

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年2月1日(01.02.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/021396 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 67/04 (2006.01) *C09D 11/322* (2014.01) 山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/027010 (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人 大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2017年7月26日(26.07.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-148082 2016年7月28日(28.07.2016) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 袋井 啓宣 (FUKUROI, Hironobu); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 植田 泰史 (UEDA, Yasufumi); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 清水 祐介 (SHIMIZU, Yusuke); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 津留 功 (TSURU, Isao); 〒6408580 和歌
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

(54) Title: MANUFACTURING METHOD FOR FINE ORGANIC PIGMENT

(54) 発明の名称: 微細有機顔料の製造方法

(57) Abstract: The present invention relates to: [1] a manufacturing method for a fine organic pigment having step 1 for blending a raw material organic pigment, a water-soluble inorganic salt, and a water-soluble organic solvent, and mixing the attained mixture, and step 2 for washing the mixture attained in step 1 using an aqueous solvent and filtering the mixture, the method including blending 0.8 to 8.0 parts by mass of a sulfonate dispersant with 100 parts by mass of the raw material organic pigment before or after the mixing performed in step 1 and before the filtration of step 2.; [2] a manufacturing method for a dispersion having step 3 in which dispersion processing is performed on a pigment mixture containing the fine organic pigment attained by the manufacturing method of [1], an organic solvent, and water; and [3] an ink manufacturing method having step 4 for blending the dispersion attained by the manufacturing method disclosed in [2] with at least one selected from water and an organic solvent.

(57) 要約: [1] 工程 1: 原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒とを配合し、得られる混合物を、混練する工程と、工程 2: 工程 1 で得られた混合物を、水性溶媒で洗浄し、濾過する工程と、を有し、工程 1 の混練前乃至は混練後、且つ工程 2 の濾過前に、前記原料有機顔料 1 0 0 質量部に対し 0. 8 質量部以上 8. 0 質量部以下のスルホン酸塩型分散剤を配合する、微細有機顔料の製造方法、 [2] 工程 3: 上記 [1] の製造方法により得られる微細有機顔料と、有機溶媒と、水と、を含む顔料混合物を分散処理する工程を有する、分散体の製造方法、及び [3] 工程 4: 上記 [2] に記載の製造方法により得られた分散体と、水及び有機溶媒から選ばれる少なくとも 1 種とを混合する工程を有する、インクの製造方法に関する。

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：微細有機顔料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、微細有機顔料の製造方法、分散体の製造方法、及びインクの製造方法に関する。

背景技術

[0002] インクジェット記録は、非常に細いノズルからインク液滴を吐出して記録部材にインクを付着させ、文字や画像等の印刷物を得る方法である。印刷物には高い印字濃度及び光沢性が求められ、またインクジェット記録用インクには高い吐出性が求められる。また、液晶ディスプレイ用のカラーフィルターには、高いコントラスト比及び輝度が求められる。そのため、インクジェット記録用インク及びカラーフィルター等に用いられる顔料は、その一次粒子径が非常に小さい、微細化された顔料が用いられる。

[0003] 原料有機顔料の一次粒子径を小さくして微細有機顔料を得る方法として、ソルベントソルトミリング等の湿式混練粉碎、乾式粉碎等が広く行われている。ソルベントソルトミリングとは、水溶性無機塩を粉碎メディアとして利用する、粉体等を微粒化するための、湿式混練による粉碎方法である。例えば、原料有機顔料と水溶性無機塩と水溶性有機溶媒とを機械的に混練することにより、顔料が粉碎され、小さな一次粒子径の顔料を得ることができる。

[0004] 特開2011-252123号（特許文献1）には、原料有機顔料と磨砕助剤と水溶性有機溶剤との混合物をソルベントソルトミリング法により混練する微細化有機顔料の製造方法において、混練時に特定の有機酸の金属塩を有する有機物が存在することを特徴とする微細化有機顔料の製造方法が開示されている。

発明の概要

[0005] 本発明は、
工程1：原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒とを配合し、

得られる混合物を、混練する工程と、

工程 2 : 工程 1 で得られた混合物を、水性溶媒で洗浄し、濾過する工程と、を有し、

工程 1 の混練前乃至は混練後、且つ工程 2 の濾過前に、前記原料有機顔料 100 質量部に対し 0.8 質量部以上 8.0 質量部以下のスルホン酸型分散剤を配合する、微細有機顔料の製造方法に関する。

発明を実施するための形態

[0006] ソルベントソルトミリングに代表される湿式混練は顔料の粉碎に有効な方法である。そして、有機顔料の一次粒子径がより小さくなると、インクジェット記録用インクやカラーフィルターとしての性能を向上させることができるため、より小さな一次粒子径を有する有機顔料を得ることができる方法が望まれる。特許文献 1 に開示された方法では、これらの課題は解決されていない。

また、一次粒子径の小さい、微細化された有機顔料は凝集し易く、分散安定性を維持することが困難である。そのため、小さな分散粒子径を有し、更に、高い印字濃度を示すインクが得られる微細有機顔料が求められている。

[0007] 本発明は、小さな分散粒子径を有し、更に、高い印字濃度を示すインクが得られる微細有機顔料の製造方法、当該顔料を用いた分散体の製造方法、及び当該分散体を用いたインクの製造方法に関する。

[0008] 本発明者らは、下記工程 1 において、所定量の所定分散剤を用いて混練することで、小さな分散粒子径を有し、更に、高い印字濃度を示すインクが得られることを見出した。

[0009] 本発明は、下記の〔1〕～〔3〕に関する。

〔1〕 工程 1 : 原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒とを配合し、得られる混合物を、混練する工程と

工程 2 : 工程 1 で得られた混合物を、水性溶媒で洗浄し、濾過する工程と、を有し、

工程 1 の混練前乃至は混練後、且つ工程 2 の濾過前に、前記原料有機顔料

100質量部に対し0.8質量部以上8.0質量部以下のスルホン酸型分散剤を配合する、微細有機顔料の製造方法。

〔2〕工程3：上記〔1〕の製造方法により得られる微細有機顔料と、有機溶媒と、水と、を含む顔料混合物を分散処理する工程を有する、分散体の製造方法。

〔3〕工程4：上記〔2〕に記載の製造方法により得られた分散体と、水及び有機溶媒から選ばれる少なくとも1種とを混合する工程を有する、インクの製造方法。

[0010] 本発明によれば、小さな分散粒子径を有し、更に、高い印字濃度を示すインクが得られる微細有機顔料の製造方法、当該顔料を用いた分散体の製造方法、及び当該分散体を用いたインクの製造方法を提供することができる。

[0011] [微細有機顔料の製造方法]

本発明の微細有機顔料の製造方法は、

工程1：原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒とを配合し、得られる混合物を、混練する工程と、

工程2：工程1で得られた混合物を、水性溶媒で洗浄し、濾過する工程と、を有し、

工程1の混練前乃至は混練後、且つ工程2の濾過前に、前記原料有機顔料100質量部に対し0.8質量部以上8.0質量部以下のスルホン酸型分散剤（以下、単に「分散剤」ともいう）を配合する。

本発明の微細有機顔料の製造方法によれば、工程1又は工程2において上記分散剤を所定量用いることで、小さな分散粒子径を有し、更に、高い印字濃度を示すインクが得られる微細有機顔料が得られる。

[0012] [工程1]

[原料有機顔料]

本発明において原料有機顔料とは、混練する前の有機顔料を意味する。

原料有機顔料としては、好ましくはアントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、インディゴ系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノ

ン系顔料、イソインドリノン系顔料、イソインドリン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等の縮合多環系顔料、及び、ジスアゾ系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、縮合アゾ系顔料等のアゾ系顔料から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

[0013] 本発明の原料有機顔料としては、好ましくはキナクリドン系顔料及びジケトピロロピロール系顔料から選ばれる少なくとも1種である。これらの中でも本発明の効果をより発現させる観点から、より好ましくはキナクリドン系顔料である。キナクリドンはケトン基と2級アミノ基とを有し、両官能基は隣接せず、アミド基を有さないため、強固な水素結合を形成せず、本発明の微細化効果が更により発現するものと推定される。

[0014] キナクリドン系顔料としては、無置換キナクリドン系顔料、ジメチルキナクリドン系顔料、ジクロロキナクリドン系顔料、及びこれらの顔料から選ばれる少なくとも2種以上の顔料の混合物、又はキナクリドン系顔料同士、若しくはキナクリドン系顔料と他顔料との固溶体等が挙げられる。

固溶体としては、キナクリドン固溶体、キナクリドンキノンと無置換キナクリドンの固溶体、ジクロロキナクリドンと無置換キナクリドンの固溶体等が挙げられる。

[0015] 具体的には、C. I. P. V. 19（無置換キナクリドン）、及びC. I. P. R. 122（2, 9-ジメチルキナクリドン）、C. I. P. R. 202（2, 9-ジクロロキナクリドン）、C. I. P. R. 206（キナクリドンキノンと無置換キナクリドンの固溶体）、C. I. P. R. 207（4, 11-ジクロロキナクリドンと無置換キナクリドンの固溶体）、C. I. P. R. 209（3, 10-ジクロロキナクリドン）、C. I. P. O. 48（キナクリドンキノンと無置換キナクリドンの固溶体）、C. I. P. O. 49（キナクリドンキノンと無置換キナクリドンの固溶体）、C. I. P. V. 42（キナクリドン固溶体）、C. I. P. O. 49（キナクリドンキノンと無置換キナクリドンの固溶体）、チバ・スペシャリティケミカルズ社製「CROMOPHTAL Jet Magenta 2BC」（キナクリドン固溶体）、DIC株式会社製「FASTOG

EN SUPER MAGENTA RY」(キナクリドン固溶体、C. I. P. R. 122)から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

[0016] 原料有機顔料の一次粒子径は、粉碎効率の観点から、好ましくは500nm以下、より好ましくは300nm以下、更に好ましくは150nm以下であり、そして、同様の観点から、好ましくは30nm以上、より好ましくは45nm以上、更に好ましくは60nm以上である。一次粒子径の測定方法は実施例に記載の方法による。

[0017] [顔料誘導体]

混練される混合物に、各種の顔料誘導体が含まれていてもよい。顔料誘導体は、前記原料有機顔料化合物の誘導体が好ましい。誘導体の有する置換基としては、水酸基、カルボキシ基、カルバモイル基、スルホ基、スルホンアミド基、フタルイミドメチル基等が挙げられる。また顔料誘導体には、一般に有機顔料の単位構造ではないナフタレン系化合物、アントラキノン系化合物等の芳香族多環化合物も含まれる。これらは単独又は2種類以上を混合して用いることができる。

[0018] 混練される混合物中における、原料有機顔料100質量部に対する顔料誘導体の含有量は、顔料の分散性及び微細化の観点から、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上であり、そして、色相の変化を抑制する観点から、好ましくは5質量部以下、より好ましくは1質量部以下、更に好ましくは0.2質量部以下である。色相の変化を抑制して顔料粒子を微細化する観点からは、顔料誘導体を実質的に含まないことが好ましい。

[0019] [水溶性無機塩]

本発明において、混練される混合物に配合される水溶性無機塩は、粉碎効率の観点から、好ましくは金属塩、より好ましくは金属塩化物及び金属硫酸塩、更に好ましくは金属塩化物である。金属塩の金属は、水溶性、経済性及び入手容易性の観点からは、好ましくはアルカリ金属及び第2族元素から選ばれる少なくとも1種、より好ましくはアルカリ金属である。また、経済性

及び入手容易性の観点からは、より好ましくは、ナトリウム、カリウム及びマグネシウムから選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくはナトリウムである。

水溶性無機塩は、粉碎効率及び水溶性の観点からは、好ましくはアルカリ金属塩化物及びアルカリ金属硫酸塩から選ばれる少なくとも1種、より好ましくはアルカリ金属塩化物である。また、経済性及び入手容易性の観点からは、好ましくは塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、塩化亜鉛、塩化カルシウム、及び塩化マグネシウムから選ばれる少なくとも1種、より好ましくは塩化ナトリウム及び硫酸ナトリウムから選ばれる少なくとも1種、更に好ましくは塩化ナトリウムである。

[0020] 水溶性無機塩の20℃における水100gに対する溶解度は、混練工程を経て得られる混合物から水溶性無機塩を除去する観点から、好ましくは10g以上、より好ましくは20g以上、更に好ましくは30g以上であり、そして、粉碎効率の観点から、好ましくは100g以下、より好ましくは60g以下、更に好ましくは40g以下である。

[0021] 水溶性無機塩は、水溶性有機溶媒に対して好ましくは難溶性であり、より好ましくは実質的に不溶性である。本発明に用いられる水溶性無機塩の20℃における水溶性有機溶媒100gに対する溶解度は、微細有機顔料の生産性の観点から、好ましくは10g以下、より好ましくは1g以下である。

[0022] 水溶性無機塩の形状は、取扱い性の観点から、好ましくは粒子である。また、その平均粒子径は、粉碎効率の観点から、好ましくは1000 μm 以下、より好ましくは700 μm 以下、更に好ましくは400 μm 以下、更により好ましくは200 μm 以下、更により好ましくは50 μm 以下、更により好ましくは20 μm 以下であり、そして、生産性の観点から、好ましくは0.1 μm 以上、より好ましくは1 μm 以上、更に好ましくは5 μm 以上である。水溶性無機塩の平均粒子径の測定方法は、乾式測定ユニットを備えたレーザ回折／散乱式粒子径測定装置、例えば株式会社堀場製作所製「LA-950V2」により測定することができる。

[0023] [水溶性有機溶媒]

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

[0024] 水溶性有機溶媒は、安全性、経済性及び入手容易性の観点から、好ましくはアルコール性水酸基を有する脂肪族化合物である。「アルコール性水酸基」とは、脂肪族炭化水素の炭素に結合した水酸基を意味する。前記アルコール性水酸基の数は、水溶性及び作業性の観点から、好ましくは1以上、より好ましくは2以上であり、そして、取扱い性、経済性及び入手容易性の観点から、好ましくは3以下、より好ましくは2以下、更に好ましくは2である。また、前記水溶性有機溶媒は、安全性の観点から好ましくはエーテル結合を有する。前記エーテル結合の数は、取扱い性、経済性及び入手容易性の観点から、好ましくは3以下、より好ましくは2以下であり、そして、好ましくは1以上であり、更に好ましくは1である。

[0025] 水溶性有機溶媒としては、1価アルコール、多価アルコール、グリコールエーテル等が挙げられる。具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコール、2-プロパノール、1-プロパノール、イソブチルアルコール、1-ブタノール、イソペンチルアルコール、1-ペンタノール、イソヘキシルアルコール、1-ヘキサノール、及びグリセリンから選ばれる少なくとも1種が挙げられる。水溶性有機溶媒は、安全性、経済性及び入手容易性の観点から、好ましくは多価アルコールであり、より好ましくは2価アルコール及び3価アルコールから選ばれる少なくとも1種、更に好ましくはジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール系溶媒、並びにグリセリンから選ばれる少なくとも1種、より更に好

ましくはジエチレングリコール（以下、「DEG」ともいう）である。

水溶性有機溶媒は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0026] 水溶性有機溶媒の沸点は、混練時の安全性及び蒸発を抑制する観点から、好ましくは100℃以上、より好ましくは200℃以上であり、そして、例えば、400℃以下であり、好ましくは280℃以下、より好ましくは260℃以下である。また、凝固点は、作業性の観点から、好ましくは25℃以下、より好ましくは0℃以下である。

[0027] [スルホン酸型分散剤]

本発明において、粉碎効率の観点、並びに、小さな分散粒子径、及び高い印字濃度を有するインクが得られる微細有機顔料を得る観点から、前記原料有機顔料100質量部に対し0.8質量部以上8.0質量部以下のスルホン酸型分散剤を配合する。本発明において、「スルホン酸塩型分散剤」とはその分子中に少なくとも1つのスルホン酸塩構造を有する分散剤をいう。

分散剤のスルホン酸塩構造は、媒体中で静電反発により微細化した有機顔料の凝集を抑制し、分散剤の疎水的な部分は微細化した有機顔料に吸着し、顔料の分散安定性に寄与する。その結果、粉碎効率が向上し、小さな分散粒子径、及び高い印字濃度を有するインクを得ることができると考えられる。

スルホン酸塩型分散剤の塩としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩；カルシウム、マグネシウム等の第2族元素の金属塩；アンモニウム塩；アルカノールアミン塩等が挙げられる。

分散剤の配合量が、前記原料有機顔料100質量部に対して、0.8質量部未満であると、微細化した有機顔料の凝集を抑制する十分な効果が発揮されず、8.0質量部超であると、小さな分散粒子径を有するインクが得られない。

[0028] 工程1又は工程2において配合される分散剤は、低分子分散剤であっても、高分子分散剤であってもよい。小さな分散粒子径を有し、更に、高い印字濃度を示すインクが得られる微細有機顔料を得る観点から、好ましくは、ア

ルカンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物の塩基塩及びジアルキルスルホコハク酸塩から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物の塩基塩及びジアルキルスルホコハク酸塩から選ばれる少なくとも1種である。

[0029] 分散剤は、小さな分散粒子径を有し、更に、高い印字濃度を示すインクが得られる微細有機顔料を得る観点から、工程1の混練前乃至は混練後、且つ工程2の濾過前に配合される。分散剤は、工程1の混練における原料有機顔料の粉碎そのものに寄与するというよりは、むしろ、粉碎され、微細化した有機顔料の凝集を抑制する効果を発揮すると考えられ、分散剤の添加時期は、混練前、混練中、混練後のいずれであってよい。また、混練後の添加の場合は、後述する工程2の水性溶媒で洗浄する際に添加してもよい。

なお、分散剤は、小さな分散粒子径を有し、更に、高い印字濃度を示すインクが得られる微細有機顔料を得る観点から、好ましくは工程1の混練前乃至は混練後、且つ工程2の洗浄前、より好ましくは工程1の混練前に配合される。

[0030] アルカンスルホン酸塩としては、ヘキサンスルホン酸塩、オクタンスルホン酸塩、デカンスルホン酸塩、ドデカンスルホン酸塩、テトラデカンスルホン酸塩、ヘキサデカンスルホン酸塩、オクタデカンスルホン酸塩等の炭素数6以上18以下のアルキル基を有するアルカンスルホン酸塩等が挙げられる。市販品としては、花王株式会社製の「ラムテルPS」（商品名）等が挙げられる。

[0031] α -オレフィンスルホン酸塩としては、テトラデセンスルホン酸塩、ヘキサデセンスルホン酸塩、オクタデセンスルホン酸塩等の炭素数が14~18の α -オレフィンスルホン酸塩等が挙げられる。市販品としては、第一工業製薬株式会社製の「ネオゲンAO-90」等が挙げられる。

[0032] アルキルベンゼンスルホン酸塩としては、p-トルエンスルホン酸塩、クメ

ンスルホン酸塩、オクチルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩等が挙げられる。市販品としては、花王株式会社製の「ネオペレックス」シリーズのGS, G-15, G-25, G-65、日油株式会社製の「ニューレックス」シリーズのR-25L, R等が挙げられる。

[0033] アルキルナフタレンスルホン酸塩としては、モノ、ジ又はトリイソプロピルナフタレンスルホン酸塩、オクチルナフタレンスルホン酸塩、ドデシルナフタレンスルホン酸塩等の炭素数3以上12以下のアルキル基を有するアルキルナフタレンスルホン酸塩等が挙げられる。市販品としては、花王株式会社製の「ペレックスNB-L」（商品名）等が挙げられる。

[0034] アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩としては、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸塩等の炭素数8以上12以下のアルキル基を有するアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩等が挙げられる。市販品としては、花王株式会社製の「ペレックス」シリーズのSS-L, SS-H等が挙げられる。

[0035] ポリスチレンスルホン酸塩は、スチレンスルホン酸塩由来の構成単位を有する高分子分散剤である。市販品としては、東ソー有機化学株式会社製の「ポリナス」シリーズのPS-1, PS-5, PS-50, PS-100等が挙げられる。

[0036] 芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物は、芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合物であり、当該芳香族スルホン酸としては、クレゾールスルホン酸、フェノールスルホン酸、等の単環芳香族スルホン酸； α -ナフタレンスルホン酸、 β -ナフタレンスルホン酸、 α -ナフトールスルホン酸、 β -ナフトールスルホン酸、メチルナフタレンスルホン酸及びブチルナフタレンスルホン酸等のアルキルナフタレンスルホン酸、クレオソート油スルホン酸等の多環芳香族スルホン酸；リグニンスルホン酸等が挙げられる。これらの中でも、 α -ナフタレンスルホン酸、 β -ナフタレンスルホン酸が好ましい。

[0037] 芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物の塩基塩としては、例えば、 α -又は

β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物（以下、 α -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、又は β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物を総称して単に「ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物」ともいう）の塩基塩が挙げられる。これらの中でも、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩基塩が好ましい。

ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物は、本発明の効果を阻害しない範囲において、他の構成単位を含有していてもよい。他の構成単位としては、例えば、アルキルナフタレンスルホン酸等の共重合可能な化合物由来の構成単位が挙げられる。

[0038] 芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物の塩基塩は、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。これらの中でも、ナトリウム塩及びアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0039] 芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物の重量平均分子量は、好ましくは200,000以下、より好ましくは100,000以下、更に好ましくは80,000以下、より更に好ましくは50,000以下であり、そして、好ましくは1,000以上、より好ましくは3,000以上、更に好ましくは4,000以上、より更に好ましくは5,000以上である。

[0040] 芳香族スルホン酸ホルムアルデヒド（ホルマリン）縮合物の製造方法は、例えば、芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドとを縮合反応により縮合物を得て、塩基性物質により中和する方法が挙げられる。なお、中和後に系中に存在する水不溶解物を除去してもよい。

芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物の塩基塩の市販品としては、花王株式会社製「デモール」シリーズのAS、MS、N、NL、RN、RN-L、SC-30、SC-B、SN-B、SS-L、T、T-45が挙げられる。

[0041] ジアルキルスルホコハク酸塩は、好ましくは炭素数4以上12以下のアルキル基を有するものであり、より好ましくは6以上10以下のアルキル基を有するものであり、更に好ましくはジオクチルスルホコハク酸塩及びジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸塩から選ばれる少なくとも1種、より更に

好ましくはジオクチルスルホコハク酸塩である。塩としては、例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。これらの中でも、ナトリウム塩が好ましい。

ジアルキルスルホコハク酸塩の市販品としては、花王株式会社製「ペレックス」シリーズのOT-P, TA, TR、第一工業製薬株式会社製「ネオコール」シリーズのSW-C, P, YSKが挙げられる。

[0042] 工程1又は工程2において、分散剤の配合量は、原料有機顔料100質量部に対して、粉碎効率の観点からは、0.8質量部以上であり、好ましくは1.2質量部以上、より好ましくは3.0質量部以上、更に好ましくは4.0質量部以上、より更に好ましくは5.0質量部以上であり、そして、8.0質量部以下であり、好ましくは7.5質量部以下、より好ましくは7.0質量部以下、更に好ましくは6.0質量部以下、より更に好ましくは6.5質量部以下である。

当該分散剤の配合量は、原料有機顔料100質量部に対して、高い印字濃度を有するインクが得られる微細有機顔料を得る観点からは、0.8質量部以上であり、好ましくは1.2質量部以上、より好ましくは3.0質量部以上、更に好ましくは4.0質量部以上、より更に好ましくは5.0質量部以上、より更に好ましくは6.0質量部以上、より更に好ましくは6.5質量部以上であり、そして、小さな分散粒子径を有するインクが得られる微細有機顔料を得る観点からは、8.0質量部以下であり、好ましくは7.5質量部以下、より好ましくは7.0質量部以下である。

当該分散剤の配合量は、原料有機顔料100質量部に対して、小さな分散粒子径、及び高い印字濃度を有するインクが得られる微細有機顔料を得る観点からは、0.8質量部以上であり、好ましくは1.2質量部以上、より好ましくは3.0質量部以上、更に好ましくは4.0質量部以上、より更に好ましくは5.0質量部以上、より更に好ましくは6.0質量部以上、より更に好ましくは6.5質量部以上であり、そして、8.0質量部以下であり、好ましくは7.5質量部以下、より好ましくは7.0質量部以下である。

[0043] 分散剤の配合量は、小さな分散粒子径を有し、更に、高い印字濃度を示すインクが得られる微細有機顔料を得る観点から、原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒とを配合して得られる混合物に対して、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.07質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上、より更に好ましくは0.3質量%以上、より更に好ましくは0.5質量%以上であり、そして、好ましくは2質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下、更に好ましくは1.2質量%以下、より更に好ましくは1質量%以下である。

[0044] [その他の成分]

本発明の混練される混合物は、顔料の微粒化の観点から、水を配合してもよい。

また、本発明の混練される混合物には、顔料の微粒化の観点から、水溶性塩基性化合物を配合してもよい。水溶性塩基性化合物としては、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、トリエチルアミン等のアミン類；アンモニア、金属の水酸化物、酸化物及び炭酸塩等の無機塩基性化合物；及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0045] [混練条件]

工程1（以下、「混練工程」ともいう）は、原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒とを配合し、得られる混合物を、混練する工程である。

分散剤の添加時期は、前述のとおり、工程1の混練前乃至は混練後、且つ工程2の濾過前であれば特に制限はないが、小さな分散粒子径を有し、更に、高い印字濃度を示すインクが得られる微細有機顔料を得る観点から、工程1は、原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒と、好ましくは前記原料有機顔料100質量部に対し0.8質量部以上8.0質量部以下の所定の分散剤とを配合し、得られる混合物を混練する工程である。分散剤は、混合物の混練後に配合することもできるが、小さな一次粒子径の微細有機顔料を得る観点から、混練前に配合することが好ましい。

混合物には、水及び水溶性塩基性化合物から選ばれる少なくとも1種を更に配合してもよい。混練工程を経て得られる混合物（以下、「混練後の混合物」ともいう）は、一次粒子径の小さな微細な有機顔料を含有する。

[0046] 混練工程においては、バッチ式及び連続式、並びに常圧、加圧及び減圧式等の、種々の混練機を用いることができる。前記混練機としては2本ロール、3本ロール、多軸ロール等のロールミル；1軸、2軸等の押出機；プラネタリーミキサー等の攪拌型が挙げられる。攪拌型としては、株式会社井上製作所製「トリミックス」等が、押出機としては、株式会社栗本鐵工所製「KRCニーダー」、浅田鉄工株式会社製「ミラクルK. C. K」等が挙げられる。

[0047] 混練時の混合物の温度は、粉碎効率及び水の蒸発を抑制する観点から、好ましくは120℃以下、より好ましくは100℃以下、更に好ましくは80℃以下、より更に好ましくは60℃以下であり、そして、冷却の負荷を低減する観点から、好ましくは20℃以上、より好ましくは40℃以上である。

[0048] 混練工程の時間、すなわち混練時間は、顔料を微細化する観点から、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは1時間以上、更に好ましくは1.5時間以上であり、そして、生産性の観点から、好ましくは15時間以下、より好ましくは10時間以下、更に好ましくは5時間以下、より更に好ましくは3.5時間以下である。

[0049] (工程1-1及び工程1-2)

混練工程としては、例えば本発明の原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒と、分散剤とを前記混練機等に充填し、混練を行う方法が挙げられる。混練工程は、混練される混合物中の分散剤の組成分布を均一にする観点から、好ましくは本発明の原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒とを混合する工程（以下「工程1-1」ともいう）と、工程1-1で得られた混合物と、分散剤と、要すれば更に任意で配合される水及び水溶性塩基性化合物から選ばれる少なくとも1種との混合物を混練する工程（以下「工程1-2」ともいう）を有する。すなわち、工程1-2は、工程1-1

で得られた混合物と分散剤とを混練する工程であり、必要に応じて更に水及び水溶性塩基性化合物から選ばれる少なくとも1種を配合して混練する工程である。作業性の観点から、更に好ましくは工程1-1と工程1-2とは同一の混練機にて行う。

水及び水溶性塩基性化合物から選ばれる少なくとも1種を配合する場合、工程1-2は、好ましくは、工程1-1で得られた混合物と、分散剤と、水及び水溶性塩基性化合物から選ばれる少なくとも1種との混合物を混練する工程である。

[0050] 混練される混合物中における、原料有機顔料100質量部に対する水溶性無機塩の配合量は、粉碎効率の観点から、好ましくは100質量部以上、より好ましくは300質量部以上、更に好ましくは400質量部以上であり、そして、生産性の観点から、好ましくは3000質量部以下、より好ましくは1000質量部以下、更に好ましくは800質量部以下、より更に好ましくは600質量部以下である。

[0051] 混練される混合物中における、原料有機顔料100質量部に対する水溶性有機溶媒の配合量は、粉碎効率の観点から、好ましくは10質量部以上、より好ましくは50質量部以上、更に好ましくは100質量部以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは500質量部以下、より好ましくは300質量部以下、更に好ましくは200質量部以下、より更に好ましくは150質量部以下である。

[0052] [工程2]

工程2は、混練後の混合物から水溶性無機塩、水溶性有機溶媒等を除去する観点から、工程1で得られた混練後の混合物を、水性溶媒で洗浄し、濾過する工程（以下、「洗浄工程」ともいう）である。

[0053] 洗浄工程は、例えば以下の方法が挙げられる。混練後の混合物に含まれる水溶性無機塩及び水溶性有機溶媒を溶解するのに十分な量の水等の水性溶媒と、混練後の混合物とを攪拌混合し、顔料の分散液を得る。次いで分散液を濾過し、得られたウエットケーキを更に水性溶媒で洗浄することにより、水

溶性無機塩、及び水溶性有機溶媒が除去された微細有機顔料ペースト（以下、単に「顔料ペースト」ともいう）が得られる。また、工程1の混練後に分散剤を添加する場合は、工程2の水溶性溶媒で洗浄する際、すなわち、顔料の分散液を濾過する前に添加してもよい。

[0054] 洗浄工程における濾過は、例えば、フィルタープレス機を用いて行なうことができる。フィルタープレス機としては、市販品として、藪田式濾過圧搾機（藪田機械株式会社製「丸型テスト機 YTO-8型」）、密閉式自動連続加圧ろ過装置（寿工業株式会社製「ロータリーフィルター」）が挙げられる。濾過圧力は、例えば、0.1～1MPaである。

[0055] 洗浄工程で用いられる水溶性溶媒は、洗浄性の観点から、好ましくは水、より好ましくは水道水、イオン交換水、蒸留水、地下水及び鉍酸水溶液から選ばれる少なくとも1種であり、微細有機顔料の品質を保つ観点から、更に好ましくはイオン交換水であり、経済性の観点からは、より更に好ましくは地下水及び鉍酸水溶液である。

[0056] （乾燥工程（工程2-2））

また必要に応じて、洗浄工程を経て得られた顔料ペーストを更に乾燥及び粉砕することで、粉末状の微細有機顔料が得ることもできる。

[0057] [微細有機顔料]

本発明の製造方法により得られる微細有機顔料は、上記工程2から得られる顔料ペーストであってもよいし、上記乾燥工程を経た粉末状の微細有機顔料であってもよい。本発明の製造方法により得られる微細有機顔料は、後述する工程3で分散体を得る観点から、上記工程2から得られる顔料ペーストであることが好ましい。

本発明の製造方法により得られる微細有機顔料は、例えば、上記原料有機顔料由来の顔料及び、任意で添加された顔料誘導体が含まれる。また、微細有機顔料は、その一次粒子径が原料有機顔料よりも小さいものであり、例えば、微細有機顔料の原料有機顔料に対する一次粒子径比（微細有機顔料の一次粒子径／原料有機顔料の一次粒子径）が、好ましくは0.95以下、より

好ましくは0.8以下、更に好ましくは0.7以下、より更に好ましくは0.65以下であり、そして、作業効率の観点から、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.1以上、更に好ましくは0.2以上、より更に好ましくは0.3以上、より更に好ましくは0.4以上、より更に好ましくは0.5以上である。

微細有機顔料の一次粒子径は、顔料の種類及び用途にもよるが、例えば、好ましくは10nm以上、より好ましくは20nm以上、更に好ましくは30nm以上、より更に好ましくは40nm以上、より更に好ましくは50nm以上であり、そして、好ましくは130nm以下、より好ましくは100nm以下、更に好ましくは70nm以下、より更に好ましくは60nm以下である。

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

なお、一次粒子径の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0058] 本発明の製造方法により得られる微細有機顔料は、インクジェット記録用インクやカラーフィルター等の用途に好適である他、例えば、インクジェット記録用以外の印刷用インク、例えばグラビア印刷用やフレキソ印刷用のインキ；塗料；着色樹脂成型品；静電荷像現像用トナー等の用途にも使用できる。これらの中でも、本発明の微細有機顔料は、インクジェット記録へ使用されることが好ましい。インクジェット記録とは、例えば、ノズルからインク液滴を吐出して記録部材にインクを付着させ、文字や画像等の印刷物を得る方法である。

[0059] [分散体の製造方法]

本発明の分散体は、上記微細有機顔料を用いて製造される。

分散体は、例えば、微細有機顔料、溶媒を含む混合物を分散する工程を含む方法により、効率的に製造することができる。

[0060] [工程3]

本発明の分散体は、好ましくは、下記工程 3 を有する方法により製造される。

工程 3：上記微細有機顔料と、有機溶媒と、水と、を含む顔料混合物を分散処理する工程

工程 3 で用いる微細有機顔料は、上記工程 2 より得られる微細有機顔料ペーストであってもよいし、上記乾燥工程を経た粉末状の微細有機顔料であってもよい。

また、分散体は、より好ましくは、下記工程 3 を有する方法により、効率的に製造することができる。

工程 3：上記微細有機顔料ペーストと、有機溶媒と、水と、を含む顔料混合物を分散処理する工程

上記工程 3 においては、顔料混合物に、必要に応じてポリマーを添加することができ、更に中和剤、架橋剤等を加えてもよい。

工程 3 より得られた分散体から、公知の方法で有機溶媒を留去して水系にすることで水分散体を得ることもでき、作業環境の改善及び環境負荷の観点から、水分散体が好ましい。本発明において、「水分散体」とは、水が最大割合を占めている媒体中で顔料粒子が分散しているものをいう。

[0061] [水]

水としては、水道水、イオン交換水、蒸留水が挙げられ、好ましくはイオン交換水である。

[有機溶媒]

有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン（以下、「MEK」ともいう）、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン等のケトン溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール溶媒、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、「PGMEA」ともいう）、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（以下、「BCA」ともいう）等のエーテル溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル溶媒が挙げられる

。これらの中でも、アセトン、MEK、PGMEAがより好ましい。

上記工程3においては、有機溶媒及び水が用いられる。前記有機溶媒は、好ましくはケトン溶媒であり、より好ましくはMEKである。

[0062] [ポリマー]

顔料の分散安定性のため、分散処理の際ポリマーが用いることができ、顔料混合物は、さらにポリマーを含むことが好ましい。ポリマーとしては、ポリエステル、ポリウレタン、ビニル系ポリマー等が挙げられ、分散体又は水分散体の保存安定性の観点から、好ましくはビニル系ポリマーであり、より好ましくはビニル化合物、ビニリデン化合物及びビニレン化合物から選ばれる少なくとも1種のビニル系モノマーの付加重合により得られるビニル系ポリマーである。

当該ポリマーは、分散性の観点から、アニオン性ポリマーが好ましい。ここで、「アニオン性」とは、未中和の物質を、純水に分散又は溶解させた場合、pHが7未満となること、又は物質が純水に不溶であり、pHが明確に測定できない場合には、純水に分散させた分散体のゼータ電位が負となることをいう。

[0063] 当該ポリマーとしては、好ましくは、(a)アニオン性モノマー（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）の共重合により得られるビニル系ポリマーである。

前記ビニル系ポリマーは、好ましくは(a)成分由来の構成単位と(b)成分由来の構成単位を有する。

[0064] [アニオン性モノマー：(a)成分]

(a)成分は、本発明に用いるポリマーを構成するモノマー成分として好ましく用いられる。(a)成分由来の構成単位は、静電反発により顔料を分散体中又は水分散体中で安定に分散させると考えられる。

(a)成分としては、アニオン性基として、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基を有するモノマー等が挙げられ、顔料の分散安定性の

観点から、好ましくはカルボキシ基を有するモノマー、より好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる少なくとも1種である。

[0065] [疎水性モノマー：(b)成分]

(b)成分は、ポリマーを構成するモノマー成分として好ましく用いられる。(b)成分由来の構成単位は、顔料表面へのポリマーの吸着を促進させることにより、顔料の分散安定性に寄与すると考えられる。

(b)成分としては、ポリマーの製造容易性の観点から、好ましくはアルキル(メタ)アクリレート及びエチレン性二重結合を有する芳香族化合物(以下、「芳香族モノマー」ともいう)から選ばれる少なくとも1種であり、顔料の分散安定性の観点から、より好ましくは芳香族モノマーである。

[0066] 前記芳香族モノマーは、ポリマーの製造容易性の観点から、好ましくは炭素数6以上22以下の芳香族基を有するビニルモノマーであり、より好ましくはスチレン系モノマー及び芳香族基を有する(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種である。

スチレン系モノマーとしては、入手容易性の観点から、より好ましくは α -メチルスチレン及びスチレンから選ばれる少なくとも1種、更に好ましくはスチレンである。

芳香族基を有する(メタ)アクリレートとしては、入手容易性の観点から、より好ましくはベンジル(メタ)アクリレート及びフェノキシエチル(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくはベンジル(メタ)アクリレートである。本明細書において「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートから選ばれる少なくとも1種を示す。

[0067] [その他のモノマー成分]

モノマー混合物は、顔料の分散安定性の観点から、(a)成分及び(b)成分以外の、その他のモノマー成分を含んでもよい。その他のモノマー成分としては、例えば、アルコキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、片末端に重合性官能基を有する数平均分子量500以上のマクロマー

等が挙げられる。

[0068] 当該ポリマー中における（a）成分及び（b）成分に由来する構成単位の好ましい含有量は、次のとおりである。

（a）成分由来の構成単位の含有量は、顔料の分散安定性、及び得られるインクの保存安定性の観点から、好ましくは2質量%以上、より好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。

（b）成分由来の構成単位の含有量は、顔料の分散安定性、及び得られるインクの印字濃度向上の観点から、好ましくは40質量%以上、より好ましくは60質量%以上であり、そして、好ましくは98質量%以下、より好ましくは85質量%以下である。

[0069] （ポリマーの製造）

前記ポリマーは、例えばモノマー混合物を公知の重合法により共重合させることによって製造される。モノマー混合物中における上記（a）成分及び（b）成分の好ましい含有量は、前述のポリマー中における（a）成分及び（b）成分に由来する構成単位の好ましい含有量と同じである。

重合法としては溶液重合法が好ましい。溶液重合法で用いる溶媒としては、ポリマーの製造容易性、及び顔料の分散性の観点から、好ましくは炭素数4以上8以下の、ケトン、アルコール、エーテル及びエステルから選ばれる少なくとも1種、より好ましくは炭素数4以上8以下のケトン、更に好ましくはMEKである。

重合においては、公知の重合開始剤や重合連鎖移動剤を用いることができる。重合開始剤としては、好ましくはアゾ化合物、より好ましくは2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）であり、重合連鎖移動剤としては、好ましくはメルカプタン類、より好ましくは2-メルカプトエタノールである。

[0070] 好ましい重合条件は、重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるが、重合温度は50℃以上80℃以下が好ましく、重合時間は1時間以上

20時間以下であることが好ましい。重合は、窒素ガス、アルゴン等の不活性ガス雰囲気で行われることが好ましい。

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法により、生成したポリマーを単離することができる。また、得られたポリマーは、再沈澱、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去することができる。

ポリマーの重量平均分子量は、顔料の分散安定性の観点から、好ましくは5,000以上、より好ましくは10,000以上であり、そして、好ましくは500,000以下、より好ましくは400,000以下、更に好ましくは300,000以下、更により好ましくは200,000以下である。

[0071] 上記ポリマーの市販品としては、BASFジャパン株式会社製「Joncryl」シリーズの「67」、「68」、「678」、「680」、「682」、「683」、「690」、「819」等が挙げられる。

[0072] [中和剤]

本発明においては、前記ポリマーがアニオン性基を有する場合、中和剤を用いて、前記アニオン性基を中和してもよい。中和剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、各種アミン等の塩基が挙げられる。

ポリマーの中和度は、顔料の分散安定性の観点から、好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上であり、そして、顔料の分散性の観点から、好ましくは90モル%以下、より好ましくは80モル%以下、更に好ましくは70モル%以下である。

ポリマーの中和度は、下記式によって求めることができる。

$$\text{中和度 (モル\%)} = \{ [\text{中和剤の質量 (g)} / \text{中和剤のグラム当量}] / [\text{ポリマーの酸価 (mg KOH/g)} \times \text{ポリマーの質量 (g)} / (56 \times 1000)] \} \times 100$$

ポリマーの酸価は、ポリマーの製造時におけるモノマー成分の比から、計算で算出することができる。また、MEK等のポリマーを溶解できる溶媒に

ポリマーを溶解して、アルカリ剤で滴定する方法で求めることができる。

[0073] 工程3の顔料混合物中の微細有機顔料100質量部に対するポリマーの量は、顔料の分散安定性の観点から、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上であり、そして、同様の観点から、好ましくは100質量部以下、より好ましくは60質量部以下である。

[0074] [架橋剤]

本発明においては、分散体及びインクの保存安定性を向上させるために、ポリマーを、分子中に2以上の反応性官能基を有する架橋剤で架橋してもよい。架橋剤としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル等の分子中に2以上のエポキシ基を有する化合物が挙げられる。架橋剤を用いてポリマーを架橋する場合は、工程3において顔料混合物の分散後に架橋剤とポリマーとを反応させることが好ましい。

[0075] 工程3の顔料混合物の分散方法としては、任意の方法を選択できるが、顔料粒子を所望の平均粒径に制御する観点から、予備分散させた後、さらに剪断応力を加えて本分散を行うことが好ましい。

顔料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が挙げられ、具体例としては、ウルトラディスパー、浅田鉄工株式会社製「デスパミル」、株式会社荏原製作所製「マイルダー」、太平洋機工株式会社製「マイルダー」、プライミクス株式会社製「TKホモミクサー」、「TKパイプラインミクサー」、「TKホモジェット」、「TKホモミックラインフロー」、「フィルミックス」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、株式会社イズミフードマシナリ製「高圧ホモゲナイザー」に代表されるホモバルブ式の高圧ホモジナイザー、Microfluidics社製「マイクロフルイダイザー」、吉田機械興業株式会社製「ナノマイザー」、スギノマシン株式会社製「アルティマイザー」、「スターバースト」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、ビーズミル

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、寿工業株式会社製「ウルトラ・アペックス・ミル」、浅田鉄工株式会社製「ピコミル」、シンマルエンタープライゼス社製「ダイノーミル」等が挙げられる。これらの装置は複数を組み合わせてすることもできる。これらの中では、顔料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、高圧ホモジナイザー、メディア式分散機を用いることが好ましい。

工程3における分散処理は、高圧ホモジナイザーにより行われることが好ましい。

[0076] 分散処理における温度は、高い分散性を得る観点から、好ましくは5℃以上であり、そして、好ましくは50℃以下、より好ましくは35℃以下である。

分散処理の時間は、高い分散性を得る観点から、好ましくは1時間以上であり、そして、好ましくは30時間以下、より好ましくは25時間以下である。

[0077] 工程3で高圧ホモジナイザーを用いた場合、処理圧力は、好ましくは50MPa以上、より好ましくは100MPa以上、更に好ましくは120MPa以上であり、そして、好ましくは600MPa以下、より好ましくは300MPa以下、更に好ましくは200MPa以下である。

工程3で高圧ホモジナイザーを用いた場合、パス回数は、好ましくは3以上、より好ましくは5以上、更に好ましくは10以上であり、そして、好ましくは60以下、より好ましくは40以下、更に好ましくは30以下である。

[0078] 微細有機顔料は、分散体中、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下である。

ポリマーは、分散体中、好ましくは2質量%以上、より好ましくは3質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

水及び有機溶媒の合計量は、分散体中、好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは93質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは70質量%以下、より更に好ましくは50質量%以下である。

[0079] 得られた分散体は、水性溶媒を使用した場合、水溶性有機溶媒及び必要に応じて通常用いられる湿潤剤等の添加剤を添加して水系インクとして使用できる。当該水系インクは、インクジェット記録に用いることができる。

有機溶媒を使用した場合、分散体は、カラーフィルター用着色組成物（カラーレジスト）及びその原料として使用できる。

[0080] [インクの製造方法]

[工程4]

本発明のインクの製造方法は、下記工程4を含む。

工程4：上記方法により得られた分散体と、水及び有機溶媒から選ばれる少なくとも1種とを混合する工程

工程4を行うことにより、所望の濃度、粘度等のインク物性を有するインク、好ましくは水系インクを得ることができる。

当該工程4に用いる有機溶媒としては、多価アルコール、多価アルコールアルキルエーテル、多価アルコールアルキルエーテルアセテート、含窒素複素環化合物が挙げられる。

[0081] 多価アルコールとしては、例えば、DEG、プロピレングリコール、1,2-ヘキサジオール、1,3-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、トリエチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。これらの中では、グリセリン、プロピレングリコール及びDEGから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

多価アルコールアルキルエーテルとしては、例えば、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル等が挙げられ、好ましくはトリエチレングリコールモノブチルエーテルである。

多価アルコールアルキルエーテルアセテートとしては、例えば、PGME

A, B C A等が挙げられる。

含窒素複素環化合物としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等が挙げられる。

上記有機溶媒は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0082] 工程4においては上記水及び有機溶媒の他、保湿剤、湿潤剤、浸透剤、界面活性剤、粘度調整剤、消泡剤、防腐剤、防黴剤、防錆剤等を混合してもよい。

本発明の製造方法で得られるインクの固形分は、高濃度のインクを得る観点、及び印字濃度の観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは3質量%以上であり、顔料の分散安定性の観点から、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下である。

[0083] 本発明の製造方法で得られるインクの分散粒子径は、顔料の種類及び用途にもよるが、例えば、好ましくは40nm以上、より好ましくは60nm以上、更に好ましくは80nm以上であり、そして、好ましくは115nm以下、より好ましくは110nm以下である。

インクの分散粒子径の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0084] 上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の微細有機顔料の製造方法、及び当該顔料を用いた分散体の製造方法、及び当該分散体を用いたインクの製造方法を開示する。

<1> 工程1：原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒とを配合し、得られる混合物を、混練する工程と、

工程2：工程1で得られた混合物を、水性溶媒で洗浄し、濾過する工程と、を有し、

工程1の混練前乃至は混練後、且つ工程2の濾過前に、前記原料有機顔料100質量部に対し0.8質量部以上8.0質量部以下のスルホン酸塩型分散剤を配合する、微細有機顔料の製造方法。

[0085] <2> 原料有機顔料が、好ましくはキナクリドン系顔料及びジケトピロロピロール系顔料から選ばれる少なくとも1種、より好ましくはキナクリドン系顔料である、前記<1>に記載の微細有機顔料の製造方法。

<3> 原料有機顔料の一次粒子径が、好ましくは500nm以下、より好ましくは300nm以下、更に好ましくは150nm以下であり、そして、好ましくは30nm以上、より好ましくは45nm以上、更に好ましくは60nm以上である、前記<1>又は<2>に記載の微細有機顔料の製造方法。

[0086] <4> 水溶性無機塩が、好ましくはアルカリ金属塩化物及びアルカリ金属硫酸塩から選ばれる少なくとも1種、より好ましくはアルカリ金属塩化物である、前記<1>~<3>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

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

[0087] <6> 水溶性有機溶媒が、アルコール性水酸基を1以上3以下有する脂肪族化合物である、前記<1>~<5>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<7> 水溶性有機溶媒が、好ましくは多価アルコールであり、より好ましくは2価アルコール及び3価アルコールから選ばれる少なくとも1種、更に好ましくはジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール系溶媒、並びにグリセリンから選ばれる少なくとも1種、より更に好ましくはジエチレングリコールである、前記<1>~<6>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<8> 水溶性有機溶媒の沸点が、好ましくは100℃以上、より好ましくは200℃以上であり、そして、好ましくは280℃以下、より好ましくは260℃以下である、前記<1>~<7>のいずれかに記載の微細有機顔料

の製造方法。

[0088] <9> スルホン酸塩型分散剤が、好ましくは、アルカンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物の塩基塩及びジアルキルスルホコハク酸塩から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物の塩基塩及びジアルキルスルホコハク酸塩から選ばれる少なくとも1種以上である、前記<1>~<8>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<10> スルホン酸塩型分散剤が、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩基塩である、前記<1>~<9>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<11> スルホン酸塩型分散剤の配合量が、原料有機顔料100質量部に対して、好ましくは1.2質量部以上、より好ましくは3.0質量部以上、更に好ましくは4.0質量部以上、より更に好ましくは5.0質量部以上、より更に好ましくは6.0質量部以上、より更に好ましくは6.5質量部以上であり、そして、好ましくは7.5質量部以下、より好ましくは7.0質量部以下である、前記<1>~<10>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<12> スルホン酸塩型分散剤の配合量が、原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒とを配合して得られる混合物に対して、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.07質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上、より更に好ましくは0.3質量%以上、より更に好ましくは0.5質量%以上であり、そして、好ましくは2質量%以下、より好ましくは1.5質量%以下、更に好ましくは1.2質量%以下、より更に好ましくは1質量%以下である、前記<1>~<11>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

[0089] <13> 工程1が、

工程 1-1 : 原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒とを混合する工程と、

工程 1-2 : 工程 1-1 で得られた混合物と、スルホン酸塩型分散剤と、任意で配合される水及び水溶性塩基性化合物から選ばれる少なくとも 1 種の混合物を混練する工程、とを有する、前記<1>~<12>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<14> 工程 1 の混練時の混合物の温度が、好ましくは 120℃以下、より好ましくは 100℃以下、更に好ましくは 80℃以下、より更に好ましくは 60℃以下であり、そして、好ましくは 20℃以上、より好ましくは 40℃以上であり、混練時間が、好ましくは 0.5 時間以上、より好ましくは 1 時間以上、更に好ましくは 1.5 時間以上であり、そして、好ましくは 15 時間以下、より好ましくは 10 時間以下、更に好ましくは 5 時間以下、より更に好ましくは 3.5 時間以下である、前記<1>~<13>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<15> 混練される混合物中における、原料有機顔料 100 質量部に対する水溶性無機塩の配合量が、好ましくは 100 質量部以上、より好ましくは 300 質量部以上、更に好ましくは 400 質量部以上であり、そして、好ましくは 3000 質量部以下、より好ましくは 1000 質量部以下、更に好ましくは 800 質量部以下、より更に好ましくは 600 質量部以下である、前記<1>~<14>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<16> 混練される混合物中における、原料有機顔料 100 質量部に対する水溶性有機溶媒の配合量が、好ましくは 10 質量部以上、より好ましくは 50 質量部以上、更に好ましくは 100 質量部以上であり、そして、好ましくは 500 質量部以下、より好ましくは 300 質量部以下、更に好ましくは 200 質量部以下、より更に好ましくは 150 質量部以下である、前記<1>~<15>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

[0090] <17> 微細有機顔料の原料有機顔料に対する一次粒子径比（微細有機顔料の一次粒子径／原料有機顔料の一次粒子径）が、好ましくは 0.95 以下

、より好ましくは0.8以下、更に好ましくは0.7以下、より更に好ましくは0.65以下であり、そして、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.1以上、更に好ましくは0.2以上、より更に好ましくは0.3以上、より更に好ましくは0.4以上、より更に好ましくは0.5以上である、前記<1>~<16>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<18> 微細有機顔料の一次粒子径は、好ましくは10nm以上、より好ましくは20nm以上、更に好ましくは30nm以上、より更に好ましくは40nm以上、より更に好ましくは50nm以上であり、そして、好ましくは130nm以下、より好ましくは100nm以下、更に好ましくは70nm以下、より更に好ましくは60nm以下である、前記<1>~<17>のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。

<19> 前記<1>~<18>のいずれかに記載の製造方法により得られる微細有機顔料の、インクジェット記録への使用。

<20> 前記<1>~<18>のいずれかに記載の製造方法により得られる微細有機顔料の、印刷用インクへの使用。

<21> 前記<1>~<18>のいずれかに記載の製造方法により得られる微細有機顔料の、カラーフィルターへの使用。

[0091] <22> さらに、工程3：前記<1>~<18>のいずれかに記載の製造方法により得られる微細有機顔料と、有機溶媒と、水と、を含む顔料混合物を分散処理する工程を有する、分散体の製造方法。

<23> 微細有機顔料が、工程2により得られる微細有機顔料ペーストである、前記<22>に記載の分散体の製造方法。

<24> 微細有機顔料が、工程2により得られる微細有機顔料ペーストを更に乾燥及び粉碎することで得られる粉末状の微細有機顔料である、前記<22>に記載の分散体の製造方法。

<25> 顔料混合物が、さらに(a)アニオン性モノマー由来の構成単位と、(b)疎水性モノマー由来の構成単位を有するビニル系ポリマーを含む、前記<22>~<24>のいずれかに記載の分散体の製造方法。

<26> さらに、工程4：前記<22>~<25>のいずれかに記載の製造方法により得られた分散体と、水及び有機溶媒から選ばれる少なくとも1種とを混合する工程を有する、インクの製造方法。

<27> 前記<26>に記載の製造方法により得られるインクの、インクジェット記録への使用。

実施例

[0092] 本実施例において各種数値の測定及び評価は、以下の方法により行った。

[0093] 〔顔料の一次粒子径の測定〕

エタノール50gに顔料粉末0.05gを加え、超音波洗浄機（アズワン株式会社製「ASU CLEANER ASU-10M」、強度：「強」）で5分間処理し、得られた顔料分散液を透過型電子顕微鏡（TEM）用試料台に載せて風乾させ、TEMにて1~10万倍の倍率で撮影して画像を得る。画像から顔料粒子約500個を無作為に抽出し、抽出した全粒子の長径を計測し、その数平均値を顔料の一次粒子径とする。

[0094] 〔固形分の測定〕

シャーレに乾燥無水硫酸ナトリウム10g及びガラス棒を入れ、試料1gを量り採り、ガラス棒で混合し、105℃で2時間乾燥する。乾燥後の質量を測定し、次式より固形分を算出する。

固形分（質量％）＝〔（乾燥後の質量g）－（シャーレ＋ガラス棒＋乾燥無水硫酸ナトリウムの質量g）〕／（試料の質量g）×100

[0095] 〔インクの分散粒子径の測定〕

大塚電子株式会社製レーザー粒子解析システム「ELS-8000」を用い、キュムラント解析（温度：25℃、入射光と検出器との角度：90°、積算回数：100回、分散溶媒の屈折率：1.333）によって測定されるキュムラント平均粒子径をインクの分散粒子径とした。試料は、イオン交換水にて約 5×10^{-3} 質量％に濃度調整して、測定を行う。

[0096] 〔印字濃度〕

市販のインクジェットプリンター「GX-2500」（株式会社リコー製

、ピエゾ方式)に試料の水系インクを充填し、23℃、相対湿度50%で、普通紙「4200 Business Copier/Laser Copy Paper」(米国Xerox社製、坪量75g/m²)に、「光沢紙、きれい、カラーマッチングなし」の条件にて、それぞれA4ベタ画像(単色)の印字を行い、23℃、相対湿度50%の条件の下24時間放置して乾燥させて、印字物を得た。

得られた印字物のベタ画像部の印字濃度を、光学濃度計「Spectro Eye」(グレッタグマクベス社製)を用いて、測定モード(DIN, Abs)にて測定する。

[0097] [実施例1, 3~7, 比較例3~5]

[工程1及び2:微細有機顔料の製造]

(工程1:混練工程)

工程1として、表1に示す量の原料有機顔料(C.1.ピグメントレッド122)、水溶性無機塩(塩化ナトリウム)及び水溶性有機溶媒(ジエチレングリコール)を、加圧式ニーダー(株式会社トーシン製「TD0.5-3M型」)を用いて、加圧無し、回転数30r/min、内容物の温度40~60℃で0.5時間混練した(工程1-1)。更に表1に示す分散剤をニーダーに加え(添加時期A)、前記と同じ条件で2.0時間混練した(工程1-2)。

(工程2:洗浄工程)

工程2として、前記工程1で得られた混練後の混合物を水3000gに加えて1時間攪拌し、得られた分散液をフィルタープレス機(藪田式濾過圧搾機:藪田機械株式会社製「丸型テスト機 YTO-8型」)の1室(濾室容積763cm³、濾過面積513cm²)に圧力0.2MPaで圧入した。次いで、水50Lを圧力0.2MPaで圧入することにより、水溶性無機塩及び水溶性有機溶媒を除去した。さらに、圧力0.4MPaで圧搾することにより、顔料ペーストを得た。

(工程2-2:乾燥工程)

表1中、乾燥工程「あり」とした実施例又は比較例においては、上記で得られた顔料ペーストを70℃、24時間で乾燥し、メノウ乳鉢にて粉碎することで微細有機顔料の粉末を得た。表1中、乾燥工程「なし」とした実施例又は比較例においては、本工程は実施していない。

[0098] [工程3：分散体の調製]

スチレン-アクリル酸系ポリマー（BASF社製「Joncryl 68」）41.7g、メチルエチルケトン113.4g、5N水酸化ナトリウム水溶液20.5g、上記で得られた顔料ペースト500g及びイオン交換水175.1gの混合物、の顔料混合物を調製した。得られた顔料混合物を、ディスペー翼を用いて20℃、7000rpmで1時間混合し、更に、Microfluidics社製「マイクロフルイダイザー」を用いて、圧力150MPaで10パスの分散処理を行った。得られた分散液から、減圧下60℃でメチルエチルケトンを除去し、フィルター（富士フィルム株式会社製 アセチルセルロース膜、孔径5μm）で濾過し、固形分を調整し水分散体1, 3~7, 53~55を得た。

[0099] [工程4：インクの調製]

(インク溶剤の調製)

1, 2-ヘキサンジオール（東京化成工業株式会社製）4.0g、2-ピロリドン（和光純薬株式会社製）6.0g、グリセリン（花王株式会社製）15.0g、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（日本乳化剤株式会社製「ブチルトリグリコール」）4.0g、アセチレングリコール系活性剤（日信化学工業株式会社製「サーフィノール465」）0.5g、アセチレングリコール系活性剤（日信化学工業株式会社製「オルフィンE1010」）0.5g、防腐剤（アピシア株式会社製「プロキセルXL2」）0.3g、及びイオン交換水29.7gを均一に混合し、インク溶剤（以下、「ビヒクル」ともいう）を得た。

[0100] (インク1, 3~7, 53~55の調製)

上記工程3により得られた表1に示した水分散体それぞれ40gを攪拌し

ながら、前記ビヒクルを固形分10質量%となるように添加して混合し、フィルター（富士フィルム株式会社製 アセチルセルローズ膜、孔径1.2 μ m）で濾過し、インク1, 3~7, 53~55を得た。

得られたインク1, 3~7, 53~55の評価結果を表1に示す。

[0101] [実施例2]

工程1で分散剤を添加する代わりに、工程2において工程1で得られた混練後の混合物を水3000gに加える際に分散剤も加えた（添加時期B）以外は、実施例1と同様の方法により水分散体2、インク2を得た。これらの評価結果を表1に示す。

[比較例1]

工程1で分散剤を添加せず、工程3において顔料ペースト500g及びイオン交換水175.1gの混合物を調製する代わりに微細有機顔料の粉末125g及びイオン交換水550.1gの混合物を調製した以外は、実施例1と同様の方法により水分散体51、インク51を得た。これらの評価結果を表1に示す。

[比較例2]

工程1で分散剤を添加せず、工程3において微細有機顔料の粉末及びイオン交換水の混合物を調製する際に分散剤を添加した（添加時期C）以外は、比較例1と同様の方法により水分散体52、インク52を得た。これらの評価結果を表1に示す。

[0102]

[表1]

表1

	混練工程						乾燥工程	微細有機顔料		水分散体		インク		
	(A)原料 有機顔料 配合量*1 (質量部)	(B)水溶性 無機塩 配合量*1 (質量部)	(C)水溶性 有機溶媒 配合量*1 (質量部)	(D)分散剤				一次粒 子径 (nm)	一次粒 子径比 *3	番号	固形分 (質量%)	番号	分散 粒子径 (nm)	印字 濃度
				種類	配合量*1 (質量部)	添加 時期 *2								
実施例1	100	500	123	D-1	5.0	A	56.1	0.62	1	20	1	110	1.12	
実施例2	100	500	123	D-1	5.0	B	86.3	0.95	2	20	2	105	1.10	
実施例3	100	500	123	D-2	5.0	A	58.9	0.65	3	20	3	103	1.09	
実施例4	100	500	123	D-3	5.0	A	57.4	0.63	4	20	4	90	1.10	
実施例5	100	500	123	D-4	5.0	A	56.3	0.62	5	20	5	100	1.03	
実施例6	100	500	123	D-1	1.0	A	56.5	0.62	6	20	6	102	1.03	
実施例7	100	500	123	D-1	7.0	A	58.4	0.64	7	20	7	106	1.16	
比較例1	100	500	123	-	-	-	57.1	0.63	51	20	51	113	1.00	
比較例2	100	500	123	(D-1)	(5.0)	C	87.5	0.96	52	20	52	125	1.10	
比較例3	100	500	123	-	-	-	57.1	0.63	53	20	53	110	1.01	
比較例4	100	500	123	D-5	5.0	A	54.8	0.60	54	20	54	98	0.98	
比較例5	100	500	123	D-1	10.0	A	59.2	0.65	55	20	55	120	1.20	

*1 (A)成分100質量部に対する配合量(質量部,有効基準)

*2 添加時期において、Aは工程1の原料の混合時、Bは工程1の二ーダ(混練)処理後、Cは乾燥工程後をしめす。

*3 [微細有機顔料の一次粒子径/原料有機顔料の一次粒子径]

[0103] なお、表 1 に示す実施例及び比較例で使用した原料有機顔料、水溶性無機塩、水溶性有機溶媒、水溶性塩基性化合物及びその物性は、以下の通りである。

原料有機顔料：PR122（2，9-ジメチルキナクリドン：大日精化工業株式会社製「CFR002」、一次粒子径91nm）

水溶性無機塩：塩化ナトリウム（赤穂化成株式会社製「オシオミクロンT-0」、平均粒径10 μ m）

水溶性有機溶媒：ジエチレングリコール（和光純薬株式会社製「特級」、沸点244 $^{\circ}$ C、凝固点-10.5 $^{\circ}$ C）

[分散剤]

D-1： β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩「デモールNL」（花王株式会社製、有効成分40質量%）

D-2： β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物アンモニウム塩「デモールAS」（花王株式会社製、有効成分100質量%）

D-3：特殊芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩「デモールSN-B」（花王株式会社製、有効成分40質量%）

D-4：ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム「ペレックスOT-P」（ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、花王株式会社製、有効成分70質量%）

D-5：ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム「レベノールWX」（花王株式会社製、有効成分26質量%）

[0104] 実施例1～7と比較例1～5との対比より、スルホン酸型分散剤を所定量用い、工程1及び工程2を有する微細有機顔料の製造方法によって製造された、顔料ペーストを用いて水系インクを製造すると微細な分散粒子径を持つインクが得られ、更に、印字濃度に優れることが示された。

産業上の利用可能性

[0105] 本発明は、インクジェット記録用インクやカラーフィルター等の用途における、微細有機顔料の製造方法として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 工程1：原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒とを配合し、得られる混合物を、混練する工程と、
工程2：工程1で得られた混合物を、水性溶媒で洗浄し、濾過する工程と、を有し、
工程1の混練前乃至は混練後、且つ工程2の濾過前に、前記原料有機顔料100質量部に対し0.8質量部以上8.0質量部以下のスルホン酸塩型分散剤を配合する、微細有機顔料の製造方法。
- [請求項2] スルホン酸塩型分散剤が、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物の塩基塩及びジアルキルスルホコハク酸塩から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の微細有機顔料の製造方法。
- [請求項3] スルホン酸塩型分散剤が、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の塩基塩である、請求項1又は2に記載の微細有機顔料の製造方法。
- [請求項4] 水溶性無機塩が、アルカリ金属塩化物及びアルカリ金属硫酸塩から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～3のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。
- [請求項5] 水溶性有機溶媒が、アルコール性水酸基を1以上3以下有する脂肪族化合物である、請求項1～4のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。
- [請求項6] 工程1が、
工程1-1：原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒とを混合する工程と、
工程1-2：工程1-1で得られた混合物と、スルホン酸塩型分散剤とを混練する工程、とを有する、請求項1～5のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。
- [請求項7] スルホン酸塩型分散剤の配合量が、原料有機顔料と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶媒とを配合して得られる混合物に対して、0.05質量%以上2質量%以下である、請求項1～6のいずれかに記載の微

細有機顔料の製造方法。

- [請求項8] 工程1の混練時の混合物の温度が100℃以下20℃以上であり、混練時間が0.5時間以上15時間以下である、請求項1～7のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。
- [請求項9] 微細有機顔料の原料有機顔料に対する一次粒子径比（微細有機顔料の一次粒子径／原料有機顔料の一次粒子径）が、0.95以下である、請求項1～8のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。
- [請求項10] 微細有機顔料の一次粒子径が、30nm以上70nm以下である、請求項1～9のいずれかに記載の微細有機顔料の製造方法。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれかに記載の製造方法により得られる微細有機顔料の、インクジェット記録への使用。
- [請求項12] さらに、工程3：請求項1～10のいずれかに記載の製造方法により得られる微細有機顔料と、有機溶媒と、水と、を含む顔料混合物を分散処理する工程を有する、分散体の製造方法。
- [請求項13] 微細有機顔料が、工程2により得られる微細有機顔料ペーストである、請求項12に記載の分散体の製造方法。
- [請求項14] 微細有機顔料が、工程2により得られる微細有機顔料ペーストを更に乾燥及び粉碎することで得られる粉末状の微細有機顔料である、請求項12に記載の分散体の製造方法。
- [請求項15] さらに、工程4：請求項12～14のいずれかに記載の製造方法により得られた分散体と、水及び有機溶媒から選ばれる少なくとも1種とを混合する工程を有する、インクの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/027010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09B67/04(2006.01)i, C09D11/322(2014.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09B67/04, C09D11/322

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-275430 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 06 October 2000 (06.10.2000), paragraphs [0004], [0027], [0046], [0047]; examples (Family: none)	1-15
Y	WO 2010/101210 A1 (Fujifilm Corp.), 10 September 2010 (10.09.2010), paragraphs [0002], [0132] & JP 2010-209160 A & CN 102341462 A & TW 201038678 A & KR 10-2011-0124356 A	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 01 September 2017 (01.09.17)	Date of mailing of the international search report 12 September 2017 (12.09.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/027010

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-273605 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 13 October 1998 (13.10.1998), paragraph [0024] (Family: none)	1-15
Y	JP 2015-193744 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 05 November 2015 (05.11.2015), claims; paragraph [0081]; table 2 (Family: none)	12-15
Y	JP 2008-517113 A (Clariant Produkte (Deutschland) GmbH), 22 May 2008 (22.05.2008), claims; paragraphs [0056] to [0057]; examples 1 to 7 & US 2007/0261596 A1 claims; paragraphs [0103] to [0104]; examples 1 to 7 & WO 2006/045396 A1	12-15
A	JP 2002-146028 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 22 May 2002 (22.05.2002), paragraph [0019] (Family: none)	1-15
A	JP 52-152422 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 17 December 1977 (17.12.1977), claims; example 1 (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C09B67/04(2006.01)i, C09D11/322(2014.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C09B67/04, C09D11/322

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-275430 A (東洋インキ製造株式会社) 2000.10.06, 段落 0004, 0027, 0046, 0047, 実施例 (ファミリーなし)	1-15
Y	WO 2010/101210 A1 (富士フイルム株式会社) 2010.09.10, 段落 0002, 0132 & JP 2010-209160 A & CN 102341462 A & TW 201038678 A & KR 10-2011-0124356 A	1-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 01.09.2017	国際調査報告の発送日 12.09.2017
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 鈴木 雅雄 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H	3493
--	--	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 10-273605 A (東洋インキ製造株式会社) 1998. 10. 13, 段落 0024 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2015-193744 A (日本化薬株式会社) 2015. 11. 05, 特許請求の範囲, 段落 0081, 表 2 (ファミリーなし)	12-15
Y	JP 2008-517113 A (クラリアント・プロダクテ (ドイチュラント) ゲーエムベーハー) 2008. 05. 22, 特許請求の範囲, 段落 0056-0057, 実施例 1-7 & US 2007/0261596 A1, 特許請求の範囲, 段落 0103-0104, 実施例 1-7 & WO 2006/045396 A1	12-15
A	JP 2002-146028 A (日本製紙株式会社) 2002. 05. 22, 段落 0019 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 52-152422 A (徳山曹達株式会社) 1977. 12. 17, 特許請求の範囲, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-15