性ポリマー P1 の溶液 ((a) / (b) / (c) / (d-1) / (d-2) = 21 / 39 / 10 / 15 / 15 (重量比)、固形分含有量 40 %、水不溶性ポリマー (x) の重量平均分子量 : 100, 000、水不溶性 / 水溶性比率 = 100 / 0、酸価 137) を得た。得られたポリマーの組成と重量平均分子量を表 1 に示す。

【0058】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

		製造例1
モノマー 混合物	(a) メタクリル酸	21
	(b) スチレンモノマー	39
	(c) スチレンマクロマー	10
(固形分の 重量部)	(d-1) フェノキシポリエチレングリコール- ポリプロピレングリコール-メタクリレート	15
	(d-2) ポリプロピレングリコールモノメタクリレート	15
得られた水不溶性ポリマーの重量平均分子量		100,000

10

【 0 0 5 9 】

製造例 2 (テストピース汚染用顔料水分散体の製造)

(1) 顔料を水溶性ポリマー (y) で分散した水分散体の製造

水溶性ポリマー (y) (商品名 : ジョンクリル 6 1 J : B A S F ジャパン株式会社製、スチレン / アクリル酸 = 7 5 / 2 5 (重量比) の共重合体、重量平均分子量 1 6 0 0 0、酸価 1 9 5) 3 1 . 8 5 % 水溶液 3 0 . 0 g にイオン交換水 7 7 3 . 0 g、2 5 % アンモニア水溶液 9 . 9 g 及び M E K 1 0 1 g を加え、水溶性ポリマー (y) の水溶液を得た。

得られた水溶性ポリマー (y) 水溶液に、C . I . ピグメント・イエロー 7 4 (商品名 : F Y 6 1 5、大日精化工業株式会社製) を 1 5 0 g 加え、ディスパー翼を用いて 2 0

20

で 1 時間混合後、さらにイオン交換水 5 3 2 g を加え、予備分散体を得た。

得られた予備分散体 1 5 9 6 g をビーズミル型分散機 (商品名 : ウルトラ・アベックス・ミル U A M - 0 5、寿工業株式会社製) を用いて、メディア粒子として粒径 0 . 0 5 m m のジルコニアビーズを用いて、ビーズ充填率 7 0 体積 %、攪拌翼周速 8 m / s、循環流量 2 0 0 c c / m i n の条件で 6 0 分間 (ミル内における総平均滞留時間 : 1 0 分)、循環方式による分散処理を行い、顔料を水溶性ポリマー (y) で分散した水分散体を得た。

【 0 0 6 0 】

(2) 水不溶性ポリマー (x) の乳化液の調製

製造例 1 で得られた水不溶性ポリマーの溶液 8 2 . 6 g に M E K 8 . 2 g を加え、そこに 5 N 水酸化ナトリウム水溶液 1 0 . 8 g 及びイオン交換水 1 2 0 . 1 g を加え、スター

30

ラーにより混合し、水不溶性ポリマー (x) の乳化液を調製した。

(3) 水分散体と水不溶性ポリマーの乳化液の混合物の分散処理

前記 (1) で得られた、顔料を水溶性ポリマー (y) で分散した水分散体をスターラーで攪拌しながら、前記 (2) で得られた水不溶性ポリマー (x) の乳化液を添加して、混合物を得た。

得られた混合物を高圧ホモジナイザー (商品名 : マイクロフルイダイザー、Microfluidics 社製、圧力 : 1 5 0 M P a、1 0 パスの連続方式) を用いて、分散処理し、分散体を得た。

(4) 有機溶媒の除去

前記 (3) で得られた分散体を、減圧下、温水加熱媒体を用いて、M E K、アンモニア及び一部の水を除去し、5 μ m フィルター (アセチルセルロース膜、外径 : 2 . 5 c m、富士フィルム株式会社製) を取り付けた容量 2 5 m L の針なしシリンジ (テルモ株式会社製) で濾過し、粗大粒子を除去することにより、固形分濃度 3 1 % のテストピース汚染用顔料水分散体を得た。

40

【 0 0 6 1 】

調製例 1 (顔料水分散体で汚染されたテストピースの調製)

4 0 0 m L の耐熱ガラス瓶に、製造例 2 (4) で得られた顔料水分散体を 2 4 0 g、イオン交換水 1 5 g と架橋剤 (トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、商品名 : デナコール E X 3 2 1、ナガセケムテックス株式会社製、エポキシ当量 1 3 0) を 3 . 0 5 g 入れた後、テストピースを完全に浸漬されるようにまた、ガラス壁には触れないよう

50

に紐で吊るしてセットした。その後90 に加熱しながらスターラーチップを用いて1時間攪拌した後、冷却し、顔料水分散体で汚染されたテストピースを得た。

調製例2 (顔料水分散体で汚染された合成釜の調製)

SUS304で作られた1000mLの釜に、製造例2(4)で得られた顔料水分散体を480g、イオン交換水30gと架橋剤(トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、商品名:デナコールEX321、ナガセケムテックス株式会社製、エポキシ当量130)を6.1g入れた後、90 に加熱しながら120rpmで1時間攪拌した後、冷却し、顔料水分散体で汚染され合成釜を得た。

【0062】

実施例1

ラウリルジメチルアミンオキシド10%溶液を0.20g、MEKを30g、イオン交換水140gを混合した中に、pHが11.5~12.0になるようにアルカリ剤として1N-NaOHを加えた後、全部で200gになるようにイオン交換水を加えて調節し、水系洗浄剤を得た。得られた水系洗浄剤のpHは11.8であった。この水系洗浄剤を250mLの耐熱ガラス瓶に入れた後、製造例2(4)で得られた顔料水分散体で汚染されたテストピースを完全に浸漬されるように、また、ガラス壁には触れないように紐で吊るしてセットした。洗浄は70 に加熱しながら3時間スターラーチップを用いて攪拌しながら行った。その後冷却し、洗浄されたテストピースを得た。評価結果を表2に示す。

【0063】

実施例2~4

実施例1において、表1に示す条件に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行った。評価結果を表2に示す。

実施例5~7

実施例1において、MEKの量を50g(実施例5)又は10g(実施例6)に変更し、ラウリルジメチルアミンオキシド10%溶液を0.06g(実施例7)に変更し、それにあわせてイオン交換水を増やした以外は、実施例1と同様の操作を行った。評価結果を表2に示す。

実施例8~12

実施例1において、アルカリ剤、有機溶剤、又はアミンオキシドを、表1に示す条件に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行った。評価結果を表2に示す。

比較例1~7

実施例1において、表1に示す条件に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行った。評価結果を表2に示す。

【0064】

10

20

30

【表 2】

表 2	水系洗浄剤				洗浄条件			洗浄性評価	
	(a) アルカリ剤	(b) アミンオキシド		(c) 有機溶剤	pH	洗浄条件		洗浄率 (%)	汚れ落ち 目視評価
		種類	(%)			種類 (SP値)	(%)		
	1 1N-NaOH	ラウリルジメチルアミノオキシド*	0.010	MEK (9.31)	11.8	70	3	99	3
	2 1N-NaOH	ラウリルジメチルアミノオキシド*	0.010	MEK (9.31)	11.8	50	3	76	2
	3 2N-NaOH	ラウリルジメチルアミノオキシド*	0.010	MEK (9.31)	11.8	50	8	96	3
	4 3N-NaOH	ラウリルジメチルアミノオキシド*	0.010	MEK (9.31)	11.8	80	2.5	97	3
	5 4N-NaOH	ラウリルジメチルアミノオキシド*	0.010	MEK (9.31)	11.8	70	3	99	3
	6 5N-NaOH	ラウリルジメチルアミノオキシド*	0.010	MEK (9.31)	11.8	70	3	72	2
	7 6N-NaOH	ラウリルジメチルアミノオキシド*	0.003	MEK (9.31)	11.8	70	3	83	2
	8 1N-KOH	ラウリルジメチルアミノオキシド*	0.010	MEK (9.31)	11.8	70	3	99	3
	9 1N-NaOH	ラウリルジメチルアミノオキシド*	0.010	アセトン (9.73)	11.8	70	3	99	3
	10 2N-NaOH	ラウリルジメチルアミノオキシド*	0.010	MIBK (8.30)	11.8	70	3	85	2
	11 3N-NaOH	オクチルジメチルアミノオキシド*	0.010	MEK (9.31)	11.8	70	3	92	3
	12 1N-NaOH	ジステarylジメチルアミノオキシド*	0.010	MEK (9.31)	11.8	70	3	93	3
	1 なし	ラウリルジメチルアミノオキシド*	0.100	MEK (9.31)	7.9	70	3	34	1
	2 1N-NaOH	ラウリルジメチルアミノオキシド*	0.010	MEK (9.31)	11.8	30	24	28	1
	3 2N-NaOH	ラウリルジメチルアミノオキシド*	0.010	なし	11.8	70	3	51	1
	4 3N-NaOH	ラウリルジメチルアミノオキシド*	0.010	EtOH (12.96)	11.8	70	3	56	1
	5 4N-NaOH	なし	0.000	MEK (9.31)	11.8	70	3	49	1
	6 5N-NaOH	ラウリル硫酸ナトリウム	0.100	MEK (9.32)	11.8	70	3	38	1
	7 6N-NaOH	ラウリルジメチルアミン	0.100	MEK (9.33)	11.8	70	3	33	1

*MEK:メチルエチルケトン、MIBK:メチルイソブチルケトン、EtOH:エタノール

表 2

実施例

比較例

【0065】

実施例 13

ラウリルジメチルアミノオキシド10%溶液を0.60g、MEKを90g、イオン交換水420gを混合した中にpHが11.5~12.0になるようにアルカリ剤として1N-NaOHを加えた後、全部で600gになるようにイオン交換水を加えて調節し、水系洗浄剤を得た。この水系洗浄剤を調製例2で得られた顔料水分散体で汚染され合成釜へ入れた。洗浄は、70 に加熱しながら3時間120rpmで撹拌しながら行った。その後冷却し、洗浄された洗浄釜を得た。この洗浄釜を用いて再度調製例2と同様に処理して、得られた顔料水分散体を5μmのフィルター（アセチルセルロース膜、外径：2.5cm、富士フィルム株式会社製）を取り付けた容量25mLの針なしシリンジ（テルモ株式会社製）で濾過した後、顔料水分散体中の粗大粒子量を測定した。結果を表3に示す。

【0066】

10

20

30

40

50

比較例 8

イオン交換水 600 g を調製例 2 で得られた顔料水分散体で汚染され合成釜へ入れた。洗浄は 70 に加熱しながら 3 時間 120 rpm で攪拌して行った。その後冷却し、洗浄された洗浄釜を得た。この洗浄釜を用いて再度調製例 2 と同様に処理して、得られた顔料水分散体を実施例 13 と同様にして濾過した後、顔料水分散体中の粗大粒子量を測定した。結果を表 3 に示す。

比較例 9

実施例 13 において、ラウリルジメチルアミンオキシドをラウリル硫酸ナトリウムへ変更した以外は、実施例 13 と同様の洗浄を行い、洗浄された洗浄釜を得た。この洗浄釜を用いて再度調製例 2 と同様に処理して、得られた顔料水分散体を実施例 13 と同様にして濾過した後、顔料水分散体中の粗大粒子量を測定した。結果を表 3 に示す。

参考例

SUS304 で作られた 1000 mL の未使用釜を用いて、調製例 2 と同様に処理して、得られた顔料水分散体を実施例 13 と同様にして濾過した後、顔料水分散体中の粗大粒子量を測定した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 6 7 】

【 表 3 】

表 3

	水系洗浄剤				洗浄条件			粗大 粒子数 ($\times 10^6$ 個)
	(a)	(b)	(c)	他の成分	pH	温度 ($^{\circ}$ C)	時間 (hr)	
	アルカリ剤	アミンオキシド*	有機溶剤					
実施例13	1N- NAOH	ラウリルジメチル アミンオキシド*	MEK	-	11.5- 12.0	70	3	26.5
比較例8	-	-	-	-	7.9	70	5	165.8
比較例9	1N- NAOH	-	MEK	ラウリル硫酸 ナトリウム	11.5- 12.0	70	3	98.2
参考例*	-	-	-	-	7.5	-	-	15.6

*:未使用釜を用いて顔料水分散体を製造

【 0 0 6 8 】

表 2 及び 3 から、本発明によれば、ポリマー等が付着した硬質表面を効果的に洗浄することができることが分かる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 1 1 D 17/08 (2006.01) C 1 1 D 17/08

(72)発明者 小田 斉
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特開平10-183190(JP,A)
特開2005-171008(JP,A)
特開2007-217705(JP,A)
特開2006-080501(JP,A)
特開2005-028330(JP,A)
特開2009-040858(JP,A)
特表2004-515604(JP,A)
特開平06-256799(JP,A)
特開2005-264009(JP,A)
特表2002-509558(JP,A)
特表2001-522393(JP,A)
特開2009-241586(JP,A)
特開2005-154651(JP,A)
特開2008-222977(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 1 1 D 1 / 7 5
B 0 8 B 3 / 0 8
C 0 9 D 9 / 0 0
C 1 1 D 3 / 0 4
C 1 1 D 3 / 4 3
C 1 1 D 1 7 / 0 8