

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6730639号
(P6730639)

(45) 発行日 令和2年7月29日(2020.7.29)

(24) 登録日 令和2年7月7日(2020.7.7)

(51) Int. Cl.	F 1
BO1F 17/42 (2006.01)	BO1F 17/42
CO9D 11/00 (2014.01)	CO9D 11/00
BO1J 13/00 (2006.01)	BO1J 13/00
BO1F 17/38 (2006.01)	BO1F 17/38
CO9D 17/00 (2006.01)	CO9D 17/00

請求項の数 8 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2018-86534 (P2018-86534)	(73) 特許権者	000226666
(22) 出願日	平成30年4月27日 (2018. 4. 27)		日信化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2019-188368 (P2019-188368A)		福井県越前市北府二丁目17番33号
(43) 公開日	令和1年10月31日 (2019. 10. 31)	(74) 代理人	110002240
審査請求日	令和2年3月31日 (2020. 3. 31)		特許業務法人英明国際特許事務所
早期審査対象出願		(72) 発明者	西川 知志
			福井県越前市北府二丁目17番33号 日信化学工業株式会社内
		審査官	山本 悦司

最終頁に続く

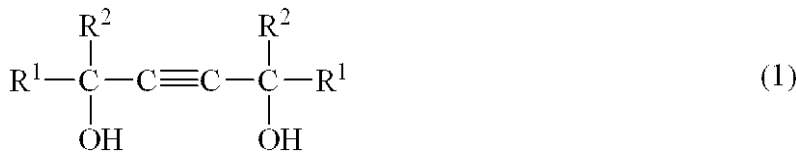
(54) 【発明の名称】 分散剤、分散体及びインク組成物、並びにこれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記式(1)

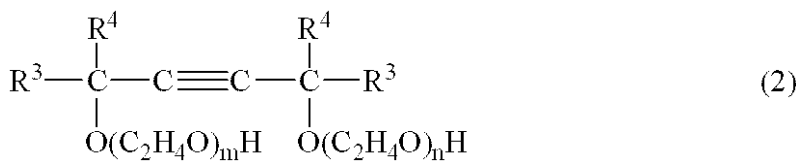
【化1】



(式中、R¹及びR²はそれぞれ炭素数1～5のアルキル基を示す。)

で表されるアセチレングリコール及び下記式(2)

【化2】

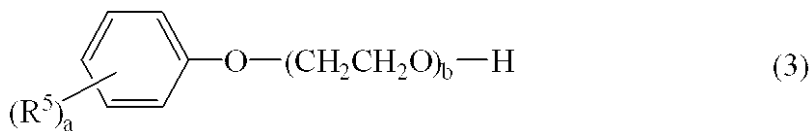


(式中、R³及びR⁴はそれぞれ炭素数1～5のアルキル基を示し、m及びnはそれぞれ0.5～25の正数であり、m+nは1～40である。)

で表されるアセチレングリコールのエトキシル化体から選ばれる少なくとも1種の化合物：0.5～30質量%

(B) 下記式(3)

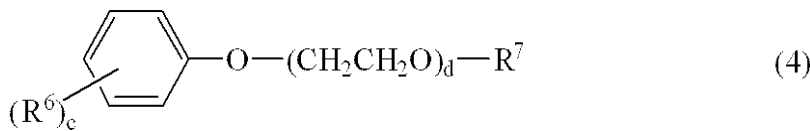
【化3】



(式中、aは1～4の整数であり、bは1～30の整数、R⁵はアリール基である。) で表されるノニオン系アリールフェノール化合物：5～98質量%

(C) 下記式(4)

【化4】



(式中、cは1～4の整数であり、dは1～30の整数、R⁶はアリール基、R⁷はアニオン性基である。)

で表されるアニオン系アリールフェノール化合物：1～70質量%

を含有することを特徴とする分散剤。

【請求項2】

上記式(3)及び式(4)において、R⁵及びR⁶が、スチリル、ベンジル又はクミル基である請求項1記載の分散剤。

【請求項3】

上記式(4)において、R⁷が、リン酸塩、スルホン酸塩又は硫酸塩である請求項1又は2記載の分散剤。

【請求項4】

分散染料又は顔料の水溶性分散用である請求項1～3のいずれか1項記載の分散剤。

【請求項5】

分散剤と、分散染料及び/又は顔料と、水性溶媒とを含有し、上記分散剤が請求項1～3のいずれか1項記載の分散剤であることを特徴とする分散体。

【請求項6】

請求項5記載の分散体を含有することを特徴とするインク組成物。

【請求項7】

請求項1～3のいずれか1項記載の分散剤と、分散染料及び/又は顔料と、水性溶媒とを混合分散する工程とを含むことを特徴とする分散体の製造方法。

【請求項8】

請求項1～3のいずれか1項記載の分散剤と、分散染料及び/又は顔料と、水性溶媒とを混合分散して分散体を得る工程と、該分散体と、水、水溶性有機溶媒、樹脂、紫外線吸収剤、酸化防止剤、pH調整剤、防腐剤及び粘度調整剤の群から選ばれる少なくとも1種の物質とを混合する工程とを含むことを特徴とするインク組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に、分散染料や顔料を分散させるために用いられる分散剤、分散体及びインク組成物、並びにこれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、分散染料や顔料はインクの着色剤として使用されている。分散染料や顔料をインクに使用する場合は、微粒子化した分散染料や顔料を水に分散させる必要がある。しかしながら、分散染料や顔料は水に不溶であるため、分散染料や顔料を分散状態にして、長期間安定に保つためには分散剤が重要となる。このような分散剤としては、ノニオン性

10

20

30

40

50

界面活性剤、アニオン性界面活性剤、高分子界面活性剤等が提案されている。

【0003】

例えば、特許文献1や特許文献2には、アセチレン基を含有するノニオン系界面活性剤は顔料分散剤として有用であることが開示されている。しかしながら、アセチレン基を含有するノニオン系界面活性剤は、インクの浸透性と抑泡性には優れているものの、他の分散剤と比較して分散に時間を要するなど分散能力は劣る傾向にある。

【0004】

また、特許文献3には、ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物、ポリカルボン酸グラフトポリマー及びポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテルから選ばれる2種類以上を含有する顔料分散体が開示されている。しかしながら、この場合も顔料に対する分散剤の添加量が多く、改善の余地がある。更に、この分散剤は起泡が生じやすいため、インクジェットインク等に使用する際は湿潤剤や浸透剤を添加する必要がある。

【0005】

分散染料や顔料の分散剤として、特許文献4では、スチレン/アクリル酸/アクリル酸アルキルエステルの共重合体を用い、特許文献5では、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物を用い、特許文献6では、スチレン/アクリル共重合体を用いている。しかしながら、このような高分子化合物の分散剤を用いると、分散体が高粘度となり調製が困難になる。また、インク組成物とした場合には、乾燥しやすいという欠点もある。更に、特許文献7には、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類に代表されるノニオン界面活性剤を使用しているが、その分散性能は満足できるものではなかった。

【0006】

さらに、出願人自身が先に出願した特願2017-202274号の明細書には、アセチレングリコール及びアセチレングリコールのエトシキル化体から選ばれる化合物と、アリールフェノール化合物を含有する分散剤を開示している。その分散性能は赤色染料には効果的であったが、他の色の染料の分散性能は満足のいくものではなく、どの染料や顔料にも効果がある分散剤の開発が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

- 【特許文献1】特開2000-290578号公報
- 【特許文献2】特開2002-020673号公報
- 【特許文献3】特開2010-111826号公報
- 【特許文献4】国際公開第2014/156758号
- 【特許文献5】特開平8-127981号公報
- 【特許文献6】特開2016-175995号公報
- 【特許文献7】特開2011-174007号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、分散染料や顔料の種類に関わらず、少ない添加量でも分散染料や顔料を短時間で分散させることができ、更には、優れた濡れ性を発揮できる分散剤、優れた分散安定性を有する分散体及びこれらを用いたインク組成物、並びにこれらの製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

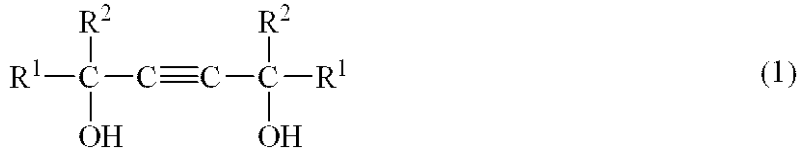
本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、アセチレン系界面活性剤と、ノニオン系とアニオン系の少なくとも2種のアリールフェノール化合物とを併用した分散剤を用いると、意外にも、少量の添加で優れた分散性、濡れ性及び消泡性を発揮し、分散時間を短縮できることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0010】

従って、本発明は、下記の分散剤、分散体及びインク組成物、並びにこれらの製造方法を提供する。

1. (A) 下記式(1)

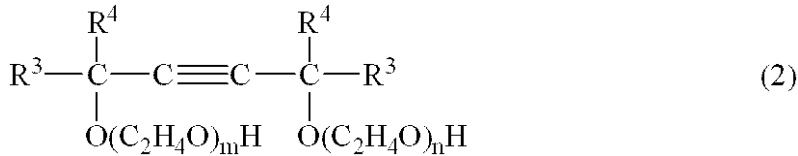
【化1】



(式中、R¹及びR²はそれぞれ炭素数1~5のアルキル基を示す。)

で表されるアセチレングリコール及び下記式(2)

【化2】



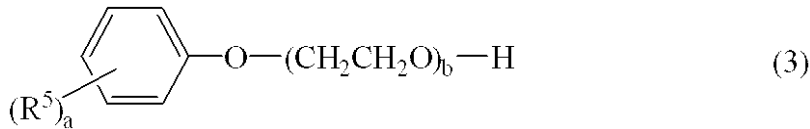
(式中、R³及びR⁴はそれぞれ炭素数1~5のアルキル基を示し、m及びnはそれぞれ0.5~25の正数であり、m+nは1~40である。)

で表されるアセチレングリコールのエトキシ化体から選ばれる少なくとも1種の化合物

: 0.5~30質量%

(B) 下記式(3)

【化3】

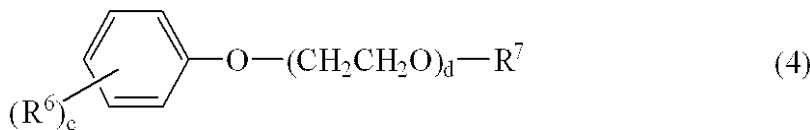


(式中、aは1~4の整数であり、bは1~30の整数、R⁵はアリール基である。)

で表されるノニオン系アリールフェノール化合物: 5~98質量%

(C) 下記式(4)

【化4】



(式中、cは1~4の整数であり、dは1~30の整数、R⁶はアリール基、R⁷はアニオン性基である。)

で表されるアニオン系アリールフェノール化合物: 1~70質量%

を含有することを特徴とする分散剤。

2. 上記式(3)及び式(4)において、R⁵及びR⁶が、スチリル、ベンジル又はクミル基である上記1記載の分散剤。

3. 上記式(4)において、R⁷が、リン酸塩、スルホン酸塩又は硫酸塩である上記1又は2記載の分散剤。

4. 分散染料又は顔料の水性溶媒分散用である上記1~3のいずれかに記載の分散剤。

5. 分散剤と、分散染料及び/又は顔料と、水性溶媒とを含有し、上記分散剤が上記1~3のいずれかに記載の分散剤であることを特徴とする分散体。

6. 上記5記載の分散体を含有することを特徴とするインク組成物。

7. 上記1~3のいずれかに記載の分散剤と、分散染料及び/又は顔料と、水性溶媒とを混合分散する工程とを含むことを特徴とする分散体の製造方法。

8. 上記1~3のいずれかに記載の分散剤と、分散染料及び/又は顔料と、水性溶媒とを混合分散して分散体を得る工程と、該分散体と、水、水溶性有機溶媒、樹脂、紫外線吸収

10

20

30

40

50

剤、酸化防止剤、pH調整剤、防腐剤及び粘度調整剤の群から選ばれる少なくとも1種の物質とを混合する工程とを含むことを特徴とするインク組成物の製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明の分散剤によれば、分散染料や顔料の種類に関わらず、少ない添加量で分散染料や顔料を分散させることができ、更には、分散時間を短縮することが可能である。また、この分散剤を用いた分散体及びインク組成物は、優れた濡れ性を発揮すると共に、分散安定性を発揮し得るものである。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の分散剤は、下記式(1)及び(2)で示されるアセチレングリコール及びアセチレングリコールのエトキシ化体から選ばれる少なくとも1種の化合物(以下(A)成分とする)と、ノニオン系アリールフェノール化合物(以下(B)成分とする)と、アニオン系アリールフェノール化合物(以下(C)成分とする)とを含有する。

【0013】

(A)成分のアセチレングリコールは、下記式(1)で表される。

【化5】



【0014】

上記式(1)中、R¹及びR²はそれぞれ炭素数1~5のアルキル基を示す。

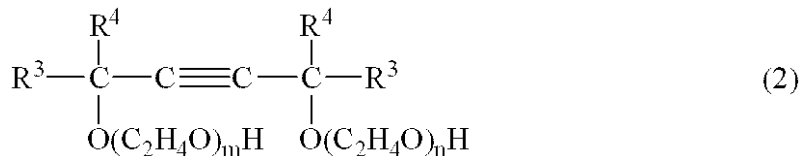
【0015】

上記式(1)で表されるアセチレングリコールとしては、例えば、2,5,8,11-テトラメチル-6-ドデシン-5,8-ジオール、5,8-ジメチル-6-ドデシン-5,8-ジオール、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、4,7-ジメチル-5-デシン-4,7-ジオール、2,3,6,7-テトラメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール等を挙げることができる。

【0016】

また、アセチレングリコールのエトキシ化体は、下記式(2)で表される。

【化6】



【0017】

上記式(2)中、R³及びR⁴はそれぞれ炭素数1~5のアルキル基を示し、m及びnはそれぞれ0.5~25の正数であり、m+nは1~40である。

【0018】

上記式(2)のアセチレングリコールのエトキシ化体としては、例えば、2,5,8,11-テトラメチル-6-ドデシン-5,8-ジオールのエトキシ化体(m+nの平均値:6)、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールのエトキシ化体(m+nの平均値:10)、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールのエトキシ化体(m+nの平均値:4)、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオールのエトキシ化体(m+nの平均値:4)等の上記アセチレングリコールのエチレンオキサイド誘導体を挙げることができる。上記式(2)におけるエチレンオキサイド単位の付加モル数は、それぞれ0.5~25モルであることが好適であり、ま

10

20

30

40

50

た、これらの付加モル総数は1～40モルであることが好適である。エチレンオキサイドの付加モル総数が40モルを超えると、水への溶解性が高くなり、起泡性が大きくなるため消泡効果が低下する。

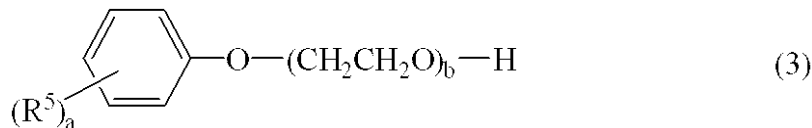
【0019】

(A)成分のアセチレングリコール類は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。また、(A)成分の配合量は、分散剤全体の0.5～30質量%であることが必須の要件であり、好ましくは1～20質量%である。(A)成分の配合量が0.5質量%未満であると、分散染料及び顔料に対する濡れ性が劣化し、30質量%を超えると、分散染料や顔料の分散性が悪化してしまう。

【0020】

次に、(B)成分のノニオン系アリールフェノール化合物は下記式(3)で表される。

【化7】



【0021】

上記式(3)中、aは1～4の整数であり、bは1～30の整数、R⁵はアリール基である。

【0022】

上記R⁵のアリール基としては、スチリル、ベンジル、クミル、ナフチル、フェニル、フェノキシ基が挙げられ、スチリル、ベンジル、クミル基が好ましい。

【0023】

上記式(3)で表されるノニオン系アリールフェノール化合物としては、具体的には、ポリオキシエチレンモノスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンテトラスチリルフェニルエーテルなどのスチリルフェノール化合物、ポリオキシエチレンモノベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテルなどのベンジルフェノール化合物、ポリオキシエチレンクミルフェニルエーテルなどのクミルフェノール化合物、ポリオキシエチレンナフチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンピフェニルエーテル、ポリオキシエチレンフェノキシフェニルエーテル等が例示される。これらは、1種又は2種以上を組合せて使用できる。好ましくは、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンクミルフェニルエーテルである。ここで、ポリオキシエチレン基の繰り返し単位数bは、1～30の整数であり、好ましくは15～30の整数である。bが1以上の整数であると、水性溶媒や他の添加剤との相溶性に優れることとなり、30以下の整数であると、粘度が高くなりすぎないため好適である。

【0024】

このようなアリールフェノール化合物としては、下記に記載されるものが例示される。スチリルフェノール化合物としては、例えば、第一工業製薬(株)製ノイゲンEAシリーズ、東邦化学工業(株)製TS-2000、TS-2600、SM-174N等の市販品を使用することができる。また、ベンジルフェノール化合物としては、例えば、花王(株)製エマルゲンB-66等の市販品を使用でき、クミルフェノール化合物としては、例えば、日本乳化剤(株)製のニューコールCMP系等の市販品を使用することができる。

【0025】

(B)成分の配合量は、分散剤全体の5～98質量%であることが必須の要件であり、好ましくは40～95質量%である。(B)成分の配合量が5質量%未満であると、分散染料や顔料の分散性が悪化し、98質量%を超えると、分散染料及び顔料に対する濡れ性

10

20

30

40

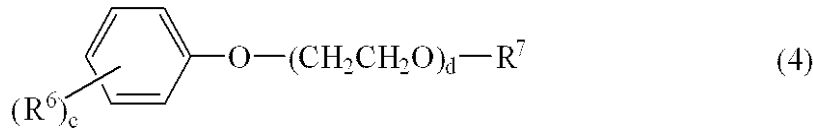
50

が劣化してしまう。

【0026】

(C)成分のアニオン系アリールフェノール化合物は下記式(4)で表される。

【化8】



【0027】

上記式(4)中、cは1~4の整数であり、dは1~30の整数、R⁶はアリール基、R⁷はアニオン性基である。

10

【0028】

上記R⁶のアリール基としては、スチリル、ベンジル、クミル、ナフチル、フェニル、フェノキシ基が挙げられ、スチリル、ベンジル、クミル基が好ましい。また、上記R⁷のアニオン性基としては、リン酸塩、スルホン酸塩又は硫酸塩が好ましい。

【0029】

上記式(4)で表されるアニオン系アリールフェノール化合物としては、具体的には、ポリオキシエチレンモノスチリルフェニルエーテルのリン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルのリン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩、ポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテルのリン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩、ポリオキシエチレンテラスチリルフェニルエーテルのリン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩などのスチリルフェノール化合物、ポリオキシエチレンモノベンジルフェニルエーテルのリン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩、ポリオキシエチレンジベンジルフェニルエーテルのリン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩、ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテルのリン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩などのベンジルフェノール化合物、ポリオキシエチレンクミルフェニルエーテルのリン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩などのクミルフェノール化合物、ポリオキシエチレンナフチルフェニルエーテルのリン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩、ポリオキシエチレンピフェニルエーテルのリン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩、ポリオキシエチレンフェノキシフェニルエーテルのリン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩等が例示される。これらは、1種又は2種以上を組合せて使用できる。好ましくは、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルのリン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩、ポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテルのリン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩であり、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレントリスチリルフェニルエーテル硫酸ナトリウムが特に好ましい。ここで、ポリオキシエチレン基の繰り返し単位数dは、1~30の整数であり、好ましくは15~30の整数である。dが1以上の整数であると、水性溶媒や他の添加剤との相溶性に優れることとなり、30以下の整数であると、粘度が高くなりすぎないため好適である。

20

30

40

【0030】

このようなアニオン系アリールフェノール化合物としては、下記に記載されるものが例示される。スチリルフェノール化合物としては、例えば、第一工業製薬(株)製ハイテノールNFシリーズ、プライサーFALシリーズ、東邦化学工業(株)製SM-210、クラリアントジャパン(株)製DISPERSOGENシリーズ等の市販品を使用することができる。

【0031】

(C)成分の配合量は、分散剤全体の1~70質量%であることが必須の要件であり、好ましくは3~60質量%である。(C)成分の配合量が1質量%未満であると、分散染料や顔料の分散性が悪化し、70質量%を超えると、泡立ちが増えるおそれがある。

50

【 0 0 3 2 】

本発明の分散剤は、プロペラ式攪拌機などを用いた公知の混合調製方法により、(A)成分、(B)成分、(C)成分とを混合することにより得ることができる。この場合、常温において固体の成分を用いる場合は、必要に応じて加熱混合してもよい。

【 0 0 3 3 】

本発明の分散体は、上記の分散剤と、分散染料及び/又は顔料と、水性溶媒とを含むものである。

【 0 0 3 4 】

上記分散体の構成成分について以下に説明する。

本発明の分散体において、分散剤の配合量は、分散染料及び顔料の100質量部に対して1~100質量部であることが好ましく、3~50質量部であることがより好ましく、5~20質量部であることが更に好ましい。分散剤の配合量が少なすぎると、分散染料や顔料を十分に分散させることができず、また、分散剤の配合量が多すぎると、分散体中に分散染料や顔料に吸着していない分散剤が多く存在することになり好ましくない。

10

【 0 0 3 5 】

分散染料は、特に限定されず公知のものを使用することができる。分散染料は、ベンゼンアゾ系(モノアゾ、ジスアゾ)、複素環アゾ系(チアゾールアゾ、ベンゾチアゾールアゾ、ピリドンアゾ、ピラゾロンアゾ、チオフェンアゾ等)、アントラキノン系、縮合系(キノフタロン、スチリル、クマリン等)等の化学構造に分類され、水溶性基をもたないため水に難溶で、分子量が2000以下で他の染料に比べて小さい等の特徴を有するものである。

20

【 0 0 3 6 】

本発明に好ましく使用できる分散染料を以下に例示する。

C. I. Disperse Yellow 3、4、5、7、9、13、24、30、33、34、42、44、49、50、51、54、56、58、60、63、64、66、68、71、74、76、79、82、83、85、86、88、90、91、93、98、99、100、104、114、116、118、119、122、124、126、135、140、141、149、160、162、163、164、165、179、180、182、183、186、192、198、199、202、204、210、211、215、216、218、224などの黄色染料；

30

C. I. Disperse Orange 1、3、5、7、11、13、17、20、21、25、29、30、31、32、33、37、38、42、43、44、45、47、48、49、50、53、54、55、56、57、58、59、61、66、71、73、76、78、80、89、90、91、93、96、97、119、127、130、139、142などの橙色染料；

C. I. Disperse Red 1、4、5、7、11、12、13、15、17、27、43、44、50、52、53、54、55、56、58、59、60、65、72、73、74、75、76、78、81、82、86、88、90、91、92、93、96、103、105、106、107、108、110、111、113、117、118、121、122、126、127、128、131、132、134、135、137、143、145、146、151、152、153、154、157、159、164、167、169、177、179、181、183、184、185、188、189、190、191、192、200、201、202、203、205、206、207、210、221、224、225、227、229、239、240、257、258、277、278、279、281、288、289、298、302、303、310、311、312、320、324、328などの赤色染料；

40

C. I. Disperse Violet 1、4、8、23、26、27、28、31、33、35、36、38、40、43、46、48、50、51、52、56、57、59、61、63、69、77などの紫色染料；

C. I. Disperse Green 6:1、9などの緑色染料；

50

C. I. Disperse Brown 1、2、4、9、13、19、21、27などの茶色染料；

C. I. Disperse Blue 3、7、9、14、16、19、20、26、27、35、43、44、54、55、56、58、60、62、64、71、72、73、75、79、81、82、83、87、91、93、94、95、96、102、106、108、112、113、115、118、120、122、125、128、130、139、141、142、143、146、148、149、153、154、158、165、167、171、173、174、176、181、183、185、186、187、189、197、198、200、201、205、207、211、214、224、225、257、259、267、268、270、284、285、287、288、291、293、295、297、301、315、330、333、359、360などの青色染料；

C. I. Disperse Black 1、3、10、24などの黒色染料等を好ましく使用できる。

【0037】

日本化薬(株)製の染料としては、Kayaset Black K-R、A-N、Kayalon Polyester Black S-200、EX-SF 300、G-SF、BR-SF、2B-SF 200、TA-SF 200、AUL-S、Kayaset Yellow K-CL、Kayalon Polyester Yellow 4G-E、Kayalon Polyester Light Yellow 5G-S、Kayaset Red K-BL、Kayacelon Red E-BF、SMS-5、SMS-12、Kayalon Polyester Red TL-SF、BR-S、BL-E、HL-SF、3BL-S200、AUL-S、Kayalon Polyester Light Red B-S200、Kayalon Polyester Rubine BL-S200、Kayaset Blue N、K-FL、MSB-13、Kayalon Polyester Blue BR-SF、T-S、Kayalon Polyester Light Blue BGL-S200、Kayalon Polyester Turq Blue GL-S200、Kayalon Polyester Blue Green FCT-S等を好ましく使用できる。

オリエント化学工業(株)製の染料としては、Valifast Black 3806、3810、3820、Oil Black BS、BY、B-85、860、Water Yellow 6C、Valifast Yellow 1101、1105、3110、3120、4120、4126、Oplas Yellow 130、140、Oil Yellow GG-S、105、107、129、818、Water Red 27、Valifast Red 1306、1355、2303、3311、3320、Valifast Orange 3210、Valifast Brown 2402、Oil Red 5B、Oil Pink 312、Oil Brown BB、Valifast Blue 1601、1603、1605、2606、3806、3820、Oil Blue #15、#613、613、N14、BOS等を好ましく使用できる。

住友化学(株)製の染料としては、Sumikaron Black S-BL、S-BF extra conc.、S-RPD、S-XE 300%、Sumikaron Yellow SE-4G、SE-5G、SE-3GL conc.、SE-RPD、Sumikaron Brilliant Flavine S-10G、Sumikaron Red E-FBL、E-RPD(E)、S-RPD(S)、Sumikaron Brilliant Red S-BF、S-BLF、SE-BL、SE-BGL、SE-2BF、SE-3BL(N)、Sumikaron Red E-FBL、E-RPD(E)、S-RPD(S)、Sumikaron Brilliant Red S-BF、S-BLF、SE-BL、SE-BGL、SE-2BF、SE-3BL(N)、Sumikaron Brilliant Blue S-BL、Sumikaron

10

20

30

40

50

Turquoise Blue S - GL、S - GL F grain等を好ましく使用できる。

BASF社製の染料としては、Basacryl Black X - BGW、Naozapon Black X - 51、X - 55、Neozapon Yellow 081、Lurafix Yellow 138等、Zapon Blue 807、Neozapon Blue 807、Lurafix Blue 590、660、Orasol Black RLI、RL、CN、Oracet Yellow 8GF、GHS、Orasol Red G、Oracet Pink RP、Orasol Blue GL、GN、2R等を好ましく使用できる。

田岡化学工業(株)製の染料としては、Oleosol Fast Black AR、RL、Oleosol Fast Pink FB、Rhodamine A、B、B gran.、Oleosol Fast Yellow 2G、Oleosol Fast Blue ELN等を好ましく使用できる。

保土谷化学工業(株)製の染料としては、Sphilon Black BNH、MH special等を好ましく使用できる。

三井化学(株)製の染料としては、PS Yellow GG、MS Yellow HD - 180、PS Red G、MS Magenta VP等を好ましく使用できる。

バイエル社製の染料としては、Ceres Blue GN 01等を好ましく使用できる。

住化カラー(株)製の染料としては、TS Yellow 118 cake、ESC Yellow 155、Sumiplast Yellow HLR、GC、TS Turq Blue 618、606、ESC Blue 655、660、Sumiplast Blues、OA等を好ましく使用できる。

【0038】

顔料は、特に限定されず公知のものを使用することができる。有機顔料としては、例えば、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料等のアゾ顔料、キナクトリン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、イソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、アントラキノン顔料、キノフタロン顔料、金属錯体顔料、ジケトピロロピロール顔料等の多環式顔料、フタロシアン顔料などが挙げられる。また、無機顔料としては、カーボンブラック、金属酸化物、金属水酸化物、金属硫化物、金属フェロシアン化物、金属塩化物等が挙げられ、更にカーボンブラックとしては、ファーンブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。

【0039】

顔料の具体例としては、C.I. Pigment Red 7、9、14、41、48 : 1、48 : 2、48 : 3、48 : 4、81 : 1、81 : 2、81 : 3、122、123、146、149、168、177、178、179、187、200、202、208、210、215、224、254、255、264などの赤色顔料；

C.I. Pigment Yellow 1、3、5、6、14、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、93、97、98、104、108、110、128、138、139、147、150、151、154、155、166、167、168、170、180、188、193、194、213などの黄色顔料；

C.I. Pigment Orange 36、38、43などの橙色顔料；

C.I. Pigment Blue 15、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 6、16、22、60などの青色顔料；

C.I. Pigment Green 7、36、58などの緑色顔料；

C.I. Pigment Violet 19、23、32、50などの紫色顔料；

C.I. Pigment Black 7などの黒色顔料が挙げられる。

これらの中でも、C.I. Pigment Red 122、C.I. Pigment Yellow 74、128、155、C.I. Pigment Blue 15 : 3

、15:4、15:6、C.I. Pigment Green 7、36、C.I. Pigment Violet 19、C.I. Pigment Black 7等を好ましく使用できる。

【0040】

分散体に含まれる分散染料及び/又は顔料は、その目的に応じて、種類、粒子径、処理方法等を適宜選択することができる。また、分散体に含まれる分散染料及び顔料については、1種のみで使用してもよいし、2種以上の複数種類で使用してもよい。

【0041】

分散体における分散染料及び顔料の濃度は、分散体100質量%中、1~50質量%であることが好ましく、5~50質量%であることがより好ましい。分散染料及び顔料の濃度が50質量%を超えると、分散体中において、分散染料及び顔料の密度が高くなり、自由な移動が妨げられることによって凝集してしまう可能性がある。

10

【0042】

水性溶媒は、水及び/又は水溶性有機溶媒を使用することができ、2種以上を混合して使用してもよい。水は、純水又はイオン交換水(脱イオン水)を用いることが好ましい。また、水溶性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコールなどのアルコール類、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、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコールなどのグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどのグリコールエーテル類、グリセリンなどの多価アルコール、*N*-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどの含窒素化合物類を用いることができる。分散体中の水及び水溶性有機溶媒の割合は、分散体100質量%中、5~95質量%であることが好ましく、30~90質量%であることがより好ましい。

20

【0043】

本発明の分散剤の製造方法については、特に、上述した分散剤と、分散染料及び/又は顔料と、水性溶媒とを混合分散する工程とを含むことが好適である。例えば、分散剤と、分散染料及び/又は顔料と、水性溶媒を、ペイントシェーカー、ビーズミル、ボールミル、ディソルバー、ニーダーなどの混合分散機を用いて混合し、分散体を得ることができる。また、常温において固体の成分を用いる場合は、必要に応じて加熱混合してもよい。

30

【0044】

分散体の粘度は、10.0 mPa·s以下が望ましく、5.0 mPa·s以下がより望ましい。また、分散体の粘度の下限値としては、1.0 mPa·s以上であることが望ましい。この場合の粘度は、25における条件である。

【0045】

分散体中の分散染料及び/又は顔料の平均粒子径については、分散染料及び/又は顔料の種類によるが、500 nm以下が望ましく、250 nm以下がより望ましく、150 nmが更に望ましい。ここで言う平均粒子径とは、メディア径(D50)のことを言う。

40

【0046】

分散体の静的表面張力は、50 mN/m以下が望ましく、45 mN/m以下がより望ましい。

【0047】

本発明のインク組成物は、上述した本発明の分散体を含有し、更に、樹脂、その他の添加剤を任意に含むものである。即ち、本発明のインク組成物は、下記(i)~(v)

(i) 分散剤

(ii) 分散染料及び/又は顔料

50

(i i i) 水及び / 又は水溶性有機溶媒

(i v) 樹脂

(v) 紫外線吸収剤、酸化防止剤、pH調整剤、防腐剤及び粘度調整剤の群から選ばれる1種又は2種以上の添加剤

を含有することが好適である。

【 0 0 4 8 】

インク組成物中の分散染料及び / 又は顔料の濃度は、インク組成物 1 0 0 質量%中、0 . 1 ~ 2 0 質量%であることが好ましく、より好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 質量%である。

【 0 0 4 9 】

インク組成物中の水及び / 又は水溶性有機溶媒の割合は、インク組成物 1 0 0 質量%中、5 0 ~ 9 9 質量%であることが好ましく、6 0 ~ 9 5 質量%であることがより好ましい。

10

【 0 0 5 0 】

インク組成物中に含まれる樹脂は、疎水基及び親水基を有しているポリマーであることが好ましい。このポリマーは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれる少なくとも1種の官能基を疎水基として有することが好ましい。また、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基、アミノ基、アミド基及びこれらの官能基から選ばれる少なくとも1種の官能基を親水基として有することが好ましい。このようなポリマーは、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等の官能基を有するモノマーやオリゴマー類を重合することによって得られる。具体的には、スチレン、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ブチルメタクリレート、(, 2 , 3 又は 4) - アルキルスチレン、(, 2 , 3 又は 4) - アルコキシスチレン、3 , 4 - ジメチルスチレン、 - フェニルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N , N - ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、N , N - ジメチルアクリルアミド、N - イソプロピルアクリルアミド、N , N - ジエチルアクリルアミド、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、その他アルキル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基のジエチレングリコール又はポリエチレングリコールの(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、その他含フッ素、含塩素、含珪素(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸アミド、(メタ)アクリル酸等の1官能の他に架橋構造を導入する場合は(モノ、ジ、トリ、テトラ、ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1 , 4 - ブタンジオール、1 , 5 - ペタンジオール、1 , 6 - ヘキサジオール、1 , 8 - オクタンジオール及び1 , 1 0 - デカンジオール等の(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリン(ジ、トリ)(メタ)アクリレート、ビスフェノールA又はFのエチレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等のアクリル基やメタクリル基を有する化合物を用いることができる。

20

30

40

【 0 0 5 1 】

インク組成物中の樹脂の割合は特に限定されないが、インク組成物 1 0 0 質量%中、0 ~ 3 0 質量%であることが好ましく、0 ~ 2 0 質量%であることがより好ましい。なお、インク組成物中に樹脂を配合する場合は、1 質量%以上とすることが好ましい。

【 0 0 5 2 】

その他、各種の添加剤をインク組成物に含有させることができる。添加剤としては、紫外線吸収剤、酸化防止剤、pH調整剤、防腐剤、粘度調整剤等が挙げられ、これらを適宜選択してインク組成物中に配合することができる。これらの添加剤は、分散染料及び / 又

50

は顔料、水及び/又は水溶性有機溶媒、樹脂とは別に、分散体及びインク組成物100質量%中における残部、具体的には、インク組成物100質量%中、0～10質量%の割合で配合させることができる。

【0053】

また、インク組成物の製造方法については、特に制限はないが、上述した分散剤と、分散染料及び/又は顔料と、水性溶媒とを混合分散して分散体を得る工程と、該分散体と、水、水溶性有機溶媒、樹脂、紫外線吸収剤、酸化防止剤、pH調整剤、防腐剤、粘度調整剤から選ばれる少なくとも1種の物質とを混合する工程とを含む方法を採用することが好適である。

【0054】

インク組成物は、インクジェット記録方式、ペン等の筆記用具による記録方式、その他の印刷方法によって記録媒体に塗工させる。本発明のインク組成物は、特にインクジェット記録方式に好ましく用いることができる。

【実施例】

【0055】

以下、実施例、参考例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において、部及び%はそれぞれ質量部、質量%を示す。

【0056】

[実施例1]

赤色分散染料であるPS Red G(三井化学(株)製、C.I. Disperse Red 60)15部、水性溶媒としてイオン交換水83.35部とジプロピレングリコール0.1部、(A)成分として化合物(A-1)0.05部、(B)成分として化合物(B-1)1.3部、(C)成分として化合物(C-1)0.2部、ジルコニアビーズ(径0.3mm)300部を、プラスチック容器(ポリプロピレン製、容量0.5L)に入れて、PAINT SHAKER(浅田鉄工(株)製)を用いて、5時間分散させた。分散後、ジルコニアビーズを濾別して分散体を得た。

【0057】

[実施例2～20、参考例、及び比較例1～6]

実施例1と同様の方法で、表1～3に示す組成の各例の分散体を作製した。

【0058】

表1～3に示す(A)成分及び(B)成分の詳細は、以下のとおりである。

(A-1): 2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオール
(A-2): 2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのエトキシ
ル化体(式(2)におけるm+nの平均値は4である。)

(A-3): 2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオールのエト
キシル化体(式(2)におけるm+nの平均値は4である。)

(B-1): 式(3)におけるR⁵がスチレン基、aの値が3、bの値が23であるスチ
リルフェノール化合物

(B-2): 式(3)におけるR⁵がスチレン基、aの値が3、bの値が17であるスチ
リルフェノール化合物

(B-3): 式(3)におけるR⁵がスチレン基、aの値が3、bの値が28であるスチ
リルフェノール化合物

(B-4): 式(3)におけるR⁵がスチレン基、aの値が2、bの値が17であるスチ
リルフェノール化合物

(B-5): 式(3)におけるR⁵がベンジル基、aの値が3、bの値が15であるベン
ジルフェノール化合物

【0059】

また、表1～3に示す(C)成分及び分散染料の詳細は、以下のとおりである。

(C-1): 式(4)におけるR⁶がスチレン基、R⁷が硫酸アンモニウム、cの値が3、

10

20

30

40

50

dの値が23であるスチリルフェノール化合物

(C-2):式(4)におけるR⁶がスチレン基、R⁷がリン酸エステル、cの値が2、dの値が12であるスチリルフェノール化合物

(DR-60):C.I.Disperse Red 60

(DY-54):C.I.Disperse Yellow 54

(DB-60):C.I.Disperse Blue 60

(DB-359):C.I.Disperse Blue 359

(DB-360):C.I.Disperse Blue 360

(DBr-27):C.I.Disperse Brown 27

【0060】

10

各分散体について、その粘度、平均粒子径、表面張力を下記の方法により測定した。その結果を表1に示す。

【0061】

粘度

TVE-20 E型粘度計(東機産業(株)製)を使用して、分散直後と60で1週間保存したときの分散体の粘度(25)を測定した。60で1週間後に粘度が変化しない方が安定性は良好である。

また、粘度の変化率(%)を以下の式にて計算した。変化率が少ない方が安定性は良好であり、変化率は40以下が好ましい。

変化率(%) = [(60 1週間後の粘度 - 分散直後の粘度) / 分散直後の粘度] × 100

20

【0062】

平均粒子径

FPAR-1000 濃厚系粒径アナライザー(大塚電子(株)製)を使用して、分散直後と60で1週間保存したときの分散体の平均粒子径(D50)を測定した。60で1週間後に平均粒子径が変化しない方が良好である。

また、平均粒子径の変化率(%)を以下の式にて計算した。変化率が少ない方が安定性は良好であり、変化率は40以下が好ましい。

変化率(%) = [(60 1週間後の平均粒子径 - 分散直後の平均粒子径) / 分散直後の平均粒子径] × 100

30

【0063】

表面張力

DY-500 高機能表面張力計(協和界面科学(株)製)を使用して、分散直後と60で1週間保存したときの分散体の静的表面張力を測定した。60で1週間後に表面張力が変化しない方が良好である。

また、静的表面張力の変化率(%)を以下の式にて計算した。変化率が少ない方が安定性は良好であり、変化率は10以下が好ましい。

変化率(%) = [(60 1週間後の静的表面張力 - 分散直後の静的表面張力) / 分散直後の静的表面張力] × 100

【0064】

40

【表 1】

成分配合量：質量部		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A)成分	A-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	A-2										
	A-3										
(B)成分	B-1	1.3	1.3	2.6	2.6	2.6	1.3	1.3	1.3	2.6	2.6
	B-2										
	B-3										
	B-4										
	B-5										
(C)成分	C-1	0.2	0.2	0.4	0.4	0.4	0.2				
	C-2							0.2	0.2	0.4	0.4
分散染料	DR-60	15						15			
	DY-54		15						15		
	DB-60			15						15	
	DB-359				15						15
	DB-360					15					
	DBr-27						15				
水性溶媒	水	83.35	83.35	81.85	81.85	81.85	83.35	83.35	83.35	81.85	81.85
	シプロピレン グリコール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
粘度 (mPa·s)	分散直後	1.8	1.8	1.8	3.0	2.0	1.7	1.8	1.7	1.7	3.4
	60°C×1週間	1.8	1.8	2.0	2.6	1.9	1.6	1.9	1.6	1.8	4.5
	変化率(%)	0	0	11	-13	-5	-6	6	-6	6	32
平均 粒子径 (nm)	分散直後	131	93	195	183	127	102	133	83	141	202
	60°C×1週間	129	95	198	183	148	121	138	94	143	221
	変化率(%)	-2	2	2	0	17	19	4	13	1	9
表面張力 (mN/m)	分散直後	38.5	38.0	38.1	38.4	38.9	39.0	38.3	36.7	38.0	37.9
	60°C×1週間	37.9	37.5	37.3	37.3	37.0	37.6	37.3	37.0	36.7	37.6
	変化率(%)	-2	-1	-2	-3	-5	-4	-3	1	-3	-1

10

20

30

【 0 0 6 5 】

【表 2】

成分配合量：質量部		実施例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
(A)成分	A-1	0.05	0.05			0.05	0.05	0.05		0.05	0.05
	A-2								0.3		
	A-3			0.3	0.3						
(B)成分	B-1	2.6	1.3							2.8	1.5
	B-2					2.6					
	B-3						2.6				
	B-4							2.6			
	B-5			2.6	2.6				2.6		
(C)成分	C-1			0.4		0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	1.5
	C-2	0.4	0.2		0.4						
分散染料	DR-60										
	DY-54										
	DB-60										
	DB-359										
	DB-360	15		15	15	15	15	15	15	15	15
	DBr-27		15								
水性溶媒	水	81.85	83.35	81.7	81.7	81.85	81.85	81.85	81.7	81.85	81.85
	ジプロピレン グリコール	0.1	0.1			0.1	0.1	0.1		0.1	0.1
粘度 (mPa·s)	分散直後	1.9	1.7	1.9	1.8	2.0	2.1	1.8	1.9	2.0	2.1
	60°C×1週間	2.1	1.6	1.9	2.0	2.0	2.2	1.8	2.0	1.9	2.2
	変化率(%)	11	-6	0	11	0	5	0	5	-5	5
平均 粒子径 (nm)	分散直後	121	90	151	135	146	119	122	134	124	133
	60°C×1週間	146	102	156	147	159	127	136	151	145	149
	変化率(%)	21	13	3	9	9	7	11	13	17	12
表面張力 (mN/m)	分散直後	37.5	37.8	32.9	32.6	37.1	39.7	38.5	31.2	38.0	40.7
	60°C×1週間	36.2	37.0	32.7	32.5	35.8	38.6	37.1	30.1	36.9	39.2
	変化率(%)	-3	-2	-1	0	-4	-3	-4	-4	-3	-4

10

20

30

【 0 0 6 6 】

【表 3】

成分配合量：質量部		参考例	比較例					
			1	2	3	4	5	6
(A)成分	A-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	A-2							
	A-3							
(B)成分	B-1	1.5	1.5	3.0	3.0	3.0	1.5	
	B-2							
	B-3							
	B-4							
(C)成分	C-1							1.5
	C-2							
分散染料	DR-60	15						15
	DY-54		15					
	DB-60			15				
	DB-359				15			
	DB-360					15		
	DBr-27						15	
水性溶媒	水	83.35	83.35	81.85	81.85	81.85	83.35	83.35
	シプロピレン グリコール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
粘度 (mPa・s)	分散直後	1.6	分散 直後 に分 離の ため 評価 できず	1.9	3.2	1.8	1.9	1.7
	60℃×1週間	1.7		2.7	6.6	2.4	1.6	1.6
	変化率(%)	6		42	106	33	-16	-6
平均 粒子径 (nm)	分散直後	124		117	182	131	87	163
	60℃×1週間	131		210	278	299	123	199
	変化率(%)	6		79	53	128	41	22
表面張力 (mN/m)	分散直後	37.1		35.4	37.1	36.5	37.5	48.0
	60℃×1週間	36.5		34.9	36.5	35.8	36.6	47.7
	変化率(%)	-2		-1	-2	-2	-2	-1

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2016-169321(JP,A)
国際公開第2015/115488(WO,A1)
中国特許出願公開第105348919(CN,A)
欧州特許出願公開第1010736(EP,A1)
米国特許第5716435(US,A)
米国特許出願公開第2017/0088739(US,A1)
米国特許第9745485(US,B2)
米国特許出願公開第2011/0198543(US,A1)
欧州特許出願公開第3315567(EP,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01F 17/42
B01F 17/38
B01J 13/00
C09D 11/00
C09D 17/00
CAplus/REGISTRY(STN)