

明 細 書

発明の名称：

顔料分散体、水性顔料分散液、インクジェット記録用インク及び水性顔料分散液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、インク用の黄色顔料を用いた顔料分散体、該顔料分散体を水性媒体中に分散させた水性顔料分散液およびその製造方法、並びに該水性顔料分散液を主成分として含有するインクジェット記録用インクに関する。

背景技術

[0002] 水性インクは、油性インクで問題となる火災発生の危険性や変異原性などの毒性を低減できるため、産業用以外でのインクジェット記録用途に多く用いられている。

特にインクジェット記録用水性インクとして顔料を使用したインクは、優れた耐光性を与える利点があるが、顔料を十分に微細化できないと液滴の安定な吐出を実現することができず、形成される画像の光沢が向上しない。さらに一度微細化された顔料粒子を安定的に保持することにも困難が伴い、顔料の凝集、沈降に伴うノズルの目詰まりが大きな問題となっている。顔料の凝集による沈降は、インクの間媒体である水性顔料分散液の製造工程でも収率の低下や品質の不安定化などの深刻な問題をもたらす。

これを改善するため、高分子系の分散剤を用いて顔料を水性媒体中に分散させる方法が検討されているが、高分子系の分散剤のみで顔料を微小粒径となるように分散させ、長期間にわたって顔料の分散を安定的に維持させることは一般に困難である。特に黄色の顔料は耐光性に優れたものが少なく、限られた種類の顔料を用いて、耐光性、分散性、分散安定性がともに良好な水性顔料分散液やインクジェット記録用水性インクを作製することには困難が伴った。

[0003] 本出願人は、このような状況に鑑み、先にビスアセトアセトアリリド顔料

であるピグメントイエロー１５５の、スチレン－アクリル酸系共重合体を分散剤として用いた水性顔料分散液を提案した（特許文献１）。

しかしながら、特許文献１にて得られた水性顔料分散液はピグメントイエロー１５５の特長である優れた発色と耐光性を有するが、低粘度で吐出性の重要なインクジェット用のインクとして使用する場合などに、顔料が必ずしも十分に分散されず、さらに保存中に凝集による顔料の沈降を十分に抑制できない問題を有していた。さらに、近年の銀塩写真並の高光沢な画質への要求に応じるため、より微細な分散粒子径を与える顔料の分散を実現する必要がある、これらの改良が強く望まれていた。

そこで出願人は、特定構造のジオール化合物を顔料の混練工程から添加して、該ジオール化合物を含有する常温で固形の顔料分散体を作製し、該顔料分散体を水性媒体中に分散させることにより、顔料の凝集による沈降を大幅に低減させ、水性顔料分散体の分散安定性を大幅に向上させた（特許文献２参照）。しかしイエロー１５５は、もともと微細な分散が困難な顔料であるため、インクジェット記録法で同時に使用する他色の顔料の一層の高光沢の発現が進展した状況に鑑み、さらなる顔料の微細な分散によって形成画像の光沢を向上することが求められていた。

特許文献１：特開２００５－０６０４１９号公報

特許文献２：特開２００７－２５４７３５号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明の目的は、極めて微小な粒径に分散可能で、分散安定性に優れ、低粘度でも沈降が少なく、かつインクジェット記録用インクの主成分として用いられたとき、優れた光沢を与える黄色の水性顔料分散液を提供することである。

課題を解決するための手段

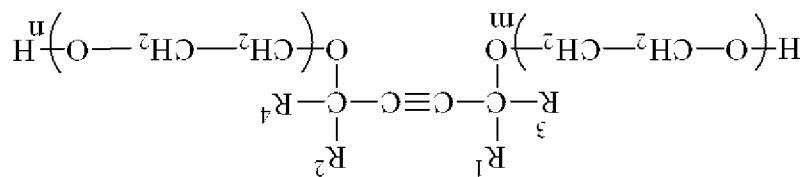
- [0005] 本発明者らは上記課題の解決のために鋭意検討の結果、特に分散工程中やインクを乾燥させる過程において、顔料粒子間を樹脂が橋架けして顔料粒子

を凝集させてしまういわゆる橋架け凝集の発生を抑制することが、顔料の分散性をさらに高め、高光沢化に有効であることを見出した。そこで出願人はビスアセトアクリル顔料の表面を、予めスチレン-アクリル酸系共重合体の樹脂で効率的に被覆することにより、樹脂による顔料粒子間の橋架け凝集を抑制させた顔料分散を実現することを想起した。すなわち顔料と樹脂を混合して混練する段階での、顔料表面の樹脂被覆に対する各種添加物の添加効果の検討を行い、同時に該添加物が後工程やインクの最終物性に与える影響について確認を行った。その結果、添加物としてアセチレングリコール系の界面活性剤を用いた時に、分散性を高めた高光沢を与える顔料分散体を作製することができることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は、ビスアセトアクリル顔料 (a)、スチレン-アクリル酸系共重合体 (b)、塩基性化合物 (c)、湿潤剤 (d) 及び混練助剤 (e) を含有する混合物を混練して得られる常温で固形の顔料組成物であって、

前記混練助剤 (e) は下記一般式 (1)

[0006] [化1]

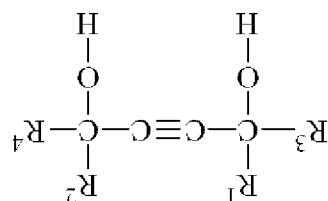


(1)

(式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が1～8の直鎖または分岐のアルキル基を表し、m及びnはそれぞれ独立して同時に0でない0～20の整数を表す。) で表わされる化合物からなる界面活性剤、および/または下記一般式 (2)

[0007]

[4k2]



(2)

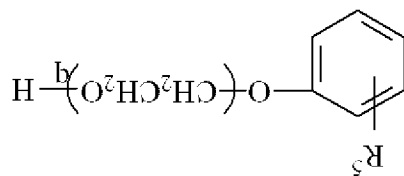
(式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が1～8の直鎖または分岐のアルキル基を表す。)で表される化合物と、

アルキル基の炭素数が12～14のポリオキシエチレンアルキルエーテル、

及び/又は

下記一般式(3)

[0008] [4k3]



(3)

(qは1～30の整数を表し、R⁵は炭素数が7～11の直鎖または分岐のアルキル基を表す。)

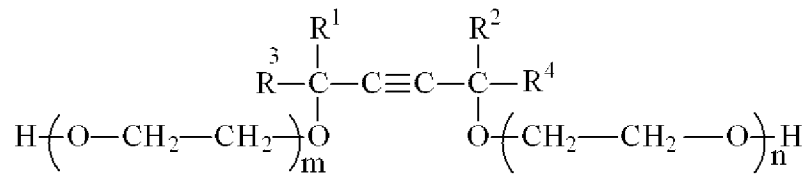
で表されるエーテル系化合物を含有する混合物からなる界面活性剤を含有し、8～12のHLB値を有し、前記混練助剤(e)とビスアセトアリリド顔料(a)の質量比(e)/(a)が0.5/100～7/100であり、かつ前記アチレンアクリル酸系共重合体(b)の酸価が145～175であることを特徴とする顔料分散体を提供する。

[0009]

また本発明は、ビスアセトアリリド顔料(a)、アチレンアクリル酸系共重合体(b)、塩基性化合物(c)、湿潤剤(d)、及び混練助剤(e)を含有する混合物を混練して、常温で固形の顔料組成物を製造する混練工程と、前記顔料組成物を水性媒体中に分散する分散工程を有し、前記混

練助剤（e）は下記一般式（1）

[0010] [化4]



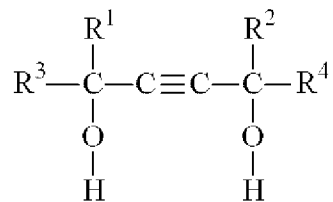
（1）

（（式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が1～8の直鎖または分岐のアルキル基を表し、m及びnは同時に0でない0～20の整数を表す。）

で表わされる化合物からなる界面活性剤、および／または

下記一般式（2）

[0011] [化5]

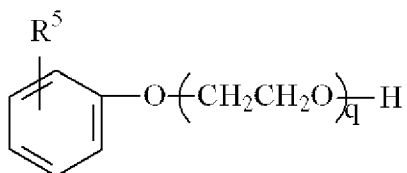


（2）

（（式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が1～8の直鎖または分岐のアルキル基を表す。）

で表される化合物と、アルキル基の炭素数が12～14のポリオキシエチレンアルキルエーテル、及び／又は下記一般式（3）

[0012] [化6]



(3)

(q は 1 ～ 30 の整数を表し、 R_5 は炭素数が 7 ～ 11 の直鎖または分岐のアルキル基を表す。)

で表されるエーテル系化合物を含有する混合物からなる界面活性剤を含有し、8 ～ 12 の HLB 値を有し、前記混練助剤 (e) とビスアセトアリリド顔料 (a) の質量比 (e) / (a) が 0.5 / 100 ～ 7 / 100 であり、かつ前記混練工程で使用するスチレン-アクリル酸系共重合体 (b) の酸価が 145 ～ 175 であることを特徴とする水性顔料分散液の製造方法を提供する。

[0013] さらにまた本発明は、前記水性顔料分散液を主成分として含有するインクジェット記録用インクを提供する。

本発明の顔料分散体はビスアセトアリリド顔料 (a) を、スチレン-アクリル酸系共重合体 (b)、塩基性化合物 (c)、湿潤剤 (d) とともに混練して、インクジェット記録用水性顔料分散液に使用する常温で固体の顔料分散体を作製するに際し、特定の構成と HLB 値を有するアセチレンジリコール系界面活性剤を、混練助剤 (e) として一定の配合量範囲で添加して使用する。このため前記界面活性剤によって顔料表面が濡れ、スチレン-アクリル酸系共重合体の顔料表面への吸着が良好に進行するとともに、顔料分散体作製時に顔料同士の橋かけ凝集が発生することがなく、水性媒体中への分散が極めて容易な顔料分散体を形成することができる。

発明の効果

[0014] 本発明の顔料分散体は、高濃度のビスアセトアリリド顔料を含んだ

固形の顔料分散体、または変性顔料として取り扱いが容易であり、単独で、あるいは他の着色剤などとともに水性媒体中に分散させて容易に水性顔料分散液を作製することができる。前記顔料分散体を作製する混練工程と、該顔料分散体を水性媒体中に分散させる工程を経て作製された本発明の水性顔料分散液は、顔料が微粒子化されるとともにその表面が樹脂で良好に被覆されており、水性媒体中での凝集や顔料沈降の少ない良好な分散安定性を有して

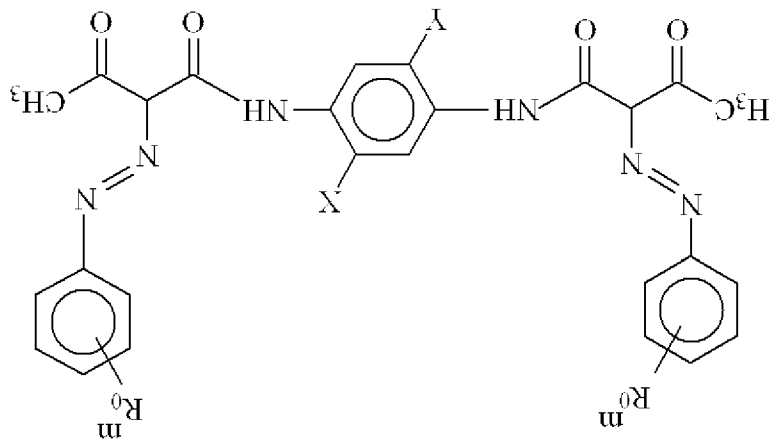
いる。また前記水性顔料分散液を主成分として含有するインクジェット記録用インクは、水性顔料分散液と同様の凝集や顔料沈降の少ない良好な分散安定性を有するとともに、優れた光沢と耐光性を与えることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下に本発明の顔料分散体の各構成成分についてさらに詳細に説明する。

本発明で使用するビスアセトアリリド顔料は次の一般式（４）または一般式（５）で表される構造を有する。

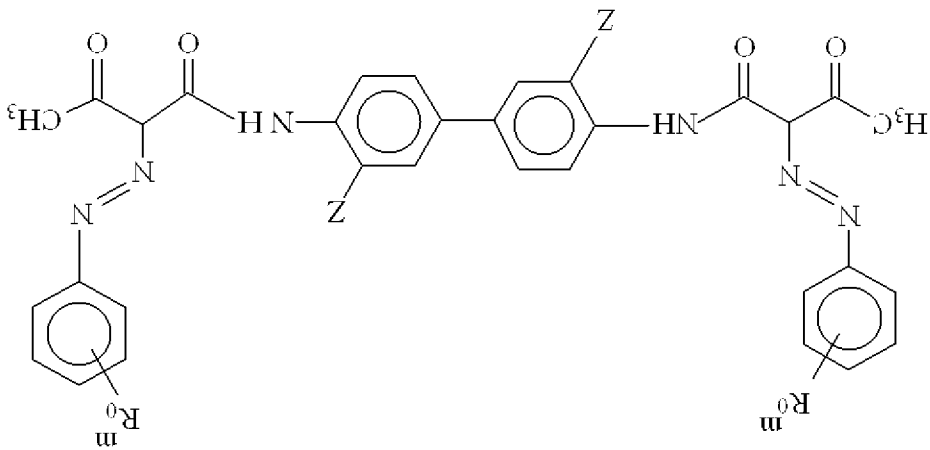
[0016] [化7]



(4)

又は、

[0017] [化8]



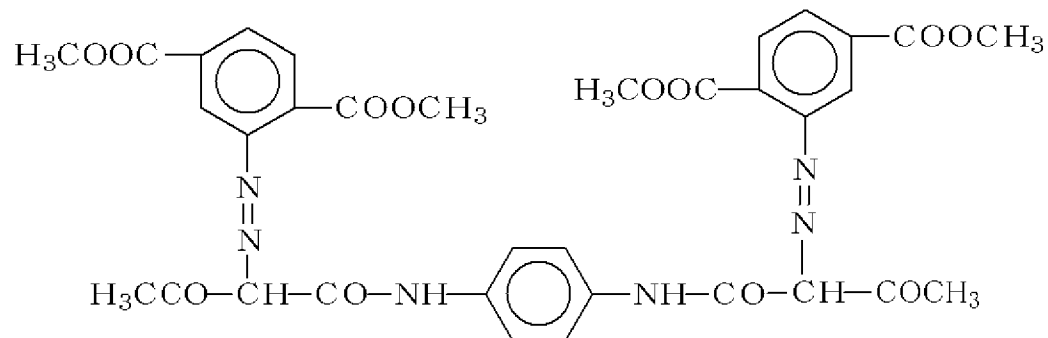
(5)

(式中 R_0 は独立に CH_3 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 Cl 、 Br 、 NO_2 、 $COOCH_3$ 、の何れかを表し、 $m=0\sim3$ である。また X および Y はそれぞれ独立に、 H 、 CH_3 、 OCH_3 、 Cl の何れかを表し、 Z は CH_3 、 OCH_3 、 Cl の何れかを表す。)

一般式(4)または一般式(5)で表される顔料としてはC. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー16、C. I. ピグメントイエロー98などがあげられる。

特に、下記化学式(6)より示した、C. I. ピグメントイエロー155は発色性と耐久性からも好適である。

[0018] [化9]



(6)

)

その粒径は、電子顕微鏡観察により得られる平均粒径が200nm以下であることが好ましく、150nm以下であるとさらに好ましい。粒径が200nmを超えると、良好な光沢が得られず、またインクの吐出性に悪影響を及ぼす場合が多い。ここで顔料の平均粒径は電子顕微鏡写真により、各顔料粒子の長径の方向成分を100個分測定し、その平均値として求めたものである。

[0019] 本発明において用いられるスチレンーアクリル酸系共重合体(b)は、その構成モノマーとして少なくともスチレン系モノマーと、アクリル酸及びメタクリル酸のうち一種以上を含み、好ましくはスチレン系モノマー、アクリル酸、メタクリル酸を全て含む。該スチレンーアクリル酸系共重合体(b)

）の構成モノマー組成比において、スチレン系モノマー単位の全モノマー単位の総量に対する割合が60質量%以上であることが好ましく、さらに好ましくは60～90質量%の範囲であることがさらに好ましい。また70質量%～90質量%であることがさらに一段と好ましい。特に、スチレン系モノマー単位とアクリル酸モノマー単位とメタクリル酸モノマー単位の和が全モノマー単位の総量に対して95質量%以上であることが好ましい。

本発明のインクジェット記録用水性顔料分散液に使用するスチレンーアクリル酸系共重合体（b）が、全モノマー単位の総量の60質量%以上の高濃度のスチレン系モノマー単位を含む場合には、該共重合体が疎水性成分に富む顔料表面に良好に吸着し、該顔料の分散性を良好に保持することができる。特に本発明の製法を通じて、かかる共重合体は、ビスアセトアセトアリリド顔料、特にピグメントイエロー155の表面に強固に吸着し、他顔料に適用した場合と比較して、沈降の少ない安定した分散性が維持される。さらにスチレン系モノマー単位が60質量%以上である場合には、該水性顔料分散液から得られるインクジェット記録用インクを用いて、優れた普通紙記録特性と、形成画像の高い記録濃度を得ることが出来る。また形成された印字や画像の耐水特性にも優れている。またスチレン系モノマー単位の割合が60～90質量%であると、スチレンーアクリル酸系共重合体（b）の水性媒体に対する良好な親和性を維持することができ、水性顔料分散液における顔料の分散性や分散安定性を向上させることができる。その結果インクジェット記録用インクに適用した場合に優れた吐出安定性、印字安定性を得ることができる。

[0020] 本発明の水性顔料分散液に使用するスチレンーアクリル酸系共重合体（b）の酸価は145～175mg KOH/gの範囲である。酸価が145mg KOH/gより大きいと十分な親水性が得られるため、インクジェット記録用インクを作製したときに、組成物中での顔料の再凝集が生じ難く安定した分散性を得ることができる。一方酸価が175mg KOH/gより小さいと、共重合体が大きすぎない適度な親水性を有することになるため、基本的に

疎水性である顔料表面への吸着が損なわれず良好に維持され、またインクを作製して被印刷物に画像を形成したときに、インク印字物の高い耐水性も維持される。

本発明で使用するスチレンーアクリル酸系共重合体（b）は、スチレン系モノマー単位と、アクリル酸モノマー単位もしくはメタクリル酸モノマー単位を有する。スチレンーアクリル酸系共重合体（b）を構成するスチレン系モノマー単位としては、公知の化合物を用いることができる。例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -ブチルスチレン、 α -ヘキシルスチレンの如きアルキルスチレン；4-クロロスチレン、3-クロロスチレン、3-ブロモスチレンの如きハロゲン化スチレン；更に3-ニトロスチレン、4-メトキシスチレン、ビニルトルエン等を挙げることができる。

これらスチレン系モノマーのなかでもアルキルスチレンモノマーを用いることが好ましく、スチレンモノマーを用いることが最も好ましい。

[0021] スチレンーアクリル酸系共重合体（b）には、スチレン系モノマー、アクリル酸、メタクリル酸以外のこれらのモノマーと重合可能なモノマーが成分量として含まれていても良い。これらスチレン系モノマー、アクリル酸、メタクリル酸以外のモノマー成分の合計量は5質量%未満であることが好ましい。このようなモノマーの例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-メチルブチル(メタ)アクリレート、2-エチルブチル(メタ)アクリレート、3-メチルブチル(メタ)アクリレート、1,3-ジメチルブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；2-エトキシエチルアクリレート、3-エトキシプロピルアクリレート、2-エトキシブチルアクリレート、3-エトキシブ

チルアクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、エチル- α -(ヒドロキシメチル)アクリレート、メチル- α -(ヒドロキシメチル)アクリレートのような(メタ)アクリル酸エステル誘導体；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレートのような(メタ)アクリル酸アールエステル類及び(メタ)アクリル酸アラルキルエステル類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ビスフェノールAのような多価アルコール、多価フェノールのモノ(メタ)アクリル酸エステル類；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルのようなマレイン酸ジアルキルエステル等を挙げることができる。これらのモノマーはその1種又は2種以上をモノマー成分として添加することができる。

[0022] 本発明において用いられるスチレンーアクリル酸系共重合体(b)の重量平均分子量は6,000~40,000の範囲であることが好ましい。重量平均分子量は7,500~30,000の範囲内にあることがより好ましく、7,500~14,000の範囲内にあることがさらに好ましい。重量平均分子量が6,000未満であると、水性顔料分散液を形成するときの初期の分散粒子の小粒径化は容易であるが、顔料への被覆が不十分となる傾向にあり、沈降を生じやすい傾向にある。また光沢が十分に発現しない傾向にある。

スチレンーアクリル酸系共重合体(b)の重量平均分子量が40,000を超えると、これを用いた水性顔料分散液から調製したインクジェット記録用インクの粘度が高くなり易く、インクの吐出安定性が低下する傾向にある。

[0023] 本発明において用いられるスチレンーアクリル酸系共重合体(b)はランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体の何れであっても良い。グラフト共重合体としてはポリスチレンあるいはスチレンと共重合可能な非イオン性モノマーとスチレンとの共重合体が幹又は枝となり、アクリル酸

、メタクリル酸とスチレンを含む他のモノマーとの共重合体を枝又は幹とするグラフト共重合体をその一例として示すことができる。スチレンーアクリル酸系共重合体（b）は、上述の共重合体とランダム共重合体の混合物であってもよい。

[0024] 本発明の顔料分散体において、スチレンーアクリル酸系共重合体（b）とビスアセトアセトアリリド顔料（a）との質量比（b）／（a）が10／100～40／100であることが好ましく、18／100～25／100であると特に好ましい。質量比（b）／（a）が10／100未満であると、水性顔料分散液を作製したときの分散安定性が低下するとともに水性顔料分散液を用いてインクジェット記録用インクにしたとき、耐摩擦性が低下する傾向にあり、また質量比（b）／（a）が40／100を超えると、インクジェット記録用インクの粘度が高くなり、吐出安定性が低下する傾向が認められる。特にサーマルジェットタイプのインクジェット記録用インクにおける使用を念頭においた、高温保存安定性を良好に保つためには（b）／（a）の値を上記範囲に設定することが重要である。

[0025] スチレンーアクリル酸系共重合体（b）は、そのアクリル酸部位を中和させるために、塩基性化合物（c）を共存させた形で用いられる。塩基性化合物（c）は混練工程で樹脂を軟化させ、樹脂による顔料の被覆過程を円滑にするとともに、樹脂被覆された顔料の水性媒体への分散性を良好にする。塩基性化合物（c）としては、無機系塩基性化合物、有機系塩基性化合物のいずれも用いることができる。有機系塩基性化合物としては、例えばメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどのアミン；トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどのアルコールアミンを例示することができる。無機系塩基性化合物としては、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属などの炭酸塩；水酸化アンモニウムなどを例示することができる。

特に、アルカリ金属水酸化物、アルコールアミン類は、本発明の顔料分散体から水性顔料分散液、さらにはインクジェット記録用インクへと調製した場合、分散性、保存安定性やインクジェットプリンターのデキャップ性、印刷物の耐水性等の点から好適である。これらの塩基性化合物の中で、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムに代表されるアルカリ金属水酸化物は、水性顔料分散液の低粘度化に寄与し、インクジェット記録用インクの吐出安定性の面から好ましく、特に水酸化カリウムが好ましい。

また、アルカリ金属水酸化物は水溶液で用いることが好ましく、その添加量は、スチレン-アクリル酸系共重合体（b）の酸価に基づき、中和率として80～120%となる範囲であることが好ましい。中和率を80%以上と設定することが、顔料分散体から水性顔料分散液を作製するときの水性媒体中の分散速度の向上、水性顔料分散液の分散安定性、保存安定性の点から好ましい。さらに水性顔料分散液、またはインクジェット記録用インクの長期保存時におけるゲル化を防ぐ点においても、インクによって作製した印字物の耐水性の点でも中和率120%以下とすることが好ましい。

なお本発明において、中和率とはアルカリ金属水酸化物の配合量がスチレン-アクリル酸系共重合体（b）中の全てのカルボキシル基の中和に必要な量に対して何%かを示す数値であり、以下の式で計算される。

[0026] [数1]

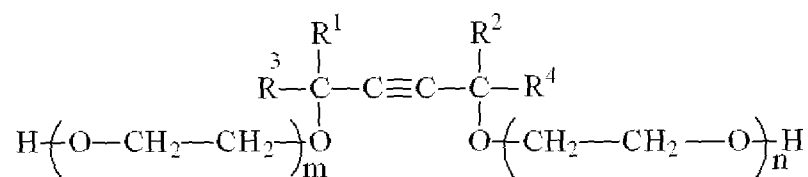
$$\text{中和率 (\%)} = \left(\frac{\text{塩基性化合物の質量 (g)} \times 56 \times 1000}{\text{樹脂酸価} \times \text{塩基性化合物の当量} \times \text{樹脂量 (g)}} \right) \times 100$$

[0027] 本発明での顔料分散体に含有され、また本発明の水性顔料分散液の製造方法で使用される混練助剤（e）は、アセチレングリコール系の化合物からなる界面活性剤、及び／又はアセチレングリコール系化合物とエーテル系化合物を含有する混合物からなる界面活性剤を含有し、かつ特定の範囲のHLB値を有するものである。

すなわち、下記一般式（1）

[0028]

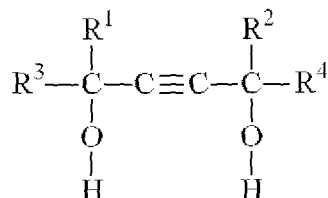
[化10]



(1)

((式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が1～8の直鎖または分岐のアルキル基を表し、m及びnはそれぞれ独立して同時に0でない0～20の整数を表す。) で表わされる化合物からなる界面活性剤、および／または下記一般式(2)

[0029] [化11]



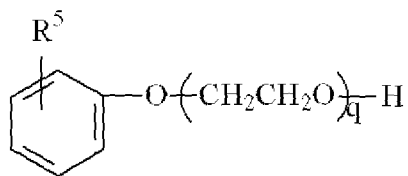
(2)

((式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が1～8の直鎖または分岐のアルキル基を表す。) で表される化合物と、

アルキル基の炭素数が12～14のポリオキシエチレンアルキルエーテル、
及び／又は

下記一般式(3)

[0030] [化12]

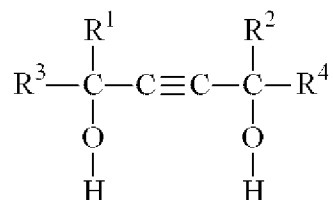


(3)

(q は1～30の整数を表し、 R^5 は炭素数が7～11の直鎖または分岐のアルキル基を表す。) で表されるエーテル系化合物を含有する混合物からなる界面活性剤を含有し、8～12のHLB値を有するものである。

さらに前記混練助剤 (e) は下記一般式 (2)

[0031] [化13]

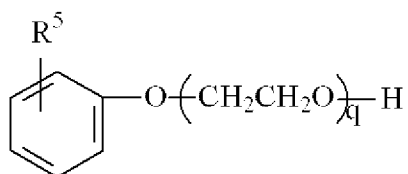


(2)

((式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が1～8の直鎖または分岐のアルキル基を表す。) で表される化合物と、アルキル基の炭素数が12～14のポリオキシエチレンアルキルエーテル、及び／又は

下記一般式 (3)

[0032] [化14]



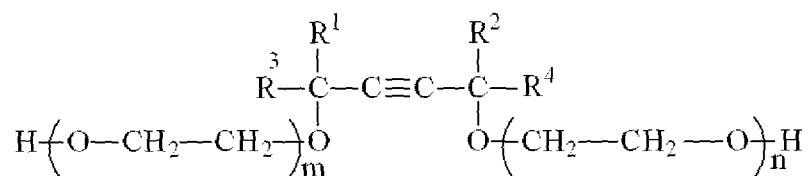
(3)

(q は1～30の整数を表し、 R^5 は炭素数が7～11の直鎖または分岐のアルキル基を表す。) で表されるエーテル系化合物を含有する混合物からなる界面活性剤であることが好ましい。

また、一般式 (1)

[0033]

[化15]

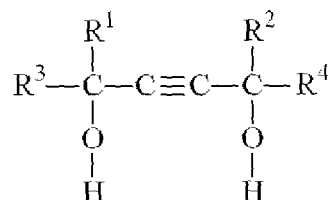


(1)

((式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が1～8の直鎖または分岐のアルキル基を表し、m及びnは同時に0でない0～20の整数を表す。)

および一般式(2)

[0034] [化16]



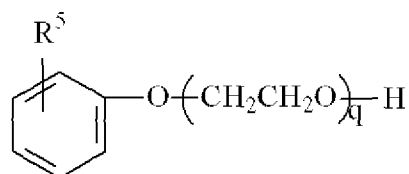
(2)

((式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が1～8の直鎖または分岐のアルキル基を表す。) で表わされる、アセチレングリコール系の化合物においては、R¹、R²、R³、R⁴で表されるアルキル基の主鎖の炭素数は1～6が好ましく、炭素数1～4がさらに好ましい。特にR¹及びR²がメチル基であって、R³及びR⁴がそれぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、およびイソブチル基からなる群から選択されるいずれかであることが好ましく、R¹及びR²がメチル基であって、R³及びR⁴がイソブチル基であることが最も好ましい。一般式(1)におけるm及びnについてはm+nの値が10以下であることが好ましく、6以下がさらに好ましく、m+nの値が4以下であることがさらに好ましい。

[0035] 一般式(1)で表されるアセチレングリコール系界面活性剤は、特にm及

び n が共に 0 である場合には、一般式 (2) のアセチレングリコール系化合物となるが、該化合物はアルキル基の炭素数が 12 ~ 14 のポリオキシエチレンアルキルエーテル、または下記一般式 (3)

[0036] [化17]



(3)

(q は 1 ~ 30 の整数を表し、 R^5 は炭素数が 7 ~ 11 の直鎖または分岐のアルキル基を表す。) で表されるエーテル系化合物を含有する混合物の形で界面活性剤として用いられる。こうした混合物の形であっても、一般式 (2) のアセチレングリコール系化合物と、これらのエーテル化合物は分子間の会合状態を形成し、水への親和性の高いエチレンオキサイド鎖を実質的に有した界面活性剤として、アセチレングリコール系界面活性剤と同様に機能する。特に、インクの粘度や表面張力の低減にはこうした混合物を界面活性剤として用いると有利である。

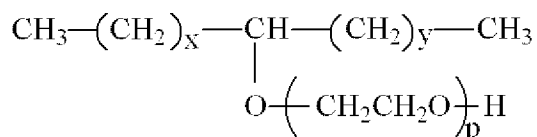
特に前記一般式 (2) のアセチレングリコール系化合物を用いる時は、アルキル基の炭素数が 12 ~ 14 のポリオキシエチレンアルキルエーテル、及び／または上記一般式 (3) で表されるエーテル系化合物からなる混合物である界面活性剤を混練助剤 (e) として用いることが好ましい。

一般式 (2) のアセチレングリコール系化合物は、特にアルキル基の炭素数が 12 ~ 14 のポリオキシエチレンアルキルエーテルとの混合物を含有する界面活性剤として用いられることが好ましい。

[0037] アルキル基の炭素数が 12 ~ 14 のポリオキシエチレンアルキルエーテルは、炭素数が 12 ~ 14 のアルキルアルコールとポリオキシエチレンのエーテルであるが、アルキル基の炭素数が 12 ~ 14 の 2 級アルコールと、ポリオキシエチレンとのエーテルであることが好ましく、下記一般式 (7)

[0038]

[化18]



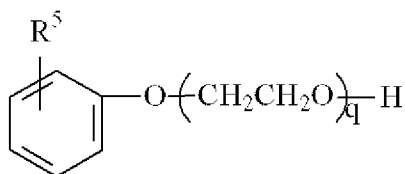
(7)

(式中、 x 、 y は $x+y$ が9～11の正の整数を表し、 p は2～30の整数を表す。)

で表される化合物であることがさらに好ましい。 p は2～20の整数であることが好ましい。

さらに下記一般式(3)

[0039] [化19]

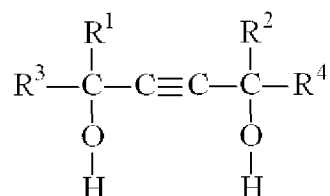


(3)

(q は1～30の整数を表し、 R^5 は炭素数が7～11の直鎖または分岐のアルキル基を表す。)で表される化合物はポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルであることがさらに好ましく、また q は1～20の整数であることが好ましい。

下記一般式(2)

[0040] [化20]



(2)

((式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が1～8の直鎖または分岐のアルキル基を表す。))で表されるアセチレングリコール系化合物を前記エーテル化合物と共に用いるときは、混合比はエーテル化

合物／アセチレングリコール系化合物（e）が質量比で80／100を超えない範囲が好ましい。本発明ではこうした混合物を使用する場合においては、エーテル化合物と一般式（1）で示される化合物の合計量を混練助剤（e）の量と定義する。

[0041] ほとんどの粒子分散系で粒子は凝集する性質がある。しかし本願発明で使

用する混練助剤（e）は、固形での混練工程におけるピンプアセトアリリド顔料（a）の粒子表面の濡れ性を好適に向上させ、粒子表面に接触する樹脂の吸着を促進し、顔料粒子表面を被覆した樹脂によって、顔料粒子間の凝集を防ぎ、顔料の微粒子を安定化させて水中に分散させることができる。

さらに重要なことは、混練助剤（e）が、樹脂が吸着していない顔料表面に吸着するため、異なる顔料粒子表面間の樹脂未吸着部分に、樹脂の分子鎖が橋架けとなって凝集を発生させる不具合が顕著に低減されることである。

このような混練助剤（e）の機能が良好に発揮されるためには、混練助剤（e）のHLB値が特定の範囲の値をとることが必要である。本発明で混練

助剤に使用する界面活性剤は、分子内に親水性部分と疎水成分を有している。HLBとは、界面活性剤の分野で利用されている分子の親水性部分と疎水性部分のバランス（hydrophilic-lipophilic balance）を表すものであり、0から20までの値を有しHLBの数値の大きいものほど親水性が高いと言える。本発明では以下のグリフィンの式により定義されるHLB値を用いている。

[グリフィンの式]

[0042] [数2]

$HLB = 20 \times (\text{親水部の式量の総和} / \text{分子量})$

[0043] 例えば1，4-ジイソブチル-1，4-ジメチルピチンジールのエチレンオキサイド20質量％付加物である界面活性剤（サーフイノール420

日信化学工業社製）の場合には、エチレンオキサイド部分が親水性部分となりHLB値は $20 \times 20 / 100 = 4$ となる。また65質量％のエチレンオキサイド付加物である界面活性剤（サーフイノール465 日信化学工業社

製)の場合にはHLB値 $=20 \times 65 / 100$ で13となる。

さらに混合物のHLB値は各成分のHLB値の加重平均となる。

混練助剤(e)の係わる上記顔料の分散安定化の主たる機構は、顔料表面に吸着された樹脂層の高分子鎖の立体障害による反発力によるものであるが、この他に、吸着した樹脂のカルボキシアニオンによる電荷に起因した静電反発力が挙げられる。このような安定化機構が良好な発揮されるためには、混練助剤(e)に用いられる界面活性剤のHLB値は8~12であることが必要である。8以上11未満であることがさらに好ましい。HLB値が8より小さいときは親水性が不足するために、かりに混練助剤(e)が顔料表面に良好に吸着したとしても、該顔料の水中における分散性を向上させる働きが少ない。一方HLB値が12より大きいときは、親水性は良好であるが顔料表面への吸着性が低下する傾向にある。

[0044] 係る混練助剤(e)の添加量については、混練助剤(e)とビスアセトアリリド顔料(a)との質量比(e)/(a)が0.5/100~7/100である。0.5/100~6/100であることがさらに好ましい。この範囲の下限より少ないと混練助剤(e)の添加効果が発揮されない傾向があり、またこの範囲の上限より大きいと混練助剤(e)が高濃度となるため、ビスアセトアリリド顔料(a)への、樹脂との競争的な吸着が生じてしまい、樹脂の吸着が阻害される問題を生じる傾向がある。混練助剤(e)は、本願発明で規定している界面活性剤からなる化合物、または本願発明で規定している界面活性剤を含有する混合物である。混練助剤(e)が混合物の場合には、本願発明で規定している界面活性剤以外に有機溶剤等を少量含有させることができる。この場合は本願発明で混練助剤(e)に含有される有効成分として規定されている既述の化合物を、主成分として70質量以上、より好ましくは80質量%以上含有することが好ましい。しかしかりに70質量%に満たない場合であっても、混練助剤(e)中に本願発明で規定した界面活性剤を総和として、ビスアセトアリリド顔料(a)との質量比にして0.5/100~7/100の範囲で含有していれば、本願発

明の効果を発揮させることは可能である。

- [0045] 本願発明で混練助剤（e）として使用できる界面活性剤の具体例としては、サーフィノール440（1，4-ジイソブチル-1，4-ジメチルブチンジオールのエチレンオキサイド40質量%付加物、HLB=8、日信化学工業社製）、サーフィノールCT211（1，4-ジイソブチル-1，4-ジメチルブチンジオール40質量%と、アルキル基の炭素数12～14の2級アルコールとポリオキシエチレンのエーテル化合物43質量%を含有する混合物、HLB=10、日信化学工業社製）サーフィノール111（1，4-ジイソブチル-1，4-ジメチルブチンジオール40質量%と、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル43質量%を含有する混合物、HLB=10、日信化学工業社製）等がある。

これら市販の界面活性剤製品は、界面活性剤として用いた前述の化合物、混合物を主成分として含んでおり、そのまま混練助剤として用いることができる。しかし前述の界面活性剤となる化合物を総量として活性剤製品中に70質量%以上含むものを使用することが好ましく、80質量%以上含むものを使用することがより好ましい。

- [0046] 本発明の顔料分散体に含有される湿潤剤（d）としては、公知のものが使用でき、例えばグリセリン、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、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のポリオール類；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ε-カプロラクタム等のラクタム類；1,3-ジメチルイミダゾリジン等が挙げられ、なかでもジエチレングリコールが好ましい。これら湿潤剤（d）は高沸点のため、混練工程において揮散することなく、また安定した混練条件が維持される。また本来湿潤剤（d）はインクジェット記録用インクの組成の一部であるため、水性顔料分散液やインクジェット記録用インクを作製するときに留

去する必要が無く、容易にインクジェット記録用インクを作製することができる。

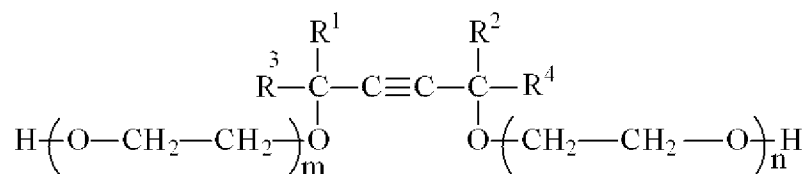
本発明の水性顔料分散液は、既述の顔料分散体を水、または水を主体とする水性媒体中に分散して作製することができる。水性媒体としては水のほか、水と湿潤剤を含有する混合物を用いることが出来、その配合は水性顔料分散液における湿潤剤の蒸発防止効果や、粘度等を考慮しつつ調整することができる。水性顔料分散液中の顔料濃度は、良好な印字濃度とインクジェット記録用インクとしたときの吐出性の維持を考慮すると 1～30 質量%が好ましく、10～20 質量%であることがより好ましい。

本発明のインクジェット記録用インクは、上記水性顔料分散液に対して、水性媒体のほか、湿潤剤、浸透剤、防腐剤、防黴剤、界面活性剤、消泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの公知の添加成分を適宜加え、顔料濃度と粘度を調整して作製することができる。

[0047] 以降、本発明の顔料分散体の製造方法及び水性顔料分散液の製造方法についてより詳細に説明する。

上記の顔料分散体は例えば以下の方法によって製造することができる。本発明の顔料分散体の製造方法においては、ビスアセトアセトアリリド顔料（a）、ステレンーアクリル酸系共重合体（b）、塩基性化合物（c）、湿潤剤（d）、及び混練助剤（e）を含有する混合物を混練して、常温で固形の顔料組成物を製造する混練工程と、前記顔料組成物を水性媒体中に分散する分散工程を有し、前記混練助剤（e）は下記一般式（1）

[0048] [化21]



（1）

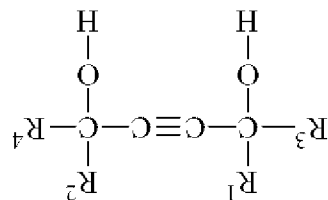
（（式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が1～

8の直鎖または分岐のアルキル基を表し、 m 及び n は同時に0でない0～20の整数を表す。)

で表わされる化合物からなる界面活性剤、および/または

下記一般式(2)

[0049] [化22]



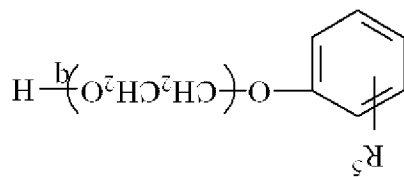
(2)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が1～8の直鎖または分岐のアルキル基を表す。)

で表される化合物と、アルキル基の炭素数が12～14のポリオキシエチル

ソアルキルエーテル、または下記一般式(3)

[0050] [化23]



(3)

(q は1～30の整数を表し、 R^5 は炭素数が7～11の直鎖または分岐のアルキル基を表す。)

で表されるエーテル系化合物を含有する混合物からなる界面活性剤を含有し、8～12のHLB値を有し、前記混練助剤(e)とビスアセトアリリド顔料(a)の質量比(e)/(a)が0.5/100～7/100であり、かつ前記混練工程で使用するスチレン-アクリル酸系共重合体(b)の酸価が145～175であることを特徴とする水性顔料分散液の製造方法であることを特徴とする。

[0051] 前記顔料分散体の製造方法における混練工程においては、ビスアセトアセ

トアリリド顔料 (a)、スチレン-アクリル酸系共重合体 (b)、塩基性化合物 (c)、湿潤剤 (d) 及び混練助剤 (e) を含有する混合物を混練することにより、前記混練助剤 (e) は混練時のビスアセトアセトアリリド顔料 (a) の分散助剤として機能して、ビスアセトアセトアリリド顔料 (a) 表面へのスチレン-アクリル酸系共重合体 (b) の被覆と、それによる顔料 (a) の分散を良好に進行させる。

この時混練を、混練助剤 (e) を分散助剤として、固形分比が高く、大きな剪断力を受ける状態でおこない、顔料と樹脂の均一な混合と顔料の解砕を効率的におこなうことが重要である。かかる状態で、樹脂の存在下において、顔料粒子同士をひとまとまりのかたまりにして、混練を続行することにより、混合物に混練装置からの十分な剪断力が加わり、凝集状態にある顔料が効率的に解砕され、水、塩基性化合物 (c) 及び湿潤剤 (d) によって膨潤したスチレン-アクリル酸系共重合体 (b) が、解砕され微細化された顔料表面で展延され、ビスアセトアセトアリリド顔料 (a) の粒子界面を効率的に覆うことができる。

[0052] 本発明の水性顔料分散液の製造方法の混練工程における湿潤剤 (d) の使用量は、湿潤剤 (d) とビスアセトアセトアリリド顔料 (a) の質量比 (d) / (a) が 16 / 100 ~ 35 / 100 であることが好ましい。質量比 (d) / (a) がこの範囲より小さい領域では、混練時に顔料粒子が十分にまとまらなくなる傾向にあり、粉体のままで行う混練の効率が低下しやすい。質量比 (d) / (a) が 35 / 100 より大きい領域では、混練時に混合物が液状もしくはそれに近い状態になりやすく、スチレン-アクリル酸系共重合体 (b) が液相に移行する傾向があるため、該共重合体による顔料表面の被覆が十分には行えなくなりやすい。さらに、質量比 (d) / (a) が上記範囲より大きい領域では、顔料粒子が液相中に移行し易いため、顔料に十分な応力が加わらなくなる傾向にあり、本発明の意図する固形での混練操作が効率よく実施できなくなりやすい。なお、上記 (d) / (a) の比率は混練

温度によっても若干最適範囲が変わり、一般に高温ほど少ない湿潤剤 (d) の添加量で済む傾向があるが、上記範囲の領域内であれば通常の混練温度範囲において問題なく適用できる。

[0053] スチレン-アクリル酸系共重合体 (b) がビスマセトアリリド顔料 (a) の表面に十分に留まり、該顔料を被覆することによって、インクジェット記録用インクを製造したときの十分な沈降抑制効果や、該インクの印刷後の画像の十分な光沢が得られる。しかしスチレン-アクリル酸系共重合体 (b) が多すぎ、これが水性媒体中へ拡散すると、インクの粘度が上昇し易く、インクの吐出性が低下する傾向にある。

スチレン-アクリル酸系共重合体 (b) とビスマセトアリリド顔料 (a) との質量比 (b) / (a) は $10/100 \sim 40/100$ に設定されることが好ましい。このような範囲にスチレン-アクリル酸系樹脂 (b) の配合量を設定することにより、顔料の解砕が効率的に進行するとともに、水性顔料分散液を形成したときに、顔料に吸着しなかった余分な顔料が水性媒体中存在して、分散液の粘度を上昇させたり、インクジェット記録用インクの吐出性を低下させることがない。

[0054] 塩基性化合物 (c) としてアルカリ金属水酸化物を用いるときは、通常水溶液として用いられるが、水の量は最小限とすることが好ましく、この水量は顔料に対して 15 質量%以下に抑えることが好ましく、8 質量%以下とすることがさらに好ましい。本発明では水性分散液の粘度を常温で 4.0 mPa・s 未満とすることが好ましく、3.5 mPa・s 未満とするとさらに好ましい。水性顔料分散液がかる低粘度域の値を示していれば、これから、十分な吐出速度を有するインクジェット記録用インクを得ることが容易となる。

[0055] 本発明の水性顔料分散液の製造方法は、ビスマセトアリリド顔料 (a) とスチレン-アクリル酸共重合体 (b)、塩基性化合物 (c)、湿潤剤 (d) 及び混練助剤 (e) を含む固形分比の高い混合物を混練する工程を有し、前記の混練工程を含む方法で製造した顔料分散体を水性媒体中に分散させ

て水性顔料分散液を製造する。

顔料分散体を製造する混練工程においては、固形分比の高いことが好ましく、混練される混合物は液状とならないことが必要である。液状の状態では、スチレン-アクリル系共重合体 (b) の少なくとも一部または全部が液中に拡散し易く、顔料表面に該共重合体が十分に留まらずに十分な被覆が行われない傾向にある。仮に被混練物が液状となると、顔料と樹脂を含む混合物の高剪断力下における混練は行われず、顔料の解砕も不十分となり、従来実施されて来たような液中での顔料分散操作のみで水性顔料分散液を製造したときと同様に、顔料の小粒径化や沈降防止といった本発明の効果は得られなくなる傾向にある。

効率の良い混練のためには混練中の着色混練物の固形分率は 70 ~ 90 質量%が好ましく 70 ~ 80 質量%がさらに好ましい。この範囲の固形分比である混練終了後も水性媒体への希釈及び分散が速やかに進行し易く、実施例と比較例に示すとおり、良好な光沢と安定性を発現する。固形分比が 90 質量%を超えると混練後の希釈、及び分散に長時間を要する傾向にあり、更に混練物中の物質移動が遅く、分散が不均一となり易く、十分な光沢や長期分散安定性を得にくい問題を生じる傾向にある。固形分比が 70 質量%未満では混練時に強力な剪断力が発生しにくく、顔料の解砕と顔料表面のスチレン-アクリル酸系樹脂 (b) による被覆が十分に進行せずに、顔料の小粒径化、分散が不十分となり沈降が生じやすく、この場合も十分な光沢や長期分散安定性に問題を生じやすい。

本発明でいう固形分率とは顔料(a)とスチレン-アクリル酸系共重合体 (b) の質量の合計の全成分の合計に対する割合で示される。

[0056]

混練をはじめ前に、粉体のビスアセトアクリリド顔料 (a) に、スチレン-アクリル酸系共重合体 (b)、塩基性化合物 (c)、湿潤剤 (d) 及び混練助剤 (e) を加え混合物とすることができるが、予めビスアセトアクリリド顔料 (a) と、粉体のスチレン-アクリル酸系共重合体 (b) を混合し、混合粉体としておくことが好ましい。この混合粉体に他の必須成

分である塩基性化合物 (c)、湿润剂 (d)、及び混練助剤 (e) を添加してから混練を開始することが好ましい。混練装置は固形物の混練に有効な大きな剪断力を発生できるものが好ましく、簡便なものとしては、石や金属の臼、碗などを代表的な容器として、これと共にすりこぎや杵を用いて固形の混合物を混練する方法が挙げられる。特に少量の生産では乳鉢や乳棒をこれらに代えて用いることができる。これらの方法を用いたとしても、30分以上の混練操作を行うことにより、顔料の解砕や顔料表面の樹脂による被覆の進行がほぼ飽和するため、特性の再現性のよい固形着色混練物を作製できる。また、温度制御を厳密に行う場合や大量の生産の場合には、ロール、または攪拌翼を有する、また、公知慣用の混練装置を用いることも可能である。なかでも攪拌槽と攪拌翼を有する加圧ニーダー、ヘンシェルミキサー、プラインタリーミキサーが好ましく、さらに攪拌翼が自公転できる型の混練装置が好適である。その代表例として、加圧ニーダー、プラインタリーミキサーを挙げることもでき、対応する粘度領域の広い点、混練温度を低温度化できる点で後者が特に好ましい。プラインタリーミキサーとはプライン型混練装置のことであり、遊星運動を行う2枚以上の攪拌羽根を有する混練装置の総称である(以下、「プラインタリーミキサー」と呼称する)。

[0057] 上記、混練工程時における各成分を添加して得た混合物の主成分であるプラインセトアセトアリリド顔料 (a) は、混練開始2〜20分以降にプラインセトアセトアリリド酸系共重合体 (b) を介して、該顔料 (a) 同士の合着が起こり、その凝集が進行してひとかたまりとなり団子状もしくは棒状の凝集体となることが好ましい。混練助剤 (e) を添加することによりこの凝集に要する時間が短縮され、より効率的で良好な混練が行われる。

前記の各添加成分がひとかたまりとなることによって、混合前の顔料粉末等を含む総量の見掛けの体積は大幅に減少し、その体積はおよそ60%に収縮する。

またこのとき、スチレン-アクリル酸系共重合体 (b) の塩基性化合物 (c) による中和が進行するため、その中和熱による温度上昇が起こるが、そ

の発熱を利用して温度を上述の添加時の好ましい範囲に制御することにより、混練に要する電力を節約することができる。

こうして得たビスアセトアリリド顔料 (a) を含むかたまりを用いて良好な混練を行うためには、該かたまりが常温で固形状の混合物であり、かつ種々の混練装置により十分な剪断力を与えて展延可能であることが重要である。固形状の混合物が硬すぎると、装置の破損や、顔料粒子の破壊による色相や光沢に悪影響をもたらすことがある。

このため、効率的で良好な混練を行うためには、混練工程で用いる各成分の添加量を既述の範囲とすることが好ましい。

[0058] 混練工程における混練で固形混合物に十分な剪断力を与えることが可能な、添加成分がひとかたまりとなるとなった混練に好適な状態を得るためには、ビスアセトアリリド顔料 (a) 以外の成分を、ビスアセトアリリド顔料 (a) に対して一度に添加せずに、段階的に添加していくことが好ましい。

混練時間は特に限定されないが、0.2～6時間の範囲が好ましく、0.5～3時間であるとさらに好ましい。0.2時間に満たない混練時間では樹脂による顔料表面の被覆が完遂しない傾向があり、また6時間を超える混練を行うと生産性を低下させたり、顔料の破壊を招き色相や光沢の変化を生じることがある。

[0059] このようにして得られた顔料分散体は常温で固形の着色混練物であり、顔料表面が樹脂で被覆されたマイクロカプセル型の変性顔料として長期の保管や取り扱い扱いに便利である。

本発明の顔料分散体の形成においては、混練時に被混練物が良好に混練され得る強い剪断力が発生できる範囲で、混練装置の回転数を適宜設定すること

本発明で用いた混練助剤 (e) の使用に伴う効果は、混練助剤として用いた前記界面活性剤についてその効果の発現が、それ以外の界面活性剤に比較して特に顕著に認められものと考えられる。また本発明の効果の発現は、本

比較例に示す通り、ビスアセトアリリド顔料 (a) と本願で用いた混練助剤 (e) との組み合わせに特有と考えられ、基本的な化学構造が異なり表面特性が異なると考えられるビグメソイエロー 185 に対しては認められない。

このことは、ビスアセトアリリド顔料 (a) の表面性状の特殊性を考慮することで説明できる。すなわちビスアセトアリリド顔料 (a) は、芳香族環、エスナル結合、アミド結合に富んでおり、 π - π 相互作用や水素結合が、樹脂との相互作用に一定の役割を担い、樹脂との強い総合作用を有する原因となっていると考えられる。このため混練工程における顔料表面の樹脂被覆における混練助剤 (e) の効果も、より顕著に発現されると考えられる。

[0060] 本発明の水性顔料分散液の製造方法における分散工程では、混練工程を経た作製された顔料分散体である固形着色混練物を水または水を主成分として含有する水性媒体と混合させることで、簡単に顔料分散液を得ることが可能である。このとき他の染料等の色材と混合して分散させることも出来る。かかる色材の混合により緑がかった、もしくは赤みがかった黄色の色相に調色することも可能である。ビスアセトアリリド顔料 (a) の顔料表面は塩基性化合物 (c) の添加により、親水性を増したスチレン-アクリル酸共重合体 (b) で十分に被覆され、かつその被覆プロセスは本願で用いた混練助剤 (e) を分散助剤として良好に進行して顔料組成物が作製される。このため該顔料組成物と水性媒体との混合により容易に水性顔料分散液を得ることができ、特に、一般的に用いられる顔料分散装置を用いなくとも顔料粒子の細かく揃った水性顔料分散液を得ることができる。かかる水性媒体との混合は攪拌羽と攪拌槽を有する汎用の攪拌機で行われて良く、例えば前述の混練装置であるプラナタリーミキサー等の中でそのまま攪拌することにより行われても良い。このようにして得られた分散液中の顔料濃度は、インクジェット記録用インクとしての使用を想定した場合、1〜30質量%とすることが好ましい。顔料濃度範囲がこの領域に満たないと、インクジェット記録用イン

ンクとして用いたときの印刷濃度が不足しやすく、また、この領域を超えると、粘度が高くなりすぎて取扱い性が悪くなる傾向がある。

[0061] 顔料分散体である着色混練物を水性媒体と混合し、水性媒体中に分散させるに際しては、より良好な分散、あるいは生産効率の向上のために、公知の分散装置を用いても良い。特にビーズ等を用いるメディア分散機等による分散の工程を導入することが効果的で、分散工程において水以外の成分を加える場合などに、液中の成分濃度の均一性を得る目的で使用することもできる。分散工程に使用されるメディアを用いた分散機としては、サンドミル、ペイントシェーカー、ボールミル、サンドグラインダー、ダイノームル、ディスパーマット、SCミル、スパイクミル、アジテーターミル、ピンミル等をあげることが出来る。しかし前述のとおり、本発明は分散機による顔料分散工程を必ずしも必要とせず、分散機を用いる場合は顔料表面の樹脂を脱離させないように、分散時間を10分以内、好ましくは5分以内の短時間に留め、過度な分散をさせないようにすることが好ましい。また分散工程で分散機を用いるときには、混練工程で作製した着色混練物と水性媒体を混合し、かつ水性媒体で希釈して、分散機の適性粘度にまで調整することが好ましく、 $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下の粘度まで低下させることが好ましい。

分散工程における水性媒体の混合方法としては、着色混練物と水性媒体を一度に混合してもよく、着色混練物に水性媒体を逐次攪拌しながら段階的に混合してもよいが、後者の方法を用いることにより、より効率的にまた、より分散性の良好な水性顔料分散液を製造することが可能である。混合の際の温度は特に限定されないが、 $5\sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲で好適に行われる。分散工程終了後に形成される水性顔料分散液の顔料濃度は $10\sim 20$ 質量%であることが好ましい。顔料濃度が $1\sim 7\%$ 程度に調整された該分散液は、適宜後述の追加成分を加え、粘度、顔料濃度をさらに調整してインクジェット記録用インクとして使用されるが、そのままインクジェット記録用インクとして用いることもできる。

また、顔料濃度の高い水性顔料分散液は、一旦インク用の中間体として保

管しておき、インクが必要になった時に該中間体に水や公知慣用のインク成分や、他の顔料分散液や染料などを添加してインクジェット記録用インクとするための保存用原料として用いることができる。

[0062] また、本発明では分散液中の粗大粒子を低減するために、第2工程（分散工程）の後に遠心分離工程やろ過工程を加えても良い。かかる粗大粒子の除去のための工程により吐出の安定性や、光沢を阻害する粗大粒子を低減することができる。

[0063] 本発明の水性顔料分散液からインクジェット記録用インクを製造するためには、水性顔料分散液をさらに水性媒体にて希釈して製造することができる。水性顔料分散液を希釈する水性媒体には湿潤剤が配合されていると、インクジェット記録用インクにおいて乾燥防止、粘度調整、濃度調整に寄与するため好ましい。湿潤剤としては顔料分散体を製造する混練工程で用いたものと同様のものを使用することができる。乾燥防止を目的とする湿潤剤のインク中の含有量は、3～50質量%であることが好ましい。

また、インクジェット記録用インクを調製する場合、被記録媒体の浸透性改良や、記録媒体上でのドット径調整を目的として浸透剤を添加することができる。浸透剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；エチレングリコールヘキシルエーテルやジエチレングリコールブチルエーテル等のアルキルアルコールのエチレンオキシド付加物；プロピレングリコールプロピルエーテル等のアルキルアルコールのプロピレンオキシド付加物等が挙げられる。インク中の浸透剤の含有量は0.01～10質量%であることが好ましい。

インクジェット記録用インクを調製する場合、表面張力等のインク特性を調整するために、界面活性剤を添加することができる。このために添加することのできる界面活性剤は特に限定されるものではなく、混練のときに混練助剤（e）として添加した界面活性剤と異なっても、同じでも良い。具体的には各種のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等があげられ、これらの中ではアニオン性界面

活性剤、ノニオン性界面活性剤が好ましい。さらに必要に応じて、防腐剤、防黴剤、消泡剤、酸化防止材、紫外線吸収剤などのインクジェット記録用インクのための添加成分を適宜加えて、水性媒体の量、顔料濃度の調整が行われるが、分散工程において前記各種の添加成分が適宜配合された水性媒体を着色混練物と直接混合する方法を用いて、水性顔料分散液を作製し、該分散液からインクジェット記録用インクを作製しても良い。

本発明の水性顔料分散液、およびインクジェット記録用インクは加熱しても安定であり、本来沈降し易い顔料に対して、低粘度媒体中であっても沈降の少ない良好な安定性をもたらす。また本発明のインクジェット記録用インクを用いて、インクジェット記録法により形成された画像は優れた光沢を発現し、ピグメントイエロー 155 の本来の有する優れた耐光性と発色を兼備した高い品質を有する。

実施例

[0064] 以下に、実施例を用いて、本発明をさらに詳細に説明する。

以下の合成例、実施例、比較例において、「部」及び「%」は「質量部」及び「質量%」を示す。

<合成例 1>

攪拌装置、滴下装置、還流装置を有する反応容器にメチルエチルケトン 100 部を仕込み、攪拌しながら反応容器内を窒素置換した。反応容器内を窒素雰囲気中に保ちながら加温し、メチルエチルケトン還流状態とした後、滴下装置からスチレン 77 部、アクリル酸 10 部、メタクリル酸 13 部及び重合触媒（和光純薬工業社製／「V-59」）8 部の混合液を 2 時間かけて滴下した。なお滴下の途中より、反応系の温度を 80℃に保った。

滴下終了後、同温度でさらに 25 時間反応を続けた。なお、反応の途中において、原料の消費状況を確認しながら、適宜、重合触媒を追加した。反応終了後、メチルエチルケトンを減圧下で留去し、得られた固体を粉碎して、このスチレン-アクリル酸系共重合体（A-1）の粉体を得た。その酸価は 152 mg KOH/g、重量平均分子量は 11000 であった。

なお、本発明における重量平均分子量は、GPC(ゲル・浸透・クロマトグラフィー)法で測定される値であり、標準物質として使用するポリスチレンの分子量に換算した値である。なお測定は以下の装置及び条件により実施した。

送液ポンプ：LC-9A

システムコントローラー：SLC-6B

オートインジェクター：SIL-6B

検出器：RID-6A

以上島津製作所社製

データ処理ソフト：SIC48011データステーション(システムインスツルメンツ社製)。

カラム：GL-R400(ガードカラム)+GL-R440+GL-R450+GL-R400M(日立化成工業社製)

溶出溶媒：THF

溶出流量：2ml/min

カラム温度：35℃

[0065] <合成例2>

合成例1の製造方法に準じ、反応条件を調整して、モノマー単位の組成比においてスチレン/アクリル酸/メタクリル酸=75/11/14(質量比)であり、重量平均分子量11100、酸価172mg KOH/g、ガラス転移点108℃であるスチレン-アクリル酸系共重合体(A-2)を合成した。

<合成例3>

合成例1の製造方法に準じ、反応条件を調整して、モノマー単位の組成比においてスチレン/アクリル酸/メタクリル酸=82/8/10(質量比)であり、重量平均分子量11200、酸価121mg KOH/g、ガラス転移点109℃であるスチレン-アクリル酸系共重合体(A-3)を合成した。

<合成例 4>

合成例 1 の製造方法に準じ、反応条件を調整して以下のスチレンーアクリル酸系共重合体を合成した。モノマー単位の組成比においてスチレン／アクリル酸／メタクリル酸＝80／9／11（質量比）であり、重量平均分子量 11400、酸価 135mg KOH/g、ガラス転移点 107℃であるスチレンーアクリル酸系共重合体（A-4）を合成した。

<合成例 5>

合成例 1 の製造方法に準じ、反応条件を調整して以下のスチレンーアクリル酸系共重合体を合成した。モノマー単位の組成比においてスチレン／アクリル酸／メタクリル酸＝75／11／14（質量比）であり、重量平均分子量 11500、酸価 172mg KOH/g、ガラス転移点 109℃であるスチレンーアクリル酸系共重合体（A-5）を合成した。

[0066] <実施例 1>

ピグメントイエロー 155

（クラリアント（株）製、Ink・Jet・Yellow・4GP）

500部

スチレンーアクリル酸系共重合体（酸価 155）（A-1）

100部

ジエチレングリコール 155部

サーフィノール CT 211 15部

8Nの水酸化カリウム水溶液（固形分濃度＝34質量％） 4

5. 6部

上記の成分を順に、60℃に保温された、50L容量のプラネタリーミキサー（井上製作所製 PLM-50）に投入し、自転回転数 59rpm、公転回転数 22rpmで混練を開始した。3分後に、混合物が凝集し、棒状となり、以降そのまま120分間混練を続けて、顔料分散体（固形着色混練物）を得た。混練中120分間の消費電流値は5～15アンペアで攪拌翼の回転周期に応じて増減を繰り返した。これは混合物が極めて高粘度の半固形である

ために、容器内部に均一に分布せず、攪拌翼が、混合物を周期的にせん断する毎に大きな力がこれに加わることによる。

120分経過後、イオン交換水の1600部を4時間かけて徐々に添加し、液状にすることで顔料濃度が25.1質量%の均一な混合物を得た。

[0067] 得られた混合物をステンレスドラムに移送し、イオン交換水360部、ジエチレングリコール180部を加え、ピーズミル（浅田鉄工（株）製ナノミルNM-G-2L）に通じ、25℃の温度、1.67分の滞留時間で分散し水性顔料分散液を得た

。次いで、この分散液の2080部を、連続式遠心分離機（コクサ遠心機（株）製 H-600S、2L容量）に通じ、35℃の温度、18900Gの遠心力、12分間の滞留時間で連続的に遠心分離を行うことで、顔料濃度15.2質量%の水性顔料分散体を得た。

また、得られた水性顔料分散液を用いて、以下の配合により、顔料濃度が4質量%のインクジェット記録用インクを調製した。

水性顔料分散液	5.52部
2-ピロリジン	1.60部
トリエチレングリコールモノメチルエーテル	1.60部
アセチレングリコール系界面活性剤サーフノール440	0.10部
グリセリン	0.60部
イオン交換水	約11部

[0068] <実施例2>

サーフノールCT211の配合量を15部（顔料の3%）から5部（同1%）に変更する以外は、実施例1と同様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から実施例1と同様にして顔料濃度4質量%のインクジェット記録用インクを調整した。

＜実施例 3＞

サーフィノールCT211の配合量を15部から30部（顔料の6%）に変更する以外は、実施例1と同様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から実施例1と同様にして顔料濃度4質量%のインクジェット記録用インクを調整した。

＜実施例 4＞

酸価155のステレン-アクリル酸共重合体（A—1）に換えて、酸価172のステレン-アクリル酸共重合体（A—2）を用い、また8Nの水酸化カリウム水溶液（固形分濃度＝34質量%）の量を45.6部から50.6部に代えた以外は、実施例1と同様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から実施例1と同様にして顔料濃度4質量%のインクジェット記録用インクを調整した。

＜実施例 5＞

サーフィノールCT211に換えてサーフィノール440を用いる以外は、実施例1と同様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から実施例1と同様にして顔料濃度4質量%のインクジェット記録用インクを調整した。

[0069] ＜実施例 6＞

ステレン-アクリル酸共重合体（A—1）の量を100部から150部に代えた以外は、実施例1と同様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から実施例1と同様にして顔料濃度4質量%のインクジェット記録用インクを調整した。

＜実施例 7＞

ジエチレングリコール量の155部を115部に代えた以外は実施例1と同様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から実施例1と同様にして顔料濃度4質量%のインクジェット記録用インクを調整した。

＜実施例 8＞

ジエチレングリコール量の155部を140部に代えた以外は実施例1と同

様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から実施例 1 と同様にして顔料濃度 4 質量%のインクジェット記録用インクを調整した。

<実施例 9>

ジエチレングリコール量の 1 5 5 部を 1 9 4 部に代えた以外は実施例 1 と同様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から実施例 1 と同様にして顔料濃度 4 質量%のインクジェット記録用インクを調整した。

<実施例 10>

サーフィノール C T 2 1 1 を同量のサーフィノール C T 1 1 1 に代えた以外は実施例 1 と同様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から実施例 1 と同様にして顔料濃度 4 質量%のインクジェット記録用インクを調整した。

[0070] <比較例 1>

サーフィノール C T 2 1 1 の 1 5 部に換えて、ジプロピレングリコール 4 0 部を用いる以外は、実施例 1 と同様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から実施例 1 と同様にしてインクジェット記録用インクを調整した。

<比較例 2 ~ 6>

実施例 1 において、1 5 部のサーフィノール C T 2 1 1 に代えて、表 1 に示す通り、1 5 部のサーフィノール 1 0 4 (比較例 2)、サーフィノール 4 2 0 (比較例 3)、サーフィノール 4 6 5 (比較例 4)、サーフィノール C T 2 2 1 (比較例 5)、またサーフィノール C T 2 3 1 (比較例 6) のそれぞれを 1 5 部用いた以外は、実施例 1 と同様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から顔料濃度 4 %のインクジェット記録用インクを調整した。

ここでサーフィノール 1 0 4、サーフィノール 4 2 0、サーフィノール 4 6 5、サーフィノール C T 2 2 1、サーフィノール C T 2 3 1 (いずれも日信化学工業社製) の組成は以下のようにになっている。

サーフィノール 1 0 4 (1, 4-ジイソブチル-1, 4-ジメチルブチン

ジオール、HLB値＝4)

サーフィノール420 (1, 4-ジイソブチル-1, 4-ジメチルブチンジオールのエチレンオキサイド20質量%付加物、HLB値＝4)

サーフィノール465 (1, 4-ジイソブチル-1, 4-ジメチルブチンジオールのエチレンオキサイド65質量%付加物、HLB値＝13)

サーフィノールCT221 (1, 4-ジイソブチル-1, 4-ジメチルブチンジオール20質量%と、アルキル基の炭素数11～15の2級アルコールとポリオキシエチレンのエーテル化合物63質量%を含有する混合物、HLB値＝13)

サーフィノールCT231 (1, 4-ジイソブチル-1, 4-ジメチルブチンジオール6質量%と、アルキル基の炭素数11～15の2級アルコールとポリオキシエチレンのエーテル化合物33質量%を含有する混合物、HLB値＝14)

[0071] <比較例7>

スチレン-アクリル酸共重合体(A-1)に換えて、スチレン-アクリル酸共重合体(A-3)を用い、また8Nの水酸化カリウム水溶液(固形分濃度＝34質量%)の量を45.6部から35.6部に代えた以外は実施例1と同様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から実施例1と同様にして顔料濃度4質量%のインクジェット記録用インクを調整した。

<比較例8>

スチレン-アクリル酸共重合体(A-1)に換えて、スチレン-アクリル酸共重合体(A-4)を用い、また8Nの水酸化カリウム水溶液(固形分濃度＝34質量%)の量45.6部を39.7部に代えた以外は実施例1と同様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から実施例1と同様にして顔料濃度4質量%のインクジェット記録用インクを調整した。

<比較例9>

スチレン-アクリル酸共重合体(A-1)に換えて、スチレン-アクリル酸共重合体(A-5)を用い、また8Nの水酸化カリウム水溶液(固形分濃度＝

3 4 質量%) の量 4 5. 6 部を 5 4. 1 部に代えた以外は実施例 1 と同様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から実施例 1 と同様にして顔料濃度 4 質量%のインクジェット記録用インクを調整した。

<比較例 1 0>

サーフィノール C T 2 1 1 の配合量を 1 5 部 (対顔料の 3 %) から 4 5 部 (対顔料の 9 %) に変更する以外は、実施例 1 と同様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から実施例 1 と同様にして顔料濃度 4 質量%のインクジェット記録用インクを調整した。

<比較例 1 1>

実施例 1 において、サーフィノール C T 2 1 1 を省いた以外は、実施例 1 と同様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から実施例 1 と同様にして顔料濃度 4 質量%のインクジェット記録用インクを調整した。

[0072] <参考例 1>

ピグメントイエロー 1 5 5 に換えてピグメントイエロー 1 8 5 を使用する以外は、実施例 1 と同様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から実施例 1 と同様にして顔料濃度 4 質量%のインクジェット記録用インクを調整した。

<参考例 2>

サーフィノール C T 2 1 1 の配合量を 1 5 部から 0 部に変更する以外は、参考例 1 と同様にして水性顔料分散液を作製し、該水性顔料分散液から参考例 1 と同様にして顔料濃度 4 質量%のインクジェット記録用インクを調整した。

以上の実施例及び比較例で作製した水性顔料分散液、及びインクジェット記録用インクについて、以下の評価項目と評価方法で評価を行った。

[0073] <分散性評価>

得られた水性顔料分散液の分散粒子の粒径、粘度及び沈降性を測定して、分散性及び長期分散安定性を評価した。

<粒径・粘度の測定>水性顔料分散液の分散粒子の粒径は「マイクロトラッ

クUPA150」(リージ・アンド・ノースラップ(Leeds & Northrup社製)を用い、実施例及び比較例で作製した水性顔料分散液を1000倍に希釈したのち、分散粒子の体積平均粒径を水性顔料分散液中の分散粒子の粒径として測定した。

粘度はE型粘度計(TVE-20L、トキメック社製)を用いて25℃にて測定した。

＜沈降性の測定＞

沈降性は、実施例及び比較例において作製した顔料濃度4質量%のインクジェットインクを、10mL容量のガラスバイアル中に25℃で2週間保存し、保存後に倒置してその底部への沈降を目視で以下の評価基準にて観察した。沈降性を感度良く測定できる本方法の評価は以下の基準で行った。

沈降性大・・・ガラスバイアルを倒置したときに壁面に顔料粒子の付着が顕著である。

沈降性中・・・ガラスバイアルを倒置したときに壁面に顔料粒子の付着が認められる。

沈降性小・・・ガラスバイアルを倒置したときに壁面に顔料粒子の付着がほとんど認められない。

[0074] ＜インクジェット記録用インクの評価＞

＜光沢の評価＞

実施例、及び比較例で作製した顔料濃度4質量%のインクジェット記録用インクを、インクジェットプリンターEM-930C(EPSON社製)のブラックカートリッジ位置に搭載し、記録媒体1としてPremium Glossy Photo Paper(EPSON社製)を用いて、50%及び95%画像濃度の記録を行い、得られた画像の光沢を「Micro-TRI-Gloss」(BYK-Gardner社製)を用いて、20°の角度の光沢値として測定した。同様に、記録媒体2としてPhoto Gallery Glossy Paper(OLYMPUS社製)において同様の評価をおこない光沢値を得た。

記録媒体 1 での 5 0 % 及び 9 5 % 画像濃度にて、各々 3 0 以上、6 0 以上の光沢が得られれば良好であり実使用上問題ない。記録媒体 1 における 9 5 % の画像濃度において、光沢が 7 0 以上出ていれば良好である。また記録媒体 2 での 5 0 % 及び 9 5 % 画像濃度にて、各々 5 0 以上、7 0 以上の光沢が得られれば良好であり実使用上の問題がない。また記録媒体 2 における 5 0 % の画像濃度と 9 5 % の画像濃度のそれぞれで、光沢が 6 0 以上、また 7 5 以上出ていれば良好である。

[0075] <長期分散安定性評価>

光沢の評価に用いた各実施例、比較例のインクジェット記録用インクを、7 0 °C の温度条件下で 8 週間静置し、静置前後の体積平均粒径の変化を調べ、安定性の指標とした。粒径の増大が、8 % 以下であれば良好である。

[0076] [表 1]

表 1

	使用原料及び配合比率	分散性	長期分散安定性： a 7 0 °C 8 weeks	光沢											
				記録媒体 1 5 0 %	記録媒体 1 9 5 %	記録媒体 2 5 0 %	記録媒体 2 9 5 %								
使用 混練助剤	H L B	界面活性剤量 (対顔料 質量%)	使用 顔料	樹脂 酸量 (mg/KOH /g)	樹脂 の量 (対顔料 質量%)	固形 分率 (質量 %)	体積 平均 粒径 (nm)	沈降性 (長期 パット 法)	粘度 (mPa s)	安定性： 粒径増大 率 at 7 0 °C 8 weeks	記録媒体 1 5 0 %	記録媒体 1 9 5 %	記録媒体 2 5 0 %	記録媒体 2 9 5 %	
実施例 1	SF-CT211	10	3	Py155	155	20	76.5	79	小	2.9	2%	83	72	65	81
実施例 2	SF-CT211	10	1	Py155	155	20	76.4	87	小	3.1	3%	82	70	62	78
実施例 3	SF-CT211	10	6	Py155	155	20	74.1	88	小	3.2	4%	82	71	63	77
実施例 4	SF-CT211	10	3	Py155	172	20	75.2	94	小	3.2	7%	83	70	61	77
実施例 5	SF-440	8	3	Py155	155	20	75.5	102	小	3.5	1%	82	71	60	75
実施例 6	SF-CT211	10	3	Py155	155	30	76.9	85	小	3.9	5%	83	71	60	75
実施例 7	SF-CT211	10	3	Py155	155	20	79.4	95	小	3.4	2%	83	72	64	79
実施例 8	SF-CT211	10	3	Py155	155	20	76.9	83	小	3.1	3%	83	73	64	81
実施例 9	SF-CT211	10	3	Py155	155	20	72.0	94	小	3.4	2%	82	70	61	77
実施例 10	SF-CT111	10	3	Py155	155	20	75.5	86	小	3.2	4%	82	70	64	77
比較例 1	ソラレック カワール	-	8	Py155	155	20	73.2	95	中	3.2	4%	26	66	51	75
比較例 2	SF-104	4	3	Py155	155	20	75.5	120	中	3.2	2%	25	65	55	74
比較例 3	SF-420	4	3	Py155	155	20	75.5	121	中	3.3	2%	25	66	55	74
比較例 4	SF-465	13	3	Py155	155	20	75.5	112	中	3.2	5%	24	65	52	70
比較例 5	SF-CT221	14	3	Py155	155	20	75.5	125	中	3.2	3%	23	64	54	74
比較例 6	SF-CT231	14	3	Py155	155	20	75.5	137	中	3.3	3%	24	64	55	72
比較例 7	SF-CT211	8	3	Py155	121	20	76.0	154	大	3.1	1%	20	45	41	64
比較例 8	SF-CT211	8	3	Py155	135	20	75.8	138	大	3.1	3%	22	47	42	59
比較例 9	SF-CT211	8	9	Py155	155	20	75.0	99	中	3.5	24%	27	52	44	69
比較例 10	SF-CT211	8	3	Py155	155	20	72.6	102	中	3.1	2%	26	62	42	75
比較例 11	無し	8	0	Py155	155	20	76.9	115	大	4.0	3%	20	50	42	72
参考例 1	SF-CT211	8	3	Py185	155	20	75.5	202	大	5.2	5%	18	31	34	30
参考例 2	無し	-	0	Py185	155	20	76.9	190	大	4.8	4%	17	23	36	31

[0077] 表 1 から明らかなように、実施例 1 ～ 1 0 の水性顔料分散液は体積平均粒

径が小さく、バイアルテストを行ったときの沈降が小さい。また水性顔料分散液から作製したインクジェット記録用インクは、7 0 °C の長期保存後も粒径が増大せず。該インクを用いて画像を形成したときには、比較例のものに比べて高い光沢を示す。

アセチレングリコール系の界面活性剤であってもHLB値が8～12の範囲に入らないものは、バイアルテストを行ったときの沈降が増加し光沢も低下する（比較例2～比較例6）。また、本発明で規定するスチレン-アクリル酸系共重合体（b）の酸価の範囲（比較例7～比較例9）、混練助剤（e）とビスアセトアセト顔料の配合質量比（e）／（a）の範囲が重要で（比較例10、比較例11）、本発明で規定した範囲を外れると沈降が増加し、光沢が低下することがわかる。

さらにC. I. ピグメントイエロー185について、混練助剤（e）の効果を確認したところ、本発明で用いる混練助剤（e）を使用して混練を行っても、沈降の低下も光沢の増加も確認できず、本混練助剤（e）による効果が、C. I. ピグメントイエロー155をはじめとする、極めて限られた顔料にしか発現しないことがわかった（参考例1、参考例2）。

なお、上記実施例と比較例に記載したインクジェット記録用インクについては、光沢測定用の全面印刷サンプルを作製する時点で、いずれも良好な吐出性を有することが確認できた。

産業上の利用可能性

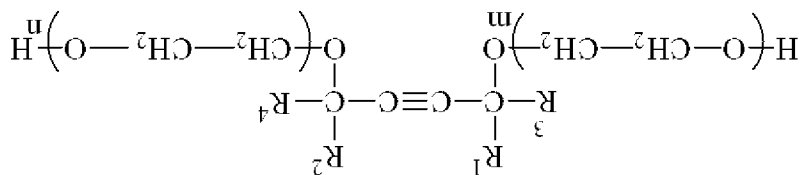
[0078] 本発明の顔料組成物を水性媒体中に分散して得られる水性顔料分散液は、インクジェット記録用インクの主成分として使用され、粗大粒子の極めて少ない分散安定性の優れたインクとして高い光沢の画像を形成可能である。

請求の範囲

[請求項1]

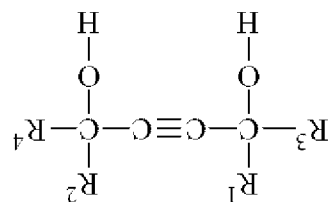
ビスアセトアリリド顔料 (a)、スチレン-アクリル酸系共重合体 (b)、塩基性化合物 (c)、湿潤剤 (d) 及び混練助剤 (e) を含有する混合物を混練して得られる常温で固形の顔料組成物であつて、

前記混練助剤 (e) は下記一般式 (1)



(1)

(式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が1～8の直鎖または分岐のアルキル基を表し、m及びnはそれぞれ独立して同時に0でない0～20の整数を表す。) で表わされる化合物からなる界面活性剤、および/または下記一般式 (2)

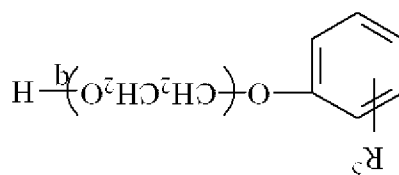


(2)

(式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が1～8の直鎖または分岐のアルキル基を表す。) で表される化合物と、

アルキル基の炭素数が12～14のポリオキシエチレンアルキエーテル、及び/又は

下記一般式 (3)



(3)

(a) は 1 ～ 30 の整数を表し、R⁵ は炭素数が 7 ～ 11 の直鎖または分岐のアルキル基を表す。)

で表されるエーテル系化合物を含有する混合物からなる界面活性剤を含有し、8 ～ 12 の HLB 値を有し、前記混練助剤 (e) とビスアセトアセトアリリド顔料 (a) の質量比 (e) / (a) が 0.5 / 1.0 ～ 7 / 10.0 であり、かつ前記アクリル酸系共重合体 (b) の酸価が 145 ～ 175 であることを特徴とする顔料組成物。

[請求項2]

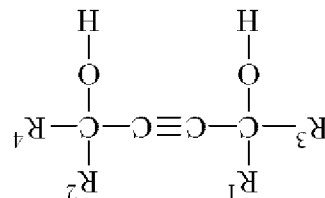
前記一般式 (1) の R¹、R²、R³、R⁴ はそれぞれ独立して主鎖の炭素数 1 ～ 4 の直鎖または分岐のアルキル基であり、m 及び n はそれぞれ独立して同時に 0 でない 0 ～ 10 の整数を表す請求項 1 に記載の顔料組成物。

[請求項3]

前記一般式 (1) の R¹ 及び R² がメチル基であって、R³ 及び R⁴ がイソブチル基であり、m 及び n はそれぞれ独立して同時に 0 でない 0 ～ 6 の整数を表す請求項 2 に記載の顔料組成物。

[請求項4]

前記混練助剤 (e) は下記一般式 (2)



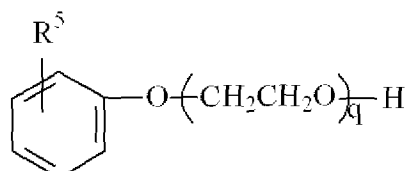
(2)

(式中、R¹、R²、R³、R⁴ はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が 1 ～ 8 の直鎖または分岐のアルキル基を表す。)

で表される化合物と、

アルキル基の炭素数が 12 ～ 14 のポリオキシエチレンアルキルエーテル、及び／又は

下記一般式 (3)



(3)

(q は 1 ～ 30 の整数を表し、R⁵ は炭素数が 7 ～ 11 の直鎖または分岐のアルキル基を表す。)

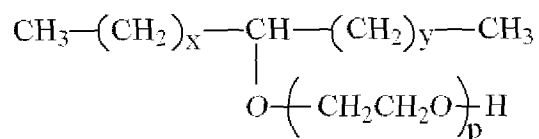
で表されるエーテル系化合物を含有する混合物からなる界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の顔料組成物。

[請求項 5]

前記アルキル基の炭素数が 12 ～ 14 のポリオキシエチレンアルキルエーテルは、アルキル基の炭素数が 12 ～ 14 の 2 級アルコールと、ポリオキシエチレンとのエーテルである請求項に 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の顔料組成物。

[請求項 6]

前記アルキル基の炭素数が 12 ～ 14 のポリオキシエチレンアルキルエーテルは、下記一般式 (4)



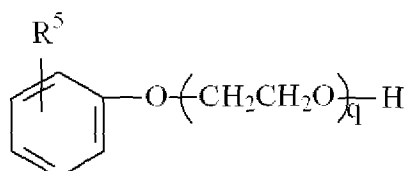
(4)

(式中、x、y は x + y が 9 ～ 11 の正の整数を表し、p は 2 ～ 30 の整数を表す。)

で表される化合物である請求項 5 に記載の顔料組成物。

[請求項 7]

前記一般式下記一般式 (3)



(3)

(qは1～30の整数を表し、R5は炭素数が7～11の直鎖または分岐のアルキル基を表す。)

で表される化合物はポリオキシエチレンニルフェニルエーテルである請求項1～6のいずれか1項に記載の顔料組成物。

[請求項8]

ビスアセトアセトアリリド顔料(a)がC. 1. ピグメントイエロ155である請求項1～7のいずれか1項に記載の顔料組成物。

[請求項9]

スチレン-アクリル酸系共重合体(b)とビスアセトアセトアリリド顔料との質量比(b)/(a)が10/100～40/100であり、
湿潤剤(d)とビスアセトアセトアリリド顔料(a)との質量比(d)/(a)が16/100～35/100である請求項1～8のいずれか1項に記載の顔料組成物。

[請求項10]

前記常温で固形の顔料組成物は固形分率が70～90質量%である請求項1～9のいずれか1項に記載の顔料組成物。

[請求項11]

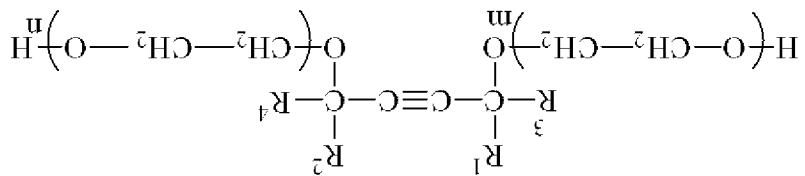
請求項1～10のいずれか1項に記載の顔料組成物を水性媒体中に分散して得られる水性顔料分散液。

[請求項12]

請求項11に記載の水性顔料分散液を主成分として含有するインクジェット記録用インク。

[請求項13]

ビスアセトアセトアリリド顔料(a)、スチレン-アクリル酸系共重合体(b)、塩基性化合物(c)、湿潤剤(d)、及び混練助剤(e)を含有する混合物を混練して、常温で固形の顔料組成物を製造する混練工程と、前記顔料組成物を水性媒体中に分散する分散工程を有し、前記混練助剤(e)は下記一般式(1)

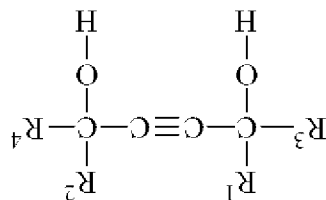


(1)

(式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が1～8の直鎖または分岐のアルキル基を表し、m及びnは同時に0でない0～20の整数を表す。)

で表わされる化合物からなる界面活性剤、および/または

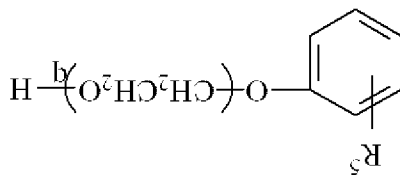
下記一般式(2)



(2)

(式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が1～8の直鎖または分岐のアルキル基を表す。)

で表される化合物と、アルキル基の炭素数が12～14のポリオキシエチレンアルキルエーテル、または下記一般式(3)



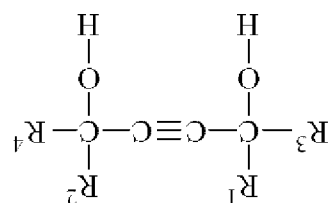
(3)

(qは1～30の整数を表し、R⁵は炭素数が7～11の直鎖または分岐のアルキル基を表す。)

で表されるエーテル系化合物を含有する混合物からなる界面活性剤であって、8～12のHLB値を有し、前記混練助剤(e)とビスアセトアセトアリリド顔料(a)の質量比(e)/(a)が0.5/1.0～0.7/1.0であり、かつ前記混練工程で使用するスチレン-アクリル酸系共重合体(b)の酸価が145～175であることを特徴とする水性顔料分散液の製造方法。

前記界面活性剤(e)が下記一般式(2)

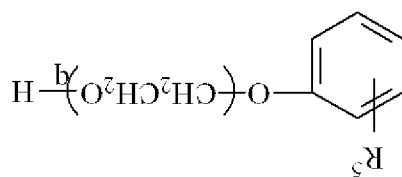
[請求項14]



(2)

(式中、R¹、R²、R³、R⁴はそれぞれ独立して主鎖の炭素数が1～8の直鎖または分岐のアルキル基を表す。)

で表される化合物と、アルキル基の炭素数が12～14のポリオキシエチレンアルキルエーテル、及び／又は下記一般式(3)



(3)

(qは1～30の整数を表し、R⁵は炭素数が7～11の直鎖または分岐のアルキル基を表す。)

で表される化合物を含有する混合物からなる界面活性剤を含有する請求項13に記載の水性顔料分散液の製造方法。

[請求項15]

ビスアセトアリリド顔料がC. 1. ピグメントイエロー155である請求項13または14に記載の水性顔料分散液の製造方法。

[請求項16]

前記混練工程におけるスチレン-アクリル酸系共重合体(b)とビスアセトアリリド顔料(a)との質量比(b)/(a)が10/100～40/100であり、湿潤剤(d)とビスアセトアリリド顔料(a)との質量比(d)/(a)が16/100～35/100である請求項13～15のいずれか1項に記載の水性顔料分散液の製造方法。

[請求項17]

前記常温で固形の顔料組成物は固形分率が70～90質量%である請求項13～16のいずれか1項に記載の水性顔料分散液の製造方法。

[請求項18] 請求項 1 3 ～ 1 7 に記載の水性顔料分散液の製造方法で製造された水性顔料分散液を主成分として含有するインクジェット記録用インク。