

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4705835号
(P4705835)

(45) 発行日 平成23年6月22日 (2011.6.22)

(24) 登録日 平成23年3月18日 (2011.3.18)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 11/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

C O 9 D 11/00

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 3/04

E

1 O 1 Y

請求項の数 14 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2005-292669 (P2005-292669)
 (22) 出願日 平成17年10月5日 (2005.10.5)
 (65) 公開番号 特開2006-282989 (P2006-282989A)
 (43) 公開日 平成18年10月19日 (2006.10.19)
 審査請求日 平成19年8月1日 (2007.8.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-295464 (P2004-295464)
 (32) 優先日 平成16年10月7日 (2004.10.7)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-64054 (P2005-64054)
 (32) 優先日 平成17年3月8日 (2005.3.8)
 (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1
 〇号
 (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 土井 康広
 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】

(A-1) 顔料を含有するポリマー粒子、(B) ポリマー粒子、及び(C) 水100g
 に対する溶解量(20) が5g以下である水不溶性有機化合物を含む、インクジェット
 記録用水分散体であって、

(B) ポリマー粒子が、(i) (a) 塩生成基含有モノマーと、(b) マクロマー及び
 /又は(c) 疎水性モノマーとを含むモノマー混合物を、溶液重合により共重合させて得
 られる水不溶性ポリマーからなる、塩生成基含有モノマー由来の構成単位を含む自己乳化
 ポリマー粒子、及び/又は(ii) (メタ) アクリル-スチレン系ポリマーからなる乳化
 重合ポリマー粒子であり、

(C) 水不溶性有機化合物が、リン酸エステル、脂肪族ジ又はトリカルボン酸エステル
 、及びグリセリルアルキルエーテルからなる群より選ばれる1種以上であり、

[(B) ポリマー粒子/(C) 水不溶性有機化合物] の重量比が、12/1~1/1で
 ある、インクジェット記録用水分散体。

【請求項2】

(A-2) 自己分散型顔料、(B) 自己乳化ポリマー粒子、及び(C) 水100gに対
 する溶解量(20) が5g以下である水不溶性有機化合物を含む、インクジェット記録
 用水分散体であって、

(B) 自己乳化ポリマー粒子が、(a) 塩生成基含有モノマーと、(b) マクロマー及
 び/又は(c) 疎水性モノマーとを含むモノマー混合物を、溶液重合より共重合させて得

られる水不溶性ポリマーからなる、塩生成基含有モノマー由来の構成単位を含む自己乳化ポリマー粒子であり、

(C) 水不溶性有機化合物が、リン酸エステル、脂肪族ジ又はトリカルボン酸エステル、及びグリセリルアルキルエーテルからなる群より選ばれる１種以上であり、

[(B) ポリマー粒子 / (C) 水不溶性有機化合物] の重量比が、 $12/1 \sim 1/1$ である、インクジェット記録用水分散体。

【請求項 3】

(B) ポリマー粒子が、塩生成基含有モノマー由来の構成単位を含む自己乳化ポリマー粒子である、請求項 1 に記載のインクジェット記録用水分散体。

【請求項 4】

(B) ポリマー粒子が、反応性界面活性剤の存在下、スチレン系モノマーと(メタ)アクリル酸エステルとを乳化重合して得られる(メタ)アクリル-スチレン系ポリマーからなる乳化重合ポリマー粒子である、請求項 1 に記載のインクジェット記録用水分散体。

【請求項 5】

(C) 水不溶性有機化合物の Log P 値が、 $-1 \sim 11$ である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のインクジェット記録用水分散体。

【請求項 6】

水分散体中の (C) 水不溶性有機化合物の含有量が $0.4 \sim 10$ 重量% 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分散体。

【請求項 7】

[(B) ポリマー粒子 / (C) 水不溶性有機化合物] の重量比が、 $4/1 \sim 2/1$ である、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分散体。

【請求項 8】

(C) 水不溶性有機化合物が、炭素数 $4 \sim 12$ の脂肪族炭化水素基を有するリン酸エステル、炭素数 $6 \sim 10$ の脂肪族二塩基酸のジエステル、炭素数 $8 \sim 14$ の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するグリセリルモノエーテルからなる群より選ばれる１種以上である、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分散体。

【請求項 9】

(C) 水不溶性有機化合物が、リン酸トリブチル、アジピン酸ジブチル、1-イソデシルグリセリルモノエーテルからなる群より選ばれる１種以上である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のインクジェット記録用水分散体。

【請求項 10】

[[水不溶性有機化合物 (C) の Log P 値] - [ポリマー粒子 (B) のポリマーの Log P 値]] の値が $-2 \sim 6$ である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のインクジェット記録用水分散体。

【請求項 11】

[[水不溶性有機化合物 (C) の Log P 値] - [ポリマー粒子 (B) のポリマーの Log P 値]] の値が $-1 \sim 4$ である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のインクジェット記録用水分散体。

【請求項 12】

[[水不溶性有機化合物 (C) の Log P 値] - [ポリマー粒子 (B) のポリマーの Log P 値]] の値が $0.74 \sim 2.42$ である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のインクジェット記録用水分散体。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の水分散体を含有する、インクジェット記録用水系インク。

【請求項 14】

請求項 13 に記載の水系インクを、インクジェット記録方法により普通紙上に印字する、印字物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明はインクジェット記録用水系インク、そのインクに用いられる水分散体、及びそのインクを用いる印字物の製造方法に関する。

【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。この方式は、フルカラー化が容易でかつ安価であり、記録部材として普通紙が使用可能で、被印字物に対して非接触、という数多くの利点があるため普及が著しい。

10

その中でも、印字物の耐候性や耐水性の観点から、着色剤に顔料系インクを用いるものが主流となってきた（例えば、特許文献1～6参照）

特許文献1には、顔料によるノズルの目詰まりを改善するため、反応性界面活性剤の存在下で重合してなるエマルジョンを添加した記録液が開示されている。特許文献2には、耐マーカ性、耐擦過性を改善するために、自己分散型顔料とポリマー粒子を含有するインク組成物が開示されている。

【0003】

また、特許文献3には、カラーブリーディングを抑制するために、水不溶性樹脂を溶解してなる油膜形成成分が含まれた水性インクが開示されている。特許文献4には、光沢性を有する画像を形成するために、フタル酸ジエステル10～1000ppmとラテックスを含有させた水系インクが開示されている。特許文献5には、疎水性色素と疎水性ポリマーと高沸点有機溶媒とをウレタン基を有する樹脂でマイクロカプセル化した着色微粒子分散物が開示されている。

20

特許文献6、7には、脂肪酸や脂肪酸誘導体を含むインクジェット用顔料インクが開示されている。特許文献8には、自己分散型顔料、樹脂、及び水に対する溶解度が10重量%以下である有機溶剤を含む水性インクが開示されている。

しかしながら、これらのインクでは、高い印字濃度と耐マーカ性を両立するには不十分であった。

【0004】

【特許文献1】特開平2002-294105号公報

30

【特許文献2】特開平2001-329199号公報

【特許文献3】特開平8-157761号公報

【特許文献4】特開2003-183554号公報

【特許文献5】特開2004-75759号公報

【特許文献6】特開2003-138179号公報

【特許文献7】特開2003-147236号公報

【特許文献8】特開2004-115589号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

40

本発明は、高い印字濃度を満足しつつ、耐マーカ性に優れたインクジェット記録用水系インク、そのインクに用いられる水分散体、及びそのインクを用いる印字物（印刷物を含む。以下同じ）の製造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】

【0006】

本発明者は、着色剤と、ポリマー粒子、及び水不溶性有機化合物を含有する水分散体が、インクジェット記録用水系インクに十分な印字濃度を付与し、耐マーカ性に優れたものとなることを見出した。

すなわち、本発明は、次の〔1〕～〔4〕に関する。

〔1〕（A-1）顔料を含有するポリマー粒子、（B）ポリマー粒子、及び（C）水10

50

0 g に対する溶解量 (2 0) が 5 g 以下である水不溶性有機化合物を含む、インクジェット記録用水分散体であって、

(B) ポリマー粒子が、(i) (a) 塩生成基含有モノマーと、(b) マクロマー及び / 又は (c) 疎水性モノマーとを含むモノマー混合物を、溶液重合により共重合させて得られる水不溶性ポリマーからなる、塩生成基含有モノマー由来の構成単位を含む自己乳化ポリマー粒子、及び / 又は (i i) (メタ) アクリル - スチレン系ポリマーからなる乳化重合ポリマー粒子であり、

(C) 水不溶性有機化合物が、リン酸エステル、脂肪族ジ又はトリカルボン酸エステル、及びグリセリルアルキルエーテルからなる群より選ばれる 1 種以上であり、

〔 (B) ポリマー粒子 / (C) 水不溶性有機化合物 〕の重量比が、1 2 / 1 ~ 1 / 1 である、インクジェット記録用水分散体。

10

〔 2 〕 (A - 2) 自己分散型顔料、(B) 自己乳化ポリマー粒子、及び (C) 水 1 0 0 g に対する溶解量 (2 0) が 5 g 以下である水不溶性有機化合物を含む、インクジェット記録用水分散体であって、

(B) 自己乳化ポリマー粒子が、(a) 塩生成基含有モノマーと、(b) マクロマー及び / 又は (c) 疎水性モノマーとを含むモノマー混合物を、溶液重合より共重合させて得られる水不溶性ポリマーからなる、塩生成基含有モノマー由来の構成単位を含む自己乳化ポリマー粒子であり、

(C) 水不溶性有機化合物が、リン酸エステル、脂肪族ジ又はトリカルボン酸エステル、及びグリセリルアルキルエーテルからなる群より選ばれる 1 種以上であり、

20

〔 (B) ポリマー粒子 / (C) 水不溶性有機化合物 〕の重量比が、1 2 / 1 ~ 1 / 1 である、インクジェット記録用水分散体。

〔 3 〕前記〔 1 〕又は〔 2 〕の水分散体を含有する、インクジェット記録用水系インク。

〔 4 〕前記〔 3 〕の水系インクを、インクジェット記録方法により普通紙上に印字する、印字物の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明のインクジェット記録用水分散体を含有する水系インクは、高い印字濃度を満足しつつ、耐マーカ性性に優れた水系インクであり、インクジェット記録用水系インクとして好適に使用できる。

30

また、本発明のインクを用いた印字物は、印字濃度と耐マーカ性性に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 8 】

本発明のインクジェット記録用水分散体は、次の〔 1 〕又は〔 2 〕の水分散体である。

〔 1 〕 (A - 1) 着色剤を含有するポリマー粒子、(B) ポリマー粒子、及び (C) 水不溶性有機化合物を含む、インクジェット記録用水分散体。

〔 2 〕 (A - 2) 自己分散型顔料、(B) ポリマー粒子、及び (C) 水不溶性有機化合物を含む、インクジェット記録用水分散体。

以下、これらの水分散体に用いる各成分について説明する。

【 0 0 0 9 】

40

着色剤

着色剤は、特に制限はなく、顔料、疎水性染料、水溶性染料 (酸性染料、反応染料、直接染料等) 等を用いることができるが、耐水性、分散安定性及び耐擦過性の観点から、顔料及び疎水性染料が好ましい。中でも、近年要求が強い高耐候性を発現させるためには、顔料を用いることが好ましい。

顔料及び疎水性染料は、水系インクに使用する場合には、界面活性剤、ポリマーを用いて、インク中で安定な微粒子にする必要がある。特に、耐滲み性、耐水性等の観点から、ポリマーの粒子中に顔料及び疎水性染料を含有させることが好ましい。

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。

50

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、特に黑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、ファーンズブラック、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、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。

10

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。

【0010】

疎水性染料は、ポリマー粒子中に含有させることができるものであればよく、その種類には特に制限がない。疎水性染料は、ポリマー中に効率よく染料を含有させる観点から、ポリマーの製造時に使用する有機溶媒（好ましくメチルエチルケトン）に対して、2 g/L以上、好ましくは20～500 g/L（25）溶解するものが望ましい。

疎水性染料としては、油溶性染料、分散染料等が挙げられ、これらの中では油溶性染料が好ましい。

油溶性染料としては、例えば、C・I・ソルベント・ブラック、C・I・ソルベント・イエロー、C・I・ソルベント・レッド、C・I・ソルベント・バイオレット、C・I・ソルベント・ブルー、C・I・ソルベント・グリーン、及びC・I・ソルベント・オレンジ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、オリエント化学株式会社、BASF社等から市販されている。

20

分散染料としては、例えば、C・I・ディスパーズ・イエロー、C・I・ディスパーズ・オレンジ、C・I・ディスパーズ・レッド、C・I・ディスパーズ・バイオレット、C・I・ディスパーズ・ブルー、C・I・ディスパーズ・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。これらの中では、イエローとしてC・I・ソルベント・イエロー29及び30、シアンとしてC・I・ソルベント・ブルー70、マゼンタとしてC・I・ソルベント・レッド18及び49、ブラックとしてC・I・ソルベント・ブラック3及び7、及びニグロシン系の黑色染料が好ましい。

30

上記の着色剤は、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。

【0011】

(A-1) 着色剤を含有するポリマー粒子（以下、着色剤含有粒子ともいう）

着色剤としてはカーボンブラックが好ましい。用いられるカーボンブラックは前記と同様である。市販されているカーボンブラックとしては、キャボット社製のMONARCH 1300、同1000、同1100、同880、同800シリーズ、MOGUL L、REGAL 330R、同300Rシリーズ、デグサ社製のColor Black FW200、FW2、FW1、FW18、S170、S160、Printex 95、同90、同85、同80、同60、同55、同45、同40、同L6、同Pシリーズ、東海カーボン株式会社製のトーカブラック#830/F、三菱化学株式会社製のMCF88、MA600等が挙げられる。

40

カーボンブラックは、印字濃度の面から、pHが通常2～10、好ましくは4～8であり、DBP吸油量が通常40～130、好ましくは60～130であり、また、平均一次粒子径が通常8～30 nm、好ましくは8～20 nmである。

【0012】

着色剤含有粒子は、後述する水不溶性ポリマーを用いて、下記の工程（１）及び（２）により得ることができる。

工程（１）：水不溶性ポリマー、有機溶媒、着色剤、水性媒体、及び必要により中和剤を含有する混合物を、分散処理する工程

工程（２）：前記有機溶媒を除去する工程

50

工程(1)では、まず、水不溶性ポリマーを有機溶媒に溶解させ、次に着色剤、水性媒体、及び必要に応じて中和剤、界面活性剤等を加えて混合し、水中油型の分散体を得る方法が好ましい。混合物中、着色剤の含有量は5～50重量%が好ましく、有機溶媒は10～70重量%が好ましく、水不溶性ポリマーは2～40重量%が好ましく、水性媒体は10～70重量%が好ましい。着色剤と水不溶性ポリマーとの混合割合は、印字濃度を高めるといった観点から、水不溶性ポリマー100重量部に対して、着色剤は、50～900重量部が好ましく、100～800重量部が更に好ましい。水不溶性ポリマーと着色剤の混合順序に特に限定はなく、同時に混合してもよい。

水不溶性ポリマーが塩生成基を有する場合、中和剤での中和度には、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弱酸性～弱アルカリ性、例えば、pHが4～10になるように調整することが好ましい。水不溶性ポリマーを予め中和剤で中和しておいてもよい。

10

【0013】

有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒及びエーテル系溶媒が好ましく挙げられ、水に対する溶解度が20において、10重量%以上が好ましく、80重量%以下が好ましい。

アルコール系溶媒としては、n-ブタノール、第3級ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。これらの溶媒の中では、ケトン系溶媒が好ましく、特にメチルエチルケトンが好ましい。

20

水性媒体とは、水を主成分とする媒体であり、多価アルコール等の、溶解度が20において100重量%以上の親水性溶媒を含んでいてもよい。

界面活性剤としては、アニオン系、ノニオン系、カチオン系、両性系のものを用いることができる。

【0014】

中和剤としては、水不溶性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。

30

水不溶性ポリマーの中和度は、通常10～200%、好ましくは20～150%、更に好ましくは50～150%である。

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。

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

塩生成基がカチオン性基である場合、中和度は下記式によって求めることができる。

$$[[\text{中和剤の重量(g)} / \text{中和剤の当量}] / [\text{ポリマーのアミン価 (HCl mg/g)} \times \text{ポリマーの重量(g)} / (36.5 \times 1000)]] \times 100$$

40

酸価やアミン価は、水不溶性ビニルポリマーの構成単位から、計算で算出することができる。または、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。

【0015】

前記工程(1)における混合物の分散方法に特に制限はない。本分散だけで水不溶性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、水不溶性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。

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攪拌装置を用いることができる。

50

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〕、アルティマイザー〔スギノマシン株式会社、商品名〕、ジーナス PY〔白水化学株式会社、商品名〕、DeBEE 2000〔日本ビーイーイー株式会社、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。これらの中では、混合物に含まれている顔料の微粒子化の観点から、高圧ホモジナイザーが好ましい。

【0016】

10

前記工程(2)では、前記工程(1)で得られた分散体から、減圧蒸留等の常法により有機溶媒を留去して水系にすることで、着色剤含有粒子の水分散体を得ることができる。得られた水分散体中の有機溶媒は実質的に除去される。残留有機溶媒の量は 0.1 重量%以下が好ましく、0.01 重量%以下がより好ましい。

得られる着色剤含有粒子の形態は特に制限はなく、少なくとも着色剤と水不溶性ポリマーにより粒子が形成されていればよい。例えば、水不溶性ポリマー粒子に着色剤が内包された粒子形態、水不溶性ポリマー粒子に着色剤が均一に分散された粒子形態、水不溶性ポリマーの粒子表面に着色剤が露出された粒子形態等が含まれる。

着色剤含有粒子中、着色剤とポリマーとの重量比は、印字濃度を高めるという観点から、ポリマー 100 重量部に対して、着色剤は 50 ~ 900 重量部が好ましく、100 ~ 800 重量部が更に好ましい。

20

着色剤含有粒子の平均粒径は、ノズルの目詰まり防止及び分散安定性の観点から、好ましくは 0.01 ~ 0.5 μm 、より好ましくは 0.02 ~ 0.3 μm 、更に好ましくは 0.03 ~ 0.2 μm である。

なお、平均粒径は、大塚電子株式会社のレーザー粒子解析システム ELS-8000 (キュムラント解析) で測定することができる。測定条件は、温度 25、入射光と検出器との角度 90°、積算回数 100 回であり、分散溶媒の屈折率として水の屈折率 (1.333) を入力する。測定濃度は、通常 5×10^{-3} 重量%程度で行う。

【0017】

(A-2) 自己分散型顔料

30

自己分散型顔料とは、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。用いられる顔料としては、前記のものが挙げられる。自己分散型顔料は、分散安定性の観点から、自己分散型カーボンブラックが好ましい。

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 のアルキレン基、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。

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 ($-\text{COOM}^1$)、スルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{M}^1$)、リン酸基 ($-\text{PO}_3\text{M}^1_2$)、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCOM}^1$ 又はそれらの解離したイオン形 ($-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{PO}_3^{2-}$ 、 $-\text{PO}_3^- \text{M}^1$) 等が挙げられる。

40

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。

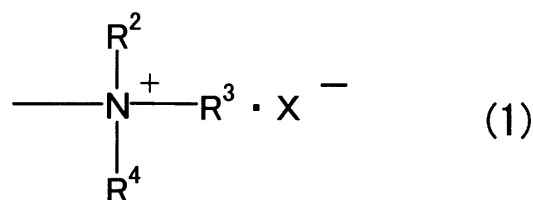
R^1 は、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいナフチル基である。

50

これらのアニオン性親水基の中では、特にカルボキシ基 ($-\text{COOM}^1$)、スルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{M}^1$) が好ましい。

【0018】

カチオン性親水基としては、第4級アンモニウム基が好ましく、中でも下記式(1)【化1】

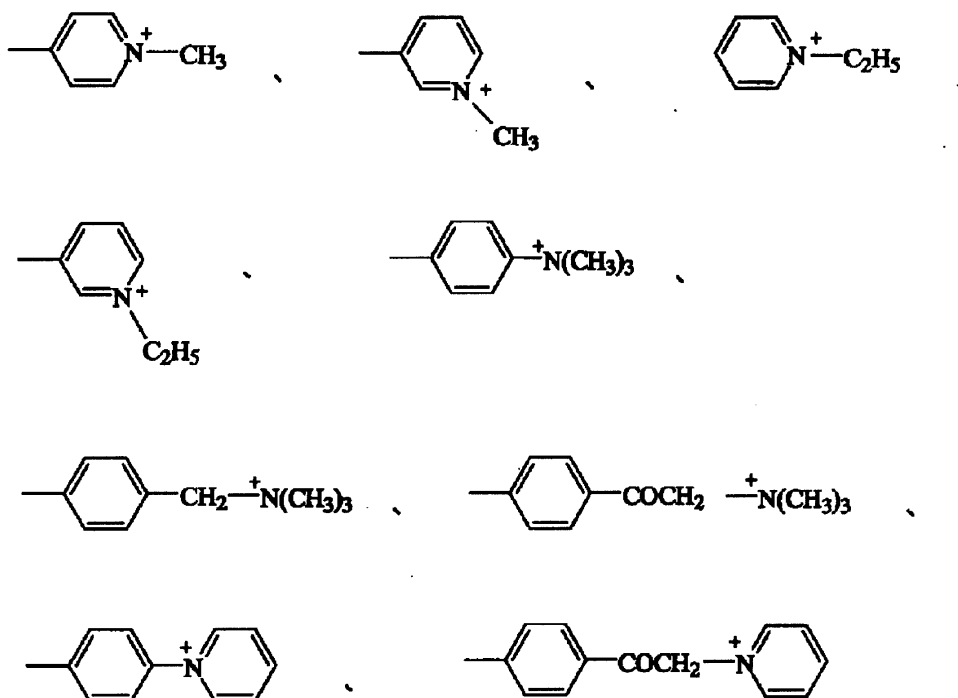


10

〔式中、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して水素原子又は R^1 (R^1 は前記と同じ)、 X はフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、酢酸、プロピオン酸、乳酸、グリコール酸、グルコン酸、グリセリン酸等のカルボン酸又は炭素数1～8のアルキルサルフェートからプロトンを除いたアニオン性基を示す。〕で表わされる基、及び下記式で表わされる基が好ましい。

【0019】

【化2】



20

30

【0020】

顔料を自己分散型とするには、上記のアニオン性親水基又はカチオン性親水基の必要量を、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 Conference (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。

40

より具体的には、硝酸、過酸化水素、次亜塩素酸、クロム酸のような酸化性を有する酸等の化合物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アニオン性親水基を導入する方法等があるが、これらの方法に限定さ

50

れるものではない。

【0021】

アニオン性親水基又はカチオン性親水基の存在比は、特に限定されるものではないが、自己分散型顔料 1 g 当たり $50 \sim 5,000 \mu\text{mol/g}$ が好ましく、 $100 \sim 3,000 \mu\text{mol/g}$ がより好ましい。

水分散体及び水系インク中、自己分散型顔料の平均粒子径は、該分散体の安定性の観点から、 $50 \sim 300 \text{ nm}$ が好ましく、 $60 \sim 200 \text{ nm}$ がより好ましい。なお、平均粒径は、前記の大塚電子株式会社のレーザー粒子解析システム ELS-8000 (キュムラント解析) を用いて、同様の条件で行う。

アニオン性自己分散型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 (オリエ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 (カルボキシ基として約 $800 \mu\text{mol/g}$) 等が挙げられる。

自己分散型顔料は、1 種単独で又は 2 種以上を任意の割合で混合して用いることができる。

【0022】

(B) ポリマー粒子

本発明において、ポリマー粒子は、水不溶性有機化合物との相互作用により、水系インクの印字濃度、耐マーカ性向上させるために用いられる。

本発明に用いられる「ポリマー粒子」とは、連続相を水系とする溶媒中に、界面活性剤の存在下又は界面活性剤の不存在下で、ポリマーエマルジョンとなって分散可能であるポリマー粒子をいう。ポリマー粒子の中では、印字濃度、耐マーカ性の観点から、(i) 塩生成基含有モノマー由来の構成単位を含む自己乳化ポリマー粒子 (以下、単に「(i) 自己乳化ポリマー」又は「(i) 自己乳化ポリマー粒子」という)、及び (ii) エチレン性不飽和モノマーを乳化重合してなるポリマー粒子 (以下、単に「(ii) 乳化重合ポリマー」又は「(ii) 乳化重合ポリマー粒子」という) が好ましい。また、分散安定性と耐マーカ性の観点から、ポリマー粒子はビニルポリマー粒子であることが好ましい。

更に、得られる印字物の光沢性を向上させる観点から、(i) 自己乳化ポリマー粒子が好ましい。これは、自己乳化ポリマー粒子により自己分散型顔料の凝集性を抑制することができるためと考えられる。

また、より優れた耐マーカ性の効果を発現させる観点から (ii) 反応性界面活性剤の存在下、エチレン性不飽和モノマーを乳化重合してなるポリマー粒子が好ましい。これは、印字物がマーカペンのような水溶性インキと接触した際に、界面活性剤がポリマー粒子から脱離しにくいと、印字物の再溶解を抑制することができるためと考えられる。

これらの観点から、(B) ポリマー粒子は、(i) 自己乳化ポリマー粒子及び/又は (ii) 反応性界面活性剤の存在下、エチレン性不飽和モノマーを乳化重合してなるポリマー粒子であることが好ましい。

これらのポリマー粒子は、単独で又は 2 種類以上混合して用いることができる。

(B) ポリマー粒子を構成するポリマーの構成単位と (A-1) 着色剤を含有するポリマー粒子を構成するポリマーの構成単位とは、同一でも異なってもよい。

【0023】

(i) 自己乳化ポリマー粒子

自己乳化ポリマー粒子とは、界面活性剤の不存在下、ポリマー自身の官能基 (特に塩基性基又はその塩) によって、水中で乳化状態である水不溶性ポリマー (以下、「自己乳化ポリマー」という) の粒子をいう。その調製方法のひとつとして、ポリマーを溶媒中に溶解又は分散させた後、界面活性剤を添加せずにそのまま水中に投入し、ポリマーが有する塩生成基を中和した状態で、攪拌、混合し、前記溶媒を除去した後、乳化状態を得る方法が挙げられる。

ここで乳化状態とは、水不溶性ポリマー 30 g を 70 g の有機溶媒 (例えば、メチルエチルケトン) に溶解した溶液、該水不溶性ポリマーの塩生成基を 100% 中和できる中和

10

20

30

40

50

剤（塩生成基がアニオン性であれば水酸化ナトリウム、カチオン性であれば酢酸）、及び水200gを混合、攪拌（30分間、25℃）した後、該混合液から該有機溶媒を除去した後も、乳化又は分散状態が、25℃で、少なくとも1週間安定に存在することを目視で確認することができる状態をいう。

【0024】

水不溶性ポリマー

水不溶性ポリマーとは、ポリマーを105℃で2時間乾燥させた後、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、水不溶性ポリマーの塩生成基の種類に応じて、水酸化ナトリウム又は酢酸で100%中和した時の溶解量である。

10

水不溶性ポリマーとしては、分散安定性と耐マーカ性観点から、水不溶性ビニルポリマーが好ましい。より好ましくは、（a）塩生成基含有モノマー（以下「（a）成分」ということがある）と（b）マクロマー（以下「（b）成分」ということがある）及び/又は（c）疎水性モノマー（以下「（c）成分」ということがある）、とを含むモノマー混合物（以下「モノマー混合物」ということがある）を、溶液重合法により共重合させてなる水不溶性ポリマーである。この水不溶性ポリマーは、（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。

【0025】

（a）塩生成基含有モノマーは、自己乳化促進の観点から、また得られる分散体の分散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。

20

塩生成基含有モノマーとしては、カチオン性モノマー、アニオン性モノマー等が挙げられる。その例として、特開平9-286939号公報5頁7欄24行～8欄29行に記載されているもの等が挙げられる。

カチオン性モノマーの代表例としては、不飽和アミン含有モノマー、不飽和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。

【0026】

アニオン性モノマーの代表例としては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等が挙げられる。

30

不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、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。不飽和スルホン酸モノマーとしては、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。不飽和リン酸モノマーとしては、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-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

40

上記アニオン性モノマーの中では、分散安定性、吐出安定性の観点から、不飽和カルボン酸モノマーが好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸がより好ましい。

【0027】

（b）マクロマーは、印字物の印字濃度、ポリマー粒子の分散安定性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、ポリマー粒子の分散安定性等の観点から、片末端に重合性官

50

能基を有する、スチレン系マクロマー及び芳香族基含有（メタ）アクリレート系マクロマーが好ましい。

スチレン系マクロマーとしては、スチレン系モノマー単独重合体、又はスチレン系モノマーと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。スチレン系モノマー（b-1成分）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、クロロスチレンなどが挙げられる。

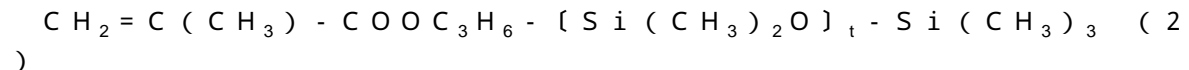
芳香族基含有（メタ）アクリレート系マクロマーとしては、芳香族基含有（メタ）アクリレートの単独重合体又はそれと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。芳香族基含有（メタ）アクリレート（b-2成分）としては、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数7~22、好ましくは炭素数7~18、更に好ましくは炭素数7~12のアリールアルキル基、又はヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数6~22、好ましくは炭素数6~18、更に好ましくは炭素数6~12のアリール基を有する（メタ）アクリレートであり、ヘテロ原子を含む置換基としては、ハロゲン原子、エステル基、エーテル基、ヒドロキシ基などが挙げられる。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。



（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、東亜化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）疎水性モノマーは、印字濃度、耐マーカ性性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）ステアシル（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 ~ 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 (b - 1 成分)、前記の芳香族基含有 (メタ) アクリレート (b - 2 成分) が好ましい。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) 成分の中ではスチレン系モノマー (b - 1 成分) が好ましく、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 (b - 1) 成分の含有量は、印字濃度及び耐マーカ性向上の観点から、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 (b - 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 (b - 2) 成分の含有量は、印字濃度及び耐マーカ性向上の観点から、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、(b - 1) 成分と (b - 2) 成分を併用することも好ましい。

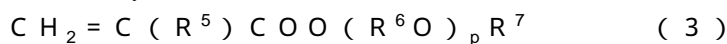
【0031】

モノマー混合物には、分散安定性を高めるために、更に、(d) 水酸基含有モノマー (以下「(d) 成分」という) が含有されていてもよい。(d) 成分は、分散安定性を高め、また印字した際に短時間で耐マーカ性を向上させるという優れた効果を発現させる。

(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 はオキシアリ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】

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」という) が含有されていてもよい。



(式中、 R^5 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基、 R^6 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^7 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、p は、平均付加モル数を意味し、1 ~ 60 の数、好ましくは 1 ~ 30 の数を示す。)

(e) 成分は、水系インクの吐出安定性を高め、連続印字してもヨレの発生を抑制するという優れた効果を発現する。

式 (3) において、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^5 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^6O 基の好適例としては、オキシエチレン基、オキシ (イソ) プロピレン基、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オキシアリキレンの 1 種以上の組合せからなる炭素数 2 ~ 7 のオキシアリキレン基が挙げられる。

R^7 の好適例としては、炭素数 1 ~ 30、好ましくは炭素数 1 ~ 20 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 のアルキル基が挙げられる。

【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 (式 (3) 中の p 値: 1 ~ 30。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 (p 値: 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 (p 値:

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 (p 値: 1 ~ 30) (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (p 値: 1 ~ 30) (メタ) アクリレート 2 - エチルヘキシルエ-テル、(イソ) プロボキシポリエチレングリコール (p 値: 1 ~ 30) (メタ) アクリレート、プトキシポリエチレングリコール (p 値: 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 (p 値: 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) (p 値: 1 ~ 30、その中のエチレングリコールの p 値: 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 (p 値: 1 ~ 30) (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (p 値: 1 ~ 30) (メタ) アクリレート 2 - エチルヘキシルエ-テルが好ましい。

10

【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多官能性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 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】

20

水不溶性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) 又は水不溶性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、自己乳化性、得られるポリマー粒子の分散安定性の観点から、好ましくは 5 ~ 40 重量%、より好ましくは 5 ~ 30 重量%、特に好ましくは 5 ~ 20 重量% である。

(b) 成分の含有量は、印字濃度、ポリマー粒子の分散安定性の観点から、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、印字濃度、耐マーカ-性の観点から、好ましくは 5 ~ 79 重量%、より好ましくは 10 ~ 60 重量% である。(b) 成分と (c) 成分は併用してもよく、いずれか一方のみを使用してもよい。

30

(d) 成分の含有量は、ポリマー粒子の分散安定性、耐マーカ-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、ポリマー粒子の分散安定性等の観点から、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、ポリマー粒子の分散安定性の観点から、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、ポリマー粒子の分散安定性の観点から、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、ポリマー粒子の分散安定性の観点から、好ましくは 6 ~ 60 重量%、より好ましくは 7 ~ 50 重量% である。

40

また、[(a) / [(b) + (c)]] の重量比は、耐マーカ-性等の観点から、好ましくは 0.01 ~ 1、より好ましくは 0.05 ~ 0.6、更に好ましくは 0.05 ~ 0.4 である。

【0036】

水不溶性ポリマーの製造

水不溶性ポリマーは、溶液重合法、塊状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

50

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、更に、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。

10

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。

20

【0037】

得られる水不溶性ポリマーの重量平均分子量は、光沢性の観点から5,000～500,000が好ましく、10,000～400,000が更に好ましく、10,000～300,000が特に好ましい。

なお、ポリマーの重量平均分子量は、溶媒として60mmol/Lのリン酸及び50mmol/Lのリチウムプロマイドを含有する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される。

【0038】

(i) 自己乳化ポリマー粒子の製造

30

前記の水不溶性ポリマーから(i)自己乳化ポリマー粒子を製造する場合は、次の工程(1)及び(2)により、水分散体として得ることが好ましい。

工程(1)：水不溶性ポリマー、有機溶媒、中和剤、及び水性媒体を含有する混合物を、攪拌する工程。

工程(2)：前記有機溶媒を除去する工程。

前記工程(1)では、まず前記水不溶性ポリマーを有機溶媒に溶解させ、次に中和剤を含む水性媒体に加えて混合、攪拌し、水中油型の分散体を得ることが好ましい。このように、中和剤を含む水性媒体に水不溶性ポリマーを添加することで、強いせん断力を必要とせずに、より保存安定性の高い、微粒径の(i)自己乳化ポリマー粒子の水分散体を得ることができる。該混合物の攪拌方法に特に制限はない。

40

有機溶媒、水性媒体、及びそれらの含有量、並びに中和剤、中和度は、前記と同様である。

【0039】

前記工程(2)では、前記工程(1)で得られた分散体から、減圧蒸留等の常法により有機溶媒を留去して水系にすることで、(i)自己乳化ポリマー粒子の水分散体を得ることができる。得られた水分散体中の有機溶媒は実質的に除去されており、有機溶媒の量は、好ましくは0.1重量%以下、更に好ましくは0.01重量%以下である。

得られる(i)自己乳化ポリマー粒子の水分散体のD50(散乱強度の頻度分布における、小粒子側から計算した累積50%の値)は、水分散体の保存安定性の観点から、500nm以下が好ましく、300nm以下が更に好ましく、200nm以下が特に好ましい

50

。また、製造のし易さから、その下限は10nm以上が好ましく、30nm以上が更に好ましい。

また該水分散体のD90（散乱強度の頻度分布における、小粒子側から計算した累積90%の値）は、粗大粒子を減らして分散体の保存安定性を高める観点から、2000nm以下が好ましく、1000nm以下が更に好ましく、500nm以下が特に好ましい。また、製造のし易さから、その下限は20nm以上が好ましく、50nm以上が更に好ましい。

なお、D50及びD90の測定は、前記の大塚電子株式会社のレーザー粒子解析システムELS-8000を用いて、同様の条件で行う。

【0040】

(ii) 乳化重合ポリマー粒子

乳化重合ポリマー粒子とは、界面活性剤及び/又は反応性界面活性剤の存在下、エチレン性不飽和モノマーを乳化重合してなるポリマーの粒子をいう。

乳化重合ポリマーは、水系インクの耐マーカ性向上の観点から、反応性界面活性剤の存在下、前記の(a)成分～(e)成分等のエチレン性不飽和モノマーを常法により乳化重合して得られるものが好ましい。

乳化重合ポリマー中における(a)成分に由来する構成単位の含有量は、得られる乳化重合ポリマー粒子の分散安定性の観点から、好ましくは0.3～10重量%、より好ましくは0.5～5重量%、特に好ましくは0.5～3重量%である。

乳化重合ポリマー中における(c)成分に由来する構成単位の含有量は、得られる乳化重合ポリマー粒子の分散安定性の観点から、好ましくは50～99.5重量%、より好ましくは60～99.5重量%、特に好ましくは70～99重量%である。

また、乳化重合ポリマー中における[(a)/(c)]の重量比は、保存安定性、印字濃度、耐マーカ性、吐出性等の観点から、好ましくは0.003～0.5、より好ましくは0.005～0.3、特に好ましくは0.01～0.1である。

重合開始剤としては、公知のものを使用でき、例えば過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、パラメンタンヒドロペルオキシド等の有機系過酸化物、アゾビスジイソブチロニトリル、メトキシベンゼンジアゾメルカプトナフタレン等のアゾ系開始剤等の有機系開始剤、又は過酸化物や酸化剤に亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄、糖等の還元剤を併用するレドックス重合開始剤等が挙げられる。

【0041】

乳化重合に用いる界面活性剤としては、特に限定されないが、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤が好適である。アニオン系界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩等が挙げられる。ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド等が挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0042】

反応性界面活性剤は、分子内にラジカル重合可能な不飽和2重結合を1個以上有する界面活性剤である。反応性界面活性剤は優れたモノマー乳化性を有しており、安定性に優れた水分散体を製造することができ、水系インクの耐マーカ性を向上させる。

反応性界面活性剤としては、炭素数8～30、好ましくは12～22の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、アルケニル基等の疎水性基を少なくとも1個と、イオン性基、オキシアルキレン基等の親水性基を少なくとも1個有し、アニオン性又はノニオン性であるものが好ましい。

アルキル基としては、例えば、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ベヘニル基等が挙げられる。

10

20

30

40

50

アルケニル基としては、オレイル基、オクテニル基等が挙げられる。

イオン性基としては、カチオン性基（アンモニウム基等）とアニオン性基が挙げられるが、アニオン性のものが好ましく、カルボキシ基、スルホン酸基、硫酸基、リン酸基等のアニオン性基又はその塩基中和物が更に好ましい。中和のために使用する塩基は、前記の中和剤と同様である。

オキシアルキレン基は、炭素数 1 ~ 4 のものが好ましく、繰り返し単位の平均重合度は好ましくは 1 ~ 100、更に好ましくは 4 ~ 80、特に好ましくは 4 ~ 50 である。これらの中でもオキシエチレン基及びノ又はオキシプロピレン基が好ましい。

オキシアルキレン基を 2 種以上、例えばオキシエチレン基とオキシプロピレン基を用いる場合は、ブロック型、ランダム型、交互型等のいずれでもよい。オキシアルキレン基の末端は特に限定されず、水酸基の他、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基でもよい。

10

【0043】

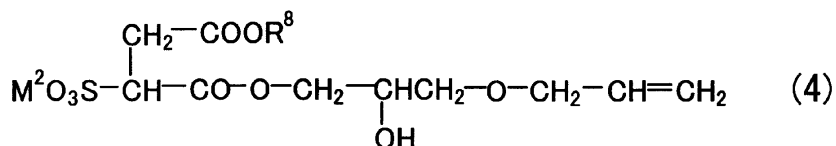
用いる反応性界面活性剤の種類は、ポリマー粒子の凝集安定性の観点から、乳化重合ポリマー粒子が、アニオン性モノマー由来の構成単位を有する場合は、アニオン性基及びノ又はオキシアルキレン基を有するものが好ましく、カチオン性モノマー由来の構成単位を有する場合は、カチオン性基及びノ又はオキシアルキレン基を有するものが好ましい。

反応性界面活性剤の具体例としては、例えば下記式（4）及び（5）で表されるスルホコハク酸エステル系（例えば、花王株式会社製、ラテムル S - 120P、S - 180A、三洋化成株式会社製、エレミノール JS - 2 等）、及び一般式（6）で表されるアルキルフェノールエーテル系（例えば、第一工業製薬株式会社製、アクアロン HS - 10、RN - 20 等）が挙げられる。

20

【0044】

【化3】

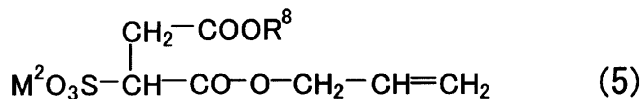


（式中、 M^2 は、Na、K、又は NH_4 を示し、 R^8 は、炭素数 8 ~ 18 のアルキル基を示す。）

30

【0045】

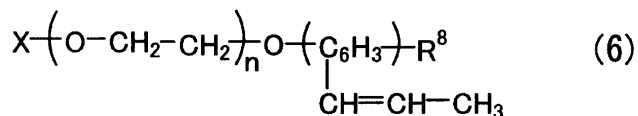
【化4】



（式中、 M^2 及び R^8 は、前記と同じである。）

【0046】

【化5】



40

（式中、Xは、H、 SO_3Na 、 SO_3K 、又は SO_3NH_4 を示し、 R^8 は、前記と同じであり、nは 1 ~ 200、好ましくは 1 ~ 50 の整数を示す。）

【0047】

これらの反応性界面活性剤の中でも、乳化重合の操作性の観点から、上記式（4）及び（5）のアニオン性基を有するものが好ましい。反応性界面活性剤は、単独で又は 2 種以上を混合して使用することができる。

反応性界面活性剤の使用量は、反応性界面活性剤以外のエチレン性不飽和モノマー 10

50

0重量部に対して、通常0.1～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、更に好ましくは0.1～3重量部である。該使用量が0.1重量部以上のときにポリマー粒子の安定性が良好となってポリマー粒子の分散安定性が向上し、10重量部以下のときに耐マーカ性性が良好となる。

【0048】

乳化重合ポリマーの具体例としては、(メタ)アクリル系ポリマー、酢酸ビニル系ポリマー、スチレン-ブタジエン系ポリマー、塩化ビニル系ポリマー、スチレン-(メタ)アクリル系ポリマー、ブタジエン系ポリマー、スチレン系ポリマー等が挙げられる。

これらの中では、(メタ)アクリル系ポリマー、(メタ)アクリル-スチレン系ポリマー、スチレン系ポリマーが好ましく、特にスチレン系モノマーと(メタ)アクリル酸エステルを共重合した(メタ)アクリル-スチレン系ポリマーが好ましい。

10

【0049】

(メタ)アクリル系ポリマー、(メタ)アクリル-スチレン系ポリマーを合成するためのモノマーとしては、前記の(a)塩生成基含有モノマー、(c)疎水性モノマー、(d)水酸基含有モノマーとして記載されているモノマー中、(メタ)アクリル基を有するモノマーを用いることが好ましい。

これらのモノマー中では、(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、前記のアルキル(メタ)アクリレート、前記の芳香族基含有(メタ)アクリレートが好ましく挙げられる。それらの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(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、ベンジル(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)ステアシル(メタ)アクリレート、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)アクリレート等が挙げられる。

20

【0050】

(メタ)アクリル-スチレン系ポリマー、スチレン系ポリマーを合成するためのスチレン系モノマーとしては、前記のものが挙げられ、スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、クロロスチレン等が好ましい。

30

(メタ)アクリル-スチレン系ポリマーを用いる場合、ポリマー粒子の水分散体の安定性を高めるために、全モノマー中に、(メタ)アクリル酸等の塩生成基含有モノマー由来の構成単位を0.5～5重量%、好ましくは0.5～3重量%含有させることが好ましい。塩生成基含有モノマーの含有量をこの範囲内にすることで、乳化重合の反応系の粘度を低く抑えて、安定なポリマー粒子を簡単に製造することができる。

ポリマー粒子の分散安定性及び耐マーカ性の観点から、(メタ)アクリル酸エステル由来の構成単位は2～95重量%が好ましく、15～80重量%が更に好ましく、スチレン系モノマー由来の構成単位は2～95重量%が好ましく、15～80重量%が更に好ましい。

スチレン系モノマーと(メタ)アクリル酸エステルを共重合する場合の重量比〔スチレン系モノマー：(メタ)アクリル酸エステル〕は70：30～10：90が好ましく、60：40～30：70が更に好ましい。得られるポリマー粒子の固形分量は、安定性と配合性の点から、1～80%が好ましく、10～70%が好ましい。

40

【0051】

(ii) 乳化重合ポリマー粒子の製造

本発明で用いる乳化重合ポリマー粒子は、公知の乳化重合法により、製造することができる。

乳化重合ポリマーは、造膜性を向上して耐マーカ性を向上させる観点から、ガラス転移温度は、好ましくは50以下、更に好ましくは30以下である。また、被膜強度を上げて耐マーカ性を向上させる観点から、ガラス転移温度は、好ましくは-70以上

50

、更に好ましくは - 40 以上である。

水分散体及び水系インク中、(ii) 乳化重合ポリマー粒子の水分散体の D50 は、インクの保存時に安定に存在すればよく、特に限定されないが、前記の大塚電子株式会社のレーザー粒子解析システム ELS-8000 (キュムラント解析) の測定方法 (25) により、好ましくは 5 ~ 300 nm であり、より好ましくは 30 ~ 200 nm である。

【0052】

水不溶性有機化合物 (C)

本発明で用いられる水不溶性有機化合物は、少なくともその一部が (A-1) 着色剤を含有するポリマー粒子、又は (B) ポリマー粒子に含有されて存在すると考えられる。水不溶性有機化合物の少なくとも一部がそれらのポリマー粒子に含有されることで、該ポリマー粒子同士の相互作用が高まり、該ポリマー粒子の紙への定着性が改良されて、印字濃度、耐マーカー性が向上すると考えられる。

【0053】

本発明において、脂肪酸及び脂肪酸誘導体は上記の効果に劣るため、水不溶性有機化合物 (C) としては、脂肪酸及び脂肪酸誘導体を除くことが好ましい。特に、(A-1) 着色剤を含有するポリマー粒子を用いる場合、脂肪酸及び脂肪酸誘導体を除くことが好ましい。

ここで、水不溶性有機化合物 (C) から除くことが好ましい脂肪酸としては、炭素数が 8 から 22 までの飽和又は不飽和のアルキルカルボン酸があり、例えば、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸等が挙げられる。

水不溶性有機化合物 (C) から除くことが好ましい脂肪酸誘導体としては、飽和又は不飽和アルキルカルボン酸である 1 価脂肪酸と 1 価アルコールから生成する脂肪酸モノエステル化合物、前記脂肪酸とアンモニア又は炭素数 3 以下の低級アミンから形成される脂肪酸アミド化合物、前記脂肪酸から形成される脂肪酸無水物がある。より具体的には、脂肪酸エステルとしては、炭素数が 8 から 22 までの飽和又は不飽和のアルキルカルボン酸とアルコールから生成するエステル化合物があり、例えば、ミリスチン酸イソトリデシル、ステアリン酸メチル、オレイン酸メチル、パルミチン酸メチル、ベヘニン酸メチル等が挙げられる。脂肪酸アミドとしては、例えば、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等があり、脂肪酸無水物としては、例えば、無水オレイル等がある。ただし、これらの化合物は、本発明の目的を損なわない限り、本発明の水分散体に含有されていてもよい。

【0054】

水不溶性有機化合物は、インクの印字濃度、耐マーカー性の向上の観点から、分子量 100 ~ 2,000 のものが好ましく、分子量 100 ~ 1,000 のものがより好ましい。

水 100 g に対する水不溶性有機化合物の溶解量 (20) は 5 g 以下であり、好ましくは 3 g 以下、更に好ましくは 1 g 以下である。

水不溶性有機化合物は、ポリマーの柔軟性を向上させるため、その Log P 値が -1 ~ 11 であることが好ましく、1 ~ 9 がより好ましく、1.5 ~ 8 が更に好ましく、2 ~ 7 が特に好ましい。

また、水不溶性有機化合物とポリマー粒子との相互作用の観点から、[[水不溶性有機化合物 (C) の Log P 値] - [ポリマー粒子 (B) のポリマーの Log P 値]] の値が、-4 ~ 8 であることが好ましく、-2 ~ 6 であることがより好ましく、-1.5 ~ 5 であることが更に好ましく、-1 ~ 4 であることが特に好ましい。

ここで「Log P 値」とは、水不溶性有機化合物の 1 - オクタノール / 水の分配係数の対数値を意味し、KowWin (Syracuse Research Corporation, USA) の SRC's LOGKOW / KOWWIN Program により、フラグメントアプローチで計算された数値を用いる (The KowWin Program methodology is described in the following journal article: Meylan, W.M. and P.H. Howard. 1995. Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients. J. Pharm. Sci. 84: 83-92.)。フラグメントアプローチは化合物の化学構造に基づいており、原子の数及び化学結合のタイプを考慮している。Log P 値は、一般に有機化合物の親疎水性の相対的評価に用いられる数値である。

【 0 0 5 5 】

水不溶性有機化合物は、ポリマー粒子に含有させ易くするため、エステル化合物、エーテル化合物、又はスルホン酸アミド化合物であることが好ましく、分子中に、エステル又はエーテル結合を2個以上有する、エステル又はエーテル化合物（f）、及び/又は、分子中に、エステル又はエーテル結合を1個以上と、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸残基、カルボニル基、エポキシ基及び水酸基からなる群から選ばれる1種以上の官能基を1個以上有する、エステル又はエーテル化合物（g）がより好ましい。（f）化合物のエステル又はエーテル結合は、2～3個が好ましい。（g）化合物のエステル又はエーテル結合は、1～3個が好ましい。官能基数は、1～3個が好ましい。

なお、リン酸残基とは、リン酸の一部がエステル化又はエーテル化された残りのリン酸基のことをいう。

10

これらの中では、印字濃度、耐マーカ性観点から、1価カルボン酸又はその塩と多価アルコールから得られるエステル、多価酸（多価カルボン酸、リン酸）又はその塩と1価アルコールから得られるエステル、又は多価アルコールのエーテル化合物が好ましく、脂肪族又は芳香族カルボン酸エステル基を2つ又はリン酸エステル基を3つ有することが更に好ましい。塩としては、アルカリ金属塩、アルコールアミン塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

1価カルボン酸としては、炭素数1～18、好ましくは炭素数2～10の直鎖又は分岐鎖の脂肪族カルボン酸（例えば、酢酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸等の直鎖脂肪族カルボン酸、ピバリン酸等の分岐脂肪族カルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、のような不飽和脂肪族カルボン酸）、炭素数6～12の芳香族カルボン酸（例えば、安息香酸）が挙げられ、多価酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の炭素数2～12の脂肪族カルボン酸；フタル酸、トリメリット酸等の炭素数6～12の芳香族カルボン酸、リン酸等が挙げられる。

20

1価アルコールとしては、炭素数1～18、好ましくは炭素数2～10の直鎖又は分岐鎖の脂肪族アルコール（例えば、エチルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール）、炭素数6～12の芳香族アルコール（例えば、フェノール）が挙げられ、多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン等の炭素数2～12の多価アルコールが挙げられる。脂肪酸やアルコールとしては飽和又は不飽和のいずれのものも使用できる。

30

【 0 0 5 7 】

水不溶性有機化合物の具体例としては、（1）脂肪族カルボン酸エステル、（2）芳香族カルボン酸エステル、（3）リン酸エステル、（4）シクロアルカン（ケン）カルボン酸エステル、（5）オキシ酸エステル、（6）グリコールエステル、（7）エポキシ系エステル、（8）スルホンアミド、（9）ポリエステル、（10）グリセリルアルキルエーテル、（11）グリセリルアルキルエステル、（12）グリコールアルキルエーテル、（13）グリコールアルキルエステル、（14）トリメチロールプロパンのエーテル又はエステル、（15）ペンタエリスリトールのエーテル又はエステル等が挙げられる。

40

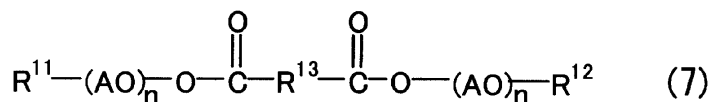
これらの中では、印字濃度、耐マーカ性観点から、前記（1）、（3）、（5）、（8）及び（10）の化合物が好ましく、（1）脂肪族ジ又はトリカルボン酸エステル、（3）リン酸エステル、及び（10）グリセリルアルキルエーテルからなる群より選ばれる1種以上であることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

（1）脂肪族ジカルボン酸エステルは下記式（7）で表される化合物が好ましい。

【 0 0 5 9 】

【化 6】



【 0 0 6 0 】

(式(7)中、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ、水素原子、炭素数1～18の直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基、炭素数7～22のアラルキル基又は炭素数6～22のアリール基、炭素数2～10のグリコールエーテル基を示す。 R^{11} 及び R^{12} は同一でも異なってもよい。 R^{13} は炭素数1～18の、不飽和基を有していてもよい、2価の脂肪族炭化水素基を示す。 $R^{11} \sim R^{13}$ は置換基を有していてもよい。 n は0～20の平均付加モル数を示し、AOはアルキレンオキシ基を示す。)

10

【 0 0 6 1 】

R^{11} 及び R^{12} は、印字物の光沢性、写像性を向上させる観点から、好ましくは炭素数2～18、更に好ましくは炭素数4～12の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、セチル基等が挙げられる。以下の式においても同様である。

R^{13} は、アルキレン基又はアルケニレン基が好ましく、具体的には、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、2-エチルヘキシレン基、オクチレン基、ドデシレン基等が挙げられ、好ましくは炭素数2～15、更に好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8のアルキレン基である。以下の式においても同様である。

20

n は、好ましくは0～15、更に好ましくは0～12、特に好ましくは2～10である。

AOは、炭素数2～4のエチレンオキシ基(EO)、プロピレンオキシ基(PO)、又はブチレンオキシ基(BO)であり、 n が2以上の場合は同一でも異なってもよく、異なる場合はAOはブロック付加していても、ランダム付加していてもよい。

前記置換基としては、例えば、フッ素、塩素、臭素原子等のハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、*t*-ブチル、ヘキシル、ラウリル等の炭素数1～12のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ基等の炭素数1～12のアルコキシ基、フェニルオキシ基等のアリールオキシ基、メトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、アセチル、ベンゾイル基等のアシル基、アセチルオキシ基等のアシルオキシ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシ基、オキソ基、エポキシ基、エーテル基、エステル基等が例示できる。これら置換基は1つであっても2つ以上を組み合わせてもよい。

30

【 0 0 6 2 】

(1) 脂肪族ジカルボン酸エステルの具体例としては、ジメチルアジペート、ジエチルアジペート、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ビス(2-エチルヘキシル)アジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソデシルアジペート、ビス(ブチルジエチレングリコール)アジペート、ジメチルセバケート、ジエチルセバケート、ジブチルセバケート、ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジエチルサクシネート、ビス(2-エチルヘキシル)アゼレート等の脂肪族二塩基酸エステル等が挙げられる。これらの中でも、ジエチルアジペート、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ビス(ブチルジエチレングリコール)アジペート、ビス(オクトキシポリエチレングリコール)アジペート(R^1 及び R^2 は共に2-エチルヘキシル、AO=EO、平均付加モル数 $n=4$ 、6又は8)、ジエチルセバケート、ジブチルセバケート、ジイソブチルセバケート等の炭素数6～10の脂肪族二塩基酸のジエステルが特に好ましい。脂肪族トリカルボン酸エステルの例としてはクエン酸のエステル等が挙げられる。

40

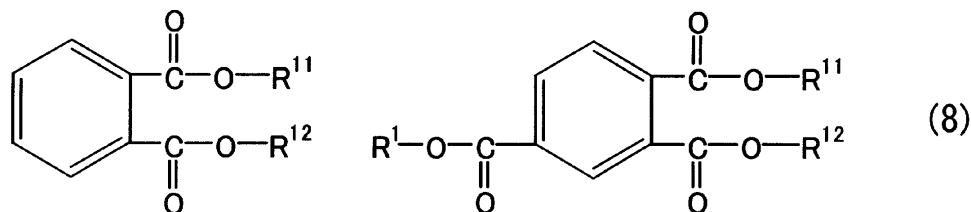
【 0 0 6 3 】

50

(2) 芳香族カルボン酸エステルは下記式(8)で表される(ジ又はトリ)カルボン酸エステルが好ましい。

【0064】

【化7】



10

【0065】

(式(8)中、 R^{11} 及び R^{12} は前記と同じである。 R^{11} 及び R^{12} は同一でも異なってもよい。)

【0066】

(2) 芳香族カルボン酸エステルの具体例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジ-n-ブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、ジ-n-オクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、オクチルベンジルフタレート、ノニルベンジルフタレート、ステアリルベンジルフタレート、オクチルデシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジフェニルフタレート、ビス(ジメチルシクロヘキシル)フタレート、ビス(t-ブチルシクロヘキシル)フタレート、エチルフタリルエチルグリコレート等のフタル酸エステル、ジブチルトリメリテート、ジイソブチルトリメリテート、トリス(2-エチルヘキシル)トリメリテート等のトリメリット酸エステル等が挙げられる。これらの中でも、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジ-n-ブチルフタレート、ジイソブチルフタレート等の炭素数1~5の脂肪族アルコール残基を有するフタル酸ジエステル、オクチルベンジルフタレート、ステアリルベンジルフタレート等の炭素数3~18のアルキル基を有するベンジルフタレート、及びジブチルトリメリテート、ジイソブチルトリメリテート等の炭素数3~5の脂肪族アルコール残基を有するトリメリット酸ジエステルが特に好ましい。芳香族カルボン酸エステルは、芳香族ジ又はトリカルボン酸エステルが好ましい。

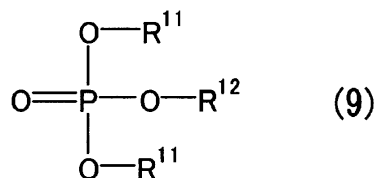
20

【0067】

(3) リン酸エステルは下記式(9)で表される化合物が好ましい。

【0068】

【化8】



30

【0069】

(式(9)中、 R^{11} 及び R^{12} は前記と同じである。 R^{11} 及び R^{12} は同一でも異なってもよい。)

【0070】

(3) リン酸エステルの具体例としては、トリブチルホスフェート、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート等が挙げられる。これらの中でも、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート等の炭素数5~9のアルコキシアルキル基を有するリン酸エステル、トリブチルホスフェート等の炭素数4~12の脂肪族炭化水素基を有するリン酸エステル、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート、トリクレジルホ

40

50

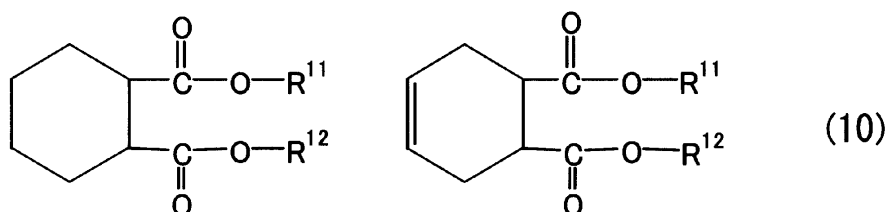
スフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート等の炭素数 7 ~ 12 の芳香族炭化水素基を有するリン酸エステルが特に好ましい。リン酸エステルは、リン酸ジ又はトリエステルが好ましい。

【0071】

(4) シクロアルカン(ケン)カルボン酸エステルは、炭素数 3 ~ 8 の、不飽和基を 1 つ有していてもよい、環式炭化水素基が挙げられ、下記式(10)で表されるシクロヘキサン(セン)ジカルボン酸エステルが好ましい。

【0072】

【化9】



10

【0073】

(式(10)中、 R^{11} 及び R^{12} は前記と同じである。 R^{11} 及び R^{12} は同一でも異なってもよい。)

(4) シクロアルカン(ケン)ジカルボン酸エステルの具体例としては、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジブチルエステル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニルエステル等のシクロヘキサンエステル類、3,4-シクロヘキセンジカルボン酸ジブチルエステル、3,4-シクロヘキセンカルボン酸ジイソノニルエステル等のシクロヘキセンエステル等が挙げられる。

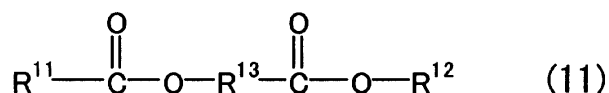
20

【0074】

(5) オキシ酸エステルは下記式(11)で表される化合物が好ましい。

【0075】

【化10】



30

【0076】

(式(11)中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は前記と同じである。 R^{11} 及び R^{12} は同一でも異なってもよい。)

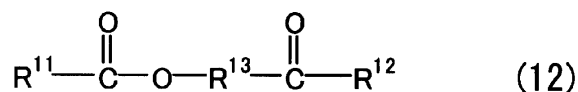
(5) オキシ酸エステルの具体例としては、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルリシノール酸メチル等が挙げられる。

【0077】

(6) グリコールエステルは下記式(12)で表される化合物が好ましい。

【0078】

【化11】



40

【0079】

(式(12)中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は前記と同じである。 R^{11} 及び R^{12} は同一でも異なってもよい。)

(6) グリコールエステルの具体例としては、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ(2-エチルヘキソエート)等が挙げられる。

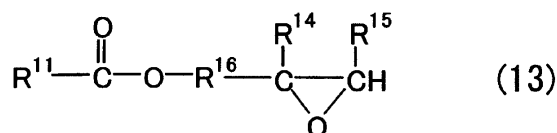
【0080】

(7) エポキシ系エステルは下記式(13)で表される化合物が好ましい。

50

【 0 0 8 1 】

【 化 1 2 】



【 0 0 8 2 】

(式(13)中、 R^{11} は前記と同じである。 R^{14} 及び R^{15} は各々独立に水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基、 R^{16} は炭素数1～6のアルキレン基を示す。)

(7) エポキシ系エステルの具体例としては、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル等が挙げられる。

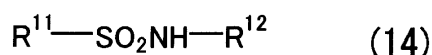
10

【 0 0 8 3 】

(8) スルホンアミドは下記式(14)で表される化合物が好ましい。

【 0 0 8 4 】

【 化 1 3 】



【 0 0 8 5 】

(式(14)中、 R^{11} 及び R^{12} は前記と同じである。 R^{11} 及び R^{12} は同一でも異なってもよい。)

20

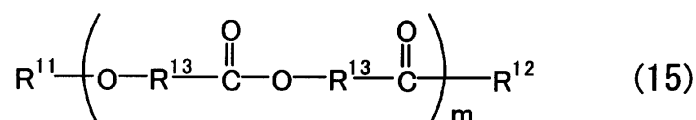
(8) スルホンアミドの具体例としては、o-及びp-トルエンスルホンアミド、N-ブチルベンゼンスルホンアミド等が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

(9) ポリエステルは下記式(15)で表される化合物が好ましい。

【 0 0 8 7 】

【 化 1 4 】



30

【 0 0 8 8 】

(式(15)中、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は前記と同じである。 R^{11} と R^{12} 及び各 R^{13} は同一でも異なってもよい。 m は1～18、好ましくは1～10の数を表す。)

(9) ポリエステルの具体例としては、ポリ(1,2-ブタンジオールアジペート)、ポリ(1,3-ブタンジオールアジペート)等が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

(10) グリセリルアルキルエーテルの具体例としては、グリセリルモノエーテル、グリセリルジエーテル、グリセリルトリエーテルが挙げられる。これらの中では、炭素数8～30の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するグリセリルモノエーテルが好ましい。アルキル基の炭素数は8～30であるが、好ましくは8～22、更に好ましくは8～14である。

40

アルキル基として、例えば2-エチルヘキシル、(イソ)オクチル、(イソ)デシル、(イソ)ドデシル、(イソ)ミリスチル、(イソ)セチル、(イソ)ステアリル、(イソ)ベヘニル基が挙げられる。

アルキル基の位置については、特に制限はなく、1-アルキルグリセリルモノエーテル、2-アルキルグリセリルモノエーテルいずれであってもよい。

(11) グリセリルアルキルエステルの具体例としては、グリセリルモノアルキルエステル、グリセリルジアルキルエステル、グリセリルトリアルキルエステルが挙げられる。

これらの中では、炭素数1～18、好ましくは炭素数2～10の直鎖又は分岐鎖の脂肪族カルボン酸(例えば、酢酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸

50

、パルミチン酸等の直鎖脂肪族カルボン酸、ピバリン酸等の分岐脂肪族カルボン酸)エステルが好ましい。アルキル基の総炭素数は、6以上が好ましく、8以上が更に好ましい。

より具体的には、グリセリルトリアセテート、グリセリルジアセテート、グリセリルモノアセテート等が挙げられる。

【0090】

(12)グリコールアルキルエーテルの具体例としては、グリコールモノアルキルエーテル、グリコールジアルキルエーテルが挙げられる。

(13)グリコールアルキルエステルの具体例としては、グリコールモノアルキルエステル、グリコールジアルキルエステルが挙げられる。

(12)及び(13)のグリコールとしては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどが挙げられ、アルキル基としては、炭素数1~22の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられる。アルキル基の総炭素数は、6以上が好ましく、8以上が更に好ましい。

10

上記の水不溶性有機化合物(1)~(15)は、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0091】

インクジェット記録用水分散体、及び水系インク

本発明の水分散体は、前記の(A-1)着色剤を含有するポリマー粒子及び(A-2)自己分散型顔料からなる群選ばれる1種以上と、(B)ポリマー粒子、及び(C)水不溶性有機化合物とを混合することにより得ることができる。

20

混合する順序については、特に制限はない。混合する温度は、5~50程度が好ましい。また、前記(A-1)、(A-2)は、2種以上を同時に用いてもよい。

本発明の水系インクは、本発明の水分散体を含有し、水を主溶媒とするインクであり、必要により、湿潤剤、分散剤、消泡剤、防黴剤、キレート剤等の添加剤を含有することができる。これらの各成分の混合方法に特に制限はない。

【0092】

インクジェット記録用水分散体及び水系インク中の着色剤、(A-1)着色剤を含有するポリマー粒子、(A-2)自己分散型顔料、(B)ポリマー粒子、(C)水不溶性有機化合物、及び水の含有量は次のとおりである。

着色剤の含有量は、印字濃度、耐マーカ性観点から、好ましくは0.5~18重量%、更に好ましくは1~10重量%、特に好ましくは2~8重量%である。

30

(A-1)着色剤を含有するポリマー粒子の含有量(固形分)は、印字濃度、耐マーカ性観点から、好ましくは1~20重量%、更に好ましくは2~13重量%、特に好ましくは3~10重量%である。

(A-2)自己分散型顔料の含有量は、印字濃度、耐マーカ性観点から、好ましくは1~20重量%、更に好ましくは2~13重量%、特に好ましくは3~10重量%である。

(B)ポリマー粒子の含有量は、耐マーカ性、高印字濃度観点から、好ましくは0.5~15重量%、更に好ましくは1~10重量%、特に好ましくは2~8重量%である。

40

(C)水不溶性有機化合物の含有量は、耐マーカ性、高印字濃度観点から、下限は好ましくは0.11重量%以上、より好ましくは0.4重量%以上、より好ましくは0.6重量%以上、更に好ましくは0.7重量%以上、特に好ましくは0.8重量%以上、最も好ましくは1重量%以上であり、上限は好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下、特に好ましくは3重量%以下、最も好ましくは2重量%以下である。これらの観点から、(C)水不溶性有機化合物の含有量は、好ましくは0.11~10重量%、より好ましくは0.4~10重量%、より好ましくは0.6~5重量%、更に好ましくは0.7~5重量%、特に好ましくは0.8~3重量%、最も好ましくは1~2重量%である。

水の含有量は、好ましくは30~90重量%、更に好ましくは40~80重量%である

50

。

【0093】

(A - 1) 着色剤を含有するポリマー粒子(固形分)又は(A - 2)自己分散型顔料と、(C)水不溶性有機化合物との混合割合は、(A - 1)着色剤を含有するポリマー粒子(固形分)又は(A - 2)自己分散型顔料100重量部に対して、(C)水不溶性有機化合物が、好ましくは1~100重量部、更に好ましくは3~50重量部、特に好ましく3~20重量部である。

(A - 1)着色剤を含有するポリマー粒子(固形分)又は(A - 2)自己分散型顔料と、(B)ポリマー粒子との重量比は、何れも(B)ポリマー粒子100重量部に対して、(A - 1)着色剤を含有するポリマー粒子(固形分)又は(A - 2)自己分散型顔料は、50~900重量部が好ましく、100~800重量部が更に好ましい。

これらは、(A - 1)と(A - 2)の両者を混合して用いる場合は、その合計量として計算する。

また、[(B)ポリマー粒子/(C)水不溶性有機化合物]の重量比は、高印字濃度、耐マーカ性観点から、好ましくは15/1~1/2、更に好ましくは6/1~1/1、特に好ましくは4/1~2/1である。

【0094】

本発明の水分散体及び水系インクの好ましい表面張力(20)は、水分散体としては、好ましくは30~70mN/m、更に好ましくは35~68mN/mであり、水系インクとしては、好ましくは25~50mN/m、更に好ましくは27~45mN/mである。

水分散体の固形分10重量%における粘度(20)は、水系インクとした時に良好な粘度とするために、2~6mPa・sが好ましく、2~5mPa・sが更に好ましい。また、水系インクの粘度(20)は、良好な吐出性を維持するために、2~12mPa・sが好ましく、2.5~10mPa・sが更に好ましい。

また、水系インクのpHは4~10が好ましい。

本発明の水系インクを適用するインクジェット的方式は制限されないが、特にピエゾ方式のインクジェットプリンターに好適である。

【実施例】

【0095】

以下の製造例、実施例及び比較例において、「部」及び「%」は特記しない限り「重量部」及び「重量%」である。

【0096】

製造例1((A - 1)着色剤を含有するポリマー粒子の製造)

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(a)メタクリル酸/(b)スチレンマクロマー(商品名:AS-6:東亜合成株式会社製)/(c)スチレン/(e)ポリエチレングリコールメタクリレート2-エチルヘキシルエーテル(NKエステルEH-4G:新中村化学株式会社製、エチレンオキシドの平均付加モル数:4)=14/15/56/25(重量比、以下同じ)のモノマー混合物200部の10%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、滴下ロートに、上記モノマー混合物の残りの90%を仕込み、前記重合連鎖移動剤0.27部、メチルエチルケトン60部及びラジカル重合開始剤(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル))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65℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を3時間かけて徐々に滴下した。滴下終了から65℃で2時間経過後、前記ラジカル重合開始剤0.3部をメチルエチルケトン5部に溶解した溶液を加え、更に65℃で2時間、70℃で2時間熟成させ、ポリマー溶液を得た。次に、このポリマー溶液に、メチルエチルケトン在所定量添加し、攪拌することにより、有効分濃度が50%のポリマー溶液を得た。得られたポリマーの重量平均分子量は、約15万であった。

得られたポリマー溶液 30 部、カーボンブラック（キャボット社製、商品名：Monarch880）60 部、5 mol/L の水酸化ナトリウム 4.3 部、25% アンモニア水 1.2 部、メチルエチルケトン 70 部、及びイオン交換水 230 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（マイクロフルイダイザー社製）を用いて、150 MPa の圧力で 10 パスの処理を行なった。

得られた混練物に、更にイオン交換水 100 部を加え、減圧下、60 でメチルエチルケトンを除去し、更に一部の水を除去し、5 μm のフィルター（アセチルセルロース膜、富士写真フィルム株式会社製）により、粗大粒子を除去することにより、固形分濃度が 20 重量% の着色剤含有粒子の水分散体を得た。

得られた着色剤含有粒子の D50 を測定した結果、115 nm であった。なお、D50 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、品番：ELS8000〕を用いて 25 で測定した。

【0097】

製造例 2（（B）ポリマー粒子 B-1（自己乳化ポリマー粒子）の製造）

製造例 1 で得られたポリマー溶液 30 部に、メチルエチルケトン 40 部とアセトン 30 部を加えて攪拌して均一化した後、滴下ロートに入れ、中和を行うため、予め 5 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 4.3 部、25% アンモニア水 1.2 部及びイオン交換水 217.5 部を入れて混合した反応容器内に、30 分間かけて滴下した。更に、30 分間攪拌し、乳化組成物を得た。得られた乳化組成物を、減圧下、60 で有機溶媒、アンモニアと一部の水を除去し、更に、平均孔径 5 μm のフィルター（日本ボール社製）でろ過し、粗大粒子を除去し、固形分（有効分）量が 20% のポリマー粒子 B-1 を含む水分散体を得た。得られたポリマー粒子 B-1 の D50 を製造例 1 と同じ方法で測定した結果、105 nm であった。

モノマーの Mw と Log P 値（Mw；Log P 値）：メタクリル酸（86；0.99）/ スチレンマクロマー（6000；165.72）/ スチレン（104；2.89）/ ポリエチレングリコールメタクリレート 2-エチルヘキシルエーテル（374；3.56）。

ポリマー粒子のポリマーの Log P 値：3.08。

【0098】

製造例 3（（B）ポリマー粒子 B-2（乳化重合ポリマー粒子）の製造）

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素導入管を備えたガラス製反応器にイオン交換水 1000 g、界面活性剤として、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム（製品名：ラテムル E-118B、花王株式会社製、有効分 26%）62 g、過硫酸カリウム 2.4 g を仕込み、窒素置換した後、湯浴にて温度を 70 に昇温した。これに、（a）アクリル酸 / （c）スチレン / （c）メタクリル酸メチル / （c）アクリル酸ブチル = 2 / 15 / 34 / 49 のモノマー混合物 800 g を 2 時間かけて滴下し、その後 80 で 2 時間熟成して固形分（有効分）量が 48% のポリマー粒子 B-2 を得た。得られたポリマー粒子 B-2 の D50 を製造例 1 と同じ方法で測定した結果、120 nm であった。

モノマーの Mw と Log P 値（Mw；Log P 値）：アクリル酸（72；0.44）/ スチレン（104；2.89）/ メタクリル酸メチル（100；1.28）/ アクリル酸ブチル（128；2.20）。

ポリマー粒子のポリマーの Log P 値：1.91。

【0099】

製造例 4（（B）ポリマー粒子 B-3（反応性界面活性剤を用いた乳化重合ポリマー粒子）の製造）

ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム（製品名：ラテムル E-118B、花王株式会社製、有効分 26%）に代えて、反応性界面活性剤であるラテムル S-180A（花王株式会社、有効分 50%）32 部を用いた以外は、製造例 2 と同様にして、固形分（有効分）量が 47% のポリマー粒子 B-3 を得た。得られたポリマー粒子 B-3 の D50 を製造例 1 と同じ方法で測定した結果、98 nm であった。

【 0 1 0 0 】

実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 5

自己分散カーボンブラック水溶液（表 1 の C W - 2 又は C A B ）、製造例 1 で得られた着色剤含有粒子、製造例 2 ～ 4 で得られたポリマー粒子（ B - 1 ～ B - 3 ）を含む水分散体（固形分濃度 2 0 % ）、アジピン酸ジブチル（ L o g P 値 = 4 . 3 3 ）、リン酸トリブチル（ L o g P 値 = 3 . 8 2 ）、グリセリン 5 部、2 - ピロリドン 5 部、イソプロピルアルコール 2 部、アセチレノール E H （川研ファインケミカル株式会社製） 1 部、及び水を用意し、表 1 に記載のインク組成になるように 2 5 で混合、攪拌して分散液を調製し、この分散液を 1 . 2 ミクロンのフィルターによって濾過し、水系インクを得た。

得られた水系インクの（ 1 ）印字濃度及び（ 2 ）耐マーカ－性を下記の方法により評価した。結果を表 1 に示す。

なお、表 1 中の表示は下記のとおりである。

C W - 2 : オリエント化学工業株式会社製、商品名 : B O N J E T C W - 2 、固形分濃度 1 5 % 、平均粒径 1 6 0 n m

C A B : キャボット社製、商品名 : C A B - O - J E T 3 0 0 、固形分濃度 1 5 %

他成分 : グリセリン 5 部、2 - ピロリドン 5 部、イソプロピルアルコール 2 部、及びアセチレノール E H （川研ファインケミカル株式会社製） 1 部

【 0 1 0 1 】

（ 1 ）印字濃度

市販のインクジェットプリンター（セイコーエプソン株式会社製、型番 : E M - 9 3 0 C 、 piezo 方式）を用い、 P P C 用再生紙（日本加工製紙株式会社製）にベタ印字し、室温にて 2 4 時間自然乾燥させた後、その光学濃度をマクベス濃度計（グレッグマクベス社製、品番 : R D 9 1 8 ）で測定した。

〔評価基準〕

: 印字濃度 1 . 4 0 以上

: 印字濃度 1 . 3 6 以上 1 . 4 0 未満

× : 印字濃度 1 . 3 6 未満

【 0 1 0 2 】

（ 2 ）耐マーカ－性

前記プリンターを用い、 P P C 用再生紙（日本加工製紙株式会社製）にテキスト印字し、3 分後、及び 1 0 分後に、市販の水性蛍光ペン（ゼブラ株式会社製、商品名 : オプテックス 1 ）でなぞった場合の印字サンプルの汚れ度合いを目視にて観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

〔評価基準〕

: 蛍光ペンでなぞっても尾引き等汚れがない。

: 蛍光ペンでなぞると尾引きするが、実用上問題がないレベル。

: 蛍光ペンでなぞると尾引きが発生し、汚れる。

× : 蛍光ペンでなぞると尾引きが全面に起こり、汚れがひどく目立つ。

【 0 1 0 3 】

【表 1】

表 1

	インク組成							評価								
	(A)成分			(B)ポリマー粒子				(C)水不溶性 有機化合物	水	他 成分	印字 濃度	耐マーカー性				
	自己分散型 カーボンブラック	着色剤 含有粒子	部 (%)	B-1 部 (%)	B-2 部 (%)	B-3 部 (%)										
							種類							部 (%)	部 (%)	部 (%)
実施例1	CW-2	47 (7)	—	30 (6)	—	—	アジピン酸ジブチル	0.5	9.5	13	○ (1.41)	○	○			
実施例2	CW-2	47 (7)	—	30 (6)	—	—	アジピン酸ジブチル	1	9	13	○ (1.43)	○	○			
実施例3	CW-2	47 (7)	—	—	10 (5)	—	アジピン酸ジブチル	1	29	13	○ (1.43)	○	◎			
比較例1	CW-2	47 (7)	—	30 (6)	—	—	—	—	10	13	△ (1.36)	×	△			
比較例2	CW-2	47 (7)	—	—	6 (3)	—	—	—	34	13	×	△ (1.35)	△			
比較例3	CW-2	47 (7)	—	—	—	6 (3)	—	—	34	13	△ (1.36)	△	○			
実施例4	CAB	47 (7)	—	—	6 (3)	—	アジピン酸ジブチル	1	33	13	○ (1.42)	○	◎			
実施例5	CAB	47 (7)	—	—	—	6 (3)	アジピン酸ジブチル	1	33	13	○ (1.43)	◎	◎			
実施例6	CAB	47 (7)	—	—	—	6 (3)	リン酸トリブチル	1	33	13	○ (1.42)	○	◎			
実施例7	CAB	47 (7)	—	—	—	6 (3)	リン酸トリブチル	3	31	13	○ (1.41)	○	○			
比較例4	CAB	47 (7)	—	30 (6)	—	—	—	—	10	13	△ (1.37)	×	△			
実施例8	—	—	50 (10)	20 (4)	—	—	アジピン酸ジブチル	1	16	13	○ (1.40)	◎	◎			
実施例9	—	—	50 (10)	20 (4)	—	—	リン酸トリブチル	1	16	13	○ (1.40)	◎	◎			
比較例5	—	—	50 (10)	20 (4)	—	—	—	—	17	13	△ (1.38)	△	○			

・インク組成の()内の数値は、自己分散型カーボンブラック、着色剤含有粒子、ポリマー粒子の有効含有量を示す。
・印字濃度の()内の数値は測定値を示す。

【0104】

表1の結果から、実施例1～9で得られたインクジェット用水系インクは、印字濃度に優れ、耐マーカー性に優れたものであることが分かる。

実施例4と5の比較から、反応性界面活性剤を用いた乳化重合ポリマー粒子であるB-3を用いた実施例5の方が、耐マーカー性に優れることが分かる。

更に、自己乳化ポリマー粒子であるB-1を用いたインク(実施例1、2、8～9)は、乳化重合ポリマー粒子であるB-2又はB-3を用いたインク(実施例3～7)と比較して、光沢性に優れていた。

なお、光沢性の評価は、前記プリンターを用い、市販の専用紙(写真用紙<光沢>(60°光沢度が41))セイコーエプソン株式会社製、商品名:KA450PSK)にベタ印字し〔印字条件=用紙種類:フォトリント紙、モード設定:フォト〕、25℃で24時間放置後、20°の光沢度を光沢計(日本電色工業株式会社製、商品名:HANDY GLOSSMETER、品

10

20

30

40

50

番：PG-1)で測定して求めることができる。

【0105】

製造例5(自己分散カーボンブラック水分散体の製造)

市販の酸性カーボンブラック(三菱化学株式会社製、商品名：MA-7、1次粒子径：24nm)300gと水1000mLとを混合した後、これに次亜塩素酸ソーダ(有効塩素濃度12%)450gを滴下して、100~105℃で10時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙No.2(アドバンティス社製)で濾過して、カーボンブラック粒子を十分に水洗した。このカーボンブラックウェットケーキを水3000mLに再分散して、電導度0.2μs/cmまで逆浸透膜で脱塩した。更に、このカーボンブラック分散液(pH=8~10)をカーボンブラック濃度10%に濃縮することにより、カーボンブラックの表面に-COONa基が結合された、アニオン性の自己分散型カーボンブラック水分散体(a-1)を得た。平均粒径は130nmであった。アニオン性基は、270μmol/gであった。固形分濃度は10%であった。

10

【0106】

製造例6(ポリマー粒子の製造)

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素導入管を備えたガラス製反応器にイオン交換水1000g、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム(製品名：ラテムルE-118B、花王株式会社製、有効分26%)62g、過硫酸カリウム2.4gを仕込み、窒素置換した後、湯浴にて温度を70℃に昇温した。これに、モノマー混合物(スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/アクリル酸=49:49:2)800gを2時間かけて滴下し、その後80℃で2時間熟成してポリマー粒子(b-1)を得た。平均粒径は120nm、固形分濃度は48%であった。

20

【0107】

実施例10

製造例5で得られた自己分散カーボンブラック水分散体(a-1)70部、ポリマー粒子(b-1)12.5部、1-イソデシルグリセリルモノエーテル(LogP値=3.39)(c-1)1部、グリセリン5部、2-ピロリドン5部、イソプロピルアルコール2部、アセチレノールEH(川研ファインケミカル株式会社製)1部、水3.5部を混合して分散液を調製し、この分散液を1.2ミクロンのフィルターによって濾過し、水系インクを得た。

30

【0108】

比較例6

実施例10の1-イソデシルグリセリルモノエーテル(c-1)をイオン交換水に置き換えた以外は、実施例1と同様の方法で水系インクを得た。

【0109】

実施例11

市販の自己分散型カーボンブラック水分散体である前記CW-245部、ポリマー粒子(b-1)12.5部、1-イソデシルグリセリルモノエーテル(c-1)1部、グリセリン5部、2-ピロリドン5部、イソプロピルアルコール2部、アセチレノールEH(川研ファインケミカル株式会社製)1部、水28.5部を混合して分散液を調製し、この分散液を1.2ミクロンのフィルターによって濾過し、水系インクを得た。

40

【0110】

比較例7

実施例11の1-イソデシルグリセリルモノエーテル(c-1)をイオン交換水に置き換えた以外は、実施例11と同様の方法で水系インクを得た。

比較例8

実施例11のポリマー粒子(b-1)をイオン交換水に置き換えた以外は、実施例11と同様の方法で水系インクを得た。

【0111】

試験例

50

実施例 10 ~ 11、及び比較例 6 ~ 8 で得られた水系インクについて、下記方法によりインクの印字濃度、耐水性、耐擦過性、及び耐マーカ性性を評価した。その結果を表 2 に示す。

(1) 印字濃度：前記と同様に行った。

(2) 耐マーカ性：前記と同様に行った。

(3) 耐水性

前記プリンターを用い、P P C 用再生紙（日本加工製紙株式会社製）にベタ印字し、1 時間乾燥させた後、静水中に垂直に 1 0 秒間浸漬し、そのまま垂直に引き上げた。室温にて自然乾燥させた後、印字濃度を測定した。ベタ印字した直後の印字濃度に対する浸漬後の印字濃度の残存率を求め、以下の評価基準で耐水性を評価した。

10

〔評価基準〕

：残存率 9 0 % 以上

：残存率 7 0 % 以上 9 0 % 未満

×：残存率 7 0 % 未満

【 0 1 1 2 】

(4) 耐擦過性

前記プリンターを用い、P P C 用再生紙（日本加工製紙株式会社製）にベタ印字し、1 日間乾燥させた後、指で強く印字面を擦った。その印字のとれ具合を目視にて観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

〔評価基準〕

20

：ほとんど印字はとれず、周りが黒くならない。

：少し印字が擦りとられ、周りが黒くなり、指も少し黒くなる。

×：かなり印字が擦りとられ、周りがひどく黒くなり、指も相当汚れる。

【 0 1 1 3 】

【表 2】

表 2

	インク組成						評価					
	(A) 成分		(B) ポリマー粒子		(C) 成分		印字濃度	耐水性	耐擦過性	耐マーカー性		
	種類	部 (%)	種類	部 (%)	種類	部 (%)				3分	10分	
実施例10	a-1	70 (7)	b-1	12.5 (6)	c-1	1	○(1.41)	○(99)	○	○	◎	
比較例 6	a-1	70 (7)	b-1	12.5 (6)	—	—	×	(1.25)	○(99)	○	△	○
実施例11	CW-2	45 (10.5)	b-1	12.5 (6)	c-1	1	○(1.42)	○(99)	○	○	◎	◎
比較例 7	CW-2	45 (10.5)	b-1	12.5 (6)	—	—	×	(1.22)	○(99)	○	△	○
比較例 8	CW-2	45 (10.5)	—	—	c-1	1	○(1.40)	△(85)	×	×	×	×

・インク組成の()内の数値は、自己分散型カーボンブラック、ポリマー粒子の有効分含有量を示す。
・印字濃度、耐水性の()内の数値は測定値を示す。

【 0 1 1 4 】

表 2 に示された結果から、実施例 1 0 ～ 1 1 で得られた水性インクは、比較例 6 ～ 8 で得られた水性インクに比べて、印字濃度が高く、耐水性、耐擦過性及び耐マーカー性にも優れたものであることが分かる。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 伊藤 康志
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 瀧澤 信幸
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内
- (72)発明者 永嶋 茂樹
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 天野 宏樹

- (56)参考文献 特開2001-329199(JP,A)
特開2004-026988(JP,A)
特開2004-210951(JP,A)
特表2005-515289(JP,A)
特開平08-157760(JP,A)
特開平08-157761(JP,A)
特開平10-316918(JP,A)
特開2003-292853(JP,A)
特開2002-294105(JP,A)
特開2007-077375(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D11

CA/REGISTRY(STN)