

(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2011-157450

(P2011-157450A)

(43) 公開日 平成23年8月18日(2011.8.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/00 (2006.01)	C09D 11/00	2C056
C09D 17/00 (2006.01)	C09D 17/00	2H186
B41J 2/01 (2006.01)	B41J 3/04 1O1Y	4J037
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00 E	4J039

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2010-19213 (P2010-19213)	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号
(22) 出願日	平成22年1月29日 (2010.1.29)	(72) 発明者	小倉 あい 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内
		(72) 発明者	今井 真一郎 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内
		(72) 発明者	佐藤 輝聰 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性顔料分散液及び記録液

(57) 【要約】

【課題】 印字濃度が高く、耐マーカ性良好な高印字品質の印刷物が得られ、顔料沈降性が低い顔料分散型記録液を提供する。

【解決手段】 (a)顔料、(b)ポリマー、及び(c)水から成る水性顔料分散液において、水性顔料分散液の表面張力が6.7 dyne/cm以上であることを特徴とする水性顔料分散液。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 顔料、(b) ポリマー、及び(c) 水から成る水性顔料分散液において、水性顔料分散液の表面張力が 67 dyne/cm 以上であることを特徴とする水性顔料分散液。

【請求項 2】

(a) 顔料が、平均一次粒子径が 20 nm 以下のカーボンブラックであることを特徴とする請求項 1 に記載の水性顔料分散液。

【請求項 3】

(a) 顔料が、DBP 吸油量が $80 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ 以上のカーボンブラックであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の水性顔料分散液。

10

【請求項 4】

(b) ポリマー中に疎水性基及びアニオン性基を含有することを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の水性顔料分散液。

【請求項 5】

(b) ポリマーの数平均分子量が 6000 以上 25000 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の水性顔料分散液。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の水性顔料分散液を含むことを特徴とするインク組成物。

【請求項 7】

請求項 6 に記載のインク組成物の液滴をインクジェットヘッドから吐出させ、該液滴を記録媒体に付着させることを特徴とするインクジェット記録方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面張力が 67 dyne/cm 以上である水性顔料分散液に関する。詳しくは、インクジェットプリンター用の記録液として好適な顔料分散型の記録液と、この水性顔料分散液を含むインク組成物と、このインク組成物を用いたインクジェット記録方法に関する。

【背景技術】

30

【0002】

インクジェットプリンターは、フルカラーの高解像画像が容易に得られること、消費電力が少ないこと、導入コストやランニングコストが安いこと、更には電子写真印刷同等の高速印字が出来るようになってきたこと、などの理由から、ビジネスユースの利用が急速に広がりつつある。現在、インクジェットプリンターに用いる記録液としては、水性の記録液が主流であり、特にブラックインクに関しては、色材に顔料を用いた水性記録液が主流となりつつある。

【0003】

近年では、ビジネスユースをターゲットにした場合には、電子写真印刷並みの高印字濃度、更には高印字耐久性といった要求が日増しに高まっている。この要求に対し、インク性能としては顔料沈降率が低く、高い印字濃度と優れた耐マーカ性性を有する印字物を提供することが望まれている。

40

これに対して、現在、ビジネスユースをターゲットにした水性顔料記録液としては、大まかに以下の 2 つの手法による開発が継続されている。

【0004】

一つ目の手法は、顔料表面に親水性の官能基を化学的に結合させ、それ自体で水性媒体に分散する、いわゆる「自己分散型」の顔料記録液を用いる方法である（例えば特許文献 1）。現在、多くのプリンターのブラックインクとして使用されているが、この「自己分散型カーボンブラック」の水性記録液によって得られる印刷物は、高い印字濃度であるが、耐マーカ性性といった印字品位に関して実用上大きな問題がある。また、顔料表面に結

50

合できる官能基の種類や量には限界があり、更に大きな性能向上は期待できない。

【0005】

他方、顔料を水溶性高分子で分散した高分子分散型顔料分散液も開発進められている（例えば特許文献2）。しかし、高分子分散型顔料分散液によって得られる印刷物は、一般に「自己分散型」より良好な耐マーカ性を示すが、印字濃度が低いといった問題点があり、実用面での障害となっている。また、顔料沈降性に関しても、より改良が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2001-55530号公報

【特許文献2】特開平10-81842号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、印字濃度が高く、耐マーカ性が良好な高印字品質の印刷物が得られ、顔料沈降性が低い顔料分散型記録液を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らはこの様な課題を解決すべく、鋭意検討を行った結果、顔料、ポリマー、水から成る水性分散体において、水性顔料分散液の表面張力が67 dyne/cm以上であることで、普通紙で高い印字濃度であり、さらに耐マーカ性が良好な印刷物が得られることを見出した。さらに、平均一次粒子径が20 nm以下のカーボンブラックを使用することによって顔料沈降性が低いインク組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明の第一の要旨は、(a)顔料、(b)ポリマー、及び(c)水から成る水性顔料分散液において、水性顔料分散液の表面張力が67 dyne/cm以上であることを特徴とする水性顔料分散液、に存する。

【0009】

本発明の第二の要旨は、前記水性顔料分散液を含むことを特徴とするインク組成物、に存する。

本発明の第三の要旨は、前記インク組成物の液滴をインクジェットヘッドから吐出させ、該液滴を記録媒体に付着させることを特徴とするインクジェット記録方法、に存する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の水性顔料分散液によれば、印字濃度が高く、耐マーカ性が良好な高印字品質の印刷物が得られる顔料分散型記録液を提供することが出来る。

特に本発明の水性顔料分散液は、インクジェットプリンター等の記録液に好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施形態の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらの内容には特定されない。

なお、以下において「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート及び/又はメタクリレート」を意味し、「(メタ)アクリル」は「アクリル及び/又はメタクリル」を意味する。

【0012】

〔水性顔料分散液〕

本発明の水性顔料分散液は、(a)顔料、(b)ポリマー、及び(c)水から成る水性顔料分散液において、水性顔料分散液の表面張力が67 dyne/cm以上であることを特徴とする。

10

20

30

40

50

本明細書でいう「水性顔料分散液」とは、ポリマーで顔料を水中で分散した分散液をいう。

表面張力は、常法に従って測定される。例えば、Wilhelmy法による測定がある。測定装置としては、例えば、協和界面科学社製C B V P - Zが用いられる。

【0013】

水性顔料分散液の表面張力を6.7 dyne/cm以上にすることによって、十分な印字濃度が得られる。その理由は明らかではないが、水性顔料分散液の表面張力を6.7 dyne/cm以上とすることにより、本発明の水性顔料分散液を含むインク組成物中において、顔料の紙に対する浸透速度が遅くなったためと考えられる。

水性顔料分散液の表面張力は、好ましくは6.8 dyne/cm以上であり、さらに好ましくは6.9 dyne/cm以上であり、通常7.3 dyne/cm以下である。表面張力が高い方が、印字濃度は高くなる傾向がある。

水性顔料分散液の表面張力は、ポリマーの種類や量に影響を受ける。界面活性力が大きいポリマーを使うと、表面張力は大きく低下する。界面活性力が小さいポリマーを使うと、表面張力は低下するものの、その低下の程度は小さい。水性顔料分散液の表面張力を所定の値に調整するには、ポリマーの種類や量を調整するとよい。

【0014】

[(a) 顔料]

本発明に用いられる顔料としては、各用途において一般的なものを適宜選択すればよく、特に限定されないが、代表的なものを例示すると、炭酸カルシウム、カオリンクレー、タルク、ベントナイト、マイカなどを代表とする体質顔料；酸化チタン、酸化亜鉛、ゲーサイト、マグネタイト、酸化クロムなどを代表とする金属酸化物系顔料；チタンイエロー、チタンパフ、アンチモンイエロー、バナジウムスズイエロー、コバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、マンガングリーン、コバルトブルー、セルリアンブルー、マンガンブルー、タングステンブルー、エジプトブルー、コバルトブラックなどを代表とする複合酸化物系顔料；リトボン、カドミウムレッドイエロー、カドミウムレッドなどを代表とする硫化物系顔料；ミネラルバイオレット、コバルトバイオレット、リン酸コバルトリチウム、リン酸コバルトナトリウム、リン酸コバルトカリウム、リン酸コバルトアンモニウム、リン酸ニッケル、リン酸銅を代表とするリン酸塩系顔料；黄鉛、モリブデートオレンジを代表とするクロム酸塩系顔料；群青、プルシアンブルーを代表とする金属錯塩系顔料；アルミニウムペースト、ブロンズ粉、亜鉛末、ステンレスフレーク、ニッケルフレークを代表とする金属粉系顔料；カーボンブラック、オキシ塩化ビスマス、塩基性炭酸塩、二酸化チタン、被覆雲母、ITO、ATOを代表とする真珠光沢顔料・真珠顔導電性顔料等の無機顔料；及びキナクリドン系顔料、キナクリドンキノ系顔料、ジオキサジン系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラピリミジン系顔料、アンサンスロン系顔料、インダンスロン系顔料、フラバンスロン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリノン系顔料、キノフタロン系顔料、アントラキノ系顔料、チオインジゴ系顔料、金属錯体系顔料、アゾメチン系顔料又はアゾ系顔料などの有機顔料が挙げられる。

【0015】

上記顔料の具体例としては下記に示すピグメントナンバーの顔料及び一般に色材分野で用いられている公知のカーボンブラックを挙げることができる。なお、以下に挙げる「C.I.ピグメントレッド2」等の用語は、カラーインデックス(C.I.)を意味する。

赤色色剤：C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、37、38、41、47、48、48：1、48：2、48：3、48：4、49、49：1、49：2、50：1、52：1、52：2、53、53：1、53：2、53：3、54、57、57：1、57：2、58、58：4、60、63、63：1、63：2、64、64：1、68、69、81、81：1、81：2、81：3、81：4、83、88、90：1、101、101：1、104、108、108：1、109、112、113、114、122、123、144、146、147、149、151、166、168、169、170、1

10

20

30

40

50

72、173、174、175、176、177、178、179、181、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、210、214、216、220、221、224、230、231、232、233、235、236、237、238、239、242、243、245、247、249、250、251、253、254、255、256、257、258、259、260、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276；

青色色剤：C.I.ピグメントブルー1、1：2、9、14、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、17、19、25、27、28、29、33、35、36、56、56：1、60、61、61：1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79；

緑色色剤：C.I.ピグメントグリーン1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55；

黄色色剤：C.I.ピグメントイエロー1、1：1、2、3、4、5、6、9、10、12、13、14、16、17、23、24、31、32、34、35、35：1、36、36：1、37、37：1、40、41、42、43、48、53、55、61、62、62：1、63、65、73、74、75、81、83、87、93、94、95、97、100、101、104、105、108、109、110、111、116、119、120、126、127、127：1、128、129、133、134、136、138、139、142、147、148、150、151、153、154、155、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、172、173、174、175、176、180、181、182、183、184、185、188、189、190、191、191：1、192、193、194、195、196、197、198、199、200、202、203、204、205、206、207、208、215；

オレンジ色剤：C.I.ピグメントオレンジ1、2、5、13、16、17、19、20、21、22、23、24、34、36、38、39、43、46、48、49、61、62、64、65、67、68、69、70、71、72、73、74、75、77、78、79；

バイオレット色剤：C.I.ピグメントバイオレット1、1：1、2、2：2、3、3：1、3：3、5、5：1、14、15、16、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、47、49、50

ブラウン色剤：C.I.ピグメントブラウン1、6、11、22、23、24、25、27、29、30、31、33、34、35、37、39、40、41、42、43、44、45；

黒色色剤：C.I.ピグメントブラック1、31、32

上記顔料のうち、赤色顔料として好ましくは、キナクリドン系顔料、キサントン系顔料、ペリレン系顔料、アントロン系顔料及びモノアゾ系顔料が挙げられ、その具体例としては、C.I.ピグメントレッド-5、-7、-12、-112、-81、-122、-123、146、-147、-168、-173、-202、-206、-207、-209、C.I.ピグメントバイオレット-19等が挙げられる。このうち、顔料の安定性や色合いの面から、キナクリドン系顔料、及び、2種類以上のキナクリドン系顔料からなる固溶体がより好ましい。

【0016】

上記顔料のうち、黄色顔料としてモノアゾ系顔料及びジスアゾ系顔料が印字物としての発色が他の顔料に対して良好である事から好ましい。その中でも、C.I. Pigment 1、-3、-16、-17、-74、-120、-128、-151、-175、-215は、その色合いの面から特に好ましく、更にその中でもC.I. Pigment Yellow-74、-155がノンハロゲン化合物であり環境に与える影響が小さいことや色合いの面から特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0017】

先述の顔料のうち、青色顔料として好ましくは、銅フタロシアニン顔料が印字物としての発色が他の顔料に対して良好である事から好ましい。その中でも、C. I. Pigment Blue - 15 : 3 が、安定性や色合いの面から好ましい。

また、本発明において用いられるカーボンブラックとしては、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック等の各種のカーボンブラックが使用できる。これらの中では、チャンネルブラック又はファーネスブラックが好ましく、特にファーネスブラックが好ましい。

【0018】

上記カーボンブラックの具体例としては、次の(1)~(4)に示す商品が挙げられる。

(1) # 2700B, # 2650, # 2650B, # 2600, # 2600B, 2450B, 2400B, # 2350, # 2300, # 2300B, # 2200B, # 1000, # 1000B, # 995B, # 990, # 990B, # 980, # 980B, # 970, # 960, # 960B, # 950, # 950B, # 900, # 900B, # 850, # 850B, MCF88, MCF88B, MA600, MA600B, # 750B, # 650B, # 52, # 52B, # 50, # 47, # 47B, # 45, # 45B, # 45L, # 44, # 44B, # 40, # 40B, # 33, # 33B, # 32, # 32B, # 30, # 30B, # 25, # 25B, # 20, # 20B, # 10, # 10B, # 5, # 5B, CF9, CF9B, # 95, # 260, MA77, MA77B, MA7, MA7B, MA8, MA8B, MA11, MA11B, MA100, MA100B, MA100R, MA100RB, MA100S, MA230, MA220, MA200RB, MA14, # 3030B, # 3040B, # 3050B, # 3230B, # 3350B (以上、三菱化学社製品)。

【0019】

(2) Monarch 1400, Black Pearls 1400, Monarch 1300, Black Pearls 1300, Monarch 1100, Black Pearls 1100, Monarch 1000, Black Pearls 1000, Monarch 900, Black Pearls 900, Monarch 880, Black Pearls 880, Monarch 800, Black Pearls 800, Monarch 700, Black Pearls 700, Black Pearls 2000, VulcanXC72R, VulcanXC72, Vulcan PA90, Vulcan 9A32, Mogul L, Black Pearls L, Regal 660R, Regal 660, Black Pearls 570, Black Pearls 520, Regal 400R, Regal 400, Regal 330R, Regal 330, Regal 300R, Black Pearls 490, Black Pearls 480, Black Pearls 470, Black Pearls 460, Black Pearls 450, Black Pearls 430, Black Pearls 420, Black Pearls 410, Regal 350R, Regal 350, Regal 250R, Regal 250, Regal 99R, Regal 99I, Elftex Pellets 115, Elftex 8, Elftex 5, Elftex 12, Monarch 280, Black Pearls 280, Black Pearls 170, Black Pearls 160, Black Pearls 130, Monarch 120, Black Pearls 120 (以上、キャボット社製品)。

【0020】

(3) Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, Special Black 4, Special Black 4A

10

20

30

40

50

, Special Black 5, Special Black 6, Color Black S160, Color Black S170, Printex U, Printex V, Printex 150T, Printex 140U, Printex 140V, Printex 95, Printex 90, Printex 85, Printex 80, Printex 75, Printex 55, Printex 45, Printex 40, Printex P, Printex 60, Printex XE, Printex L6, Printex L, Printex 300, Printex 30, Printex 3, Printex 35, Printex 25, Printex 200, Printex A, Printex G, Special Black 550, Special Black 350, Special Black 250, Special Black 100 (以上、デグツサ製品)。

10

【0021】

(4) Raven 7000, Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000 ULTRA, Raven 3500, Raven 2000, Raven 1500, Raven 1255, Raven 1250, Raven 1200, Raven 1170, Raven 1060 ULTRA, Raven 1040, Raven 1035, Raven 1020, Raven 1000, Raven 890 H, Raven 890, Raven 850, Raven 790 ULTRA, Raven 760 ULTRA, Raven 520, Raven 500, Raven 450, Raven 430, Raven 420, Raven 410, CONDUCTEX 975 ULTRA, CONDUCTEX SC ULTRA, Raven H20, Raven C ULTRA (以上、コロンビア社製品)。

20

【0022】

また、安全性の観点から、600～1500での焼成や、水、温水、溶剤等で洗浄することにより、多環芳香族成分を低減させたカーボンブラックを使用することが好ましい。特に高温での焼成処理は、カーボンブラック表面の官能基が除去されることにより、分散剤がカーボンブラック表面により効率よく、より堅固に吸着されるため、より好ましい。

【0023】

本発明に係る顔料としては、前記の顔料の1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、他の色材と組み合わせ用いることもできる。

30

また、顔料の形状は、ペースト、パウダー、固溶体等のいずれの形態であっても良い。これら顔料の1次粒子の大きさは、目的に応じて任意に設定すればよいが、通常10nm以上であり、通常800nm以下、好ましくは500nm以下、より好ましくは300nm以下、さらに好ましくは200nm以下、特に好ましくは100nm以下である。ここで顔料の一次粒子径は電子顕微鏡による算術平均径(数平均)である。

【0024】

なお、上記顔料としては、化学修飾がされておらず、また、顔料の小粒径化を促進するための結晶化抑止剤等の、顔料以外の不純物を含まないものが、ポリマーの顔料への吸着を阻害しないことから好ましい。ただし、顔料に自己分散性を持たせるために、予め公知の化学修飾を行った自己分散性を有する顔料も使用できる。即ち、本発明の水性顔料分散液において用いる顔料は、先述したような、未処理の顔料でも、また表面を化学修飾した顔料でも、任意の顔料を使用できる。

40

【0025】

上記顔料の中でも、カーボンブラックが好ましく、以下の特徴を有するカーボンブラックがより好ましい。

すなわち、カーボンブラックの平均一次粒子径は、20nm以下が好ましく、より好ましくは18nm以下である。平均一次粒子径が大きすぎると、保存安定性が悪くなり、また沈降しやすく、また比表面積が小さくなりすぎて印字濃度が低下する傾向がある。ここでカーボンブラックの平均一次粒子径は電子顕微鏡による算術平均径(数平均)である。

50

【 0 0 2 6 】

また、カーボンブラックのDBP吸収量は、 $80\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 以上、 $150\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 以下が好ましく、さらに $90\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 以上、 $120\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 以下が好ましい。DBP吸収量が小さすぎるカーボンブラックは、普通紙で裏抜けしやすく、紙上面に留まりにくく、印字濃度が低くなる傾向がある。DBP吸収量が大きすぎるカーボンブラックは、難分散性であり、更には保存安定性、吐出安定性が低下する傾向がある。なお、ここでのDBP吸収量は、JIS k 6 2 2 1で定められたカーボンブラック100gが吸収するジブチルフタレート(DBP)量である。

【 0 0 2 7 】

〔 (b) ポリマー 〕

ポリマーとしては公知のものが使用されるが、中でも顔料の分散性の観点から少なくとも1種類以上の疎水性基及び、少なくとも1種類以上のアニオン性基を含有するポリマーであることが好ましい。

疎水性基としては、例えばアルキル基、アルケニル基、アルキニル基などの脂肪族系疎水性基、シクロヘキシル基、イソボルニル基などの脂環式系疎水性基、フェニル基、ナフチル基などの芳香族系疎水性基が挙げられる。またこれらの芳香族系疎水性基は無置換でも更に置換基を有していてもよい。置換基としては例えば、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいアルキル基、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよいアルコキシル基、水酸基、カルボキシル基、カルボキシル塩基、スルホニル基、スルホニル塩基、ホスホニル基、ホスホニル塩基、シアノ基、ハロゲン基などが挙げられる。塩であるものに関しては、例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

アニオン性基とは、水性媒体中でアニオン電荷を有することができ、pKaが8以下の官能基であり、例えばカルボン酸、スルホン酸、リン酸等の酸由来の酸性基あるいはそれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩構造が挙げられる。

また、ポリマーとしては、少なくとも1種類以上の疎水性モノマーと少なくとも1種類以上のアニオン性モノマーをモノマー構造単位とすることがより好ましい。

【 0 0 2 9 】

< モノマー構造単位の定義 >

本発明において、モノマー構造単位とは、ポリマーの基本構造の構成単位である。ポリマーの基本構造とは、重合又は共重合による当該ポリマーの製造に用いられたモノマー分子に由来する構造、もしくはそれらに変性などにより修飾された構造である。又、ポリマーが天然高分子の場合には、繰り返し構造もしくはそれが変性等により修飾された構造である。

【 0 0 3 0 】

該ポリマーの一次構造に制限はなく、具体的な例としては、直鎖型、星型、櫛型、分岐、ブロック型ポリマーなどが挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。また、このポリマーは、例えば、合成ポリマー又は天然高分子でもよく、またそれらの誘導体や変性体であってもよい。

該ポリマーとしては水溶性又は水分散性のポリマーが好ましい。

ここで「水溶性」とは25℃の水に2重量%以上溶解するものをいい、より好ましくは10重量%以上溶解するものをいう。また、「水分散性」とは2重量%の濃度の水の分散液において沈殿を生じないものをいう。

【 0 0 3 1 】

< 疎水性モノマー >

疎水性モノマーとしては、特に限定されるものではなく、従来公知の疎水性モノマーが使用できるが、特に、疎水性モノマーの少なくとも1つが以下に記載するような芳香環含有モノマー及び/又は脂肪族炭化水素基を含有するモノマーであることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

芳香環含有モノマーとは、芳香族複素環含有モノマー又は芳香族炭化水素環含有モノマ

10

20

30

40

50

ーであり、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、フェノキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-ナフチル(メタ)アクリレート、9-アントラセニル(メタ)アクリレート、1-ピレニルメチル(メタ)アクリレートスチレン、ビニルナフタレン、スチレン、*i*-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-*t*-ブトキシスチレン、*m*-*t*-ブトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン、*o*-クロロメチルスチレン、*m*-クロロメチルスチレン、*p*-クロロメチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、4-ビニルピフェニル、1,1-ジフェニルエチレン、ビニルフェノール、安息香酸ビニル、ビニルナフタレン、ベンジルビニルエーテルなどが挙げられる。

10

【0033】

脂肪族炭化水素基含有モノマーに含まれる脂肪族炭化水素基は、直鎖状、環状、分岐状のいずれであってもよい。

直鎖状又は分岐状の脂肪族炭化水素基を有するモノマーとしては、例えば、次のようなものが挙げられる。

エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類；

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、*i*-プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、*i*-アミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、*i*-オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、*i*-デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、*i*-ドデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、*i*-ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレートエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*-プロピルビニルエーテル、*i*-ブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類；酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸エステル、イタコン酸エステル等のジカルボン酸エステル誘導体；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；酢酸ビニル、酢酸イソプロペニル等のビニルエステル類；

20

30

環状の脂肪族炭化水素基を有するモノマーとしては、例えばシクロプロピル(メタ)アクリレート、シクロブチル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘプチル(メタ)アクリレート、シクロオクチル(メタ)アクリレート、シクロノニル(メタ)アクリレート、シクロデシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレートエステル類、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロドデセン、1,5-シクロオクタジエン、シクロペンタジエン、1,5,9-シクロドデカトリエン、1-クロロ-1,5-シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン2,3-ジカルボン酸ジメチル等の環状オレフィン類などが挙げられる

40

これらの疎水性モノマーは、1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

【0034】

<アニオン性モノマー>

アニオン性モノマーとしては以下に例示されるものを用いることができるが、これらに限定されるものではなく、従来公知のものが使用できる。

アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、或いはこれらの塩等

50

のカルボン酸系モノマー；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミドエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミドエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリロイルオキシエタンスルホン酸、3-アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、4-アクリロイルオキシブタンスルホン酸、2-メタクリロイルオキシエタンスルホン酸、3-メタクリロイルオキシプロパンスルホン酸、4-メタクリロイルオキシブタンスルホン酸、或いはこれらの塩等のスルホン酸系モノマー；ビニルホスホン酸、メタアクリロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルホスフェート或いはこれらの塩等のリン酸系モノマー；

中でも、カルボン酸基及びカルボン酸のアルカリ(土類)金属塩が好ましく、この場合のカルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸が好ましい。

【0035】

また、アニオン性モノマーは塩であることが好ましく、中でもアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることがより好ましく、ナトリウム塩であることが特に好ましい。カルボン酸及びカルボン酸のアルカリ(土類)金属塩は、紙面上でpH変化により容易に凝集することから、印字濃度を向上させる効果も期待できるためである。

これらのアニオン性モノマーは1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

【0036】

<その他のモノマー>

本発明に関わる、モノマー構成単位には、疎水性モノマー構成単位、アニオン性モノマー構成単位の他に、その他の重合性モノマー由来の構成単位を含んでも良い。その他のモノマーとしては、特に限定されるものではなく従来公知のものが使用できる。

具体的には、その他のモノマーとしては、以下に例示するようなカチオン性モノマー、ノニオン性モノマーが挙げられる。

【0037】

(カチオン性モノマー)

カチオン性モノマーとしては以下に例示されるものを用いることができるが、これらに限定されるものではなく、従来公知のものが使用できる。

N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジ-tert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレートなどのN,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのN,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドのような3級アミノ基含有重合性不飽和モノマー；(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルオクチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルオクチルアンモニウムプロマイド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルドデシルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルドデシルアンモニウムプロマイド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルヘキサデシルアンモニウムプロマイド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジエチルドデシルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジエチルドデシルアンモニウムプロマイド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジエチルヘキサデシルア

10

20

30

40

50

ンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジエチルヘキサデシルアンモニウムプロマイド、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルオクチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルオクチルアンモニウムプロマイド、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルドデシルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルドデシルアンモニウムプロマイド、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルヘキサデシルアンモニウムプロマイド、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルスルフェート、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエチルスルフェート、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム p - トルエンスルホネート、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムメチルスルフェート、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルエチルアンモニウムエチルスルフェート、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム p - トルエンスルホネートのような 4 級アンモニウム塩基含有重合性不飽和モノマー；その他、ジメチルアミノスチレン、ジメチルアミノメチルスチレン等のジアルキルアミノ基を有するスチレン類；4 - ビニルピリジン、2 - ビニルピリジン等のビニルピリジン類；又はこれらをハロゲン化アルキル、ハロゲン化ベンジル、アルキル若しくはアリールスルホン酸又は硫酸ジアルキル等の公知の四級化剤を用いて四級化したもの、重合後に加水分解することによってアミノ基を生成する N - ビニルホルムアミド及び N - ビニルアセトアミド、アリルアミン塩酸塩など：

10

20

30

40

50

【0038】

中でも、N, N - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N - ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の 3 級アミノ基含有重合性不飽和モノマー、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメチルスルフェート、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムエチルスルフェート等の 4 級アンモニウム塩基含有重合性不飽和モノマーが好ましく、その中でも 4 級アンモニウム塩基含有重合性不飽和モノマーが更に好ましい。その中でも、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドが最も好ましい。

【0039】

(ノニオン性モノマー)

ノニオン性モノマーとしては、以下のものが挙げられるが、以下の例示に限定されるものではなく、従来公知のものを用いることができる。

(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸アミノプロピルなどの第 1 級アミノ基を有するモノマー；(メタ)アクリル酸メチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸メチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸エチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸エチルアミノプロピル、2 - ビニルピリジン、4 - ビニルピリジンなどの第 2 級アミノ基を有するモノマー；(メタ)アクリルアミド、アルキル基の炭素数が 1 ~ 6 の N - アルキル(メタ)アクリルアミド、アルキル基の炭素数が 1 ~ 3 の N, N - ジアルキル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N - メチロール(メタ)アクリルアミド、N - 2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジエタノール(メタ)アクリルアミド、N - ビニルアセトアミド、N - メチル - N - ビニルアセトアミド、N - ビニルホルムアミド、N - メチル - N - ビニルホルムアミド、N - (2 - (ポリエチレングリコール)エチル)(メタ)アクリルアミド、N, N - (2, 2' - (ポリエチレングリコール)ジエチル)(メタ)アクリルアミドなどのアミド基含有モノマー；2 - ビニ

ルピリジン、4 - ビニルピリジン、1 - ビニルイミダゾール、N - ビニルピロリドン、2 - ビニル - 2 - オキサゾリン、5 - メチル - 2 - ビニル - 2 - オキサゾリン、N - ビニルオキサゾリドン、2 - N - ピロリドンエチル (メタ) アクリレート、N - ビニルカプロラクタム、9 - ビニルカルバゾール、N - ビニルフタルイミド、グリシジル (メタ) アクリレート、アジリジン環含有モノマーなどのヘテロ環を有するモノマー；2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリル酸エステル、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリル酸エステル、2, 3 - ジヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシエチルビニルエーテルなどの水酸基を含有するモノマー；ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (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) (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール (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) (メタ) アクリレート、ポリ (プロピレングリコール - テトラメチレングリコール) (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 (メタ) アクリレート、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 (メタ) アクリレート、ステアロ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 (メタ) アクリレート、アリロ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 (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリ (エチレングリコール - プロピレングリコール) (メタ) アクリレートなどの含オキシアルキレン鎖モノマー；

10

20

30

【0040】

グルコース、マンノース、ガラクトース、グルコサミン、マンノサミン、ガラクトサミン等の六炭糖類、アラビノース、キシロース、リボース等の五炭糖類、マルトース、ラクトース、トレハロース、セロビオース、イソマルトース、ゲンチオビオース、メリビオース、ラミナリビオース、キトビオース、キシロビオース、マンノビオース、ソホロース等の2糖類、その他、マルトトリオース、イソマルトトリオース、マルトテトラオース、マルトペンタオース、マンノトリオース、マンノトリオース等のオリゴ糖、セルロース、変性セルロース等の多糖類に由来するような構造を持ちグリコシル基を有するモノマー、例えばグルコシルエチルメタクリレート等のようなモノマー；

ポリビニルアルコール構造を側鎖に有するマクロモノマー；

ノニオン性モノマー構造単位としては、中でも、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、N - ビニルピロリドンアルキル基の炭素数が1 ~ 4のN - アルキル (メタ) アクリルアミドが好ましい。

これらのノニオン性モノマー構造単位は、ポリマー中に1種類含有されてもよく、2種類以上含有されていてもよい。

【0041】

< ポリマー中の各モノマー構造単位の割合 >

本発明に係るポリマー中の疎水性モノマー構造単位 / アニオン性モノマー構造単位のモル比は、通常5 / 95 ~ 95 / 5、好ましくは20 / 80 ~ 90 / 10である。

この範囲よりも疎水性モノマー構造単位が少なく、アニオン性モノマー構造単位が多いと、ポリマーが顔料表面から脱離し、分散安定性が低下したり増粘したりする場合がある。逆に、この範囲より疎水性モノマー構造単位が多く、アニオン性モノマー構造単位が少ないと、顔料表面の解離したアニオン性基数が所望の割合よりも少なくなってしまう、分散安定性や吐出性が低下し、かつ保存安定性も低下する場合がある。

【0042】

また、本発明に係るポリマーが、更にノニオン性モノマー構造単位を含む場合、その含有割合は、通常90モル%以下であり、より好ましくは80モル%以下である。ポリマー

40

50

がノニオンモノマー構造単位を含有することにより、分散性や吐出性が向上するという効果が得られる。しかし、この上限値よりノニオン性モノマー構造単位が多いと、ポリマー全体に占める疎水性モノマー構造単位、およびアニオン性モノマー構造単位の含有量が少なくなってしまう、分散安定性が低下する場合がある。

【0043】

<ポリマー構造>

ポリマー構造は、ランダムコポリマー、ジブロックコポリマー、トリブロック以上のマルチブロックコポリマー、グラジエントコポリマー、グラフトコポリマー、スターコポリマー等いずれでもよいが、中でもランダムコポリマー、ブロックポリマーであることが好ましく、ランダムコポリマーであることが最も好ましい。

10

【0044】

<ポリマーの合成方法>

上記のようなポリマーの合成方法としては、公知である種々の方法を選択できる。例えばラジカル重合、イオン重合、重付加、重縮合などの公知の重合方法を選択でき、またこれら公知の重合方法で合成したポリマーの誘導体や変性体であってもよい。なかでも合成手法が簡便であることからラジカル重合法を用いて合成されるポリマーがより好ましい。

【0045】

(ラジカル重合の反応溶媒)

ラジカル重合反応は、無溶媒又は溶媒の存在下に行なうことができる。

重合反応溶媒としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカルボニル化合物、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、イソアミルアルコール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類が挙げられる。

20

【0046】

中でも、重合反応溶媒としては水性溶媒が好ましい。

30

水性溶媒とは、水100%もしくは水と極性有機溶媒を任意の比率で混合した溶媒を指す。極性有機溶媒は、水と任意の比率で混合可能なものであれば良く、具体的にはメタノール、エタノール、イソプロパノール等のプロトン性溶媒、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジチルスルホキシド、テトラヒドロフラン等の非プロトン性溶媒が例示される。これらの中で、特にメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、水が好ましい。

これらの溶媒は1種類のみからなる単一溶媒でも良いし、2種類以上からなる混合溶媒でも良い。

【0047】

(ラジカル重合開始剤)

40

ポリマーを合成する際のラジカル重合反応には公知のラジカル重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、水溶性の重合開始剤でも油溶性の重合開始剤でも使用できる。

【0048】

<水溶性重合開始剤>

水溶性の重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミド]、2,2'-アゾビス{2-[1-(2

50

- ヒドロキシエチル) - 2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン} ジヒドロクロライド、
2, 2' - アゾビス (1 - イミノ - 1 - ピロリジノ - 2 - メチルプロパン) 二塩酸塩、
2, 2' - アゾビス { 2 - メチル - N - [2 - (1 - ヒドロキシブチル)] プロピオンアミ
ド }、2, 2' - アゾビス [2 - (5 - メチル - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 二
塩酸塩、2, 2' - アゾビス [2 - (3, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン - 2 - イ
ル) プロパン] 二塩酸塩等のアゾ化合物系開始剤、過硫酸カリ、過硫酸ソーダ、過硫酸ア
ンモニウム、過酸化水素等の酸化剤単独、又は亜硫酸ソーダ、次亜硫酸ソーダ、硫酸第 1
鉄、硝酸第 1 鉄、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、チオ尿素等の水溶性還
元剤と組み合わせたレドックス系開始剤が挙げられる。

これらは 1 種を単独で用いても良く、2 種以上を混合して用いても良い。

10

【0049】

<油溶性重合開始剤>

油溶性の重合開始剤としては、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - ア
ゾビス (2 - メチルブチロニトリル)、1, 1' - アゾビスシクロヘキサン 1 - カーボニ
トリル、2, 2' - アゾビス - 4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、2, 2'
- アゾビス - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル、ジメチル - 2, 2' - アゾビス (2 -
メチルプロピオネート)、1, 1' - アゾビス (1 - アセトキシ - 1 - フェニルエタン)
及び 2, 2' - アゾビス (4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 等のアゾ化
合物系開始剤、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、イソブチルパーオ
キシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキ
シジカーボネート、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシド、*t* - ブチルパーオキシ
ピバレート、3, 5, 5 - トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオ
キシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオ
キシド、プロピオニトリルパーオキシド、サクシニックアシッドパーオキシド、ア
セチルパーオキシド、*t* - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、ベンゾイル
パーオキシド、パラクロロベンゾイルパーオキシド、*t* - ブチルパーオキシイソブチ
レート、*t* - ブチルパーオキシマレイックアシッド、*t* - ブチルパーオキシラウレート、
シクロヘキサノンパーオキシド、*t* - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2
, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジベンゾイルパーオキシヘキサン、*t* - ブチルパーオキシアセ
テート、*t* - ブチルパーオキシベンゾエート、ジイソブチルジパーオキシフタレート、メ
チルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5
- ジ*t* - ブチルパーオキシヘキサン、*t* - ブチルクミルパーオキシド、*t* - ブチルヒド
ロパーオキシド、ジ*t* - ブチルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオ
キシド、パラメンタンヒドロパーオキシド、ピナンヒドロパーオキシド、2, 5 -
ジメチルヘキサン - 2, 5 - ジヒドロパーオキシド及びクメンパーオキシド等のパー
オキシド重合開始剤、さらにヒドロペルオキシド (*t* - ブチルヒドロキシペルオキシ
ド、クメンヒドロキシペルオキシド等)、過酸化ジアルキル (過酸化ラウロイル等)
及び過酸化ジアシル (過酸化ベンゾイル等) 等の油溶性過酸化物と、第三アミン (トリエ
チルアミン、トリブチルアミン等)、ナフテン酸塩、メルカプタン (メルカプトエタノール、
ラウリルメルカプタン等)、有機金属化合物 (トリエチルアルミニウム、トリエチル
ホウ素及びジエチル亜鉛等) 等の油溶性還元剤とを併用する油溶性レドックス重合開始剤
が挙げられる。

20

30

40

これらは 1 種を単独で用いても良く、2 種以上を混合して用いても良い。

【0050】

(連鎖移動剤)

重合反応は、連鎖移動剤の存在下で行っても良い。

連鎖移動剤としては特に制限はないが、例えば、メチルメルカプタン、エチルメルカ
プタン、イソプロピルメルカプタン、*n* - ブチルメルカプタン、*t* - ブチルメルカプタン、
n - ヘキシルメルカプタン、*n* - オクチルメルカプタン、*n* - ドデシルメルカプタン、エ
チルチオグリコレート、メルカプトエタノール、チオ - - ナフトール、チオフェノール

50

等のチオール系の連鎖移動剤が挙げられる。

これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

【0051】

(重合条件)

重合反応を行う際、ラジカル重合性モノマー、重合反応溶媒、ラジカル開始剤、連鎖移動剤等の添加順序等は任意であるが、例えば、ラジカル重合性モノマー、連鎖移動剤、重合反応溶媒、ラジカル重合開始剤を反応容器に一括で仕込んだ後に温度を上昇させて重合反応を行う方法が挙げられる。また、別の方法としては、ラジカル重合性モノマー、連鎖移動剤、重合反応溶媒を反応容器に仕込んで温度を上昇させた後に、ラジカル重合開始剤を含有するモノマー溶液や連鎖移動剤、重合反応溶媒、又はこれらの混合物を、連続的に又は分割して添加し、重合反応を行う方法等が挙げられる。中でも操作の簡便性から、原料を一括で仕込んだ後に温度を上昇させて重合反応を行う方法が好ましい。

10

【0052】

重合反応溶媒の使用量は特に限定されないが、モノマー100重量部に対し、通常1重量部以上、通常2000重量部以下、好ましくは1000重量部以下である。

重合温度は特に限定されないが、通常0以上、好ましくは20以上であり、その上限は通常200以下、好ましくは150以下である。

連鎖移動剤の使用量は特に限定されないが、モノマー100重量部に対し、通常0.01重量部以上、好ましくは1重量部以上、通常2000重量部以下、好ましくは1000重量部以下である。

20

ラジカル重合開始剤の使用量は特に限定されないが、モノマー100重量部に対し、通常0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%、さらに好ましくは0.01~1重量%である。

【0053】

(精製)

このようにして得られたポリマーは未精製のまま使用しても特に問題はないが、常法に従って精製し、次の顔料分散工程へ供されるのが好ましい。精製方法としては、ポリマーが不溶でモノマーと触媒が可溶性溶媒へポリマー溶液を滴下し、ポリマーの沈澱、濾別を繰り返す再沈精製、ポリマー溶液にポリマーが不溶でモノマーと触媒が可溶性溶媒を滴下し、ポリマーの沈澱、濾別を繰り返す分別沈澱精製、加熱蒸留や、減圧蒸留等によって未反応モノマーや反応溶媒を除去した後に、溶媒を水及び/又は水性溶媒に置換する方法、さらには限外濾過膜や透析膜などを用いて低分子不純物や低分子量オリゴマー成分を除去する方法などが挙げられる。

30

【0054】

(分子量および分子量分布)

本発明で用いるポリマーの数平均分子量は好ましくは2000以上、より好ましくは3000以上、更に好ましくは6000以上で、上限は好ましくは50000以下、より好ましくは40000以下、更に好ましくは25000以下である。分子量がこの範囲より大きいと得られる水性顔料分散液の粘度が増大する傾向があり、小さいとポリマーが顔料表面からはがれ易くなり、分散が不安定化する場合がある。

40

なお、ここでいう分子量の値は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によって測定されるポリスチレン換算の値である。

【0055】

〔水性顔料分散液の性質〕

本発明の水性顔料分散液中の顔料濃度としては、通常30重量%以下、好ましくは20重量%以下である。ここで、顔料濃度が高過ぎると、顔料が分散不良となり、また、分散液の粘度が増大し、分散液がゲル化したり、また分散破壊により分散液が使用できなくなる場合がある。あまり顔料濃度が低すぎるとインク化時に濃縮の手間がかかる場合があるので、通常、0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上である。

50

【0056】

本発明の水性顔料分散液中の水濃度は、通常70重量%以上95重量%以下である。また、本発明の水性顔料分散液中のポリマー濃度は、通常0.1重量%以上1.5重量%であり、好ましくは0.2重量%以上1.2重量%以下、さらに好ましくは0.3重量%以上1.0重量%以下である。ポリマーが少なすぎると、分散安定性、保存安定性が低下する傾向がある。

本発明の水性顔料分散液のpHは、通常5以上12以下であり、好ましくは7以上11以下である。pHが低いと、アニオン性基の解離度が抑えられ、分散液の分散性や分散安定性、記録液の保存安定性、吐出性が低下する場合があります、逆に高すぎるとプリントヘッドを傷めてしまう場合がある。

10

【0057】

〔水性顔料分散液の製造方法〕

本発明の水性顔料分散液の製造方法において、顔料、ポリマー、及び水の混合方法や添加順序は任意であるが、例えば、(a)顔料、(b)ポリマー、(c)水を一度に混合したものに、一般的な分散機を用いて分散処理を施せばよい。

【0058】

分散処理に用いる分散機としては、通常、顔料分散に使用される各種分散機が使用できる。分散機としては、特に限定されるものではないが、ニーダー、ソルトミリング、ロールミル、プラネタリーミキサー、ペイントシェーカー、ボールミル、サンドミル、アトライター、パールミル、コボールミル、ホモミキサー、ホモジナイザー、湿式ジェットミル、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー等を用いることができる。分散機としてメディアを使うものには、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ、アルミナビーズ、磁性ビーズ、スチレンビーズを用いることができる。このうち、好ましい分散処理方法は、超音波ホモジナイザーで分散する方法である。

20

【0059】

得られた分散液を、必要に応じ粗大粒子除去を目的として、フィルターを使用した加圧濾過や遠心分離を行うことが望ましい。

超音波ホモジナイザーで分散処理を行う際は、予め上記のニーダー、ソルトミリング、ロールミル、プラネタリーミキサー、ホモミキサー、ホモジナイザー、湿式ジェットミル、高圧ホモジナイザー、ビーズミルなどの各種方法で顔料、ポリマー、及び水を予備分散した後に行うのがよい。

30

【0060】

超音波ホモジナイザーによる分散処理時の顔料濃度は、通常3～30重量%であり、好ましくは5～20重量%、より好ましくは6～16重量%である。この範囲よりも顔料濃度が低い場合は、顔料粒子が希薄なために分散効率が悪く、更には長時間超音波を照射しても顔料の粒子径が小さくならない傾向がある。逆に、この範囲よりも高い場合は、顔料粒子の濃度が高すぎることに加え、溶液粘度が高くなるので攪拌効率が下がるため、超音波が均一に顔料粒子当りにくくなり、分散が不均一となる傾向がある。

【0061】

また、超音波の照射により著しく発熱するので、氷水などで冷却しながら分散するのが好ましく、その際、分散液温度が60以下となるように冷却を行うのがこのましい。分散液の温度が上がりすぎると、分散の進行よりも顔料同士の凝集の方が起こりやすくなるので分散は進まず、更には壁面に凝集した顔料が分散液に混入し、粗大粒子混入の原因となり、吐出性を低下させる傾向がある。

40

【0062】

超音波分散機の出力は、顔料の粒子径が目標とする大きさになれば特に限定しないが、通常50W以上1200W以下である。出力が小さすぎると目標の粒子径まで小粒径化できなかったり、長時間かかり、出力が大きすぎると顔料やポリマー構造が破壊されたり、あるいは振動素子(金属チップ)から微小の金属片が多量に剥離し、不純物として分散液中に混入し、その結果、吐出性や保存安定性、あるいは、ろ過性を悪化させる原因となる場

50

合があるので注意が必要である。

【0063】

分散時間は、顔料の粒子径が目標とする大きさになればよく、特に限定しないが、通常1分/分散液1kg以上800分/分散液1kg以下であり、好ましくは10分/分散液1kg以上である。分散時間が短すぎると、粗大粒子が多く残ったり、分散剤ポリマーの顔料表面への吸着が不十分となり、分散安定性や保存安定性が低下する傾向がある。一方で、分散時間が長すぎると、数ナノから数十ナノメートルレベルの顔料微粒子が多く発生し、それらが分散安定性、保存安定性、更には吐出安定性を悪化させ、更には印字濃度を低下させる傾向がある。

【0064】

〔インク組成物（記録液）〕

本発明に係る水性顔料分散液を含む本発明のインク組成物は、特に記録液、とりわけインクジェット用記録液として優れた効果を奏する。

記録液等として用いられる本発明のインク組成物（以下「本発明の記録液」と称す）は、上述の本発明の水性顔料分散液の着色剤濃度を必要に応じて調整し、更には用途に応じて各種添加剤を加えて調製される。もしくは、水性顔料分散液の製造時に、用途に応じて各種添加剤を加えて調製してもよい。

【0065】

着色剤としては、上述の本発明の水性顔料分散液中の顔料に加え、更に調色等の目的などで表面処理された自己分散性顔料や、染料、界面活性剤、ポリマー分散剤等で分散された顔料、あるいは、染料等を追加で含んでもよい。

本発明の記録液における全着色剤の濃度は、記録液全量に対する、全着色剤の濃度として、通常0.1重量%以上、中でも0.5重量%以上であることが好ましく、その上限は通常25重量%以下、好ましくは20重量%以下、特に好ましくは15重量%以下である。この着色剤濃度が高過ぎると増粘し、かつ吐出性が低下する傾向があり、低すぎると印字濃度が低くなる傾向がある。一方で、水性顔料分散液に追加する着色剤の量は、水性顔料分散液中の顔料100重量部に対して、通常100重量部以下、好ましくは75重量部以下、より好ましくは50重量部以下、特に好ましくは25重量部以下である。この着色剤の追加量が多過ぎると本発明の効果が低下する場合がある。

【0066】

また、本発明の記録液に用いる溶媒は、水及び水溶性有機溶媒を含むことが好ましく、更に所望により他の成分を含むことができる。

水溶性の有機溶媒としては、この用途に一般的に用いられるものであれば特に限定されないが、具体的には、水よりも蒸気圧の小さいものであり、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、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、1,3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、ブチレングリコール、イソブチレングリコール、チオジグリコール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、グリセリン等の多価アルコール類；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、トリエチレングリ

10

20

30

40

50

コールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、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モノブチルエーテル、プロピレングリコール-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールイソプロピレンエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル等の多価アルコールエーテル類；

【0067】

アセトニルアセトン等のケトン類；

- ブチロラクトン、ジアセチン、リン酸トリエチル等のエステル類；

2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール等の低級アルコキシアルコール類；
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、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、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のアミン類；

ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；

2-ピロリドン、N-エチルピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、モルホリン、N-エチルモルホリン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、イミダゾール、メチルイミダゾール、ヒドロキシイミダゾール、ジメチルアミノピリジン、1,3-プロパンスルトン、ヒドロキシエチルピペラジン、ピペラジン等の複素環類；

ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；

スルホラン等のスルホン類

等が挙げられる。

【0068】

これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

本発明の記録液中の水溶性有機溶剤濃度は、適宜選択し決定すればよいが、通常、記録液に対して1重量%以上45重量%以下、中でも40重量%以下であることが好ましい。また記録液における水の含有量は、上述の着色剤や水溶性有機溶剤、及び以下に記載される任意の添加成分の濃度を適宜設定できる量であればよい。

【0069】

記録液中の水の含有量は、好ましくは20~95重量%、より好ましくは40~80重量%である。

本発明の記録液は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて各種添加剤を含んでも良い。このような添加剤としては例えば、浸透促進剤、表面張力調整剤、ヒドロトロピー剤、pH調整剤、キレート剤、防腐剤、粘度調整剤、保湿剤、防黴剤、防錆剤等の記録液用添加剤として公知のものが挙げられる。本発明の記録液における、これら添加剤の含有量は、記録液の全量に対して、通常その合計で30重量%以下、中でも15重量%以下であることが好ましい。

【0070】

浸透促進剤としては、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、ペンタノール等の低級アルコール、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コールエーテル等のカルビトール類、界面活性剤等の1種又は2種以上が挙げられる。

界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両性界面活性剤及びポリマー系の界面活性剤等、任意のもの1種又は2種以上を使用できる。中でも非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤及びポリマー系の界面活性剤が好ましい。

【0071】

10

20

30

40

50

非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレン誘導體類、オキシエチレン/オキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル類、グリセリン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類等が挙げられる。

【0072】

陰イオン性界面活性剤としては、例えば脂肪酸塩類、アルキル硫酸エステル塩類、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルスルホコハク酸塩類、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類、アルキルリン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルアリアル硫酸エステル塩類、アルカンスルホン酸塩類、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類、 α -オレフィンスルホン酸塩等が挙げられる。

10

【0073】

また、ポリマー系界面活性剤としては、ポリアクリル酸、スチレン/アクリル酸コポリマー、スチレン/アクリル酸/アクリル酸エステルコポリマー、スチレン/マレイン酸コポリマー、スチレン/マレイン酸/アクリル酸エステル共重合、スチレン/メタクリル酸コポリマー、スチレン/メタクリル酸/アクリル酸エステルコポリマー、スチレン/マレイン酸ハーフエステルコポリマー、スチレン/スチレンスルホン酸コポリマー、ビニルナフタレン/マレイン酸コポリマー、ビニルナフタレン/アクリル酸コポリマーあるいはこれらの塩等が挙げられる。

20

【0074】

カチオン性界面活性剤としては、特に限定されないが、テトラアルキルアンモニウム塩、アルキルアミン塩、ベンザルコニウム塩、アルキルピリジウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられる。

その他、ポリシロキサンオキシエチレン付加物等のシリコン系界面活性剤や、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、オキシエチレンパーフルオロアルキルエーテル等のフッ素系界面活性剤、ラムノリピド、リゾレシチン等のバイオサーファクタント等の界面活性剤も使用することができる。

30

【0075】

これらの様な界面活性剤の含有量は、適宜選択し決定すればよい。通常は記録液に対して0.001重量%以上5重量%以下の範囲で添加することによって、印刷物の速乾性及び印字品位をより一層改良できる。

表面張力調整剤としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、グリセリン、ジエチレングリコール等のアルコール類、ノニオン、カチオン、アニオン、あるいは両性界面活性剤を挙げることができる。

【0076】

ヒドロトロピー剤としては、尿素、アルキル尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素、チオ尿素、グアニジン酸塩、ハロゲン価テトラアルキルアンモニウム等の1種又は2種以上が好ましい。

40

保湿剤としては、グリセリン、ジエチレングリコール等の1種又は2種以上を水溶性有機溶媒と兼ねるものとして添加することもできる。

【0077】

更に、固体保湿剤（保水機能を有する25℃で固体の水溶性物質）を添加することもできる。好ましい固体保湿剤としては、糖類、糖アルコール類、ヒアルロン酸塩、トリメチロールプロパン、1,2,6-トリオール等が挙げられる。糖類としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類及び四糖類を含む）及び多糖類が挙げられ、具体的には、グルコース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、ソルビット

50

、マルトース、ラクトース、スクロース、トレハロース等が挙げられる。糖アルコール類としては、マルチトール、ソルビトール、キシリトール等が挙げられ、これらの固体保湿剤の1種又は2種以上を添加することもできる。

【0078】

キレート剤としては、特に限定されるものではないが、エチレンジアミンテトラアセティックアシッドのナトリウム塩、エチレンジアミンテトラアセティックアシッドのジアンモニウム塩等の1種又は2種以上が用いられる。これらは、記録液に対して0.005重量%以上0.5重量%以下の範囲で用いられることが好ましい。

防黴剤としては、特に限定されるものではないが、デヒドロ酢酸ナトリウム、ジクロロフェン、ソルビン酸、安息香酸ナトリウム、p-ヒドロキシ安息香酸エステル、1,2-Benzisothiazoline-3-one (製品名:プロキセルGXL(アーチ・ケミカルズ社製))等が用いられる。これらは、記録液に対して0.05重量%以上1重量%以下の範囲で含まれることが好ましい。

10

【0079】

また、記録液のpHを調整し、記録液の安定性を得るため、特に限定されるものではないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、硝酸、アンモニア、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のpH調整剤、リン酸等の緩衝液を用いることができる。

記録液のpHとしては、通常、中性からアルカリ性の範囲であり、中でもpH6~11程度に調整することが好ましい。

20

【0080】

また、本発明の記録液においては、本発明の効果を損なわない範囲でエマルジョン粒子、その他の添加剤を加えてもよい。特に、記録媒体への画像の定着性を更に向上させる目的では、エマルジョン粒子や非イオン性水溶性ポリマー及びオリゴマーを添加するのが好ましい。このようなエマルジョン粒子の添加方法に特に限定はないが、例えば分散液調製時に添加してもいいし、記録液調製時に添加してもよい。

【0081】

得られた記録液を、必要に応じ粗大粒子除去を目的として、フィルターを使用した加圧濾過や遠心分離を行うことが望ましい。

エマルジョン粒子の製造方法に特に限定はなく、従来公知の各種方法で製造されたものを使用できるが、たとえば、乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、ミニエマルジョン法で製造されたエマルジョン粒子を挙げることができる。このなかでも、ソープフリー乳化重合法で製造されたエマルジョン粒子が、印字濃度の低下が少ないので好ましい。

30

【0082】

エマルジョン粒子は、水および又は水性媒体中に安定的に分散するものが好ましい。

エマルジョン粒子表面には、分散安定性や保存安定性、吐出安定性の観点から、アニオン性、カチオン性、及び比イオン性親水性の基を有することが好ましいが、分散体がアニオン性基を有することから、アニオン性基、非イオン性親水基がより好ましい。

また、エマルジョン粒子の粒子径は、吐出安定性、分散安定性、及び保存安定性の観点から1ナノメートル以上1マイクロメートル以下が好ましい。

40

【0083】

エマルジョン粒子は、ガラス転移温度を有していても有していなくてもよいが、有している場合は-20以上100以下が好ましい。最低生膜温度は、有していても有していなくてもよいが、有している場合は80以下である。

エマルジョンの分子量は、特に限定されないが、通常、重量平均分子量が1000以上1000万以下である。

【0084】

エマルジョン粒子の形状は、特に限定されないが、吐出性への影響を考慮し球形であることが好ましい。また、エマルジョン粒子は中空粒子であってもよいし、コアシェル型の粒子であってもよい。エマルジョン粒子内部は、化学的な架橋構造を有している方が好ま

50

しいが、ポリマー間の物理的な架橋構造によりマイクロゲル化している場合や、ポリマー間で絡み合い密度が高く擬似架橋構造を有する場合などの場合には、必ずしも化学的な架橋構造を有していなくてもよい。

【 0 0 8 5 】

エマルジョン粒子の種類は、特に限定されないが、例えば、ウレタン系、アクリル系、ポリエステル系、シリコン系、酢酸ビニル系、スチレン系、塩化ビニル系、塩化ビニリデン系、ポリエチレン系、エポキシ系、石油樹脂系、ロジンエステル系、アルキッド樹脂系、ポリブタジエン系、ポリブテン系、ブチルゴム系、ポリクロロプレン系、ポリイソプレン系、及び多硫化ゴム系エマルジョン、およびこれらを2種類以上複合化した複合エマルジョンが挙げられる。

10

【 0 0 8 6 】

これらの中で好ましいのは、ウレタン系エマルジョン、ウレタン系複合エマルジョン、ポリエステル系エマルジョン、ポリエステル系複合エマルジョン、シリコン系エマルジョン、シリコン系複合エマルジョン、アクリル系エマルジョン、エチレン/酢酸ビニル系複合エマルジョンである。好ましい具体例としては、以下のものを挙げるができるが、これに限定されるものではない。

【 0 0 8 7 】

ウレタン系エマルジョン、ウレタン系複合エマルジョンとしては、タケラック W - 4 0 5 , W - 6 0 5 , W - 6 1 5 , W - 6 0 1 0 , W - 6 0 2 0 , W S - 5 0 0 0 , W S - 5 1 0 0 , W S - 4 0 0 0 (以上、三井化学ポリウレタン(株)) ; W B R - 0 1 6 U , W B R - 0 2 2 U , W B R - 6 0 1 U , W B R - 2 0 1 8 , W B R - 2 0 1 9 , W B R - 2 1 0 1 , W E M - 0 3 1 U , W E M - 2 0 2 U , W E M - 3 2 1 U , W E M - 2 9 0 A , W E M - 3 0 0 8 (以上、大成ファインケミカル(株)) ; H U X - 2 3 2 , H U X - 3 5 0 , H U X - 5 5 0 , H U X - 3 8 0 , H U X - 4 2 0 A , H U X - 4 0 1 , H U X - 5 2 2 , H U X - 3 8 6 (以上、(株) A D E K A) ; レザミン D - 2 0 2 0 , レザミン D - 4 0 8 0 , レザミン D - 6 0 3 1 , レザミン D - 6 3 0 0 (以上、大日精化工業(株)) ; U W - 1 1 0 0 - E , U W - 1 2 0 0 - E , U W - 1 3 0 0 - E , U W - 2 2 0 0 - E , U W - 2 0 5 0 - E , U W - 3 1 0 0 - E , U W - 3 2 0 0 - E , U W - 3 3 0 0 - E , U W - 4 3 0 0 - E , U W - 5 0 0 2 , U W - 3 1 0 0 , U W - 3 2 0 0 , U W - 3 3 0 0 (以上、宇部興産(株)) ; A Q A U 3 0 4 (以上、ダイセルファインケム(株)) ; S U - 1 0 0 , S U - U 0 5 0 1 (以上、中央理化工業(株)) 、スーパーフレックス110、スーパーフレックス126、スーパーフレックス130、スーパーフレックス150、スーパーフレックス170、スーパーフレックス210、スーパーフレックス300、スーパーフレックス420、スーパーフレックス470、スーパーフレックス740、スーパーフレックス830、スーパーフレックスE-2000、(以上、第一工業製薬(株)) 、 H Y B R I D U R 5 4 0 , H Y B R I D U R 5 7 0 , H Y B R I D U R 5 8 0 , H Y B R I D U R 8 7 0 , H Y B R I D U R 8 7 8 (以上、エアプロダクツジャパン(株)) が挙げられる。

20

30

【 0 0 8 8 】

ポリエステル系エマルジョン、ポリエステル系複合エマルジョンとしては、K T - 9 5 1 1 , K T - 8 8 0 3 , K T - 8 7 0 1 , K T - 9 2 0 4 , K T - 8 9 0 4 , K T - 0 5 0 7 (以上、ユニチカ(株)) が挙げられる。

シリコン系エマルジョン、シリコン系複合エマルジョンとしては、K M - 7 4 0 T , P o l o n M F - 1 4 , P o l o n M F - 1 4 E , F Z - 4 6 5 8 , F Z - 4 6 0 2 , K M - 9 7 3 9 , X - 5 2 - 8 1 6 4 , P o l o n M W S , K M - 9 7 1 7 , P o l o n M F - 5 6 , P o l o n M F - 4 0 (以上、信越化学工業(株)) ; S M 8 7 0 6 E X , S M 8 7 0 9 S R , S M 8 7 1 6 , S M 7 0 0 1 E X , S Z - 1 6 4 2 , B Y 2 2 - 7 3 6 E X , B Y 2 2 - 8 2 6 E X , F Z - 4 6 0 2 , F Z 4 6 5 8 (以上、東レ(株)) ; プライマル P R - 2 9 (以上、R O H M A N D H A A S) ; A Q 9 1 4 , A Q A s i - 9 1 , A Q 4 7 9 0 (以上、ダイセルファインケム(株)) が挙げられる。

40

【 0 0 8 9 】

アクリル系のエマルジョンとしては、プライマル S F - 0 2 1 , プライマル A C - 2 6 1 P , プライマル E C - 1 7 9 1 , プライマル B - 1 5 B , プライマル P - 3 7 6 , プライマル R - 2 2 5 , プライマル J P - 9 3 4 H S , プライマル B i n d e r 1 8 , 3 7 5 C I , プライマル 6 0 6 A P E F (以上、R O H M A N D H A S S) ; A Q 4 6 3 5 , A Q A S T 4 9 9 , A Q 4 7 2 3 (以上、ダイセルファインケム(株)) ; F K - 4 0 3 , F K - 4 6 2 S , F K - 4 3 0 0 , F K - 6 0 0 0 D H , F K - 6 8 , E S - 9 0 (以上、中央理化工業(株)) ; J o n c r y l 4 5 0 , J o n c r y l 7 4 J , J o n c r y l 3 5 2 D , J o n c r y l 7 8 0 , J o n c r y l P D X - 7 7 0 0 (以上、B A S F) , S E - 9 0 9 E

50

、SE-1645E（以上、大成ファインケミカル（株））が挙げられる。

【0090】

エチレン/酢酸ビニル系複合エマルジョンとしては、BE-814（中央理化工業（株））が挙げられる。

ポリオリフィン系のエマルジョンとしては、ケミパールS-100、ケミパールS-111、ケミパールS-120、ケミパールS-650、ケミパールS-75N（以上、三井化学（株））；ザイクセンA、ザイクセンN、ザイクセンL（以上、住友精化（株））。

【0091】

エマルジョン粒子は、1種類だけ添加してもよく、2種類以上を併用してもよい。

記録媒体への画像の定着性や耐擦過性を更に向上させる目的で使用するその他の添加剤として好ましいのは、非イオン性水溶性ポリマーまたはオリゴマーである。非イオン性水溶性ポリマーまたはオリゴマーとは、前記の非イオン性親水性基を含み、かつ水溶性のポリマーまたはオリゴマーである。

10

【0092】

本発明の記録液において、エマルジョン粒子、及び非イオン性水溶性ポリマーなどを含む、全てのポリマー含有量は、通常、0.05重量%以上、好ましくは0.25重量%以上、より好ましくは0.5重量%以上であり、その上限は20重量%以下、中でも10重量%以下であることが好ましい。

【0093】

〔インク組成物の製造方法〕

本発明のインク組成物は、前述の水性顔料分散液に、必要に応じて着色剤や各種添加剤を加えて同様に混合、分散処理することにより調製される。もしくは、水性顔料分散液の製造時に、必要に応じて着色剤や各種添加剤を加えて分散処理することにより調製してもよい。

20

【0094】

〔記録方法〕

本発明のインク組成物の液滴をインクジェットヘッドから吐出させ、該液滴を記録媒体に付着させて、インクジェット記録する方法が、好ましい。

【実施例】

【0095】

以下に合成例、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

30

なお、以下の諸例においては、ポリマー(b)-1~5の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を使用した下記条件で行った。

【0096】

カラム充填剤：スチレン-ジビニルベンゼン共重合体

溶媒：テトラヒドロフラン

流速：0.7ml/min

温度：40

40

また、キャリブレーションはポリスチレンを用いて行った。

【0097】

尚、今回は、以下の装置、検出器及びカラムを使って測定した。

装置：日本ウォーターズ（株）製 Waters 2690

検出器：日本ウォーターズ（株）製 Waters 2410

カラム：昭和電工株式会社製 Shodex KF-604・KF-603・KF-602.5

また、以下の表記において、「c o」はcopolymerの「c o」を意味する。

水性顔料分散液の表面張力は、協和界面科学社製CBVP-Zを用いて常法により測定した。

【0098】

50

< 合成例 1 >

ポリ(アクリル酸ナトリウム - co - スチレン) (ポリマー(b)-1) の合成

内部を窒素置換したコンデンサー、窒素導入管、攪拌機及び温度計付きのフラスコに、重合開始剤として 2, 2' - アソピス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 3.15 g を仕込み、溶媒としてテトラヒドロフラン 384 g、モノマーとしてアクリル酸 47.35 g、及びスチレン 102.65 g を仕込んだ。バス温度を室温から 70 まで 1 時間かけて上昇させ、70 で 8 時間、重合反応を行った。

【0099】

反応終了後、反応液を室温まで冷却し、エバポレーターで溶媒である THF の一部を除去した濃縮液を、アセトニトリル中に再沈殿させた。上澄みをデカンテーションし、真空乾燥して溶媒を完全に除去し、水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和し、限外ろか膜で精製することで、ポリ(アクリル酸ナトリウム - co - スチレン) : ポリマー(b)-1 の水溶液を得た。

10

【0100】

真空乾燥することで、ポリ(アクリル酸ナトリウム - co - スチレン) : ポリマー(b)-1 とアクリル酸ナトリウムの混合物を得た。このポリマーの数平均分子量 (Mn) は 12000、重量平均分子量 (Mw) は 20000、分子量分布 (Mw / Mn) は 1.7 であった。

上記ランダムコポリマーとアクリル酸ナトリウムの混合物 30.0 g を水 970.0 g に溶解した後、限外濾過により、アクリル酸ナトリウムを除去した。アクリル酸ナトリウム除去後、ポリマー水溶液を濃縮・乾固することにより、上記ポリマー(b)-1 を得た。

20

【0101】

このランダムコポリマーの構造を、重水を溶媒とした H - NMR により確認したところ、ランダムコポリマーの中のアクリル酸単位、スチレン単位の組成比は、13 / 87 (モル比) = 9 / 91 (重量比) であった。

【0102】

< 合成例 2 >

ポリ(アクリル酸ナトリウム - co - n - ブチルアクリレート - co - スチレン) (ポリマー(b)-2) の合成

内部を窒素置換したコンデンサー、窒素導入管、攪拌機及び温度計付きのフラスコに、重合開始剤として 2, 2' - アソピス(2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 30 g を仕込み、溶媒としてテトラヒドロフラン 3500.0 g、モノマーとしてアクリル酸 400.0 g、n - ブチルアクリレート 600.0 g、及びスチレン 400.0 g を仕込んだ。バス温度を室温から 70 まで 1 時間かけて上昇させ、70 で 8 時間、重合反応を行った。

30

【0103】

反応終了後、反応液を室温まで冷却し、エバポレーターで溶媒である THF の一部を除去した濃縮液を、アセトニトリル中に再沈殿させた。上澄みをデカンテーションし、真空乾燥して溶媒を完全に除去した後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和することでポリ(アクリル酸ナトリウム - co - n - ブチルアクリレート - co - スチレン) : ポリマー(b)-2 の水溶液を得た。

40

【0104】

真空乾燥することで、ポリ(アクリル酸ナトリウム - co - n - ブチルアクリレート - co - スチレン) : ポリマー(b)-2 とアクリル酸ナトリウムの混合物を得た。このポリマーの数平均分子量 (Mn) は 11000、重量平均分子量 (Mw) は 15000、分子量分布 (Mw / Mn) は 1.4 であった。

上記ランダムコポリマーとアクリル酸ナトリウムの混合物 30.0 g を水 970.0 g に溶解した後、限外濾過により、アクリル酸ナトリウムを除去した。アクリル酸ナトリウム除去後、ポリマー水溶液を濃縮・乾固することにより、上記ポリマー(b)-1 を得た。

【0105】

50

このランダムコポリマーの構造を、重水を溶媒とした¹H-NMRにより確認したところ、ランダムコポリマーの中のアクリル酸単位、*n*-ブチルアクリレート単位、スチレン単位の組成比は、40/21/39(モル比) = 36/26/39(重量比)であった。

【0106】

<合成例3>

ポリ(アクリル酸ナトリウム-co-n-ブチルアクリレート-co-スチレン)(ポリマー(b)-3)の合成

内部を窒素置換したコンデンサー、窒素導入管、攪拌機及び温度計付きのフラスコに、重合開始剤として2,2'-アソビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)30gを仕込み、溶媒としてテトラヒドロフラン3500.0g、モノマーとしてアクリル酸600.0g、*n*-ブチルアクリレート600.0g、及びスチレン400.0gを仕込んだ。パス温度を室温から70℃まで1時間かけて上昇させ、70℃で8時間、重合反応を行った。

10

【0107】

反応終了後、反応液を室温まで冷却し、水酸化ナトリウム/メタノール溶液で中和後、イソプロピルアルコール中に沈殿させた。沈殿を濾過し、真空乾燥することで、ポリ(アクリル酸ナトリウム-co-n-ブチルアクリレート-co-スチレン):ポリマー(b)-3とアクリル酸ナトリウムの混合物を得た。このポリマーの数平均分子量(M_n)は11000、重量平均分子量(M_w)は18000、分子量分布(M_w/M_n)は1.6であった。

20

【0108】

上記ランダムコポリマーとアクリル酸ナトリウムの混合物30.0gを水970.0gに溶解した後、限外濾過により、アクリル酸ナトリウムを除去した。アクリル酸ナトリウム除去後、ポリマー水溶液を濃縮・乾固することにより、上記ポリマー(b)-3を得た。

このランダムコポリマーの構造を、重水を溶媒とした¹H-NMRにより確認したところ、ランダムコポリマーの中のアクリル酸単位、*n*-ブチルアクリレート単位、スチレン単位の組成比は、35/22/43(モル比) = 38/30/32(重量比)であった。

【0109】

<合成例4>

ポリ(アクリル酸ナトリウム-co-メトキシポリエチレングリコールアクリレート-co-n-ブチルアクリレート-co-スチレン)(ポリマー(b)-4)の合成

内部を窒素置換したコンデンサー、窒素導入管、攪拌機及び温度計付きのフラスコに、重合開始剤として2,2'-アソビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)3.02gを仕込み、溶媒としてテトラヒドロフラン300g、モノマーとしてアクリル酸65.08g、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(ライトアクリレート130A・共栄社化学(株)製)19.60g、*n*-ブチルアクリレート65.17g、及びスチレン50.15gを仕込んだ。パス温度を室温から70℃まで1時間かけて上昇させ、70℃で8時間、重合反応を行った。

30

【0110】

反応終了後、反応液を室温まで冷却し、エバポレーターで溶媒であるTHFの一部を除去した濃縮液を、アセトニトリル中に再沈殿させた。上澄みをデカンテーションし、真空乾燥して溶媒を完全に除去した後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和することでポリ(アクリル酸ナトリウム-co-メトキシポリエチレングリコールアクリレート-co-n-ブチルアクリレート-co-スチレン):ポリマー(b)-4の水溶液を得た。

40

【0111】

真空乾燥することで、ポリ(アクリル酸ナトリウム-co-メトキシポリエチレングリコールアクリレート-co-n-ブチルアクリレート-co-スチレン):ポリマー(b)-4とアクリル酸ナトリウムの混合物を得た。このポリマーの数平均分子量(M_n)は18000、重量平均分子量(M_w)は28000、分子量分布(M_w/M_n)は1.6であった。

50

【0112】

上記ランダムコポリマーとアクリル酸ナトリウムの混合物30.0gを水970.0gに溶解した後、限外濾過により、アクリル酸ナトリウムを除去した。アクリル酸ナトリウム除去後、ポリマー水溶液を濃縮・乾固することにより、上記ポリマー(b)-4を得た。

このランダムコポリマーの構造を、重水を溶媒とした¹H-NMRにより確認したところ、ランダムコポリマーの中のアクリル酸単位、メトキシポリエチレングリコールアクリレート単位、n-ブチルアクリレート単位、スチレン単位の組成比は、17/35/30/18(モル比)=33/10/32/25(重量比)であった。

【0113】

実施例1〔ブラック顔料分散液A〕

10

カーボンブラック(a)-1(DBP吸収量102cm³/100g、平均一次粒子径16nm)、ポリマー(b)-1水溶液(固形分9.3%)、蒸留水を下記割合で混合し、ホモミキサーで10分間予備分散した。

カーボンブラック(a)-1	18.0g
ポリマー(b)-1水溶液	13.6g
蒸留水	118.4g

上記予備分散液を300mlトルビーカーに入れ、ビーカーを氷水中に漬け、超音波ホモジナイザー(日本精機製作所(株);US-600T;使用チップ36mm)で60分間分散し、12%顔料分散液Aを得た。

【0114】

20

上記の分散液Aの表面張力を測定したところ72dyne/cmであった。

実施例2〔ブラック顔料分散液B〕

実施例1のポリマー水溶液(b)-1をポリマー水溶液(b)-2(固形分19.7%)に変更し、更に各成分の混合比を下記とした以外は、実施例1と同様に分散処理を行い、12%顔料分散液Bを得た。

カーボンブラック(a)-1	18.0g
ポリマー(b)-2水溶液	6.9g
蒸留水	125.1g

上記の分散液Bの表面張力を測定したところ71dyne/cmであった。

【0115】

30

実施例3〔ブラック顔料分散液C〕

実施例1のカーボンブラック(a)-1をカーボンブラック(a)-2(DBP吸収量105cm³/100g、平均一次粒子径17nm)に変更し、実施例1のポリマー水溶液(b)-1をポリマー水溶液(b)-3(固形分18.3%)に変更し、更に各成分の混合比を下記とした以外は、実施例1と同様に分散処理を行い、12%顔料分散液Cを得た。

カーボンブラック(a)-1	18.0g
ポリマー(b)-2水溶液	3.0g
蒸留水	129.0g

上記の分散液Cの表面張力を測定したところ70dyne/cmであった。

【0116】

40

実施例4〔ブラック顔料分散液D〕

実施例1のポリマー水溶液(b)-1をポリマー水溶液(b)-3(固形分18.3%)に変更し、更に各成分の混合比を下記とした以外は、実施例1と同様に分散処理を行い、12%顔料分散液Dを得た。

カーボンブラック(a)-1	36.0g
ポリマー(b)-3水溶液	17.7g
蒸留水	246.3g

上記の分散液Dの表面張力を測定したところ69dyne/cmであった。

【0117】

比較例1〔ブラック顔料分散液E〕

50

実施例 1 のカーボンブラック(a)-1をカーボンブラック(a)-3 (DBP 吸収量 110 cm³ / 100 g、平均一次粒子径 24 nm) に変更し、実施例 1 のポリマー水溶液(b)-1をポリマー水溶液(b)-4 (固形分 17.3%) に変更し、更に各成分の混合比を下記とした以外は、実施例 1 と同様に分散処理を行い、12% 顔料分散液Eを得た。

カーボンブラック(a)-3 48.0 g
 ポリマー(b)-4水溶液 13.9 g
 蒸留水 238.1 g

上記の分散液Eの表面張力を測定したところ 66 dyne/cmであった。

【0118】

比較例 2 [ブラック顔料分散液F]

実施例 1 のカーボンブラック(a)-1をカーボンブラック(a)-4 (DBP 吸収量 110 cm³ / 140 g、平均一次粒子径 23 nm) に変更し、実施例 1 のポリマー水溶液(b)-1を市販のポリマー水溶液(b)-5 (BAS F; JONCRYL 61J (固形分 30.5%)) に変更し、更に各成分の混合比を下記とした以外は、実施例 1 と同様に分散処理を行い、8% 顔料分散液Fを得た。

カーボンブラック(a)-4 24.0 g
 ポリマー(b)-5水溶液 5.1 g
 蒸留水 270.9 g

上記の分散液Eの表面張力を測定したところ 64 dyne/cmであった。

【0119】

比較例 3 [ブラック顔料分散液G]

実施例 4 と同様のカーボンブラック、ポリマーを用い、各成分の混合比を下記とした以外は、実施例 1 と同様に分散処理を行い、12% 顔料分散液Gを得た。

カーボンブラック(a)-1 36.0 g
 ポリマー(b)-3水溶液 29.5 g
 蒸留水 234.5 g

上記の分散液Eの表面張力を測定したところ 54 dyne/cmであった。

【0120】

比較例 4 [ブラック顔料分散液H]

Cabojet 300 (キャボット社製 (固形分 15.05%)) (a)-5の分散液を用いた。Cabojet 300 は、自己分散型ブラック顔料分散液である。

<評価>

下記インク組成でインク組成物を調製し、後述の評価を実施した。ここで、インク組成物は、それぞれ下記成分を混合し15分攪拌後、30分間超音波分散処理することにより得た。

【0121】

(インク組成)

分散液 (A-D,G) 33.3 部
 ジエチレングリコール 5.0 部
 グリセリン 5.0 部
 オルフィン E 1010 (エアプロダクツ社製界面活性剤) 0.33 部
 トリメチロールプロパン 6.0 部
 蒸留水 50.37 部

分散液E 25.0 部
 ジエチレングリコール 5.0 部
 グリセリン 5.0 部
 オルフィン E 1010 (エアプロダクツ社製界面活性剤) 0.33 部
 トリメチロールプロパン 6.0 部
 蒸留水 58.67 部

10

20

30

40

50

分散液F	5 0 . 0 部
ジエチレングリコール	5 . 0 部
グリセリン	5 . 0 部
オルフィンE 1 0 1 0 (エアプロダクツ社製界面活性剤)	0 . 3 3 部
トリメチロールプロパン	6 . 0 部
蒸留水	3 3 . 6 7 部

分散液H	2 6 . 6 部
ジエチレングリコール	5 . 0 部
グリセリン	5 . 0 部
オルフィンE 1 0 1 0 (エアプロダクツ社製界面活性剤)	0 . 3 3 部
トリメチロールプロパン	6 . 0 部
蒸留水	5 7 . 0 7 部

10

【 0 1 2 2 】

1 . インク組成物のプリンター印字評価

分散液 A ~ G から調製したインク組成物の印字評価には、プリンターとしてインクジェット記録方式プリンター（キヤノン（株）iP4600）を用い、印字用紙として市販の普通紙（キヤノン（株）社製 GF - 5 0 0 ）を用いた。なお印字は、普通紙設定の標準モードで行った。

20

【 0 1 2 3 】

上記条件により印字した印字物を 1 日間室温で乾燥させ印字濃度を測定した。印字濃度測定は、分光光度計スペクトロアイ LT（G R E T A G - M A C B E T H A G 社製）を用いて行い、ベタ印字部分を 5 回測定し、平均値を採用した。

【 0 1 2 4 】

2 . インク組成物の遠心沈降評価

分散液 A ~ G から調製したインク組成物の遠心沈降評価には、日立工機社製 H I M A C C R 2 2 G を用いた。

【 0 1 2 5 】

インク組成物 2 0 g を遠沈管に入れ、9 0 0 0 rpm で 3 0 分間遠心分離処理を行った。上澄み液 4 g を精秤し、水で 1 0 0 0 0 倍に希釈した。この液の 8 0 0 nm での吸光度 W 1 を測定した。同様に、遠心分離処理前のインク組成物を希釈したときの吸光度を W 0 とし、沈降度を評価した。

30

$$\text{沈降度}(\%) = \{ 1 - (W 1 / W 0) \} \times 1 0 0$$

評価 : 沈降度 3 5 % 未満

評価 x : 沈降度 3 5 % 以上

【 0 1 2 6 】

3 . 耐マーカ-性評価

上記条件により印字した印字物を 1 日間室温で乾燥させ、耐マーカ-性を評価した。ベタ印字部分から白紙部分に向けて蛍光ペンで 1 回擦り、白紙部への尾引きした部分の印字濃度を測定した。印字濃度測定は、分光光度計スペクトロアイ LT（社製）を用いて行い、平均値を採用した。

40

評価 : 印字濃度 0 . 0 5 未満

評価 x : 印字濃度 0 . 0 5 以上

上記評価結果を、表 1 に示す。

【 0 1 2 7 】

【表 1】

表 1

	カーボンブラック			ポリマー種類	表面張力 (dyne/cm)	OD	沈降性	耐マーカー性
	種類	平均一次粒子径 (nm)	DBP吸収量 (cm ³ /100g)					
実施例1	(a)-1	16	102	(b)-1	72	1.38	○	○
実施例2	(a)-1	16	102	(b)-2	71	1.38	○	○
実施例3	(a)-2	17	105	(b)-3	70	1.42	○	○
実施例4	(a)-1	16	102	(b)-3	69	1.35	○	○
比較例1	(a)-3	24	110	(b)-4	66	1.21	×	○
比較例2	(a)-4	23	140	(b)-5	64	1.19	×	○
比較例3	(a)-1	16	102	(b)-3	54	1.26	○	○
比較例4	(a)-5	—	—	—	73	1.25	×	×

10

20

30

40

表 1 より、本発明のインク組成物では、印刷すると印字物が濃く、耐マーカー性が良好であり、さらに長期間顔料が沈降することがないことは明らかである。

フロントページの続き

(72)発明者 裴 麗華

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA04 FC02

2H186 BA10 DA14 FA18 FB11 FB14 FB15 FB16 FB17 FB25 FB29

FB48 FB57

4J037 AA02 AA04 AA10 AA11 AA19 AA22 AA26 AA27 AA30 CB28

CC12 CC13 CC15 CC16 CC18 DD05 DD08 DD17 EE43 FF15

4J039 AD02 AD04 AD08 AD10 AD12 AD17 BA04 BA06 BA13 BA16

BA18 BA23 BA30 BA31 BA38 BC07 BC12 BC16 BC39 BC54

BC59 BC60 BE01 BE02 BE12 BE22 CA03 CA06 EA42 EA44

EA46 GA24