

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-287015

(P2009-287015A)

(43) 公開日 平成21年12月10日(2009. 12. 10)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)		
C09D	11/00	(2006.01)	C O 9 D 11/00	2 C 0 5 6	
B41J	2/01	(2006.01)	B 4 1 J 3/04	1 O 1 Y	2 H 1 8 6
B41M	5/00	(2006.01)	B 4 1 M 5/00	E	4 J O 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2009-104248 (P2009-104248)	(71) 出願人	000000918 花王株式会社
(22) 出願日	平成21年4月22日 (2009. 4. 22)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 〇号
(31) 優先権主張番号	特願2008-117862 (P2008-117862)	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(32) 優先日	平成20年4月28日 (2008. 4. 28)	(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(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

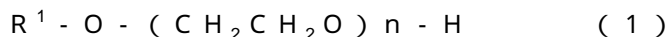
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水系インク

(57) 【要約】

【課題】 印字後のカール抑制、及び印字濃度に優れ、保存安定性にも優れる、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。

【解決手段】〔1〕顔料、下記一般式(1)及び/又は(2)で表される化合物、並びに水を含み、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)及び(2)で表される化合物の合計含有量が10～30重量%である、インクジェット記録用水系インク、〔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、普通紙の単位面積あ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/cm²である、インクジェット記録方法である。



(式中、R¹及びR²は、炭素数2～5の脂肪族基、又は炭素数3～5の脂環族基を示し、n及びmは、平均付加モル数を示し、いずれも6～9である。)

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料、下記一般式(1)及び/又は(2)で表される化合物、並びに水含有し、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)及び(2)で表される化合物の合計含有量が10～30重量%である、インクジェット記録用水系インク。



(式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数2～5の脂肪族基、又は炭素数3～5の脂環族基を示し、 n 及び m は、平均付加モル数を示し、いずれも6～9である。)

10

【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)及び(2)で表される化合物の合計含有量の重量比〔一般式(1)及び(2)で表される化合物の合計含有量/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】

顔料が、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、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。

20

【請求項 5】

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、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0.5mmol以上である、請求項4又は5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、(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4～6のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

30

【請求項 8】

ポリマーが、下記式(4)で表されるモノマー由来の構成単位を有するポリマーである、請求項4～7のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。



(式中、 R^4 は、水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基、 R^5 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^6 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い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。)

40

【請求項 9】

顔料が自己分散型顔料である、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系インク。

【請求項 10】

更に酸化防止剤を含有する、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系インク。

【請求項 11】

請求項1～10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/cm²である、インクジェット記録方法。

50

【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。

【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

10

20

30

40

50

【特許文献7】特開2006-282779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る。このため、インク自身の記録特性、保存安定性、吐出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、印字後のカール抑制、印字濃度に優れ、保存安定性、吐出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、下記一般式(1)及び/又は(2)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)及び(2)で表される化合物の合計含有量が10～30重量%である、インクジェット記録用水系インク。



(式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数2～5の脂肪族基、又は炭素数3～5の脂環族基を示し、 n 及び m は、平均付加モル数を示し、いずれも6～9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/cm²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、印字後のカール抑制、印字濃度に優れ、保存安定性、吐出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、下記一般式(1)及び/又は(2)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)及び/又は(2)で表される化合物の合計含有量が10～30重量%であることを特徴とする。



(式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数2～5の脂肪族基、又は炭素数3～5の脂環族基を示し、 n 及び m は、平均付加モル数を示し、いずれも6～9である。)

【0011】

〔一般式(1)及び/又は(2)で表される化合物〕

本発明においては、一般式(1)及び(2)で表される化合物によってカールが抑制さ

10

20

30

40

50

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、マイ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)及び(2)で表される化合物は、構造中のエチレンオキシド鎖がマイクロフィブリルの間に水とともに入り込み、マイ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、マイクロフィブリルの水素結合性基が、一般式(1)及び(2)で表される化合物で被覆され、脂肪族基又は脂環族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。

10

【0012】

一般式(1)及び(2)で表される化合物において、 R^1 及び R^2 は、炭素数2~5の脂肪族基、又は炭素数3~5の脂環族基であり、炭素数2~5の飽和又は不飽和の脂肪族炭化水素基又は炭素数3~5の脂環族炭化水素基が好ましい。

R^1 及び R^2 の具体例としては、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-、*t*-、*i s o*-を含む各種ブチル基、各種ペンチル基等の1価の炭素数2~5の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、ピロリジン基等の1価の炭素数3~5の脂環族基が挙げられる。これらの中でも、カール抑制と印字濃度の観点から、 R^1 及び R^2 は、好ましくは炭素数2~3の直鎖又は分岐鎖のアルキル基又は脂環族基であり、より好ましくは炭素数2~3のアルキル基であり、更に好ましくはプロピル基であり、特にイソプロピル基が好ましく、 R^1 と R^2 とは同一の構造であることがより好ましい。

20

【0013】

また、一般式(1)及び/又は(2)で表される化合物において、*n*及び*m*は、カール抑制、吐出性、印字濃度、及び脱泡性の観点から、独立して6~9であり、カール抑制及び印字濃度の観点から、好ましくは7~9、より好ましくは8~9、更に好ましくは9である。

n、*m*が6以上であると、マイ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*及び*m*が9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。

30

水系インク中、一般式(1)及び(2)で表される化合物の合計含有量は、カール抑制、保存安定性、吐出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。該合計含有量が10重量%以上であれば、カール抑制効果及び保存安定性に優れ、30重量%以下であれば、吐出安定性に優れる。

水系インク中、水の含有量に対する一般式(1)及び(2)で表される化合物の合計含有量の重量比〔一般式(1)及び(2)で表される化合物の合計含有量/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。

40

【0014】

(水分量)

本発明の水系インク中、水の含有量は、カール抑制、保存安定性、印字濃度、吐出性、脱泡性の観点から、50~65重量%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。

【0015】

(水溶性有機溶媒)

50

本発明の水系インクには、一般式(1)及び/又は(2)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-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2-メチル-1,3-プロパジオール、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-ヘキサジオールが更に好ましい。

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。

【0016】

(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ホン酸塩類、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シド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキシド付加物、多価アルコール脂肪酸エステルのエチレンオキシド付加物、アセチレングリコール及びそのエチレンオキシ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。

【0017】

10

20

30

40

50

〔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)及び/又は(2)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)及び/又は(2)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)及び/又は(2)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)及び/又は(2)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。

【0018】

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。

【0019】

アミン系酸化防止剤としては、フェニル-ナフチルアミン、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。

りん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等が好ましい。

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、ジブチルヒドロキシルエンやブチルヒドロキシアニソール等の立体障害フェノール化合物、クエン酸イソプロピル、dl-トコフェロール、ノルジヒドロゲアイアレチン酸、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用いることができる。

【0020】

〔顔料〕

本発明の水系インクは、保存安定性、吐出性、及び裏面映り込み抑制の観点から、色材

10

20

30

40

50

として顔料を含有する。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。

【0021】

(自己分散型顔料)

本発明で用いる顔料は、印字濃度、吐出性の観点から、自己分散型顔料であることが好ましい。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ヶ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。

【0022】

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($-SO_3M^1$)、ホスホン酸基($-PO_3M^{1/2}$)、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NHCOR^{10}$ 、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、同一でも異なっていてもよく、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($-SO_3M^1$)が好ましい。

【0023】

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

10

20

30

40

50

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 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。

より具体的には、硝酸、硫酸、過硫酸、ペルオキシ二硫酸、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。

【0024】

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50~5,000 μmol が好ましく、100~3,000 μmol 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200~750 μmol 、より好ましくは200~700 μmol 、更に好ましくは300~700 μmol 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(カルボキシル基として約800 $\mu\text{mol/g}$)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。

【0025】

(顔料の形態)

本発明の水系インクに用いられる顔料は、下記(1)~(3)のいずれかの形態であることが好ましい。

- (1) 顔料を界面活性剤、顔料誘導体又は水溶性ポリマーでインク中に分散させた形態。
- (2) 自己分散型顔料。
- (3) 顔料が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。

上記(1)の形態に用いられる界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤及び両性界面活性剤が挙げられ、顔料誘導体としては、イオン性官能基又はイオン性官能基の塩を有する、アゾ誘導体、ジアゾ誘導体、フタロシアン誘導体、キナクリドン誘導体、イソインドリノン誘導体、ジオキサジン誘導体、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、チオインジゴ誘導体、アントラキノン誘導体、キノフタロン誘導体等が挙げられる。

水溶性ポリマーは、25の水100gに溶解させたときに、その溶解量が10gを越えるもの、好ましくは20g以上、更に好ましくは30g以上であるポリマーである。上

記溶解量は、水溶性ポリマーがカルボキシ基、アンモニウム基等の塩生成基を有する場合は、その種類に応じて、水溶性ポリマーの塩生成基を酢酸又は水酸化ナトリウムで100%中和した時の最大溶解量をいう。

【0026】

上記水溶性ポリマーとしては、(i)多核芳香族化合物又は単核芳香族化合物をスルホン化して得られるスルホン化物をホルマリン縮合した後、好ましくは中和して得られる水溶性ポリマー、(ii)カルボキシ基を有する水溶性ポリマー等が好ましい。上記(i)のポリマーとしては、具体的には、 β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩に代表されるポリナフタレンスルホン酸(塩)が挙げられ、花王株式会社製の商品名：デモールNL、デモールN、デモールMS等の市販品を用いることができる。上記(ii)のポリマーとしては、ポリアクリル酸に代表される(メタ)アクリル酸(塩)重合体及びその共重合体、スチレンとマレイン酸共重合体のナトリウム塩、ジイソブチレンとマレイン酸共重合体のナトリウム塩に代表されるマレイン酸(塩)重合体及びその共重合体が挙げられ、具体的には、花王株式会社製の商品名：ポイズ520、ポイズ521、ポイズ530等が好ましい。

上記水溶性ポリマーは、分散性の観点から、その重量平均分子量が2,000~50,000であることが好ましい。なお、水溶性ポリマーの重量平均分子量は、溶媒として60ミリモル/Lのリン酸及び50ミリモル/Lのリチウムプロマイドを溶解したジメチルホルムアミドを用いたゲルクマトグラフィ法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定することができる。

【0027】

上記(2)の形態に用いられる自己分散型顔料としては、前記のものが挙げられる。

上記(3)の形態に用いられる、顔料が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としては、後述のものが挙げられる。

これらの中でも、本発明に用いられる水系インクとしては、カール抑制効果、優れた吐出性の観点から、上記(2)及び(3)の形態であることがより好ましく、カール抑制効果、保存安定性、マーカー耐性、耐水性等の観点から、上記(3)の形態であることが更に好ましい。

水溶性ポリマーや界面活性剤で顔料を分散させた場合、顔料と共に紙の中に浸透した水溶性ポリマーや界面活性剤が紙のパルプ繊維の中で広がる。水溶性ポリマーや界面活性剤が有するカルボキシ基等の親水性官能基とマイ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ため、カール抑制効果が低くなると考えられる。

【0028】

〔顔料を含有するポリマー粒子〕

本発明の水系インクは、カール抑制効果、保存安定性、吐出性、耐水性の観点から、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、カール抑制の観点から、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%中和した時の最大溶解量である。

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。

【0029】

〔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

10

20

30

40

50

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。

【0030】

〔(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。

【0031】

〔(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。

【0032】

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

10

20

30

40

50

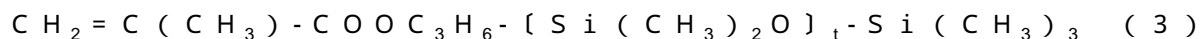
基、又は、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数 6 ~ 22、好ましくは炭素数 6 ~ 18、更に好ましくは炭素数 6 ~ 12 のアリアル基を有する(メタ)アクリレートであり、ヘテロ原子を含む置換基としては、ハロゲン原子、エステル基、エーテル基、ヒドロキシ基等が挙げられる。例えばベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-メタクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート等が挙げられ、特にベンジル(メタ)アクリレートが好ましい。

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。

【0033】

(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(3)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。

【0034】

〔(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。

【0035】

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(

10

20

30

40

50

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。

【0036】

〔(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った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。

【0037】

〔(e)式(4)で表されるモノマー〕

モノマー混合物には、更に、(e)下記式(4)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。



(式中、R³は、水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基、R⁴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、R⁵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)及び/又は(2)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(4)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。

R³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。

R⁴O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基、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。

R⁵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。

【0038】

(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(4)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。

【0039】

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。

【0040】

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。

【0041】

〔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氧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。

10

20

30

40

50

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。

【0042】

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。

【0043】

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。

【0044】

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。

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

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。

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

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。

【0045】

〔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)及び/又は(2)で示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

10

20

30

40

50

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マイ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。

【0046】

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、プロピレングリコール、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、グルタルアルデヒド、グリオキサ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、ポリエチレンジアミン等のポリアミン。

【0047】

(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。

10

20

30

40

50

【0048】

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。

【0049】

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）アクリレートと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）アクリレートと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と共重合したポリマー等を用いることができる。

【0050】

〔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）及び/又は（2）で表わ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（ $-COO M^1$ ）、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〔0023〕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マイ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）及び/又は（2）で表わ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

10

20

30

40

50

くは 1.0 ~ 1.5 mmol 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。

【0051】

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

【0052】

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。

【0053】

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攪拌装置を用いることができる。混合攪拌装置の中では、ウルトラディスパー〔浅田鉄工株式会社、商品名〕、エパラマイルダー〔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

10

20

30

40

50

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。

【0054】

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攪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。

【0055】

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)及び/又は(2)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、更に好ましくは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。

【0056】

ここで、下記式(5)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)及び/又は(2)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] (5)

式(5)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。

【0057】

〔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、一般式(1)及び/又は(2)で表される化合物、水を含むが、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2~20 mPa・sが好ましく、5~15 mPa・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20~50 mN/m、より好ましくは27~45 mN/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むポリマー粒子、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。

【0058】

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)及び/又は(2)で表される化合物によって効果的に抑制し易い。

また、顔料を含むポリマー粒子、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10~500 nm、より好ましくは30~300 nm、特に好ましくは50~200 nm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む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。

【0059】

〔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 $0.2 \sim 1.0 \text{ mg/cm}^2$ 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、単位面積あたりに、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、単位面積あ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。

【0060】

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、普通紙の単位面積あ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 $0.2 \sim 1.0 \text{ mg/cm}^2$ であり、より好ましくは $0.4 \sim 0.8 \text{ mg/cm}^2$ 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 $3 \sim 150$ 枚/分、好ましくは $5 \sim 100$ 枚/分、より好ましくは $10 \sim 100$ 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】

【0061】

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1～11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、保存安定性、及び裏面映り込み性の測定、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、 60 mmol/L のリン酸と 50 mmol/L のリチウムプ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、M \times 2本)、本体：東ソー株式会社製(HLC-8120GPC)、流速： 1 mL/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($1^\circ 34 \times R24$)を使用し、測定温度 20 、測定時間1分、回転数 $20 \sim 100 \text{ rpm}$ 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。

【0062】

(3) 脱泡性の評価

容量 100 mL のガラス製のスクリー管2に、インク 50 g と攪拌子3を入れ、図1に示す脱気槽1に入れた後、 0.02 MPa 以下に減圧し、マグネチックスターラー4を用いて、 120 rpm で10分間攪拌した。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

10

20

30

40

50

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。

10

ノズル欠本数が小さいほど、吐出性が良好である。

【0063】

(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 204 mm × 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 回を行い、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。

20

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。

【0064】

30

(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 (XEROX 4200) に横 204 mm × 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 $0.80 \pm 0.01 \text{ mg/cm}^2$ 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。

40

印字は 5 回を行い、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。

【0065】

(7) 印字濃度 (表面印字濃度) 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 (グレッタマクベス社製、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

50

度基準 D I N 1 6 5 3 6、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 (X E R O X 4 2 0 0) 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 1 0 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 7 0 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 ° 3 4 x R 2 4) を使用し、温度 2 0 、時間 1 分、回転数 2 0 ~ 1 0 0 r p m 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 (m P a · s)] x 1 0 0 / [初期粘度 (m P a · s)] の値として求めた。粘度の変化率が 1 0 0 % に近いほど、保存安定性が良好である。

10

(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。

【 0 0 6 6 】

(1 0) 裏面映り込み性 (印字濃度の裏面 / 表面比) の評価

前記吐出率測定と同様にして得られた 5 枚のベタ印字記録物を 2 5 湿度 5 5 % で 2 4 時間放置後、印字部分の裏面の印字濃度を測定した。印字濃度の測定には前記マクベス濃度計を用い、測定条件及び測定は、基準となる紙の濃度は印字していない前記普通紙 (X E R O X 4 2 0 0) の裏面を用いた以外は、(7) 印字濃度の評価と同様にして、裏面印字濃度を得た。

20

このようにして得られた裏面印字濃度と (7) で得られた印字濃度の比 (裏面印字濃度 / 印字濃度 (表面)) が小さいほど、裏面映り込み性が小さく、良好である。

【 0 0 6 7 】

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 2 0 部、重合連鎖移動剤 (2 - メルカプトエタノール) 0 . 0 3 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 G E - 1 1 0 (M A A)) 1 5 部、(b) スチレンマクロマー (東亜合成株式会社、商品名 A S - 6 S、数平均分子量 6 , 0 0 0、5 0 % トルエン溶液) 1 0 部 (有効分換算 : 5 0 % 溶液で 2 0 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 E H) 3 0 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) 3 0 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 (4) において、q が 9、R⁴ 及び R⁶ がメチル基、R⁵ がエチレン基、新中村化学株式会社製、商品名 N K エステル M - 9 0 G) 1 5 部のうちのそれぞれ 1 0 % 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。

30

一方、滴下ルート中に、上記各モノマーの残りの 9 0 % 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 . 2 7 部、メチルエチルケトン 6 0 部及び 2 , 2 ' - アゾピス (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。

40

窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら 7 5 まで昇温し、滴下ル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 7 5 で 2 時間維持した後、2 , 2 ' - アゾピス (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 7 5 で 2 時間、8 5 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、1 0 5 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 1 9 6 , 0 0 0 であった。

【 0 0 6 8 】

50

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、5 N 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ペー (浅田鉄工株式会社製) を用いて分散させた後 (ディスペー翼、2000 回転/分、10 分間)、マゼンタ顔料「Pigment Violet 19」(クラリアントジャパン株式会社製、商品名: Ink Jet Magenta E5B02) 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 15 m/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 (200 MPa、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 40 g に、架橋剤 (商品名: デナコール EX321、エポキシ当量 140、水 100 g への溶解量約 27 g (25)、ナガセケムテックス株式会社製) を 0.177 g 加え、90 下で 1 時間攪拌を行った。攪拌後、冷却し、5 μm のフィルター (アセチルセルロース膜、外径: 2.5 cm、富士フィルム株式会社製) を取り付け容量 25 mL 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)): $(0.177 / 140) \times 100 / (1.6 \times 0.17 / 86) = 40$ (モル%)

(ここで、架橋剤使用量 0.177 g、エポキシ当量 140、ポリマー使用量 1.6 g、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 1 g 当たり、塩基で中和されたアニオン性基の量: $111 / 56 \times 0.75 \times (1.6 / 1.777) = 1.34$ (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 1 g 当たりのアニオン性基量換算で、 $0.00126 / 1.6 \times 1000 = 0.79$ mmol と反応する量。

【0069】

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エチルエーテル (エチレンオキシドの平均付加モル数 9) 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 120 rpm に攪拌しながら、前記希釈液を約 5 g/秒の速度で添加し、添加終了後、室温で 1 時間攪拌し、混合液を得た。得られた混合液を調製例 2 と同様にして 1.2 μm のフィルター (アセチルセルロース膜、外径: 2.5 cm、富士フィルム株式会社製) で濾過し、インク 1 を得た。

その評価結果を表 1 に示す。

【0070】

10

20

30

40

50

以下に、実施例 1 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 で得られたインク 1 を基準として評価結果を比較した。

【 0 0 7 1 】

実施例 2 ~ 5、及び比較例 1 (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エチルエーテル(エチレンオキシドの平均付加モル数 9)、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 と同様にして、インク 2 ~ 5 及び比較インク 1 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。

【 0 0 7 2 】

【表 1】

表 1

	インク組成						評価結果										
	水分散体(色材)		式(1)又は(2)等の化合物		その他添加物(重量部)		式(1)又は(2)等の化合物/水		印字水量(mg/cm ²)		吐出安定性(%)	吐出性	脱泡性	印字濃度	裏面映り込み性	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	水	重量%	重量比	印字水量(mg/cm ²)							
											種類	重量%					
比較例1	比較インク1	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	5.0	2.0	17.0	60.0	0.08	0.48	100%	0本	11分	0.93	0.164	112	1.9
実施例2	インク2	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	10.0	2.0	12.0	60.0	0.17	0.48	105%	0本	11分	0.96	0.161	108	1.0
実施例3	インク3	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	16.0	2.0	6.0	60.0	0.27	0.48	110%	0本	11分	0.98	0.161	102	0.5
実施例4	インク4	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	115%	0本	11分	0.98	0.161	105	0.4
実施例5	インク5	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	24.0	0.0	0.0	60.0	0.40	0.48	118%	0本	11分	1.00	0.159	103	0.3
		架橋粒子1	12.5	Et-EO9	27.5	0.0	1.5	55.0	0.50	0.44	110%	0本	11分	1.01	0.156	104	0.1

10

20

30

40

50

【0073】

実施例6～8、及び比較例2～3(水分量の変更)

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9）、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と同様にして、インク6～8及び比較インク2～3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。

【0074】

【表 2】

表 2

	インク組成						評価結果											
	水分散体(色材)		式(1)又は(2)等の化合物		その他添加物(重量部)		水		式(1)又は(2)等の化合物/水重量比		印字水量(mg/cm ²)	吐出性	吐出安定性(%)	カール抑制効果 ₁ (cm)	印字濃度	裏面映り込み性	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%	重量%	重量%								
比較例2	比較インク2	12.5	架橋粒子1	Et-EO9	20.0	2.0	17.0	45.0	0.44	0.36	3本	-	0.1	0.90	0.213	137	-	
実施例6	インク6	12.5	架橋粒子1	Et-EO9	20.0	2.0	12.0	50.0	0.40	0.40	0本	-	0.1	0.98	0.159	109	0.1	
実施例7	インク7	12.5	架橋粒子1	Et-EO9	20.0	2.0	7.0	55.0	0.36	0.44	0本	-	0.2	0.99	0.161	107	0.2	
実施例1	インク1	12.5	架橋粒子1	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	0本	115%	0.4	0.98	0.161	105	0.4	
実施例8	インク8	12.5	架橋粒子1	Et-EO9	16.0	2.0	1.0	65.0	0.25	0.52	0本	-	0.9	1.00	0.167	101	0.7	
比較例3	比較インク3	12.5	架橋粒子1	Et-EO9	16.0	0.0	0.5	67.5	0.24	0.54	0本	-	2.6	0.93	0.156	103	-	

10

20

30

40

【0075】

実施例9～11、及び比較例4～5(顔料等の変更)

50

比較例 4〔比較インク 4（高溶解性型染料を含む）の製造〕

T E G m B E の量を 4 . 5 部に、イオン交換水の量を 6 0 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 1 0 部用いた以外は、実施例 1 と同様にして比較インク 4 を得た。

比較例 5〔比較インク 5（低溶解性型染料を含む）の製造〕

比較例 1 3 において、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 9）の量を 2 7 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 5 を得た。

【 0 0 7 6 】

調製例 2（自己分散型顔料を含む水分散体 2 の調製）

C a b - o - j e t 2 6 0（キャボット社製、自己分散型顔料、固形分濃度 1 0 重量 %）3 0 0 g を 1 リットルのナスフラスコに計り取り、6 0 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 5 μ m のフィルターで濾過し、固形分濃度が 2 0 % の自己分散型顔料を含む水分散体 2 を得た。

実施例 9〔インク 9（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 2 部、T E G m B E を 4 . 5 部、イオン交換水を 2 0 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 2 0 %）5 0 部とした以外は、実施例 1 と同様にしてインク 9 を得た。

実施例 1 0〔インク 1 0（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、T E G m B E を 2 . 2 5 部、イオン交換水を 2 5 . 4 5 部に変更し、調製例 1 で得られた水分散体 1 を 2 0 . 8 部（固形分 3 0 %）に変更し、調製例 2 で得られた水分散体 2 を 2 5 部（固形分 2 0 %）添加した以外は、実施例 1 と同様にしてインク 1 0 を得た。

【 0 0 7 7 】

調製例 3（ポリマー分散型顔料を含む水分散体 3 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）〕2 5 部、水 4 0 0 部、更に調製例 1 で使用したマゼンタ顔料「P i g m e n t V i o l e t 1 9」7 5 部を加え、ディスパー翼を用いて 2 0 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（2 0 0 M P a、1 0 パス）。

得られた分散液に、イオン交換水 2 5 0 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 5 μ m のフィルターで濾過し、固形分濃度が 3 0 % のポリマー分散型顔料を含む水分散体 3 を得た。

実施例 1 1〔インク 1 1（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 と同様にしてインク 1 1 を得た。

インク 9 ~ 1 1 及び比較インク 4 ~ 5 の評価結果を表 3 に示す。

表 3 の評価結果から、色材が顔料であると、保存安定性に優れることが分かる。

【 0 0 7 8 】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

	インク組成							評価結果									
	水分散体(色材)		式(1)又は(2)等の化合物		その他添加物(重量部)		水	式(1)又は(2)等の化合物/水		印字水量(mg/cm ²)	吐出性	吐出安定性(%)	カール抑制効果 ₁ (cm)	印字濃度	裏面映り込み性	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	Et-EO9	20.0	2.0	60.0	0.33	0.48	11分	0本	115%	0.4	0.98	0.161	105	0.4
比較例4	比較インク4	染料アゾブルー	10.0	Et-EO9	20.0	2.0	60.0	0.33	0.48	2分	0本	-	0.3	0.97	0.204	析出	-
比較例5	比較インク5	染料食用黄色	3.0	Et-EO9	27.0	2.0	60.0	0.45	0.48	2分	6本	-	0.3	0.68	0.164	析出	-
実施例9	インク9	自己分散型2	10.0	Et-EO9	20.0	2.0	60.0	0.33	0.48	6分	0本	-	0.8	0.99	0.141	109	0.8
実施例10	インク10	架橋粒子1 + 自己分散型2	11.3	Et-EO9	20.0	3.0	60.0	0.33	0.48	9分	0本	-	0.6	1.01	0.154	109	0.6
実施例11	インク11	ポリマー分散型3	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	60.0	0.33	0.48	25分	1本	-	0.9	0.94	0.161	109	-

10

20

30

40

【0079】

実施例12～15(ポリマーの対照)

50

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 2.5 部をメチルエチルケトン 7.0 部に溶かし、5 N 水酸化ナトリウム水溶液 4.1 部、及びイオン交換水 23.0 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 Violet 19」を 10.0 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 25.0 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 12 [インク 12 (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 12 を得た。

【0080】

調製例 5 (顔料含有架橋ポリマー粒子を含む水分散体 5 の調製)

調整例 1 において、5 N 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 23.0 部から 23.2.7 部に変更した以外は、調整例 1 と同様にして水分散体 5 を得た。架橋ポリマー 1 g 当たり、塩基で中和されたアニオン性基の量は、0.47 mmol/g である。

実施例 13 [インク 13 (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 5 で得られた水分散体 5 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、インク 13 を得た。

【0081】

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 4.0 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 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、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 6 を得た。

実施例 14 [インク 14 (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 14 を得た。

【0082】

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 4.5 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 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 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 7 を得た。

実施例 15 [インク 15 (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 15 を得た。

実施例 12 ~ 15 の評価結果を表 4 に示す。

【0083】

10

20

30

40

50

【表 4】

表 4

		インク組成						評価結果												
		水分散体(色材)		式(1)又は(2)等の化合物		その他添加物(重量部)		水		式(1)又は(2)等の化合物/水重量比		印字水量(mg/cm ²)		吐出性	吐出安定性(I)	カル抑制効果 ₁ (cm)	印字濃度	裏面映り込み性	保存安定性(%)	カル抑制効果 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%	重量%	重量%	重量%	重量%							
実施例1	インク1	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	11分	0本	115%	0.4	0.98	0.161	105	0.4		
実施例12	インク12	ポリマー粒子4	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	11分	0本	-	1.4	0.98	0.164	116	1.4		
実施例13	インク13	架橋粒子5	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	11分	0本	-	0.3	0.98	0.164	114	0.3		
実施例14	インク14	架橋粒子6	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	11分	0本	-	0.8	0.96	0.161	115	0.8		
実施例15	インク15	架橋粒子7	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	9分	0本	-	0.4	0.95	0.159	104	0.4		

10

20

30

40

【0084】

実施例16(酸化防止剤の有無の対照)

50

実施例 1 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 と同様にして、インク 16 を得た。評価結果を表 5 に示す。
【 0 0 8 5 】

【表 5】

表 5	インク組成										評価結果						
	水分散体(色材)		式(1)又は(2)等の化合物		その他添加物(重量部)		式(1)又は(2)等の化合物/水		印字水量(mg/cm ²)		吐出性	吐出安定性(%)	カル抑制効果1(cm)	印字濃度	裏面映り込み性	保存安定性(%)	カル抑制効果2(cm)
	顔料等の種類	固形分重量%	種類	重量%	2-PDN	TEG mBE	水重量%	重量比	0.48	0.4							
実施例1	インク1	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	0本	115%	0.4	0.98	0.161	105	0.4
実施例16	インク16	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.2	60.0	0.33	0.48	0本	—	0.4	0.98	0.161	105	0.7

10

20

30

40

【0086】

実施例17~24及び比較例6(式(1)及び(2))で表される化合物のエチレンオキシ

50

ド鎖の変更)

実施例 1 において、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 9)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エチルエーテル(エチレンオキシドの平均付加モル数 6、7、8)、ポリエチレングリコールモノイソプロピルエーテル(エチレンオキシドの平均付加モル数 6、7、8、9)、ポリエチレングリコールモノブチルエーテル(エチレンオキシドの平均付加モル数 3、7)とした以外は、実施例 1 と同様にして、インク 17 ~ 24 及び比較インク 6 を得た。

実施例 17 ~ 24 及び比較例 6 の評価結果を表 6 に示す。

【 0 0 8 7 】

【表 6】

実施例	インク組成						評価結果											
	水分散体(色材)		式(1)又は(2)等の化合物		その他添加物(重量部)		水		式(1)又は(2)等の化合物/水重量比		印字水量(mg/cm ²)	吐出性	吐出安定性(J)	カル抑制効果 ₁ (cm)	印字濃度	裏面映り込み性	保存安定性(%)	カル抑制効果 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%	重量%									
実施例17	インク17	架橋粒子1	12.5	Et-EO6	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	0.95	0.167	103	0.9				
実施例18	インク18	架橋粒子1	12.5	Et-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	0.97	0.164	103	0.8				
実施例19	インク19	架橋粒子1	12.5	Et-EO8	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	0.98	0.164	104	0.5				
実施例1	インク1	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	0.98	0.161	105	0.4				
実施例20	インク20	架橋粒子1	12.5	IPA-EO6	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	0.97	0.161	105	0.7				
実施例21	インク21	架橋粒子1	12.5	IPA-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	0.97	0.159	105	0.7				
実施例22	インク22	架橋粒子1	12.5	IPA-EO8	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	0.97	0.159	105	0.4				
実施例23	インク23	架橋粒子1	12.5	IPA-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	0.97	0.159	105	0.2				
比較例6	比較インク6	架橋粒子1	12.5	Bu-EO3	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	0.86	0.192	143	-				
実施例24	インク24	架橋粒子1	12.5	Bu-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	0.92	0.167	108	1.5				

表 6

10

20

30

40

【0088】

実施例25～26及び比較例7～9(式(1)及び(2))で表される化合物のR¹、R²の

50

変更)

実施例 1 において、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 9)に替えて、表 7 に示すように、ポリエチレングリコールモノヘキシルエーテル(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ジエチルエーテル(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モノブチルエーテル(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)とした以外は、実施例 1 と同様に、インク 25 ~ 26 及び比較インク 7 ~ 9 を得た。

実施例 25 ~ 26 及び比較例 7 ~ 9 の評価結果を表 7 に示す。なお、評価結果の比較のために、実施例 18、21、24 の結果も表 7 に示す。

【0089】

【表 7】

表 7

		インク組成							評価結果											
		水分散体(色材)		式(1)又は(2)等の化合物		その他添加物(重量部)		水		式(1)又は(2)等の化合物/水重量比		印字水量(mg/cm ²)		吐出性	吐出安定性(J)	カル抑制効果 ₁ (cm)	印字濃度	裏面映り込み性	保存安定性(%)	カル抑制効果 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%	重量%	重量%	重量%								
実施例18	インク18	架橋粒子1	12.5	Et-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	9分	0本	—	0.5	0.97	0.164	103	0.8		
実施例21	インク21	架橋粒子1	12.5	IPA-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	7分	0本	—	0.7	0.97	0.159	105	0.7		
実施例24	インク24	架橋粒子1	12.5	Bu-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	5分	0本	—	1.2	0.92	0.167	108	1.5		
比較例7	比較インク7	架橋粒子1	12.5	He-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	4分	0本	—	1.9	0.92	0.172	109	2.4		
比較例8	比較インク8	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	0.204	156	—		
実施例25	インク25	架橋粒子1	12.5	Et-EO7-Et	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	5分	0本	—	0.2	0.98	0.167	108	0.4		
実施例26	インク26	架橋粒子1	12.5	Et-EO7-Bu	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	4分	0本	—	0.9	0.97	0.175	109	1.1		
比較例9	比較インク9	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	0.204	135	—		

10

20

30

40

【0090】

実施例27~29(印字水量の対照)

50

実施例 27

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 Duty を変化させて試し印字を行い、実際の吐出量の平均が $0.40 \pm 0.01 \text{ mg/cm}^2$ 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 (XEROX 4200) に横 204 mm × 縦 275 mm 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 0.24 mg/cm^2 となった。

実施例 28

実施例 27 において、インク吐出量の平均が $0.60 \pm 0.01 \text{ mg/cm}^2$ 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 27 と同様に行った。

打ち込まれた水分量は 0.72 mg/cm^2 となった。

実施例 29

実施例 27 において、インク吐出量の平均が $0.80 \pm 0.01 \text{ mg/cm}^2$ 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 27 と同様に行った。

打ち込まれた水分量は 0.96 mg/cm^2 となった。

実施例 27 ~ 29 の評価結果を表 8 に示す。

【0091】

10

20

【 表 8 】

表 8

	インク組成						印字水量 (mg/cm ²)	評価結果										
	水分散体(色材)		式(1)又は(2)等の化合物		その他添加物(重量部)			水		式(1)又は(2)等の化合物/水重量比		吐出性	吐出安定性(J)	カル抑制効果1(cm)	印字濃度	裏面映り込み性	保存安定性(%)	カル抑制効果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%	重量比								
											架橋粒子1							
実施例27	インク1	12.5	架橋粒子1	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.24	—	—	—	—	—	—	—	—	
実施例1	インク1	12.5	架橋粒子1	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	11分	0本	115%	0.4	0.98	0.161	105	0.4	
実施例28	インク1	12.5	架橋粒子1	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.72	—	—	—	0.5	—	—	—	—	
実施例29	インク1	12.5	架橋粒子1	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.96	—	—	—	0.6	—	—	—	—	

10

20

30

40

【 0 0 9 2 】

比較例 1 0 ~ 1 6 (その他の比較例)

50

比較例 10〔比較インク 10（高溶解性型染料を含む）の製造〕

比較例 4 において、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 9）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 7）とした以外は、比較例 4 と同様にして比較インク 10 を得た。

比較例 11〔比較インク 11（低溶解性型染料を含む）の製造〕

比較例 5 において、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 9）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 7）とした以外は、比較例 5 と同様にして比較インク 11 を得た。

比較例 12～13〔比較インク 12～13（ポリマー分散型顔料を含む）の製造〕

実施例 11 において、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 9）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 5、10）とした以外は、実施例 11 と同様にして比較インク 12～13 を得た。

比較例 14～15〔比較インク 14～15（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む）の製造〕

比較例 2 において、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 9）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 3）、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 7）とした以外は、比較例 2 と同様にして比較インク 14～15 を得た。

比較例 16〔比較インク 16（顔料含有架橋ポリマー粒子を含む）の製造〕

比較例 3 において、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 9）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 7）とした以外は、比較例 2 と同様にして比較インク 16 を得た。

比較例 10～16 の評価結果を表 9 に示す。

【0093】

【表 9】

表 9

比較例	インク組成										評価結果							
	水分散体(色材)		式(1)又は(2)等の化合物		その他添加物(重量部)		水		式(1)又は(2)等の化合物/水重量比		印字水量(mg/cm ²)	吐出性	吐出安定性(μ)	カール抑制効果 ₁ (cm)	印字濃度	裏面映り込み性	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%	重量%									
比較例10	染料 アジトブルー	10.0	Me-EO7	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	2分	0本	-	0.3	0.97	0.208	析出	-	
比較例11	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	0.167	析出	-	
比較例12	ポリマー 分散型3	12.5	Me-EO5	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	8分	1本	-	3.5	0.88	0.167	106	-	
比較例13	ポリマー 分散型3	12.5	Me-EO10	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	45分	7本	-	0.9	0.94	0.161	115	-	
比較例14	架橋粒子1	12.5	Et-EO3	20.0	2.0	17.0	45.0	0.44	0.36	6分	0本	-	2.8	0.89	0.167	121	-	
比較例15	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	0.213	132	-	
比較例16	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	0.156	101	-	

【0094】

参考のために、以上の全ての結果をまとめて、表10及び11に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 5 】

【 表 1 0 】

表 10

実施例	インク組成										評価結果							
	水分散体(色材)		式(1)又は(2)等の化合物		その他添加物(重量部)		水		式(1)又は(2)等の化合物/水重量比		印字水量(mg/cm ²)	吐出性	吐出安定性(U)	カール抑制効果 ₁ (cm)	印字濃度	裏面映り込み性	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%	重量比									
実施例1	インク1	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	11分	0本	115%	0.4	0.98	0.161	105	0.4
実施例2	インク2	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	10.0	2.0	12.0	60.0	0.17	0.48	11分	0本	105%	1.0	0.96	0.161	108	1.0
実施例3	インク3	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	16.0	2.0	6.0	60.0	0.27	0.48	11分	0本	110%	0.5	0.98	0.161	102	0.5
実施例4	インク4	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	24.0	0.0	0.0	60.0	0.40	0.48	11分	0本	118%	0.3	1.00	0.159	103	0.3
実施例5	インク5	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	27.5	0.0	1.5	55.0	0.50	0.44	11分	0本	110%	0.1	1.01	0.156	104	0.1
実施例6	インク6	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	12.0	50.0	0.40	0.40	11分	0本	-	0.1	0.98	0.159	109	0.1
実施例7	インク7	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	7.0	55.0	0.36	0.44	11分	0本	-	0.2	0.99	0.161	107	0.2
実施例8	インク8	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	16.0	2.0	1.0	65.0	0.25	0.52	11分	0本	-	0.9	1.00	0.167	101	0.7
実施例9	インク9	自己分散型2	10.0	Et-EO9	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	6分	0本	-	0.8	0.99	0.141	109	0.8
実施例10	インク10	架橋粒子1+自己分散型2	11.3	Et-EO9	20.0	3.0	2.2	60.0	0.33	0.48	9分	0本	-	0.6	1.01	0.154	109	0.6
実施例11	インク11	ポリマー分散型3	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	25分	1本	-	0.9	0.94	0.161	109	-
実施例12	インク12	ポリマー粒子4	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	11分	0本	-	1.4	0.98	0.164	116	1.4
実施例13	インク13	架橋粒子5	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	11分	0本	-	0.3	0.98	0.164	114	0.3
実施例14	インク14	架橋粒子6	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	11分	0本	-	0.8	0.96	0.161	115	0.8
実施例15	インク15	架橋粒子7	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	9分	0本	-	0.4	0.95	0.159	104	0.4
実施例16	インク16	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.2	60.0	0.33	0.48	11分	0本	-	0.4	0.98	0.161	105	0.7
実施例17	インク17	架橋粒子1	12.5	Et-EO6	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	8分	0本	-	0.8	0.95	0.167	103	0.9
実施例18	インク18	架橋粒子1	12.5	Et-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	9分	0本	-	0.5	0.97	0.164	103	0.8
実施例19	インク19	架橋粒子1	12.5	Et-EO8	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	10分	0本	-	0.5	0.98	0.164	104	0.5
実施例20	インク20	架橋粒子1	12.5	IPA-EO6	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	6分	0本	-	0.7	0.97	0.161	105	0.7
実施例21	インク21	架橋粒子1	12.5	IPA-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	7分	0本	-	0.7	0.97	0.159	105	0.7
実施例22	インク22	架橋粒子1	12.5	IPA-EO8	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	7分	0本	-	0.4	0.97	0.159	105	0.4
実施例23	インク23	架橋粒子1	12.5	IPA-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	7分	0本	-	0.2	0.97	0.159	105	0.2
実施例24	インク24	架橋粒子1	12.5	Bu-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	5分	0本	-	1.2	0.92	0.167	108	1.5
実施例25	インク25	架橋粒子1	12.5	Et-EO7-Et	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	5分	0本	-	0.2	0.98	0.167	108	0.4
実施例26	インク26	架橋粒子1	12.5	Et-EO7-Bu	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	4分	0本	-	0.9	0.97	0.175	109	1.1
実施例27	インク1	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.24	-	-	-	0.1	-	-	-	-
実施例28	インク1	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.72	-	-	-	0.5	-	-	-	-
実施例29	インク1	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.96	-	-	-	0.6	-	-	-	-

【 0 0 9 6 】

【 表 1 1 】

表 11

比較例	インク組成										評価結果						
	水分散体(色材)		式(1)又は(2)等の化合物		その他添加物(重量部)		式(1)又は(2)等の化合物/水		印字水量(mg/cm ²)	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	裏面映り込み性	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	水	重量%									
								重量比									
比較例1	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	5.0	2.0	17.0	60.0	0.08	0.48	11分	0本	100%	1.9	0.93	0.164	112	1.9
比較例2	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	20.0	2.0	17.0	45.0	0.44	0.36	5分	3本	-	0.1	0.90	0.213	137	-
比較例3	架橋粒子1	12.5	Et-EO9	16.0	0.0	0.5	67.5	0.24	0.54	15分	0本	-	2.6	0.93	0.156	103	-
比較例4	染料アジトブルー	10.0	Et-EO9	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	2分	0本	-	0.3	0.97	0.204	析出	-
比較例5	染料食用黄色	3.0	Et-EO9	27.0	2.0	4.5	60.0	0.45	0.48	2分	6本	-	0.3	0.68	0.164	析出	-
比較例6	架橋粒子1	12.5	Bu-EO3	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	3分	0本	100%	5.2	0.86	0.192	143	-
比較例7	架橋粒子1	12.5	He-EO7	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	4分	0本	-	1.9	0.92	0.172	109	2.4
比較例8	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	0.204	156	-
比較例9	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	0.204	135	-
比較例10	染料アジトブルー	10.0	Me-EO7	20.0	2.0	4.5	60.0	0.33	0.48	2分	0本	-	0.3	0.97	0.208	析出	-
比較例11	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	0.167	析出	-
比較例12	ホリマー分散型3	12.5	Me-EO5	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	8分	1本	-	3.5	0.88	0.167	106	-
比較例13	ホリマー分散型3	12.5	Me-EO10	20.0	2.0	2.0	60.0	0.33	0.48	45分	7本	-	0.9	0.94	0.161	115	-
比較例14	架橋粒子1	12.5	Et-EO3	20.0	2.0	17.0	45.0	0.44	0.36	6分	0本	-	2.8	0.89	0.167	121	-
比較例15	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	0.213	132	-
比較例16	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	0.156	101	-

【 0 0 9 7 】

なお、表 1 ~ 1 1 において、顔料、化合物等の詳細は以下のとおりである。

10

20

30

40

50

(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 5 ~ 7 : 調製例 5 ~ 7 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 2 : 調製例 2 で得られた自己分散型顔料。
- ・ポリマー分散型 3 : 調製例 3 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。

【0098】

(一般式(1)等の化合物)

- ・Me - EO 5 ~ 10 : ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (5 ~ 10 は、エチレンオキシド鎖の平均付加モル数 n を示す。) 10
- ・Et - EO 3 ~ 9 : ポリエチレングリコールモノエチルエーテル (n = 3 ~ 9)
- ・IPA - EO 6 ~ 9 : ポリエチレングリコールモノイソプロピルエーテル (n = 6 ~ 9)
- ・Bu - EO 3 ~ 7 : ポリエチレングリコールモノブチルエーテル (n = 3 ~ 7)
- ・He - EO 7 : ポリエチレングリコールモノヘキシルエーテル (n = 7)
- ・EtHe - EO 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 (n = 7)
- ・Et - EO 7 - Et : ポリエチレングリコールジエチルエーテル (m = 7)
- ・Et - EO 7 - Bu : ポリエチレングリコールモノエチルモノブチルエーテル (m = 7) 20
- ・Et - EO 7 - 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 (m = 7)
- ・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

【0099】

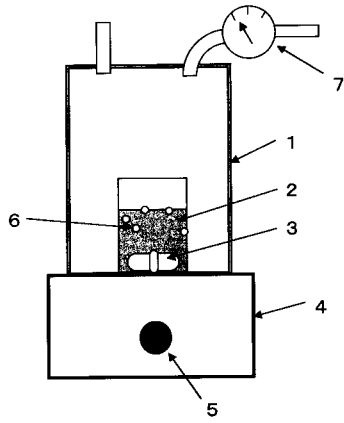
表 1 ~ 9 の評価結果から、本発明の水系インクは、印字後のカール抑制、保存後のカール抑制及び印字濃度に優れ、裏面映り込み性が小さく、良好であることがわかる。また、本発明の水系インクは、保存安定性、吐出安定性にも優れ、吐出性及び脱泡性にも優れることが分かる。

【符号の説明】 30

【0100】

- 1 : 脱気槽 2 : インク入りのガラス製スクリー管
- 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

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01
2H186 FA20 FB11 FB15 FB16 FB17 FB18 FB25 FB29 FB30 FB54
FB58
4J039 AD17 AE07 BC15 BD02 BE01 BE24 CA06 EA42 EA45 GA24