

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 30 日(30.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/175162 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 53/00 (2006.01) *C09B 67/20* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) *C09B 67/46* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) *C09D 11/00* (2014.01)
C08L 33/06 (2006.01) *C09D 17/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/060925
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 17 日(17.04.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-089311 2013 年 4 月 22 日(22.04.2013) JP
- (71) 出願人: 大日精化工業株式会社(DAINICHISEIKA
COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) [JP/JP];
〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目 7
番 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 嶋中 博之(SHIMANAKA Hiroyuki); 〒
1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目 7 番
6 号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 村上
賀一(MURAKAMI Yoshikazu); 〒1038383 東京都中
央区日本橋馬喰町一丁目 7 番 6 号 大日精化工
業株式会社内 Tokyo (JP). 青柳 真一郎(AOYAGI
Shinichiro); 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町
一丁目 7 番 6 号 大日精化工業株式会社内
Tokyo (JP). 吉川 幸男(YOSHIKAWA Sachio); 〒
1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目 7 番
6 号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 山崎
三雄(YAMAZAKI Mitsuo); 〒1038383 東京都中央

区日本橋馬喰町一丁目 7 番 6 号 大日精化工業
株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 近藤 利英子, 外(KONDO Rieko et al.); 〒
1010024 東京都千代田区神田和泉町 1 - 1 3 -
1 水戸部ビル 5 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: AQUEOUS EMULSION SOLUTION, COLORING AGENT COMPOSITION CONTAINING SAID AQUEOUS SOLUTION, AQUEOUS INKJET INK, AND METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS EMULSION SOLUTION

(54) 発明の名称: エマルジョン水溶液、該水溶液を含む着色剤組成物、水性インクジェットインク及びエマルジョン水溶液の製造方法

(57) Abstract: Provided is a novel aqueous emulsion solution that can be formed into a binder for coating film formation purposes which is suitable for an inkjet printing mode. An aqueous emulsion solution comprising a polymer (I) and a polymer (II) in a mixed state, wherein the polymer (I) is an A-B block copolymer containing 90% or more of a methacrylate monomer and is neutralized with an alkali agent, the chain A is substantially insoluble in water and has a number average molecular weight of 1000 to 10000 and a dispersion degree of 1.5 or less, the chain B is synthesized using a monomer containing methacrylic acid and has an acid value of 30 to 250 mgKOH/g, the A-B block copolymer has a number average molecular weight of 5000 to 20000, a chain A content of 5 to 60% and an entire dispersion degree of 1.6 or less, the polymer (II) is produced by polymerizing a hydrophobic addition-polymerizable monomer and has a T_g value of 70°C or lower, and the ratio of the amount of the polymer (I) to the amount of the polymer (II) is (5 to 80):(95 to 20) by mass.

(57) 要約: インクジェット印刷方式に適した被膜形成用バインダーとできる新たなエマルジョン水溶液の提供。ポリマー I とポリマー II が混在してなり、ポリマー I が 90% 以上のメタクリレート系モノマーからなる A-B ブロックコポリマーで、且つ、アルカリで中和されており、A 鎖は、実質的に水に不溶で、数平均分子量が 1000 ~ 10000、その分散度が 1.5 以下であり、B 鎖は、メタクリル酸を含むモノマーで合成された酸価が 30 ~ 250 mg KOH/g のものであり、A-B ブロックコポリマーは、数平均分子量が 5000 ~ 20000 で、A 鎖の含有量が 5 ~ 60% であり、全体の分散度が 1.6 以下であり、上記ポリマー II は、疎水性の付加重合性モノマーが重合してなる、T_g が 70°C 以下のポリマーであり、さらに、ポリマー I とポリマー II の質量比が 5 ~ 80 : 95 ~ 20 のエマルジョン水溶液。

WO 2014/175162 A1

明 細 書

発明の名称：

エマルジョン水溶液、該水溶液を含む着色剤組成物、水性インクジェットインク及びエマルジョン水溶液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット印刷方式の印刷に適した被膜成分であるエマルジョン水溶液、それを含んでなる着色剤組成物および水性インクジェットインク、さらには、エマルジョン水溶液の製造方法に関する。

背景技術

[0002] インクジェットプリンターは、その高機能化により、個人用、事務用、各種業務用、また、文書の記録用、カラー画像の表示用、カラー写真用と、その用途が多岐に亘ってきている。さらに、産業用として高速印刷対応へと用途が拡大している。インクジェット用の水性顔料インクでは、顔料の鮮明性、色の冴え、色濃度などの向上を図るため、インク中の顔料粒子の微細化が進んでいる。一方、プリンタの装置の改良による高速化及び高画質化に対応するため、吐出液滴（インク液滴）の微小化が進んでいる。これらの改良は、インクジェット用の加工紙、特に写真紙、ワイドフォーマット用紙などに対して、優れた高画質をもたらしている。しかし、近年におけるインクジェット印刷方式に対する用途の広がりには、これらの用紙にとどまらず、下記に挙げるように、様々な紙質（材質）に対しても、高い印刷適応性が求められているが、従来の技術では、紙やフィルムの種類によっては、擦ると印字物や印画物（印刷物）が欠落してしまうという問題が生じている。

[0003] 例えば、産業用として、フィルムへの印刷が行なわれているが、形成した印刷被膜の密着性の保持は、高いレベルが必要とされている。また、使用されるフィルムも、ポリ塩ビ系、ポリオレフィン系、PET、ポリスチレン系などの様々な材質のフィルムがあるが、これらのいずれに対しても高密着性の印刷物の実現が求められている。

[0004] 上記した問題や要求を解決するために、インク中に、印刷被膜を形成するバインダーを添加する必要があるが生じており、バインダーには下記の性能が求められている。すなわち、様々な紙質の基材に対応でき、且つ、様々な材質のフィルム基材に対して高密着性を達成する被膜形成用バインダーであって、しかも、インクに含有させた際のインクジェット印刷適性（高速印刷性、吐出安定性）が良好であることが必要とされている。また、インクジェットインクでは、特有の性能として、印刷機のヘッドなどでインクが乾燥する場合があり、ヘッドなどで乾燥しても、洗浄液やインクなどで再度、色材が水に溶解分散してインクに戻る「再溶解性」が必要とされている。以下、印刷基材である紙やフィルムのことをあわせて「基材」と称す場合がある。

[0005] 上記した要求に対し、様々な添加バインダーが開発されている。例えば、通常の被膜成分となりうるような、アクリル系、ウレタン系、ビニル系などの水溶性ポリマー溶液や、ポリマーエマルジョン溶液を、インク中に添加することが行われている。しかし、水溶性ポリマーを用いた場合は、ポリマーが、水性顔料インクの水系媒体に溶解するので、インクの粘度を高くしてしまい、インクジェットインクに適さないという問題がある。さらに、水溶性ポリマーにおいては、カルボキシ基を有するポリマーのアルカリ中和物にして水溶性を出現させるポリマーが使用される場合があるが、下記の課題がある。すなわち、この場合は、カルボキシ基濃度を高くすることで水溶性が高くでき、インクの再溶解性は良好になるが、ポリマーが溶解しているのでインクの粘度が高くなってしまう傾向があり、また、インクが非ニュートン性の粘性を示し、インクジェット印刷に適用した際にうまく吐出できない場合もある。さらに、カルボキシ基が多いので、形成した被膜の耐水性が悪い場合が生じるという課題があった。

[0006] また、逆に、カルボキシ基濃度を下げた水溶性ポリマーを使用することで、下記の利点を得られるが、この場合は別の課題が生じる。カルボキシ基濃度を下げることによって、ポリマーの溶解性がなくなって粒子化し、水分散体やエマルジョンの形態となるので、インクの粘度を低下させることができる。さ

らに、カルボキシ基濃度が低いので、印刷物の耐水性が良好となり、且つ、疎水性であるために基材との密着性が向上する。しかし、その水溶性が乏しいので、インクが乾燥すると、再度水系媒体に溶解分散するインクの再溶解性が不良になってしまうという問題がある。この問題を解決するために、従来技術では、水溶性の溶剤を別途、使用したりすることが行われている。

[0007] 一方、インクジェットインクに用いるポリマーエマルジョンの例としては、例えば、従来公知の低分子界面活性剤や、反応性界面活性剤を使用した乳化重合によって得られるエマルジョンや、カルボキシ基を有するモノマーを少量添加して重合して中和することで得られる自己乳化型のエマルジョンが挙げられる。しかし、これらのポリマーエマルジョンは、ポリマー自体が高分子量となり、基材との密着性を向上させているものであるので、乾燥して被膜となってしまふと水系媒体に溶解せず、再分散性が不良となってしまう場合があり、特にインクジェットインクにおいて重要なインクの再溶解性を実現できないという課題があった（特許文献1－3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表2003-520279号公報

特許文献2：特開2004-197090号公報

特許文献3：特開2005-179679号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] したがって、本発明の目的は、上記した従来技術の課題を解決し得る、インクに含有させた場合に、インクジェット印刷方式に適した被膜形成成分となる新たなエマルジョン水溶液を提供することにある。具体的には、本発明の目的は、インクジェット印刷システムにおいて、高速印刷性と吐出安定性などの印刷適性に優れ、特に、色材に顔料を用いたインクジェット用の水性顔料インクの場合に有用な、印刷機のヘッドなどでインクが乾燥しても容易

に再度分散できる再分散性に優れ、しかも、様々な基材に対して密着性がある印刷物の形成ができるインクジェット用の水性顔料インクを実現可能にする新たなエマルジョン水溶液を提供することにある。さらに、本発明の別の目的は、上記の優れた特性のエマルジョン水溶液を容易に且つ安定して得ることができる簡便な製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 上記の課題は、下記の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、ポリマーIとポリマーIIとが混在してなるエマルジョン水溶液であって、上記ポリマーIは、90質量%以上のメタクリレート系モノマーからなる下記の要件(1)～(3)を満足するA-Bブロックコポリマーであり、且つ、アルカリで中和されており、

(1) Aのポリマーブロックは、実質的に水に不溶であり、且つ、数平均分子量が1000～10000で、その分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.5以下であり、

(2) Bのポリマーブロックは、少なくともメタクリル酸を含むモノマーを形成成分として合成されてなり、その酸価が30～250mg KOH/gであり、

(3) これらのポリマーブロックからなるA-Bブロックコポリマーは、その数平均分子量が5000～20000、A-Bブロックコポリマー中に占めるAのポリマーブロックの含有量が5～60質量%、その分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.6以下であり、

上記ポリマーIIは、少なくとも疎水性の付加重合性モノマーを含むモノマーを重合させてなる、そのガラス転移温度が70℃以下のポリマーであり、

さらに、上記ポリマーIと上記ポリマーIIの質量比が5～80:95～20であることを特徴とするエマルジョン水溶液を提供する。

[0011] 上記本発明のエマルジョン水溶液の好ましい形態としては、下記のもの挙げられる。前記A-Bブロックコポリマーをアルカリで中和して水に溶解させた水溶液中に、前記ポリマーIIを形成するためのモノマーを添加してラ

ジカル重合させることでポリマーIIを前記ポリマーIと混在させたエマルジョン水溶液；前記疎水性の付加重合性モノマーが、スチレン、ビニルトルエン、及び、炭素数1～18の脂肪族基、脂環族基或いは芳香族基を有する（メタ）アクリレートからなる群から選択される少なくともいずれかであるエマルジョン水溶液；前記Aのポリマーブロックが、芳香族基または脂環族基を有するメタクリレートを含むモノマーを形成成分として合成されてなるエマルジョン水溶液；その光散乱測定による平均粒子径が、20～300nmであるエマルジョン水溶液が挙げられる。

[0012] 本発明は、別の実施形態として、少なくとも、染料及び／又は顔料、水、水溶性有機溶剤、さらに、前記のポリマーIとポリマーIIとが混在してなるエマルジョン水溶液を含むことを特徴とする着色剤組成物を提供する。

[0013] 本発明は、別の実施形態として、少なくとも、顔料、水、水溶性有機溶剤、顔料分散剤、さらに、前記のポリマーIとポリマーIIとが混在してなるエマルジョン水溶液を含むことを特徴とする顔料を含む着色剤組成物を提供する。その好ましい形態としては、前記顔料分散剤が、前記エマルジョン水溶液中のポリマーIに使用されるA-Bブロックコポリマーと同様の構成のものであること、が挙げられる。

[0014] 本発明は、別の実施形態として、前記顔料を含むいずれかの着色剤組成物を含有してなり、該着色剤組成物中の顔料100質量部に対する、エマルジョン水溶液に由来するポリマー成分が50～300質量部であることを特徴とする水性インクジェットインクを提供する。

[0015] 本発明は、別の実施形態として、前記いずれかのエマルジョン水溶液を得るためのエマルジョン水溶液の製造方法であって、前記A-Bブロックコポリマーをアルカリで中和して水に溶解した水溶液に、前記ポリマーIIを形成するための付加重合性モノマーを添加してラジカル重合して、ポリマーIとポリマーIIとが混在したエマルジョン水溶液を得る工程を有することを特徴とするエマルジョン水溶液の製造方法を提供する。

[0016] 本発明のエマルジョン水溶液の製造方法の好ましい形態としては、前記A

ーBブロックコポリマーを、少なくとも、ヨウ素化合物を重合開始化合物として、メタクリレート系モノマーをリビングラジカル重合することで製造する工程を有すること；前記リビングラジカル重合する工程で、ハロゲン化リン、フォスファイト系化合物及びフォスフィネート化合物であるリン系化合物、イミド系化合物である窒素系化合物、フェノール系化合物である酸素系化合物、ジフェニルメタン系化合物、シクロペンタジエン系化合物である炭化水素から選ばれる少なくともいずれかを触媒として使用すること、が挙げられる。

[0017] 本発明は、別の実施形態として、少なくとも、染料及び／又は顔料、水、水溶性有機溶剤、さらに、上記いずれかのエマルジョン水溶液の製造方法で得られたエマルジョン水溶液を含有してなることを特徴とする着色剤組成物を提供する。本発明は、別の実施形態として、該着色剤組成物を構成成分とすることを特徴とする水性インクジェットインクを提供する。

発明の効果

[0018] 本発明のエマルジョン水溶液をインクの被膜形成用のバインダーとして利用することで、紙やフィルムなどの種々の基材に対する印刷物の密着性を向上させることができる。また、上記構成とした場合、インク中に溶解しているようなポリマーがなく、樹脂が微粒子として存在しているので、インクの粘度が低く、吐出安定性が向上し、高速印刷に適応することができ、さらに、ヘッドなどでインクが乾燥しても、洗浄液などで再度溶解分散するインクの再溶解性が付与されるので、本発明によれば、インクジェット印刷適性に優れ、ヘッドなどのつまりの発生も安定して防止することができる水性のインクジェットインクの提供が可能になる。また、本発明の好ましい形態によれば、本発明のエマルジョン水溶液を、顔料分散剤で顔料を分散してなる顔料インクの被膜形成用のバインダーとして利用し、さらに、該エマルジョンバインダーを構成する成分の一つである特有のA-Bブロックコポリマーを、顔料分散剤としても利用することで、インクの保存安定性を著しく向上させることができるので、上記のように構成したインクは、先に述べた性能に

、更なる良好な結果を与えたより優れたインクジェットインクとなる。

[0019] また、本発明のエマルジョン水溶液を構成する成分の一つである特有の A-B ブロックコポリマーは、上記した本発明の顕著な効果を達成するために必須となる特有の性状のものであるが、本発明で規定する、従来のリビングラジカル重合方法の問題点を解決した、簡便で、特殊な化合物を必要とすることなく、触媒の除去も必要でなく、温和な条件で重合でき、特殊な設備等も必要がない製造方法によって、簡便に歩留まりよく得られるので、本発明によれば、インクジェットインク等の製品の製造コストの低減も可能である。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施例1のエマルジョン水溶液に含まれるポリマーのGPCチャート（Em-1のGPCチャート）である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下に、好ましい形態を挙げて本発明を詳細に説明する。本発明者らは、上記した従来技術の課題に解決するために鋭意研究を行った結果、一方のポリマーブロックが水に不溶であり（本発明では便宜的に、これをAのポリマーブロックとする）、一方のポリマーブロックがカルボキシ基を有している（本発明では便宜的に、これをBのポリマーブロックとする）A-Bブロックコポリマーを、アルカリにて中和して水に溶解させて水溶液とし、この中和されたA-Bブロックコポリマー（ポリマーIと記す）を保護コロイドとして、少なくとも疎水性の付加重合性モノマーを含む他のモノマーを乳化重合させてポリマー（ポリマーIIと記す）を得ることで、ポリマーIとポリマーIIとが安定に混在したエマルジョン水溶液となり、該エマルジョン水溶液を使用することで、従来の技術課題を解決できることを見出して本発明に至った。

[0022] すなわち、本発明の顕著な効果は、下記に挙げる特有の構成からなる、ポリマーIとポリマーIIとが安定して混在してなるエマルジョン水溶液を実現できたことで初めて得られる。本発明を構成するポリマーIとして利用するA-

Bブロックコポリマーは、Aのポリマーブロックが水に不溶であり、且つ、アルカリで中和することで、カルボキシ基を有しているBのポリマーブロックが中和されて、水に溶解する。このため、ポリマーIを含む水溶液中では、Aのポリマーブロックは水に不溶なので、非常に微細な粒子として存在し、アルカリで中和されたBのポリマーブロックは水に溶解している形態となる。さらに、このようなAのポリマーブロックの微粒子が存在しているポリマーIを含む水溶液中で、少なくとも疎水性の付加重合性モノマーを含むモノマーを添加して（乳化）重合させると、Aのポリマーブロックの微粒子内に、付加重合性モノマーの重合物であるポリマーIIが取り込まれた状態で存在することになる。そのため、本発明のエマルジョン水溶液は、ポリマーIのAのポリマーブロックからなる微粒子内に、取り込まれたポリマーIIが混在した状態になり、さらに、ポリマーIのBのポリマーブロックが水に溶解しているので、上記微粒子は、水中で非常に安定したものになる。このように、本発明の樹脂エマルジョン水溶液は、従来のものとは全く異なる性状のものである。例えば、上記において、保護コロイドに使用しているポリマーIを構成するA-Bブロックコポリマーは、水に溶解せず、ポリマーIIを取り込んで混在した微粒子として存在するので、エマルジョン水溶液の低粘度化が達成できる。

[0023] このように、従来の水溶性ポリマーと異なり、本発明のエマルジョン水溶液では、水に溶解しているポリマー成分がないので、これをインクジェットインクの構成成分とした場合に、前記した粘性の変化、吐出安定性に欠けるなどの問題が生じない。一方、ポリマーIとして利用するA-BブロックコポリマーのBのポリマーブロックはカルボキシ基を有しているので、水への溶解性が高く、ヘッドで乾燥しても、他の液媒体、例えば、アルカリ水溶液などで溶解しやすく（すなわち再溶解性がよく）、インクを再溶解性に優れたものにできる。さらに、ポリマーIIは、上記したように、Aのポリマーブロックの微粒子の存在下、付加重合性モノマーの粒子内での（乳化）重合によって形成されるので、ポリマーIIは分子量が非常に大きくなる。そのため、

本発明のエマルジョン水溶液は、インクジェットインクなどの被膜形成成分として使用した場合に、強靱で密着性が高い良好な被膜を得ることができる顕著な効果を発現できる有用なものとなる。本発明のエマルジョン水溶液は、上記した特有の性状を有するものであるので、特に、インクジェットインクに使用することによって、上記した従来技術の課題を一挙に解決することが可能になる。

[0024] 本発明のエマルジョン水溶液を構成するポリマーIとして利用するA-Bブロックコポリマーを得る方法としては、リビングラジカル重合が適しているが、リビングラジカル重合には様々な方法がある。例えば、ニトロキサイドを使用するNMP法、銅やルテニウムなどの金属錯体とハロゲン化物を利用する原子移動ラジカル重合法、ジチオカーバメートなどの硫黄化合物などを使用する可逆的付加解裂連鎖移動重合などがある。しかし、下記のように、いずれの方法もそれぞれ問題がある。すなわち、NMP法は高温が必要であり、メタクリレート系モノマーの重合はうまくリビング重合できない。また、原子移動ラジカル重合は、その金属錯体を使用することと、その金属錯体はアミン化合物をリガンドとしているので、カルボキシ基を有するモノマーをそのまま重合できない。また、可逆的付加解裂型連鎖移動重合は、硫黄化合物を使用しているので臭気があるなどの問題がある。

[0025] 本発明では、本発明を特徴づけるA-Bブロックコポリマーを、従来のラジカル重合において、重合開始化合物としてヨウ素化合物を使用し、必要に応じて触媒として、活性なリン、窒素、酸素、炭素原子を持つ有機化合物を使用するリビングラジカル重合で製造することが好ましい。このようにして製造することで、容易に、本発明で規定する分子量分布（以下PDIと略記）が狭い、すなわち、分子量が均一なA-Bブロックコポリマーを得ることができる。本発明を構成するA-Bブロックコポリマーが、この狭い分子量分布のものであることから、アルカリで中和してポリマーIとした場合に、水に溶解しやすいポリマー分子、水に溶解しづらいポリマー分子がなく、性質が均一なものとなる。このように、ポリマーIの性質が均一である結果、ポリ

マーIを含む水溶液中で、付加重合性モノマーを添加してラジカル重合を行って、ポリマーIIを混在させた場合に、非常に安定性を保つ性状のエマルジョン水溶液が得られる。さらに、このようなエマルジョン水溶液をインクジェットインクに用いることで、インクジェット印字方法の吐出性などに最適な性能を得ることができる。

[0026] また、顔料分散液では、顔料を分散する際に顔料分散剤が使用されているが、本発明のエマルジョン水溶液を構成するポリマーIに利用するA-Bブロックコポリマーは、顔料分散剤としても使用できる。本発明のエマルジョン水溶液を含有する顔料分散液などにおいて、A-Bブロックコポリマーを顔料分散剤として使用した場合、下記の効果が得られる。すなわち、この場合、本発明のエマルジョン水溶液をエマルジョン化させるために使用したポリマーIと、顔料分散剤として使用したポリマーは同じものなので、顔料と分散剤にて分散した顔料分散液に、エマルジョン水溶液を添加しても、異なるポリマー同士で起こりうる、凝集、析出、分離、分散された顔料の分散破壊や凝集、印画後の被膜とした際の相分離や白化などが生じない。その結果、良好な顔料分散液、インク、画像を与えることができる。

[0027] 次に、本発明のエマルジョン水溶液の好ましい実施態様を挙げて本発明を詳細に説明する。

本発明は、ポリマーIとポリマーIIとが混在してなるエマルジョン水溶液に関するが、ポリマーIとポリマーIIは、それぞれ下記の特性を有する。まず、ポリマーIは、90質量%以上のメタクリレート系モノマーからなる、下記の要件(1)～(3)を満足する特有の構成のA-Bブロックコポリマーであり、アルカリで中和されている。(1)の要件として、A-BブロックコポリマーのAのポリマーブロックが、実質的に水に不溶であり、且つ、数平均分子量が1000～10000で、その分子量の分布を示す分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.5以下であることを要する。さらに、(2)の要件として、A-BブロックコポリマーのBのポリマーブロックが、少なくともメタクリル酸を構成成分とし、その酸価が30～250mg KOH

／gであることを要する。アルカリでの中和によって、このBのポリマーブロックのメタクリル酸のカルボキシ基が中和されて、水に溶解した状態となっている。さらに、(3)の要件として、A-Bブロックコポリマーは、その数平均分子量が5000～20000であり、且つ、A-Bブロックコポリマー中のAブロックの含有量が5～60質量%であり、且つ、その分散度(重量平均分子量／数平均分子量)が1.6以下であることを要する。

[0028] さらに、本発明のエマルジョン水溶液を構成するもう一つの成分であるポリマーIIは、少なくとも疎水性の付加重合性モノマーを含む付加重合性モノマーが重合させてなる、そのガラス転移温度が70℃以下のポリマーであり、上記したポリマーIとポリマーIIとの質量比が、5～80：95～20であることを要する。

[0029] まず、ポリマーIについて説明する。ポリマーIは、上記特有のA-Bブロックコポリマーがアルカリで中和されて水溶液中に含有されてなるものであり、本発明のエマルジョン水溶液において、併存させるポリマーIIを乳化、微分散させるためのポリマー成分であり、保護コロイドと称される機能を示すものである。ここで、ポリマーIIは、少なくとも疎水性の付加重合性モノマーを含むモノマーが重合してなる高分子量の、水に不溶で、強靱な膜を形成する機能を有するポリマー成分である。このようなポリマーIIを水中に安定に、分散、乳化させるには、従来技術では、界面活性剤、乳化剤や、ランダム構造のスチレンマレイン酸ポリマーや、スチレンアクリル酸系のポリマーが使用されていた。この場合も、上記したと同様の作用で安定にポリマーIIを分散、乳化できるが、本発明者らの検討によれば、下記のような問題があった。すなわち、従来使用されていたポリマーIIを、分散、乳化させる材料は、いずれも、水に可溶の溶解している化合物やポリマーであるので、特にインクジェットインク用としてインクジェット印刷に利用した場合に、泡が発生したり、粘度が上昇したりするなどして吐出性等の性能に欠けるといった問題があった。

[0030] 本発明のエマルジョン水溶液を構成するポリマーIは、その大きな特徴とし

て、90質量%以上のメタクリレート系モノマーからなる特有の構造のA-Bブロックコポリマーを中和したことを必須としており、この構成によって、下記の従来にない新たな特性が得られる。本発明を特徴づけるA-Bブロックコポリマーは、AのポリマーブロックとBのポリマーブロックとからなり、Aのポリマーブロックは実質的に水に不溶であり、Bのポリマーはカルボキシ基を有するため、そのカルボキシ基がアルカリで中和されると水に溶解する。このため、本発明で使用するA-Bブロックコポリマーを水に添加すると、Aのポリマーブロックは水に実質的に不溶であるので、水中に析出するが、Bのポリマーブロックは、アルカリで中和されることで水に溶解する。このため、このBのポリマーブロックによって、水に不溶のAのポリマーブロックは、微粒子状に分散した状態になる。この結果、本発明のエマルジョン水溶液中におけるポリマーIは、水に非常に小さく（10nm以下）分散する。ポリマーIがこのような特性を有するため、本発明のエマルジョン水溶液をインクなどに用いた場合は、従来の、水に不溶のポリマーを、水に溶解する界面活性剤、乳化剤、ポリマーを用いて分散、乳化させたものを用いた場合に見られた、粘度変化や泡の発生などがほとんど生じることがない。

[0031] 上記したように、本発明のエマルジョン水溶液では、水中のポリマーIのAのポリマーブロックの粒子内で、水に不溶性のポリマーIIは、ポリマーIを構成しているAのポリマーブロックと混在して微粒子状となる。一方、ポリマーIを構成しているBのポリマーブロックは水に溶解しているので、これによって、Aのポリマーブロック粒子と、これに取り込まれたポリマーIIとからなる粒子を、水中に、安定に分散、乳化させた状態となる。

[0032] 本発明のエマルジョン水溶液を特徴づける、アルカリで中和してポリマーIとして利用する、90質量%以上のメタクリレート系モノマーからなるA-Bブロックコポリマーは、下記の要件（1）～（3）の全てを満たすものである。以下、これらの要件について説明する。

（1）Aのポリマーブロックは、実質的に水に不溶であり、且つ、数平均分子量が1000～10000であって、その分子量の分布を示す分散度（重

量平均分子量／数平均分子量、以下、PDIと略記)が1.5以下である。

(2) Bのポリマーブロックは、少なくともメタクリル酸を構成成分とし、その酸価が30～250mg KOH/gである。

(3) A-Bブロックコポリマーの数平均分子量が5000～20000であり、且つ、A-Bブロックコポリマー中のAブロックの含有量が5～60質量%であり、且つ、全体のPDIが1.6以下である。

[0033] 本発明では、90質量%以上のメタクリレート系モノマーからなるA-Bブロックコポリマーを利用する。すなわち、本発明で使用するA-Bブロックコポリマーは、メタクリレート系モノマーの他に、スチレン系モノマーやアクリレート系モノマーも使用可能であるが、好ましくは、その形成モノマーの全てをメタクリレート系モノマーとするとよい。メタクリレート系モノマーは、本発明に使用される重合方法に最適なモノマー種であることが知られており、また、様々なガラス転移温度、官能基、溶解性、軟硬質の性能を取ることができるので好適である。すなわち、スチレン系モノマーを主モノマーとして用いた場合は、本発明で利用する重合方法では、本発明で規定する分子量分布、分子量などが得られにくく、アクリル系モノマーを主モノマーとすると、軟質すぎる場合がある。上記した理由から、本発明のエマルジョン水溶液では、メタクリレート系モノマーを主モノマーとして得たA-Bブロックコポリマーを使用することで、ポリマーの乳化、分散をより良好なものとしている。

[0034] 先に述べたように、A-Bブロックコポリマーを構成するAのポリマーブロックは、実質的に水に不溶のポリマーブロックであり、Bのポリマーブロックは、メタクリル酸を少なくとも形成成分として合成されてなり、メタクリル酸由来のカルボキシ基がアルカリで中和されることによって、水に溶解するポリマーブロックである。以下、これらのポリマーブロックについて詳述する。

[0035] Aのポリマーブロックは、従来公知のメタクリレートを主たる形成成分として合成されてなり、実質的に水に不溶である性状を示すものである。Aの

ポリマーブロックの合成に使用できるメタクリレートとしては、下記のもの
が挙げられる。例示すると、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メ
タクリル酸n-プロピル、メタクリル酸2-プロピル、メタクリル酸n-ブ
チル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n
-ヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル
、メタクリル酸デシル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ドデシル、
メタクリル酸オクタデシルなどの脂肪族アルコールのメタクリレートエステ
ル；

メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸3-メチルシクロヘキシル、
メタクリル酸3-エチルシクロヘキシル、メタクリル酸3, 3, 5-トリメ
チルシクロヘキシル、メタクリル酸4-t-ブチルシクロヘキシル、メタク
リル酸トリシクロデシル、メタクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、
メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸アダマンチルなどの脂環族アルコ
ールまたはそれらのアルコキシアルカノールのメタクリレートエステル；

メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ナフチル、メタクリル酸フェノキシ
エチル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸パラクミルフェノキシエチル
などの芳香族基含有のメタクリレートエステル、が挙げられる。加えて、芳
香族基を含有するメタクリレートとして、紫外線吸収能をもつ2-(4-ベン
ゾキシー-3-ヒドロキシフェノキシ)エチルメタクリレート、2-(2'
-ヒドロキシ-5-メタクリロイロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾト
リアゾールなどのメタクリレートエステルが挙げられる。本発明のエマルジ
ョン水溶液をインクの場合、これらの紫外線吸収能をもつモノマ
ーを用いて得られたA-Bブロックコポリマーを使用すると、形成した印刷
被膜に紫外線吸収能を持たせることができ、インク中の染料や顔料の耐光性
を向上させることができるので好ましい。

[0036] さらに、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキ
シプロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸メトキシエ
チル、メタクリル酸エトキシエチル、メタクリル酸ブトキシエチル、メタク

リル酸メトキシエトキシエチル、ポリ（ $n = 2$ 以上）エチレングリコールモノメタクリレート、メトキシポリ（ $n = 2$ 以上）エチレングリコールメタクリレート、メタクリル酸グリセリルなどのグリコール系のメタクリレートエステル；

メタクリル酸N，N－ジメチルアミノエチル、メタクリル酸N，N－ジエチルアミノエチル、メタクリル酸N－*t*－ブチルアミノエチル、メタクリル酸トリメチルアミノエチルクロライド、メタクリル酸テトラメチルピペリジニル、メタクリル酸ペンタメチルピペリジニルなどのアミノ基または第4級アンモニウム塩基含有メタクリレート；

メタクリル酸テトラヒドロフルフリルなどの環状エーテル基含有メタクリレート；

メタクリル酸2，2，2－トリフルオロエチル、メタクリル酸1－クロロ－2－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヘプタデカフルオロデシルなどのハロゲン元素含有アルコール類のメタクリレートエステル；

メタクリル酸トリメチルシリル、メタクリル酸（ポリ）ジメチルシリコンなどのケイ素原子含有アルコール類のメタクリレートエステルなどが挙げられる。

[0037] 本発明のエマルジョン水溶液を構成するポリマーIは、特有の構造のA－Bブロックコポリマーをアルカリで中和して、Bのポリマーブロックを水可溶としているが、Aのポリマーブロックは、実質的に水に不溶である。このため、Aのポリマーブロックの形成成分に、Bのポリマーブロックをアルカリで中和させた際に実質的に水に可溶にならない程度であれば、カルボキシ基やリン酸基を有するメタクリレートを使用してもよい。その際に使用するカルボキシ基を有するモノマーとしては、例えば、メタクリル酸、メタクリル酸2－ヒドロキシエチルに、コハク酸、マレイン酸、フタル酸などの二塩基酸を反応させたメタクリレート、メタクリロイロキシエチルリン酸などが挙げられる。また、中和した際にAのポリマーブロックを実質的に水に不溶とするためには、他のモノマー成分との兼ね合いで限定はできないが、好まし

くは、 $0 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ 程度、より好ましくは $0 \sim 10 \text{ mg KOH/g}$ 程度の酸価となるようにすればよい。なお、酸価とは、樹脂 1 g を中和するのに必要な水酸化カリウムの mg 数であり、測定としては、有機溶媒（例えば、トルエン／エタノール＝ $70/30$ 質量比）に溶解させた樹脂を、 0.1 N 水酸化カリウムを滴定液、フェノールフタレイン液を指示薬として滴定して行うことができる。本発明では、酸価は、このようにして測定した値を使用している。

[0038] 本発明で使用する A-B ブロックコポリマーの B のポリマーブロックは、カルボキシ基を有しているので、A のポリマーブロックには、このカルボキシ基と反応する官能基、例えば、グリシジル基、イソシアネート基、オキセタニル基などは含有しない方が好ましい。その理由は、これらの官能基がカルボキシ基と反応してゲル化してしまう可能性があるからである。

[0039] また、A のポリマーブロックを合成する場合は、実質的に水に不溶となるように、以上に挙げたようなモノマー群からモノマーを適宜に選択し、その種類、組成量を調整して合成される。

[0040] 先に述べたように、A のポリマーブロックは、微粒子状となってポリマー II を包含、混在させるものである。本発明者らの検討によれば、A のポリマーブロックの高疎水性を発現させるためには、A のポリマーブロックを合成する際に、前記に挙げたモノマー中の、芳香族基または脂環族基を有するメタクリレートを少なくとも構成成分とすることがより好ましい。すなわち、芳香族環は、そのベンゼン環によって、脂環族環は、疎水性が高く硬質であることによって、それぞれ、ポリマー II との親和性を高め、ポリマー II を安定に微分散させる働きをするのに好適であり、良好な結果が得られたものと考えられる。本発明者らの検討によれば、これらのモノマーの使用量を、A のポリマーブロックの 50 質量%以上を占めるように構成することが好ましい。A のポリマーブロックを合成する際に好適なモノマーとしては、前記した芳香族基または脂環族基を有するメタクリレートが挙げられるが、より好ましくは、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシルを使用する

。これらのモノマーは、汎用性が高く、さらには、他の構成モノマーの比率によって異なってしまうので一概には言えないが、そのホモポリマーのガラス転移温度（以下、 T_g と称することがある）が高くないので、Aのポリマーブロックのガラス転移点が上がらないことから、これらのモノマーを構成成分とすることが好ましい。

[0041] 上記したようなモノマーによって合成されるAのポリマーブロックは、実質的に水に不溶であり、且つ、数平均分子量が1000～10000であって、そのPDIが1.5以下であることを要する。数平均分子量とは、本発明においては、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略記）での測定におけるポリスチレン換算の数平均分子量をいい、以下、実施例を含めて同様である。本発明では、Aのポリマーブロックとして、数平均分子量が1000～10000であることを規定する。その理由は、1000未満であると、分子量が小さすぎて水に溶解してしまい、ポリマーIIを取り込んで良好な粒子を形成することができず、十分なポリマーIIの分散や乳化を与えることができない。一方、10000よりも大きいと、A-Bブロックコポリマーを水に分散させた時、Aのポリマーブロックだけで大きな粒子径となってしまう、十分にポリマーIIを取り込むことができない可能性がある。より好ましくは、Aのポリマーブロックの数平均分子量は、3000～8000である。

[0042] AのポリマーブロックのPDIは1.5以下であることを要する。これは、分子量の分布を表すものであるが、1.5よりも大きいと上記した数平均分子量の範囲以外の分子量を多く含む可能性がある。より好ましくは、1.3以下であるとよい。

[0043] 次に、本発明で使用するA-BブロックコポリマーのBのポリマーブロックについて説明する。このBのポリマーブロックは、A-Bブロックコポリマーの水に溶解するポリマーブロックの働きをし、Aのポリマーブロックの微粒子化時、またはポリマーIIを取り込んでエマルジョン粒子となった時に、水への親和性を高め、分散や乳化の安定性に寄与する。この水溶解性を出

すために、Bのポリマーブロックにはカルボキシ基を必須とし、その形成成分としてメタクリル酸を必須成分とする。前記したカルボキシ基を有するエステル型のメタクリレートでもよいが、それらのエステル型では、そのエステルが加水分解してしまい、水への親和性を損ねてしまう可能性がある。これに対し、メタクリル酸を構成成分とした場合は、このメタクリル酸に含まれるカルボキシ基が、アルカリで中和されイオン化して確実に水可溶性となる。このメタクリル酸の量は、酸価で限定され、本発明では、Bポリマーブロックの酸価を30～250 mg KOH/gとする。30 mg KOH/g未満であると、十分な水可溶性が得られず、250 mg KOH/gより大きいと水への親和性が大きく、水に溶解した時に粘度が高くなったり、また、被膜となった場合に耐水性の問題が生じたりする可能性が生じる。より好ましくは、50～200 mg KOH/gである。本発明では、Bポリマーブロックのメタクリル酸由来の酸価が、上記範囲になるように、他のメタクリレート系モノマーを構成成分として調整することが好ましい。その際に使用するモノマーは限定されず、先に挙げたメタクリレート系モノマーの一種以上が使用される。

[0044] Bポリマーブロックの分子量については、特に限定されないが、後述するように、Bのポリマーブロックの分子量は、全体のA-Bブロックコポリマーの数平均分子量から、Aのポリマーブロックの数平均分子量を引いた数平均分子量として求められる。したがって、Bポリマーブロックの数平均分子量は、A-Bブロックコポリマーで規定する数平均分子量5000～20000であり、且つ、Aのポリマーブロックで規定する数平均分子量が1000～10000であることから、これらの範囲に合致していればよい。Bのポリマーブロックの分子量として好ましくは、3000～15000、より好ましくは4000～10000がよい。

[0045] 本発明のエマルジョン水溶液を構成するポリマーIに使用するA-Bブロックコポリマーは、上記したAのポリマーブロックとBのポリマーブロックとからなるが、その数平均分子量が5000～20000であり、且つ、A-

Bブロックコポリマー中のAブロックの含有量が5～60質量%であり、さらに、全体のPDIが1.6以下である。その理由は、まず、その数平均分子量については、5000未満では、このポリマーIを含有するエマルジョン水溶液をインク化して印字した時に、ポリマーとして分子量が小さいので、その強度に劣り、被膜性能として不良である場合があり、一方、20000を超える場合は、分子量が大きすぎて、インクの粘度が高くなってしまったり、分子として大きすぎて、配合上、分子数が少なくなり、分散や乳化に作用する量が足りなくなり、うまく分散や乳化ができなかったりする可能性があることによる。より好ましい数平均分子量は、6000～15000である。

[0046] さらに、本発明では、A-Bブロックコポリマー中に占めるAのポリマーブロックの割合を5～60質量%と規定したが、その理由は、Aのポリマーブロックは、A-Bブロックコポリマー中の粒子を作るものであり、下記に述べるように、十分な粒子作成と安定性が必要となるからである。すなわち、5質量%未満では、Aのポリマーブロックの量が足りず、十分にポリマーIIを取り込めず、一方、60質量%を超える場合は、相対的にBのポリマーブロックが少なくなってしまう、十分なエマルジョン粒子の安定性が保てない場合があるからである。このため、十分に粒子化でき、より高い安定性が保てる観点から、より好ましくは、Aのポリマーブロックは20～50質量%含有するとよい。

[0047] また、A-Bブロックコポリマー全体のPDIは1.6以下であるが、その理由は、前記したように、限定されている分子量範囲を極力維持するために必要なことで、分子量が揃っていることで、より安定なエマルジョン粒子を形成することができる。より好ましくは、1.5以下である。

[0048] 本発明のエマルジョン水溶液では、以上の特有の構造のA-Bブロックコポリマーをアルカリで中和して、ポリマーIとして使用するが、A-Bブロックコポリマーは、以下の重合方法で得ることが好ましい。先に述べたように、本発明で使用するA-Bブロックコポリマーは、AとBの各ポリマーブロ

ックおよびコポリマー全体として、分子量が特定の範囲にあり、その分布が揃ったものであることを要するが、このようなコポリマーを得る方法としては、リビングラジカル重合方法を使用することが好ましい。先に述べたように、本発明のポリマーIを得るためのリビングラジカル重合としては、下記の方法が好ましい。具体的には、本発明で使用するリビングラジカル重合は、重合開始化合物及び触媒の存在下、前記に挙げたようなメタクリレート系モノマー類を含有するモノマー成分をリビングラジカル重合する工程を含み、使用する重合開始化合物が、ヨウ素或いはヨウ素化合物の少なくともいずれかであり、触媒が、ハロゲン化リン、フォスファイト系化合物、フォスフィネート化合物、イミド系化合物、フェノール系化合物、ジフェニルメタン系化合物、及びシクロペンタジエン系化合物からなる群より選択される少なくとも一種の化合物であることによって得られる。

[0049] ここで、リビングラジカル重合としては、様々な方法が発明されている。例えば、アミノオキシドラジカルの解離と結合を利用するニトロキサイド法 (Nitroxide mediated polymerization: NMP法)、銅、ルテニウム、ニッケル、鉄等の重金属と、これらの重金属と錯体を形成するリガンドとを使用し、ハロゲン化合物を開始化合物として用いて重合する原子移動ラジカル重合 (Atom transfer radical polymerization: ATRP法)、ジチオカルボン酸エステルやザンテート化合物等を開始化合物として使用するとともに、付加重合性モノマーとラジカル開始剤を使用して重合する可逆的付加開裂型連鎖移動重合 (Reversible addition-fragmentation chain transfer: RAFT法) 及びMADIX法 (Macromolecular Design via Interchange of Xanthate)、有機テルル、有機ビスマス、有機アンチモン、ハロゲン化アンチモン、有機ゲルマニウム、ハロゲン化ゲルマニウム等の重金属を用いる方法 (Degenerative transfer: DT法) などが挙げられる。これらの方法も重合開始化合物を用いており、本発明に適応することができる。

[0050] しかしながら、上記の方法では、本発明を特徴づけるA-Bブロックコポリマーを簡便に安定して得るには問題がある。例えば、NMP法では、テト

ラメチルピペリジンオキシドラジカルなどのアミノオキシドを使用するが、100℃以上の高温条件下で重合することが必要とされるし、メタクリレート系モノマーを用いた場合には、重合が進行しないといった問題もある。

[0051] ATRP法では、重金属を使用する必要があるし、酸化還元を伴う重合方法なので、酸素の除去が必要であるし、アミン化合物をリガンドとして錯体を形成させて重合する方法では、重合系に酸性物質が存在すると錯体の形成が阻害されてしまうので、酸基を有する付加重合性モノマーをそのまま重合させることは困難である。保護基で酸基を保護したモノマーを重合し、重合後に保護基を脱離させる必要があるが、煩雑であり、酸基をポリマーブロックに導入することは容易なことではない。

[0052] RAFT法及びMADIX法では、先ず、ジチオカルボン酸エステルやザンテート化合物などの特殊な化合物が必要であり、これらは硫黄系の化合物であるので、得られるポリマーには硫黄系の不快な臭気が残りやすく、着色されている場合もある。このため、得られたポリマーから臭気や着色を除去する必要がある。メタクリレート系モノマーの重合もうまくいかない場合がある。また、そのジチオカルボン酸エステルやザンテート化合物などの硫黄エステルはアミノ基で分解する可能性があり、ポリマーが低分子量化したり、硫黄臭が発生したりする。

[0053] さらに、DT法では、ATRP法と同様に重金属を使用する必要がある。このため、得られたポリマーから重金属を除去する必要があるとともに、発生した重金属を含む廃水を浄化しなければならないといった問題がある。

[0054] 上記した状況に対して、先に述べた本発明のエマルジョン水溶液の製造方法で行うA-Bブロックコポリマーの重合方法では、重金属化合物の使用が必須でなく、ポリマーの精製が必須でなく、特殊な化合物を合成する必要がなく、市場にある比較的安価な材料を用いるだけで容易に製造することができるので、非常に有用である。さらに、この方法は、重合条件が穏和であり、従来のラジカル重合方法と同様の条件で重合することができる方法であり、特筆すべきは、カルボキシ基やリン酸基などを有するモノマーをそのまま

リビングラジカル重合できるところにある。

[0055] 本発明で使用する A-B ブロックコポリマーの製造方法では、先に述べたように、重合開始化合物及び触媒の存在下、メタクリレート系モノマーを含有するモノマー成分をリビングラジカル重合する工程（重合工程）を含み、重合開始化合物として、ヨウ素とヨウ素化合物の少なくともいずれかを用いる。このリビングラジカル重合では、後述するように、様々な官能基が使用できる。

[0056] 上記重合工程では、ヨウ素とヨウ素化合物の少なくともいずれかを重合開始化合物として使用し、メタクリレート系モノマーを含有するモノマー成分をリビングラジカル重合によって重合させるが、その際の反応は以下のように進行する。まず、重合開始化合物として用いられるヨウ素やヨウ素化合物に熱や光を与えると、ヨウ素ラジカルが解離する。そして、ヨウ素ラジカルが解離した状態でモノマーが挿入された後、直ちにヨウ素ラジカルがポリマー末端ラジカルと再度結合して安定化し、停止反応を防止しながら重合反応が進行する。

[0057] 上記で用いるヨウ素化合物の具体例としては、2-アイオド-1-フェニルエタン、1-アイオド-1-フェニルエタンなどのアルキルヨウ化物；2-シアノー-2-アイオドプロパン、2-シアノー-2-アイオドブタン、1-シアノー-1-アイオドシクロヘキサン、2-シアノー-2-アイオド-2,4-ジメチルペンタン、2-シアノー-2-アイオド-4-メトキシ-2,4-ジメチルペンタンなどのシアノ基含有ヨウ化物などを挙げることができる。

[0058] これらのヨウ素化合物は、市販品をそのまま使用してもよいが、従来公知の方法で調製したものを使用することもできる。例えば、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物とヨウ素とを反応させることで、ヨウ素化合物を得ることができる。また、上記のヨウ素化合物のヨウ素が臭素または塩素などのハロゲン原子に置換した有機ハロゲン化物に、第4級アンモニウムアイオダイドやヨウ化ナトリウムなどのヨウ化物塩を反応させ、ハロゲン交換させることでもヨウ素化合物を得ることができる。

[0059] 重合工程では、重合開始化合物とともに、さらに重合開始化合物のヨウ素を引き抜くことができる触媒を使用してもよい。触媒としては、ハロゲン化リン、フォスファイト系化合物、フォスフィネート化合物などのリン系化合物；イミド系化合物などの窒素系化合物；フェノール系化合物などの酸素系化合物；ジフェニルメタン系化合物、シクロペンタジエン系化合物などの炭化水素系化合物を用いることが好ましい。なお、これらの触媒は、一種単独でまたは二種以上を組み合わせる用いることができる。

[0060] リン系化合物の具体例としては、三ヨウ化リン、ジエチルフォスファイト、ジブチルフォスファイト、エトキシフェニルフォスフィネート、フェニルフェノキシフォスフィネートなどを挙げることができる。窒素系化合物の具体例としては、スクシンイミド、2, 2-ジメチルスクシンイミド、マレイミド、フタルイミド、N-アイオドスクシンイミド、ヒダントインなどを挙げることができる。酸素系化合物の具体例としては、フェノール、ヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、*t*-ブチルフェノール、カテコール、ジ-*t*-ブチルヒドロキシトルエンなどを挙げることができる。炭化水素系化合物の具体例としては、シクロヘキサジエン、ジフェニルメタンなどを挙げることができる。触媒の使用量（モル数）は、重合開始化合物の使用量（モル数）未満とすることが好ましい。触媒の使用量（モル数）が多過ぎると、重合が制御され過ぎてしまい、重合が進行しにくくなる場合があるので好ましくない。

[0061] また、リビングラジカル重合の際の温度（重合温度）は30～100℃とすることが好ましい。重合温度が高過ぎると、重合末端のヨウ素が分解してしまい、末端が安定せずにリビング重合とならない場合があるので好ましくない。またこの重合方法では、末端はヨウ素が結合しており、このヨウ素をラジカルとして解離させてラジカルが発生して、その末端が安定であることが好ましい。ここで、モノマーがアクリレートやビニル系などの場合、末端は2級のヨウ化物であり、比較的安定でヨウ素ラジカルとして外れず、重合が進行しない、または分布が広がってしまうという可能性がある。この間

題に対しては温度を上げて解離することができるが、好ましくは、上記温度範囲で温和に重合することが、環境、エネルギーの点で好ましい。従って、ラジカルが発生しやすく、比較的安定な3級のヨウ化物の方が好ましく、本発明で使用するリビングラジカル重合においては、メタクリレート系のモノマーが適している。

[0062] また、重合工程においては、通常、ラジカルを発生し得る重合開始剤を添加する。重合開始剤としては、従来公知のアゾ系開始剤や過酸化物系開始剤が使用される。なお、上記の重合温度の範囲で十分にラジカルが発生する重合開始剤を用いることが好ましい。具体的には、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系開始剤を用いることが好ましい。当該重合開始剤の使用量は、モノマーに対して0.001~0.1モル倍とすることが好ましく、0.002~0.05モル倍とすることがさらに好ましい。この重合開始剤の使用量が少な過ぎると重合反応が十分に進行しない場合がある。一方、重合開始剤の使用量が多過ぎると、リビングラジカル重合反応ではない通常のラジカル重合反応が副反応として進行してしまう場合がある。

[0063] リビングラジカル重合は、有機溶剤を使用しないバルク重合であってもよいが、有機溶剤を使用する溶液重合とすることが好ましい。有機溶剤としては、重合開始化合物、触媒、モノマー成分、及び重合開始剤などの成分を溶解し得るものであることが好ましい。

[0064] 有機溶剤の具体例としては、下記に挙げるようなものを使用できる。すなわち、ヘキサン、オクタン、デカン、イソデカン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの炭化水素系溶剤；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノールなどのアルコール系溶剤；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエー

テル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ブチルカルビトール、ブチルトリエチレングリコール、メチルジプロピレングリコール、メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのグリコール系溶剤；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルシクロプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソールなどのエーテル系溶剤；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、シクロヘキサノン、イソホロン、アセトフェノンなどのケトン系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酪酸メチル、酪酸エチル、カプロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル、琥珀酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、グルタル酸ジメチルなどのエステル系溶剤；クロロホルム、ジクロロエタンなどのハロゲン化溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン、カプロラクタムなどのアミド系溶剤の他、ジメチルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル尿素、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、炭酸ジメチルなどを挙げることができる。なお、これらの有機溶剤は、一種単独でまたは二種以上を組み合わせる用いることができる。

- [0065] また、これらの重合に使用した有機溶剤は、そのままポリマーIの溶液として使用することができるが、必要に応じて、溶液からコポリマーを取り出して固形とすることもできる。合成したコポリマーを取り出す方法としては特に限定はなく、例えば、貧溶剤に析出させて濾過、乾燥したり、溶液を乾燥してコポリマーだけを取り出したりして、コポリマーの固形物として得ることもできる。得られたA-Bブロックコポリマーの溶液にアルカリ水溶液を添加して、A-Bブロックコポリマーのカルボキシ基を中和して水溶液化して、ポリマーIの溶液とすることができる。また、A-Bブロックコポリマーを固体で取り出した場合は、水媒体に添加して、アルカリでカルボキシ基を

中和して水に溶解、分散させて使用すればよい。

[0066] 溶液重合する場合において、重合液の固形分濃度（モノマー濃度）は5～80質量%とすることが好ましく、20～60質量%とすることがさらに好ましい。重合液の固形分濃度が5質量%未満であると、モノマー濃度が低過ぎて重合が完結しない場合があるので好ましくない。一方、重合液の固形分濃度が80質量%超またはバルク重合であると、重合液の粘度が高過ぎてしまい、攪拌が困難になって重合収率が低下する傾向にある。リビングラジカル重合は、モノマーがなくなるまで行うことが好ましい。具体的には、重合時間は0.5～48時間とすることが好ましく、実質的には1～24時間とすることがさらに好ましい。また、重合雰囲気は特に限定されず、通常の範囲内で酸素が存在する雰囲気であっても、窒素気流雰囲気であってもよい。また、重合に使用する材料（モノマーなど）は、蒸留、活性炭処理、またはアルミナ処理などにより不純物を除去したものをを用いてもよいし、市販品をそのまま用いてもよい。さらに、遮光下で重合を行ってもよいし、ガラスなどの透明容器中で重合を行ってもよい。

[0067] 前記したが、本発明で使用するA-Bブロックコポリマーは、リビングラジカル重合する際のメタクリレート系モノマー類と、重合開始化合物の使用バランスをモル比で調整することによって、主鎖の分子量が制御されてなるものになる。具体的には、重合開始化合物のモル数に対して、モノマーのモル数を適切に設定することで、その主鎖が、任意の分子量であるポリマーを得ることができる。例えば、重合開始化合物を1モル使用し、分子量100のモノマーを500モル使用して重合した場合、「 $1 \times 100 \times 500 = 50000$ 」の理論分子量を有するポリマーを得ることができる。すなわち、主鎖のポリマーの理論分子量を下記式（1）で算出することができる。なお、上記の「分子量」は、数平均分子量（ M_n ）と重量平均分子量（ M_w ）のいずれをも含む概念である。

「主鎖のポリマーの理論分子量」＝「重合開始化合物1モル」×「モノマー分子量」×「モノマーのモル数／重合開始化合物のモル数」・・・（1）

重合開始化合物の量は前記した通りである。

[0068] なお、重合工程においては、2分子停止や不均化の副反応を伴う場合があるので、上記の理論分子量を有する主鎖のポリマーが得られない場合がある。本発明で使用するA-Bブロックコポリマーは、これらの副反応が起こらずに得られたものであることが好ましい。また、重合率は100%でなくてもよい。さらに、重合を一旦終了した後、重合開始化合物や触媒を添加して残存するモノマーを消費させて重合を完結させてもよい。すなわち、本発明で使用するA-Bブロックコポリマーは、先に述べたような製造方法で、特定の主鎖を有する前記した構造のA-Bブロックコポリマーが生成して、これを主成分として含んでいればよい。好ましくは、製造されたコポリマーの80%以上が、特定のA-Bブロックコポリマーであれば、その効果が十分に得られ主成分であると言える。

[0069] また、本発明で使用するA-Bブロックコポリマーのブロック化のポリマー重合の順序としては、実質的に水に不溶のAのポリマーブロックを重合した後、カルボキシ基を有するモノマーの混合液を添加してBのポリマーブロックを形成してもよいし、その逆に、カルボキシ基を有するモノマーのポリマーブロックを形成した後、実質的に水に不溶になるようにもう一方のポリマーブロックを形成するモノマーを添加して重合してもよい。カルボキシ基を先に重合した後、余分なカルボキシ基が一方のポリマーブロックに混入してしまい、実質的に水に不溶のポリマーブロックが必要以上にカルボキシ基を含有して水に溶解してしまう可能性があるかもしれないので、好ましくは、実質的に水に不溶のポリマーブロックを形成した後、カルボキシ基を有するモノマーを添加して重合した方がよい。

[0070] 以上のようにして、ポリマーIとして利用できる本発明で規定した特有の構造を有するA-Bブロックコポリマーを、簡便に且つ確実に得ることができる。本発明のエマルジョン水溶液は、このA-BブロックコポリマーのBのポリマーブロックのカルボキシ基をアルカリにて中和してポリマーIの水溶液とし、この水溶液に、疎水性の付加重合性モノマーを含むモノマーを添加し

て重合してポリマーIIを形成させることで、AのポリマーブロックにポリマーIIが取り込まれた、ポリマーIとポリマーIIとが混在してなる、従来にない特有の形態のものであることを特徴とする。この際に用いる中和させるアルカリとしては、従来公知のものが使用され、特に限定されない。具体例としては、アンモニア；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物などが使用され、カルボキシ基の60モル%以上、好ましくは100%以上使用して、水溶液化させて使用する。

[0071] 次に、ポリマーIIについて説明する。このポリマーIIは、先に述べたように、ポリマーIによって、微分散、乳化されるポリマーであって、高分子量であり、強靱で基材に対して密着性の高い被膜を形成するポリマーである。このポリマーは、従来公知の付加重合性モノマーが使用されて、水溶液中でポリマーIの存在下、ポリマーIIを形成するモノマーを添加して乳化重合して得られるものである。

[0072] 上記で用いることのできる従来公知の付加重合性モノマーとしては、例えば下記のもものが挙げられる。ビニル系モノマーとして、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルピリジンなどのビニル基結合モノマー；前記したメタクリレートのメタクリル基がアクリル基であるアクリレート系モノマー；前記したメタクリレート系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミドなどのアミド系モノマーなどが使用できる。また、N-メチロールアクリルアミドなどの反応性モノマーが挙げられる。また、ポリマーIではカルボキシ基と反応する可能性があり使用できなかった以下のモノマーも使用することができる。グリシジル基を有するモノマーとして、例えば、メタクリル酸グリシジルが使用できる。イソシアネート基を有するモノマーとして、例えば、メタクリロイロキシエチルイソシアネートなども使用できる。加えて、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルに、フタ

ル酸、コハク酸などの二塩基酸を反応させたモノマーも使用でき、上記に挙げたモノマーを用いることでポリマーIIにカルボキシ基を導入でき、その結果、被膜を形成した場合に、密着性の向上に効果を発揮する。

[0073] さらに、前記したが、2-(2'-ヒドロキシ-5-メタクリロイロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収基を導入すると、被膜成分であるポリマーIIに紫外線吸収能が付与されて、被膜の耐光性の向上、さらにはインク化した際に使用される染料や顔料の耐光性を向上させることができる。

[0074] また、ポリマーIIの形成成分である付加重合性モノマーとしては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどの多官能性の架橋性モノマーも必要に応じて使用できる。これらの架橋性モノマーを使用した場合は、さらに高分子量化、さらには三次元構造をとり、より高強靱で高密着性の被膜ができるので好ましい。

[0075] さらに、ポリスチレン末端(メタ)アクリレートなどのマクロモノマーが使用できる。加えて、重合する作用はないが、他のポリマー成分として、ポリエーテル、ポリエステル、ポリウレタンなどのポリマーをポリマーIIの形成成分であるモノマーに溶解させて、異種混合ポリマーとすることもできる。

[0076] このポリマーIIの形成成分である付加重合性モノマーとしては、好ましくは、その汎用性から、スチレン、ビニルトルエン、或いは、炭素数1~18の脂肪族基、脂環族基又は芳香族基を有する(メタ)アクリレートのいずれか一種を必須成分とするとよい。この際に使用する炭素数1~18の脂肪族基、脂環族基又は芳香族基を有する(メタ)アクリレートとしては、前記したメタクリレート、またはそのアクリレートが挙げられる。これらのモノマーは一部、または全部に使用することができる。

[0077] また、本発明のエマルジョン水溶液を構成する上記したような疎水性の付加重合性モノマーを含むモノマーが重合してなるポリマーIIは、被膜成分と

して作用させることを目的としていることから、その造膜性が重要である。この造膜性は、そのポリマーIIのガラス転移温度（ T_g ）が寄与しており、本発明者らの検討によれば、好ましくは、ポリマーIIの T_g が 70°C 以下、より好ましくは 60°C 以下がよい。 70°C よりも高い T_g の場合は、乾燥するために高温の加温が必要になり、加えて時間もかかる可能性がある。さらに、形成した膜は T_g が高いため固く、折り曲げ試験などで割れてしまう可能性がある。フィルムに対して折り曲げに追随するためには、可撓性がある方が好ましく、 T_g は低い方がより好ましい。しかし、ポリマーIIの T_g が 70°C よりも高くても、高沸点の溶剤などの造膜助剤を添加することで、造膜性を高めることができる。この際に使用する高沸点の溶剤としては、前記したグリコール系溶剤が適している。しかし、この高沸点の溶剤を含有することによって、揮発しにくい溶剤のため、形成した膜が軟質になったり、強度が弱くなったりする可能性があるため、溶剤は使用しない方が好ましい。

[0078] なお、 T_g については、使用するモノマー類を重合した重合物について熱分析することにより T_g を測定してもよいし、また、簡易的に、合成に使用するモノマー類から計算値で求めることができる値を用いてもよい。この簡易的に計算できる式としては、 x 成分のモノマー類を共重合したポリマーの T_g を T とし、それぞれの重量組成比を W_1 、 W_2 、 $\dots$ 、 W_x として、それぞれのホモポリマーの T_g （ $^{\circ}\text{C}$ ）を T_1 、 T_2 、 $\dots$ 、 T_x とすると、その共重合体の T_g は、

$$1/T = W_1 / (T_1 + 273) + W_2 / (T_2 + 273) + \dots + W_x / (T_x + 273)$$

として算出でき、この値を使用してもよい。そのホモポリマーの T_g はポリマーハンドブック第4版に記載の値を使用してもよいし、様々な文献の値を使用してもよい。

[0079] また、本発明のエマルジョン水溶液を構成するポリマーIIの分子量については、以下の理由もあって限定されない。本発明のエマルジョン水溶液は、前記したように、ポリマーIの水溶液中に、ポリマーIIを形成するための少な

くとも疎水性の付加重合性モノマーを含むモノマーを添加してラジカル重合してポリマーIIを共存させてなるものである。そのため、ポリマーIのAのポリマーブロックの粒子内に付加重合性モノマーが重合してポリマーIIが取り込まれて混在してなる、ポリマーIとポリマーIIの混合物であり、この状態でポリマーIIのみの分子量を測定することが困難である。しかし、このポリマーIIの分子量は、ポリマーIの分子量より十分大きいので、GPC測定において、ポリマーIIのピークがポリマーIと重なるようにして観察され、そのポリマーIIのピークトップの分子量は十分大きいことが示される。好ましくは、そのピークトップの分子量は50000以上、より好ましくは70000以上である。

[0080] 上記したように、本発明のエマルジョン水溶液は、基本的には、ポリマーIとポリマーIIからなるものであり、そのポリマーIとポリマーIIの質量比は、ポリマーI：ポリマーII＝5～80：95～20である。より好ましくは、ポリマーI：ポリマーII＝20～70：80～30、さらには、ポリマーI：ポリマーII＝35～50：50～65である。ポリマーIの比率が5よりも少ないと、ポリマーIIを分散、乳化するのに十分な量ではなく、ポリマーIの比率が80よりも多いと相対的にポリマーIIの量が少なくなってしまう、被膜としての本発明の効果を得られない場合がある。同様のことであるが、ポリマーIIの比率が20未満であると、本発明の被膜としての効果が得られない場合がある。一方、ポリマーIの比率が95よりも多いと、その得られる粒子の安定性が劣ってしまい、重合中に析出などを起こす可能性がある。また、得られるエマルジョンの粒子径が大きくなりすぎてしまい、ろ過性の悪化、さらには、インクジェットインクに使用した場合に、ヘッドの詰まりを生じる可能性がある。

[0081] 次に、本発明のエマルジョン水溶液の製造方法について、より具体的に説明する。当該製造方法では、まず、水中でA-BブロックコポリマーのBのポリマーブロックのカルボキシ基をアルカリにて中和させる。すると、A-BブロックコポリマーのAのポリマーブロックが水に不溶であるのでAのポ

リマーブロックが微粒子化し、Bのポリマーブロックが水に溶解して、本発明を構成するポリマーIは透明から半透明状の微分散、乳化の状態となる。さらに、ここに、ラジカル重合開始剤を添加し、ポリマーIIの形成成分である少なくとも疎水性の付加重合性モノマーを含むモノマー類を添加して、或いは、ポリマーIIの形成成分である上記モノマー類にラジカル重合開始剤を溶解させて添加して、添加したモノマー類をラジカル重合させる。上記したように構成することで、水に不溶なポリマーIIが、ポリマーIに利用したA-BブロックコポリマーのAのポリマーブロック粒子に取り込まれた形で混在して分散、乳化した特有の形態を有する本発明のエマルジョン水溶液となる。

[0082] A-Bブロックコポリマーを水溶液化してポリマーIとする方法は前記した通りで、使用される液媒体としては、水が主体であり、一部に必要なに応じて水溶性の有機溶剤を併用してもよい。水溶性の有機溶剤としては、前記したアルコール、グリコールなどが用いられるが、その使用量は、液媒体中に0～20質量%程度である。20質量%よりも多く用いると、粒子に有機溶剤が取り込まれてしまい、膨潤したり、凝集したりして、本発明のエマルジョン水溶液の分散、乳化状態を破壊する可能性がある。好ましくは液媒体中に10質量%以下とする。

[0083] 上記でいう水溶性の有機溶剤とは、特に限定されないが、水に対し20質量%以上混和できるものが挙げられ、好ましくは完全混合できる溶剤がよい。また、A-Bブロックコポリマーの重合時の溶媒をそのまま使用することもできる。

[0084] 本発明のエマルジョン水溶液を構成するポリマーIの水に対する濃度としては、特に限定されないが、10質量%～30質量%であることが好ましい。本発明のエマルジョン水溶液を構成するポリマーIとポリマーIIとは、前記した本発明で規定するポリマーIとポリマーIIの質量比率になるように調整されるが、ポリマーIの水に対する濃度が10質量%未満だと、濃度が薄すぎてポリマーIIを存在させるための重合がうまく進行せず、重合率が上がらない場合があるので好ましくない。一方、30質量%よりも多いと、得られるエマ

ルジョン水溶液の固形分が高くなりすぎてしまい、エマルジョン水溶液の粘度が高くなりすぎる場合があるので好ましくない。

[0085] このため、本発明のエマルジョン水溶液を製造する場合は、下記のようにすることが好ましい。すなわち、上記したような濃度のポリマーIの水溶液にラジカル重合開始剤を添加して、ポリマーIIの形成成分である疎水性の付加重合性モノマーを含むモノマー類を添加して重合するか、または、ポリマーIIの形成成分である上記モノマー類にラジカル重合性開始剤を添加した混合液を、上記したような濃度のポリマーIの水溶液に添加して重合する。この際に使用するラジカル重合性開始剤は特に限定されず、水性、油性のラジカル重合開始剤が使用できる。具体的には、水溶性ラジカル開始剤として、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどの過酸化物系開始剤、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジハイドロクロライド塩などの水溶性アゾ開始剤などが用いられる。これらを使用する場合は、あらかじめ水に添加して溶解させておくことが好ましい。また、油性のラジカル重合開始剤として、過酸化ベンゾイルなどの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系開始剤が使用できるが、これらは、あらかじめ水に添加してもよいが、水に不溶であるため、好ましくは、使用するモノマーに溶解して、モノマー混合液をポリマーIの水溶液に添加する。このラジカル開始剤の量は、特に限定されないが、モノマーに対して0.1質量%～5質量%、より好ましくは0.5質量%～3質量%である。

[0086] また、上記における重合温度については、特に限定されるものではない。例えば、使用するラジカル重合開始剤の10時間半減期を元に設定することができる。好ましくは、その10時間半減期温度以上とする。

[0087] 上記においてポリマーIIの形成成分であるモノマー類を添加する方法は、特に限定されない。あらかじめ全部のモノマーを添加してもよいが、時間をかけて徐々に滴下することが好ましい。すなわち、徐々に滴下することで、Aのポリマーブロックの粒子に均一にポリマーIIの形成成分であるモノマー類が取り込まれて重合してポリマーIとポリマーIIとが混在した、粒子径のそ

ろった安定なエマルジョン粒子とできる。

[0088] その重合時間も特に限定はないが、十分ラジカル重合開始剤が分解消失すること、残留モノマーがなくなるほどに重合率を高めることが重要であり、そのようになるまで重合させることが好ましい。

[0089] 加えて、この重合において、他の添加剤を添加してもよい。具体的には、防腐剤、pH調整剤、レベリング剤、前記した有機溶剤、染料などの着色剤、さらには、異形で凝集した粒子をなくすために界面活性剤などの添加が挙げられる。また、必要に応じて、他の樹脂を共存させて本発明のエマルジョン水溶液としてもよい。この樹脂とは、従来公知の水系の樹脂であり、水溶性の樹脂溶液、エマルジョンが使用できる。具体的なものとしては、例えば、スチレン系、アクリルスチレン系、アクリル系、アルカン酸ビニル系、ウレタン系、エステル系、オレフィン系、アミド系の樹脂溶液や、これらのエマルジョンが使用できる。しかし、水溶液の場合は、溶解しているポリマーが吐出安定性を悪化させる可能性があるので、好ましくはエマルジョンを使用する。

[0090] 以上のような方法で、特定のポリマーIとポリマーIIとが混在してなる本発明のエマルジョン水溶液を、簡便に安定して得ることができる。その水溶液に含まれる粒子の粒子径は、光散乱測定による平均粒子径が20～300nmであることが好ましい。この平均粒子径は、従来公知のエマルジョン粒子の粒子径を測定する方法で測定できる。本発明では、光散乱による粒子径測定装置の値を用いた。この平均粒子径が20nm未満では粒子が細かすぎてインクの粘度が上がる場合があり、一方、300nmを超えると、インクジェットの出吐において、ヘッドのつまりが生じる可能性がある。より好ましくは、20～200nm、さらには30～110nmである。以上が、本発明のエマルジョン水溶液についての説明である。

[0091] 次に、本発明のエマルジョン水溶液を使用して構成される着色剤組成物、および、それを使用してなるインクジェットインクについて説明する。まず、本発明の着色剤組成物としては、少なくとも、染料及び／又は顔料、水、

水溶性有機溶剤、および、前記した本発明のエマルジョン水溶液を構成成分としてなるものが挙げられる。この際に用いる染料や顔料は、特に限定されるものでなく、従来より印刷に使用されている様々な染料、顔料が使用できる。

[0092] 染料については、具体的には、水性の染料も使用できるし、下記に述べるように油性の染料も使用できる場合もある。油性の染料の場合、本来は水に溶解しないが、本発明の着色剤組成物中に存在する有機溶媒に溶解する場合や、本発明のエマルジョン水溶液を構成するポリマーIとポリマーIIとが混在してなる粒子内に含有される場合があるため、油溶性であっても使用できる場合がある。染料としては、特に限定されず、従来公知の染料が使用される。例えば、アシッドレッド、アシッドブルー、アシッドエロー、ベーシックレッド、ベーシックブルー、ベーシックバイオレット、ダイレクトレッド、ダイレクトブルー、ダイレクトエロー、ダイレクトブラックオイルレッド、オイルブルー、オイルブラック、蛍光色素などの様々なC. I. ナンバーのものや、それらの耐光性が改良された各メーカーからの色素が使用できる。さらには、色素が結合したポリマーなども十分使用できる。

[0093] また、顔料としては、従来公知の無機顔料や有機顔料が挙げられ、特に限定されない。様々なC. I. ナンバーの顔料が使用され、例えば、カーボンブラック顔料、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、イソインドリノン系顔料、アゾ系顔料、酸化チタン顔料などが挙げられる。特にインクジェットインクで使用される顔料であるカラーインデックスナンバー（C. I. ）ピグメントブルー－15：3、15：4、C. I. ピグメントレッド－122、269、C. I. ピグメントバイオレット－19、C. I. ピグメントイエロー－74、155、180、183、C. I. ピグメントグリーン－7、36、58、C. I. ピグメントオレンジ－43、C. I. ピグメントブラック－7、C. I. ピグメントホワイト－6などが挙げられる。

[0094] 加えて、本発明の着色剤組成物においては、顔料として、顔料表面に水可

溶性基が導入されたり、樹脂でカプセル化されたりした自己分散性顔料も使用できる。例えば、自己分散性顔料として、各カーボンブラックメーカーから販売されている酸性基が導入されたカーボンブラックや、キャボット社などの自己分散性顔料などが挙げられる。これらの染料、顔料は一種以上使用され、染料と顔料を併用してもよい。

[0095] 上記した染料或いは顔料の着色組成物における含有量は、特に限定されない。例示すると、染料の場合は0.5～10質量%程度、顔料の場合は、有機顔料の場合は1～30質量%程度、無機顔料の場合は5～60質量%程度の範囲で好適に使用される。

[0096] 本発明の着色剤組成物では、液媒体として、水、水溶性有機溶剤が使用される。水溶性有機溶剤としては、前記したアルコール、グリコール、多価アルコールなどを適宜に使用できるが、その配合量も任意であり、特に限定されない。再度例示すると、その水溶性有機溶剤としては、エタノール、イソプロパノールなどの水可溶性低級脂肪族アルコール、アセトンなどのケトン系水溶性溶媒、乳酸エチルなどの水可溶性エステル溶媒、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルやジエチレングリコールジメチルエーテルなどの水可溶性エーテル系溶媒、プロピレングリコールやエチレングリコール、そのモノアルキルエーテルなどの水可溶性グリコール系溶媒、N-メチルピロリドンなどの水溶性アミド系溶媒、グリセリンや1,2-ヘキサジオールなどの水可溶性ポリオール溶剤などが挙げられ、特に限定されず、これらの一種以上が使用される。インクジェットインクに使用する場合を考慮すると、より好ましくは、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリン、プロピレングリコール、1,2-ヘキサジオール、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンなどのヘッドの乾燥を防止する水溶性有機溶剤を一種以上併用することがよい。

[0097] 上記したような染料及び／又は顔料、液媒体に、本発明のエマルジョン水溶液を添加して本発明の着色剤組成物とする。その際のエマルジョン水溶液

の添加量としては、その必要とする被膜の性能、着色力を得るために、そのエマルジョンに含まれるポリマー成分の量で適宜に決定すればよい。好ましくは、全体の着色剤組成物の内の0.5～20質量%を含有することがよく、用途にあわせて被膜成分として調整される。

[0098] 染料の場合、水溶性の染料では、液媒体に添加して混合溶解させることで着色組成物を得ることができる。油溶性の染料の場合は、その染料が溶解するように、有機溶剤を添加して攪拌し均一化したり、エマルジョン粒子に取り込まれるように攪拌して均一化させたりする。顔料の場合は、自己分散性顔料の場合は、上記液媒体に添加して、攪拌、好ましくは分散工程を取って顔料を分散させる。この自己分散性顔料の場合は、特に分散剤は必要がない。この分散の方法としては、例えば、ニーダー、二本ロール、三本ロール、ミラクルCKK（浅田鉄鋼株式会社、商品名）といった混練機や、超音波分散機や、高圧ホモジナイザーである、マイクロフルイダイザー（みずほ工業株式会社、商品名）、ナノマイザー（吉田機械興業株式会社、商品名）、スターバースト（スギノマシン株式会社、商品名）、Gースマッシャー（リックス株式会社、商品名）等が挙げられる。また、ガラスやジルコンなどのビーズメディアを使用したものでは、ボールミル、サンドミルや横型メディアミル分散機、コロイドミルなどが使用でき、特に限定はなく、任意の方法がとられる。

[0099] 顔料の場合は、そのままでは顔料は分散しないので、顔料分散剤を使用して、上記の分散方法にて顔料を分散する。この顔料分散剤としては、従来公知のものが使用され、例えば、アクリルやスチレン系ポリマーなどのランダム重合物、ブロックコポリマー型分散剤、グラフトポリマー型分散剤、星型ポリマー分散剤、ハイパーブランチ型分散剤などが挙げられる。この顔料分散剤は、顔料に対して、任意の量で使用され、例えば、顔料100質量部に対して、分散剤が1～100質量部、より好ましくは5～50質量部となる量である。

[0100] 本発明の着色組成物において、望ましい顔料の分散粒子径は、前記したと

おりであり、光学濃度及び彩度というインクの発色性と印字品質あるいはインク中の顔料の沈降を考慮すると、有機顔料で平均粒子径150nm以下、無機顔料で300nm以下である。所望の粒度分布を有する顔料の分散体を得るために、分散機の粉砕メディアのサイズを小さくする、粉砕メディアの充填率を大きくする、また、処理時間を長くする、吐出速度を遅くする、粉砕後フィルターや遠心分離機などで分級するなどの手法が用いられる。または、それらの手法の組み合わせが挙げられる。さらには使用する顔料の一次粒子径を従来公知の方法、例えば、ソルトミリング法により事前に細かく調整した顔料を使用する手法を用いることができる。分散後は、遠心分離機やフィルターで粗大粒子を除去することが好ましい。

[0101] 特に好ましくは、この顔料分散剤が、本発明を構成するポリマーIに使用されるA-Bブロックコポリマーと同様のものであるとよい。本発明で使用するA-Bブロックコポリマーは、水に溶解しないAのポリマーブロックと水に溶解するBのポリマーブロックとからなり、Aのポリマーブロックが顔料へ著しく吸着し、Bのポリマーブロックが水に溶解して、顔料を微細に分散することができる。また、顔料分散剤にA-Bブロックコポリマーを使用した場合、エマルジョン水溶液を構成しているポリマーIIを安定に水に分散、乳化させるポリマーIと同じ状態のものとなる。そのため、インク化したり、印刷したりした時に、液媒体中で顔料分散剤としてのポリマーと、ポリマーIIを安定化させるポリマーIが同じものであるため、相分離、凝集などを起こさず、高度な分散性を保つ着色組成物とすることができる。また、印刷した場合は、顔料分散剤のポリマーと、エマルジョンの安定化剤のポリマーIが同一なので、相溶解が悪かったり、相分離したり、白化したりすることがなく、良好な印刷物を与えることができる。

[0102] これらの着色剤組成物は、必要に応じて添加剤を添加してインク化する。添加剤としては、界面活性剤、顔料誘導体、染料、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤などを使用することができ、特に限定されない。

[0103] 以上のようにして得られた着色剤組成物を、水、水溶性有機溶媒、添加剤

を加えてインク化する。染料の場合は、0.5～7質量%、顔料の場合は、1～10質量%の濃度になるように調整される。本発明のエマルジョン水溶液の添加量は、そのエマルジョン水溶液に含まれるポリマー成分が使用される染料及び／又は顔料100質量部に対して、50～300質量部であることが好ましい。50質量部以下であると色素成分が多くなりすぎ、被膜の強度が発揮されない場合があり、300質量部より多いと含有される色素の濃度が相対的に少なくなって着色力が低下する場合がある。より好ましくは50～200質量部である。

[0104] また本発明のインクジェットインクでは、前記したが、界面活性剤、水性有機溶剤、消泡剤などを用いることができる。表面張力を20mN/m以上40mN/m以下の範囲がインクジェットで印字するドット径を最適な幅に広げるという観点から、少なくとも界面活性剤を添加してなることが好ましい。界面活性剤は従来公知のものを使用することができる。その添加量は、多いと顔料の分散安定性を損なうことがあるため、0.01～5質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～2質量%である。

[0105] 得られるインクの粘度は特に限定されないが、染料或いは有機顔料を含有したインクジェットインクでは、2～10mPa・s、無機顔料を含有したインクジェットインクでは、5～30mPa・sであるとよい。

[0106] 以上のように、本発明のエマルジョン水溶液は、インクジェット印刷方式に適した被膜形成成分として利用されて、優れた効果が得られるインクジェットインクの提供を可能にする。具体的には、高速印刷性と吐出安定性などの印刷適性に優れ、特に、色材に顔料を用いたインクジェット用の水性顔料インクの場合に有用な、印刷機のヘッドなどでインクが乾燥しても容易に再度分散できる再分散性に優れるものとなり、さらに、様々な基材に対して密着性がある印刷物の形成ができるインクとなる。本発明のインクジェットインクは、民生用、産業用、捺染用などの水性インクを使用したインクジェットプリンターに適用できる。印刷する基材であるメディアに対しても、普通紙、光沢紙、マット紙、PETなどのポリエステルや塩化ビニルなどのフィ

ルム、綿やポリエステルなどの繊維、アルミ板などの金属などに適用できる。また、本発明のエマルジョン水溶液は、上記したように、インクジェットインクに添加することが好ましいが、これに限定されず、あらかじめ上記した基材に塗布したり、印画物にオーバーコートとして塗布したりしておき、印画することによっても本発明の効果を得ることができる。

実施例

[0107] 次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、文中「部」または「%」とあるのは、特に断りのない限り質量基準である。

[0108] [実施例 1] ポリマー I-1 の合成とそれを使用したエマルジョン (Em-1)

[ポリマー I-1 の合成]

まず、攪拌機、逆流コンデンサー、温度計及び窒素導入管を取り付けた 2 リッターのセパラブルフラスコの反応装置に下記のを仕込み、下記のようにして、本発明で規定するポリマー I に利用する A-B ブロックコポリマーを構成する A のポリマーブロックを合成した。具体的には、上記反応装置に、有機溶剤としてジエチレングリコールモノブチルエーテル (以下 BDG と略記) を 828.4 部、重合開始化合物としてのヨウ素化合物を得るため、ヨウ素を 3.8 部と、2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (以下 V-70 と略記) を 14.0 部、触媒として N-アイオドスクシンイミドを 0.22 部、さらに、メタクリル酸ベンジル (以下 BzMA と略記) を 213.9 部、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (以下 HEMA と略記) を 19.8 部、仕込んで攪拌し、40℃ に加温した。3 時間でヨウ素の褐色が消え、この間に、開始剤である V-70 がヨウ素と反応してヨウ素化合物である重合開始化合物となったことが確認できた。さらに、上記の温度を維持して 5 時間重合を行い、この時点で反応溶液の一部をサンプリングした。このサンプリング物の固形分を測定したところ 23.3% であり、これに基づいて算出した重合率はほぼ 100% であった。なお

、重合率は、その他の例でもこの方法で算出した。また、GPCにて分子量を測定したところ、数平均分子量が5500、PDIが1.17であった。このポリマーはBzMA/HEMA=約90/10であった。また、このサンプリング物を水に添加したところ樹脂が析出し、このポリマーは水に不溶のポリマーであることが確認された。以上のようにして、Aのポリマーブロックを得た。

[0109] 次いで、上記反応溶液の温度を40℃にし、これに、BzMAを234.8部、メタクリル酸（以下MAAと略記）を57.2部添加して、4.5時間重合させた。その時点で一部をサンプリングしたところ、サンプリング物の重合率はほぼ100%であり、ほとんどのモノマーが重合していることが確認された。また、GPCにて分子量を測定したところ、数平均分子量で10800、PDIが1.23であった。Aのポリマーブロックの分子のピークが、高分子量へ移行し、Aのポリマーブロックのピークがほとんどないことから、A-Bブロックコポリマーになったことが推測された。また、このA-Bブロックコポリマーの数平均分子量から算出されるBのポリマーブロックの分子量は、 $10800 - 5500 = 5300$ であった。また、このBのポリマーブロックは、BzMA/MAA=80.4/19.6であり、Bのポリマーブロック自体の理論酸価は、 127.8 mg KOH/g である。また、A-Bブロックコポリマーの組成としては、BzMA/HEMA/MAA=85.3/3.8/10.9であり、理論酸価は 71.1 mg KOH/g である。この重合後のサンプリング物の酸価を、前記した酸価測定方法によって測定したところ、A-Bブロックコポリマーの酸価は 71.3 mg KOH/g であり、理論値とほぼ一致した。

[0110] 次いで、上記で得た重合溶液を攪拌しながら、28%アンモニア水40.3部、水235.8部を添加したところ、溶液は透明になり、ポリマーが溶解した。また、この溶液を水に添加したところ、若干青味のあるほぼ透明の水溶液となった。これは、Bのポリマーブロックの持つカルボキシ基が中和されてイオン化し、Bのポリマーブロックが水に溶解することによって、溶

液に微分散したためと考えられる。このことから、本発明で規定する A-B ブロックコポリマーとなっていることが示唆される。

[0111] 上記で得た A-B ブロックコポリマー中における A のポリマーブロックの占める割合は、配合上の値で 44.4% である。また、上記で得られた重合溶液の固形分を測定したところ 33.3% であり、配合上の理論値とほぼ合致した。このポリマー I の溶液を、ポリマー I-1 水溶液と称す。

[0112] 次に、上記のポリマー I-1 水溶液を 1000 部、イオン交換水 4000 部を 10 L のバットに入れ、ディスパーでよく攪拌した。次いで、pH を測定しながら、10% 酢酸水溶液を徐々に添加し、中和されてイオン化されているカルボキシ基 ($-\text{COO}^-$) をカルボキシ基 ($-\text{COOH}$) にすることによって水不溶化し、樹脂を析出させた。ポリマー I-1 水溶液中の A-B ブロックコポリマーは、酢酸水溶液を加えるごとに析出し、pH 7 付近で著しく増粘したが、pH 5 になるまで酢酸水溶液を加えて完全に中和して水不溶化させることにより、樹脂を析出させた。この溶液をろ過し、イオン交換水でよく洗浄してポリマー I-1 の水ペーストを得た。この水ペーストの固形分は 65.0% であり、酸価を測定したところ 70.9 mg KOH/g であり、数平均分子量は 10800、PDI は 1.23 であった。また、析出する前と析出後のサンプルについて赤外分光光度計にて測定したところ、変化は見られなかった。このようにして、ポリマー I-1 水溶液中から、ポリマー成分を水ペーストとして取り出した。これを、ポリマー I-1 水ペーストと称す。

[0113] [エマルジョン (Em-1) の合成]

次に、前記で使用した反応容器に滴下装置を取り付けて、まず、上記で得たポリマー I-1 の水ペースト 63.2 部 (ポリマー I-1 の含有量 = 41.1 部) に、28% アンモニア水を 3.5 部、イオン交換水を 285.3 部添加して、75℃ に加温し、ポリマー I-1 を水に溶解させた。その結果、微小に (僅かに) 青味を帯びた透明水溶液となった。該水溶液の一部をサンプリングし、レーザー光を当てたところ、レーザー光の光路が見られ、チンダル現象が確認された。そこで、光散乱粒度分布測定機にて水溶液中のポリマー

の平均粒子径の測定を試みた。使用した粒度測定機は「N I C O M P 3 8 0 Z L S - S」（インターナショナル・ビジネス社製）であり、以下の例でも同様に、この装置を用いてポリマーの平均粒子径の測定を試みた。

[0114] 上記の状態では平均粒子径の測定を試みたが、測定濃度を上げて粒子径の測定ができなかった。このことによって、水に不溶のAのポリマーブロックが非常に小さな微粒子状になっており、Bのポリマーブロックが水に溶解していることが示唆された。さらに、ポリマーI-1の平均粒子径は、上記した測定装置の検出限界以下である10nm以下の粒子径であると推測される。

[0115] 次に、75℃になったことを確認後、ポリマーI-1を水に溶解させた上記の溶液に、過硫酸カリウム（以下KPSと略記）を0.6部添加し、前記した滴下装置を用いて、アクリル酸ブチル（以下BAと略記）43.1部とスチレン（以下Stと略記）18.5部の混合液を2時間にわたって滴下した。すると、ほとんど透明だった溶液は、モノマー類を滴下して重合することによって、徐々に白色を帯びてきてエマルジョン水溶液となり、ポリマーIIを形成した。このポリマーIIをポリマーII-1と称す。上記したモノマー類の滴下を終了した後、5時間重合し、冷却して取り出した。その結果、若干透明感のある黄味の白色エマルジョン水溶液を得た。このエマルジョン水溶液をEm-1と称す。

[0116] 得られたEm-1の固形分を測定したところ、25.0%であり、理論値とほぼ一致した。また、光散乱粒度分布測定機にてEm-1中の粒子径を測定したところ、平均粒子径は89nmであった。また、pHは9.0であった。また、BM型粘度計にて、回転数60rpmにて粘度を測定したところ、5.9mPa・sであった。なお、以下における粘度も、同様にして測定した。

[0117] このEm-1は、保護コロイドであるポリマーIと被膜成分であるポリマーIIの割合が40:60で構成されており、また、このポリマーIIの組成は、BA/St=70/30であり、前記した理論Tgによる計算値のTgは-23℃である。また、Em-1の分子量を測定したところ、高分子量のピー

クであるポリマーIIと保護コロイドであるポリマーIのピークが重なって測定された。このポリマーIIのピークトップの分子量は10万であった。図1に、このGPCチャートを示した。図1において、流出時間14.310分がポリマーIIのピークであり、流出時間15.863分がポリマーIのピークである。流出時間14.310分は、ポリスチレン換算で10万の分子量である。

[0118] 〔実施例2～5〕ポリマーI-1を使用したエマルジョン（Em-2～Em-5）

それぞれのポリマー組成、配合量等を前記した実施例1と同様にして、本発明の実施例2～5のエマルジョン水溶液Em-2～Em-5をそれぞれ得た。詳しくは、保護コロイドであるポリマーIと被膜成分であるポリマーIIの比率が表1に記載したものになるように、ポリマーI-1とポリマーIIの比率を変えて、本発明の実施例2～5のエマルジョン水溶液Em-2～Em-5をそれぞれ得た。これらのエマルジョン水溶液の性状等を実施例1と同様にして求め、表1に、まとめて示した。なお、表1中に、実施例1のエマルジョン水溶液Em-1についての値も併せて示した。

[0119] 表1:各エマルジョン水溶液の性状等

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
エマルジョン水溶液の名称	Em-1	Em-2	Em-3	Em-4	Em-5
ポリマー比率（I／II）	40/60	35/65	50/50	60/40	65/35
平均粒子径（nm）	89	95	76	42	35
固形分（％）	25.0	25.0	24.9	25.1	25.0
pH	9.0	9.0	9.1	9.2	9.2
粘度（mPa・s）	5.9	4.9	6.2	7.8	8.1

[0120] 表1から、保護コロイドであるポリマーIの比率が多い方が、平均粒子径が小さくなっており、ポリマーIIの比率が多い方が、平均粒子径が大きくなっていることがわかる。また、いずれのエマルジョン水溶液も低粘度であることが確認できた。

[0121] 〔実施例6、7〕ポリマーI-1を使用したエマルジョン（Em-6、Em-7）

ポリマーIIの形成成分であるBAとStの比率を表2に示したように変えた以外は、実施例1のEm-1と同様にして、本発明のエマルジョン水溶液Em-6、Em-7を得た。これらの例は、BAとStの比率を変えることでポリマーIIのT_gを変化させ、ポリマーIIのT_gによる影響を検討するためのものである。これらのエマルジョン水溶液の性状等を実施例1と同様にして求め、表2に示した。なお、表2中に、実施例1のエマルジョン水溶液Em-1についての値も併せて示した。

[0122] 表2:各エマルジョン水溶液の性状等

	実施例1	実施例6	実施例7
エマルジョン水溶液の名称	Em-1	Em-6	Em-7
ポリマー比率(I/II)	40/60	40/60	40/60
ポリマーIIの組成	BA/St=7/3	BA/St=6/4	BA/St=5/5
ポリマーIIの理論T _g (°C)	-23	-10.7	3
平均粒子径(nm)	89	87	79
固形分(%)	25.0	25.0	25.0
pH	9.0	9.0	9.0
粘度(mPa·s)	5.9	6.0	5.9

[0123] [実施例8～10] ポリマーI-1を使用したエマルジョン(Em-8～Em-10)

ポリマーIIを形成する成分の組成を表2に示したように変えた以外は、実施例1と同様にして、本発明のエマルジョン水溶液Em-8～Em-10を得た。これらのエマルジョン水溶液の性状等を実施例1と同様にして求め、表3に示した。なお、表3中に、実施例1のエマルジョン水溶液Em-1についての値も併せて示した。

[0124]

表3:各エマルジョン水溶液の性状等

	実施例1	実施例8	実施例9	実施例10
エマルジョン水溶液の名称	Em-1	Em-8	Em-9	Em-10
ポリマー比率 (I / II)	40/60	40/60	40/60	40/60
ポリマーIIの組成	BA/St =7/3	BA/St=7/3 に EDMAを1%添加	BA/St/ACMP =4/2/2	BA/St/PAMA =4/2/2
ポリマーIIの理論T _g (°C)	-23	-23	(-20°C以下)	13.3
平均粒子径(nm)	89	90	87	102
固形分(%)	25.0	25.2	24.8	25.2
pH	9.0	9.2	9.1	8.7
粘度(mPa・s)	5.9	5.7	5.8	7.1

EDMA: ジエチレングリコールジメタクリレート

ACMP: パラクミルフェニルエチルメタクリレート(新中村化学社製)

PAMA: モノメタクリロイロキシエチルフタル酸

[0125] Em-8では、ポリマーIIの形成成分に二官能性メタクリレートであるジエチレングリコールメタクリレートを添加することで、ポリマーIIに架橋構造を取らせ、強靱な被膜とすることを目的とした。Em-8の乾燥被膜をTHFに浸漬させたところ、膜はボロボロになったがTHFに不溶であり、この系ではポリマーIIが十分に架橋していることが確認された。また、Em-9では、ポリマーIIにパラクミル基である多環芳香族環を導入することで、印刷する基材に対しての密着性を向上させることを目的とした。また、Em-10では、ポリマーIIに芳香族環且つカルボキシ基を導入させることで、Em-9と同様の効果を狙ったものである。ただし、Em-10で使用したPAMAはカルボキシ基を有しているので、上述したエマルジョンの重合過程において、PAMAのカルボキシ基が中和されたためか、エマルジョン水溶液は半透明性が失われ、若干青味のある白色エマルジョンとなった。上記の結果より、様々なモノマーがポリマーIIを形成するモノマーとして適用でき、このことでエマルジョンに新たな特性の付与が可能になることが確認された。

[0126] [実施例11～14] ポリマーI-1を使用したエマルジョン (Em-11～Em-14)

次に、ポリマーIIを形成する成分を表4に示した組成にして、実施例1のEm-1よりもT_gを増大させたエマルジョンをそれぞれ作成した。これら

のエマルジョン水溶液の性状等を実施例 1 と同様にして求め、表 4 に示した。なお、表 4 中に、実施例 1 のエマルジョン水溶液 Em-1 についての値も併せて示した。

[0127] 表 4: 各エマルジョン水溶液の性状等

	実施例 1	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
名称	Em-1	Em-11	Em-12	Em-13	Em-14
ポリマー比 (I / II)	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60
ポリマー II の組成	BA/St =7/3	BMA/St =7/3	BMA/ DCPDMA/St =33.4/33.3/33.3	MMA/BMA /BA/MAA =28/67/4.5/0.5	MMA/BMA /BA =53/30/17
ポリマー II の理論 T _g	-23°C	47.5°C	50°C	46°C	60°C
平均粒子径 (nm)	89	89	93	84	81
固形分 (%)	25.0	24.8	24.9	24.9	25.1
pH	9.0	9.1	9.1	9.0	9.0
粘度 (mPa·s)	5.9	5.9	6.3	8.2	6.0

BMA: メタクリル酸ブチル

DCPDMA: ジシクロペンタニルエチルメタクリレート (日立化成社製、品名 FA-512M)

MMA: メタクリル酸メチル

[0128] Em-11 は、実施例 1 で使用したポリマー II の BA を BMA に変えて T_g を向上させたものである。また、Em-12 は、この Em-11 のポリマー II のモノマー類に空気乾燥性があるジシクロペンタニルを導入して、さらに密着性を向上させたものである。また、Em-13 と 14 は、ポリマー II の組成にスチレンを含有せず、すべてメタクリレートで構成したものである。

[0129] [実施例 15 ~ 18] ポリマー I-1 を使用したエマルジョン (Em-15 ~ Em-18)

次に、ポリマー II を形成する成分を表 5 に示したようにして、機能性のモノマーを導入したエマルジョンを作製した。これらのエマルジョン水溶液の性状等を実施例 1 と同様にして求め、表 5 に示した。なお、表 5 中に、実施例 1 のエマルジョン水溶液 Em-1 についての値も併せて示した。

[0130]

表5:各エマルジョン水溶液の性状等

	実施例1	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
名称	Em-1	Em-15	Em-16	Em-17	Em-18
ポリマー比率(I/II)	40/60	40/60	40/60	40/60	40/60
ポリマーIIの組成	BA/St =7/3	MMA/CHA /RUVA =50/30/20	MMA/2EHA /GMA =45/45/10	MMA/2EHA /17FE =40/10/50	MMA/BMA /BA/P1M =50/30/17/1
ポリマーIIの理論T _g	-23°C	68.1°C	-16.4°C	23.7°C	60°C
平均粒子径(nm)	89	99	88	73	88
固形分(%)	25.0	25.2	24.8	25.2	24.7
pH	9.0	9.2	8.2	9.2	8.8
粘度(mPa・s)	5.9	6.3	5.7	4.9	8.8

RUVA:2-(2'-ヒドロキシ-5-メタクリロイロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール
(大塚化学社製、品名RUVA93、ホモポリマーT_g71°Cカタログより)

CHA:アクリル酸シクロヘキシル

2EHA:アクリル酸2-エチルヘキシル

GMA:メタクリル酸グリシジル

17FE:メタクリル酸ヘプタデカフルオロデシル(ホモポリマーT_g8°C)

P1M:メタクリロイロキシエチルリン酸(共栄社化学製、品名P-1M)

[0131] Em-15のポリマーIIの形成に用いたRUVAは、ポリマーIIに紫外線吸収能を付与して、実施例1のEm-1よりも耐光性を向上させる働きをさせるためのものである。なお、RUVAは粉体であるので、予め他のモノマーに混合溶解させて滴下した。Em-16は、ポリマーIIにグリシジル基を含有させ、塗膜として時に、ポリマーIのカルボキシ基とポリマーIIのグリシジル基が反応して架橋被膜となるものであり、自己反応性エマルジョンである。なお、Em-16の合成では、ポリマーIを水に溶解させる際のアンモニアは、ポリマーIのカルボキシ基に対して80mol%使用した。Em-17は、ポリマーIIの形成成分にフッ素系モノマーを含有させることで、撥水性、撥油性を発揮して耐汚染性の効果があるエマルジョンとすることを目的としたものである。Em-18は、ポリマーIIにリン酸基を導入することで、無機物、ガラス、金属板への密着性を向上させることを目的としたものである。なお、P1Mは、本発明で用いるエマルジョン重合ではリン酸基が中和されて活性剤として働く可能性があるが、特に問題はない。上記したように様々なモノマーがポリマーIIを形成するモノマーとして適用でき、このことでエマルジョンに新たな特性の付与が可能になることが確認された。

[0132] [実施例19] ポリマーI-1の合成とそれを使用したエマルジョン(Em-19)

本実施例では、実施例 1 で行った樹脂の析出を行うことなく、A-B ブロックコポリマーを重合後、アンモニアで中和して得られる有機溶剤を含んだポリマー I-1 水溶液をそのまま使用して、実施例 1 と同様にして、エマルジョン水溶液を得ることを検討した。具体的には、実施例 1 で使用したと同様の装置に滴下装置を装着し、実施例 1 で得られたポリマー I-1 水溶液、すなわち、BDG を含有した状態でポリマー I-1 を 123.4 部、28% アンモニア水 3.5 部、イオン交換水 225.1 部を混合して均一化した。

[0133] 次いで、実施例 1 と同様にして、KPS 0.6 部を添加し、BA 18.5 部と St 43.1 部の混合液を、1.5 時間かけて徐々に滴下し、次いで 5 時間重合した。特に析出や沈降物などは見られず、実施例 1 の Em-1 と同様にエマルジョン水溶液 Em-19 を得ることができた。青味のある白色エマルジョン水溶液であった。その固形分は 25.4% であり、pH は 9.1 であった。

[0134] 上記のことは、有機溶剤の BDG を含有している系でも重合できることを示しており、得られた Em-19 は、ポリマー I とポリマー II の比率が 40/60 であり、ポリマー II の組成が BA/St = 3/7 であり、そのポリマー II の理論 T_g は 35℃ であった。また、粒子径は 102 nm であり、スチレンを多く含有するためか粒子径が若干大きく、実施例 1 の Em-1 よりも白色が強いエマルジョン水溶液であった。

[0135] [実施例 20~23] ポリマー I-2~5 の合成とそれを使用したエマルジョン (Em-20~Em-23)

実施例 1 と同様の装置を使用し、下記のようにして実施例 1 で得たポリマー I-1 と異なるポリマー I-2~5 を合成し、これを用いてエマルジョン Em-20~Em-23 を得た。まず、下記のようにして A のポリマーブロックを合成した。具体的には、反応装置に、有機溶剤としてトリプロピレンジリコールモノメチルエーテルを 187.1 部、重合開始化合物としてのヨウ素化合物を得るため、ヨウ素を 1.1 部と、V-70 を 4.0 部、触媒としてジフェニルメタンを 0.9 部、さらに、メタクリル酸シクロヘキシル (以

下、CHMAと略記)を45.4部、BzMAを19.0部仕込んで、窒素をバブリングしながら40℃に加温した。3時間でヨウ素の褐色が消え、この間に、開始剤であるV-70がヨウ素と反応してヨウ素化合物である重合開始化合物となった。次いで、上記の温度を維持して5時間重合を行い、この時点で反応溶液の一部をサンプリングした。このサンプリング物の固形分を測定したところ27.0%であり、これに基づいて算出した重合率はほぼ100%であった。また、GPCにて分子量を測定したところ、数平均分子量が4700、PDIが1.11であった。このポリマーはCHMA/BzMA=70.5/29.5であった。また、このサンプリング物を水に添加したところ、樹脂が析出し、このポリマーは水に不溶のポリマーであることが確認できた。以上のようにしてAのポリマーブロックを得た。

[0136] 次いで、上記反応溶液の温度を40℃にし、これに、CHMAを18.1部、MMAを21.6部、MAAを13.9部添加し、4.5時間重合させた。その時点で一部をサンプリングしたところ、サンプリング物の重合率はほぼ100%であり、ほとんどのモノマーが重合していることが確認された。また、GPCにて分子量を測定したところ、数平均分子量で10900、PDIが1.22であった。Aのポリマーブロックの分子のピークが、高分子量へ移行し、Aのポリマーブロックのピークがほとんどないことから、A-Bブロックコポリマーになったことが推測された。また、このA-Bブロックコポリマーの数平均分子量から算出されるBのポリマーブロックの分子量は、 $10900 - 4700 = 6200$ であった。また、このBのポリマーブロックは、CHMA/MMA/MAA=33.8/40.3/25.9であり、Bのポリマーブロック自体の理論酸価は、 169.0 mg KOH/g である。また、A-Bブロックコポリマーの組成としては、CHMA/BzMA/MMA/MAA=53.8/16.1/18.3/11.8であり、その理論酸価は 78.3 mg KOH/g である。この重合後のサンプリング物の酸価を、前記した酸価測定方法によって測定したところ、A-Bブロックコポリマーの酸価は、 78.3 mg KOH/g であり、理論値とほぼ一致

した。

[0137] 次いで、上記で得た重合溶液を攪拌しながら、トリエタノールアミン 24 . 1 部、水 163 . 0 部を添加したところ、溶液は透明になり、ポリマーが溶解した。また、この溶液を水に添加したところ、若干青味のあるほぼ透明の水溶液となった。これは、A-B ブロックコポリマーの B のポリマーブロックの持つカルボキシ基が中和されてイオン化し、B のポリマーブロックが水に溶解することによって、A-B ブロックコポリマーが溶液に微分散したものと考えられる。このことから、本発明で規定する A-B ブロックコポリマーとなっていることが示唆される。得られた A-B ブロックコポリマー中における A のポリマーブロックの占める割合（含有量）は、54 . 6 % であった。

[0138] また、上記で得た水溶液の固形分を測定したところ、25 . 1 % であり、配合上の理論値とほぼ合致した。以下、このポリマー I の溶液をポリマー I-2 水溶液と称す。

[0139] 次に、実施例 1 で行ったと同様にして樹脂を析出させ、ポリマー I-2 の水ペーストを得た。この水ペーストの固形分は 58 . 0 % であり、また、酸価を測定したところ 78 . 1 mg / KOH であり、その数平均分子量は 10900、PDI は 1 . 19 であった。また、析出する前と析出後の赤外分光光度計にて測定したところ、変化は見られなかった。このようにしてポリマー I-2 水溶液から、ポリマー I-2 のポリマーを取り出した。

[0140] また、このポリマー I-2 を得た操作と同様にして、ポリマー I-3 ~ I-5 を得た。具体的には、使用したモノマーをポリマー I-2 と同じ組成とし、表 6 に示したように A のポリマーブロック、B のポリマーブロックの分子量、酸価を変化させ、A-B ブロックコポリマーであるポリマー I-3 ~ I-5 を得た。得られた各ポリマーの物性等を表 6 中に実施例 20 で得られたポリマー I-2 と合わせて記載した。実施例 21 のポリマー I-3 の合成では、ヨウ素、V-70、触媒の量を変えずに実施例 20 の場合と同様にし、モノマーの量を倍使用した。また、実施例 22 のポリマー I-4 の合成では、実施例 2

0におけるBのポリマーブロックの量のみを倍使用した。また、実施例23のポリマーI-5では、実施例22のポリマーI-4の合成の場合と比べてBのポリマーブロックのメタクリル酸量を1/2量にし、さらに、減じた分をMMAに加えて重合したA-Bブロックコポリマーである。上記のようにして合成したポリマーI-3~I-5は、重合固形分が40%、中和後のポリマー成分が25%になるように、実施例20の場合と同様にトリエタノールアミン水溶液で中和した。加えて、実施例1のポリマーI-1の合成の場合と同様にしてポリマーを析出させ、水ペーストをそれぞれ得た。

[0141] 表6: ポリマーI-2~I-5の組成及び性状等

		実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
ポリマーI		ポリマーI-2	ポリマーI-3	ポリマーI-4	ポリマーI-5
A ブ ロ ッ ク	モノマー組成	CHMA/BzMA=70.5/29.5			
	数平均分子量	4700	8900	4800	4700
	PDI	1.11	1.24	1.13	1.12
	重合率	ほぼ 100%	ほぼ 100%	ほぼ 100%	ほぼ 100%
B ブ ロ ッ ク	モノマー組成	CHMA/MMA/MAA =33.8/40.3/25.9			CHMA/MMA/MAA =33.8/53.2/13
	分子量	6200	9900	8900	9200
	酸価	169.0	169.0	169.0	84.8
A B ブ ロ ッ ク コ ポ リ マ ー	組成	CHMA/BzMA /MMA/MAA =53.8/16.1/ 18.3/12	CHMA/BzMA /MMA/MAA =53.8/16.1/ 18.3/12	CHMA/BzMA /MMA/MAA =47.6/11/ 25.2/16.2	CHMA/BzMA /MMA/MAA =47.6/11/ 33.3/8.1
	数平均分子量	10900	18800	13700	13900
	PDI	1.22	1.43	1.37	1.34
	酸価	78.3	78.3	105.7	52.8
	AB中のAの割合	54.6%	54.6%	37.5%	37.5%
	重合率	ほぼ 100%	ほぼ 100%	ほぼ 100%	ほぼ 100%
水ペースト固形分		58.0%	66.1%	55.3%	65.8%

[0142] 実施例21のポリマーI-3の合成では、より高分子量のものにするために、開始化合物であるヨウ素とV-70の量を少なくしたので、PDIが実施例20のポリマーI-2よりも若干広くなった。しかし、GPCにおいてAのブロックポリマーのピークに比べ、A-Bブロックコポリマーのピークが高分子量側へと移動して高分子量化されていることから、得られたポリマーは、A-Bブロックコポリマーであることが確認できた。また、PDIの値も本発明において規定する範囲のものであった。また、実施例22のポリマーI-4、実施例23のポリマーI-5の場合は、実施例20のポリマーに比べて

、Bのポリマーブロックの比率を増量させたため、実施例21と同様に、得られたA-BブロックコポリマーのPDIが若干広くなったと考えられる。

[0143] 次に、上記で合成したポリマーI-2～I-5を使用して、表7の如く、実施例1と同様にして、エマルジョン水溶液をそれぞれ作製した。また、各エマルジョン水溶液の物性を表7に併せて示した。

[0144] 表7:各エマルジョン水溶液の性状等

	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23
エマルジョン水溶液の名称	Em-20	Em-21	Em-22	Em-23
使用ポリマーI	I-2	I-3	I-4	I-5
ポリマー比率(I/II)	50/50	50/50	35/65	35/65
ポリマーIIの組成	BMA/St =7/3	BMA/St =7/3	MMA/BMA/BA =53/30/17	MMA/BMA/BA =53/30/17
ポリマーIIの理論T _g (°C)	47.5	47.5	60	60
平均粒子径(nm)	79	89	90	103
固形分(%)	25.1	25.3	25.2	25.1
pH	9.1	9.1	9.2	9.2
粘度(mPa·s)	5.9	9.0	9.4	8.4

[0145] 表7に示したように、ポリマーIとポリマーIIの質量比が同じであるのに対し、実施例20のポリマーI-2を使用した場合に比較し、実施例21のポリマーI-3を使用した場合は、エマルジョンの粒子径が大きく、その粘度が高いものになった。その原因としては、以下のことが考えられる。すなわち、ポリマーI-3のAのポリマーブロックの分子量が大きいため、水に溶解した際に、Aのポリマーブロック粒子の粒子径が大きく、その平均粒子径はすでに50nmであったので、得られるエマルジョンの粒子径も大きくなり、また、Bのポリマーブロックが高酸価であり且つ分子量が大きいため、エマルジョン水溶液の粘度が大きくなったと考えられる。実施例22で使用するポリマーI-4は、実施例1のポリマーI-1と同様に微分散しており、Aのポリマーブロックの平均粒子径は測定できなかった。この点は、実施例20で使用するポリマーI-2も同様である。しかし、表7に示したように、ポリマーIとポリマーIIの質量比の違いから、実施例22のEm-22のエマルジョン粒子では、ポリマーI-4の微分散された粒子に、ポリマーIIが多く取り込まれることで、エマルジョンの粒子径が増大し、また、粘度も高いものになったと考えられる。実施例23で使用するポリマーI-5は、Bのポリマーブ

ロックの分子量は大きい、表6に示されているように、他のポリマーIに比べてその酸価が低いため、溶解性が低下し、ポリマーIIを取り込んでも、Bのポリマーブロックが水に溶解して広がらず粒子の近傍にいることから、見かけ上、エマルジョン粒子径が大きくなったと考えられる。

[0146] 〔実施例24～28〕ポリマーI-1を使用したエマルジョン（Em-24～Em-28）

それぞれのポリマー組成、配合量等を前記した実施例1と同様にして、保護コロイドであるポリマーIと被膜成分であるポリマーIIの比率が表8に記載したものになるように、ポリマーI-1とポリマーIIの比率を変えて、本発明の実施例24～28のエマルジョン水溶液Em-24～Em-28をそれぞれ得た。表8に、これらのエマルジョン水溶液の性状等を、まとめて示した。これらのエマルジョンは、ポリマーIの含有量を少なくして、高分子量ポリマーであるポリマーIIの比率を増加させたものである。

[0147] 表8:各エマルジョン水溶液の性状等

	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28
エマルジョン水溶液の名称	Em-24	Em-25	Em-26	Em-27	Em-28
ポリマー比率（I / II）	30/70	25/75	20/80	15/85	10/90
使用ポリマー I	ポリマーI-1				
ポリマー II の組成	BA/EDMA=98/2				
ポリマー II のT _g	約-54℃				
平均粒子径（nm）	84	97	117	147	210
固形分（%）	25.1	25.0	25.0	24.8	24.7
pH	9.0	9.0	8.9	8.7	8.7
粘度（mPa・s）	5.9	5.7	4.9	4.7	4.7

[0148] 表8からも明らかなように、保護コロイドであるポリマーIの比率が多い方が、平均粒子径が小さくなっており、一方、ポリマーIIの比率が多い方が、平均粒子径が大きくなっている。また、Em-24～Em-28のいずれのエマルジョン水溶液も低粘度であることが確認できた。また、驚くべきことに、ポリマーIの量が少なくてもほとんど析出や凝集がなく、安定なエマルジョンを得ることができることが分かった。また、溶解しているAのポリマーブロックを有するポリマーIが少なくなるほどに、その粘度が下がっているこ

とも確認できた。

[0149] 〔比較例１〕ランダムポリマーの合成とそれを使用したエマルジョン

実施例１と同様の装置に滴下装置を取り付け、BDG 828.4部を仕込んで、65℃に加温した。別容器に、BzMA 447.8部、HEMA 19.8部、MAA 57.2を混合して攪拌し、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(以下V-65と略記)21.0部を添加してV-65をモノマー溶液に溶解させた。そして、これを滴下装置に仕込んで、モノマーの混合溶液の1/3を添加し、次いで1.5時間かけて滴下した。その温度で6時間重合し、28%アンモニア水40.3部、水235.8部を添加したところ、透明に溶解した。

[0150] また、この中和された樹脂溶液を水に添加したところ、透明の水溶液となった。これは、本発明の実施例のブロックコポリマーが、若干青味のあるほぼ透明の水溶液となったことと明らかに異なる。この違いは、本発明の実施例で用いたA-Bブロックコポリマーは、Aのポリマーブロックの部分が粒子を形成するのに対して、比較例１のポリマーは、カルボキシ基がランダムにポリマーに導入されており、この部分がアルカリでイオン化されることで、ポリマー全体が水に溶解したためである。比較例１のポリマーの数平均分子量は11000であり、PDIが1.92であった。固形分は、33.3%でありほぼ重合率は100%であった。酸価は71.3mg/KOHであった。このポリマーは、実施例１のA-Bブロックコポリマーの全組成からなるランダムポリマーである。

[0151] 次いで、比較例１のポリマー溶液を実施例１と同様にして析出させ、水ペーストを得た。固形分は65.0%であった。酸価を測定したところ、71.0mg/KOH、数平均分子量は11000、PDIは1.89であった。また、析出する前と析出後の固形分を赤外分光光度計にて測定したところ、変化は見られなかった。次いで、この水ペーストを使用して、実施例１と同様にして、エマルジョン水溶液を合成した。この水ペーストをアルカリで中和したところ、透明の水溶液となり、水に溶解した。レーザーを当てても

チンダル現象は見られなかった。

[0152] 次いで、75℃になったことを確認後、上記の水溶液にKPS（過硫酸カリウム）を0.6部添加し、BAを43.1部、Stを18.5部の混合液を、2時間にわたって滴下した。すると、透明の溶液から、モノマー類を滴下して重合することによって、徐々に黄味の白色を帯びてきてエマルジョン水溶液となり、比較ポリマーIIを形成した。滴下終了後、5時間重合し、冷却して取り出した。この結果、若干透明感のある黄味の白色エマルジョン水溶液を得た。このエマルジョン水溶液を比較Emと称す。

[0153] 比較Emの固形分を測定したところ、25.1%であり、ほぼ理論値と一致した。また、光散乱粒度分布測定機にて測定したところ、この平均粒子径は79nmであった。pHは9.0であった。また、粘度は20.5mPa・sであり、実施例のエマルジョン水溶液に比べて粘度が格段に高かった。

[0154] これは、比較Emでは、保護コロイドとして使用したランダムポリマーは水溶性であり、本発明の実施例のようにA-Bブロックコポリマーでないために、水に溶解している分、粘度が高い結果であった。この比較Emは、保護コロイドであるランダムポリマーと被膜成分であるポリマーIIの割合が40:60である。また、この比較EmにおけるポリマーIIの組成は、BA/St=70/30であり、Tgは-23℃である。また、この分子量を測定したところ、高分子量のピークであるポリマーIIと保護コロイドであるランダムポリマーのピークが重なって測定された。また、このポリマーIIのピークトップの分子量は10万であった。

[0155] [実施例29] 染料インクの作製

実施例1で得られたエマルジョン水溶液Em-1を用い、以下の配合で染料インクを作成した。

ダイレクトブルー86	5部
実施例1で得られたエマルジョン水溶液Em-1	8部
1,2-ヘキサンジオール	3部
グリセリン	15部

プロピレングリコール	15部
サーフィノール465（エア・プロダクツ社製）	1部
水	53部

上記を配合し、ディスパーを使用してよく混合均一化し、 $10\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過した。得られたインクの粘度は $3.59\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0156] 〔比較例2〕染料インクの作製

また、実施例29において、実施例1のエマルジョン水溶液Em-1の代わりに比較例1で得られたエマルジョンの比較Emを使用して同様に染料インクを作成した。得られたインクの粘度は $4.51\text{mPa}\cdot\text{s}$ であった。すなわち、実施例29の本発明のエマルジョン水溶液を用いた場合の粘度は低く、比較Emを用いた比較例2のインクの場合では粘度が高い結果であった。これは、比較Emは水溶性のポリマーなので、インクの粘度が上昇してしまったためと考えられる。

[0157] （評価）

実施例29と比較例2の染料インクをカートリッジに装填し、セイコーエプソン社製インクジェットプリンターEM930C（商品名）にて、米国ゼロックス社製ゼロックス紙4024（商品名）に、高速印刷ドラフトモードにて各色でベタ印刷を行った。この結果、実施例1のEm-1を使用した実施例29のインクでの印画は、100枚印刷しても、ヘッドの詰まりもなく、印画物のカスレやスジの発生もなく良好な印画状態を示した。しかし、比較Emを使用した比較例2のインクでは、10枚の印刷で、印画部にスジがみられ、徐々にスジやカスレが多くなって、31枚で印画できなくなった。この理由は、比較例のインクに使用したポリマーが水溶性であるための粘度が高いことと、溶解しているポリマー成分が多いことによる非ニュートニアン的粘性のため、吐出安定性に欠けたものと考えられる。一方、本発明の実施例のインクの場合では、その被膜成分が粒子化しているための低粘度化による吐出安定性が良好となったためと考えられる。

[0158] また、印画を停止して24時間放置し、再度同様の印刷試験を行って、インクの再溶解性を試験した。その結果、実施例29のインクでは問題なく印刷できた。しかし、比較例2のインクでは印刷できなかった。これは、本発明の実施例29のインクでは、インク中のブロックコポリマーの高酸価であるBのポリマーブロックが容易に水に溶解するため、ヘッドで乾燥しても再度の溶解性を示し、印画できるようになったためと考えられる。

[0159] 以上のことを、エマルジョン水溶液Em-1に代えて実施例2～5のエマルジョン水溶液Em-2～Em-5を用いてインクを作製して行っただが、同様の結果を得ることができた。特に、実施例5のような、保護コロイドが多いエマルジョンでも問題なく印画できることが明らかとなり、粒子化していることが重要であることがわかった。また、実施例のエマルジョン水溶液を含むインクによって得たいずれの印画物も、印画した直後の印画物、1時間放置後の印画物を指でこすっても脱離することがなく、密着性も良好であった。

[0160] 〔実施例30〕インクジェット用の赤色顔料着色組成物および水性顔料インクの作製

実施例6で作製したエマルジョン水溶液Em-6を用い、以下のようにして顔料インクを得た。赤色顔料であるC. 1. ピグメントレッド122（ジメチルキナクリドン顔料：大日精化工業社製）を200部、顔料分散剤として、実施例1で作製したポリマーI-1の水溶液を120部、BDGを80部、水400部をディスパーで混合攪拌しミルベースを調製した。次いで、横型媒体分散機「ダイノミル0.6リットルECM型」（商品名、シンマルエンタープライゼス社製、ジルコニア製ビーズ；径0.5mm）を使用し、周速10m/sで分散処理を行った。2時間分散したところで分散を終了した。次いで、この分散液を遠心分離処理（7500回転、20分間）し、その顔料溶液を、10μmのメンブレンフィルターでろ過し、イオン交換水で調整して顔料濃度が14%である顔料分散液とした。この顔料分散液の平均粒子径を測定したところ、平均粒子径が102nmであった。粘度は3.66

mPa・sであった。

[0161] 次に、このインクジェット用赤色水性顔料分散液を使用し、上記の顔料分散液40部に対し、実施例6で得られたエマルジョン水溶液Em-6を22.4部、BDG1.8部、1,2-ヘキサジオール5部、グリセリン10部、サーフィノール465を1部、水20.2部を加え攪拌した。十分攪拌した後、ポアサイズ10 μ mのメンブランフィルターで濾過を行い、インクジェット用の赤色水性顔料インク-1を得た。この粘度は2.99mPa・sであった。

[0162] [実施例31] インクジェット用の青色、黄色、黒色の各顔料着色組成物および水性顔料インクの作製

実施例30と同様にして、インクジェット用の青色、黄色、黒色の各顔料着色組成物および各色顔料インクを作製した。すなわち、実施例30で使用した赤色顔料の代わりに、青色顔料として、C.I.ピグメントブルー15:3（大日精化工業社製、シアニンプルーA220JC）を、黄色顔料として、C.I.ピグメントエロー74（大日精化工業社製、セイカファーストエロー2016G）を、黒色顔料として、C.I.ピグメントブラック7（デグサ社製、S170）をそれぞれに使用して、青色、黄色、黒色の各着色顔料分散液を得た。表9に、得られた着色顔料分散液の顔料の平均粒子と粘度をそれぞれ示した。

[0163] 表9:各着色顔料分散液の性状

	青色顔料分散液	黄色顔料分散液	黒色顔料分散液-1
分散後の顔料平均粒子径	111nm	120nm	131nm
粘度(mPa・s)	3.12	2.80	4.00

[0164] 次いで、上記で得た青色、黄色、黒色の各着色顔料分散液をそれぞれに用い、実施例30で使用したエマルジョン水溶液Em-6を下記に変えた以外は同様にして、各色のインクジェット用の水性顔料インクを調製した。具体的には、各色インクに添加するエマルジョンバインダーに、それぞれ下記のものを用い、下記のインクを得た。具体的には、実施例7で得られたエマルジョン水溶液Em-7を使用して、インクジェット用青色水性顔料インク（

粘度 $2.55 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) を得た。実施例 15 で得られたエマルジョン水溶液 Em-15 を使用して、インクジェット用黄色水性顔料インク (粘度 $2.22 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) を得た。実施例 11 で得られたエマルジョン水溶液 Em-11 を使用して、インクジェット用黒色水性顔料インク-1 (粘度 $3.23 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) を得た。この結果、調製したすべてのインクにおいて、低粘度化が達成されていることを確認した。

[0165] 上記で調製した各色インクを用いて実施例 29 で行ったと同様に高速印刷試験して、インクを評価した。その結果、実施例 31 で調製したすべてのインクにおいて良好な印刷性を示した。また、実施例の上記各色インクを用いた場合は、添加したエマルジョンバインダーの B のポリマーブロックの高酸価による水溶解性がインクに付与されたため、ヘッドでインクが乾燥してもすぐに溶解して印字できるようになっていることも確認できた。

[0166] また、上記実施例 31 で調製した各色インクをそれぞれ、 70°C で一週間放置したところ、平均粒子径、粘度の変化がなかった。その理由は、顔料を分散する分散剤とエマルジョン粒子の保護コロイドが、ポリマー I-1 で同様であるために、安定性が向上したものと考えられる。表 10 に、実施例 31 で調製した各インクの性状をまとめて示した。

[0167] 表 10: 各色の水性顔料インクの性状

	赤色顔料 水性インク	青色顔料 水性インク	黄色顔料 水性インク	黒色顔料 水性インク-1
インクの顔料平均粒子径 (nm)	102	111	120	131
インク調整直後の粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	2.99	3.12	2.80	4.00
70°C 保存後の平均粒子径 (nm)	103	110	115	122
保存後の粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	3.00	3.12	2.87	4.02

[0168] また、実施例 30 と 31 で調製したインクジェット用の水性顔料インクを用い、実施例 29 で行った印刷試験において、普通紙の代わりに、PET フィルム、塩化ビニルシートをそれぞれに使用して、ベタ刷り印刷を行った。そして、印刷後、 70°C の乾燥機に 5 分入れて乾燥した。その結果、印刷部は、すべて良好な膜物性であり、セロテープ (登録商標) を貼って一気に引き剥がすテープ剥離試験 (以下、テープ剥離試験と呼ぶ) でも印刷物は取れ

ず、また、爪で引っかいても印刷物は取れなかった。すなわち、上記のインクはいずれも、良好なフィルム密着性を示すことが確認された。

[0169] 〔実施例 3 2〕 インクジェット用の黄色顔料インクの作製

実施例 3 1 で調製した黄色の水性顔料インクに用いた Em-15 を、Em-9 に変えた以外は同様にしてインクを調製した。そして、得られた水性顔料インクを用い、前記したと同様にベタ刷り印刷を行ったところ、同様に良好な、吐出安定性、再溶解性、耐物性に優れた印画物を与えた。この 2 つのベタ刷り印刷物をスーパー UV にて、10 時間紫外線照射を行った。その結果、その照射前と照射後の色差は、Em-15 を使用したインクでは 1.00 以内であったが、Em-9 を使用したインクの色差は 2.00 以上であり、エロー顔料はほとんど発色していなかった。これは、Em-15 のポリマー II に含まれる紫外線吸収基が紫外線を吸収したことで、Em-15 を使用したインクのエロー顔料の耐光性を向上させたものと考えられる。

[0170] 〔実施例 3 3〕 インクジェット用の黒色顔料インク 2～6 の作製

実施例 3 1 で調製した黒色顔料分散液-1 を使用し、これにエマルジョンバインダーとして、エマルジョン水溶液、Em-1、Em-8、Em-12、Em-13、Em-14 のそれぞれを使用して、実施例 3 0 と同様にしてインクをそれぞれ作製した。得られた各インクは次の物性であった。先に得た黒色顔料水性インク-1 と合わせて表 11 にまとめて示した。

[0171] 表 11: 黒色の水性顔料インクの性状

黒色顔料水性インク	-1	-2	-3	-4	-5	-6
エマルジョン水溶液	Em-11	Em-1	Em-8	Em-12	Em-13	Em-14
顔料平均粒子径 (nm)	131	129	130	132	130	131
調製直後のインク粘度 (mPa·s)	4.00	4.02	4.02	4.03	4.03	4.02

[0172] 上記で得た黒色顔料インク 1～6 を前記した評価試験に用いた装置のカートリッジにそれぞれ装填して、シュリンク PET フィルム（厚み 40 μ m、熱収縮率 90℃、10 秒で 76%）に 5 cm 枠の縦帯状に印刷し、印刷物を乾燥してラベルを作成し、各インクを評価した。その結果、すべてのインクについて、前記したと同様に問題なく印刷でき、さらに、その再溶解性も

良好なことを確認した。そのラベルをシュリンクさせずに密着性の試験として、セテープ剥離試験を行ったところ、印刷物はすべて剥離せず、良好な密着性を示した。

[0173] 次いで、プレートに、上記で得た各ラベルを固定して、90℃の熱水に10秒間浸漬させ熱処理し、50%収縮させた。このシュリンクラベルを、前記したようにテープ剥離試験、手で100回もんでみて塗膜の割れがどうかの手もみ試験を行った。その結果、黒色顔料水性インク-1、-4、-5及び-6とも、テープ剥離試験での膜の脱離はなく、手もみ試験でもほとんど脱落がなく、良好な密着性を示した。しかし、黒色顔料水性インク-2では、Tgが低いためか、テープ剥離試験では、膜がセロテープ（登録商標）の貼ったところが全てはがれる現象がみられ、手もみでも若干膜が欠落した。このことは、本発明でのエマルジョン水溶液でも、用途に合わせてそのTgを調整して使用することがより好ましいことが示唆された。また、黒色顔料水性インク-3では、シュリンクラベルに対するテープ剥離試験では、黒色顔料水性インク-1、-4、-5、-6の密着性までの性能は得られず、テープ剥離試験では一部分が剥がれる結果であった。黒色顔料水性インク-3に使用したエマルジョンは架橋構造を有するポリマーIIであるため、架橋構造をとっていない黒色顔料水性インク-2よりは良好な密着性を示したものと考えられる。また、実施例24～28で得られたエマルジョンEm-24～Em-28で同様に行っても、上記と同様の結果を得ることができた。

[0174] [実施例34] インクジェット用の黄色顔料着色組成物およびインクの作成
実施例20～23で得たポリマーI-2～I-5の水溶液を顔料分散剤として使用し、実施例30と同様にして黄色の顔料分散液を得た。その際、顔料には黄色顔料であるアゾ系黄色顔料PY-74（セイカファーストエロー2016G／大日精化工業社製）を使用した。表12に、この結果を、保存安定性試験の結果とともに示した。表12に示したように、得られた顔料分散液は、いずれも微分散で且つ高保存安定性であった。

[0175]

表 12: 黄色顔料着色組成物の性状

分散剤	平均粒子径 (nm)	粘度 (mPa・s)	pH	70℃で1週間保存後		黄色の 顔料分散液
				平均粒子径(nm)	粘度(mPa・s)	
ポリマーI-2	112	3.1	8.9	110	3.1	-1
ポリマーI-3	125	3.5	9.0	122	3.4	-2
ポリマーI-4	112	3.6	8.9	113	3.6	-3
ポリマーI-5	117	3.0	8.8	117	3.1	-4

[0176] 次いで、上記で得た黄色の顔料着色組成物をそれぞれ用いて実施例30と同様にしてインク化した。この時、実施例の20～23の各エマルジョン水溶液をそれぞれの顔料分散液に添加し、インク化した。表13に、インクの主組成と物性と、70℃で1週間での保存安定性試験を行った結果をまとめて示した。

[0177] 表 13: インクの主組成と性状

	黄色の 顔料分散液	エマルジョン 水溶液	粘度 (mPa・s)	70℃で1週間保存後	
				平均粒子径(nm)	粘度(mPa・s)
実施例30	-1	Em-20	3.3	111	3.2
実施例31	-1	Em-21	3.5	110	3.3
実施例32	-1	Em-22	3.6	110	3.4
実施例33	-1	Em-23	3.3	111	3.3
実施例34	-2	Em-20	3.5	121	3.4
実施例35	-2	Em-21	3.7	124	3.7
実施例36	-2	Em-22	3.7	124	3.8
実施例37	-2	Em-23	3.4	125	3.3
実施例38	-3	Em-20	3.6	113	3.6
実施例39	-3	Em-21	3.9	111	3.8
実施例40	-3	Em-22	4.1	112	3.9
実施例41	-3	Em-23	3.8	112	3.8
実施例42	-4	Em-20	3.0	117	3.1
実施例43	-4	Em-21	3.3	117	3.3
実施例44	-4	Em-22	3.2	118	3.3
実施例45	-4	Em-23	3.2	117	3.2

[0178] 表13に示されている通り、顔料分散液に用いた分散剤と、インクに含有させたエマルジョン水溶液のポリマーIの組成が違っていても、先に示した同じポリマーを使用した場合と同様のインクの安定性を得ることができた。その理由の一つとして、インクにエマルジョンバインダーとして含有させたエマルジョン水溶液のポリマーIの水溶性ポリマー部分であるBのポリマーブロックと、顔料分散剤に使用したポリマーIのBのポリマーブロックは同様の組

成であることから、組成比に関わらず高安定性を示したものと考えられる。次いで、前記したと同様にインクをカートリッジに充填して印画試験をしたところ、いずれのインクにおいても前記したと同様の印画物性を得られ、また吐出安定性、インクの再溶解性に優れていることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0179] 本発明の活用例としては、特有の構造のA-Bブロックコポリマーを利用したポリマーIを保護コロイドとして、ポリマーIIによって形成された高分子量のポリマー成分を含有する本発明のエマルジョン水溶液を被膜形成用バインダーとして添加したインクジェットインクが挙げられる。上記インクは、低粘度化が達成され、高速印刷性、インクの再溶解性がともに優れ、且つ、フィルムへの密着性も実現できるものであり、高速印刷対応のインクジェット印刷システムに適するインクジェットインクを提供でき、今後の展開が期待される。

請求の範囲

- [請求項1] ポリマーIとポリマーIIとが混在してなるエマルジョン水溶液であって、
- 上記ポリマーIは、90質量%以上のメタクリレート系モノマーからなる下記の要件(1)～(3)を満足するA-Bブロックコポリマーであり、且つ、アルカリで中和されており、
- (1) Aのポリマーブロックは、実質的に水に不溶であり、且つ、数平均分子量が1000～10000で、その分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.5以下であり、
- (2) Bのポリマーブロックは、少なくともメタクリル酸を含むモノマーを形成成分として合成されてなり、その酸価が30～250mg KOH/gであり、
- (3) これらのポリマーブロックからなるA-Bブロックコポリマーは、その数平均分子量が5000～20000、A-Bブロックコポリマー中に占めるAのポリマーブロックの含有量が5～60質量%、その分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.6以下であり、
- 上記ポリマーIIは、少なくとも疎水性の付加重合性モノマーを含むモノマーを重合させてなる、そのガラス転移温度が70℃以下のポリマーであり、
- さらに、上記ポリマーIと上記ポリマーIIの質量比が5～80:95～20であることを特徴とするエマルジョン水溶液。
- [請求項2] 前記A-Bブロックコポリマーをアルカリで中和して水に溶解させた水溶液中に、前記ポリマーIIを形成するためのモノマーを添加してラジカル重合させることでポリマーIIを前記ポリマーIと混在させた請求項1に記載のエマルジョン水溶液。
- [請求項3] 前記疎水性の付加重合性モノマーが、スチレン、ビニルトルエン、及び、炭素数1～18の脂肪族基、脂環族基又は芳香族基を有する(メタ)アクリレートからなる群から選択される少なくともいずれかで

ある請求項 1 又は 2 に記載のエマルジョン水溶液。

- [請求項4] 前記 A のポリマーブロックが、芳香族基または脂環族基を有するメタクリレートを含むモノマーを形成成分として合成されてなる請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のエマルジョン水溶液。
- [請求項5] その光散乱測定による平均粒子径が、20 ～ 300 nm である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のエマルジョン水溶液。
- [請求項6] 少なくとも、染料及び／又は顔料、水、水溶性有機溶剤、さらに、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のポリマー I とポリマー II とが混在してなるエマルジョン水溶液を含むことを特徴とする着色剤組成物。
- [請求項7] 少なくとも、顔料、水、水溶性有機溶剤、顔料分散剤、さらに、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のポリマー I とポリマー II とが混在してなるエマルジョン水溶液を含むことを特徴とする顔料を含む着色剤組成物。
- [請求項8] 前記顔料分散剤が、前記エマルジョン水溶液中のポリマー I に使用される A - B ブロックコポリマーと同様の構成のものである請求項 7 に記載の顔料を含む着色剤組成物。
- [請求項9] 請求項 6 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の着色剤組成物を含有してなることを特徴とする水性インクジェットインク。
- [請求項10] 請求項 7 又は 8 に記載の顔料を含む着色剤組成物を含有してなり、該着色剤組成物中の顔料 100 質量部に対する、エマルジョン水溶液に由来するポリマー成分が 50 ～ 300 質量部であることを特徴とする水性インクジェットインク。
- [請求項11] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のエマルジョン水溶液を得るためのエマルジョン水溶液の製造方法であって、前記 A - B ブロックコポリマーをアルカリで中和して水に溶解した水溶液に、前記ポリマー II を形成するための付加重合性モノマーを添加してラジカル重合して、ポリマー I とポリマー II とが混在したエマルジョン水溶液を得る工

程を有することを特徴とするエマルジョン水溶液の製造方法。

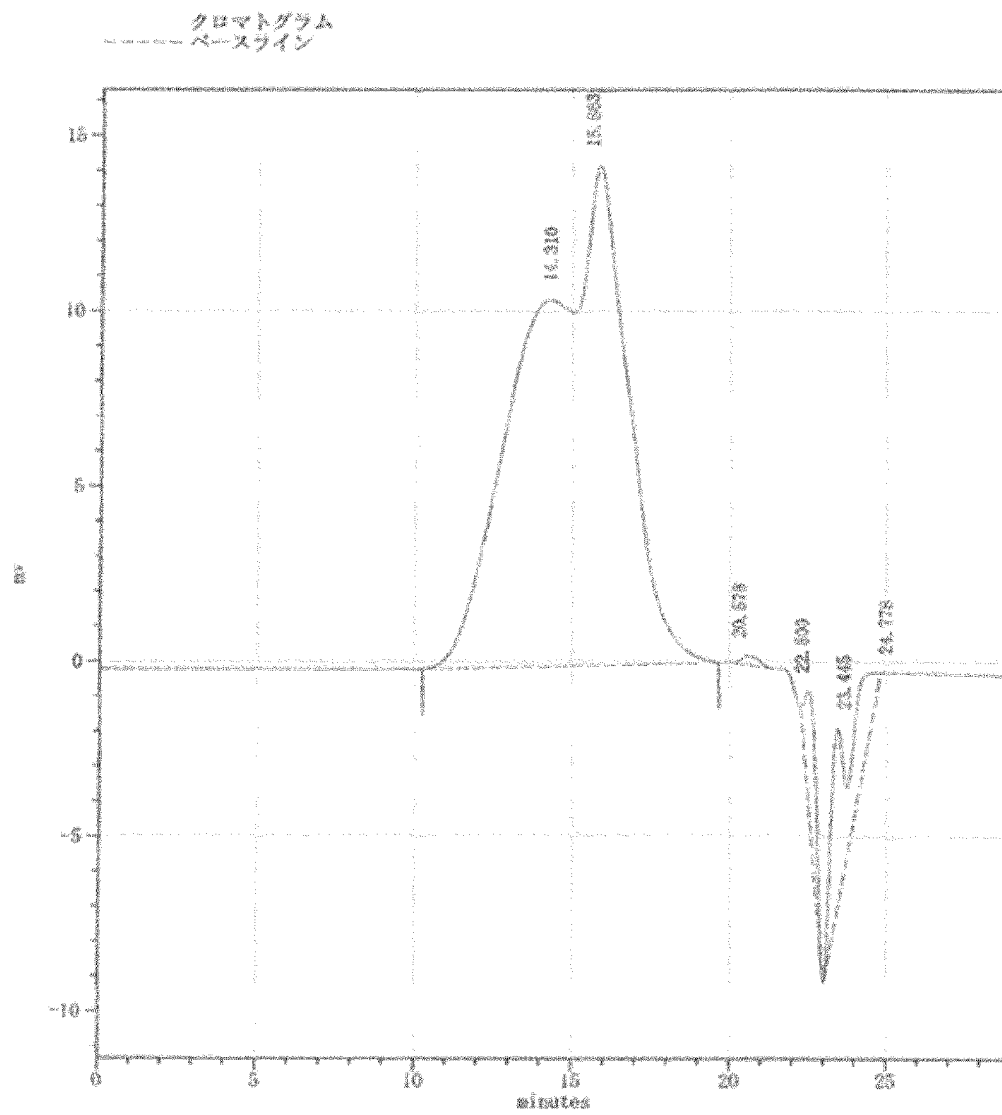
[請求項12] 前記A－Bブロックコポリマーを、少なくとも、ヨウ素化合物を重合開始化合物として、メタクリレート系モノマーをリビングラジカル重合することで製造する工程を有する請求項11に記載のエマルジョン水溶液の製造方法。

[請求項13] 前記リビングラジカル重合する工程で、ハロゲン化リン、フォスファイト系化合物及びフォスフィネート化合物であるリン系化合物；イミド系化合物である窒素系化合物；フェノール系化合物である酸素系化合物；ジフェニルメタン系化合物、シクロペンタジエン系化合物である炭化水素から選ばれる少なくともいずれかを触媒として使用する請求項12に記載のエマルジョン水溶液の製造方法。

[請求項14] 少なくとも、染料及び／又は顔料、水、水溶性有機溶剤、さらに、請求項11～13のいずれか1項に記載のエマルジョン水溶液の製造方法で得られたエマルジョン水溶液を含有してなることを特徴とする着色剤組成物。

[請求項15] 請求項14に記載の着色剤組成物を構成成分としたことを特徴とする水性インクジェットインク。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L53/00(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, C09D11/00(2014.01)i, C09D17/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L53/00, C08K3/00, C08K5/00, C08L33/06, C09B67/20, C09B67/46, C09D11/00, C09D17/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-241259 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 01 December 2011 (01.12.2011), claims; paragraph [0121]; examples (Family: none)	1-15
Y	JP 2012-36251 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-15
Y	JP 2012-211228 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 01 November 2012 (01.11.2012), claims; paragraphs [0059], [0116]; examples (Family: none)	1-15

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

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

Date of the actual completion of the international search
02 July, 2014 (02.07.14)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2014 (29.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060925

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-21120 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 02 February 2012 (02.02.2012), claims; paragraph [0007]; examples (Family: none)	1-15
Y	JP 2007-197640 A (Seiko Epson Corp.), 09 August 2007 (09.08.2007), claims; paragraphs [0049] to [0061] (Family: none)	1,3-10
Y	JP 2012-92317 A (Fujifilm Corp.), 17 May 2012 (17.05.2012), claims; paragraphs [0017] to [0039], [0052] & US 2012/0075381 A1	1,3-10
Y	JP 2010-526887 A (Hewlett-Packard Development Co., L.P.), 05 August 2010 (05.08.2010), claims; paragraphs [0001], [0002], [0003], [0017], [0021], [0022], [0029], [0032], [0042] & US 2008/0269410 A1 & EP 2137237 A1 & WO 2008/150332 A2	1-15
Y	JP 2005-179679 A (Hewlett-Packard Development Co., L.P.), 07 July 2005 (07.07.2005), claims; paragraph [0019] & US 2005/0137282 A1 & US 2006/0007287 A1 & EP 1544262 A1 & WO 2007/021466 A1	1,3-10
Y	WO 2012/085541 A1 (Fujifilm Imaging Colorants, Inc.), 28 June 2012 (28.06.2012), entire text & US 2013/0286119 A1 & EP 2655522 A1 & CN 103443217 A & JP 2014-507305 A	1,3-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L53/00(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i,
C09B67/20(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, C09D11/00(2014.01)i, C09D17/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L53/00, C08K3/00, C08K5/00, C08L33/06, C09B67/20, C09B67/46, C09D11/00, C09D17/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-241259 A（大日精化工業株式会社）2011.12.01, 特許請求の範囲、[0121]、実施例（ファミリーなし）	1-15
Y	JP 2012-36251 A（大日精化工業株式会社）2012.02.23, 特許請求の範囲、[0001]、実施例（ファミリーなし）	1-15
Y	JP 2012-211228 A（大日精化工業株式会社）2012.11.01, 特許請求の範囲、[0059][0116]、実施例（ファミリーなし）	1-15

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

渡辺 陽子

4 J

9 2 7 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-21120 A (大日精化工業株式会社) 2012. 02. 02, 特許請求の範囲、[0007]、実施例 (ファミリーなし)	1-15
Y	JP 2007-197640 A (セイコーエプソン株式会社) 2007. 08. 09, 特許請求の範囲、[0049]-[0061] (ファミリーなし)	1, 3-10
Y	JP 2012-92317 A (富士フイルム株式会社) 2012. 05. 17, 特許請求の範囲、[0017]-[0039][0052] & US 2012/0075381 A1	1, 3-10
Y	JP 2010-526887 A (ヒューレット・パカード デベロップメントカンパニー エル. ピー.) 2010. 08. 05, 特許請求の範囲、[0001][0002][0003][0017][0021][0022][0029][0032][0042] & US 2008/0269410 A1 & EP 2137237 A1 & WO 2008/150332 A2	1-15
Y	JP 2005-179679 A (ヒューレット・パカード デベロップメントカンパニー エル. ピー.) 2005. 07. 07, 特許請求の範囲、[0019] & US 2005/0137282 A1 & US 2006/0007287 A1 & EP 1544262 A1 & WO 2007/021466 A1	1, 3-10
Y	WO 2012/085541 A1 (フジフイルム・イメージング・カラランツ, インコーポレーテッド) 2012. 06. 28, 全文 & US 2013/0286119 A1 & EP 2655522 A1 & CN 103443217 A & JP 2014-507305 A	1, 3-10