(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5528003号
(P5528003)
(45)発行日　平成26年6月25日(2014.6.25)　(24)登録日　平成26年4月25日(2014.4.25)

(51)Int.Cl.		F I		
C09D 11/00	(2014.01)	C09D	11/00	
B41M 5/00	(2006.01)	B41M	5/00	E
B41J 2/01	(2006.01)	B41J	3/04	101Y

請求項の数 9　(全 42 頁)

(21)出願番号	特願2009-104241 (P2009-104241)
(22)出願日	平成21年4月22日 (2009.4.22)
(65)公開番号	特開2009-287014 (P2009-287014A)
(43)公開日	平成21年12月10日 (2009.12.10)
審査請求日	平成24年3月8日 (2012.3.8)
(31)優先権主張番号	特願2008-117862 (P2008-117862)
(32)優先日	平成20年4月28日 (2008.4.28)
(33)優先権主張国	日本国(JP)
(31)優先権主張番号	特願2008-117863 (P2008-117863)
(32)優先日	平成20年4月28日 (2008.4.28)
(33)優先権主張国	日本国(JP)

(73)特許権者　000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町１丁目１４番１０号
(74)代理人　100078732
弁理士　大谷　保
(74)代理人　100081765
弁理士　東平　正道
(74)代理人　100089185
弁理士　片岡　誠
(74)代理人　100119666
弁理士　平澤　賢一
(72)発明者　福田　輝幸
和歌山県和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】インクジェット記録用水系インク

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

顔料を含有するポリマー粒子及び／又は自己分散型顔料、下記一般式（１）で表される化合物、並びに水を含有し、水分量が５０～６５重量％であるインクジェット記録用水系インクであって、下記一般式（１）で表される化合物の含有量が１０～３０重量％である、インクジェット記録用水系インク。

$CH_3-O-(CH_2CH_2O)n-R^1$　　（１）

（式中、R^1は、水素原子、炭素数１～６の脂肪族基、又は炭素数３～６の脂環族基を示し、ｎは平均付加モル数を示し、６～２０である。）

【請求項２】

顔料の含有量が５～１２重量％である、請求項１に記載のインクジェット記録用水系インク。

【請求項３】

水の含有量に対する一般式（１）で表される化合物の含有量の重量比〔一般式（１）で表される化合物の含有量／水の含有量〕が０．１６～０．６０である、請求項１又は２に記載のインクジェット記録用水系インク。

【請求項４】

顔料を含有するポリマー粒子が、顔料を含有するポリマー粒子中の該ポリマーを架橋剤で架橋して得られる架橋ポリマー粒子である、請求項１～３のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

【請求項５】
ポリマーが、カルボキシ基を有し、該架橋ポリマー１ｇ当たり、塩基で中和されたカルボキシ基の量が０．５～５ｍｍｏｌである、請求項４に記載のインクジェット記録用水系インク。
【請求項６】
ポリマーが、（ａ）塩生成基含有モノマー由来の構成単位と、（ｂ）マクロマー由来の構成単位及び／又は（ｃ）疎水性モノマー由来の構成単位を有するグラフトポリマーである、請求項１～５のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。
【請求項７】
ポリマーが、下記式（３）で表されるモノマー由来の構成単位を有する、請求項１～６のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。
$CH_2=C(R^2)COO(R^3O)_qR^4$　　（３）
（式中、R^2は、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基、R^3は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数１～３０の２価の炭化水素基、R^4は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数１～３０の１価の炭化水素基、又は炭素数１～９のアルキル基を有してもよいフェニル基、ｑは、平均付加モル数を示し、１～６０である。）
【請求項８】
更に酸化防止剤を含有する、請求項１～７のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。
【請求項９】
請求項１～８のいずれかに記載の水系インクを用いて、普通紙に１パスで印字するインクジェット記録方法であって、普通紙の単位面積当たりに吐出される水系インク中の水の含有量が０．２～１．０ｍｇ／ｃｍ^{2}である、インクジェット記録方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、インクジェット記録用水系インク、及びそれを用いるインクジェット記録方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
インクジェット記録方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録部材に直接吐出し、付着させて文字や画像を得る記録方式である。この方式によれば、使用する装置が低騒音で操作性がよいという利点を有するのみならず、カラー化が容易であり、かつ記録部材として普通紙を使用することができるという利点があるため、近年広く用いられている。また、オフィスユースや軽印刷の市場において先行して普及が進んでいる電子写真方式に比べ、熱定着を行わないため省エネルギーであることも利点となり該市場において注目されつつある。特に、最近では着色剤として、顔料が用いられており、印刷物の耐久性の面でも電子写真記録方式と同等の性能を有するインクが開発されている。
しかしながら、水系のインクジェット記録方式では、普通紙でカラー画像を出力できる電子写真記録方式に比べ、カールと呼ばれる記録物の変形現象が問題となっている。
【０００３】
カールを緩和、抑制する方法として、従来いくつかの方法が提案されている。
例えば、特許文献１には、水性担体媒質、着色剤、及び糖類、糖アルコール類等のカール防止剤を含むことを特徴とする水性インク組成物が開示され、特許文献２には、低蒸気圧溶媒、水溶性染料及び水からなり、特定構造の糖が添加されてなる熱インクジェットインク組成物が開示されている。
特許文献３には、水性キャリアー媒体、着色剤、及びカルボン酸アミド等から選ばれるカール防止剤を含む水性インク組成物が開示されている。また、特許文献４には、水、染料、多価アルコール低級アルキルエーテル及びノニオン性アセチレングリコールを含み、グリセリン及び、特定の多価アルコール類から選ばれる少なくとも１種を含むインクジェ

ット記録用インクが開示されている。
しかしながら、これらの方法では、十分な印字濃度、保存安定性、吐出安定性を損なわずに、カールを効果的に抑制することはできなかった。
【０００４】
また、特許文献５には、記録特性等の改善を課題として、水溶性染料又は顔料を着色剤として含有する水性インクにおいて、テトラエチレングリコールモノアルキルエーテル類等の多価アルコールモノアルキルエーテルと多価アルコールを含む水性インクが開示されている。
特許文献６には、印字濃度、印字耐久性等の改善を課題として、着色剤を含有するポリマー微粒子の水分散体、及び特定のポリアルキレンオキシド誘導体を含有する水系インクが開示されている。
特許文献７には、印刷濃度、光沢、信頼性の向上を課題として、水には溶解せず水溶性有機溶媒に溶解可能なモノマーを構成成分として含む水不溶性ビニルポリマーと顔料と水溶性有機溶媒とを含む水系インクが開示されている。
特許文献８には、乾燥抵抗性、摩擦抵抗性の発現を課題として、顔料と、平均分子量２５０～１０００ｇ／モルのα－メチル－ω－ヒドロキシポリエチレングリコールエーテルと、分散剤と水等とからなる顔料分散物が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開平６－１５７９５５号公報
【特許文献２】特開平６－２４０１８９号公報
【特許文献３】特開平９－１７６５３８号公報
【特許文献４】特開平１０－１３０５５０号公報
【特許文献５】特開平９－２５５９０４号公報
【特許文献６】特開２００１－１３９８４９号公報
【特許文献７】特開２００６－２８２７７９号公報
【特許文献８】特表２００４－５２１１８２号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
近年、インクジェット記録方式は更なる高速化が進んでおり、高速印刷における吐出安定性や信頼性が重要になっている。また、色材として顔料を用いると、水溶性染料等を用いた場合に比べ、カール現象が悪化するという問題もあり、インクを保存するとカール現象がさらに悪化するという問題もあった。このため、インク自身の記録特性、保存安定性、吐出安定性等を保持した上で、カールを抑制することが重要になっている。
本発明は、印字後及びインク保存後のカール抑制、印字濃度に優れ、保存安定性、吐出安定性にも優れるインクジェット記録用水系インク、及びそれを用いるインクジェット記録方法を提供することを課題とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者は、水系インクに、エチレンオキシド鎖を有する特定の化合物を含有させ、かつ水分量を特定範囲に調整することにより、上記課題を解決しうることを見出した。
すなわち、本発明は、次の〔１〕及び〔２〕を提供する。
〔１〕顔料を含有するポリマー粒子及び／又は自己分散型顔料、下記一般式（１）で表される化合物、並びに水を含有し、水分量が５０～６５重量％であるインクジェット記録用水系インクであって、下記一般式（１）で表される化合物の含有量が１０～３０重量％である、インクジェット記録用水系インク。

$CH_3-O-(CH_2CH_2O)n-R^1$　　（１）

（式中、R^1は、水素原子、炭素数１～６の脂肪族基、又は炭素数３～６の脂環族基を示

し、ｎは平均付加モル数を示し、６～２０である。）
〔２〕前記〔１〕の水系インクを用いて、普通紙に１パスで印字するインクジェット記録方法であって、普通紙の単位面積当たりに吐出される水系インク中の水の含有量が０．２～１．０ｍｇ／ｃｍ^{2}である、インクジェット記録方法。
【発明の効果】
【０００８】
本発明によれば、印字後及びインク保存後のカール抑制、印字濃度に優れ、保存安定性、吐出安定性にも優れるインクジェット記録用水系インク、及びそれを用いるインクジェット記録方法を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【０００９】
【図１】実施例の脱泡性試験に用いた脱泡槽の概略図である。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
〔インクジェット記録用水系インク〕
本発明のインクジェット記録用水系インクは、顔料を含有するポリマー粒子及び／又は自己分散型顔料、下記一般式（１）で表される化合物、並びに水を含有し、水分量が５０～６５重量％であるインクジェット記録用水系インクであって、下記一般式（１）で表される化合物の含有量が１０～３０重量％であることを特徴とする。

$CH_3-O-(CH_2CH_2O)_n-R^1$　　（１）

（式中、R^1は、水素原子、炭素数１～６の脂肪族基、又は炭素数３～６の脂環族基を示し、ｎは平均付加モル数を示し、６～２０である。）
【００１１】
〔一般式（１）で表される化合物〕
本発明においては、一般式（１）で表される化合物によってカールが抑制される理由は明確ではないが、以下のように考えられる。
カールはインク中の水分によって紙中のパルプ繊維の水素結合が切断され、次いで水分の乾燥とともに水素結合の切断前とは異なる状態で再結合するために起こると考えられている。また、該パルプ繊維は、ミクロフィブリルと呼ばれる繊維状のセルロースの束が水素結合で集まって形成されている。
ここで、一般式（１）で表される化合物は、構造中のエチレンオキシド鎖がミクロフィブリルの間に水とともに入り込み、ミクロフィブリル内及び表面の親水性部分とエチレンオキシド鎖が水素結合を形成する。その後、水が蒸発していくが、ミクロフィブリルの水素結合性基が、一般式（１）で表される化合物で被覆され、メチル基が水素結合を阻害することで、再結合が抑制され、カールも抑制されると考えられる。
一般式（１）で表される化合物において、R^1は、炭素数１～６の脂肪族基、又は炭素数３～６の脂環族基であり、炭素数１～６の飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基又は炭素数３～６の脂環族炭化水素基が好ましい。
R^1の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－、ｔ－、ｉｓｏ－を含む各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基等の１価の炭素数１～６の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、ピロリジン基、シクロヘキシル基等の１価の炭素数３～６の脂環族基が挙げられる。これらの中でもR^1は、炭素数１～３の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。
【００１２】
また、一般式（１）で表される化合物において、ｎは、カール抑制、吐出性、印字濃度、及び脱泡性の観点から、６～２０の数であり、好ましくは７～１８、より好ましくは７～１２、更に好ましくは７～１０である。
ｎが６以上であると、ミクロフィブリル表面及び内部の水酸基へのなじみが優れ、水素結合性基が十分に被覆され、水分が蒸発しても被覆し続けることができるため、カール抑制効果に優れると考えられる。また印字濃度も向上する。一方、ｎが２０以下であれば、

吐出性、及び脱泡性に優れるが、これはインクが発泡しにくく、消泡しやすくなるためと考えられる。

水系インク中、一般式（１）で表される化合物の含有量は、カール抑制、保存安定性、吐出安定性、及び脱泡性の観点から１０～３０重量％であり、好ましくは１６～２５重量％であり、更に好ましくは２０～２５重量％である。該含有量が１０重量％以上であれば、カール抑制効果、印字濃度及び保存安定性に優れ、３０重量％以下であれば、吐出安定性、印字濃度及び脱泡性に優れる。

水系インク中、水の含有量に対する一般式（１）で表される化合物の含有量の重量比〔一般式（１）で表される化合物の含有量／水の含有量〕は、カール抑制、保存安定性、吐出安定性、及び脱泡性の観点から、好ましくは０．１６～０．６０、より好ましくは０．２０～０．５０、更に好ましくは０．２５～０．４５である。

【００１３】

（水分量）

本発明の水系インク中、水の含有量は、カール抑制、印字濃度、吐出性、脱泡性及び保存安定性の観点から、５０～６５重量％であることが必要であり、５０～６０重量％が好ましく、５５～６０重量％がより好ましい。水の含有量が５０％以上であると保存安定性、印字濃度、吐出性に優れ、６５重量％以下であるとカール抑制に優れ、脱泡性も良好となる。

【００１４】

（水溶性有機溶媒）

本発明の水系インクには、一般式（１）で表される化合物以外の水溶性有機溶媒を含有してもよい。

該水溶性有機溶媒としては、水１００ｇに対する溶解量が、２５℃において５０ｇ以上であることが好ましく、６０ｇ以上であることがより好ましく、飽和蒸気圧（２０℃）が０．００１～１ｋＰａであることが好ましい。

該水溶性有機溶媒としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、１，２－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、１，２，６－ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される、好ましくは炭素数２～１０、より好ましくは炭素数２～６の多価アルコール類；エチレングリコールモノアルキル（炭素数１～６）エーテル、ジエチレングリコールモノアルキル（炭素数１～６）エーテル、トリエチレングリコールモノアルキル（炭素数１～６）エーテル等に代表される多価アルコール（炭素数２～６）の低級アルキル（炭素数１～６）エーテル類；２－ピロリドン、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、Ｎ－エチルモルホリン等の複素環類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、３－スルホレン等の含硫黄化合物；ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が用いられる。

これらの中では、保湿性、ドットの濡れ広がりの観点から、多価アルコール類、多価アルコールの低級アルキルエーテル類、及び複素環類からなる群から選ばれる１種以上が好ましく、保湿性の観点でグリセリン、２－ピロリドン、ドットの濡れ広がりの観点でトリエチレングリコールモノブチルエーテル、１，２－ヘキサンジオールがより好ましい。

本発明の水系インク中、水溶性有機溶媒の含有量は、上記の観点から、１～３０重量％が好ましく、１～２０重量％がより好ましい。

【００１５】

（界面活性剤）

本発明の水系インクには、界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルフォン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類、高級アルコールのリン酸エステル塩類等のアニオン界面活性剤（具体的には、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウ

ム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等）、脂肪酸塩類、高級アルコールのエステル塩類や高級アルコールのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルのエチレンオキサイド付加物、アセチレングリコール及びそのエチレンオキサイド付加物等のノニオン界面活性剤（具体的には、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、Air Products and Chemicals Inc.製のサーフィノール１０４、同４４０、同４６５、同ＴＧ、もしくは日信化学工業株式会社製のオルフィンＥ１０１０等）等を用いることができる。

該界面活性剤は、各々インク中に０．０１～１０質量％含有することが好ましく、印字した文字の滲み、紙裏面への画像の写り込みを起こさない０．１～５質量％の範囲であることがより好ましい。

（防腐・防かび剤）

本発明においては防腐・防かび剤を使用することもできる。その好適例としてはナトリウムピリジンチオン－１－オキシド、ｐ－ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン及びその塩、デヒドロ酢酸ナトリウム、２－フェノキシエタノール、安息香酸ナトリウム等が挙げられ、１，２－ベンズイソチアゾリン－３－オン及びその塩（アビシア社製、商品名：プロキセル）が好ましい。これらは各々インク中に０．００１～３質量％含有することが好ましく、０．０１～１．００質量％含有することがより好ましい。

【００１６】

〔酸化防止剤〕

本発明の水系インクには、酸化防止剤を含有させることがより好ましい。酸化防止剤を含有させることで、水系インクが輸送等で高温にさらされた際にも、インク物性の変化を抑制することができる。酸化防止剤により保存性が向上する理由は定かではないが、酸化防止剤を添加することで、インク中の一般式（１）で表される化合物のエチレンオキシド鎖が切断され、酸が発生することを抑制することができるため、インクの熱履歴によるｐＨ変動が抑制され、保存安定性が向上すると考えられる。

また、酸化防止剤を添加することで、カール特性の経時的な変化を抑制することができる。酸化防止剤によりカール特性の経時変化が向上する理由は定かではないが、以下のように考えられる。インク中の一般式（１）で表される化合物が普通紙に印字されて大気中にさらされた場合に、酸化防止剤が近傍に存在することで、記録物中の一般式（１）で表される化合物のエチレンオキシド鎖が切断されて酸が発生することを抑制することができる。これにより、記録物中の一般式（１）で表される化合物が酸化されて生じる酸が、新たな水素結合を形成することを抑制することができると考えられる。

【００１７】

用いることのできる酸化防止剤に特に制限はなく、汎用のフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、りん系酸化防止剤等が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤（ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む）としては、耐候性及び水分散体の安定性の点から、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール、２，２’－メチレンビス（４－エチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）及びテトラキス－［メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４’－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］メタン等が好ましい。

アミン系酸化防止剤としては、フェニル－β－ナフチルアミン、α－ナフチルアミン、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｓｅｃ－ブチル－ｐ－フェニレンジアミン、フェノチアジン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－ｐ－フェニレンジアミン等が挙げられる。

硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリル３，３’－チオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチル３，３’－チオジプロピオネート等が挙げられる。

リン系酸化防止剤としては、トリフェニルフォスファイト、オクタデシルフォスファイト及びトリノニルフェニルフォスファイトが好ましい。

その他の酸化防止剤としては、アスコルビン酸又はそのアルカリ金属塩、クエン酸イソプロピル、没食子酸プロピル等が挙げられる。

上記の酸化防止剤の中では、フェノール系酸化防止剤、アスコルビン酸又はその塩が好ましく、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール（ＢＨＴ）、アスコルビン酸が特に好ましい。

インク中、酸化防止剤の含有量は、０．０１～１重量％が好ましく、０．０５～０．５重量％がより好ましい。

また、紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチレート系、シアノアクリレート系、ニッケル錯塩系等の紫外線吸収剤）、光安定化剤（ヒンダードアミン系光安定化剤等）、オゾン劣化防止剤（キノリン系、フェニレンジアミン系等のオゾン劣化防止剤）等を添加することもできる。

上記の水溶性有機溶媒、界面活性剤、防腐・防かび剤、酸化防止剤は、単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００１８】

〔顔料〕

本発明の水系インクは、保存安定性、吐出性の観点から、色材として顔料を含有するポリマー粒子及び／又は自己分散型顔料を含有する。これらに含有される顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよい。また、必要に応じて、それらと体質顔料を併用することもできる。

無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、金属酸化物、金属硫化物、金属塩化物等が挙げられる。これらの中では、特に黒色水系インクにおいては、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、サーマルランプブラック、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。

有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、ジアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アンソラキノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。

好ましい有機顔料の具体例としては、Ｃ．Ｉ．ピグメント・イエロー、Ｃ．Ｉ．ピグメント・レッド、Ｃ．Ｉ．ピグメント・バイオレット、Ｃ．Ｉ．ピグメント・ブルー、及びＣ．Ｉ．ピグメント・グリーンからなる群から選ばれる１種以上の各品番製品が挙げられる。

体質顔料としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク等が挙げられる。

顔料は、分散安定性の観点から、顔料誘導体を含んでいてもよい。顔料誘導体は、極性基を有し、有機顔料の表面処理剤としての機能を有し、顔料の分散を促進するために用いられる。極性基としては、スルホン酸基、カルボキシ基、リン酸基、スルフィン酸基、アミノ基、アミド基及びイミド基等が挙げられる。

【００１９】

〔自己分散型顔料〕

本発明の水系インクは、印字濃度、吐出性の観点から、自己分散型顔料を含有することが好ましい。自己分散型顔料とは、親水性官能基（アニオン性親水基又はカチオン性親水基）の１種以上を直接又は他の原子団を介して顔料の表面に結合することで、界面活性剤や樹脂を用いることなく水系媒体に分散可能である顔料を意味する。ここで、「分散可能」とは、水中に濃度１０％となるように分散させた状態が、２５℃で１ケ月間保存後も安定に存在することを目視で確認できることを意味する。

ここで、他の原子団としては、炭素原子数１～２４、好ましくは炭素原子数１～１２のアルカンジイル基、置換基を有してもよいフェニレン基又は置換基を有してもよいナフチレン基が挙げられる。なお、親水性官能基は、本発明の目的を阻害しない限り複数存在していてもよく、それらは同一でも異なっていてもよい。

【００２０】

アニオン性親水基としては、顔料粒子を水系媒体に安定に分散しうる程度に十分に親水性が高いものであれば、任意のものを用いることができる。その具体例としては、カルボ

キシ基（－ＣＯＯＭ[1]）、スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｍ[1]）、ホスホン酸基（－ＰＯ$_3$Ｍ[1]$_2$）、－ＳＯ$_2$ＮＨ$_2$、－ＳＯ$_2$ＮＨＣＯＲ[10]、又はそれらの解離したイオン形（－ＣＯＯ$^-$、－ＳＯ$_3^-$、－ＰＯ$_3^{2-}$、－ＰＯ$_3$Ｍ[1]$^-$）等の酸性基が挙げられる。

上記化学式中、Ｍ[1]は、同一でも異なってもよく、水素原子；リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；アンモニウム；モノメチルアンモニウム基、ジメチルアンモニウム基、トリメチルアンモニウム基；モノエチルアンモニウム基、ジエチルアンモニウム基、トリエチルアンモニウム基；モノメタノールアンモニウム基、ジメタノールアンモニウム基、トリメタノールアンモニウム基等の有機アンモニウムである。

Ｒ[10]は、炭素数１～１２のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基である。

一方、カチオン性親水基としては、アンモニウム基、アミノ基等が挙げられる。これらの中でも第４級アンモニウム基が好ましい。

これらの親水性官能基の中では、インク中の他の配合物との混合性の観点からアニオン性親水基が好ましく、吐出信頼性を向上させる観点から、特にカルボキシ基（－ＣＯＯＭ[1]）、スルホン酸基（－ＳＯ$_3$Ｍ[1]）が好ましい。

【００２１】

自己分散型顔料に用いられる顔料としては、前記の無機顔料、有機顔料、体質顔料を用いることができる。特に黒色水系インクにおいては、カーボンブラックが好ましい。

顔料を自己分散型顔料とするには、上記の親水性官能基の必要量を、顔料表面に化学結合させればよい。そのような方法としては、任意の公知の方法を用いることができる。例えば、米国特許第５５７１３１１号明細書、同第５６３０８６８号明細書、同第５７０７４３２号明細書、J.E.Johnson, Imaging Science and Technology's 50th Annual Coference (1997)、Yuan Yu, Imaging Science and Technology's 53th Annual Conference (2000)、ポリファイル，１２４８（１９９６）等に記載されている方法が挙げられる。

より具体的には、硝酸、硫酸、過硫酸、ペルオキソ二硫酸、次亜塩素酸、クロム酸のような酸化性を有する酸類及びそれらの塩等あるいは過酸化水素、窒素酸化物、オゾン等の酸化剤によってカルボキシ基を導入する方法、過硫酸化合物の熱分解によってスルホン基を導入する方法、カルボキシ基、スルホン基、アミノ基等を有するジアゾニウム塩化合物によって上記の親水性官能基を導入する方法等があるが、これらの中では、印字濃度の観点から前記酸化性を有する酸類による液相酸化の方法が好ましい。

【００２２】

親水性官能基の量は特に限定されないが、分散安定性及び印字濃度の観点から、自己分散型顔料１ｇ当たり５０～５，０００μｍｏｌが好ましく、１００～３，０００μｍｏｌがより好ましい。親水性官能基がカルボキシ基の場合は、自己分散型顔料１ｇ当たり好ましくは２００～７５０μｍｏｌ、より好ましくは２００～７００μｍｏｌ、更に好ましくは３００～７００μｍｏｌである。

アニオン性親水基の量は、京都電子工業株式会社製、電位差自動滴定装置、ＡＴ－６１０を用いて測定することができる。具体的には、自己分散型顔料の水分散体に、過剰量の０．０１Ｎ－ＮａＯＨを添加した後、０．０１Ｎ－ＨＣｌで中和して、過剰アルカリが中和される中和点（変曲点１）を起点として、続いて起こる中和変曲点の中で最も酸性よりの中和点（最終変曲点２）を終点としたときの、最終変曲点２－変曲点１の間の０．０１Ｎ－ＨＣｌの使用量から求めることができる。カチオン性親水基の量は、アニオン性親水性官能基とは逆に、過剰量の０．０１Ｎ－ＨＣｌを添加した後、０．０１Ｎ－ＮａＯＨで同様に中和することで求めることができる。

水系インク中、自己分散型顔料の平均粒子径は、水系インクの安定性の観点から、５０～３００ｎｍが好ましく、６０～２００ｎｍがより好ましい。なお、平均粒径の測定は、後述する方法による。

アニオン性自己分散型顔料（カーボンブラック）の市販品としては、ＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴ ２００、同３００（キャボット社製）やＢＯＮＪＥＴ ＣＷ－１、同ＣＷ－２（オリヱント化学工業株式会社製）、東海カーボン株式会社のＡｑｕａ－Ｂｌａｃｋ １６２（カ

ルボキシル基として約８００μｍｏｌ／ｇ）等が挙げられる。
上記の顔料は、単独で又は２種以上を任意の割合で混合して用いることができる。
顔料は、ポリマー粒子に含有されてなる、顔料を含有するポリマー粒子の形態であることが好ましい。

【００２３】

〔顔料を含有するポリマー粒子〕

本発明の水系インクは、吐出性、耐水性及び保存後のカール抑制効果の観点から、顔料を含有するポリマー粒子を含有することが好ましい。
顔料を含有するポリマー粒子に用いられるポリマーとしては、カールを抑制する観点から、水不溶性ポリマーが好ましい。ここで、水不溶性ポリマーとは、ポリマー固形分換算１００ｇを１０５℃で２時間乾燥させ、恒量に達した後、２５℃の水１００ｇに溶解させたときに、その溶解量が１０ｇ以下、好ましくは５ｇ以下、更に好ましくは１ｇ以下であるポリマーをいう。溶解量は、ポリマーが塩生成基を有する場合は、その種類に応じて、ポリマーの塩生成基を酢酸又は水酸化ナトリウムで１００％中和した時の溶解量である。
用いるポリマーとしては、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るが、保存安定性の観点から、ビニル単量体（ビニル化合物、ビニリデン化合物、ビニレン化合物）の付加重合により得られるビニル系ポリマーが好ましい。

【００２４】

〔ビニル系ポリマー（以下、単に「ビニルポリマー」ともいう）〕

ビニルポリマーとしては、（ａ）塩生成基含有モノマー（以下「（ａ）成分」ともいう）と、（ｂ）マクロマー（以下「（ｂ）成分」ともいう）及び／又は（ｃ）疎水性モノマー（以下「（ｃ）成分」ともいう）とを含むモノマー混合物（以下、単に「モノマー混合物」ともいう）を共重合させてなるビニルポリマーが好ましい。このビニルポリマーは、（ａ）成分由来の構成単位と、（ｂ）成分由来の構成単位及び／又は（ｃ）成分由来の構成単位を有する。より好適なビニルポリマーは、（ａ）成分由来の構成単位、又は（ａ）及び（ｃ）成分由来の構成単位を主鎖として有し、（ｂ）成分由来の構成単位を側鎖として有する水不溶性ビニル系グラフトポリマーである。

【００２５】

〔（ａ）塩生成基含有モノマー〕

（ａ）塩生成基含有モノマーは、得られる分散体の保存安定性を高める観点から用いられる。塩生成基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基、アンモニウム基等が挙げられる。
塩生成基含有モノマーとしては、特開平９－２８６９３９号公報段落〔００２２〕等に記載されているカチオン性モノマー、アニオン性モノマー等が挙げられる。
カチオン性モノマーの代表例としては、アミン含有モノマー、アンモニウム塩含有モノマー等が挙げられる。これらの中では、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ－（Ｎ'，Ｎ'－ジメチルアミノプロピル）（メタ）アクリルアミド及びビニルピロリドンが好ましい。
アニオン性モノマーの代表例としては、カルボキシ基含有モノマー、スルホン酸基含有モノマー、リン酸基含有モノマー等が挙げられる。
カルボキシ基含有モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、２－メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられる。スルホン酸基含有モノマーとしては、スチレンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、３－スルホプロピル（メタ）アクリレート、ビス－（３－スルホプロピル）－イタコン酸エステル等が挙げられる。リン酸基含有モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス（メタクリロキシエチル）ホスフェート、ジフェニル－２－アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル－２－メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル－２－アクリロイルオキシエチルホスフェート等が挙げられる。
上記アニオン性モノマーの中では、保存安定性、吐出安定性の観点から、カルボキシ基

含有モノマーが好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸がより好ましい。

【００２６】

〔（ｂ）マクロマー〕

（ｂ）マクロマーは、顔料を含有するポリマー粒子の保存安定性及びカール抑制効果を高める観点から用いられる。マクロマーとしては、数平均分子量５００～１００，０００、好ましくは１，０００～１０，０００の重合可能な不飽和基を有するモノマーであるマクロマーが好ましく挙げられる。なお、（ｂ）マクロマーの数平均分子量は、溶媒として１ｍｍｏｌ／Ｌのドデシルジメチルアミンを含有するクロロホルムを用いたゲルクロマトグラフィー法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される。

（ｂ）マクロマーの中では、顔料を含有するポリマー粒子の保存安定性等の観点から、片末端に重合性官能基を有する、スチレン系マクロマー、芳香族基含有（メタ）アクリレート系マクロマー、及びシリコーン系マクロマーからなる郡から選ばれる１種以上が好ましい。

スチレン系マクロマーとしては、スチレン系モノマー単独重合体、又はスチレン系モノマーと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。スチレン系モノマーとしては、スチレン、２－メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ビニルナフタレン、クロロスチレン等が挙げられる。

【００２７】

芳香族基含有（メタ）アクリレート系マクロマーとしては、芳香族基含有（メタ）アクリレートの単独重合体又はそれと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。芳香族基含有（メタ）アクリレートとしては、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数７～２２、好ましくは炭素数７～１８、更に好ましくは炭素数７～１２のアリールアルキル基、又は、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数６～２２、好ましくは炭素数６～１８、更に好ましくは炭素数６～１２のアリール基を有する（メタ）アクリレートであり、ヘテロ原子を含む置換基としては、ハロゲン原子、エステル基、エーテル基、ヒドロキシ基等が挙げられる。例えばベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピルアクリレート、２－メタクリロイロキシエチル－２－ヒドロキシプロピルフタレート等が挙げられ、特にベンジル（メタ）アクリレートが好ましい。

また、それらのマクロマーの片末端に存在する重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基が好ましく、共重合される他のモノマーとしては、アクリロニトリル等が好ましい。

スチレン系マクロマー中におけるスチレン系モノマー、又は芳香族基含有（メタ）アクリレート系マクロマー中における芳香族基含有（メタ）アクリレートの含有量は、顔料との親和性を高める観点から、好ましくは５０重量％以上、より好ましくは７０重量％以上である。

【００２８】

（ｂ）マクロマーは、オルガノポリシロキサン等の他の構成単位からなる側鎖を有するものであってもよい。この側鎖は、例えば下記式（２）で表される片末端に重合性官能基を有するシリコーン系マクロマーを共重合することにより得ることができる。

$CH_2=C(CH_3)\text{-}COOC_3H_6\text{-}[Si(CH_3)_2O]_t\text{-}Si(CH_3)_3$ （２）

（式中、ｔは８～４０の数を示す。）。

（ｂ）成分として商業的に入手しうるスチレン系マクロマーとしては、例えば、東亜合成株式会社の商品名、ＡＳ－６（Ｓ）、ＡＮ－６（Ｓ）、ＨＳ－６（Ｓ）等が挙げられる。

【００２９】

〔（ｃ）疎水性モノマー〕

（ｃ）疎水性モノマーは、印字濃度の向上の観点から用いられる。疎水性モノマーとしては、アルキル（メタ）アクリレート、芳香族基含有モノマー等が挙げられる。

アルキル（メタ）アクリレートとしては、炭素数１～２２、好ましくは炭素数６～１８

のアルキル基を有するものが好ましく、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、（イソ）プロピル（メタ）アクリレート、（イソ又はターシャリー）ブチル（メタ）アクリレート、（イソ）アミル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、（イソ）オクチル（メタ）アクリレート、（イソ）デシル（メタ）アクリレート、（イソ）ドデシル（メタ）アクリレート、（イソ）ステアリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

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

【００３０】

芳香族基含有モノマーとしては、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数６～２２、好ましくは炭素数６～１８、更に好ましくは炭素数６～１２の芳香族基を有するビニルモノマーが好ましく、例えば、前記のスチレン系モノマー（ｃ－１成分）、前記の芳香族基含有（メタ）アクリレート（ｃ－２成分）が挙げられる。ヘテロ原子を含む置換基としては、前記のものが挙げられる。

（ｃ）成分の中では、印字濃度向上の観点から、スチレン系モノマー（ｃ－１成分）が好ましく、スチレン系モノマーとしては特にスチレン及び２－メチルスチレンが好ましい。（ｃ）成分中の（ｃ－１）成分の含有量は、印字濃度向上の観点から、好ましくは１０～１００重量％、より好ましくは２０～８０重量％である。

また、芳香族基含有（メタ）アクリレート（ｃ－２）成分としては、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等が好ましい。（ｃ）成分中の（ｃ－２）成分の含有量は、印字濃度及び保存安定性の向上の観点から、好ましくは１０～１００重量％、より好ましくは２０～８０重量％である。また、（ｃ－１）成分と（ｃ－２）成分を併用することも好ましい。

【００３１】

〔（ｄ）水酸基含有モノマー〕

モノマー混合物には、更に、（ｄ）水酸基含有モノマー（以下「（ｄ）成分」ともいう）が含有されていてもよい。（ｄ）水酸基含有モノマーは、保存安定性を高めるという優れた効果を発現させるものである。

（ｄ）成分としては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（ｎ＝２～３０、ｎはオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す。以下同じ）（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（ｎ＝２～３０）（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール（ｎ＝１～１５）・プロピレングリコール（ｎ＝１～１５））（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレートが好ましい。

【００３２】

〔（ｅ）式（３）で表されるモノマー〕

モノマー混合物には、更に、（ｅ）下記式（３）で表されるモノマー（以下「（ｅ）成分」ともいう）が含有されていることが好ましい。

$CH_2=C(R^2)COO(R^3O)_qR^4$　　（３）

（式中、R^2は、水素原子又は炭素数１～５のアルキル基、R^3は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数１～３０の２価の炭化水素基、R^4は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数１～３０の１価の炭化水素基、又は炭素数１～９のアルキル基を有してもよいフェニル基、ｑは、平均付加モル数を示し、１～６０、好ましくは１～３０である。）

（ｅ）成分は、吐出性を向上するという優れた効果を発現するばかりか、本発明の一般式（１）で表される化合物と併用することで、記録物の印字濃度を上げることができる。

式（３）のモノマーに含まれるヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、ハロゲン原子及び硫黄原子が挙げられる。

R^2の好適例としては、メチル基、エチル基、（イソ）プロピル基等が挙げられる。

R^3O基の好適例としては、オキシエチレン基、オキシトリメチレン墓、オキシプロパン－１，２－ジイル基、オキシテトラメチレン基、オキシヘプタメチレン基、オキシヘキサメチレン基及びこれらの２種以上の組合せからなる炭素数２～７のオキシアルカンジイル基（オキシアルキレン基）が挙げられる。

R^4の好適例としては、炭素数１～３０、好ましくは炭素数１～２０、更に好ましくは炭素数１～８の脂肪族アルキル基、芳香族環を有する炭素数７～３０のアルキル基及びヘテロ環を有する炭素数４～３０のアルキル基、炭素数１～８のアルキル基を有していてもよいフェニル基が好ましく挙げられる。

【００３３】

（ｅ）成分の具体例としては、メトキシポリエチレングリコール（１～３０：式（３）中のｑの値を示す。以下、同じ）（メタ）アクリレート、メトキシポリテトラメチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート２－エチルヘキシルエーテル、（イソ）プロポキシポリエチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、メトキシ（エチレングリコール・プロピレングリコール共重合）（１～３０、その中のエチレングリコール：１～２９）（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、オクトキシポリエチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（１～３０）（メタ）アクリレート２－エチルヘキシルエーテルが好ましい。

【００３４】

商業的に入手しうる（ｄ）、（ｅ）成分の具体例としては、新中村化学工業株式会社のアクリレートモノマー（ＮＫエステル）Ｍ－４０Ｇ、同９０Ｇ、同２３０Ｇ、日本油脂株式会社のブレンマーシリーズ、ＰＥ－９０、同２００、同３５０、ＰＭＥ－１００、同２００、同４００、同１０００、ＰＰ－５００、同８００、同１０００、ＡＰ－１５０、同４００、同５５０、同８００、５０ＰＥＰ－３００、５０ＰＯＥＰ－８００Ｂ、４３ＰＡＰＥ６００Ｂ等が挙げられる。

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

【００３５】

ビニルポリマー製造時における、上記（ａ）～（ｅ）成分のモノマー混合物中における含有量（未中和量としての含有量。以下同じ）又はビニルポリマー中における（ａ）～（ｅ）成分に由来する構成単位の含有量は、次のとおりである。

（ａ）成分の含有量は、得られるインクの保存安定性の観点から、好ましくは３～４０重量％、より好ましくは４～３０重量％、特に好ましくは５～２５重量％である。

（ｂ）成分の含有量は、特に顔料との相互作用を高め、カール抑制効果と保存安定性を高める観点から、好ましくは１～２５重量％、より好ましくは５～２０重量％である。

（ｃ）成分の含有量は、得られるインクの印字濃度向上の観点から、好ましくは５～９８重量％、より好ましくは１０～６０重量％である。

（ｄ）成分の含有量は、得られるインクの保存安定性の観点から、好ましくは５～４０重量％、より好ましくは７～２０重量％である。

（ｅ）成分の含有量は、得られるインクの吐出性及び印字濃度向上の観点から、好ましくは５～５０重量％、より好ましくは１０～４０重量％である。

モノマー混合物中における〔（ａ）成分＋（ｄ）成分〕の合計含有量は、得られるインクの保存安定性の観点から、好ましくは６～６０重量％、より好ましくは１０～５０重量％である。〔（ａ）成分＋（ｅ）成分〕の合計含有量は、得られるインクの保存安定性及び吐出性の観点から、好ましくは６～７５重量％、より好ましくは１３～５０重量％である。また、〔（ａ）成分＋（ｄ）成分＋（ｅ）成分〕の合計含有量は、得られるインクの

保存安定性及び吐出性の観点から、好ましくは６～６０重量％、より好ましくは７～５０重量％である。

また、〔（ａ）成分／［（ｂ）成分＋（ｃ）成分］〕の重量比は、得られるインクの分散安定性及び印字濃度の観点から、好ましくは０．０１～１、より好ましくは０．０２～０．６７、更に好ましくは０．０３～０．５０である。

【００３６】

〔ポリマーの製造〕

前記ポリマーは、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により、モノマー混合物を共重合させることによって製造される。これらの重合法の中では、溶液重合法が好ましい。

溶液重合法で用いる溶媒としては、特に限定されないが、極性有機溶媒が好ましい。極性有機溶媒が水混和性を有する場合には、水と混合して用いることもできる。極性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数１～３の脂肪族アルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類等が挙げられる。これらの中では、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン又はこれらの１種以上と水との混合溶媒が好ましい。

重合の際には、２，２'－アゾビスイソブチロニトリル、２，２'－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物や、ｔ－ブチルペルオキシオクトエート、ジベンゾイルオキシド等の有機過酸化物等の公知のラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤の量は、モノマー混合物１モルあたり、好ましくは０．００１～５モル、より好ましくは０．０１～２モルである。

重合の際には、さらに、オクチルメルカプタン、２－メルカプトエタノール等のメルカプタン類、チウラムジスルフィド類等の公知の重合連鎖移動剤を添加してもよい。

【００３７】

モノマー混合物の重合条件は、使用するラジカル重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるので一概には決定することができない。通常、重合温度は、好ましくは３０～１００℃、より好ましくは５０～８０℃であり、重合時間は、好ましくは１～２０時間である。また、重合雰囲気は、窒素ガス雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

重合反応の終了後、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、再沈澱を繰り返したり、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して精製することができる。

【００３８】

本発明で用いられるポリマーの重量平均分子量は、インクの印字濃度及び保存安定性の観点から、５，０００～５０万が好ましく、１万～４０万がより好ましく、１万～３０万が更に好ましく、２万～３０万が更に好ましい。なお、ポリマーの重量平均分子量は、実施例で示す方法により測定した。

本発明で用いられるポリマーは、（ａ）塩生成基含有モノマー由来の塩生成基を有している場合は中和剤により中和して用いる。中和剤としては、ポリマー中の塩生成基の種類に応じて、酸又は塩基を使用することができる。例えば、塩酸、酢酸、プロピオン酸、リン酸、硫酸、乳酸、コハク酸、グリコール酸、グルコン酸、グリセリン酸等の酸、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、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、トリエタノールアミン、トリブチルアミン等の塩基が挙げられる。

【００３９】

ポリマーの塩生成基の中和度は、保存安定性の観点から、５０～１５０％であることが好ましく、５０～１００％であることがより好ましく、６０～１００％であることが更に好ましい。

ポリマーを架橋させる場合は、架橋前のポリマーの塩生成基の中和度は、保存安定性と

架橋効率の観点から、１０～９０％であることが好ましく、２０～８０％であることがより好ましく、３０～８０％であることが更に好ましい。

ここで中和度は、塩生成基がアニオン性基である場合、下記式によって求めることができる。

｛［中和剤の重量（ｇ）／中和剤の当量］／［ポリマーの酸価（ＫＯＨｍｇ／ｇ）×ポリマーの重量（ｇ）／（５６×１０００）］｝×１００

塩生成基がカチオン性基である場合は、下記式によって求めることができる。

｛［中和剤の重量（ｇ）／中和剤の当量］／［ポリマーのアミン価（ＨＣＬｍｇ／ｇ）×ポリマーの重量（ｇ）／（３６．５×１０００）］｝×１００

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

【００４０】

〔架橋剤〕

本発明における架橋剤としては、インクの保存安定性及びカール抑制の効果の観点から、ポリマーの表層部を架橋するため、分子中に２以上の反応性官能基を有する化合物が好ましく用いられる。架橋剤の分子量は、反応のし易さ、及び得られる架橋ポリマー粒子の保存安定性の観点から、１２０～２０００が好ましく、１５０～１５００がより好ましく、１５０～１０００が更に好ましい。

架橋するとインクの保存安定性及びカール抑制に優れるのは、水系インク中、前記一般式（１）で表される化合物の存在下、顔料を含有するポリマー粒子中のポリマーが顔料粒子から拡散し、ポリマーが有するカルボキシ基等の親水性官能基とミクロフィブリルの水素結合性基とで新たな水素結合を生じるのを抑制するためと考えられる。

架橋剤に含まれる反応性官能基の数は、分子量を制御して保存安定性を向上する観点から、２～６が好ましい。反応性官能基としては、水酸基、エポキシ基、アルデヒド基、アミノ基、カルボキシ基、オキサゾリン基、及びイソシアネート基からなる群から選ばれる１以上が好ましく挙げられる。

架橋剤は、効率よく、ポリマー、特に水不溶性ポリマーを表面架橋する観点から、２５℃の水１００ｇに溶解させたときに、その溶解量が好ましくは５０ｇ以下、より好ましくは４０ｇ以下、更に好ましくは３０ｇ以下である。

【００４１】

架橋剤の具体例としては、次の（ａ）～（ｇ）が挙げられる。

（ａ）分子中に２以上の水酸基を有する化合物：例えば、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、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングルコール、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、ネオペンチルアルコール、ジエタノールアミン、トリジエタノールアミン、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、グルコース、マンニット、マンニタン、ショ糖、ブドウ糖等の多価アルコール。

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

（ｃ）分子中に２以上のアルデヒド基を有する化合物：例えば、グルタールアルデヒド、グリオキザール等のポリアルデヒド。

（ｄ）分子中に２以上のアミノ基を有する化合物：例えば、エチレンジアミン、ポリエチ

レンイミン等のポリアミン。
【００４２】
（ｅ）分子中に２以上のカルボキシ基を有する化合物：例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸の等多価カルボン酸。
（ｆ）分子中に２以上のオキサゾリン基を有する化合物：例えば、脂肪族基又は芳香族基に２個以上、好ましくは２～３個のオキサゾリン基が結合した化合物、より具体的には、２，２’－ビス（２－オキサゾリン）、１，３－フェニレンビスオキサゾリン、１，３－ベンゾビスオキサゾリン等のビスオキサゾリン化合物、該化合物と多塩基性カルボン酸とを反応させて得られる末端オキサゾリン基を有する化合物。
（ｇ）分子中に２以上のイソシアネート基を有する化合物：例えば、有機ポリイソシアネート又はイソシアネート基末端プレポリマー。
有機ポリイソシアネートとしては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；トリレン－２，４－ジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；脂環式ジイソシアネート；芳香族トリイソシアネート；それらのウレタン変性体等の変性体が挙げられる。イソシアネート基末端プレポリマーは、有機ポリイソシアネート又はその変性体と低分子量ポリオール等とを反応させることにより得ることができる。
これらの中では、（ｂ）分子中に２以上のエポキシ基を有する化合物が好ましく、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテルがより好ましい。
【００４３】
本発明で用いられるポリマーは、前記架橋剤と反応しうる反応性基（架橋性官能基）を有するが、両者の好適な組合せ例は、次のとおりである。
ポリマーの反応性基がカルボキシ基、スルホン酸基、硫酸基、ホスホン酸基、リン酸基等のアニオン性基の場合は、架橋剤は前記（ａ）、（ｂ）、（ｄ）、（ｆ）及び（ｇ）化合物が好ましい。ポリマーの反応性基がアミノ基の場合は、架橋剤は前記（ｂ）、（ｃ）、（ｅ）及び（ｇ）化合物が好ましい。ポリマーの反応性基が水酸基の場合は、架橋剤は前記（ｃ）、（ｅ）及び（ｇ）化合物が好ましい。ポリマーの反応性基がイソシアネート基、エポキシ基の場合は、架橋剤は前記（ａ）、（ｄ）及び（ｅ）化合物が好ましい。
上記の組合せの中では、ポリマーに適度な架橋構造を付与するように制御する観点から、架橋剤が、ポリマーのアニオン性基と反応する官能基を有することが好ましく、（ｂ）分子中に２つ以上のエポキシ基を有する化合物との組合せがより好ましい。
【００４４】
架橋剤と反応しうる反応性基（架橋性官能基）として、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基等のアニオン性基、アミノ基、水酸基、イソシアネート基、エポキシ基等を有するポリマーは、上記したポリマーの製造において、該反応性基を有するモノマーを含む重合性モノマー組成物を共重合することによって製造することができる。
架橋剤と反応しうる反応性基として、アニオン性基、アミノ基等の塩生成基を有するポリマーとしては、前述の塩生成基含有モノマーを共重合したポリマーを用いることができる。また、架橋剤と反応しうる反応性基として水酸基を有するポリマーとしては、前述の水酸基含有モノマーを共重合したポリマーを用いることができる。
架橋剤と反応しうる反応性基としてエポキシ基を有するポリマーとしては、エポキシ基を有するモノマー、具体的にはグリシジル（メタ）アクリレートを共重合したポリマーを用いることができる。架橋剤と反応しうる反応性基としてイソシアネート基を有するポリマーとしては、（ｉ）イソシアネート基を有するモノマー、例えばイソシアネートエチル（メタ）アクリレートを共重合したポリマー、（ｉｉ）不飽和ポリエステルポリオールとイソシアネートから得られるイソシアネート末端プレポリマーを共重合したポリマー等を用いることができる。
【００４５】
〔顔料を含有する架橋ポリマー粒子〕

本発明の水系インクは、前記一般式（１）で表される化合物を含有すること、及び水の量が限定されており水溶性有機溶媒を含有することから、顔料を含有するポリマー粒子中の該ポリマーを架橋剤で架橋して得られるもの、すなわち、顔料を含有する架橋ポリマー粒子（以下、「顔料含有架橋ポリマー粒子」ともいう）を用いることが、保存安定性及びカール抑制効果の観点から好ましい。

塩基で中和されたアニオン性基の具体例としては、カルボキシイオン（－ＣＯＯＭ^{1}）、スルホン酸イオン（-ＳＯ$_{3}$Ｍ^{1}）、リン酸イオン（－ＰＯ$_{3}$Ｍ$^{1}_{2}$）等が挙げられる。

上記化学式中、Ｍ^{1}は、段落〔００２０〕に記載のとおりである。

塩基としては、水酸化ナトリウム等のアルカリ水酸化物、アルカリ土類水酸化物、アミン、トリエタノールアミン等の有機アミン、塩基性アミノ酸等である。

塩基で中和されたアニオン性基は、解離して、アニオンのイオン同士の電荷反発により、顔料含有架橋ポリマー粒子の安定性に寄与すると考えられる。

塩基で中和されたアニオン性基の量が多すぎると、ポリマーが有するカルボキシ基等の親水性官能基とミクロフィブリルの水素結合性基とで新たな水素結合を生じ易くなり、カール抑制の点から好ましくない。

塩基で中和されたアニオン性基の量は、顔料含有架橋ポリマー粒子同士の電荷反発により、前記一般式（１）で表される化合物の存在下、保存安定性及びカール抑制効果を向上させる観点から、該架橋ポリマー１ｇ当たり、好ましくは０．５ｍｍｏｌ以上、より好ましくは０．５～５ｍｍｏｌ、より好ましくは０．７～３ｍｍｏｌ、より好ましくは０．７～２ｍｍｏｌ、更に好ましくは０．７～１．５ｍｍｏｌ、更に好ましくは１．０～１．５ｍｍｏｌである。上記範囲内であれば、顔料濃度が高く、水分量が少ない水系インクにおいても保存安定性が高く、カールも抑制される。

【００４６】

顔料を含有するポリマー粒子、又は顔料含有架橋ポリマー粒子の製造方法としては、保存安定性の観点から、顔料とポリマーとを用いて、顔料を含有するポリマー粒子を得る工程Iと、工程Iで得られた顔料を含有するポリマー粒子と架橋剤とを混合し、該ポリマーを架橋させて架橋ポリマー粒子を得る工程IIとにより製造する方法が好ましい。

前記工程I及び工程IIによる製造方法は、例えば、次の工程（１）～（３）により行うことができる。

工程（１）：ポリマー、有機溶媒、顔料、水、及び必要に応じて中和剤を含有する混合物を分散処理して、顔料を含有するポリマー粒子の分散体を得る工程

工程（２）：工程（１）で得られた分散体から前記有機溶媒を除去して、顔料を含有するポリマー粒子の水分散体を得る工程

工程（３）：工程（２）で得られた顔料を含有するポリマー粒子のポリマーを架橋剤で架橋させて、顔料含有架橋ポリマー粒子の水分散体を得る工程

【００４７】

工程（１）では、まず、前記ポリマーを有機溶媒に溶解させ、次に顔料、水、及び必要に応じて中和剤、界面活性剤等を、得られた有機溶媒溶液に加えて混合し、水中油型の分散体を得る方法が好ましい。混合物中、顔料は、５～５０重量％が好ましく、１０～４０重量％が更に好ましく、有機溶媒は、１０～７０重量％が好ましく、１０～５０重量％が更に好ましく、ポリマーは、２～４０重量％が好ましく、３～２０重量％が更に好ましく、水は、１０～７０重量％が好ましく、２０～７０重量％が更に好ましい。

前記ポリマーと顔料との合計量に対する顔料量の重量比〔顔料／（ポリマー＋顔料）〕は、保存安定性の観点から、５５／１００～９０／１００であることが好ましく、７０／１００～８５／１００であることがより好ましい。

ポリマーが塩生成基を有する場合、中和剤を用いることが好ましい。中和剤を用いて中和する場合の中和度には、特に限定がない。通常、最終的に得られる水分散体の液性が中性、例えば、ｐＨが４．５～１０であることが好ましい。前記ポリマーの望まれる中和度により、ｐＨを決めることもできる。中和剤としては、前記のものが挙げられる。また、ポリマーを予め中和しておいてもよい。

有機溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶媒及びジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒が挙げられる。好ましくは、水１００ｇに対する溶解量が２０℃において、好ましくは５ｇ以上、更に好ましくは１０ｇ以上であり、より具体的には、好ましくは５～８０ｇ、更に好ましくは１０～５０ｇのものであり、特に、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンが好ましい。

【００４８】

工程（１）における混合物の分散方法に特に制限はない。本分散だけでポリマー粒子の平均粒径を所望の粒径となるまで微粒化することもできるが、好ましくは予備分散させた後、さらに剪断応力を加えて本分散を行い、ポリマー粒子の平均粒径を所望の粒径とするよう制御することが好ましい。工程（１）の分散における温度は、５～５０℃が好ましく、１０～３５℃が更に好ましく、分散時間は１～３０時間が好ましく、２～２５時間が更に好ましい。

混合物を予備分散させる際には、アンカー翼等の一般に用いられている混合撹拌装置を用いることができる。混合撹拌装置の中では、ウルトラディスパー〔浅田鉄工株式会社、商品名〕、エバラマイルダー〔株式会社荏原製作所、商品名〕、ＴＫホモミクサー〔プライミクス株式会社、商品名〕等の高速攪拌混合装置が好ましい。

本分散の剪断応力を与える手段としては、例えば、ロールミル、ビーズミル、ニーダー、エクストルーダ等の混練機、高圧ホモゲナイザー〔株式会社イズミフードマシナリ、商品名〕、ミニラボ8.3H型〔Rannie社、商品名〕に代表されるホモバルブ式の高圧ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー〔Microfluidics社、商品名〕、ナノマイザー〔ナノマイザー株式会社、商品名〕等のチャンバー式の高圧ホモジナイザー等が挙げられる。これらの装置は複数を組み合わせることもできる。これらの中では、顔料の小粒子径化の観点から、高圧ホモジナイザーが好ましい。

【００４９】

工程（２）では、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、顔料を含有するポリマー粒子の水分散体を得ることができる。得られたポリマー粒子を含む水分散体中の有機溶媒は実質的に除去されていることが好ましいが、本発明の目的を損なわない限り、残存していてもよく、架橋工程を後に行う場合は、必要により架橋後に再除去すればよい。残留有機溶媒の量は０．１重量％以下が好ましく、０．０１重量％以下であることがより好ましい。

また、必要に応じて、有機溶媒を留去する前に分散体を加熱撹拌処理することもできる。この操作により、インクとしての保存性が向上する場合がある。保存性向上の理由は定かでないが、分散体中のポリマーがより強固に顔料に吸着するためであると考えられる。

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

【００５０】

工程（３）では、カール抑制と保存安定性との観点から、顔料を含有するポリマー粒子と架橋剤とを混合してポリマーを架橋させて顔料含有架橋ポリマー粒子を得ることが好ましく、より具体的には顔料を含有するポリマー粒子の水分散体と架橋剤とを混合して、ポリマーを架橋させ、顔料含有架橋ポリマー粒子の水分散体を得る方法が好ましい。ポリマーが水不溶性であり、架橋剤の水への溶解量が前記のとおりであることが、架橋効率及び表層部の架橋による保存安定性の向上の観点から好ましい。

工程（３）では、用いる架橋剤により、触媒、溶媒、温度、時間を適宜選択することができる。架橋反応の時間は、好ましくは０．５～１０時間、更に好ましくは１～５時間、架橋反応の温度は、好ましくは４０～９５℃である。

架橋剤（分子中に２以上の反応性官能基を有する化合物）の使用量は、保存安定性及びカール抑制の観点から、〔架橋剤／ポリマー〕の重量比で０．３／１００～５０／１００が好ましく、０．３／１００～３５／１００がより好ましく、２／１００～３０／１００がより好ましく、５／１００～２５／１００が更に好ましく、５／１００～２０／１００が更に好ましい。

前記一般式（１）で表される化合物の存在下、架橋ポリマー粒子の保存安定性及びカール抑制を向上させる観点から、架橋剤が、ポリマーのアニオン性基と反応する官能基を有し、架橋剤の使用量が、該ポリマー１ｇ当たりのアニオン性基量換算で、該ポリマーのアニオン性基０．１～３ｍｍｏｌと反応する量であることが好ましく、０．４～２．５ｍｍｏｌと反応する量であることがより好ましく、０．７～２．５ｍｍｏｌと反応する量であることがより好ましく、０．７～２．０ｍｍｏｌと反応する量であることが更に好ましく、０．７～１．５ｍｍｏｌと反応する量であることが更に好ましい。また、架橋剤の使用量（架橋剤のモル数×架橋剤１分子が有する架橋に寄与する反応性官能基の数）は、上記の観点から、該ポリマー１ｇあたり、好ましくは０．１～３ｍｍｏｌ、より好ましくは０．４～２．５ｍｍｏｌ、より好ましくは０．７～２．５ｍｍｏｌ、更に好ましくは０．７～２．０ｍｍｏｌ、更に好ましくは０．７～１．５ｍｍｏｌである。

また、ポリマーの架橋工程としては、工程（１）で得られた顔料を含有するポリマー粒子の分散体と架橋剤とを混合して行うこともできる。この場合は、該架橋工程で得られた架橋ポリマー粒子の水分散体から、有機溶媒を除去する工程を前記工程（２）と同様に行うことにより、顔料含有架橋ポリマー粒子の水分散体を得ることができる。

【００５１】

ここで、下記式（４）から求められる架橋ポリマーの架橋率（モル％）は、前記一般式（１）で表される化合物の存在下、保存安定性及びカール抑制の観点から、好ましくは１０～８０モル％、より好ましくは２０～８０モル％、更に好ましくは３０～６０モル％である。架橋率は、架橋剤の使用量と反応性基のモル数、ポリマーの使用量と架橋剤の反応性基と反応できるポリマーの反応性基のモル数から計算で求めることができる値である。

架橋率（モル％）＝［架橋剤の反応性基のモル数×１００／ポリマーが有する架橋剤と反応できる反応性基のモル数］　　（４）

式（４）において、「架橋剤の反応性基のモル数」とは、使用する架橋剤の重量を反応性基の当量で除した値である。即ち、使用する架橋剤のモル数に架橋剤１分子中の反応性基の数を乗じたものである。

架橋ポリマーと顔料との合計量に対する顔料量の重量比〔顔料／（架橋ポリマー＋顔料）〕は、保存安定性の観点から、５５／１００～９０／１００であることが好ましく、７０／１００～８５／１００であることがより好ましい。

【００５２】

〔インクジェット記録用水系インク〕

本発明のインクジェット記録用水系インクは、顔料を含有するポリマー粒子及び／又は自己分散型顔料、一般式（１）で表される化合物、水を含有するが、更にインクジェット記録用水系インクに通常用いられる親水性有機溶媒、湿潤剤、浸透剤、分散剤、粘度調整剤、消泡剤、防黴剤、防錆剤等を添加して調製することができる。

本発明のインクジェット記録用水系インクは、良好な吐出性を維持するために、インク粘度（２０℃）として２～２０ｍＰａ・ｓが好ましく、５～１５ｍＰａ・ｓがより好ましい。なお、水系インクの粘度の測定は、実施例記載の方法で行う。

本発明の水系インクの好ましい表面張力（２０℃）は、水系インクとしては、好ましくは２０～５０ｍＮ/ｍ、より好ましくは２７～４５ｍＮ/ｍである。また、水系インクのｐＨは４～１２が好ましく、より好ましくは５～１１である。

水系インク中の顔料を含有するポリマー粒子、及び／又は顔料含有架橋ポリマー粒子の含有量は、印字濃度と保存安定性の観点から、３～３０重量％が好ましく、４～３０重量％がより好ましく、６～２５重量％がより好ましく、８～２０重量％が更に好ましく、１０～１５重量％が特に好ましい。

【００５３】
水系インク中の顔料の含有量は、保存安定性、印字濃度とカールの観点から５～１２重量％が好ましく、６～１０重量％がより好ましい。５重量％以上であれば、印字濃度がでにくい１パス印字においても高い印字濃度が得られ、また１２重量％以下であれば、顔料によるカールの劣化を一般式（１）で表される化合物によって効果的に抑制し易い。
また、顔料を含有するポリマー粒子、及び／又は顔料含有架橋ポリマー粒子の平均粒径は、プリンターのノズルの目詰まり防止及び保存安定性の観点から、好ましくは１０～５００ｎｍ、より好ましくは３０～３００ｎｍ、特に好ましくは５０～２００ｎｍである。なお、平均粒径の測定は、レーザー粒子解析システム（大塚電子株式会社製、ＥＬＳ－８０００）を用い、フィルターを３％としたときのコリレータ感度が８０００～１３０００になるようにイオン交換水でインクを希釈し、インク中の顔料を含有するポリマー粒子の平均粒径を測定した。測定条件は、温度が２５℃、入射光と検出器との角度が９０°、積算回数が２００回であり、分散溶媒の屈折率として水の屈折率（１．３３３）を入力した。

【００５４】
〔インクジェット記録方法〕
本発明のインクジェット記録方法は、本発明の水系インクを用いて、普通紙に１パスで印字する方法であって、普通紙の単位面積当たりに吐出される水系インク中の水の含有量が０．２～１．０ｍｇ／ｃｍ^{2}であることを特徴とする。本発明のインクジェット記録方法によれば、カール抑制効果が高く、かつ印字濃度に優れた印字物を得ることができる。
「１パスで印字する」とは、ラインヘッドの場合、インクジェットヘッドのスキャン（走査）方向と印字対象物の送り方向を同一の方向にして一度のスキャンで画像を形成すること、またシリアルヘッドの場合、インクジェットヘッドを双方向にスキャンさせ、印字対象をインクジェットヘッドのスキャン方向と垂直の方向に送りながら、かつ着弾させたインク上にインクを実質的に再度着弾させることなく（重ねることなく）、画像を形成することをいう。
１パスで印字すると、単位面積当たりに、インクジェットのノズルから射出される滴数が減少する。従って、数パスで印字するのに比較して１滴１滴が大きくなり、大きなドット１滴は、小さなドット数滴と比較して、単位面積当たりのインク量がばらつくため、印刷紙上のある微小部分では、インク量が多く、浸透し易くなる部分が存在する。本発明の水系インクは、カール抑制効果を有するため、１パスでの印刷方法に適している。

【００５５】
印字紙は特に限定されず、一般に入手可能な普通紙、専用紙のいずれも使用できるが、本発明の効果を発揮させる観点から、普通紙を用いることが好ましい。
また、普通紙の単位面積当たりに吐出される水系インク中の水の含有量は、目詰まりと印字濃度を満足させつつ、印字後に普通紙の裏面に画像が映り込むのを抑制し、かつ印字後の普通紙のカールを抑制する観点から、好ましくは０．２～１．０ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、より好ましくは０．４～０．８ｍｇ／ｃｍ^{2}である。
印字される色は、シアン、マゼンタ、イエロー、グリーン、レッド、オレンジ、ブラック、グレー等の単色だけでなく、それらを印字紙上で混色した２次色、もしくは３次色等の多次色であってもよい。
本発明の水系インクを適用しうるインクジェット記録装置は制限されないが、特にサーマル及びピエゾ方式のオンデマンドインクジェットプリンターに好適である。また、高速印字が可能なプリンターに適しており、例えば３～１５０枚／分、好ましくは５～１００枚／分、より好ましくは１０～１００枚／分の印字速度で印刷しうるプリンターに好適に使用することができる。

【実施例】
【００５６】
以下の製造例、調製例、実施例及び比較例において、「部」及び「％」は特記しない限り「重量部」及び「重量％」であり、表１～１０中の量は重量部である。なお、ポリマー

の重量平均分子量、インク粘度、脱泡性、吐出性、吐出安定性、カール抑制効果、印字濃度、及び保存安定性の測定、評価は以下の方法により行った。

（１）ポリマーの重量平均分子量の測定

溶媒として、６０ｍｍｏｌ／Ｌのリン酸と５０ｍｍｏｌ／Ｌのリチウムブロマイドを含有するＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミドを用いたゲルクロマトグラフィー法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定した。使用カラム：東ソー株式会社製（ＴＳＫ-ＧＥＬ、α-Ｍ×２本）、本体：東ソー株式会社製（ＨＬＣ－８１２０ＧＰＣ）、流速：１ｍＬ／ｍｉｎを用いた。

（２）インク粘度の測定

Ｅ型粘度計（東機産業株式会社製）を用い、標準ローター（１°３４′×Ｒ２４）を使用し、測定温度２０℃、測定時間１分、回転数２０～１００ｒｐｍのうち、該インクで装置が許容する最高回転数の条件で測定した。

【００５７】

（３）脱泡性の評価

容量１００ｍｌのガラス製のスクリュー管２に、インク５０ｇと攪拌子３を入れ、図１に示す脱気槽１に入れた後、０．０２ＭＰａ以下に減圧し、マグネチックスターラー４を用いて、１２０ｒｐｍで１０分間撹拌した。攪拌を止めた後、インク内に溶解していた空気が排出されたものである、泡６が減少していく様子を観察した。攪拌を止めてから、インク表面に残存する泡６が残り３つになるまでの時間を計測した。

時間が短いほど、インクの生産性が向上するため良好であり、吐出性能も良好となる。

（４）吐出性（目詰まり性）の評価

脱泡性評価後のインクを、シリコンチューブを介してインクジェットプリンター（エプソン株式会社製、型番：ＥＭ－９３０Ｃ）のブラックのインクジェットヘッド上部のインク注入口に充填する。ブラックヘッドの全ノズルが吐出するまでクリーニングとノズルチェックを繰り返した。次いで、２５℃、湿度５５％の環境において、インクジェットヘッドをヘッドのキャップ位置から装置の中央まで移動させ、ブラックヘッドが外気にさらされる状態にして１分間放置した。次いでノズルチェックを行い、ノズル欠本数を評価した。上記を５回繰り返し、平均値を求め、小数点以下は四捨五入した。

ノズル欠本数が小さいほど、吐出性が良好である。

【００５８】

（５）吐出安定性（吐出率）の評価

脱泡性評価後のインクを、シリコンチューブを介して前記インクジェットプリンター（ＥＭ－９３０Ｃ）のブラックヘッド上部のインク注入口に充填した。次いで、プリンターのユーティリティからクリーニング操作を３回行った。ブラックヘッドの全ノズルで吐出可能となった状態から、市販の普通紙（上質普通紙、ＸＥＲＯＸ株式会社製、商品名：ＸＥＲＯＸ　４２００）に横２０４ｍｍ×縦２７５の大きさにフォトショップ上でＲＧＢを０として作成した黒ベタ画像を印字し〔印字条件＝用紙種類：普通紙、モード設定：ブラック、ファイン(１パス)、双方向〕、インクが入ったスクリュー管の重量変化でインクの吐出量を測定した。測定は５回行い、平均値を求めた。得られた平均値を、各インクの粘度で除し、各インクの吐出係数K_nとした。比較インク１で得られた吐出係数K_{H7}に対する各インクの吐出係数の割合を百分率で計算し、吐出率J_nとした。

吐出率J_nが高いことは、Ｅ型粘度計における粘度（低剪断時の粘度）が高くても、インクジェットノズルから吐出される際の粘度（高剪断時の粘度）が低くなることを示しており、同一の粘度のインクで、同一のインクジェットヘッドの吐出エネルギーが加えられた際、より多くのインクが吐出されていることになり、環境の変化やヘッドノズル間の吐出性能ばらつき等による吐出不良の発生を抑制することができる。

吐出率が高いほど、吐出安定性が良好である。

【００５９】

（６）カール抑制効果１（カール高さ）の評価

前記インクジェットプリンター（ＥＭ－９３０Ｃ）を用いて、ブラックの全ノズルで吐

出可能となった状態から、前記普通紙（ＸＥＲＯＸ４２００）に横２０４ｍｍ×縦２７５の大きさに、吐出量を調整して、ブラック、又はグレー画像を印字した〔印字条件＝用紙種類：普通紙、モード設定：ブラック、ファイン(１パス)、双方向〕。

前記ブラック、又はグレー画像は、一つの画像において画像濃度が均一であるものを用いた。吐出量の調整はフォトショップ上で画像のＤｕｔｙを変えて、全ノズル吐出ではブラックを、吐出量を減らすためにはＤｕｔｙを下げたグレー画像を印字した。吐出量は、インクが入ったスクリュー管の重量変化で測定しながら、Ｄｕｔｙを変化させて印字を繰り返し、実際の打ち込み量の平均が０．８０±０．０１ｍｇ／ｃｍ2となるようにＤｕｔｙを調整した。印字所要時間は１枚あたり９秒であった。

印字は５回行い、印字後すぐにアズワン株式会社製、アルミパンラック上に印字面を上にして平面状に静置した。２５℃湿度５５％で１ヶ月放置後、反り返った４隅の高さを定規で測定し、合計２０点のカール高さの平均値を記録した。

カール高さが小さいほど、カール抑制効果が高く、良好である。

【００６０】

（７）印字濃度の評価

前記吐出率評価と同様の方法で得られた５枚のベタ印字記録物を２５℃、湿度５５％で２４時間放置後、表側（印字面）の印字濃度を、マクベス濃度計（グレタグマクベス社製、品番：ＲＤ９１４）を用いて測定した（測定条件：観測光源Ｄ６５、観測視野２度、濃度基準ＤＩＮ１６５３６、白色基準を紙の濃度Paper、基準となる紙の濃度は印字していない前記普通紙（ＸＥＲＯＸ４２００）の表面、フィルター無し）。出力されるブラック、シアン、イエロー、マゼンタの色濃度のうちインクの色に対応する色の数値を印字濃度とした。測定は、双方向印字の往路において印字された部分から５点、復路において印字された部分から５点をランダムに選び、合計１０点の平均値を求めた。

印字濃度が高いほど、良好である。

（８）保存安定性（粘度の変化率）の評価

インクの初期粘度及び７０℃で１週間静置した後の粘度を、Ｅ型粘度計（東機産業株式会社製）を用い、標準ローター（１°３４′×Ｒ２４）を使用し、温度２０℃、時間１分、回転数２０～１００ｒｐｍのうち、装置が許容する最高回転数の条件で測定した。粘度の変化率を、［１週間静置後の粘度（ｍＰａ・ｓ）］×１００／［初期粘度（ｍＰａ・ｓ）］の値として求めた。粘度の変化率が１００％に近いほど、保存安定性が良好である。

（９）カール抑制効果２（保存インクのカール高さ）の評価

保存安定性評価で用いたインクを、前記カール高さ試験と同様にして印字し、保存インクのカール高さの測定を行った。カール高さが小さいほど、カール抑制効果が高く、良好である。

【００６１】

製造例１（ポリマー溶液１の製造）

反応容器内に、メチルエチルケトン２０部、重合連鎖移動剤（２－メルカプトエタノール）０．０３部、及びモノマーとして、（ａ）メタクリル酸（三菱瓦斯化学株式会社、商品名ＧＥ－１１０（ＭＡＡ））１５部、（ｂ）スチレンマクロマー（東亜合成株式会社、商品名ＡＳ－６Ｓ、数平均分子量６，０００、５０％トルエン溶液）１０部（有効分換算：５０％溶液で２０部）、（ｃ）２－エチルヘキシルメタクリレート（三菱レイヨン株式会社、商品名アクリエステルＥＨ）３０部、（ｃ）スチレンモノマー（新日鉄化学株式会社、商品名スチレンモノマー）３０部、及び（ｅ）メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（前記式（３）において、ｑが９、R^2及びR^4がメチル基、R^3がエチレン基、新中村化学株式会社製、商品名ＮＫエステルＭ－９０Ｇ）１５部のうちのそれぞれ１０％ずつを入れて混合し、窒素ガス置換を十分に行い、混合溶液を得た。

一方、滴下ロート中に、上記各モノマーの残りの９０％ずつを仕込み、次いで重合連鎖移動剤（２－メルカプトエタノール）０．２７部、メチルエチルケトン６０部及び２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）１．２部を入れて混合し、十分に窒素ガス置換を行い、混合溶液を得た。

窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら７５℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を３時間かけて徐々に反応容器内に滴下した。滴下終了後、その混合溶液の液温を７５℃で２時間維持した後、２，２'－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）０．３部をメチルエチルケトン５部に溶解した溶液を該混合溶液に加え、更に７５℃で２時間、８５℃で２時間熟成させ、反応終了とし、ポリマー溶液１を得た。

得られたポリマー溶液１の一部を、減圧下、１０５℃で２時間乾燥させ、溶媒を除去することによって単離した。得られたポリマーの重量平均分子量は１９６，０００であった。

【００６２】

調製例１（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む水分散体１の調製）

製造例１で得られたポリマー溶液１を減圧乾燥させて得られたポリマー２５部をメチルエチルケトン７０部に溶かし、５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液４．１部（中和度７５％）、及びイオン交換水２３０部を加えてポリマーを中和し、次いでウルトラディスパー（浅田鉄工株式会社製）を用いて分散させた後（ディスパー翼、２０００回転／分、１０分間）、マゼンタ顔料「Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ１９」（クラリアントジャパン株式会社製、商品名：Ｉｎｋ Ｊｅｔ Ｍａｇｅｎｔａ Ｅ５Ｂ ０２）を１００部加え、さらに１５℃以下で９０００回転／分で１時間分散処理した。

得られた分散液をピコミル（浅田鉄工株式会社製、分散メディア：ジルコニア、温度：２０℃、分散メディア／分散液重量比：８／２）を用いて分散した（周速１５m/ｓ、２時間）。得られた分散物をさらにマイクロフルイダイザー（Micro fluidics 社製、商品名）で分散した（２００ＭＰａ、１０パス）。次に、得られた分散液に、イオン交換水２５０部を加え、攪拌した後、６０℃の水浴に浸けて減圧下でメチルエチルケトンを除去し、更に一部の水を除去して、固形分濃度が３０％の水分散体を得た。

次に得られた水分散体４０ｇに、架橋剤（商品名：デナコールＥＸ３２１、エポキシ当量１４０、水１００ｇへの溶解量約２７ｇ（２５℃）、ナガセケムテックス株式会社製）を０．１７７ｇ加え、９０℃下で１時間攪拌を行った。攪拌後、冷却し、５μｍのフィルター（アセチルセルロース膜、外径：２．５ｃｍ、富士フイルム株式会社製）を取り付けた容量２５ｍＬの針なしシリンジ（テルモ株式会社製）で濾過し、固形分濃度が３０％の水分散体１を得た。

（調製例１における架橋率等）

架橋率（前記式（４））：（０．１７７／１４０）×１００／（１．６×０．１７／８６）＝４０（モル％）

（ここで、架橋剤使用量０．１７７ｇ、エポキシ当量１４０、ポリマー使用量１．６ｇ、ポリマー中のメタクリル酸由来の構成単位の比率０．１７、メタクリル酸の分子量８６である）

架橋ポリマー１ｇ当たり、塩基で中和されたアニオン性基の量：１１１／５６×０．７５×（１．６／１．７７７）＝１．３４（ｍｍｏｌ）

（ここで、ポリマーの酸価１１１、中和度７５％である）

架橋剤の使用量：ポリマー１ｇ当たりのアニオン性基量換算で、０．００１２６／１．６×１０００＝０．７９ｍｍｏｌと反応する量。

【００６３】

実施例１〔インク１（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む）の製造〕

ポリエチレングリコールモノメチルエーテル３５０（エチレンオキシドの平均付加モル数７、Ａｌｆａ Ａｅｓａｒ社製）２０部、２－ピロリドン（和光純薬株式会社製）２部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル２部（商品名：ブチルトリグリコール、日本乳化剤株式会社製、以下「ＴＥＧｍＢＥ」という）、１，２－ヘキサンジオール（東京化成工業株式会社製、濡れ広がり性向上溶剤）２部、サーフィノール４６５（日信化学工業株式会社製、濡れ剤、サーフィノール１０４のエチレンオキサイド６５％付加物）０．５部、オルフィンＥ１０１０（日信化学工業株式会社製、濡れ剤、アセチレンジオールのエチレンオキサイド（１０モル）付加物）０．５部、プロキセルＸＬ２（アビシア株式会

社製、防腐剤）０．３部、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール（商品名：アンテージＢＨＴ、川口化学工業株式会社製）０．２部、及びイオン交換水３０．８部を混合し、室温で１５分間攪拌して、インク製造用の希釈液を得た。次いで調製例１で得られた水分散体１　４１．７部（固形分３０％）をマグネチックスターラーで１２０ｒｐｍに撹拌しながら、前記希釈液を約５ｇ／秒の速度で添加し、添加終了後、室温で１時間撹拌し、混合液を得た。得られた混合液を調製例２と同様にして１．２μｍのフィルター（アセチルセルロース膜、外径：２．５ｃｍ、富士フイルム株式会社製）で濾過し、インク１を得た。

その評価結果を表１に示す。

【００６４】

調製例２（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む水分散体２の調製）

調整例１において、マゼンタ顔料「Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｖｉｏｌｅｔ１９」の代わりに黄色顔料　Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　７４（山陽色素株式会社製、商品名：Ｆａｓｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　７４１４)を用いた以外は、調整例１と同様にして、固形分濃度が３０％の水分散体２を得た。

【００６５】

実施例２〔インク２（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む）の製造〕

実施例１において、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル３５０に替えて、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル５５０（エチレンオキシドの平均付加モル数１２、Ａｌｆａ　Ａｅｓａｒ社製）、調製例１で得られた水分散体１に替えて、調製例２で得られた水分散体２を用いた以外は、実施例１と同様にして、インク２を得た。

その評価結果を表１に示す。

【００６６】

調製例３（自己分散型顔料を含む水分散体３の調製）

Ｃａｂ－ｏ－ｊｅｔ　２７０(キャボット社製、自己分散型顔料、固形分濃度１０重量％)３００ｇを１リットルのナスフラスコに計り取り、６０℃の水浴に浸けて減圧下で水を揮発させて濃度を調整し、調整例１と同様に５μｍのフィルターで濾過し、固形分濃度が２０％の自己分散型顔料を含む水分散体３を得た。

実施例３〔インク３（自己分散型顔料を含む）の製造〕

実施例１において、２－ピロリドンを３．５部、ＴＥＧｍＢＥを３部、イオン交換水を２０部とし、調製例１で得られた水分散体１に替えて、調製例３で得られた水分散体３（固形分２０％）５０部とした以外は、実施例１と同様にしてインク３を得た。

【００６７】

以下に、実施例１～３を基準として、各条件を変更したインクを作製し、評価を行った。各表において、実施例１～３で得られたインク１～３を基準として評価結果を比較した。

【００６８】

実施例４～１５、及び比較例１～６（一般式（１）で表される化合物の含有量の変更）

ポリエチレングリコールモノメチルエーテル３５０、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル５５０、２－ピロリドン、ＴＥＧｍＢＥ及びイオン交換水を表１のように調整した以外は、実施例１～３と同様にして、インク４～１５及び比較インク１～６を得た。

それらの評価結果を表１に示す。

表１の評価結果から、一般式（１）で表される化合物の含有量が１０～３０重量％であると、カール抑制効果に優れ、保存安定性にも優れることが分かる。

【００６９】

【表１】

表１

		インク組成										評価結果						
		水分散体(色材)		式(1)の化合物		その他添加物(重量部)			式(1)の化合物/水	印字水量(mg/cm2)	脱泡性	吐出性	吐出安定性(J)	カール抑制効果1(cm)	印字濃度	保存安定性(%)	カール抑制効果2(cm)
		顔料等の種類	固形分重量%	種類	重量%	2-PDN	TEGmBE	水 重量%	重量比								
比較例1	比較インク1	架橋粒子1	12.5	なし	0.0	2.0	22.0	60.0	0.00	0.48	3分	0本	100%	5.2	0.86	143	−
比較例2	比較インク2	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	5.0	2.0	17.0	60.0	0.08	0.48	3分	0本	100%	1.9	0.91	115	−
実施例4	インク4	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	10.0	2.0	12.0	60.0	0.17	0.48	5分	0本	102%	1.8	0.91	113	−
実施例5	インク5	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	16.0	2.0	6.0	60.0	0.27	0.48	7分	0本	106%	0.9	0.93	102	−
実施例1	インク1	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	9分	0本	113%	0.5	0.95	103	0.7
実施例6	インク6	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	24.0	0.0	0.0	60.0	0.40	0.48	14分	0本	117%	0.3	0.96	103	−
実施例7	インク7	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	27.5	0.0	1.5	55.0	0.50	0.44	20分	0本	110%	0.2	0.93	104	−
比較例3	比較インク3	架橋粒子2	12.5	なし	0.0	2.0	22.0	60.0	0.00	0.48	9分	0本	100%	4.8	0.91	195	−
比較例4	比較インク4	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	9.0	2.0	13.0	60.0	0.15	0.48	9分	0本	−	1.9	0.95	116	−
実施例8	インク8	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	10.0	2.0	12.0	60.0	0.17	0.48	9分	0本	103%	1.5	1.00	109	−
実施例9	インク9	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	16.0	2.0	6.0	60.0	0.27	0.48	11分	0本	105%	0.8	1.02	106	−
実施例2	インク2	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	15分	0本	112%	0.3	1.04	103	0.3
実施例10	インク10	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	24.0	0.0	0.0	60.0	0.40	0.48	17分	0本	116%	0.8	1.04	104	−
実施例11	インク11	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	27.5	0.0	1.5	55.0	0.50	0.44	20分	0本	110%	0.3	1.01	102	−
比較例5	比較インク5	自己分散型3	10.0	なし	0.0	2.0	24.5	60.0	0.00	0.48	5分	2本	−	5.2	0.91	ゲル化	−
比較例6	比較インク6	自己分散型3	10.0	Me-EO12	9.0	2.0	15.5	60.0	0.15	0.48	4分	3本	−	1.9	0.95	109	−
実施例12	インク12	自己分散型3	10.0	Me-EO12	10.0	2.0	14.5	60.0	0.17	0.48	4分	0本	−	1.6	1.01	109	−
実施例13	インク13	自己分散型3	10.0	Me-EO12	16.0	2.0	8.5	60.0	0.27	0.48	5分	0本	−	0.9	1.03	107	−
実施例3	インク3	自己分散型3	10.0	Me-EO12	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	10分	0本	−	0.4	1.05	104	0.5
実施例14	インク14	自己分散型3	10.0	Me-EO12	24.0	0.0	2.5	60.0	0.40	0.48	12分	0本	−	0.9	1.05	105	−
実施例15	インク15	自己分散型3	10.0	Me-EO12	27.5	0.0	4.0	55.0	0.50	0.44	16分	0本	−	0.5	1.02	103	−

【００７０】

実施例１６～２４、及び比較例７～１２（水分量の変更）

ポリエチレングリコールモノメチルエーテル３５０、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル５５０、２－ピロリドン、ＴＥＧｍＢＥ及びイオン交換水を表２のように調整した以外は、実施例１～３と同様にして、インク１６～２４及び比較インク７～１２を得た。それらの評価結果を表２に示す。

表２の評価結果から、水分量が５０～６５重量％であると、カール抑制効果に優れ、保存安定性にも優れることが分かる。

【００７１】

【表２】

表２

	インク組成									評価結果						
	水分散体(色材)		式(1)の化合物		その他添加物(重量部)		水	式(1)の化合物/水	印字水量(mg/cm2)	脱泡性	吐出性	吐出安定性(J)	カール抑制効果1(cm)	印字濃度	保存安定性(%)	カール抑制効果2(cm)
	顔料等の種類	固形分重量%	種類	重量%	2-PDN	TEGmBE	重量%	重量比								
比較例7	比較インク7	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	17.0	45.0	0.44	0.36	5分	3本	—	0.1	0.89	132	—
実施例16	インク16	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	12.0	50.0	0.40	0.40	7分	0本	—	0.2	0.93	109	—
実施例17	インク17	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	7.0	55.0	0.36	0.44	10分	0本	—	0.4	0.95	107	—
実施例1	インク1	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	9分	0本	113%	0.5	0.95	103	0.7
実施例18	インク18	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	16.0	2.0	1.0	65.0	0.25	0.52	13分	0本	—	1.7	0.93	101	—
比較例8	比較インク8	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	16.0	0.0	0.5	67.5	0.24	0.54	15分	0本	—	2.9	0.92	101	—
比較例9	比較インク9	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	17.0	45.0	0.44	0.36	7分	5本	—	0.1	0.97	132	—
実施例19	インク19	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	12.0	50.0	0.40	0.40	10分	0本	—	0.2	1.00	109	—
実施例20	インク20	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	7.0	55.0	0.36	0.44	13分	0本	—	0.4	1.02	107	—
実施例2	インク2	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	15分	0本	112	0.3	1.04	103	0.3
実施例21	インク21	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	16.0	2.0	1.0	65.0	0.25	0.52	17分	0本	—	1.7	1.04	101	—
比較例10	比較インク10	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	16.0	0.0	0.5	67.5	0.24	0.54	20分	0本	—	2.9	1.04	101	—
比較例11	比較インク11	自己分散型3	10.0	Me-EO12	20.0	2.0	19.5	45.0	0.44	0.36	2分	6本	—	0.2	0.97	ゲル化	—
実施例22	インク22	自己分散型3	10.0	Me-EO12	20.0	2.0	14.5	50.0	0.40	0.40	5分	0本	—	0.3	1.01	109	—
実施例23	インク23	自己分散型3	10.0	Me-EO12	20.0	2.0	9.5	55.0	0.36	0.44	8分	0本	—	0.5	1.03	108	—
実施例3	インク3	自己分散型3	10.0	Me-EO12	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	10分	0本	—	0.4	1.05	104	0.5
実施例24	インク24	自己分散型3	10.0	Me-EO12	16.0	0.0	5.5	65.0	0.25	0.52	12分	0本	—	1.8	1.05	102	—
比較例12	比較インク12	自己分散型3	10.0	Me-EO12	16.0	0.0	3.0	67.5	0.24	0.54	16分	0本	—	3.3	1.05	102	—

【００７２】

比較例１３～１６（顔料等の変更）

比較例１３〔インク１３（高溶解性型染料を含む）の製造〕

ＴＥＧｍＢＥの量を４．５部に、イオン交換水の量を６０部に変更し、水分散体１に替えて、アシッドブルー９（東京化成工業株式会社製、高溶解性型染料）を１０部用いた以外は、実施例１と同様にして比較インク１３を得た。

比較例１４〔インク１４（低溶解性型染料を含む）の製造〕

比較例１３において、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル３５０の量を２７部とし、アシッドブルー９に替えて食用黄色５号（東京化成工業株式会社製、低溶解性型染

料）を３部用いた以外は、比較例１と同様にして比較インク１４を得た。

【００７３】

比較調製例１（ポリマー分散型顔料を含む水分散体の調製）

ポリマー分散剤〔花王株式会社製、商品名：デモールＣ（多環芳香族化合物のスルホン酸塩のホルマリン縮合物）〕２５部、水４００部、更に調製例１で使用したマゼンタ顔料「Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ１９」７５部を加え、ディスパー翼を用いて２０℃で1時間混合した。得られた混合物をマイクロフルイダイザーで分散した（２００ＭＰａ、１０パス）。

得られた分散液に、イオン交換水２５０部を加え、攪拌した後、減圧下で一部の水を除去し、調整例１と同様に５μｍのフィルターで濾過し、固形分濃度が３０％のポリマー分散型顔料を含む水分散体を得た。

比較例１５〔比較インク１５（ポリマー分散型顔料を含む）の製造〕

実施例１において、調製例１で得られた水分散体１に変えて、比較調製例１で得られたポリマー分散型顔料を含む水分散体を用いた以外は、実施例１と同様にして比較インク１５を得た。

【００７４】

比較調製例２（ポリマー分散型顔料を含む水分散体の調製）

比較調整例１において、前記マゼンタ顔料「Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ１９」の代わりに前記黄色顔料 Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ ７４を用いた以外は、比較調整例１と同様にして、固形分濃度が３０％のポリマー分散型顔料を含む水分散体を得た。

【００７５】

比較例１６〔比較インク１６（ポリマー分散型顔料を含む）の製造〕

実施例１（インク１の製造）において、顔料含有架橋ポリマー粒子を含む水分散体１に変えて、比較調製例２で得られたポリマー分散型顔料を含む水分散体を４１．７部（固形分３０％）用いた以外は、実施例１と同様にして比較インク１６を得た。

比較インク１３～１６の評価結果を表３に示す。

表３の評価結果から、色材が顔料を含有するポリマー粒子及び／又は自己分散型顔料であると、保存安定性、吐出性に優れ、保存後のカール抑制効果にも優れることが分かる。

【００７６】

【表３】

表３

	インク組成									評価結果						
		水分散体(色材)		式(1)の化合物		その他添加物(重量部)		水	式(1)の化合物/水	印字水量(mg/cm2)	脱泡性	吐出性	吐出安定性(J)	カール抑制効果1(cm)	印字濃度	保存安定性(%)	カール抑制効果2(cm)
		顔料等の種類	固形分重量%	種類	重量%	2-PDN	TEG mBE	重量%	重量比								
実施例1	インク1	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	9分	0本	113%	0.5	0.95	103	0.7
比較例13	比較インク13	染料アシッドブルー	10.0	Me-EO7	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	2分	0本	—	0.3	0.97	析出	—
比較例14	比較インク14	染料食用黄色	3.0	Me-EO7	27.0	2.0	4.5	60.0	0.45	0.48	2分	6本	—	0.3	0.68	析出	—
比較例15	比較インク15	ポリマー分散型1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	15分	1本	—	1.0	0.94	106	3.0
実施例2	インク2	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	15分	0本	112	0.3	1.04	103	0.3
実施例3	インク3	自己分散型3	10.0	Me-EO12	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	10分	0本	—	0.4	1.05	104	0.5
比較例16	比較インク16	ポリマー分散型2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	消えず	7本	—	1.0	0.99	106	—

【００７７】

実施例２５～３２（ポリマーの変更）

調製例４（顔料含有未架橋ポリマー粒子を含む水分散体４の調製）

調整例１において、架橋工程を行わなかった以外は、調整例１と同様にして水分散体４を得た。すなわち、ポリマー溶液１を減圧乾燥させて得られたポリマー２５部をメチルエ

チルケトン７０部に溶かし、５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液４．１部、及びイオン交換水２３０部を加えてポリマーを中和し、次いでウルトラディスパーを用いて分散させた後、マゼンタ顔料「Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ１９」を１００部加え、さらに分散処理した。得られた分散液をピコミルを用いて分散し、得られた分散物をマイクロフルイダイザーで分散した。次に、分散液に、イオン交換水２５０部を加え、攪拌後、減圧下でメチルエチルケトン、更に一部の水を除去して、固形分濃度が３０％の水分散体４を得た。

実施例２５〔インク２５（顔料含有未架橋ポリマー粒子を含む）の製造〕

実施例１において、調製例１で得られた水分散体１に変えて、調整例４で得られた水分散体４を用いた以外は、実施例１と同様にして、インク２５を得た。

【００７８】

調製例５（顔料含有未架橋ポリマー粒子を含む水分散体５の調製）

調整例４において、マゼンタ顔料「Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｖｉｏｌｅｔ１９」の代わりに黄色顔料 Ｐｉｇｍｅｎｔ Ｙｅｌｌｏｗ ７４（山陽色素株式会社製、商品名：Ｆａｓｔ Ｙｅｌｌｏｗ ７４１４)を用いた以外は、調整例４と同様にして、固形分濃度が３０％の水分散体５を得た。

実施例２６〔インク２６（顔料含有未架橋ポリマー粒子を含む）の製造〕

実施例１において、調製例１で得られた水分散体１に変えて、調整例５で得られた水分散体４を用いた以外は、実施例１と同様にして、インク２６を得た。

【００７９】

調製例６（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む水分散体６の調製）

調整例１において、５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液の量を１．４部（中和度２６％）とし、イオン交換水の量を２３０部から２３２．７部に変更した以外は、調整例１と同様にして水分散体６を得た。架橋ポリマー１ｇ当たり、塩基で中和されたアニオン性基の量は、０．４７ｍｍｏｌ／ｇである。

実施例２７〔インク２７（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む）の製造〕

実施例１において、調製例１で得られた水分散体１に変えて、調整例６で得られた水分散体６を用いた以外は、実施例１と同様にして、インク２７を得た。

調製例７（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む水分散体７の調製）

調整例２において、５Ｎ水酸化ナトリウム水溶液の量を１．４部（中和度２６％）とし、イオン交換水の量を２３０部から２３２．７部に変更した以外は、調整例２と同様にして水分散体７を得た。架橋ポリマー１ｇ当たり、塩基で中和されたアニオン性基の量は、０．４７ｍｍｏｌ／ｇである。

実施例２８〔インク２８（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む）の製造〕

実施例１において、調製例１で得られた水分散体１に変えて、調整例７で得られた水分散体７を用いた以外は、実施例１と同様にして、インク２８を得た。

【００８０】

製造例２（ポリマー溶液２の製造）

製造例１において、（ｂ）スチレンマクロマーを使用せず、（ｃ）スチレンモノマーを４０部にした以外は、製造例１と同様にして、ポリマー溶液２を得た。

得られたポリマー溶液２の一部を、減圧下、１０５℃で２時間乾燥させ、溶媒を除去することによって単離した。得られたポリマーの重量平均分子量は１７２，０００であった。

調製例８（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む水分散体８の調製）

調整例１において、ポリマー溶液１の代わりにポリマー溶液２を用いた以外は、調整例１と同様にして、固形分濃度が３０％の水分散体８を得た。

実施例２９〔インク２９（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む）の製造〕

実施例１において、調製例１で得られた水分散体１に変えて、調整例８で得られた水分散体８を用いた以外は、実施例１と同様にして、インク２９を得た。

調製例９（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む水分散体８の調製）

調整例２において、ポリマー溶液１の代わりにポリマー溶液２を用いた以外は、調整例

２と同様にして、固形分濃度が３０％の水分散体９を得た。
実施例３０〔インク３０（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む）の製造〕
実施例１において、調製例１で得られた水分散体１に変えて、調整例９で得られた水分散体９を用いた以外は、実施例１と同様にして、インク３０を得た。
【００８１】
製造例３（ポリマー溶液３の製造）
製造例１において、（ｅ）メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートを使用せず、（ｃ）スチレンモノマーを４５部にした以外は、製造例１と同様にして、ポリマー溶液３を得た。
得られたポリマー溶液３の一部を、減圧下、１０５℃で２時間乾燥させ、溶媒を除去することによって単離した。得られたポリマーの重量平均分子量は１８６，０００であった。
調製例１０（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む水分散体１０の調製）
調整例１において、ポリマー溶液１の代わりにポリマー溶液３を用いた以外は、調整例１と同様にして、固形分濃度が３０％の水分散体１０を得た。
実施例３１〔インク３１（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む）の製造〕
実施例１において、調製例１で得られた水分散体１に変えて、調整例１０で得られた水分散体１０を用いた以外は、実施例１と同様にして、インク３１を得た。
調製例１１（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む水分散体１１の調製）
調整例２において、ポリマー溶液１の代わりにポリマー溶液３を用いた以外は、調整例２と同様にして、固形分濃度が３０％の水分散体１１を得た。
実施例３２〔インク３２（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む）の製造〕
実施例１において、調製例１で得られた水分散体１に変えて、調整例１１で得られた水分散体１１を用いた以外は、実施例１と同様にして、インク３２を得た。
実施例２５～３２の評価結果を表４に示す。
【００８２】

【表４】

表４

		インク組成									評価結果						
		水分散体(色材)		式(1)の化合物		その他添加物(重量部)		水	式(1)の化合物/水	印字水量(mg/cm2)	脱泡性	吐出性	吐出安定性(J)	カール抑制効果1(cm)	印字濃度	保存安定性(%)	カール抑制効果2(cm)
		顔料等の種類	固形分重量%	種類	重量%	2-PDN	TEG mBE	重量%	重量比								
実施例1	インク1	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	9分	0本	113%	0.5	0.95	103	0.7
実施例2	インク2	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	15分	0本	112	0.3	1.04	103	0.3
実施例25	インク25	ポリマー粒子4	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	12分	1本	—	1.5	0.95	117	—
実施例26	インク26	ポリマー粒子5	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	25分	1本	—	1.1	1.04	114	—
実施例27	インク27	架橋粒子6	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	7分	1本	—	0.4	0.95	115	—
実施例28	インク28	架橋粒子7	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	15分	1本	—	0.2	1.04	116	—
実施例29	インク29	架橋粒子8	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	12分	1本	—	0.9	0.93	116	—
実施例30	インク30	架橋粒子9	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	20分	1本	—	0.9	1.02	118	—
実施例31	インク31	架橋粒子10	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	7分	0本	—	0.5	0.92	102	—
実施例32	インク32	架橋粒子11	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	15分	0本	—	0.3	1.01	102	—

【００８３】

実施例３３～３５（酸化防止剤の有無の変更）

実施例１～３において、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾールに替えて、ＴＥＧｍＢＥを配合した以外は、実施例１～３と同様にして、インク３６～３９を得た。それらの評価結果を表５に示す。

【００８４】
【表５】

表５

	インク組成										評価結果						
		水分散体(色材)		式(1)の化合物		その他添加物(重量部)			水	式(1)の化合物/水	印字水量(mg/cm2)	脱泡性	吐出性	吐出安定性(J)	カール抑制効果1(cm)	印字濃度	保存安定性(%)	カール抑制効果2(cm)
		顔料等の種類	固形分重量%	種類	重量%	2-PDN	TEG mBE		重量%	重量比								
実施例1	インク1	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0		60.0	0.33	0.48	9分	0本	113%	0.5	0.95	103	0.7
実施例33	インク33	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.2		60.0	0.33	0.48	9分	0本	—	0.5	0.95	108	1.5
実施例2	インク2	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0		60.0	0.33	0.48	15分	0本	112	0.3	1.04	103	0.3
実施例34	インク34	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.2		60.0	0.33	0.48	15分	0本	—	0.3	1.04	101	1.3
実施例3	インク3	自己分散型3	10.0	Me-EO12	20.0	2.0	4.5		60.0	0.33	0.48	10分	0本	—	0.4	1.05	104	0.5
実施例35	インク35	自己分散型3	10.0	Me-EO12	20.0	2.0	4.7		60.0	0.33	0.48	10分	0本	—	0.5	1.05	102	1.5

【００８５】
実施例３６～３７及び比較例１７（式（１）で表される化合物のエチレンオキシド鎖の変更）
実施例３において、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル５５０に替えて、表６

に示すように、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数１５）、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数２０）、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数２１）とした以外は、実施例３と同様にして、インク３６～３７及び比較インク１７を得た。

実施例３６～３７及び比較例１７の評価結果を表６に示す。

【００８６】

【表６】

表６

	インク組成										評価結果						
		水分散体(色材)		式(1)等の化合物		その他添加物(重量部)		水	式(1)等の化合物/水	印字水量(mg/cm2)	脱泡性	吐出性	吐出安定性(J)	カール抑制効果1(cm)	印字濃度	保存安定性(%)	カール抑制効果2(cm)
		顔料等の種類	固形分重量%	種類	重量%	2-PDN	TEG mBE	重量%	重量比								
実施例3	インク3	自己分散型3	10.0	Me-EO12	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	10分	0本	—	0.4	1.05	104	0.5
実施例36	インク36	自己分散型3	10.0	Me-EO15	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	15分	0本	—	0.4	1.06	104	—
実施例37	インク37	自己分散型3	10.0	Me-EO20	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	19分	0本	—	0.4	1.07	104	—
比較例17	比較インク17	自己分散型3	10.0	Me-EO21	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	45分	6本	—	0.6	1.05	105	—

【００８７】

実施例３８～４３（印字水量の変更）

実施例３８

インク１を、シリコンチューブを介して、インクジェットプリンター（ＥＭ－９３０Ｃ）のブラックヘッド上部のインク注入口に充填する。次いで、フォトショップ上でＤｕｔ

ｙを変化させて試し印字を行い、実際の吐出量の平均が０．４０±０．０１ｍｇ／ｃｍ^{2}となるようにＤｕｔｙを調整した。吐出量は、インクが入ったスクリュー管の重量変化を測定した。調整したＤｕｔｙのベタ画像を用い、〔印字条件＝用紙種類：普通紙、モード設定：ブラック、ファイン、双方向〕において、市販の普通紙（ＸＥＲＯＸ４２００）に横２０４ｍｍ×縦２７５ｍｍの大きさに印字を行った。印字所要時間は１枚あたり９秒であった。打ち込まれた水分量は０．２４ｍｇ／ｃｍ^{2}となった。

実施例３９

実施例３８において、インク吐出量の平均が０．６０±０．０１ｍｇ／ｃｍ^{2}になるようにＤｕｔｙを調整し、１回目の印字後直ぐに、再度同一Ｄｕｔｙで同じ面に２回目の印字を行った以外は、実施例３８と同様に行った。

打ち込まれた水分量は０．７２ｍｇ／ｃｍ^{2}となった。

実施例４０

実施例３８において、インク吐出量の平均が０．８０±０．０１ｍｇ／ｃｍ^{2}になるようにＤｕｔｙを調整し、１回目の印字後直ぐに、再度同一Ｄｕｔｙで同じ面に２回目の印字を行った以外は、実施例３８と同様に行った。

打ち込まれた水分量は０．９６ｍｇ／ｃｍ^{2}となった。

実施例４１～４３

実施例３８～４０において、インク１を、インク２に替えた以外は、実施例３８～４０と同様に行った。印字水量を変えた評価結果を表７に示す。

実施例３８～４３の評価結果を表７に示す。

【００８８】

【表７】

表 7

		インク組成									評価結果					
		水分散体(色材)		式(1)の化合物		その他添加物(重量部)		水	式(1)の化合物/水	印字水量(mg/cm2)	脱泡性	吐出性	吐出安定性(J)	カール抑制効果1(cm)	印字濃度	保存安定性(%)	カール抑制効果2(cm)
		顔料等の種類	固形分重量%	種類	重量%	2-PDN	TEG mBE	重量%	重量比								
実施例1	インク1	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	9分	O本	113%	0.5	0.95	103	0.7
実施例38	インク38	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.24	—	—	—	0.1	—	—	—
実施例39	インク39	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.72	—	—	—	0.5	—	—	—
実施例40	インク40	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.96	—	—	—	0.9	—	—	—
実施例2	インク2	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	15分	O本	112	0.3	1.04	103	0.3
実施例41	インク41	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.24	—	—	—	0.1	—	—	—
実施例42	インク42	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.72	—	—	—	0.5	—	—	—
実施例43	インク43	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.96	—	—	—	0.9	—	—	—

【００８９】

実施例４４～４７及び比較例１８～２７（その他の実施例及び比較例）

調製例１２（自己分散型顔料を含む水分散体の調製）

調整例３において、Ｃａｂ－ｏ－ｊｅｔ ２７０を、Ｃａｂ－ｏ－ｊｅｔ ２６０(キャボット社製、自己分散型顔料、固形分濃度１０重量％)に変更した以外は、調整例３と同

様にして　固形分濃度が２０％の自己分散型顔料を含む水分散体１２を得た。
実施例４４〔インク４４（自己分散型顔料を含む）の製造〕
　実施例３において、調製例３で得られた水分散体３に替えて、調製例１２で得られた水分散体１２とした以外は、実施例３と同様にしてインク４４を得た。
実施例４５〔インク４５（顔料含有架橋ポリマー粒子と自己分散型顔料を含む）の製造〕
　実施例１において、２－ピロリドンを３部、ＴＥＧｍＢＥを２．２５部、イオン交換水を２５．４５部に変更し、調製例１で得られた水分散体１を２０．８部（固形分３０％）に変更し、調製例１２で得られた水分散体１２を２５部（固形分２０％）添加した以外は、実施例１と同様にしてインク４５を得た。
実施例４６〔インク４６（顔料含有架橋ポリマー粒子と自己分散型顔料を含む）の製造〕
　実施例４５において、調製例１で得られた水分散体１を調製例２で得られた水分散体２に変更し、調製例１２で得られた水分散体１２を調製例３で得られた水分散体３に変更した以外は、実施例１と同様にしてインク４６を得た。
【００９０】
実施例４７〔インク４７（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む）の製造〕
　実施例２において、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル５５０に替えて、ポリエチレングリコールジメチルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数１０）とした以外は、実施例２と同様にして、インク４７を得た。
比較例１８～２０〔比較インク１８～２０の製造〕
　実施例１において、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル３５０に替えて、表８に示すように、ポリエチレングリコールモノエチルモノ２－エチルヘキシルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数７）、ポリエチレングリコールモノ２－エチルヘキシルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数７）、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数３）とした以外は、実施例１と同様にして、比較インク１８～２０を得た。
比較例２１〔比較インク２１の製造〕
　実施例２において、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル５５０に替えて、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数１５）とした以外は、実施例２と同様にして、比較インク２１を得た。
比較例２２〔比較インク２２の製造〕
　実施例２において、ＴＥＧｍＢＥを１３部に変更し、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル５５０　２０部に替えて、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数３）９部とした以外は、実施例２と同様にして、比較インク２２を得た。
比較例２３〔比較インク２３の製造〕
　実施例３において、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル５５０に替えて、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数１５）とした以外は、実施例２と同様にして、比較インク２３を得た。
比較例２４～２７〔比較インク２４～２７の製造〕
　比較例１５において、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル３５０に替えて、表８に示すように、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数５）、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数６）、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数８）、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（エチレンオキシドの平均付加モル数１０）とした以外は、比較例１５と同様にして、比較インク２４～２７を得た。
　実施例４４～４７及び比較例１８～２７の評価結果を表８に示す。
【００９１】

【表８】

表８

	インク組成									印字水量(mg/cm2)	評価結果					
		水分散体(色材)		式(1)の化合物			その他添加物(重量部)		水	式(1)の化合物/水						
		顔料等の種類	固形分重量%	種類	重量%	2-PDN	TEG mBE	重量%	重量比		脱泡性	吐出性	吐出安定性(J)	カール抑制効果1(cm)	印字濃度	保存安定性(%)	カール抑制効果2(cm)
実施例44	インク44	自己分散型12	10.0	Me-EO7	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	4分	O本	—	0.9	0.96	109	—
実施例45	インク45	架橋粒子1＋自己分散型12	11.3	Me-EO7	20.0	3.0	2.2	59.8	0.33	0.48	7分	O本	—	0.7	0.98	109	—
実施例46	インク46	架橋粒子2＋自己分散型3	11.3	Me-EO12	20.0	2.0	3.2	60.0	0.33	0.48	10分	O本	—	0.4	1.05	104	—
実施例47	インク47	架橋粒子2	12.5	Me-EO10-Me	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	10分	O本	—	0.3	1.07	106	—
比較例18	比較インク18	架橋粒子1	12.5	Et-EO7-EtHe	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	2分	O本	—	4.3	0.89	135	
比較例19	比較インク19	架橋粒子1	12.5	EtHe-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	3分	O本	—	4.2	0.89	156	—
比較例20	比較インク20	架橋粒子1	12.5	Et-EO3	20.0	2.0	2.0	45.0	0.44	0.36	6分	O本	—	2.8	0.89	121	—
比較例21	比較インク21	架橋粒子2	12.5	Et-EO15	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	15分	2本	—	2.1	1.02	103	—
比較例22	比較インク22	架橋粒子2	12.5	Me-EO3	9.0	2.0	13.0	60.0	0.15	0.48	15分	O本	—	2.7	0.97	103	—
比較例23	比較インク23	自己分散型3	10.0	Et-EO15	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	10分	5本	—	2.2	1.03	109	—
比較例24	比較インク24	ポリマー分散型1	12.5	Me-EO5	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	8分	1本	—	3.5	0.88	106	—
比較例25	インク25	ポリマー分散型1	12.5	Me-EO6	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	12分	1本	—	1.2	0.93	106	3.2
比較例26	インク26	ポリマー分散型1	12.5	Me-EO8	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	20分	1本	—	0.9	0.94	106	2.9
比較例27	比較インク27	ポリマー分散型1	12.5	Me-EO10	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	45分	7本	—	0.9	0.94	115	—

【００９２】

参考のために、以上の全ての結果をまとめて、表９及び表１０に示す。

【００９３】

【表９】

表９

		インク組成								印字水量(mg/cm2)	評価結果						
		水分散体(色材)		式(1)の化合物		その他添加物(重量部)		水	式(1)の化合物/水		脱泡性	吐出性	吐出安定性(J)	カール抑制効果1(cm)	印字濃度	保存安定性(%)	カール抑制効果2(cm)
		顔料等の種類	固形分重量%	種類	重量%	2-PDN	TEG mBE	重量%	重量比								
実施例1	インク1	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	9分	0本	113%	0.5	0.95	103	0.7
実施例2	インク2	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	15分	0本	112%	0.3	1.04	103	0.3
実施例3	インク3	自己分散型3	10.0	Me-EO12	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	10分	0本	−	0.4	1.05	104	0.5
実施例4	インク4	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	10.0	2.0	12.0	60.0	0.17	0.48	5分	0本	102%	1.8	0.91	113	−
実施例5	インク5	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	16.0	2.0	6.0	60.0	0.27	0.48	7分	0本	106%	0.9	0.93	102	−
実施例6	インク6	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	24.0	0.0	0.0	60.0	0.40	0.48	14分	0本	117%	0.3	0.96	103	−
実施例7	インク7	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	27.5	0.0	1.5	55.0	0.50	0.44	20分	0本	110%	0.2	0.93	104	−
実施例8	インク8	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	10.0	2.0	12.0	60.0	0.17	0.48	9分	0本	103%	1.5	1.00	109	−
実施例9	インク9	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	16.0	2.0	6.0	60.0	0.27	0.48	11分	0本	105%	0.8	1.02	106	−
実施例10	インク10	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	24.0	0.0	0.0	60.0	0.40	0.48	17分	0本	116%	0.8	1.04	104	−
実施例11	インク11	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	27.5	0.0	1.5	55.0	0.50	0.44	20分	0本	110%	0.3	1.01	102	−
実施例12	インク12	自己分散型3	10.0	Me-EO12	10.0	2.0	14.5	60.0	0.17	0.48	4分	0本	−	1.6	1.01	109	−
実施例13	インク13	自己分散型3	10.0	Me-EO12	16.0	2.0	8.5	60.0	0.27	0.48	5分	0本	−	0.9	1.03	107	−
実施例14	インク14	自己分散型3	10.0	Me-EO12	24.0	0.0	2.5	60.0	0.40	0.48	12分	0本	−	0.9	1.05	105	−
実施例15	インク15	自己分散型3	10.0	Me-EO12	27.5	0.0	4.0	55.0	0.50	0.44	16分	0本	−	0.5	1.02	103	−
実施例16	インク16	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	12.0	50.0	0.40	0.40	7分	0本	−	0.2	0.93	109	−
実施例17	インク17	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	7.0	55.0	0.36	0.44	10分	0本	−	0.4	0.95	107	−
実施例18	インク18	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	16.0	2.0	1.0	65.0	0.25	0.52	13分	0本	−	1.7	0.93	101	−
実施例19	インク19	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	12.0	50.0	0.40	0.40	10分	0本	−	0.2	1.00	109	−
実施例20	インク20	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	7.0	55.0	0.36	0.44	13分	0本	−	0.4	1.02	107	−
実施例21	インク21	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	16.0	2.0	1.0	65.0	0.25	0.52	17分	0本	−	1.7	1.04	101	−
実施例22	インク22	自己分散型3	10.0	Me-EO12	20.0	2.0	14.5	50.0	0.40	0.40	5分	0本	−	0.3	1.01	109	−
実施例23	インク23	自己分散型3	10.0	Me-EO12	20.0	2.0	9.5	55.0	0.36	0.44	8分	0本	−	0.5	1.03	108	−
実施例24	インク24	自己分散型3	10.0	Me-EO12	16.0	0.0	5.5	65.0	0.25	0.52	12分	0本	−	1.8	1.05	102	−
実施例25	インク25	ポリマー粒子4	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	12分	1本	−	1.5	0.95	117	−
実施例26	インク26	ポリマー粒子5	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	25分	1本	−	1.1	1.04	114	−
実施例27	インク27	架橋粒子6	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	7分	1本	−	0.4	0.95	115	−
実施例28	インク28	架橋粒子7	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	15分	1本	−	0.2	1.04	116	−
実施例29	インク29	架橋粒子8	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	12分	1本	−	0.9	0.93	116	−
実施例30	インク30	架橋粒子9	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	20分	1本	−	0.9	1.02	118	−
実施例31	インク31	架橋粒子10	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	7分	0本	−	0.5	0.92	102	−
実施例32	インク32	架橋粒子11	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	15分	0本	−	0.3	1.01	102	−
実施例33	インク33	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.2	60.0	0.33	0.48	9分	0本	−	0.5	0.95	108	1.5
実施例34	インク34	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.2	60.0	0.33	0.48	15分	0本	−	0.3	1.04	101	1.3
実施例35	インク35	自己分散型3	10.0	Me-EO12	20.0	2.0	4.7	60.0	0.33	0.48	10分	0本	−	0.5	1.05	102	1.5
実施例36	インク36	自己分散型3	10.0	Me-EO15	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	15分	0本	−	0.4	1.06	104	−
実施例37	インク37	自己分散型3	10.0	Me-EO20	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	19分	0本	−	0.4	1.07	104	−
実施例38	インク38	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.24	−	−	−	0.1	−	−	−
実施例39	インク39	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.72	−	−	−	0.5	−	−	−
実施例40	インク40	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.96	−	−	−	0.9	−	−	−
実施例41	インク41	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.24	−	−	−	0.1	−	−	−
実施例42	インク42	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.72	−	−	−	0.5	−	−	−
実施例43	インク43	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.96	−	−	−	0.9	−	−	−
実施例44	インク44	自己分散型12	10.0	Me-EO7	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	4分	0本	−	0.9	0.96	109	−
実施例45	インク45	架橋粒子1＋自己分散型12	11.3	Me-EO7	20.0	3.0	2.2	59.8	0.33	0.48	7分	0本	−	0.7	0.98	109	−
実施例46	インク46	架橋粒子2＋自己分散型3	11.3	Me-EO12	20.0	2.0	3.2	60.0	0.33	0.48	10分	0本	−	0.4	1.05	104	−
実施例47	インク47	架橋粒子2	12.5	Me-EO10-Me	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	10分	0本	−	0.3	1.07	106	−

【００９４】

【表１０】

表 10

	インク組成										評価結果						
		水分散体(色材)		式(1)の化合物		その他添加物(重量部)		水	式(1)の化合物/水	印字水量(mg/cm2)	脱泡性	吐出性	吐出安定性(J)	カール抑制効果1(cm)	印字濃度	保存安定性(%)	カール抑制効果2(cm)
		顔料等の種類	固形分重量%	種類	重量%	2-PDN	TEG mBE	重量%	重量比								
比較例1	比較インク1	架橋粒子1	12.5	なし	0.0	2.0	22.0	60.0	0.00	0.48	3分	0本	100%	5.2	0.86	143	—
比較例2	比較インク2	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	5.0	2.0	17.0	60.0	0.08	0.48	3分	0本	100%	1.9	0.91	115	—
比較例3	比較インク3	架橋粒子2	12.5	なし	0.0	2.0	22.0	60.0	0.00	0.48	9分	0本	100%	4.8	0.91	195	—
比較例4	比較インク4	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	9.0	2.0	13.0	60.0	0.15	0.48	9分	0本	—	1.9	0.95	116	—
比較例5	比較インク5	自己分散型3	10.0	なし	0.0	2.0	24.5	60.0	0.00	0.48	5分	2本	—	5.2	0.91	ゲル化	—
比較例6	比較インク6	自己分散型3	10.0	Me-EO12	9.0	2.0	15.5	60.0	0.15	0.48	4分	3本	—	1.9	0.95	109	—
比較例7	比較インク7	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	17.0	45.0	0.44	0.36	5分	3本	—	0.1	0.89	132	—
比較例8	比較インク8	架橋粒子1	12.5	Me-EO7	16.0	0.0	0.5	67.5	0.24	0.54	15分	0本	—	2.9	0.92	101	—
比較例9	比較インク9	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	17.0	45.0	0.44	0.36	7分	5本	—	0.1	0.97	132	—
比較例10	比較インク10	架橋粒子2	12.5	Me-EO12	16.0	0.0	0.5	67.5	0.24	0.54	20分	0本	—	2.9	1.04	101	—
比較例11	比較インク11	自己分散型3	10.0	Me-EO12	20.0	2.0	19.5	45.0	0.44	0.36	2分	6本	—	0.2	0.97	ゲル化	—
比較例12	比較インク12	自己分散型3	10.0	Me-EO12	16.0	0.0	3.0	67.5	0.24	0.54	16分	0本	—	3.3	1.05	102	—
比較例13	比較インク13	染料ｱｼｯﾄﾞﾌﾞﾙｰ	10.0	Me-EO7	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	2分	0本	—	0.3	0.97	析出	—
比較例14	比較インク14	染料食用黄色	3.0	Me-EO7	27.0	2.0	4.5	60.0	0.45	0.48	2分	6本	—	0.3	0.68	析出	—
比較例15	比較インク15	ﾎﾟﾘﾏｰ分散型1	12.5	Me-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	15分	1本	—	1.0	0.94	106	3.0
比較例16	比較インク16	ﾎﾟﾘﾏｰ分散型2	12.5	Me-EO12	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	消えず	7本	—	1.0	0.99	106	—
比較例17	比較インク17	自己分散型3	10.0	Me-EO21	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	45分	6本	—	0.6	1.05	105	—
比較例18	比較インク18	架橋粒子1	12.5	Et-EO7-EtHe	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	2分	0本	—	4.3	0.89	135	
比較例19	比較インク19	架橋粒子1	12.5	EtHe-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	3分	0本	—	4.2	0.89	156	—
比較例20	比較インク20	架橋粒子1	12.5	Et-EO3	20.0	2.0	2.0	45.0	0.44	0.36	6分	0本	—	2.8	0.89	121	—
比較例21	比較インク21	架橋粒子2	12.5	Et-EO15	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	15分	2本	—	2.1	1.02	103	—
比較例22	比較インク22	架橋粒子2	12.5	Me-EO3	9.0	2.0	13.0	60.0	0.15	0.48	15分	0本	—	2.7	0.97	103	—
比較例23	比較インク23	自己分散型3	10.0	Et-EO15	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	10分	5本	—	2.2	1.03	109	—
比較例24	比較インク24	ﾎﾟﾘﾏｰ分散型1	12.5	Me-EO5	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	8分	1本	—	3.5	0.88	106	—
比較例25	比較インク25	ﾎﾟﾘﾏｰ分散型1	12.5	Me-EO6	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	12分	1本	—	1.2	0.93	106	3.2
比較例26	比較インク26	ﾎﾟﾘﾏｰ分散型1	12.5	Me-EO8	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	20分	1本	—	0.9	0.94	106	2.9
比較例27	比較インク27	ﾎﾟﾘﾏｰ分散型1	12.5	Me-EO10	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	45分	7本	—	0.9	0.94	115	—

【００９５】

なお、表１～９において、顔料、化合物等の詳細は以下のとおりである。

（顔料等の種類）

・架橋粒子１：調製例１で得られた顔料を含有する架橋ポリマー粒子。

・架橋粒子２：調製例２で得られた顔料を含有する架橋ポリマー粒子。

・架橋粒子６～１１：調製例６～１１で得られた顔料を含有する架橋ポリマー粒子。

・自己分散型３：調製例３で得られた自己分散型顔料。

・自己分散型１２：調製例１２で得られた自己分散型顔料。
・ポリマー分散型１：比較調製例１で得られたポリマー分散型顔料。
・ポリマー分散型２：比較調製例２で得られたポリマー分散型顔料。
・ポリマー粒子４：調製例４で得られた顔料を含有する未架橋ポリマー粒子。
・ポリマー粒子５：調製例５で得られた顔料を含有する未架橋ポリマー粒子。

【００９６】

（一般式（１）等の化合物）

・Ｍｅ－ＥＯ３～２１:ポリエチレングリコールモノメチルエーテル（３～２１は、エチレンオキシド鎖の平均付加モル数を示す。以下同じ）
・Ｅｔ－ＥＯ３～１５:ポリエチレングリコールモノエチルエーテル（エチレンオキシド鎖の平均付加モル数３～１５）
・ＥｔＨｅ－ＥＯ７:ポリエチレングリコールモノ２－エチルヘキシルエーテル（エチレンオキシド鎖の平均付加モル数７）
・Ｅｔ－ＥＯ７－ＥｔＨｅ:ポリエチレングリコールモノエチルモノ２－エチルヘキシルエーテル（エチレンオキシド鎖の平均付加モル数７）
・Ｍｅ－ＥＯ１０－Ｍｅ:ポリエチレングリコールジメチルエーテル（エチレンオキシド鎖の平均付加モル数１０）
・２－ＰＤＮ：２－ピロリドン
・ＴＥＧｍＢＥ：トリエチレングリコールモノブチルエーテル

【００９７】

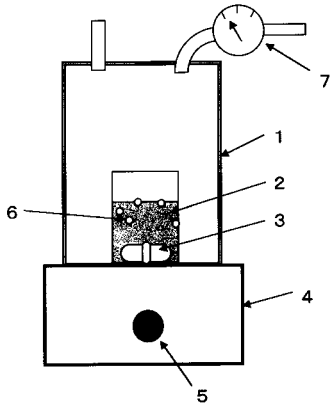
表１～８の評価結果から、本発明の水系インクは、印字後のカール抑制、保存後のカール抑制及び印字濃度に優れ、保存安定性、吐出安定性にも優れるものであることがわかり、更に吐出性及び脱泡性にも優れることが分かる。

【符号の説明】

【００９８】

１：脱気槽　　２：インク入りのガラス製スクリュー管
３：攪拌子　　４：マグネチックスターラー
５：回転数調整つまみ　　６：泡　　７：減圧ゲージ

【図１】



フロントページの続き

審査官　中野　孝一

(56)参考文献　特開昭６２－０３２１５９（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－１３１８１７（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－１６１７５３（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－３３６４９６（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－１０７６３２（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０６７７４７（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０２７１３９（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２６８２６８（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２４６９５４（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－１８７８５４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｄ１１／００－１１／２０、
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）