

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第4252984号  
(P4252984)

(45) 発行日 平成21年4月8日 (2009.4.8)

(24) 登録日 平成21年1月30日 (2009.1.30)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 11/00 (2006.01)

C O 9 D 11/00

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 E

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 J 3/04 I O 1 Y

請求項の数 11 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2005-292674 (P2005-292674)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成17年10月5日 (2005.10.5)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2007-77375 (P2007-77375A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成19年3月29日 (2007.3.29)		〇号
審査請求日	平成19年6月1日 (2007.6.1)	(74) 代理人	100078732
(31) 優先権主張番号	特願2004-295463 (P2004-295463)		弁理士 大谷 保
(32) 優先日	平成16年10月7日 (2004.10.7)	(72) 発明者	津留 功
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株
(31) 優先権主張番号	特願2004-316597 (P2004-316597)		式会社研究所内
(32) 優先日	平成16年10月29日 (2004.10.29)	(72) 発明者	星 正人
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株
(31) 優先権主張番号	特願2005-235248 (P2005-235248)		式会社研究所内
(32) 優先日	平成17年8月15日 (2005.8.15)	(72) 発明者	堤 武弘
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株
早期審査対象出願			式会社研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水系インク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料 (B) を含有するビニルポリマー粒子の水分散体、及び分子中に、エステル又はエーテル結合を 2 個以上有する、エステル又はエーテル化合物 (f)、及び / 又は、分子中に、エステル又はエーテル結合を 1 個以上と、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸残基、カルボニル基、エポキシ基及び水酸基からなる群から選ばれる 1 種以上の官能基を 1 個以上有する、エステル又はエーテル化合物 (g) であって、水 100 g に対する溶解量 (20 ) が 5 g 以下である水不溶性有機化合物 (ただし、脂肪酸誘導体を除く) (A) を含有し、該水不溶性有機化合物 (A) の一部が該ビニルポリマー粒子に含有されてなり、該水分散体中における、〔水不溶性有機化合物 (A) / ビニルポリマー粒子〕の重量比が 1 / 50 ~ 1 / 1 である、インクジェット記録用水分散体。

【請求項 2】

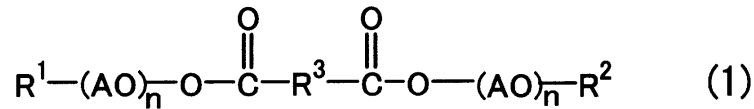
顔料 (B) を含有するビニルポリマー粒子の水分散体、及び脂肪族カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、リン酸エステル、シクロアルカン (ケン) カルボン酸エステル、オキシ酸エステル、グリコールエステル、エポキシ系エステル、スルホンアミド、ポリエステル、グリセリルアルキルエーテル、グリセリルアルキルエステル、グリコールアルキルエーテル、グリコールアルキルエステル、トリメチロールプロパンのエーテル又はエステル、又はペンタエリスリトールのエーテル又はエステルであって、水 100 g に対する溶解量 (20 ) が 5 g 以下である水不溶性有機化合物 (ただし、脂肪酸誘導体を除く) (A) を含有し、該水不溶性有機化合物 (A) の一部が該ビニルポリマー粒子に含

有されてなり、該水分散体中における、〔水不溶性有機化合物（Ａ）／ビニルポリマー粒子〕の重量比が  $1/50 \sim 1/1$  である、インクジェット記録用水分散体。

【請求項 3】

水不溶性有機化合物（Ａ）が、下記一般式（１）で表される脂肪族カルボン酸エステルである、請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット記録用水分散体。

【化 1】



10

（式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ、水素原子、炭素数 1 ～ 18 の直鎖、分岐又は環状の炭化水素基、炭素数 7 ～ 22 のアラルキル基、炭素数 6 ～ 22 のアリール基、又は炭素数 2 ～ 10 のグリコールエーテル基を示す。 $R^1$  及び  $R^2$  は同一でも異なってもよい。 $R^3$  は炭素数 1 ～ 18 の、不飽和基を有していてもよい、2 価の脂肪族炭化水素基を示す。 $R^1 \sim R^3$  は置換基を有していてもよい。 $n$  は 0 ～ 20 の平均付加モル数を示し、 $AO$  はアルキレンオキシ基を示す。）

【請求項 4】

水分散体中の水不溶性有機化合物（Ａ）の含有量が、0.11 ～ 10 重量％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分散体。

【請求項 5】

20

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

【請求項 6】

〔〔水不溶性有機化合物（Ａ）の  $\text{Log P}$  値〕 - 〔ビニルポリマーの  $\text{Log P}$  値〕〕の値が、-4 ～ 8 である請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のインクジェット記録用水分散体。

【請求項 7】

ビニルポリマーが（a）塩生成基含有モノマー、（b）マクロマー及び／又は（c）疎水性モノマーを含むモノマー混合物を共重合させてなる水不溶性ビニルポリマーである請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のインクジェット記録用水分散体。

【請求項 8】

30

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の水分散体を含有するインクジェット記録用水系インク。

【請求項 9】

顔料の水分散体を含有するインクジェット記録用水系インクであって、該水系インクの顔料濃度が 4 ～ 8 重量％であり、インクジェット写真用紙に、インクサイズ 3 p l、解像度 1440 dpi × 720 dpi でベタ印刷を行い、その印字面に対して垂直方向からレーザー光を照射したときの反射光量の、印字方向に対して垂直方向の相関距離が 4 μm 以上である、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

【請求項 10】

請求項 8 又は 9 に記載の水系インクを、インクジェット記録装置を用いて印字した印字物。

40

【請求項 11】

請求項 1 に記載のインクジェット記録用水分散体の製造方法であって、下記工程（１）～（３）を有し、工程（１）～（３）の少なくともいずれかの工程中又は工程後に、水不溶性有機化合物（ただし、脂肪酸誘導体を除く）を存在させてなる、インクジェット記録用水分散体の製造方法。

工程（１）：水不溶性ポリマー、有機溶媒、着色剤、及び水を含有する混合物を得る工程

工程（２）：工程（１）で得られた混合物を分散処理する工程

工程（３）：工程（２）で得られた分散体から前記有機溶媒を除去して、着色剤を含有す

50

る水不溶性ポリマー粒子の水分散体を得る工程

【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、そのインクに用いられる水分散体、それを用いて印字した印字物、及びその水分散体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録部材に直接吐出し、付着させて、文字や画像を得る記録方式である。この方式は、フルカラー化が容易で、かつ安価であり、記録部材として普通紙が使用可能、被印字物に対して非接触、という数多くの利点があるため普及が著しい。

10

その中でも、印字物の耐候性や耐水性の観点から、着色剤に顔料系インクを用いるものが主流となってきた。 (例えば、特許文献1～3参照)

特許文献1には、ビニルポリマーに顔料を含有させた水系インクが開示されている。

特許文献2には、カラーブリーディングを抑制するために、水不溶性樹脂を溶解してなる油膜形成成分が含まれている水性インクが開示されているが、溶解させるために水不溶性樹脂の含有量が少なく、十分な機能が発揮されていない。

特許文献3には、光沢性を有する画像を形成するために、フタル酸ジエステル10～1000ppmとラテックスを含有するインクが開示されているが、フタル酸ジエステルの含有量が少なく、十分な機能が発揮されていない。

20

特許文献4には、ウレタン粒子に疎水性色素と疎水性ポリマーと高沸点有機溶媒とを含むマイクロカプセル含有着色微粒子分散物が開示されている。

特許文献5には、顔料インク中の脂肪酸誘導体の総含有量が1.0質量%以下であり、該顔料粒子が水不溶性ポリマーで被覆されているインクジェット用顔料インクが開示されている。

しかしながら、上記のインクは、光沢性、写像性等において満足できるものではない。

【0003】

【特許文献1】国際公開第00/39226号パンフレット

【特許文献2】特開平8-157761号公報

30

【特許文献3】特開2003-183554号公報

【特許文献4】特開2004-75759号公報

【特許文献5】特開2003-147236号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、十分な印字濃度に加えて、光沢性、写像性に優れた水系インク、優れた光沢性、写像性を有する印字物(印刷物を含む。以下同じ)、及びインクジェット記録用水分散体の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0005】

本発明は、次の〔1〕～〔5〕を提供する。

〔1〕顔料(B)を含有するビニルポリマー粒子の水分散体、及び分子中に、エステル又はエーテル結合を2個以上有する、エステル又はエーテル化合物(f)、及び/又は、分子中に、エステル又はエーテル結合を1個以上と、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸残基、カルボニル基、エポキシ基及び水酸基からなる群から選ばれる1種以上の官能基を1個以上有する、エステル又はエーテル化合物(g)であって、水100gに対する溶解量(20)が5g以下である水不溶性有機化合物(ただし、脂肪酸誘導体を除く)(A)を含有する、インクジェット記録用水分散体。

〔2〕顔料(B)を含有するビニルポリマー粒子の水分散体、及び脂肪族カルボン酸エス

50

テル、芳香族カルボン酸エステル、リン酸エステル、シクロアルカン（ケン）カルボン酸エステル、オキシ酸エステル、グリコールエステル、エポキシ系エステル、スルホンアミド、ポリエステル、グリセリルアルキルエーテル、グリセリルアルキルエステル、グリコールアルキルエーテル、グリコールアルキルエステル、トリメチロールプロパンのエーテル又はエステル、又はペンタエリスリトールのエーテル又はエステルであって、水100gに対する溶解量（20）が5g以下である水不溶性有機化合物（ただし、脂肪酸誘導体を除く）（A）を含有する、インクジェット記録用水分散体。

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

〔4〕前記〔3〕の水系インクを、インクジェット記録装置を用いて印字した印字物。

〔5〕請求項1に記載のインクジェット記録用水分散体の製造方法であって、下記工程（1）～（3）を有し、工程（1）～（3）の少なくともいずれかの工程中又は工程後に、水不溶性有機化合物（ただし、脂肪酸誘導体を除く）を存在させてなる、前記インクジェット記録用水分散体の製造方法。

工程（1）：水不溶性ポリマー、有機溶媒、着色剤、及び水を含有する混合物を得る工程

工程（2）：工程（1）で得られた混合物を分散処理する工程

工程（3）：工程（2）で得られた分散体から前記有機溶媒を除去して、着色剤を含有する水不溶性ポリマー粒子の水分散体を得る工程

【発明の効果】

【0006】

本発明のインクジェット記録用水分散体を含有する水系インクは、普通紙に印字した際に、十分な印字濃度に加えて、専用紙に印字した際に、優れた光沢性、写像性を与える。このため、インクジェット記録用水系インクとして好適に使用できる。

また、本発明の水系インクを、インクジェット記録装置を用いて印字した印字物は、光沢性、写像性が優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明のインクジェット記録用水分散体は、着色剤（B）（以下、単に「着色剤」ともいう）を含有するビニルポリマー粒子又はポリエステル系ポリマー粒子（以下、総称して単に「ポリマー粒子」ともいう）の水分散体、及び水不溶性有機化合物（ただし、脂肪酸誘導体を除く）（A）（以下、単に「水不溶性有機化合物（A）」ともいう）を含有することが特徴である。以下、これらの各成分について順次説明する。

【0008】

（水不溶性有機化合物（A））

本発明で用いられる水不溶性有機化合物（A）は、少なくともその一部がポリマー粒子に含有されてその柔軟性を改良すると考えられる。水不溶性有機化合物（A）がポリマー粒子の柔軟性を改良することで、インクジェット記録装置のノズルから吐出されたポリマー粒子同士の融着性が高まり、ポリマー粒子が記録紙上に均一に拡散して、印字面が平滑になることで、印字物の光沢性や写像性が向上すると考えられる。

脂肪酸誘導体は、本発明における上記の効果を奏しないため、本発明で用いられる水不溶性有機化合物（A）は、脂肪酸誘導体を含まない。

ここで、水不溶性有機化合物（A）から除かれる脂肪酸誘導体とは、飽和又は不飽和アルキルカルボン酸である1価脂肪酸と1価アルコールから生成する脂肪酸モノエステル化合物、前記脂肪酸とアンモニア又は炭素数3以下の低級アミンから形成される脂肪酸アミド化合物、前記脂肪酸から形成される脂肪酸無水物をいう。

より具体的には、脂肪酸エステルは、炭素数が8から22までの飽和又は不飽和のアルキルカルボン酸とアルコールから生成するエステル化合物を指し、例えば、ミリスチン酸イソトリデシル、ステアリン酸メチル、オレイン酸メチル、パルミチン酸メチル、ベヘニン酸メチル等であり、脂肪酸アミドとは、例えば、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等であり、脂肪酸無水物とは、例えば、無水オレイン等である。ただし、これらの脂肪

10

20

30

40

50

酸誘導体は、本発明の目的を損なわない限り、本発明の水分散体に含有されていてもよい。

#### 【0009】

水不溶性有機化合物は、インクの光沢性、写像性の向上の観点から、分子量100～2,000のものが好ましく、分子量100～1,000のものがより好ましい。

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

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

また、水不溶性有機化合物とポリマー粒子との相互作用の観点から、[[水不溶性有機化合物(A)のLogP値]-[ビニルポリマー又はポリエステル系ポリマーのLogP値]]の値が、-4～8であることが好ましく、-2～6であることがより好ましく、-1.5～5であることが更に好ましく、-1～4であることが特に好ましい。

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

#### 【0010】

水不溶性有機化合物は、ポリマー粒子に含有させ易くするため、エステル化合物、エーテル化合物、又はスルホン酸アミド化合物であることが好ましく、分子中に、エステル又はエーテル結合を2個以上有する、エステル又はエーテル化合物(f)、及び/又は、分子中に、エステル又はエーテル結合を1個以上と、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸残基、カルボニル基、エポキシ基及び水酸基からなる群から選ばれる1種以上の官能基を1個以上有する、エステル又はエーテル化合物(g)がより好ましい。(f)化合物のエステル又はエーテル結合は、2～3個が好ましい。(g)化合物のエステル又はエーテル結合は、1～3個が好ましい。官能基数は、1～3個が好ましい。リン酸残基とは、リン酸の一部がエステル化又はエーテル化された残りのリン酸基のことをいう。

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

#### 【0011】

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

1価アルコールとしては、炭素数1～18、好ましくは炭素数2～10の直鎖又は分岐鎖の脂肪族アルコール(例えば、エチルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール)、炭素数6～12

の芳香族アルコール（例えば、フェノール）が挙げられ、多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン等の炭素数 2 ～ 12 の多価アルコールが挙げられる。脂肪酸やアルコールとしては飽和又は不飽和のいずれのものも使用できる。

【0012】

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

10

これらの中では、写像性、光沢性の観点から、前記(1)～(3)、(5)、(8)及び(10)の化合物が好ましく、(1) 脂肪族ジ又はトリカルボン酸エステル、(2) 芳香族カルボン酸エステル、及び(3) リン酸エステルからなる群より選ばれる1種以上であることが好ましく、(1) 脂肪族ジカルボン酸エステル、(2) 芳香族ジ又はトリカルボン酸エステル及び(3) リン酸エステルからなる群より選ばれる1種以上であることが最も好ましい。

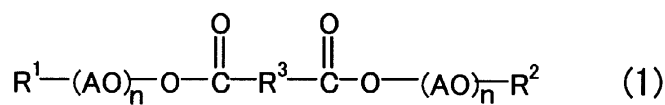
【0013】

(1) 脂肪族ジカルボン酸エステルは下記式(1)で表される化合物が好ましい。

20

【0014】

【化1】



【0015】

(式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ、水素原子、炭素数1～18の直鎖、分岐鎖又は環状の炭化水素基、炭素数7～22のアラルキル基、炭素数6～22のアリール基、又は炭素数2～10のグリコールエーテル基を示す。 $R^1$ 及び $R^2$ は同一でも異なってもよい。 $R^3$ は炭素数1～18の、不飽和基を有していてもよい、2価の脂肪族炭化水素基を示す。 $R^1$ ～ $R^3$ は置換基を有していてもよい。 $n$ は0～20の平均付加モル数を示し、AOはアルキレンオキシ基を示す。)

30

【0016】

$R^1$ 及び $R^2$ は、印字物の光沢性、写像性を向上させる観点から、好ましくは炭素数2～18、更に好ましくは炭素数4～12の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、セチル基等が挙げられる。以下の式においても同様である。

$R^3$ は、アルキレン基又はアルケニレン基が好ましく、具体的には、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、2-エチルヘキシレン基、オクチレン基、ドデシレン基等が挙げられ、好ましくは炭素数2～15、更に好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8のアルキレン基である。以下の式においても同様である。

40

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

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

50

$R^1 \sim R^3$ に結合しうる置換基としては、例えば、フッ素、塩素、臭素原子等のハロゲン原子、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、*t*-ブチル、ヘキシル、ラウリル等の炭素数1～12のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ基等の炭素数1～12のアルコキシ基、フェニルオキシ基等のアリールオキシ基、メトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、アセチル、ベンゾイル基等のアシル基、アセチルオキシ基等のアシルオキシ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシ基、オキソ基、エポキシ基、エーテル基、エステル基等が例示できる。これら置換基は1つであっても2つ以上を組み合わせてもよい。

【0017】

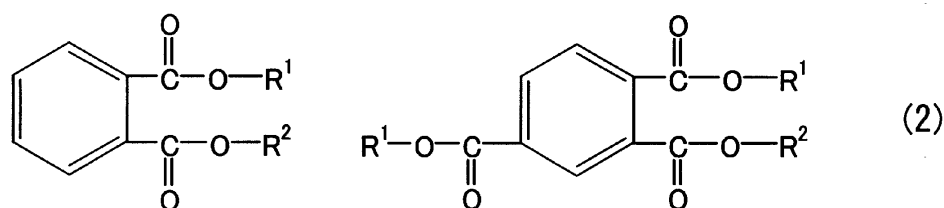
(1) 脂肪族ジカルボン酸エステルの具体例としては、ジメチルアジペート、ジエチルアジペート、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ビス(2-エチルヘキシル)アジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソデシルアジペート、ビス(ブチルジエチレングリコール)アジペート、ジメチルセバケート、ジエチルセバケート、ジブチルセバケート、ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジエチルサクシネート、ビス(2-エチルヘキシル)アゼレート等の脂肪族二塩基酸エステル等が挙げられる。これらの中でも、ジエチルアジペート、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ビス(ブチルジエチレングリコール)アジペート、ビス(オ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

【0018】

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

【0019】

【化2】



【0020】

(式(2)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は前記と同じである。 $R^1$ 及び $R^2$ は同一でも異なってもよい。)

【0021】

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

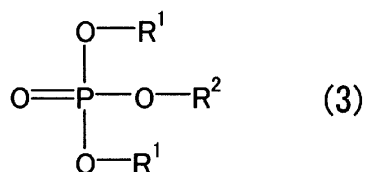
ト等の炭素数 3 ～ 5 の脂肪族アルコール残基を有するトリメリット酸ジエステルが特に好ましい。芳香族カルボン酸エステルは、芳香族ジ又はトリカルボン酸エステルが好ましい。

【 0 0 2 2 】

( 3 ) リン酸エステルは下記式 ( 3 ) で表される化合物が好ましい。

【 0 0 2 3 】

【 化 3 】



10

【 0 0 2 4 】

( 式 ( 3 ) 中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は前記と同じである。 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は同一でも異なってもよい。)

【 0 0 2 5 】

( 3 ) リン酸エステルの具体例としては、トリブチルホスフェート、トリス ( 2 - エチルヘキシル ) ホスフェート、トリス ( ブトキシエチル ) ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、2 - エチルヘキシルジフェニルホスフェート等が挙げられる。これらの中でも、トリス ( ブトキシエチル ) ホスフェート等の炭素数 5 ～ 9 のアルコキシアルキル基を有するリン酸エステル、トリブチルホスフェート等の炭素数 4 ～ 12 の脂肪族炭化水素基を有するリン酸エステル、トリス ( ブトキシエチル ) ホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート等の炭素数 7 ～ 12 の芳香族炭化水素基を有するリン酸エステルが特に好ましい。リン酸エステルは、リン酸ジ又はトリエステルが好ましい。

20

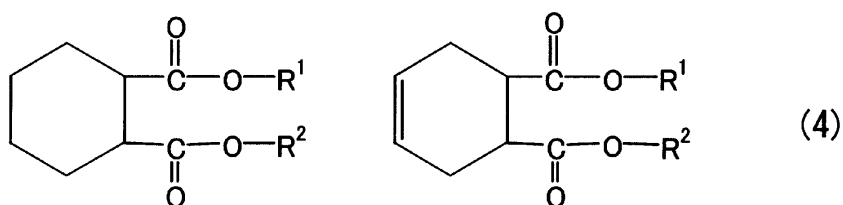
【 0 0 2 6 】

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

30

【 0 0 2 7 】

【 化 4 】



【 0 0 2 8 】

( 式 ( 4 ) 中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は前記と同じである。 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は同一でも異なってもよい。)

40

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

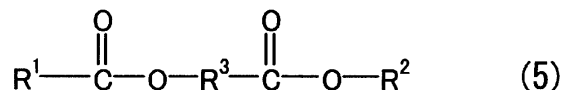
【 0 0 2 9 】

( 5 ) オキシ酸エステルは下記式 ( 5 ) で表される化合物が好ましい。

【 0 0 3 0 】



【化 5】



【 0 0 3 1】

(式(5)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は前記と同じである。 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一でも異なってもよい。)

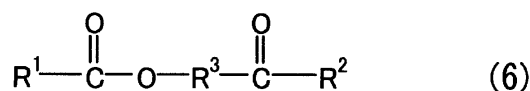
(5) オキシ酸エステルの具体例としては、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルリシノール酸メチル等が挙げられる。

【 0 0 3 2】

(6) グリコールエステルは下記式(6)で表される化合物が好ましい。

【 0 0 3 3】

【化 6】



【 0 0 3 4】

(式(6)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は前記と同じである。 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一でも異なってもよい。)

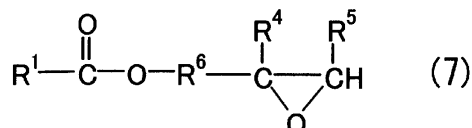
(6) グリコールエステルの具体例としては、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ(2-エチルヘキソエート)等が挙げられる。

【 0 0 3 5】

(7) エポキシ系エステルは下記式(7)で表される化合物が好ましい。

【 0 0 3 6】

【化 7】



【 0 0 3 7】

(式(7)中、 $\text{R}^1$ は前記と同じである。 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は各々独立に水素原子又は炭素数1~5の低級アルキル基、 $\text{R}^6$ は炭素数1~6のアルキレン基を示す。)

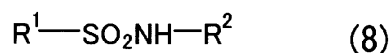
(7) エポキシ系エステルの具体例としては、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル等が挙げられる。

【 0 0 3 8】

(8) スルホンアミドは下記式(8)で表される化合物が好ましい。

【 0 0 3 9】

【化 8】



【 0 0 4 0】

(式(8)中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は前記と同じである。 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は同一でも異なってもよい。)

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

【 0 0 4 1】

(9) ポリエステルは下記式(9)で表される化合物が好ましい。

【 0 0 4 2】

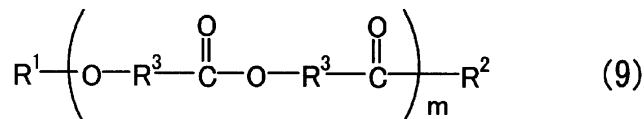
10

20

30

40

## 【化 9】



## 【 0 0 4 3 】

(式(9)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は前記と同じである。 $R^1$ と $R^2$ 及び各 $R^3$ は同一でも異なってもよい。 $m$ は1～18、好ましくは1～10の数を表す。)

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

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

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

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

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

これらの中では、炭素数1～18、好ましくは炭素数2～10の直鎖又は分岐鎖の脂肪族カルボン酸(例えば、酢酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸等の直鎖脂肪族カルボン酸、ピバリン酸等の分岐脂肪族カルボン酸)エステルが好ましい。アルキル基の総炭素数は、6以上が好ましく、8以上が更に好ましい。

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

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

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

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

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

## 【 0 0 4 4 】

(ポリマー粒子)

本発明において、ポリマー粒子(ビニルポリマー粒子又はポリエステル系ポリマー粒子)は、水不溶性有機化合物との相互作用により、印字濃度、光沢性、写像性を向上させるために用いられる。

ポリマー粒子のポリマーは、水不溶性有機化合物を含有しやすくするために、水不溶性ポリマーであることが好ましい。ここで、水不溶性ポリマーとは、ポリマーを105℃で2時間乾燥させた後、25℃の水100gに溶解させたときに、その溶解量が10g以下、好ましくは5g以下、更に好ましくは1g以下であるポリマーをいう。溶解量は、ポリマーが塩生成基を有する場合は、その種類に応じて、ポリマーの塩生成基を酢酸又は水酸化ナトリウムで100%中和した時の溶解量である。

また、ポリマーのLogP値の計算方法は、以下のように行う。

1. ポリマーを構成する各構成単位が由来する各モノマーの  $\text{Log P}$  値を前記 SRC's LOGKOW / KOWWIN Programにより求める。なお、連鎖移動剤、開始剤由来のポリマー構成は除外する。

2. 各モノマーの  $\text{Log P}$  値に、ポリマー鎖中のそのモノマー由来の構成単位のモル比率 ( $M$ ) を乗じて、各モノマーの ( $\text{Log P} \times M$ ) を求める。

3. 上記2で得られた、各モノマーの ( $\text{Log P} \times M$ ) を全て合計することで、ポリマーの  $\text{Log P}$  値を算出する。

なお、塩生成基含有モノマーは、中和する前の該モノマーの  $\text{Log P}$  値に基づいて計算を行う。

ポリマー粒子は、その分散安定性の観点から、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ポリマー粒子が好ましい。

【0045】

（ビニルポリマー）

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」ということがある）と、（b）マクロマー（以下「（b）成分」ということがある）及び／又は（c）疎水性モノマー（以下「（c）成分」ということがある）を含むモノマー混合物（以下「モノマー混合物」ということがある）を共重合させてなる水不溶性ビニルポリマーが好ましい。この水不溶性ビニルポリマーは、（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。

【0046】

（a）塩生成基含有モノマーは、得られる分散体の分散安定性を高める観点から用いられる。塩生成基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基、アンモニウム基等が挙げられる。

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

カチオン性モノマーの代表例としては、不飽和アミン含有モノマー、不飽和アンモニウム塩含有モノマー等が挙げられる。これらの中では、N, N - ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N - (N', N' - ジメチルアミノプロピル)（メタ）アクリルアミド及びビニルピロリドンが好ましい。

【0047】

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

不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2 - メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられる。不飽和スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、3 - スルホプロピル（メタ）アクリレート、ビス - (3 - スルホプロピル) - イタコン酸エステル等が挙げられる。不飽和リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス（メタクリロキシエチル）ホスフェート、ジフェニル - 2 - アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル - 2 - メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル - 2 - アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

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

【0048】

（b）マクロマーは、特にポリマー粒子が着色剤を含有した場合に、ポリマー粒子の分散安定性を高める観点から用いられる。マクロマーとしては、数平均分子量500～1000, 000、好ましくは1, 000～10, 000の重合可能な不飽和基を有するモノマーであるマクロマーが挙げられる。なお、（b）マクロマーの数平均分子量は、溶媒として1mmol/Lのドデシルジメチルアミン含有クロロホルムを用いたゲルクロマトグラ

10

20

30

40

50

フィー法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される。

(b) マクロマーの中では、ポリマー粒子の分散安定性等の観点から、片末端に重合性官能基を有する、スチレン系マクロマー及び芳香族基含有(メタ)アクリレート系マクロマーが好ましい。

スチレン系マクロマーとしては、スチレン系モノマー単独重合体、又はスチレン系モノマーと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。スチレン系モノマーとしては、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。

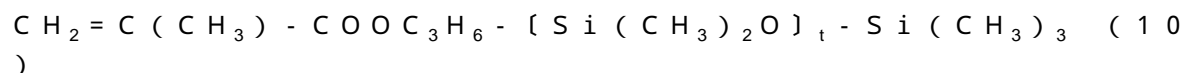
芳香族基含有(メタ)アクリレート系マクロマーとしては、芳香族基含有(メタ)アクリレートの単独重合体又はそれと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。芳香族基含有(メタ)アクリレートとしては、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数7~22、好ましくは炭素数7~18、更に好ましくは炭素数7~12のアリールアルキル基、又は、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数6~22、好ましくは炭素数6~18、更に好ましくは炭素数6~12のアリール基を有する(メタ)アクリレートであり、ヘテロ原子を含む置換基としては、ハロゲン原子、エステル基、エーテル基、ヒドロキシ基等が挙げられる。例えばベンジル(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

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

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

#### 【0049】

(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(10)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、東亜合成株式会社の商品名、AS-6(S)、AN-6(S)、HS-6(S)等が挙げられる。

#### 【0050】

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

アルキル(メタ)アクリレートとしては、炭素数1~22、好ましくは炭素数6~18のアルキル基を有するものが好ましく、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(イソ)プロピル(メタ)アクリレート、(イソ又はターシャリー)ブチル(メタ)アクリレート、(イソ)アミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(イソ)オクチル(メタ)アクリレート、(イソ)デシル(メタ)アクリレート、(イソ)ドデシル(メタ)アクリレート、(イソ)ステアシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

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

10

20

30

40

50

それらの両方を示す。

【 0 0 5 1 】

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、光沢性、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、前記のものが挙げられ、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、印字濃度及び光沢性向上の観点から、好ましくは 10 ~ 100 重量 %、より好ましくは 20 ~ 80 重量 % である。

【 0 0 5 2 】

また、芳香族基含有 ( メタ ) アクリレート ( c - 2 ) 成分として、前記のものが挙げられ、ベンジル ( メタ ) アクリレート、フェノキシエチル ( メタ ) アクリレート等が好ましい。( c ) 成分中の ( c - 2 ) 成分の含有量は、光沢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。

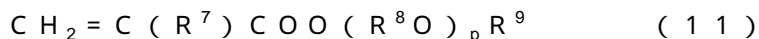
【 0 0 5 3 】

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」ということがある ) が含有されていてもよい。( d ) 水酸基含有モノマーは、分散安定性を高めるという優れた効果を発現させるものである。

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

【 0 0 5 4 】

モノマー混合物には、更に、( e ) 下記式 ( 11 ) で表されるモノマー ( 以下「( e ) 成分」ということがある ) が含有されていてもよい。



( 式中、 $\text{R}^7$  は、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 の低級アルキル基、 $\text{R}^8$  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、 $\text{R}^9$  は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数 1 ~ 30 の 1 価の炭化水素基、p は、平均付加モル数を意味し、1 ~ 60 の数、好ましくは 1 ~ 30 の数を示す。 )

( e ) 成分は、インクの印字濃度、光沢性、写像性向上するという優れた効果を発現する。

式 ( 11 ) において、ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、ハロゲン原子及び硫黄原子が挙げられる。

$\text{R}^7$  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。

$\text{R}^8\text{O}$  基の好適例としては、オキシエチレン基、オキシ ( イソ ) プロピレン基、オキシテトラメチレン基、オキシヘプタメチレン基、オキシヘキサメチレン基及びこれらオキシアルキレンの 2 種以上の組合せからなる炭素数 2 ~ 7 のオキシアルキレン基が挙げられる。

$\text{R}^9$  の好適例としては、炭素数 1 ~ 30、好ましくは炭素数 1 ~ 20 の脂肪族アルキル基、芳香族環を有する炭素数 7 ~ 30 のアルキル基及びヘテロ環を有する炭素数 4 ~ 30 のアルキル基が挙げられる。

## 【0055】

(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(11)中のp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。

10

## 【0056】

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

20

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。

## 【0057】

水不溶性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)又は水不溶性ポリマー中における(a)~(e)成分に由来する構成単位の含有量は、次のとおりである。

(a)成分の含有量は、得られる分散体の分散安定性の観点から、好ましくは2~40重量%、より好ましくは2~30重量%、特に好ましくは3~20重量%である。

(b)成分の含有量は、特に着色剤との相互作用を高める観点から、好ましくは1~25重量%、より好ましくは5~20重量%である。

30

(c)成分の含有量は、光沢性及び写像性の観点から、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、得られる分散体の分散安定性の観点から、好ましくは5~40重量%、より好ましくは7~20重量%である。

(e)成分の含有量は、得られる分散体の分散安定性の観点から、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、得られる分散体の分散安定性の観点から、好ましくは6~60重量%、より好ましくは10~50重量%である。[(a)成分+(e)成分]の合計含有量は、得られる分散体の分散安定性の観点から、好ましくは6~75重量%、より好ましくは13~50重量%である。また、[(a)成分+(d)成分+(e)成分]の合計含有量は、得られる分散体の分散安定性の観点から、好ましくは6~60重量%、より好ましくは7~50重量%である。

40

また、[(a)成分/[ (b)成分+(c)成分]]の重量比は、光沢性及び写像性の観点から、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。

## 【0058】

(ビニルポリマーの製造)

本発明で用いられるビニルポリマーは、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。

50

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

重合の際には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物や、t-ブチルペルオキシオクトエート、ジベンゾイルオキシド等の有機過酸化物等の公知のラジカル重合開始剤を用いることができる。

10

ラジカル重合開始剤の量は、モノマー混合物1モルあたり、好ましくは0.001～5モル、より好ましくは0.01～2モルである。

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

#### 【0059】

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。

20

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。

#### 【0060】

本発明で用いられるポリマーの重量平均分子量は、着色剤の分散安定性、耐水性及び吐出性の観点から5,000～500,000が好ましく、10,000～400,000がさらに好ましく、10,000～300,000が特に好ましい。

なお、ポリマーの重量平均分子量は、溶媒として、60mmol/Lのリン酸と50mmol/Lのリチウムプロマイドを含有したジメチルホルムアミドを用いたゲルクロマトグラフィー法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される。

30

#### 【0061】

本発明で用いられるビニルポリマーは、(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、トリメチルアミン、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。

#### 【0062】

40

塩生成基の中和度は、10～200%であることが好ましく、さらに20～150%、特に50～150%であることが好ましい。

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。

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

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。

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

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。または、

50

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。

#### 【 0 0 6 3 】

（ポリエステル系ポリマー）

本発明においては、ポリエステル系ポリマー粒子として、ポリマー粒子の分散安定性の観点から、水分散性のポリエステル系ポリマー粒子が好ましい。水分散性のポリエステル系ポリマー粒子としては、ポリエステル骨格に水に安定に分散させるために、例えばカルボキシ基等の親水性基を導入し、必要により中和した自己分散タイプがより好ましい。

ポリエステルは、任意のジオール化合物とジカルボン酸化合物を重縮合させて得られる。このとき、好適なインクジェット適性を得るため、モノオール、トリオール化合物、モノカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸等の化合物を使用することもできる。

ジオール化合物やジカルボン酸化合物は、炭素数 1 ~ 22 の環構造を有していてもよい、炭化水素基、カルボニル基、エステル基、エーテル基等の、任意の官能基を有していてもよい。

#### 【 0 0 6 4 】

ポリエステルの原料となるジオール化合物としては、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノール A 及びそのアルキレンオキシド付加物、水素化ビスフェノール A 及びそのアルキレンオキシド付加物、シクロヘキサジメタノール及びそのアルキレンオキシド付加物、ポリエステルジオール、ポリウレタンジオール、ビスヒドロキシメチルプロピオン酸、ビスヒドロキシメチル酪酸等が挙げられる。これらの中では、炭素数 2 ~ 30、特に炭素数 2 ~ 22 のジオール化合物が好ましい。

ポリエステルの原料となるジカルボン酸化合物としては、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸及びその無水物、フタル酸およびその無水物、トリメリト酸及びその無水物等が挙げられる。好ましくは炭素数 2 ~ 22、更に好ましくは炭素数 4 ~ 22 のジカルボン酸化合物又はその無水物である。

ポリエステルの分子量に制限はないが、好ましくは 500 ~ 100,000、より好ましくは 1,000 ~ 50,000、最も好ましくは 2,000 ~ 30,000 である。ポリエステルの重量平均分子量の測定は、前記と同様の方法による。ポリエステルは、常法により製造することができる。

#### 【 0 0 6 5 】

（着色剤（B））

着色剤（B）は、本発明の光沢性、写像性の効果を発揮するために用いられる。着色剤（B）としては特に制限はなく、顔料、疎水性染料、水溶性染料（酸性染料、反応染料、直接染料等）等を用いることができるが、耐水性、分散安定性及び耐擦過性の観点から、顔料及び疎水性染料が好ましい。中でも、近年要求が強い高耐候性を発現させるためには、顔料を用いることが好ましい。

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

顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよい。また、必要に応じて、それらと体質顔料を併用することもできる。

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

10

20

30

40

50



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。

#### 【 0 0 6 6 】

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

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

油性染料としては、例えば、C．I．ソルベント・ブラック、C．I．ソルベント・イエロー、C．I．ソルベント・レッド、C．I．ソルベント・バイオレット、C．I．ソルベント・ブルー、C．I．ソルベント・グリーン、及びC．I．ソルベント・オレンジからなる群から選ばれる１種以上の各品番製品が挙げられ、オリエント化学株式会社、BASF社等から市販されている。

分散染料としては、例えば、C．I．ディスパーズ・イエロー、C．I．ディスパーズ・オレンジ、C．I．ディスパーズ・レッド、C．I．ディスパーズ・バイオレット、C．I．ディスパーズ・ブルー、C．I．ディスパーズ・グリーンからなる群から選ばれる１種以上の各品番製品が挙げられる。これらの中では、イエローとしてC．I．ソルベント・イエロー 29 及び 30、シアンとしてC．I．ソルベント・ブルー 70、マゼンタとしてC．I．ソルベント・レッド 18 及び 49、ブラックとしてC．I．ソルベント・ブラック 3 及び 7、及びニグロシン系の黒色染料が好ましい。

これらの中では、本発明の光沢性、写像性の効果を発揮するために、有彩色着色剤が好ましい。ここで、「有彩色」とは、白色と黒色及びその中間色である灰色を除くものである。

上記の着色剤は、単独で又は２種以上を任意の割合で混合して用いることができる。

#### 【 0 0 6 7 】

( 水分散体 / 水系インク )

本発明の水分散体又は水系インク中の各成分の含有量及びそれらの割合は次のとおりである。

水不溶性有機化合物 ( A ) の含有量は、写像性及び光沢性の向上の観点から、下限は、好ましくは 0 . 1 1 重量 % 以上、更に好ましくは 0 . 1 5 重量 % 以上、特に好ましくは 0 . 2 重量 % 以上、最も好ましくは 0 . 5 重量 % 以上であり、上限は、好ましくは 1 0 重量 % 以下、更に好ましくは 5 重量 % 以下、特に好ましくは 3 重量 % 以下、最も好ましくは 2 重量 % 以下である。これらの観点から、水不溶性有機化合物 ( A ) の含有量は、0 . 1 1 ~ 1 0 重量 % が好ましく、0 . 1 5 ~ 5 重量 % が更に好ましく、0 . 2 ~ 3 重量 % が特に好ましく、0 . 5 ~ 2 重量 % が最も好ましい。

ポリマー粒子の含有量 ( 水不溶性有機化合物、着色剤を除いた固形分量。以下同じ。 ) は、印字濃度、写像性及び光沢性の観点から、0 . 5 ~ 3 0 重量 % が好ましく、1 ~ 2 0 重量 % が更に好ましく、1 ~ 1 5 重量 % が特に好ましい。

着色剤 ( B ) の含有量は、印字濃度の観点から、1 ~ 3 0 重量 % が好ましく、2 ~ 2 5 重量 % が更に好ましく、2 ~ 2 0 重量 % が特に好ましい。

〔水不溶性有機化合物 ( A ) / ポリマー粒子〕の重量比は、光沢性及び写像性の向上の観点から、1 / 1 0 0 ~ 5 / 1 が好ましく、1 / 5 0 ~ 2 / 1 がより好ましく、1 / 5 0 ~ 1 / 1 が更に好ましく、1 / 3 0 ~ 1 / 1 が特に好ましく、1 / 1 0 ~ 1 / 1 が最も好ましい。

〔水不溶性有機化合物 ( A ) / 着色剤 ( B )〕の重量比は、写像性及び光沢性の観点か

ら、1/40～5/1であることが好ましく、1/30～1/1であることが更に好ましい。

〔ポリマー粒子/着色剤(B)〕の重量比は、ポリマー粒子の分散安定性の観点から、5/95～90/10であることが好ましく、10/90～75/25であることが更に好ましく、20/80～50/50が特に好ましい。

#### 【0068】

本発明の水分散体及び水系インク中の水の含有量は、好ましくは30～90重量%、より好ましくは40～80重量%である。水分散体とは、水を主溶媒として、これに着色剤が分散したものであり、水系インクとは、水を主溶媒として用いたインクである。

本発明の水分散体の表面張力(20)は、好ましくは30～65mN/m、更に好ましくは35～60mN/mである。また、水系インクの表面張力(25)は、インクノズルからの良好な吐出性を確保する観点から、好ましくは20～35mN/m、更に好ましくは25～35mN/mである。

また、本発明の水系インクは、インクジェット写真用紙上に、滴下ノズル内径30μm、滴下量1nlの条件下でインクを吐出したとき、1秒後の該インクの接触角が15～60°であることが好ましく、25～50°であることが更に好ましい。これにより、記録媒体へのインクの浸透性を制御し、水系インク中のポリマー粒子同士の親和性(融着性)を向上させる時間を確保できるため、光沢性、写像性が向上すると考えられる。通常、インクの表面張力が低いと記録媒体へ浸透性が高くなるが、本発明の水系インクは、水不溶性有機化合物を含むため、接触角を上記のように制御できると考えられる。

本発明の水分散体の10重量%の粘度(20)は、水系インクとした際に好ましい粘度とするために、2～6mPa・sが好ましく、2～5mPa・sが更に好ましい。また、本発明の水系インクの粘度(20)は、良好な吐出性を維持するために、2～12mPa・sが好ましく、2.5～10mPa・sが更に好ましい。

#### 【0069】

本発明のインクジェット記録用水分散体の製造方法に、特に限定はない。例えば、水不溶性有機化合物(A)は、ポリマー粒子の水分散体と混合し、適宜攪拌することによりポリマー粒子中に含有される。水不溶性有機化合物(A)の一部は、ポリマー粒子以外に存在していてもよい。

着色剤(B)が、疎水性染料又は顔料の場合は、疎水性染料又は顔料が水不溶性ポリマー粒子に含有されてなるものが、分散安定性及び耐擦過性などの観点から好ましい。

#### 【0070】

そのような水分散体は、例えば、次の工程(1)～(3)により得ることができる。

工程(1)：水不溶性ポリマー、有機溶媒、着色剤、水、及び必要なら中和剤を含有する混合物を得る工程

工程(2)：工程(1)で得られた混合物を分散処理して、着色剤を含有する水不溶性ポリマー粒子の分散体を得る工程

工程(3)：工程(2)で得られた分散体から前記有機溶媒を除去して、着色剤を含有する水不溶性ポリマー粒子の水分散体を得る工程

工程(1)では、まず、前記水不溶性ポリマーを有機溶媒に溶解させ、次に着色剤、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、着色剤は、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、水不溶性ポリマーは、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。

水不溶性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が、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。前記水不溶性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、水不溶性ポ

リマーを予め中和しておいてもよい。

【 0 0 7 1 】

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、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、水に対する溶解度が 2 0 において、5 0 重量%以下でかつ 1 0 重量%以上のものであり、特に、メチルエチルケトンが好ましい。

【 0 0 7 2 】

前記工程 ( 2 ) 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 ( 2 ) の分散は、5 ~ 5 0 が好ましく、1 0 ~ 3 5 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〔浅田鉄鋼株式会社、商品名〕、エバラマイルダー〔荏原製作所株式会社、商品名〕、T K ホモミクサー、T K パイプラインミクサー、T K ホモジェッター、T K ホモミックラインフロー、フィルミックス〔以上、特殊機化工業株式会社、商品名〕、クリアミックス〔エム・テクニク株式会社、商品名〕、ケイディーミル〔キネティック・ディスパージョン社、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、ピーズミル、ニーダー、エクストルーダ等の混練機、高圧ホモゲナイザー〔株式会社イズミフードマシナリ、商品名〕、ミニラボ 8.3H 型〔Rannie 社、商品名〕に代表されるホモバルブ式の高圧ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー〔Microfluidics 社、商品名〕、ナノマイザー〔ナノマイザー株式会社、商品名〕、アルティマイザー〔スギノマシン株式会社、商品名〕、ジーナス PY〔白水化学株式会社、商品名〕、DeBEE2000〔日本ビーイーイー株式会社、商品名〕等のチャンバー式の高圧ホモジナイザー等が挙げられる。これらの中では、顔料を用いる場合に、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。

【 0 0 7 3 】

前記工程 ( 3 ) 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、着色剤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る。残留有機溶媒の量は 0 . 1  
重量%以下が好ましく、0 . 0 1 重量%以下であることがより好ましい。

得られた着色剤 ( B ) を含有するポリマー粒子の水分散体は、着色剤を含有するポリマ  
ーの固体分が水を主溶媒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、少なくとも着色剤とポリマーにより粒子が形成されていればよい。  
例えば、ポリマーに着色剤が内包された粒子形態、ポリマー中に着色剤が均一に分散され  
た粒子形態、ポリマー粒子表面に着色剤が露出された粒子形態等が含まれる。

【 0 0 7 4 】

本発明のインクジェット記録用水分散体は、前記工程 ( 1 ) ~ ( 3 ) を含み、前記工程  
( 1 ) ~ ( 3 ) の少なくともいずれかの工程中又は工程後に、水不溶性有機化合物 ( A )  
を存在させることで、得ることができる。

例えば、工程 ( 1 ) では、混合物の製造時に、水不溶性有機化合物、水不溶性ポリマー  
、有機溶媒、着色剤、水、及び必要なら中和剤を混合する。水不溶性有機化合物の含有量  
は、混合物中、好ましくは 1 ~ 4 0 重量%、更に好ましくは 1 ~ 2 0 重量%である。他の  
成分の含有量は前記のとおりである。混合する温度は、5 ~ 5 0 程度が好ましい。それ  
以外は、前述の工程 ( 1 ) ~ ( 3 ) と同じ条件で、本発明の水分散体を得ることができる  
。又は、水不溶性ポリマー、有機溶媒、着色剤、水、及び必要なら中和剤を含有する混合  
物と、水不溶性有機化合物とを混合してもよい。前記混合物 1 0 0 重量部に対して、水不  
溶性有機化合物は 1 ~ 4 0 重量部が好ましく、1 ~ 2 0 重量部が更に好ましい。

工程(2)では、分散処理時に、水不溶性有機化合物を添加又は混合してもよい。水不溶性有機化合物の混合割合は、混合物100重量部に対して、水不溶性有機化合物は1～40重量部が好ましく、1～20重量部が更に好ましい。あるいは、分散処理後に、得られた分散体と水不溶性有機化合物とを混合してもよい。前記分散体と水不溶性有機化合物との混合割合は、前記分散体100重量部に対して、水不溶性有機化合物は1～40重量部が好ましく、1～20重量部が更に好ましい。混合する温度は、5～50 程度が好ましい。それ以外は、前述の工程(1)～(3)と同じ条件で、本発明の水分散体を得ることができる。

工程(3)で、前記有機溶媒を除去中に、水不溶性有機化合物(A)を添加又は混合してもよいが、好ましくは、工程(3)で得られた着色剤を含有するポリマー粒子の水分散体と水不溶性有機化合物(A)とを混合して得られるものが好ましい。

10

#### 【0075】

着色剤(B)を含有するポリマー粒子の水分散体と水不溶性有機化合物(A)との混合割合は、着色剤(B)を含有するポリマー粒子の水分散体の固形分100重量部に対して、水不溶性有機化合物(A)は、1～100重量部であることが好ましく、3～50重量部が好ましく、3～20重量部が更に好ましい。混合方法は、着色剤(B)を含有するポリマー粒子の水分散体に水不溶性有機化合物(A)を添加してもよく、その逆であってもよい。混合する温度は、5～50 程度が好ましい。

上記の製造方法中、特に好ましいのは、工程(3)で得られた水分散体に、水不溶性有機化合物(A)を存在させてなる方法である。具体的には、工程(3)で得られた着色剤(B)を含有するポリマー粒子の水分散体に水不溶性有機化合物(A)を添加又は混合する製造方法である。

20

得られる水分散体は、水不溶性有機化合物(A)と着色剤(B)とを含有する水不溶性ポリマー粒子の水分散体である。

#### 【0076】

ポリマー粒子の水分散体はそのまま水系インクとして用いてもよいが、インクジェット記録用水系インクに通常用いられる湿潤剤、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もよい。

得られる水分散体及び水系インクにおける、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分散安定性の観点から、好ましくは0.01～0.5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.03～0.3  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.05～0.2  $\mu\text{m}$ である。なお、平均粒径は、大塚電子株式会社のレーザー粒子解析システムELS-8000(キュムラント解析)で測定することができる。測定条件は、温度25、入射光と検出器との角度90°、積算回数100回であり、分散溶媒の屈折率として水の屈折率(1.333)を入力する。測定濃度は、通常 $5 \times 10^{-3}$ 重量%程度で行う。

30

なお、ポリマー粒子に水不溶性有機化合物(A)及び/又は着色剤(B)が更に含有されても、ポリマー粒子の平均粒径は前記と同じであることが好ましい。

#### 【0077】

( 相関距離が4  $\mu\text{m}$  以上の水系インク )

また、本発明は、顔料の水分散体を含有するインクジェット記録用水系インクであって、該水系インクの顔料濃度が4～8重量%であり、インクジェット写真用紙に、インクサイズ3 p1、解像度1440 dpi  $\times$  720 dpiでベタ印刷(100% Dutyの塗りつぶし印刷)を行い、その印字面に対して垂直方向からレーザー光を照射したときの反射光量の、印字方向に対して垂直方向の相関距離が4  $\mu\text{m}$  以上であるインクジェット記録用水系インクである。

40

顔料の水分散体としては、前記顔料を含有するポリマー粒子であることが好ましく、さらに水系インク中に、水不溶性有機化合物が含有されてなることが好ましく、水不溶性有機化合物が顔料を含有するポリマー粒子に含有されてなることが好ましい。

なお、ポリマー粒子、水不溶性有機化合物、顔料、及びそれらの量的関係は、前記と同様である。

50

## 【 0 0 7 8 】

印字方向に対して垂直方向とは、インクジェットプリンターのヘッドの動く方向に対して垂直方向であって、紙送りの方向とは同じ方向である。「印字面に対して垂直方向からレーザー光を照射したときの反射光量の、印字方向に対して垂直方向の相関距離」とは、印字面に対して垂直方向、すなわち印字面の真上からレーザー光を照射して微小領域における反射光量を測定してその分布を求め、印字方向に対して垂直方向に移動したときの自己相関関数を後記の方法で算出し、自己相関関数  $R(a)$  値が  $1/e$  となる距離である。

自己相関関数  $R(a)$  の算出法は、次のとおりである。

まず、印字面に対して垂直方向からレーザー光を照射したときの反射光量の分布を測定する。次に、印刷方向（プリンターのヘッドが動く方向）と垂直方向に  $i$  番目、印刷方向に  $j$  番目のピクセルにおける反射光量を  $F_{ij}$  とする。得られた反射光量分布のデータの一部を使用し、印字方向に対して垂直方向の自己相関関数  $R(a)$  を次式により求める。

自己相関関数  $R(a)$  を求める下記式は、文献「高精細カラーデジタル標準画像データ ISO/JIS - SCID JIS X 9201 - 1995 準拠 技術解説書」（日本規格協会 1995年）、32 頁の 11 式を、印刷方向に対して垂直方向にのみ距離  $a$  移動した場合に書き改めた式である。また、256、640 の数値は、データを取るのに十分な数として用いた。

## 【 0 0 7 9 】

## 【 数 1 】

$$R(a) = R(k \cdot \Delta x) = \frac{\sum_{j=1}^{256} \sum_{i=1}^{640} (F_{ij} - \overline{F_0}) \cdot (F_{i+k,j} - \overline{F_k})}{\left[ \left( \sum_{j=1}^{256} \sum_{i=1}^{640} (F_{ij} - \overline{F_0})^2 \right) \cdot \left( \sum_{j=1}^{256} \sum_{i=1}^{640} (F_{i+k,j} - \overline{F_k})^2 \right) \right]^{1/2}}$$

$$\text{ただし、} \overline{F_k} = \frac{1}{640 \times 256} \sum_{j=1}^{256} \sum_{i=1}^{640} F_{i+k,j} \text{、}$$

$a$  は移動距離、 $\Delta x$  は 1 ピクセルの長さ、

$k$  は移動ピクセル数であって 0 又は正の整数である。

## 【 0 0 8 0 】

相関距離（自己相関関数  $R(a)$  値が  $1/e$  となる距離）は、 $4 \mu m$  以上であり、好ましくは  $5 \mu m$  以上である。上限は、特にないが  $20 \mu m$  以下であってもよい。

自己相関関数  $R(a)$  値が 0 とみなせるためには、相関距離の 2 ～ 3 倍の距離が必要であり、相関距離が  $4 \mu m$  ということは、その距離が約  $10 \mu m$  であることを意味する。これはノズルから射出した 3 p l のインクの、ドット 1 つ分の半径（約  $10 \mu m$ ）に相当する。相関距離が  $4 \mu m$  以上になることは、約  $10 \mu m$  離れた地点において反射光量が相関関係を有していることを意味する。従って、これは、1 ドットのサイズと同等またはそれ以上に平滑面が広がっていることを意味するため、印刷時にドット同士の重なりがあっても、光沢性や写像性が向上すると考えられる。

## 【 0 0 8 1 】

なお、MSDT（マルチサイズドットテクノロジー）機能が組込まれたプリンターにおいては、最小のインクサイズがここでいうインクサイズに相当する。これが 3 p l であれば、MSDT 機能を有するプリンターでも同様に相関距離の評価が可能である。

また、顔料濃度が低すぎると、光沢性や写像性は向上するが、印字濃度が低下するため、印字濃度、光沢性、写像性を満足させるためには、水系インク中、顔料含有量が 4 ～ 8 重量 % が好ましく、5 ～ 7 重量 % がより好ましい。

本発明で用いるインクジェット写真用紙は、 $60^\circ$  光沢度が 35 以上、45 以下の空隙型光沢媒体である。ここで光沢度は、光沢計（日本電色工業株式会社製、商品名：HANDY

10

20

30

40

50

GLOSSMETER、品番：PG-1)により測定される値である。このような写真用紙は市販されており、好適例としてセイコーエプソン株式会社製、商品名:KA450PSK等が挙げられる。

#### 【0082】

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

#### 【実施例】

#### 【0083】

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

#### 製造例1～4(ポリマーの製造)

反応容器内に、メチルエチルケトン20部及び重合連鎖移動剤(2-メルカプトエタノール)0.03部、表1に示す各モノマーの200部の10%を入れて混合し、窒素ガス置換を十分にを行い、混合溶液を得た。

一方、滴下ロートに、表1に示すモノマーの残りの90%を仕込み、前記重合連鎖移動剤0.27部、メチルエチルケトン60部及びラジカル重合開始剤(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル))1.2部を入れて混合し、十分に窒素ガス置換を行い、混合溶液を得た。

窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら65℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を3時間かけて徐々に滴下した。滴下終了から65℃で2時間経過後、前記ラジカル重合開始剤0.3部をメチルエチルケトン5部に溶解した溶液を加え、更に65℃で2時間、70℃で2時間熟成させ、ポリマー溶液を得た。

得られたポリマーの重量平均分子量を前記方法により測定した。その結果を表1に示す。

なお、表1に示す化合物の詳細は、以下のとおりである。

(b) スチレンマクロマー(Log P値=165.72)

東亜合成株式会社製、商品名:AS-6(S)、数平均分子量:6000、重合性官能基:メタクロイルオキシ基

(d) M-90G(Log P値=-0.89)

ポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシド平均付加モル数=9、末端:メチル基):新中村化学工業株式会社製、商品名:NKエステルM-90G

(d) PP-500(Log P値=2.25)

ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(プロピレンオキシド平均付加モル数=9、末端:ヒドロキシ基):日本油脂株式会社製、商品名:ブレンマーPP-500

(d) PP-800(Log P値=2.67)

ポリプロピレングリコールモノメタクリレート(プロピレンオキシド平均付加モル数=12、末端:ヒドロキシ基):日本油脂株式会社製、商品名:ブレンマーPP-800

(d) 50POEP-800B(Log P値=3.32)

オクトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシド平均付加モル数=8、プロピレンオキシド平均付加モル数=6、末端:2-エチルヘキシル基):日本油脂株式会社製、商品名:ブレンマー50POEP-800B

#### 【0084】

製造例1で合成されたポリマー(メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/スチレンマクロマー/スチレン/M-90G/PP-500=10部/40部/15部/10部/5部/20部)のLog P値の計算方法は、以下のとおりである。

メタクリル酸のLog P値は0.99(Mw:86)、ベンジルメタクリレートのLog P値は2.98(Mw:176)、スチレンのLog P値は2.89(Mw:104)であり、スチレンマクロマーは、メタクリル酸を基本構造に、スチレンが約57モル付加していることから、そのLog P値は165.72(=0.99+57×2.89)となる

10

20

30

40

50

。

M - 90 G :

ポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシド平均付加モル数 = 9）：  
メタクリロイルオキシ基を有しており、エチレンオキサイドが9モル付加しており、  
末端がメチル基であることから、メタクリル酸を基本構造に、エチレンオキサイドを9モル  
有していることになる。エチレンオキサイドのLogP値が-0.27であり、メタクリル酸のLogP  
値は0.99であることから、M - 90 GのLogP値は-0.89（ $= 0.99 - 0.27 \times 9 + 0.55$ 、Mw : 496）と計算される。

PP - 500 :

ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（プロピレンオキシド平均付加モル数 = 9）：  
メタクリロイルオキシ基を有しており、プロピレンオキサイドが9モル付加しており、  
末端が水素原子であることから、メタクリル酸を基本構造に、プロピレンオキサイドを9モル  
有していることになる。プロピレンオキサイドのLogP値は0.14であり、メタクリル酸のLogP  
値は0.99であることから、PP - 500のLogP値は2.25（ $= 0.99 + 0.14 \times 9$ 、Mw : 608）と計算される。

従って、ポリマーのLogP値は、各モノマーのLogP値に、各モル%を乗じた値の  
合計値であるから、 $(10/86 + 15/6000 + 40/176 + 10/104 + 5/496 + 20/608) = 0.485$ となるので、 $3.20 [= 0.99 \times 10/86 / 0.485 + 2.98 \times 40/176 / 0.485 + 165.72 \times 15/6000 / 0.485 + 2.89 \times 10/104 / 0.485 - 0.89 \times 5/496 / 0.485 + 2.25 \times 20/608 / 0.485]$ となる。

製造例1のポリマーと同様にして、製造例2～4のポリマーのLogP値を求めた。結果を表1に示す。

【0085】

【表1】

表 1

		LogP値	Mw	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4
モノマー の種類	(a) メタクリル酸	0.99	86	10	11	13	13
	(b) スチレンマクロマー	165.72	6,000	15	10	10	10
	(c) ベンジルメタクリレート	2.98	176	40	10	10	10
	(c) スチレン	2.89	104	10	39	37	37
	(d) M-90G	-0.89	496	5			
	(d) PP-500	2.25	608	20			
	(d) PP-800	2.67	782		30		15
	(d) 50POEP-800B	3.32	898			30	15
重量平均分子量				150,000	150,000	120,000	140,000
LogP値				3.20	2.93	2.90	2.90

注：モノマー組成は重量部である。

【0086】

実施例 1

製造例1で得られたポリマー溶液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、その中に中和剤（5N水酸化ナトリウム水溶液）4.1部（中和度60%）及びイオン交換水230部加えて塩生成基を中和し、更にキナクリドン顔料（C.I.ピグメント・バイオレット19、クラリアントジャパン株式会社製、商品名：Hostaperm Red E5B02）75部を加え、ディスパー翼で20で1時間混合した。得られた混合物をマイクロフルイダイザー（Microfluidics 社製、商品名）で200MPaの圧力で10パス分散処理した。

得られた分散液に、イオン交換水250部を加え、攪拌した後、減圧下で60でメチルエチルケトン除去し、更に一部の水を除去し、5μmのフィルター（アセチルセルロ

ース膜、外径：2.5 cm、富士写真フイルム株式会社製）を取り付けた容量25 mLの針なしシリンジ（テルモ株式会社製）で濾過し、粗大粒子を除去することにより、固形分濃度が20%の顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体を得た。

得られた顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体40部、及びトリクレジルホスフェート（Log P値＝4.90）1部を混合し、攪拌することでトリクレジルホスフェートの少なくとも一部をポリマー粒子中に含有させた。この混合液に、グリセリン10部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（TEGMBE）7部、サーフィノール465（日信化学工業株式会社製）1部、プロキセルXL2（アピシア株式会社製）0.3部及びイオン交換水40.7部を混合し、得られた混合液を1.2 μmのフィルター（アセチルセルロース膜、外径：2.5 cm、富士写真フイルム株式会社製）を取り付けた容量25 mLの針なしシリンジで濾過し、粗大粒子を除去することにより、表2に示す水系インクを得た。

#### 【0087】

##### 実施例2

製造例1で得られたポリマー溶液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、その中にトリクレジルホスフェート12.5部、中和剤（5N水酸化ナトリウム水溶液）4.1部（中和度60%）及びイオン交換水230部加えて塩生成基を中和し、更にキナクリドン顔料（C.I.ピグメント・バイオレット19、クラリアントジャパン株式会社製、商品名：Hostaperm Red E5B02）75部を加え、ディスパー翼で20で1時間混合した。得られた混合物をマイクロフルイダイザー（Microfluidics社製、商品名）で200 MPaの圧力で10パス分散処理した。

得られた分散液に、イオン交換水250部を加え、攪拌した後、減圧下で60でメチルエチルケトンを除去し、更に一部の水を除去し、5 μmのフィルター（アセチルセルロース膜、外径：2.5 cm、富士写真フイルム株式会社製）を取り付けた容量25 mLの針なしシリンジ（テルモ株式会社製）で濾過し、粗大粒子を除去することにより、固形分濃度（トリクレジルホスフェートを含む）が22.5%の顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体を得た。

得られた顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体40部、グリセリン10部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（TEGMBE）7部、サーフィノール465 1部、プロキセルXL2 0.3部及びイオン交換水41.7部を混合し、得られた混合液を1.2 μmのフィルター（アセチルセルロース膜、外径：2.5 cm、富士写真フイルム株式会社製）を取り付けた容量25 mLの針なしシリンジで濾過し、粗大粒子を除去することにより、表2に示す水系インクを得た。

#### 【0088】

##### 実施例3及び4

実施例1において、トリクレジルホスフェートの代わりに、ジブチルフタレート（Log P値＝4.61）又はジブチルセバケート（Log P値＝6.30）を使用した以外は実施例1と同様にして、表2に示す水系インクを得た。

##### 比較例1

実施例1において、トリクレジルホスフェートを混合せず、イオン交換水を41.7部を混合した以外は実施例1と同様にして、表2に示す水系インクを得た。

##### 比較例2及び3

実施例1において、トリクレジルホスフェートの代わりに、オレイン酸ブチル（Log P値＝9.49）又はパルミチン酸2-エチルヘキシル（Log P値＝10.33）を使用した以外は実施例1と同様にして、表2に示す水系インクを得た。

水分散体の平均粒径は、実施例1～4及び比較例1～3の何れも0.05～0.2 μmの範囲内であった。

#### 【0089】

次に、実施例1～4及び比較例1～3で得られたインクの性能を以下の方法に従って測定した。その結果を表2に示す。



## ( 1 ) 印字濃度

セイコーエプソン株式会社製プリンター（型番：E M - 9 3 0 C、ピエゾ方式）を用いて、市販の上質普通紙（セイコーエプソン株式会社製、商品名：KA4250NT）にベタ印字〔印字条件＝用紙種類：普通紙、モード設定：フォト〕し、25 で24時間放置後、印字濃度をマクベス濃度計（グレッタグマクベス社製、品番：R D 9 1 4）で5回測定し、平均値を求めた。数値が大きい方が、印字濃度が高い。

【 0 0 9 0 】

## ( 2 ) 光沢性

前記プリンターを用い、市販の専用紙（写真用紙＜光沢＞（60°光沢度：41）セイコーエプソン株式会社製、商品名：KA450PSK）にベタ印字し〔印字条件＝用紙種類：フォトプリント紙、モード設定：フォト〕、25 で24時間放置後、20°の光沢度を光沢計（日本電色工業株式会社製、商品名：HANDY GLOSSMETER、品番：P G - 1）で5回測定し、平均値を求めた。数値が大きい方が、光沢性が高い。

【 0 0 9 1 】

## ( 3 ) 写像性

前記プリンターを用い、前記（2）の専用紙に前記（2）と同条件でベタ印字し、25 で24時間放置後、45°の写像性C（％）（くし幅2.0mm）を写像性測定器（スガ試験機株式会社製、商品名：タッチパネル式写像性測定器、品番：I C M - I T）で3回測定し、平均値を求めた。

写像性とは、印字物に像が反射した時の鮮明さ又は歪みを測定するものであり、数値が大きい方が、反射した像が鮮明で歪みが少なく、反射した像が自然に見える。

【 0 0 9 2 】

## ( 4 ) 相関距離の測定方法

前記プリンターを用い、前記（2）の専用紙に前記（2）と同条件でベタ印字し〔100 % Dutyの塗りつぶし印刷。インクサイズ3 p l、解像度1440 d p i x 720 d p i。この条件での単位面積あたりのインク吐出量は1.8 m g / c m<sup>2</sup>である。〕、得られた印刷物を、25 で24時間放置後、キーエンス社製の超深度形状測定顕微鏡V K - 8500で、印字面に対して垂直方向からレーザー光を照射したときの反射光量の分布を測定した。

測定方法は、前記印刷物は両面テープでスライドガラスに固定し、印字方向（プリンターのヘッドが動く方向）を横方向として装置にセットした。測定条件は次のとおりである。

レーザー：685 n m（0.45 m W）、対物レンズ20倍、測定領域：740 μ m x 550 μ m（1ピクセル0.728 μ m x 0.728 μ mで1024 x 768ピクセル分）

得られた2次元の光量分布から、前記の方法により、印字方向に対して垂直方向の自己相関関数R(a)を算出した。さらに、この自己相関関数R(a)のプロットから値が1/eになる距離を算出し、印刷方向に垂直方向の相関距離を見出した。なお、測定した試料の全てで、自己相関関数は0～50 μ mの範囲において指数関数で近似できた。

自己相関関数R(a)のプロット（実施例1と比較例1）を図1に示す。

図1から自己相関関数R(a)が、1/eとなる値は、実施例1では5.0 μ m、比較例1では2.5 μ mであることが読み取れる。

【 0 0 9 3 】

【表 2】

表 2

		実 施 例				比 較 例		
		1	2	3	4	1	2	3
組 成	ポリマー粒子の製造例	1	1	1	1	1	1	1
	中和度 (%)	75	75	75	75	75	75	75
	顔料 C.I. No	PV19	PV19	PV19	PV19	PV19	PV19	PV19
	水分分散体固形分 (wt%)	8	9*	8	8	8	8	8
	トリクレジルホスフェート	1						
	ジブチルフタレート			1				
	ジブチルセバケート				1			
	オレイン酸ブチル						1	
	パルミチン酸 2-エチルヘキシル							1
	グリセリン (wt%)	10	10	10	10	10	10	10
	TEGMBE (wt%)	7	7	7	7	7	7	7
	サーフィノール 465 (wt%)	1	1	1	1	1	1	1
	プロキセル XL2 (wt%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	イオン交換水 (wt%)	72.7	72.7	72.7	72.7	73.7	72.7	72.7
	水不溶性有機化合物 ／ポリマーの比	1/2	1/2	1/2	1/2	0	0	0
測 定 項 目	印字濃度	1.22	1.22	1.22	1.24	1.22		1.24
	光沢性	73	63	72	70	35	22	8
	写像性	41	40	40	35	20	15	19
	相関距離 ( $\mu\text{m}$ )	5	4.1	4.5	4.4	2.5		

\*: 実施例2の水分分散体固形分9部には、トリクレジルホスフェート1重量部が含まれる。

【 0 0 9 4 】

実施例 5 ～ 2 5

実施例 1 において、トリクレジルホスフェートの代わりに、表 3 に示した水不溶性有機化合物を使用した以外は実施例 1 と同様にして、水系インクを得た。

表 3 に、前記実施例 1 ～ 4 の結果と合わせて、実施例 5 ～ 2 5 の結果を示す。

また、図 2 に、実施例 1 ～ 2 5 で得られた水不溶性有機化合物の  $\text{Log P}$  値と  $20^\circ$  光沢度の関係（実線は比較例 1 の  $20^\circ$  光沢度）を示し、図 3 に、実施例 1 ～ 2 5 で得られた水不溶性有機化合物の  $\text{Log P}$  値と  $45^\circ$  写像性値の関係（実線は比較例 1 の  $45^\circ$  写像性値）を示す。

【 0 0 9 5 】

10

20

30

【表 3】

表 3

		水不溶性有機化合物	LogP 値	測定項目		
				光沢	写像性	印字濃度
実施例	1	(3) トリクレジルホスフェート	4.90	73	41	1.22
	2	(3) トリクレジルホスフェート内添	4.90	63	40	1.22
	3	(2) ジブチルフタレート	4.61	72	40	1.22
	4	(1) ジブチルセバケート	6.30	70	35	1.24
	5	(1) ジエチルアジペート	2.37	73	36	1.23
	6	(1) ジブチルアジペート	4.33	84	44	1.20
	7	(1) ジイソブチルアジペート	4.19	77	36	1.20
	8	(1) ビス(2-エチルヘキシル)アジペート	8.12	50	23	1.26
	9	(1) ビス(ブチルジグリコール)アジペート	3.24	92	40	1.22
	10	(1) ジエチルセバケート	4.33	87	40	1.19
	11	(1) ビス(オクチルヘキシル)アジペート *1	5.92	65	27.9	1.19
	12	(2) ジメチルフタレート	1.66	65	31	-
	13	(2) ジエチルフタレート	2.65	72	33	1.20
	14	(2) ジイソブチルフタレート	4.46	89	42	1.19
	15	(2) ビス(2-エチルヘキシル)フタレート	8.39	51	23	1.22
	16	(2) エチルヘキシルエチルグリコール	2.19	82	38	1.24
	17	(2) オクチルベンジルフタレート	6.79	78	39	1.19
	18	(2) ノニルベンジルフタレート	7.30	78	39	1.18
	19	(2) ステアрилベンジルフタレート	10.74	57	31	-
	20	(3) トリブチルホスフェート	3.82	77	39	-
	21	(3) トリキシルニルホスフェート	7.98	85	38	1.22
	22	(3) トリス(ブチルエチル)ホスフェート	3.00	89	43	1.23
	23	(3) クレジルジフェニルホスフェート	4.77	86	39	1.21
	24	(5) O-アセチルグルコン酸トリブチル	4.29	83	40	1.20
	25	(8) N-ブチルベンゼンスルホンアミド	2.31	70	35	-

注: ( ) 内の数字は、明細書に記載の水不溶性有機化合物の番号を示す。

\* 1: 式(1)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は共に2-エチルヘキシル、AO=EO、n=4

## 【0096】

表 2、3 及び図 2、3 に示された結果から、実施例 1 ~ 25 で得られたインクは、いずれも、普通紙に高印字濃度を付与することができ、専用紙に対しては優れた光沢性及び写像性を付与することができることが分かる。

## 【0097】

## 実施例 26

製造例 2 で得られたポリマー溶液を減圧乾燥させて得られたポリマー 30 部をメチルエチルケトン 70 部に溶かし、その中に中和剤(5 N 水酸化ナトリウム水溶液) 5.4 部中和度 60%となる量及びイオン交換水 230 部加えて塩生成基を中和し、更にキナクリドン顔料(マゼンタ:M)(C.I.ピグメント・バイオレット 19[P.V.19])、クラリアントジャパン株式会社製、商品名: Hostaperm Red E5B02) 70 部を加え、ディスペー翼で 20 で 1 時間混合した。得られた混合物をマイクロフルイダイザー(Microfluidics 社製、商品名)で 200 MPa の圧力で 10 パス分散処理した。

得られた分散液に、イオン交換水 250 部を加え、攪拌した後、減圧下で 60 でメチルエチルケトン除去し、更に一部の水を除去し、5 µm のフィルター(アセチルセルロ

10

20

30

40

50

ース膜、外径：2.5 cm、富士写真フイルム株式会社製）を取り付けた容量25 mLの針なしシリンジ（テルモ株式会社製）で濾過し、粗大粒子を除去することにより、固形分濃度が20%の顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体を得た。

得られた顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体40部、及びジブチルセバケート（Log P値=6.30）1部を混合し、攪拌することでジブチルセバケートの少なくとも一部をポリマー粒子中に含有させた。この混合液に、グリセリン10部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル7部、サーフィノール465（日信化学工業株式会社製）1部、プロキセルXL2（アビシア株式会社製）0.3部及びイオン交換水40.7部を混合し、得られた混合液を1.2 μmのフィルター（アセチルセルロース膜、外径：2.5 cm、富士写真フイルム株式会社製）を取り付けた容量25 mLの針なしシリンジで濾過し、粗大粒子を除去することにより、表4に示す水系インクを得た。

10

得られた水系インクの性能を前記の方法に従って測定した。その結果を表4に示す。

【0098】

#### 実施例27

製造例3で得られたポリマー溶液を減圧乾燥させて得られたポリマー35部、及び顔料としてジアゾ顔料（イエロー：Y）（C.I.ピグメント・イエロー74〔P.Y.74〕）、山陽色素株式会社製、商品名：FY7413）65部、中和剤（5N水酸化ナトリウム水溶液）7.5部中和度60%になるように用いた他は製造例1と同様に行い、固形分濃度が20%の顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体を得た。

得られた顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体43.07部、及びイオン交換水37.63部を用いた他は製造例2と同様に行い、表4に示す水系インクを得た。

20

得られた水系インクの性能を前記の方法に従って測定した。その結果を表4に示す。

【0099】

#### 実施例28

製造例4で得られたポリマー溶液を減圧乾燥させて得られたポリマー40部、及び顔料としてフタロシアニン顔料（シアン：C）（C.I.ピグメント・ブルー15:4〔P.B.15:4〕）、東洋インキ製造株式会社製、商品名：LIONOGEN BLUE BGJ）60部、中和剤（5N水酸化ナトリウム水溶液）8.6部中和度60%になるように用いた他は製造例1と同様に行い、固形分濃度が20%の顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体を得た。

得られた顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体33.33部、及びイオン交換水47.37部を用いた他は製造例2と同様に行い、表4に示す水系インクを得た。

30

得られた水系インクの性能を前記の方法に従って測定した。その結果を表4に示す。

【0100】

#### 実施例29～34

顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体と混合するジブチルセバケートを表2に記載の量とし、この混合液と混合するイオン交換水を調節して、水系インクの合計量を100部とすること以外は、マゼンタは実施例26、イエローは実施例27、シアンは実施例28と同様にして、表4に示す水系インクを得た。

得られた水系インクの性能を前記の方法に従って測定した。その結果を表4に示す。

#### 実施例35～37

40

ジブチルセバケートをオクチルベンジルフタレート（Log P値=6.79）に変更した以外は、実施例26～28と同様にして、表4に示す水系インクを得た。

得られた水系インクの性能を前記の方法に従って測定した。その結果を表4に示す。

【0101】

【表 4】

表 4

	実施例 製造例	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
		2	3	4	2	3	4	2	3	4	2	3	4
ポリマー中和度 (%)		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
顔料導入率 (%)													
P.V.19		70			70			70			70		
P.Y.74			65			65			65			65	
P.B.15:4				60			60			60			60
ジブチルセバケート (%)		1.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	0.5	0.5	0.5			
オクチルベンジルフレート (%)											1.0	1.0	1.0
単色の評価		M	Y	C	M	Y	C	M	Y	C	M	Y	C
印字濃度		1.24	1.28	1.12	1.23	1.26	1.11	1.24	1.28	1.11	1.23	1.27	1.11
光沢性		75	78	65	77	79	67	68	70	52	76	79	60
写像性		50	51	59	52	53	62	45	46	54	51	52	55

$$\text{顔料導入率}(\%) = \frac{[\text{顔料}(\text{重量}\%)] / [\text{ポリマー} - (\text{重量}\%) + \text{顔料}(\text{重量}\%)]}{1} \times 100$$

【0102】

比較例 4 ~ 6

水不溶性有機化合物を用いないこと以外は、実施例 26 ~ 28 と同様にして、表 5 に示す水系インクを得た。

得られた水系インクの性能を前記の方法に従って測定した。その結果を表 5 に示す。

【0103】

10

20

30

【表 5】

表 5

	比較例	4	5	6
	製造例	2	3	4
ポリマー中和度 (%)		60	60	60
顔料導入率 (%)				
P.V.19		70		
P.Y.74			65	
P.B.15:4				60
単色の評価		M	Y	C
印字濃度		1.22	1.27	1.10
光沢性		38	42	36
写像性		22	24	25

10

【図面の簡単な説明】

【 0 1 0 4 】

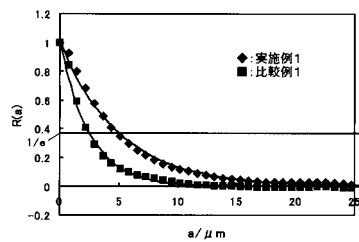
【図 1】実施例 1 及び比較例 1 で得られた反射光量の自己相関関数  $R(a)$  のプロット図である。実線は、それぞれ指数関数  $\exp(-a/)$  でフィッティングした結果を示した。ただし、 $a$  は定数で相関距離を意味する。

【図 2】実施例 1 ~ 25 で得られた水不溶性有機化合物の  $\text{Log P}$  値と  $20^\circ$  光沢度の関係を表した図である。太線は比較例 1 の  $20^\circ$  光沢度 (35) を表す。

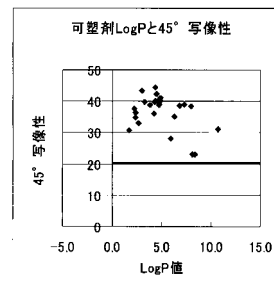
20

【図 3】実施例 1 ~ 25 で得られた水不溶性有機化合物の  $\text{Log P}$  値と  $45^\circ$  写像性値の関係を表した図である。太線は比較例 1 の  $45^\circ$  写像性値 (20) を表す。

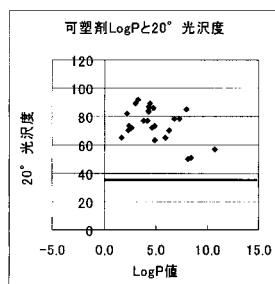
【図 1】



【図 3】



【図 2】



---

フロントページの続き

前置審査

審査官 菅原 洋平

(56)参考文献 特開2002-294108(JP,A)  
特開2004-002529(JP,A)  
特開2007-016075(JP,A)  
特開2006-316246(JP,A)  
特開平10-298462(JP,A)  
特開2004-002662(JP,A)  
特開2003-183553(JP,A)  
特開2003-183554(JP,A)  
特開2003-073598(JP,A)  
特開2003-213152(JP,A)  
特開2003-176428(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D	11/00 - 11/20
B41J	2/01 - 2/21
B41M	5/00