

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2021-54894

(P2021-54894A)

(43) 公開日 令和3年4月8日(2021.4.8)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C09D 11/36	(2014.01)	C09D 11/36		4 J 0 3 4
C08G 18/62	(2006.01)	C08G 18/62	O 1 6	4 J 0 3 7
C08F 8/30	(2006.01)	C08F 8/30		4 J 0 3 9
C09D 17/00	(2006.01)	C09D 17/00		4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2019-176960 (P2019-176960)	(71) 出願人	000250502
(22) 出願日	令和1年9月27日 (2019.9.27)		理想科学工業株式会社
			東京都港区芝5丁目34番7号
		(74) 代理人	100083806
			弁理士 三好 秀和
		(74) 代理人	100101247
			弁理士 高橋 俊一
		(74) 代理人	100095500
			弁理士 伊藤 正和
		(72) 発明者	守永 真利絵
			東京都港区芝5丁目34番7号 理想科学工業株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 顔料分散剤、及び油性インク

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】顔料分散剤の作用による組成物の樹脂製品への付着を防止可能な、顔料分散剤の提供。

【解決手段】炭素数が8以上であるアルキル基を有する単位(A)、エポキシ基及び／又はβ-ジカルボニル基を有する単位(B)、主鎖の(メタ)アクリル系樹脂骨格に、アルキレンオキシド基を介して水酸基が導入される単位(C)、及び主鎖の(メタ)アクリル系樹脂骨格に、ウレタン結合を有する側鎖が導入される単位(D)を含み、単位(C)：単位(D)のモル比が10：90～95：5であり、ウレタン結合を有する側鎖を有するウレタン変性(メタ)アクリル系樹脂である、顔料分散剤。顔料、非水系溶剤、及び該顔料分散剤を含む油性インクジェットインク。

【選択図】なし

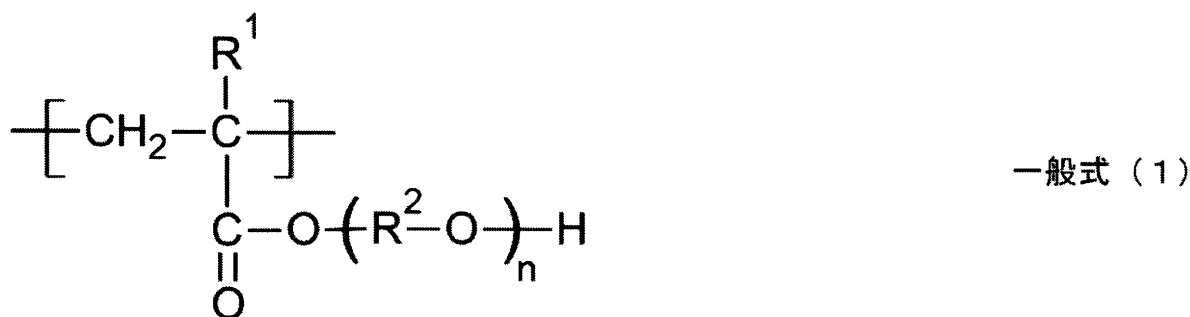
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素数が 8 以上であるアルキル基を有する単位 (A)、
 エポキシ基及び／又はβ-ジカルボニル基を有する単位 (B)、
 下記一般式 (1) で表される単位 (C)、及び
 下記一般式 (2) で表される単位 (D) を含み、
 単位 (C) : 単位 (D) のモル比が 10 : 90 ~ 95 : 5 であり、
 ウレタン結合を有する側鎖を有するウレタン変性 (メタ) アクリル系樹脂である、顔料分散剤。

【化 1】

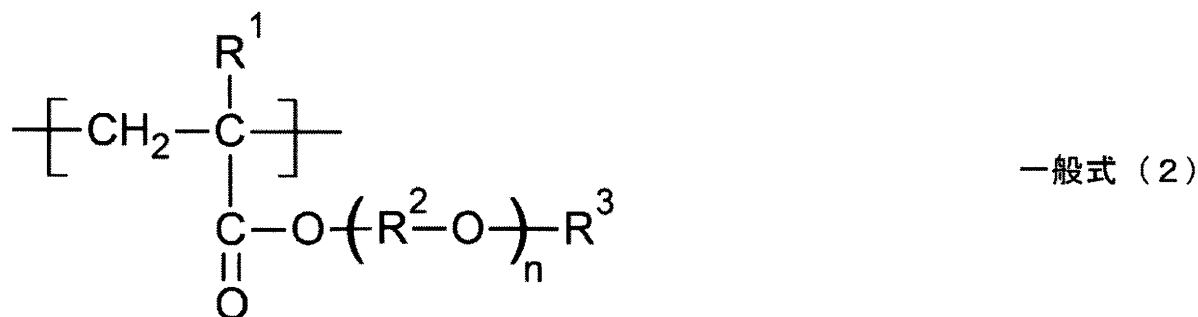
10



(一般式 (1) において、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^2 は炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基であり、 n は 1 ~ 20 で表される整数である。)

20

【化 2】



30

(一般式 (2) において、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^2 は炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基であり、 R^3 はウレタン結合を有する基であり、 n は 1 ~ 20 で表される整数である。)

【請求項 2】

顔料、非水系溶剤、及び顔料分散剤を含み、前記顔料分散剤は、請求項 1 に記載の顔料分散剤を含む、油性インク。

【請求項 3】

油性インクジェットインクである、請求項 2 に記載の油性インク。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、顔料分散剤、及び油性インクに関する。

【背景技術】

【0002】

溶媒中に顔料を安定して分散させるために、インク、コーティング組成物、化粧品等の幅広い用途で各種の顔料分散剤が開発されている。顔料分散剤は、顔料表面をぬらして吸着する顔料吸着性を備えることと、溶媒中で顔料同士の凝集を防止する分散安定性を備えること等が要求される。

50

【0003】

インクにおいて、顔料の分散性が低下すると、溶媒中でインクが沈降してしまう問題があり、また、成分が不均一になるため印刷画像の画質に影響を及ぼす問題がある。さらに、インクジェット印刷は微細なノズルからインクを吐出して行われるため、インクジェットインクには低粘度化が求められる。低粘度のインクには、顔料をより安定して分散させることが望まれる。

【0004】

顔料分散剤の一つとしてアルキル鎖とともに極性基を有する（メタ）アクリル系樹脂は、アルキル鎖が非水系溶剤に親和性を示し、極性基が顔料に吸着性を示すことで、非水系溶剤中に顔料を安定して分散させることができる。さらに、（メタ）アクリル系樹脂にウレタン結合を導入することで、極性を示すウレタン結合が顔料に親和性を示し、顔料分散性を高める技術がある。

10

【0005】

特許文献1には、インクジェットインク用の樹脂として、グリシジル基とアルキル基とを有する（メタ）アクリル系樹脂に、ジアルカノールアミンを反応させ、次いで多価アルコールと多価イソシアネートを加えて、（メタ）アクリル系樹脂のジアルカノールアミンを基点としてウレタン結合部を導入することで、ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂を提供することが提案されている。

【0006】

特許文献2には、ウレタン変性ポリマーの重合において、不溶性の副生成物の発生を防止するために、炭素数8～18のアルキル基を有する単位A、アミノ基と反応しうる官能基を基点にアミノアルコールと多価イソシアネートとの反応によりウレタン結合が導入された単位B、 β -ジケトン基及び／または β -ケト酸エステル基を有する単位C、及びー（R-O）ー（式中、Rは炭素数1～4のアルキレン基である。）で表されるアルキレンオキシド基を有する単位Dを有する油性インクジェットインク用樹脂が提案されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2012-46595号公報

【特許文献2】特開2018-53052号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1では、ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の合成において、多価イソシアネートと多価アルコールとの反応においてジアルカノールアミンのOH結合が作用し、副生成物が発生する問題がある。ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂に混入した副生成物は、樹脂からの分離が難しく、顔料の分散性に影響を及ぼすことがある。

【0009】

特許文献2では、アミノ基と反応しうる官能基を有するモノマー、 β -ジケトン基及び／または β -ケト酸エステル基を有するモノマー、アミノアルコール、多価イソシアネート等の極性の高いモノマーとともに、アルキレンオキシド基を有するモノマーを用いることで、ウレタン変性ポリマーの重合において副生成物量を低減することができることが開示されている。

40

【0010】

しかし、ウレタン変性ポリマーの重合において、極性成分、特にアミノアルコールを用いると、副生成物の発生を十分に防止することが難しい問題がある。

また、ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂を含むインクは、樹脂製品に付着しやすいという問題がある。例えば、インクジェットインクでは、樹脂製のノズルプレートにインクが付着すると、ノズル吐出口が塞がれて吐出不良が発生する問題がある。

【0011】

50

本発明の一目的としては、顔料分散剤の作用による組成物の樹脂製品への付着を防止することである。

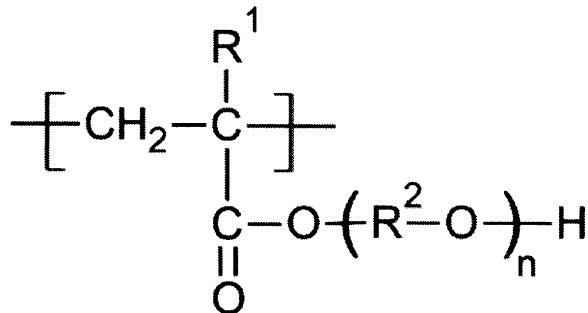
【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の一側面としては、炭素数が8以上であるアルキル基を有する単位（A）、エポキシ基及び／又はβ-ジカルボニル基を有する単位（B）、下記一般式（1）で表される単位（C）、及び下記一般式（2）で表される単位（D）を含み、単位（C）：単位（D）のモル比が10：90～95：5であり、ウレタン結合を有する側鎖を有するウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂である、顔料分散剤である。

【0013】

【化1】

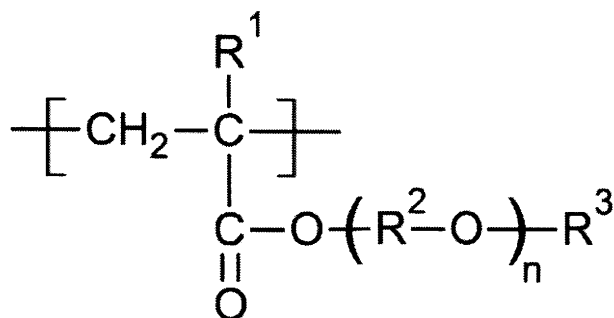


一般式（1）

（一般式（1）において、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^2 は炭素数1～8のアルキレン基であり、 n は1～20で表される整数である。）

【0014】

【化2】



一般式（2）

（一般式（2）において、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^2 は炭素数1～8のアルキレン基であり、 R^3 はウレタン結合を有する基であり、 n は1～20で表される整数である。）

【0015】

本願発明の他の側面としては、顔料、非水系溶剤、及び顔料分散剤を含み、前記顔料分散剤は、上記した顔料分散剤を含む、油性インクである。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、顔料分散剤の作用による組成物の樹脂製品への付着を防止することができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を一実施形態を用いて説明する。以下の実施形態における例示が本発明を限定することはない。

一実施形態による顔料分散剤としては、炭素数が8以上であるアルキル基を有する単位（A）、エポキシ基及び／又はβ-ジカルボニル基を有する単位（B）、下記一般式（1）で表される単位（C）、及び下記一般式（2）で表される単位（D）を含み、単位（C）

10

20

30

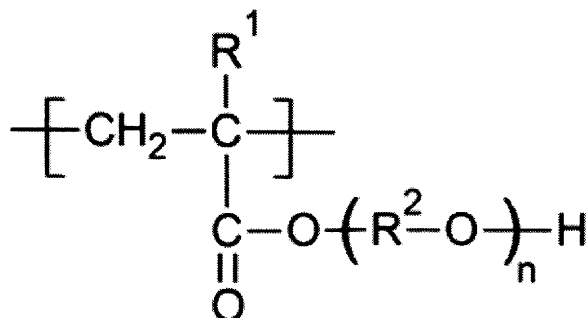
40

50

）：単位（D）のモル比が10：90～95：5であり、ウレタン結合を有する側鎖を有するウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂である、ことを特徴とする。

【0018】

【化3】



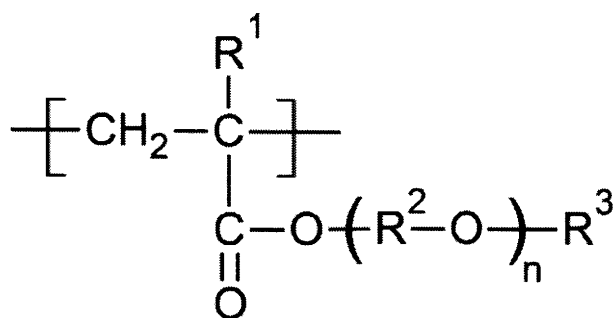
一般式（1）

10

（一般式（1）において、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^2 は炭素数1～8のアルキレン基であり、 n は1～20で表される整数である。）

【0019】

【化4】



一般式（2）

20

（一般式（2）において、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^2 は炭素数1～8のアルキレン基であり、 R^3 はウレタン結合を有する基であり、 n は1～20で表される整数である。）

【0020】

30

ここで、（メタ）アクリル系樹脂は、メタクリル系単位及びアクリル系単位のうち少なくとも一方を含む樹脂を意味する。また、（メタ）アクリレートは、メタクリレート及びアクリレートのうち少なくとも一方を意味する。

【0021】

一実施形態によれば、顔料分散剤を含む組成物の樹脂製品への付着を防止することができる。また、顔料分散剤に由来する副生成物の発生を防止することができる。さらに、顔料分散剤を含む組成物の貯蔵安定性を改善することができる。

一実施形態による顔料分散剤は、油性インクに好ましく用いることができる。なかでも油性インクジェットインクに好ましく用いることができる。

【0022】

40

一実施形態による顔料分散剤は、単位（C）に水酸基が含まれることで、この水酸基が顔料分散剤において未反応の状態で存在することで、樹脂製品に対する付着性を低減することができる。例えば、この顔料分散剤をインクに用いる場合では、インクの樹脂製品に対する撥インク性を高めることができ、インクが印刷装置の樹脂製部品に付着することを防止することができる。この顔料分散剤をインクジェットインクに用いる場合では、特に、樹脂製のノズルプレートに対するインクの撥インク性を低減することができ、インクのノズルプレートへの付着を抑制することができる。これによって、インクの付着によってノズル吐出口が塞がれることを防止して、インクのノズルからの吐出性を改善し、より高画質な印刷物を提供することができる。

上記した水酸基を有する単位（C）とウレタン結合を有する単位（D）との作用を得る

50

ために、単位 (C) : 単位 (D) のモル比は 10 : 90 ~ 95 : 5 であることが好ましい。

【0023】

また、従来のウレタン変性 (メタ) アクリル系樹脂では、(メタ) アクリル系樹脂の骨格を有する幹ポリマーに、N-H 結合を有するジアルカノールアミンを作用させ、ジアルカノールアミンを基点にして、多価イソシアネートと多価アルコールとを重付加反応させてウレタン結合を導入している。幹ポリマーにジアルカノールアミンを作用させるためには、幹ポリマーの反応性官能基に対してジアルカノールアミンを作用させることが望ましいが、ジアルカノールアミンを適量に配合することは制御が難しく、未反応のジアルカノールアミンが反応系に残留することがある。未反応のジアルカノールアミンは、ウレタン結合を導入する際の反応において、イソシアネート化合物と作用して副生成物を生成する原因になる。

10

【0024】

樹脂に副生成物が混入すると顔料分散剤としての有効成分量が少なくなって、顔料分散性の低下につながる。また、樹脂の合成において生成した副生成物は、合成溶媒に不溶性であることが多く、樹脂組成物を静置しておくとも不溶性の副生成物は沈降する。この沈降物をフィルターや遠心分離により除去しようとしても、樹脂組成物自体の粘度が高いこともあり、生産効率が悪い問題がある。

【0025】

一実施形態によるウレタン変性 (メタ) アクリル系樹脂は、(メタ) アクリル系樹脂の骨格にアルキレンオキシド基を介してウレタン結合が導入される。そのため、(メタ) アクリル系樹脂の骨格に、N-H 結合を有するジアルカノールアミン由来の部位を含まないようにして、ウレタン結合を導入することができる。一実施形態では、ウレタン変性 (メタ) アクリル系樹脂の合成において、ジアルカノールアミンのようなアミノアルコールを不要とすることができるため、アミノアルコールに由来する副生成物が発生する反応自体が起こらないため、樹脂合成において副生成物の発生を防止することができる。また、この樹脂を含む組成物において、樹脂に由来する副生成物の混入を防止することができる。

20

【0026】

副生成物の発生を防止し、収率が向上したウレタン変性 (メタ) アクリル系樹脂を顔料分散剤に用いることで、顔料分散性をより改善することができる。また、この顔料分散剤は、有効成分量が多いため、少ない添加量でも顔料分散性を得ることができ、貯蔵安定性にも寄与することができる。また、この顔料分散剤を油性インクに用いる場合は、顔料分散剤が少ない配合量でも顔料分散性を得ることができるため、顔料の配合量を多くしても、油性インクの粘性、貯蔵安定性等の特性の低下を防止することができ、画像濃度をより高めた高品質の印刷物を提供することができる。また、この顔料分散剤は、副生成物の発生が防止されるため、上記した工程上の問題を防止することができる。

30

【0027】

(顔料分散剤)

一実施形態による顔料分散剤は、ウレタン結合を有する側鎖を有するウレタン変性 (メタ) アクリル系樹脂であって、主鎖の (メタ) アクリル系樹脂の骨格に、ウレタン結合を有する側鎖が導入される。

40

ウレタン変性 (メタ) アクリル系樹脂は、炭素数が 8 以上であるアルキル基を有する単位 (A)、エポキシ基及び／又は β -ジカルボニル基を有する単位 (B)、一般式 (1) で表される単位 (C)、及び一般式 (2) で表される単位 (D) を含むことができる。

このウレタン変性 (メタ) アクリル系樹脂において、単位 (C) : 単位 (D) のモル比が 10 : 90 ~ 95 : 5 であることが好ましい。

【0028】

単位 (A) は、炭素数 8 以上のアルキル基を有する単位であって、アルキル (メタ) アクリレート由来の単位であることが好ましい。

単位 (A) において、アルキル基としては、炭素数 8 以上が好ましく、10 以上がより

50

好ましく、12以上がさらに好ましい。これによって、非水系溶剤との親和性を高めて、顔料を非水系溶剤中により安定して分散させることができる。

単位(A)において、アルキル基としては、炭素数30以下が好ましく、24以下がより好ましく、22以下がさらに好ましく、20以下が一層好ましい。これによって、顔料分散剤が添加された非水系溶剤において粘度の上昇を抑制することができ、また、粘度の温度依存性も低減することができる。例えば、油性インク用途に適する粘度範囲とすることができる。

【0029】

単位(A)において、アルキル基としては、直鎖又は分岐であってもよく、鎖式又は脂環式であってもよいが、鎖式の直鎖又は分岐アルキル基が好ましい。

10

アルキル基としては、例えば、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、イソオクチル基及び*tert*-オクチル基等のオクチル基、*n*-ノニル基及びイソノニル基等のノニル基、*n*-デシル基及びイソデシル基等のデシル基、ウンデシル基、ドデシル基、*n*-トリデシル基及びイソトリデシル基等のトリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ドコシル基、トリアコンチル基等が挙げられる。

【0030】

ウレタン変性(メタ)アクリル系樹脂は、上記したアルキル基の中から1種又は2種以上を組み合わせて含んでもよい。

【0031】

20

単位(B)は、エポキシ基及び／又はβ-ジカルボニル基を有する単位であって、これらの官能基を有する(メタ)アクリレート由来の単位であることが好ましい。

単位(B)において、エポキシ基及び／又はβ-ジカルボニル基が含まれることで、これらの官能基は極性を呈して顔料表面に吸着性を示し、顔料分散剤の顔料吸着サイトとして作用し、顔料分散性を改善することができる。

【0032】

単位(B)において、エポキシ基としては、例えば、グリシジル基等として導入することができる。

単位(B)において、β-ジカルボニル基としては、β-ジケトン基($-C(=O)-C(=O)-$)、β-ケト酸エステル基($-C(=O)-C(=O)OR$ 、Rは炭化水素基)等、又はこれらの組み合わせを用いることができる。β-ジケトン基としては、アセトアセチル基、プロピオンアセチル基等が挙げられ、β-ケト酸エステル基としては、アセトアセトキシ基、プロピオンアセトキシ基等が挙げられる。

30

【0033】

ウレタン変性(メタ)アクリル系樹脂は、上記したエポキシ基及びβ-ジカルボニル基の中から1種又は2種以上を組み合わせて含んでもよい。

【0034】

単位(C)は、上記一般式(1)で表される単位であり、主鎖の(メタ)アクリル系樹脂骨格に、アルキレンオキシド基を介して水酸基が導入される単位である。

単位(C)において、水酸基が含まれることで、この顔料分散剤を含む組成物の樹脂製品に対する付着をより防止することができる。

40

【0035】

一般式(1)において、 R^1 は、水素原子又はメチル基である。

R^2 は、炭素数1~8のアルキレン基であって、直鎖又は分岐であってもよく、鎖状又は脂環式であってもよいが、鎖状の直鎖又は分岐アルキレン基が好ましい。

R^2 のアルキレン基としては、炭素数1~8が好ましく、炭素数1~4がより好ましく、炭素数1~3がさらに好ましく、一層好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基である。

R^2 は、(R^2-O)で表されるアルキレングリコール鎖として、導入されることが好ましい。アルキレングリコール鎖としては、エチレングリコール鎖、プロピレングリコー

50

ル鎖、トリメチレングリコール鎖、ブチレングリコール鎖等が挙げられる。

【0036】

R^2 において、末端の $-R^2-OH$ としては、例えば、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシイソプロピル基、1-ヒドロキシイソプロピル基、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基、ヒドロキシヘキシル基、ヒドロキシヘプチル基、2-エチルヘキシル基、ヒドロキシオクチル基等であってよい。なかでも、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシイソプロピル基、1-ヒドロキシイソプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基が好ましく、より好ましくは、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソプロピル基、1-ヒドロキシイソプロピル基である。

10

【0037】

n は、 (R^2-O) で表される部位の付加モル数を表し、1~20の整数が好ましく、1~15がより好ましく、2~10がさらに好ましい。アルキレンオキシド基の繰り返し単位である n が20以下であることで、樹脂が高極性になることを抑制して、樹脂の溶剤への親和性をより高め、樹脂を含む組成物の安定性をより高めることができる。また、 n が20以下であることで、樹脂の嵩高さが大きくなることを防止して、樹脂を含む組成物において、貯蔵安定性の低下を防止することができる。

単位(C)において、 (R^2-O) で表される部位が複数含まれる場合は、それぞれの部位は全て同じであっても、一部又は全てが異なってもよい。

20

【0038】

合成方法の一例では、一般式(1)で表される単位に含まれる水酸基に、イソシアネート化合物が反応してウレタン結合が導入されることで、後述する一般式(2)で表される単位(D)が生成されるようになる。

そのため、一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、及び n は、それぞれ独立的に、後述する一般式(2)で説明されるものと共通していてもよい。

【0039】

一般式(1)で表される単位(C)において、上記した R^1 、 R^2 はそれぞれ互いに独立して選択される。ウレタン変性(メタ)アクリル系樹脂において、複数の単位(C)が含まれる場合、複数の単位(C)の間で R^1 、 R^2 の組み合わせは互いに同一であっても異なってもよい。

30

【0040】

単位(D)は、上記一般式(2)で表される単位であり、主鎖の(メタ)アクリル系樹脂骨格に、ウレタン結合を有する側鎖が導入される単位である。

【0041】

一般式(2)において、 R^1 は、水素原子又はメチル基である。

R^2 は、炭素数1~8のアルキレン基であって、直鎖又は分岐であってもよく、鎖状又は脂環式であってもよいが、鎖状の直鎖又は分岐アルキレン基が好ましい。

R^2 のアルキレン基としては、炭素数1~8が好ましく、炭素数1~4がより好ましく、炭素数1~3がさらに好ましく、一層好ましくはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基である。

40

R^2 は、 (R^2-O) で表されるアルキレングリコール鎖として、導入されることが好ましい。アルキレングリコール鎖としては、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖、トリメチレングリコール鎖、ブチレングリコール鎖等が挙げられる。

【0042】

n は、 (R^2-O) で表される部位の付加モル数を表し、1~20の整数が好ましく、1~15がより好ましく、2~10がさらに好ましい。アルキレンオキシド基の繰り返し単位である n が20以下であることで、樹脂が高極性になることを抑制して、樹脂の溶剤への親和性をより高め、樹脂を含む組成物の安定性をより高めることができる。また、 n が20以下であることで、樹脂の嵩高さが大きくなることを防止して、樹脂を含む組成物

50

において、貯蔵安定性の低下を防止することができる。

単位（D）において、（R²－O）で表される部位が複数含まれる場合は、それぞれの部位は全て同じであっても、一部又は全てが異なってもよい。

【0043】

R³は、ウレタン結合を有する基である。

R³は、1個のウレタン結合を有する基であってもよく、2個以上のウレタン結合を有する基であってもよい。

1個のウレタン結合を有する基としては、単位（D）の前駆体に含まれる水酸基と、モノイソシアネートとを付加反応させることによって導入することができる。

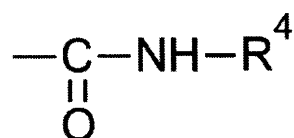
2個以上のウレタン結合を有する基としては、直線状のウレタン結合の繰り返し単位を有する基であることが好ましい。このような基は、ジイソシアネートとジオールとの重付加反応によって導入することができる。

【0044】

R³の一の例としては、下記一般式（3）で表されるウレタン結合を有する基であることが好ましい。

【0045】

【化5】



一般式（3）

20

【0046】

一般式（3）において、R⁴は、モノイソシアネート成分に由来して導入される部位であり、特に限定されないが、例えば、炭素数6～16の1価の基であって、置換又は非置換の脂肪族炭化水素基、置換又は非置換の脂環式炭化水素基、置換又は非置換の芳香族炭化水素基、又は置換又は非置換のヘテロ環含有基であってよい。例えば、R⁴は、アルキル基、シクロアルキル基、アルキルシクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、多環式の芳香環を有する基、ヘテロ環を有する基等が挙げられ、これらは非置換であっても置換基を有していてもよい。

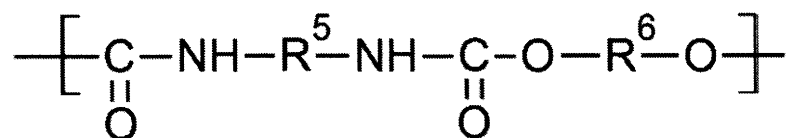
30

【0047】

R³の他の例としては、下記一般式（4）で表される構造単位を有する基であることが好ましい。

【0048】

【化6】



一般式（4）

40

【0049】

一般式（4）において、R⁵は、ジイソシアネート成分に由来して導入される部位であり、特に限定されないが、例えば、炭素数6～16の2価の基であって、置換又は非置換の脂肪族炭化水素基、置換又は非置換の脂環式炭化水素基、置換又は非置換の芳香族炭化水素基、又は置換又は非置換のヘテロ環含有基であってよい。例えば、R⁵は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アルキルシクロアルキレン基、アリーレン基、アルキルアリーレン基、多環式の芳香環を有する基、ヘテロ環を有する基等が挙げられ、これらは非置換であっても置換基を有していてもよい。

【0050】

一般式（4）において、R⁶は、ジオール成分に由来して導入される部位であり、特に

50

限定されないが、例えば、炭素数 1～25 のアルキレン基又はシクロアルキレン基、炭素数 5～25 の窒素原子を含む炭化水素基、炭素数 5～30 の酸素原子を含む炭化水素基、又は炭素数 5～25 の窒素原子及び酸素原子を含む炭化水素基であってよい。

窒素原子を含む炭化水素基としては、例えば、アミノ基、アルキルアミノ基、ニトリル基、ニトロ基、アゾ基、ピリジル基等を置換基として有する脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、又は芳香族炭化水素基、ヘテロ環含有基等が挙げられる。

酸素原子を含む炭化水素基としては、例えば、カルボニル基、カルボキシ基、アルデヒド基等を置換基として有し、及び／又は、エーテル結合、エステル結合等を有する脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、又は芳香族炭化水素基、ヘテロ環含有基等が挙げられる。また、エーテル結合及び／又はエステル結合を主鎖に有する脂肪族炭化水素基等が挙げられる。

窒素原子及び酸素原子を含む炭化水素基としては、例えば、モルホリル基、又はピロリドニル基等を置換基として有する脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、又は芳香族炭化水素基、ヘテロ環含有基等が挙げられる。

R⁴ が窒素原子を含む炭化水素基、又は窒素原子及び酸素原子を含む炭化水素基である場合、R⁴ に含まれる窒素原子は 3 級アミノ基を構成することが好ましい。

【0051】

一般式 (4) で表されるウレタン結合において、R⁵ 及び R⁶ はそれぞれ独立して選択される。ウレタン変性 (メタ) アクリル系樹脂において、複数のウレタン結合の間で R⁵ 及び R⁶ の組み合わせは互いに同一であっても異なってもよい。

【0052】

一般式 (2) で表される単位 (D) において、上記した R¹、R²、R³ はそれぞれ互いに独立して選択される。ウレタン変性 (メタ) アクリル系樹脂において、複数の単位 (D) が含まれる場合、複数の単位 (D) の間で R¹、R²、R³ の組み合わせは互いに同一であっても異なってもよい。

【0053】

ウレタン変性 (メタ) アクリル系樹脂は、上記した単位 (A)、単位 (B)、単位 (C)、単位 (D) に加えて、その他の単位 (E) をさらに含んでもよい。その他の単位 (E) は、一実施形態による顔料分散剤の作用を損なわない範囲で導入されることが好ましい。

その他の単位は、後述するその他のモノマー (E) に由来して導入することができる。

【0054】

ウレタン変性 (メタ) アクリル系樹脂において、単位 (C) と単位 (D) とのモル比 (C : D) は、10 : 90～95 : 5 が好ましく、20 : 80～90 : 10 がより好ましく、30 : 70～80 : 20 がさらに好ましい。これによって、単位 (C) の水酸基と、単位 (D) のウレタン結合とのバランスを調節して、顔料分散剤の顔料への吸着性を高め顔料の分散性をより改善し、貯蔵安定性を維持しながら、インクの樹脂製品に対する撥インク性をより改善することができる。

【0055】

単位 (C) 及び単位 (D) の合計量に対し単位 (C) のモル比が 10 以上で大きいことで、インクの樹脂製品に対する撥インク性をより高めることができる。また、単位 (C) 及び単位 (D) の合計量に対し単位 (C) のモル比が 95 以下で小さいことで、樹脂の高極性化を防止して、樹脂を配合した樹脂組成物において貯蔵安定性の低下を防止することができる。

また、単位 (C) 及び単位 (D) の合計量に対し単位 (D) のモル比が 5 以上で大きいことで、インク中において顔料分散性をより高めることができる。また、単位 (C) 及び単位 (D) の合計量に対し単位 (D) のモル比が 90 以下で小さいことで、樹脂の高極性化を防止して、樹脂を配合した樹脂組成物において貯蔵安定性の低下を防止することができる。

【0056】

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の全構成単位に対して、単位（A）は20質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、60質量%以上がより好ましい。

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の全構成単位に対して、単位（A）は95質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましい。

【0057】

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の全構成単位に対して、単位（B）は1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の全構成単位に対して、単位（B）は50質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。

【0058】

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の全構成単位に対して、単位（C）は1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、5質量%以上がさらに好ましい。

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の全構成単位に対して、単位（C）は50質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、15質量%以下がさらに好ましい。

【0059】

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の全構成単位に対して、単位（D）は0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、3質量%以上がさらに好ましい。

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の全構成単位に対して、単位（D）は50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。

【0060】

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の全構成単位に対して、単位（C）及び単位（D）の合計量は0.1質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、5質量%以上がさらに好ましい。

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の全構成単位に対して、単位（C）及び単位（D）の合計量は50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましい。

【0061】

単位（A）、単位（B）、単位（C）、単位（D）がそれぞれ上記した範囲であることで、極性を示す単位（B）及び単位（D）の割合を確保して顔料吸着性を十分に得るとともに、溶媒親和性を示す単位（A）とのバランスを確保し、顔料の分散安定性をより改善することができる。さらに、単位（C）の水酸基によって樹脂製品への組成物の付着をより防止することができる。

【0062】

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂にその他の単位（E）が含まれる場合は、ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の全構成単位に対して、単位（E）は1～50質量%が好ましく、1～10質量%がより好ましい。

ここで、各単位の量は、合成系に投入したモノマーの合計量から求めることができる。

【0063】

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の全構成単位に対して、ウレタン結合を有する基は0.1質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、3質量%以上がさらに好ましい。これによって、ウレタン結合を有する基によって顔料吸着性を十分に得て、顔料分散性をより改善することができる。

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の全構成単位に対して、ウレタン結合を有する基は40質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。ウレタン結合を有する基の割合が多くなると、ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂において極性成分と非極性成分とのバランスが崩れて、非水系溶剤中での顔料安定性が低下する原因になる。そのため、ウレタン結合を有する基の割合を上記範囲に制限することが好ましい。

ここで、ウレタン結合を有する基は一般式（2）において R^3 で表される部位であり、ウレタン結合を有する基の量は、合成系に投入したイソシアネート化合物の合計量から求

10

20

30

40

50

めることができる。イソシアネート化合物の合計量としては、例えば、モノイソシアネートの合計量、又は多価イソシアネートと多価アルコールとの合計量である。ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の全構成単位の量は、合成系に投入した全モノマーの合計量である。

【0064】

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、5000～200000とすることができる。油性インクジェットインクの顔料分散剤としてウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂を用いる場合は、インク粘度の上昇を防止するために、その重量平均分子量は5000～50000が特に好ましく、10000～30000がより好ましい。

10

ここで、樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーション（GPC）法で、ポリスチレン換算による値である。

【0065】

以下、ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の合成方法の一例について説明する。なお、一実施形態によるウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂は、下記の合成方法によって製造されたものに限定されない。

【0066】

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂を合成する一方法では、炭素数が8以上であるアルキル基を有するモノマー（A）、エポキシ基及び／又はβ-ジカルボニル基を有するモノマー（B）、及びヒドロキシアルキル基を有するモノマー（C）を含み、モノマー（A）、モノマー（B）及びモノマー（C）からなる群から選択される1種以上が（メタ）アクリレート系モノマーであるモノマー混合物を共重合し（メタ）アクリル系樹脂を得ること、及び（メタ）アクリル系樹脂にイソシアネート化合物を反応させてウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂を得ることを含むことができる。

20

【0067】

また、ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂を合成する他の方法では、炭素数が8以上であるアルキル基を有する単位（A）、エポキシ基及び／又はβ-ジカルボニル基を有する単位（B）、及び一般式（1）で表される単位（C）を含み、（メタ）アクリル系樹脂骨格を有する（メタ）アクリル系樹脂にイソシアネート化合物を反応させてウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂を得ることを含むことができる。

30

【0068】

上記いずれの方法においても、（メタ）アクリル系樹脂に含まれる水酸基の当量に対し、イソシアネート化合物を0.05～0.9モル当量で反応させることが好ましい。

【0069】

以下、イソシアネート化合物を反応させる前の（メタ）アクリル系樹脂を幹ポリマーとも称する。

幹ポリマーは、炭素数8以上であるアルキル基を有するモノマー（A）、エポキシ基及び／又はβ-ジカルボニル基を有するモノマー（B）、ヒドロキシアルキル基を有するモノマー（C）を含むモノマー混合物を重合することによって合成することができる。

モノマー（A）、モノマー（B）、及びモノマー（C）のうち少なくとも1種はそれぞれの官能基とともに重合性官能基として（メタ）アクリロイルオキシ基を有するモノマーであることが好ましい。

40

【0070】

単位（A）を導入するためのモノマー（A）としては、炭素数8以上のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート等を用いることができる。

炭素数8以上のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、オクチル（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、tert-オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレ

50

ート、イソラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ミリスチル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、イソステアシル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂に単位（A）を導入するために、上記したアルキル（メタ）アクリレートの中から1種又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0071】

単位（B）を導入するためのモノマー（B）としては、エポキシ基を有する（メタ）アクリレート等を含むビニルモノマー、 β -ジカルボニル基を有する（メタ）アクリレート、 β -ジカルボニル基を有する（メタ）アクリルアミド等を含むビニルモノマー等、又はこれらの組み合わせを用いることができる。

10

【0072】

エポキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート；4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル等のヒドロキシアルキル（メタ）アタクリレートのグリシジルエーテル；3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アタクリレート等が挙げられる。

β -ジカルボニル基を有するビニルモノマーとしては、例えば、 β -ジカルボニル基を有する（メタ）アクリレート、又は β -ジカルボニル基を有する（メタ）アクリルアミド等を用いることができる。より具体的には、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート等のアセトアセトキシアルキル（メタ）アクリレート；2, 4-ヘキサジオン（メタ）アクリレート；エチレングリコールモノアセトアセターモノメタクリタート；アセトアセトキシエチル（メタ）アクリルアミド等のアセトアセトキシアルキル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

20

【0073】

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂に単位（B）を導入するために、上記したエポキシ基を有する（メタ）アクリレート、 β -ジカルボニル基を有する（メタ）アクリレート、及び β -ジカルボニル基を有する（メタ）アクリルアミドの中から1種又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0074】

モノマー（C）としては、重合性官能基とともに、ヒドロキシアルキル基を有するモノマーであることが好ましい。

30

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂において、モノマー（C）の一部は、単位（C）を形成することができ、残りの一部は、モノマー（C）のヒドロキシアルキル基の水酸基を起点としてイソシアネート化合物が付加反応してウレタン結合が導入され、単位（D）を形成することができる。

【0075】

モノマー（C）としては、（メタ）アクリロイル基とともに、ヒドロキシアルキル基を有するモノマーであることが好ましく、より好ましくは、（メタ）アクリロイル基に、アルキレングリコール鎖を介してヒドロキシアルキル基が結合するモノマーであることが好ましい。

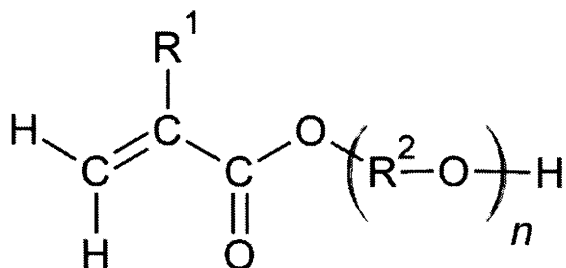
40

【0076】

具体的なモノマー（C）としては、下記一般式（5）で表されるモノマーを用いることができる。

【0077】

【化 7】



一般式 (5)

【0078】

10

一般式 (5) において、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^2 は炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基であり、 n は 1 ～ 20 で表される整数である。

一般式 (5) において、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、一般式 (1) において R^1 として導入される官能基である。

一般式 (5) において、 $(\text{R}^2-\text{O})_n$ は、一般式 (1) において $(\text{R}^2-\text{O})_n$ として導入される官能基であり、詳細については一般式 (1) において説明した通りである。

【0079】

モノマー (C) としては、例えば、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート；ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート；ポリトリメチレングリコールモノ (メタ) アクリレート；ポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート；ポリエチレングリコールプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート；ポリエチレングリコールテトラメチレングリコールモノ (メタ) アクリレート；プロピレングリコールポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等を挙げることができる。

20

これらのモノマー (C) において、アルキレングリコール鎖の付加モル数は、1 ～ 20 が好ましく、2 ～ 10 がより好ましい。

【0080】

ウレタン変性 (メタ) アクリル系樹脂に単位 (C) を導入するために、上記したモノマー (C) の中から 1 種又は 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0081】

モノマー混合物には、その他のモノマー (E) が含まれてもよい。

30

その他のモノマー (E) としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー；酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル系ポリマー；マレイン酸エステル、フマル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -オレフィン等が挙げられる。また、その他のモノマー (E) としてアルキル基の炭素数が 7 以下のアルキル (メタ) アクリレート等を用いてもよい。これらは、単独で、又は 2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0082】

幹ポリマーは、上記したモノマー (A)、モノマー (B)、モノマー (C) を含むモノマー混合物を重合することで合成することができる。モノマー混合物はその他のモノマー (E) をさらに含んでもよい。これらのモノマー成分の配合割合は、上記したウレタン変性 (メタ) アクリル系樹脂を構成する単位の割合となるように適宜調節することができる。

40

【0083】

上記のモノマー混合物は、公知のラジカル共重合により重合させることができる。反応系としては、溶液重合又は分散重合で行うことが好ましい。

【0084】

重合に際して重合開始剤を添加することができる。重合開始剤としては、例えば、AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) 等のアゾ化合物、 t -ブチルペルオキシベンゾエート、 t -ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート (日油株式会社製「パーブチル O」)、 t -ブチルペルオキシラウレート (日油株式会社製「パーブチル L」) 等の過酸化

50

物などの熱重合開始剤を使用することができる。その他にも、活性エネルギー線照射によりラジカルを発生する光重合型開始剤を用いることができる。

また、重合後の（メタ）アクリル系樹脂の分子量を好ましい範囲とするために、重合の際に連鎖移動剤を併用してもよい。連鎖移動剤としては、例えば、*n*-ブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、ステアリルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタンなどのチオール類等が挙げられる。

【0085】

溶液重合に用いる重合溶媒には、例えば、石油系炭化水素溶剤、エステル系溶剤等を用いることができる。ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂を油性インクに用いる場合では、この重合溶媒はそのまま油性インクの非水系溶剤として使用できるように、後述する油性インクの非水系溶剤の中から1種以上を選択して用いることが好ましい。

重合反応に際し、その他、通常使用される重合禁止剤、重合促進剤、分散剤等を反応系に添加することもできる。

【0086】

次に、幹ポリマーの水酸基に、イソシアネート化合物を反応させてウレタン結合を導入する方法について説明する。

ウレタン結合を導入する一方法としては、幹ポリマーの水酸基に、モノイソシアネートを付加反応させて、ウレタン結合が導入されたウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂を得ることができる。

【0087】

モノイソシアネートとしては、例えば、炭素数6～16の炭化水素化合物に1個のイソシアネート基が導入された化合物を用いることができる。より詳しくは、脂肪族モノイソシアネート、シクロアルカン系モノイソシアネート、芳香族モノイソシアネート等を用いることができる。

【0088】

具体的なモノイソシアネートとしては、例えば、イソシアン酸ヘキシル、イソシアン酸ヘプチル、イソシアン酸オクチル、イソシアン酸ドデシル、イソシアン酸オクタデシル等の脂肪族モノイソシアネート；イソシアン酸シクロヘキシル等のシクロアルカン系モノイソシアネート；イソシアン酸4-ブチルフェニル、イソシアン酸3,5-ジメチルフェニル、イソシアン酸2,6-ジイソプロピルフェニル、イソシアン酸4-エチルフェニル、イソシアン酸1-ナフチル、イソシアン酸フェニル、イソシアン酸フェニルエチル、イソシアン酸1-(1-ナフチル)エチル、イソシアン酸2,6-ジメチルフェニル、イソシアン酸ベンジル、イソシアン酸2-ビフェニル、イソシアン酸フェネチル、イソシアン酸オトリル、イソシアン酸*m*-トリル、イソシアン酸*p*-トリル等の芳香族モノイソシアネート等が挙げられる。

【0089】

上記したモノイソシアネートは、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0090】

上記のモノイソシアネートは、幹ポリマーの存在下で、付加重合させることで、幹ポリマーの水酸基に、ウレタン結合を導入することができる。反応は、非水系溶剤中で行うことが好ましく、上記した幹ポリマーの重合で用いた重合溶媒をそのまま用いることができる。また、ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂を油性インクに用いる場合では、反応溶媒をそのまま油性インクの非水系溶剤に用いてもよい。

また、反応に際して触媒を添加することが好ましい。触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセタート等の有機スズ、3,3'-イミノビス（*N,N*'-ジメチルプロピルアミン）、*N,N,N'*,*N'*-テトラメチル-1,6-ジアミノヘキサン等のアミン、カルボン酸ビスマス、有機ジルコニウム、有機チタン等が挙げられる。

【0091】

ウレタン結合を導入する他の方法としては、幹ポリマーの水酸基に、多価イソシアネート及び多価アルコールを付加重合させて、ウレタン結合が導入されたウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂を得ることができる。

【0092】

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂において、ウレタン結合は、イソシアネート単位とアルコール単位とが交互に結合し直線状のウレタン鎖となっていることが好ましい。これによって、非水系溶剤中でウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂のゲル化又は増粘を防止することができる。直線状のウレタン鎖を得るために、ジイソシアネートとジオールとを好ましく用いることができる。

【0093】

ジイソシアネートとしては、例えば、炭素数6～16の炭化水素化合物に2個のジイソシアネート基が導入された化合物を用いることができる。より詳しくは、脂肪族ジイソシアネート、シクロアルカン系ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート等を用いることができる。

【0094】

具体的なジイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソシアヌル酸3-イソシアナトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシル（ジイソシアネートイソホロン）等のシクロアルカン系ジイソシアネート；1,4-フェレンジイソシアネート、1,3-ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン、1,3-ビス（2-イソシアナト-2-プロピル）ベンゼン、1,3-ジイソシアナトベンゼン、メタキシレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネートメチレンジフェニル、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルフェニル、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート等が挙げられる。

【0095】

ジオールとしては、例えば、炭素数1～25のアルキレン又はシクロアルキレン、炭素数5～25の窒素原子を含む炭化水素化合物、又は炭素数5～30の酸素原子を含む炭化水素化合物、又は炭素数5～25の窒素原子及び酸素原子を含む炭化水素化合物等に、2個の水酸基が導入された化合物を用いることができる。窒素原子を含むジオールとしては、ウレタン結合以外の反応の基点となり得るN-H結合を含まないため、3級アミノ基を含むジオールを好ましく用いることができる。

【0096】

具体的なジオールとしては、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,2-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,2-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,2-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,2-デカンジオール、1,2-ドデカンジオール、1,2-テトラデカンジオール、1,2-イコサンジオール、1,4-イコサンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-エチル-1,5-ペンタンジオール、3-エチル-2,4-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジイソペンチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-ヘキサジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2,2,4

10

20

30

40

50

ートリメチル-1, 6-ヘキサンジオール、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等のアルカンジオール類；シクロヘキサンジオール、シクロヘキサジメタノール、2, 2'-ビスシクロヘキサノール、4, 4'-ジヒドロキシジシクロヘキシル等のシクロアルカンジオール類；3-フェノキシ-1, 2-プロパンジオール、2-ベンジルオキシ-1, 3-プロパンジオール等の芳香環を有するプロパンジオール誘導体類；3-(ジメチルアミノ)-1, 2-プロパンジオール、3-(ジエチルアミノ)-1, 2-プロパンジオール、3-モルホリノ-1, 2-プロパンジオール等の3級アミノ基を有するプロパンジオール誘導体；N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N-tert-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、ステアリルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-ベンジルジエタノールアミン等のジエタノールアミン誘導体；ビスフェノール類等が挙げられる。

なかでも、グリコール類、アルカンジオール類、プロパンジオール誘導体、ビスフェノール類を好ましく用いることができ、より好ましくはアルカンジオール類である。これらのジオールは、比較的に低極性であることから、合成溶媒への溶解性が高く、イソシアネート基との反応性をより高めることができる。

【0097】

上記したジイソシアネートとジオールとは、それぞれ単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0098】

上記のジイソシアネートとジオールは、幹ポリマーの存在下で、付加重合させることで、幹ポリマーの反応性官能基に、ウレタン鎖を導入することができる。反応は、非水系溶剤中で行うことが好ましく、上記した幹ポリマーの重合で用いた重合溶媒をそのまま用いることができる。また、ウレタン変性(メタ)アクリル系樹脂を油性インクに用いる場合では、反応溶媒をそのまま油性インクの非水系溶剤に用いてもよい。

また、反応に際して触媒を添加することが好ましい。触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセタート等の有機スズ、3, 3'-イミノビス(N, N'-ジメチルプロピルアミン)、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ジアミノヘキサン等のアミン、カルボン酸ビスマス、有機ジルコニウム、有機チタン等が挙げられる。

【0099】

上記したウレタン変性(メタ)アクリレート系樹脂の合成において、(メタ)アクリル系樹脂(幹ポリマー)に含まれる水酸基に対し、イソシアネート化合物を0.05~0.9モル当量で反応させることが好ましい。

これによって、ウレタン変性(メタ)アクリル系樹脂の合成において、未反応の水酸基が残って、ウレタン変性(メタ)アクリル系樹脂の単位(C)と単位(D)とのモル比を好ましい範囲に制御することができる。

さらに、幹ポリマーの水酸基に対して、イソシアネート化合物は、0.1~0.8モル当量で反応させることが好ましく、0.2~0.7モル当量で反応させることがより好ましい。

【0100】

例えば、イソシアネート化合物としてモノイソシアネートを用いる場合では、幹ポリマーの水酸基に対して、モノイソシアネートを0.05~0.9モル当量で反応させることが好ましい。

また、イソシアネート化合物としてジイソシアネートを用いる場合では、幹ポリマーの水酸基に対して、ジイソシアネートを0.05~2.0モル当量、特に0.1~0.9モル当量、さらには0.2~0.45モル当量で反応させることが好ましい。ジイソシアネートは2個のイソシアネート基を有することから、ジイソシアネートの一方のイソシアネート基が幹ポリマーに結合した状態で、さらにジオールを反応させることで、ジイソシアネートの他方のイソシアネート基にジオールを結合させ、ウレタン結合部位を長くするこ

10

20

30

40

50

とができる。

【0101】

イソシアネート化合物としてジイソシアネートを用いる場合では、幹ポリマーとジイソシアネートとを反応させ、次いで、幹ポリマーの水酸基にジイソシアネートが結合した状態で、ジオールを反応させることが好ましい。このように幹ポリマーの水酸基へのジイソシアネートの反応を優先させることで、付加重合後の樹脂において未反応の水酸基量をより簡便に調節することが可能となる。

【0102】

このようにして合成されたウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂は、未反応の水酸基が存在することで樹脂製品への付着性を抑制することができ、さらに副生成物の発生を防止することができる。

10

【0103】

（油性インク）

一実施形態による油性インクは、顔料、非水系溶剤、及び顔料分散剤を含むことができる。顔料分散剤には、上記した一実施形態による顔料分散剤を用いることができる。この油性インクは、油性インクジェットインクに好ましく用いることができる。

一実施形態による顔料分散剤は、有効成分量の質量比で、顔料1に対して0.1～5が好ましく、0.5～1がより好ましい。これによって、非水系溶剤中で顔料分散剤が顔料に適度に吸着して、顔料分散性をより改善することができる。

一実施形態による顔料分散剤は、有効成分量で、油性インク全量に対して0.1質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましく、5質量%以上がさらに好ましい。これによって、非水系溶剤中での顔料の分散性をより改善することができる。

20

一実施形態による顔料分散剤は、有効成分量で、油性インク全量に対して20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。これによって、過剰な顔料分散剤の添加を防止して、油性インクの高粘度化、変質等を防止することができる。

【0104】

顔料としては、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、多環式顔料、染付レーキ顔料等の有機顔料、及び、カーボンブラック、金属酸化物等の無機顔料を用いることができる。アゾ顔料としては、溶性アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料及び縮合アゾ顔料等が挙げられる。フタロシアニン顔料としては、金属フタロシアニン顔料及び無金属フタロシアニン顔料等が挙げられる。多環式顔料としては、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料、チオインジゴ系顔料、アンスラキノ系顔料、キノフタロン系顔料、金属錯体顔料及びジケトピロロピロール（DPP）等が挙げられる。カーボンブラックとしては、ファーネスカーボンブラック、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が挙げられる。金属酸化物としては、酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられる。これらの顔料は単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて使用してもよい。

30

【0105】

顔料の平均粒子径（体積基準）としては、吐出安定性と保存安定性の観点から、300nm以下であることが好ましく、より好ましくは200nm以下である。

40

顔料は、インク全量に対し、通常0.01～20質量%であり、印刷濃度とインク粘度の観点から、0.5～15質量%が好ましく、1～10質量%がより好ましい。

【0106】

油性インクは、一実施形態による顔料分散剤とともに、その他の顔料分散剤を併用して用いてもよい。

その他の顔料分散剤としては、例えば、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアמידと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアמידと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合物、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレン

50

スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエステルポリアミン、ステアрилアミンアセテート、ポリエチレンイミン系化合物等が好適に使用され、そのうち、高分子分散剤を使用するのが好ましい。

その他の顔料分散剤は、上記した一実施形態による顔料分散剤の配合量の一部を置き換えて添加することが好ましい。

【0107】

非水系溶剤としては、非極性有機溶剤及び極性有機溶剤のいずれも使用できる。これらは、単独で使用してもよく、組み合わせて使用することもできる。なお、本実施形態において、非水系溶剤には、1気圧20℃において同容量の水と均一に混合しない非水溶性有機溶剤を用いることが好ましい。

10

【0108】

非極性有機溶剤としては、脂肪族炭化水素溶剤、脂環式炭化水素溶剤、芳香族炭化水素溶剤等の石油系炭化水素溶剤を好ましく挙げることができる。

脂肪族炭化水素溶剤及び脂環式炭化水素溶剤としては、パラフィン系、イソパラフィン系、ナフテン系等の非水系溶剤を挙げることができ、市販品としては、0号ソルベントL、0号ソルベントM、0号ソルベントH、カクタスノルマルパラフィンN-10、カクタスノルマルパラフィンN-11、カクタスノルマルパラフィンN-12、カクタスノルマルパラフィンN-13、カクタスノルマルパラフィンN-14、カクタスノルマルパラフィンN-15H、カクタスノルマルパラフィンYHN P、カクタスノルマルパラフィンSHN P、アイソゾール300、アイソゾール400、テクリーンN-16、テクリーンN-20、テクリーンN-22、AFソルベント4号、AFソルベント5号、AFソルベント6号、AFソルベント7号、ナフテゾール160、ナフテゾール200、ナフテゾール220（いずれもJXTGエネルギー株式会社製）；アイソパーG、アイソパーH、アイソパーL、アイソパーM、エクソールD40、エクソールD60、エクソールD80、エクソールD95、エクソールD110、エクソールD130（いずれもエクソンモービル社製）等を好ましく挙げることができる。

20

芳香族炭化水素溶剤としては、グレードアルケンL、グレードアルケン200P（いずれもJXTGエネルギー株式会社製）、ソルベッソ100、ソルベッソ150、ソルベッソ200、ソルベッソ200ND（いずれもエクソンモービル社製）等を好ましく挙げることができる。

30

石油系炭化水素溶剤の蒸留初留点は、100℃以上であることが好ましく、150℃以上であることがより好ましく、200℃以上であることが一層好ましい。蒸留初留点はJIS K0066「化学製品の蒸留試験方法」に従って測定することができる。

【0109】

極性有機溶剤としては、脂肪酸エステル系溶剤、高級アルコール系溶剤、高級脂肪酸系溶剤等を好ましく挙げることができる。

例えば、イソノナン酸イソノニル、イソノナン酸イソデシル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸イソプロピル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸ヘキシル、パルミチン酸イソオクチル、パルミチン酸イソステアрил、オレイン酸メチル、オレイン酸エチル、オレイン酸イソプロピル、オレイン酸ブチル、オレイン酸ヘキシル、リノール酸メチル、リノール酸エチル、リノール酸イソブチル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸ヘキシル、ステアリン酸イソオクチル、イソステアリン酸イソプロピル、ネオペンタン酸2-オクチルデシル、ネオペンタン酸2-オクチルドデシル、大豆油メチル、大豆油イソブチル、トール油メチル、トール油イソブチル等の1分子中の炭素数が13以上、好ましくは16～30の脂肪酸エステル系溶剤；イソミリスチルアルコール、イソパルミチルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール、イソエイコシルアルコール、デシルテトラデカノール、1-オクタデカノール等の1分子中の炭素数が6以上、好ましくは12～20の高級アルコール系溶剤；ラウリン酸、イソミリスチン酸、パルミチン酸、イソパルミチン酸、 α -リノレン酸、リノー

40

50

ル酸、オレイン酸、イソステアリン酸等の1分子中の炭素数が12以上、好ましくは14～20の高級脂肪酸系溶剤等が挙げられる。

脂肪酸エステル系溶剤、高級アルコール系溶剤、高級脂肪酸系溶剤等の極性有機溶剤の沸点は、150℃以上であることが好ましく、200℃以上であることがより好ましく、250℃以上であることがさらに好ましい。なお、沸点が250℃以上の非水系溶剤には、沸点を示さない非水系溶剤も含まれる。

【0110】

一実施形態によるウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂は、ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂を合成する際の重合溶媒を含む組成物の状態で、油性インクに添加することができる。また、合成後に希釈溶剤を添加してから油性インクに添加してもよい。この場合、重合溶媒及び希釈溶剤は、それぞれそのまま油性インクの非水系溶剤として用いることができるように、上記した非水系溶剤から選択して用いることが好ましい。

10

【0111】

上記各成分に加えて、油性インクには、本発明の効果を損なわない限り、各種添加剤が含まれていてよい。添加剤としては、酸化防止剤、導電率調整剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、酸素吸収剤、ノズルの目詰まり防止剤等を適宜添加することができる。また、発色性の観点から、顔料とともに染料を併用してもよい。これらの種類は、特に限定されることはなく、当該分野で使用されているものを用いることができる。

【0112】

油性インクの印刷方法は、特に限定されず、インクジェット印刷方法、オフセット印刷方法、スクリーン印刷方法、グラビア印刷方法、フレキソ印刷方法等のいずれでもよい。なかでも、記録媒体に非接触で、オンデマンドで簡便かつ自在に画像形成をすることができるため、インクジェット印刷方法が好ましい。

20

【0113】

一実施形態による油性インクは、副生成物の混入を防止することができ、貯蔵安定性も良好であることから、各種の印刷方法に好ましく適用することができる。また、一実施形態による油性インクは、樹脂製品に対する撥インク性が高いため、印刷装置内の樹脂製品へのインクの付着を防止することができることから、各種の印刷方法に好ましく適用することができる。

なかでも、インクジェット印刷方法においては、一実施形態による油性インクは、樹脂製のノズルプレートに対する撥インク性が高いため、ノズルプレートへのインクの付着を防止して、ノズルからのインクの吐出性能を改善することができる。

30

【0114】

インクジェットインクを用いた印刷方法としては、特に限定されず、ピエゾ方式、静電方式、サーマル方式など、いずれの方式のものであってもよい。インクジェット記録装置を用いる場合は、デジタル信号に基づいてインクジェットヘッドから本実施形態によるインクを吐出させ、吐出されたインク液滴を記録媒体に付着させるようにすることが好ましい。

【0115】

油性インクジェットインクとしての粘度は、インクジェット記録システムの吐出ヘッドのノズル径や吐出環境等によってその適性範囲は異なるが、一般に、23℃において5～30mPa・sであることが好ましく、5～15mPa・sであることがより好ましく、8～12mPa・s程度であることが、一層好ましい。

40

【0116】

一実施形態において、記録媒体は、特に限定されるものではなく、普通紙、コート紙、特殊紙等の印刷用紙、布、無機質シート、フィルム、OHPシート等、これらを基材として裏面に粘着層を設けた粘着シート等を用いることができる。これらの中でも、インクの浸透性の観点から、普通紙、コート紙等の印刷用紙を好ましく用いることができる。

【0117】

ここで、普通紙とは、通常の紙の上にインクの受容層やフィルム層等が形成されてい

50

い紙である。普通紙の一例としては、上質紙、中質紙、PPC用紙、更紙、再生紙等を挙げることができる。普通紙は、数 μm ～数十 μm の太さの紙繊維が数十から数百 μm の空隙を形成しているため、インクが浸透しやすい紙となっている。

【0118】

また、コート紙としては、インクジェット用コート紙や、いわゆる塗工印刷用紙を好ましく用いることができる。ここで、塗工印刷用紙とは、従来から凸版印刷、オフセット印刷、グラビア印刷等で使用されている印刷用紙であって、上質紙や中質紙の表面にクレヤ炭酸カルシウム等の無機顔料と、澱粉等のバインダーを含む塗料により塗工層を設けた印刷用紙である。塗工印刷用紙は、塗料の塗工量や塗工方法により、微塗工紙、上質軽量コート紙、中質軽量コート紙、上質コート紙、中質コート紙、アート紙、キャストコート紙等に分類される。

10

【実施例】

【0119】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。本発明は以下の実施例に限定されない。下記の実施例において、特に説明のない箇所では、成分割合を示す「%」は「質量%」を表す。また、実施例を通して共通する成分には同じ入手元のものを用いた。

【0120】

「幹ポリマーの合成」

幹ポリマーである（メタ）アクリル系樹脂の処方を表1に示す。

表1に示すモノマーをそれぞれの割合で混合したモノマー混合物72.4質量部に、ネオペンタン酸2-オクチルドデシルを16.7質量部、重合開始剤「パーブチルL」4質量部を添加し、モノマー組成物を得た。次に、フラスコに、ネオペンタン酸2-オクチルドデシル75質量部を仕込み、窒素ガスを通気し攪拌しながら、115℃まで加熱し、先のモノマー組成物を3時間かけて滴下した。

20

温度を115℃に保ちながら、1時間後に重合開始剤「パーブチルL」を0.2質量部添加後、さらに1時間加熱した。ネオペンタン酸2-オクチルドデシルを12.7質量部加え、固形分40%の幹ポリマーa～kを得た。

【0121】

用いた成分は以下の通りである。

メタクリル酸ベヘニル：日油株式会社製「ブレンマーVMA」、アルキル基の炭素数22のモノマー（A）。

30

メタクリル酸トリデシル：東京化成工業株式会社製、アルキル基の炭素数13のモノマー（A）。

メタクリル酸2-エチルヘキシル：東京化成工業株式会社製、アルキル基の炭素数8のモノマー（A）。

4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル：三菱ケミカル株式会社製「4HBAGE」、エポキシ基を有するモノマー（B）。

エチレングリコールモノアセトアセタートモノメタクリタート：東京化成工業株式会社製、 β -ジカルボニル基を有するモノマー（B）。

【0122】

40

ポリエチレングリコールモノメタクリレート：日本油脂株式会社製「ブレンマーPE-90」、 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$ の繰り返し数：2、ヒドロキシエチル基を有するモノマー（C）。

ポリプロピレングリコールモノメタクリレート：日本油脂株式会社製「ブレンマーPP-500」、 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ の繰り返し数：9、ヒドロキシプロピル基を有するモノマー（C）。

メトキシポリエチレングリコールメタクリレート：日本油脂株式会社製「ブレンマーPME-400」、 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})$ の繰り返し数：約9、比較モノマー。

【0123】

重合開始剤「パーブチルL」：日本油脂株式会社製、 t -ブチルパーオキシラウレート

50

。

ネオペンタン酸 2-オクチルドデシル：日光ケミカルズ株式会社製「E l e f a c I - 2 0 5」。

【0124】

「ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の合成」

ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の処方を表 2 及び表 3 に示す。幹ポリマーは組成物（固形分 40 %）の状態に添加し、表中の配合量には重合溶媒も含まれる。

樹脂 1～7、9、10、12、13 は、以下の手順で合成した。

表中に示す幹ポリマーの組成物（固形分 40 %）に窒素ガスを通期し攪拌しながら 115℃で加熱し、表中に示す処方にしたがって、ジブチル錫ジラウレートに 10
を添加し、さらに、イソシアン酸ヘキシルとネオペンタン酸 2-オクチルドデシルとを含む混合物を 1 時間かけて滴下した。滴下後、6 時間反応させ、固形分 40 %のウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂 1～7、9、10、12、13 を得た。

【0125】

樹脂 8 は、以下の手順で合成した。

幹ポリマー b の組成物（固形分 40 %）に窒素ガスを通期し攪拌しながら 115℃で加熱し、表中に示す処方にしたがって、1, 6-ジイソシアネートヘキサンとネオペンタン酸 2-オクチルドデシルとジブチル錫ジラウレートとを含む混合物を 1 時間かけて滴下し、
20
次いでプロピレングリコールを 1 時間かけて滴下した。その後、6 時間反応させ、固形分 40 %のウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂 8 を得た。

【0126】

樹脂 11、14 は、以下の手順で合成した。

表中に示す幹ポリマーの組成物（固形分 40 %）に窒素ガスを通期し攪拌しながら 115℃で加熱し、表中に示す処方にしたがって、2-アミノエタノールを添加し 1 時間反応させた後、
プロピレングリコール、及びジブチル錫ジラウレートを添加し、さらに 1, 6-ジイソシアネートヘキサンとネオペンタン酸 2-オクチルドデシルとを含む混合物を 1 時間かけて滴下した。滴下後、6 時間反応させ、固形分 40 %のウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂 11、14 を得た。

【0127】

用いた成分は以下の通りである。

2-アミノエタノール：東京化成工業株式会社製。

プロピレングリコール：富士フイルム和光純薬株式会社製。

ジブチル錫ジラウレート：東京化成工業株式会社製。

イソシアン酸ヘキシル：モノイソシアネート、東京化成工業株式会社製。

1, 6-ジイソシアネートヘキサン：ジイソシアネート、東京化成工業株式会社製。

【0128】

「ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の評価」

得られたウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂 1～14 について、疎水性充填剤と非水系（有機溶媒）移動相とを用いて合成高分子の分子量分布測定を行うゲル浸透クロマトグラフィーを用いて、株式会社島津製作所製の GPC システムで重量平均分子量を測定した。
40
その結果、ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂 1～14 の重量平均分子量は、15000～30000 の範囲内であった。

【0129】

「油性インクの作製」

得られた各ウレタン変性（メタ）アクリル系樹脂の組成物（固形分 40 %）17.5 質量%、カーボンブラック（旭カーボン株式会社製「SUNBLACK X25」）10.0 質量%、ネオペンタン酸 2-オクチルドデシル 37.5 質量%、石油系炭化水素溶剤（エクソンモービル社製「アイソパーH」）35.0 質量%を混合し、ビーズミルを用いて分散させて、実施例及び比較例のインクを得た。実施例 1～10 のインクにはそれぞれ樹脂 1～10 を用い、比較例 1～4 のインクにはそれぞれ樹脂 11～14 を用いた。
50

【0130】

「評価」

上記実施例及び比較例の樹脂及びインクについて、以下の方法により評価を行った。これらの評価結果を表4に示す。

【0131】

(樹脂組成物中の副生成物の発生防止)

ウレタン変性(メタ)アクリル系樹脂を合成した後に、ウレタン変性(メタ)アクリル系樹脂組成物を副生成物が沈降する条件で遠心分離し、上澄み液を除去し、沈降物を秤量した。

遠心分離前のウレタン変性(メタ)アクリル系樹脂組成物の質量と、遠心分離後に秤量した沈降物の質量とから以下の計算式にしたがって副生成物の割合(質量%)を求めた。そして、以下の基準にしたがって副生成物の発生防止を評価した。

副生成物の割合：(沈降物の質量) / (遠心分離前のウレタン変性(メタ)アクリル系樹脂組成物の質量) × 100 (質量%)

A：0.05質量%未満。

B：0.05質量%以上0.1質量%未満。

C：0.1質量%以上。

【0132】

(インクの貯蔵安定性)

まず、油性インク作製直後のインクの粘度を測定した。次に、インクを密閉容器に入れ、70℃環境下で4週間放置した。その後、インクの粘度を測定し、以下の計算式にしたがって粘度変化率を求めた。そして、以下の基準にしたがって貯蔵安定性を評価した。

インク粘度は、アントンパール社製レオメーター「MCR302」(コーン角度1°、直径50mm)を用いて、23℃で測定した。

粘度変化率：[(4週間後の粘度) - (粘度の初期値)] / (粘度の初期値) × 100 (%)

A：粘度変化率が5%未満。

B：粘度変化率が5%以上10%未満。

C：粘度変化率が10%以上。

【0133】

(撥インク性)

得られた油性インクをライン式インクジェットプリンタ「ORPHIS FW5230」(理想科学工業株式会社製)のインクジェットカートリッジに装填し、普通紙「理想用紙薄口」(理想科学工業株式会社製)に、ベタ画像を連続して100枚片面印刷し、その後にノズルプレートのワイピング動作を1回行った。この操作を3回繰り返した。その後に、ベタ画像を1枚片面印刷し、この印刷物の印刷領域に白スジが発生するかを観察し、白スジが発生する場合は白スジの本数を確認した。

油性インクのノズルプレートに対する撥インク性が高いことで、ノズルプレートへの油性インクの付着が防止され、白スジの発生が防止される。これより、以下の基準にしたがって撥インク性を評価した。

A：白スジが3本以下。

B：白スジが4本以上5本以下。

C：白スジが6本以上。

【0134】

10

20

30

40

【表 1】

[表1] 幹ポリマーの処方

単位: 質量%	幹ポリマー										
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
メタクリル酸ベヘニル	70										
メタクリル酸トリデシル		70		70	90	70	70	60	70	70	70
メタクリル酸2-エチルヘキシル			70								
4-ヒドロキシブチルアクリレート グリシジルエーテル	10	10	10	10	5	10		10	30		20
エチレングリコールモノアセト アセタートモノメタクリレート						10	10				
ポリエチレングリコール モノメタクリレート * (C ₂ H ₄ O) の繰り返し2	20	20	20		5	5	20	30		30	
ポリプロピレングリコール モノメタクリレート * (C ₃ H ₆ O) の繰り返し9				20		5					
メトキシポリエチレングリコール メタクリレート * (C ₃ H ₆ O) の繰り返し約9											10
合計(質量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

10

20

【 0 1 3 5 】

【表 2】

[表2]ウレタン変性(メタ)アクリル系ポリマーの処方

単位:質量%	樹脂1	樹脂2	樹脂3	樹脂4	樹脂5	樹脂6	樹脂7
幹ポリマーa	94.53						
幹ポリマーb		94.53					
幹ポリマーc			94.53				
幹ポリマーd				98.37			
幹ポリマーe					98.49		
幹ポリマーf						98.15	
幹ポリマーg							94.53
幹ポリマーh							
幹ポリマーi							
幹ポリマーj							
幹ポリマーk							
2-アミノエタノール							
プロピレングリコール							
ジブチル錫ジラウレート	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
イソシアン酸ヘキシル	2.21	2.21	2.21	0.66	0.58	0.74	2.21
1, 6-ジイソシアネートヘキサン							
ネオペンタン酸2-オクチルドデシル	3.24	3.24	3.24	0.95	0.91	1.09	3.24
合計(質量%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
未反応のOHの割合(モル%)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
樹脂全体に対する ウレタン結合部(質量%)	5.5	5.5	5.5	1.6	1.5	1.9	5.5
単位(C):単位(D)のモル比	60:40	60:40	60:40	60:40	60:40	60:40	60:40

【0136】

10

20

30

【表 3】

[表3]ウレタン変性(メタ)アクリル系樹脂の処方

単位:質量%	樹脂8	樹脂9	樹脂10	樹脂11	樹脂12	樹脂13	樹脂14
幹ポリマーa							
幹ポリマーb	82.31	98.49				87.42	
幹ポリマーc							
幹ポリマーd							
幹ポリマーe							
幹ポリマーf							
幹ポリマーg							
幹ポリマーh			85.00				
幹ポリマーi				88.70			
幹ポリマーj					91.91		
幹ポリマーk							92.24
2-アミノエタノール				0.90			0.63
プロピレングリコール	1.15			1.12			0.78
ジブチル錫ジラウレート	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
イソシアン酸ヘキシル		0.58	5.96		3.22	5.01	
1,6-ジイソシアネートヘキサン	2.54			2.48			1.72
ネオペンタン酸2-オクチルドデシル	13.98	0.91	9.02	6.78	4.85	7.55	4.61
合計(質量%)	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
未反応のOHの割合(モル%)	60.0	90.0	20.0	-	60.0	2.0	-
樹脂全体に対する ウレタン結合部(質量%)	10.1	1.5	14.9	11.3	8.1	12.5	7.8
単位(C):単位(D)のモル比	60:40	90:10	80:20	-	60:40	98:2	-

【0137】

【表 4】

[表4]評価結果

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
樹脂の種類		樹脂1	樹脂2	樹脂3	樹脂4	樹脂5	樹脂6	樹脂7
樹脂	副生成物の発生防止	A	A	A	A	A	A	A
インク	貯蔵安定性	A	A	B	A	A	A	A
	撥インク性	A	A	A	A	A	A	A

		実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
樹脂の種類		樹脂8	樹脂9	樹脂10	樹脂11	樹脂12	樹脂13	樹脂14
樹脂	副生成物の発生防止	A	A	A	C	A	A	B
インク	貯蔵安定性	A	B	B	B	C	C	A
	撥インク性	A	A	B	C	C	C	C

【0138】

表4に示す通り、各実施例のウレタン変性(メタ)アクリル系樹脂では、副生成物の発生を防ぐことができた。また、各実施例のインクでは、インクの撥インク性及び貯蔵安定性が良好であった。なお、特に詳述しないが、各実施例のインクは適度な粘度であり、また、各実施例では良好な画質の印刷物を得ることができた。

【0139】

実施例 1～3 では、幹ポリマー a～c においてモノマー (A) のアルキル基の炭素数が異なるが良好な結果が得られた。モノマー (A) のアルキル基の炭素数が 13 以上でインクの貯蔵安定性がより改善されることがわかる。

実施例 4 では、幹ポリマー d においてモノマー (C) のポリアルキレングリコール部位が異なるが良好な結果が得られた。

【0140】

実施例 5～7 では、幹ポリマー e～g のモノマー構成が異なるが良好な結果が得られた。

実施例 8 では、幹ポリマー b に導入するウレタン側鎖の構成が異なるが良好な結果が得られた。

実施例 9 では、幹ポリマー b の OH 基と反応させるイソシアネート化合物の量を少なくし未反応の OH 基の割合を 90.0% と大きくした樹脂 9 を用いているが良好な結果が得られた。実施例 9 から、未反応の OH 基の割合は 90.0% 以下が好ましいことがわかる。

実施例 10 では、モノマー (C) の割合を多くした幹ポリマー h の OH 基と反応させるイソシアネート化合物の量を多くし未反応の OH 基の割合を 20.0% と小さくした樹脂 10 を用いているが良好な結果が得られた。実施例 10 から、未反応の OH 基の割合は 20.0% 以上が好ましいことがわかる。

【0141】

比較例 1 では、モノマー (C) を用いないで合成した幹ポリマー i に、2-アミノエタノールを介してウレタン側鎖を導入した樹脂 11 を用いている。比較例 1 では、未反応の OH 基が存在しないため、インクのノズルプレートに対する撥インク性が低下した。また、2-アミノエタノールを用いることから、樹脂 11 からの副生成物の発生が確認された。

比較例 2 では、モノマー (B) を用いないで合成した幹ポリマー j にウレタン側鎖を導入した樹脂 12 を用いている。比較例 2 では、樹脂 12 に極性成分である単位 (B) が含まれないため、貯蔵安定性が低下し、また、インクのノズルプレートに対する撥インク性が低下した。

比較例 3 では、幹ポリマー b と反応させるイソシアネート量を少なくし未反応の OH 基の割合が小さい樹脂 13 を用いている。比較例 3 では、インクのノズルプレートに対する撥インク性が低下し、また、貯蔵安定性が低下した。

比較例 4 では、モノマー (C) を用いないで合成した幹ポリマー k に、2-アミノエタノールを介してウレタン側鎖を導入した樹脂 14 を用いている。樹脂 14 にはポリエチレングリコール部位が含まれるが、未反応の OH 基が存在しないため、比較例 4 では、インクのノズルプレートに対する撥インク性が低下した。

10

20

30

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J034 GA36 HA01 HA04 HA07 HC03 HC12 HC13 HC22 HC26 HC46
HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 KA01 KB02 KC17 KD02
KE02 RA07 RA19
4J037 AA00 CC16 CC26 EE28 FF23
4J039 AD09 AE04 AF07 BA04 BC01 BE01 BE12 BE22 CA07 EA46
GA24
4J100 AL08P AL08Q AL08R BA02Q BA03P BA03Q BA03R BC54R FA03 FA19
HA61 HC51 HD13 HE05 HG00 JA07