

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6676410号
(P6676410)

(45) 発行日 令和2年4月8日 (2020. 4. 8)

(24) 登録日 令和2年3月16日 (2020. 3. 16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 11/322 (2014. 01)

C O 9 D 11/322

B 4 1 M 5/00 (2006. 01)

B 4 1 M 5/00 1 2 O

B 4 1 J 2/01 (2006. 01)

B 4 1 J 2/01 5 O 1

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2016-35948 (P2016-35948)
 (22) 出願日 平成28年2月26日 (2016. 2. 26)
 (65) 公開番号 特開2017-149906 (P2017-149906A)
 (43) 公開日 平成29年8月31日 (2017. 8. 31)
 審査請求日 平成31年2月21日 (2019. 2. 21)

(73) 特許権者 000105947
 サカタインクス株式会社
 大阪府大阪市西区江戸堀 1 丁目 2 3 番 3 7 号
 (74) 代理人 100122954
 弁理士 長谷部 善太郎
 (74) 代理人 100162396
 弁理士 山田 泰之
 (72) 発明者 佐藤 洋一
 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタインクス株式会社内
 (72) 発明者 小野 太一
 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタインクス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性顔料型インクジェット用インク組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸価が 40 ~ 300 KOH mg / g であり、かつ酸基の 55 ~ 75 % が塩基性化合物で中和されているアルカリ可溶性樹脂が、2 官能以上の架橋剤で架橋してなる樹脂層を、表面に形成してなる顔料と、水溶性有機溶剤、界面活性剤を含有し、該アルカリ可溶性樹脂はその構成単位の単量体として、該アルカリ可溶性樹脂中にラウリル (メタ) アクリレート単量体合計量の 20 ~ 40 質量 % 含有する水性顔料型インクジェット用インク組成物。

【請求項 2】

前記架橋剤が、2 官能エポキシ架橋剤であることを特徴とする請求項 1 に記載の水性顔料型インクジェット用インク組成物。

【請求項 3】

前記水溶性有機溶剤の含有量が、水性顔料型インクジェット用インク組成物中に 10 ~ 40 質量 % である請求項 1 又は 2 に記載の水性顔料型インクジェット用インク組成物。

【請求項 4】

ラウリル (メタ) アクリレートを 20 ~ 40 質量 % 含有し、酸価が 40 ~ 300 KOH mg / g であり、かつ酸基の 55 ~ 75 % が塩基性化合物で中和されたアルカリ可溶性樹脂で顔料表面に被覆層を形成し、この被覆層を 2 官能以上の架橋剤で架橋して被覆顔料を得、次いで、該被覆顔料と水溶性有機溶剤、界面活性剤とを混合する水性顔料型インクジェット用インク組成物の製造方法。

10

20

【請求項 5】

前記架橋剤が、2官能エポキシ架橋剤であることを特徴とする請求項4に記載の水性顔料型インクジェット用インク組成物の製造方法。

【請求項 6】

前記水溶性有機溶剤の含有量が、水性顔料型インクジェット用インク組成物中に10～40質量%である請求項4又は5に記載の水性顔料型インクジェット用インク組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、保存安定性に優れ、かつ、普通紙等の吸収性メディア及びオフセットコート紙等の低吸収性メディアに印刷しても、滲み等良好な印刷適性及び高色域を有する水性顔料型インクジェット用インク組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット印刷方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を印刷・記録用基材に直接吐出し、付着させて文字や画像を得る印刷・記録方式である。

水性インクジェット印刷方式は、かつて、印刷ヘッドが走査型であるために印刷に時間がかかる、水性媒体の乾燥が遅いなどの問題から、多量の印刷物の製造に適さないとされていた。

しかし、一方で、通常の印刷方式のような製版工程を必要とせず、また、電子写真方式を含めても、非常に簡単な装置の構成で印刷が可能であるなどの利点があるため、個人や家庭で利用されることがほとんどであった。

そのため、上記の印刷や乾燥にかかる時間などの問題を解決できれば、オフィスや商業印刷等の産業用途においても、他の印刷方式と競合してなお利用する価値は十分にあると考えられる。このような理由から、インクジェット印刷方式を産業用途で利用するために、最近では印刷装置とインクの両面から、積極的に印刷の高速化と低価格の印刷用紙を適用する技術が検討されている。

産業用途では、安価な普通紙や通常のオフセット紙のような未コート紙だけでなく、コート紙等の低吸収性メディアの利用も、印刷用基材として検討されている。未コート紙では、インク液滴が着弾した際に、顔料を含むインキ液滴が未コート紙に浸透し、濃度感に欠け、色域が狭い印刷物となる。また、低吸収メディアでは、インク液滴がメディアに吸収され難く、滲んだ印刷物となる。それに加えて、本来のインクジェット印刷方式で要求されるインク性能である、保存安定性等も備えていなければならない。

【0003】

これらの課題を解決するために、顔料と、(メタ)アクリル酸エステル共重合体と、グリシジル基を含有する有機化合物とを、水性媒体中に分散架橋させてなる水性顔料分散体の製造方法が開示されている(例えば、特許文献1参照)。

しかしながら、上記の顔料分散体を含む水性顔料インクは、保存安定性及び色域において満足できるものではなかった。

さらに、これを解決するために、着色剤を含有する架橋ポリマー粒子であって、該架橋ポリマー粒子が、2以上のエポキシ基を有する架橋剤でポリマーを架橋して得られるポリマー粒子であり、ポリマーが、炭素数6～22の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基含有モノマー由来の構成単位を含有する、インクジェット記録用架橋ポリマー粒子を含有する水性インクジェット記録用インク組成物が開示されている(例えば、特許文献2参照)。

しかしながら、特許文献2の実施例に記載のステアリルメタクリレートに由来する構成単位をポリマー中に10%含有する架橋ポリマー粒子を含有する水性インクジェット記録用インク組成物は、ラウリルメタクリレートに由来する構成単位をポリマー中に10%含有架橋ポリマー粒子を含有する水性インクジェット記録用インク組成物より安定性が悪い

10

20

30

40

50

と記載されている。また、ラウリルメタクリレートに由来する構成単位をポリマー中に 10% 含有する架橋ポリマー粒子を含有する水性インクジェット記録用インク組成物も、安定性についてはまだ満足できるものではなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2004 - 027156 号公報

【特許文献 2】特開 2008 - 150535 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

本発明は、保存安定性に優れ、かつ低吸収性メディア（コート紙等）や吸収性メディア（未コート紙）に印刷しても、良好な印刷適性及び高色域を有する水性インクジェット用インク組成物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】

【0006】

本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、以下の水性インクジェット用インク組成物を発明した。

1. 酸価が 40 ~ 300 KOHmg / g であり、かつ酸基の 50 ~ 90% が塩基性化合物で中和されているアルカリ可溶性樹脂が、2 官能以上の架橋剤で架橋してなる樹脂層を、表面に形成してなる顔料と、水溶性有機溶剤、界面活性剤を含有し、該アルカリ可溶性樹脂はその構成単位として、該アルカリ可溶性樹脂中にラウリル（メタ）アクリレートを単量体合計量の 20 ~ 40 質量% 含有する水性顔料型インクジェット用インク組成物。

20

2. 前記架橋剤が、2 官能エポキシ架橋剤であることを特徴とする 1 に記載の水性顔料型インクジェット用インク組成物。

3. 前記水溶性有機溶剤の含有量が、水性顔料型インクジェット用インク組成物中に 10 ~ 40 質量% である 1 又は 2 に記載の水性顔料型インクジェット用インク組成物。

4. ラウリル（メタ）アクリレートを 20 ~ 40 質量% 含有し、酸価が 40 ~ 300 KOHmg / g であり、かつ酸基の 50 ~ 90% が塩基性化合物で中和されたアルカリ可溶性樹脂で顔料表面に被覆層を形成し、この被覆層を 2 官能以上の架橋剤で架橋して被覆顔料を得、次いで、該被覆顔料と水溶性有機溶剤、界面活性剤とを混合する水性顔料型インクジェット用インク組成物の製造方法。

30

5. 前記架橋剤が、2 官能エポキシ架橋剤であることを特徴とする 4 に記載の水性顔料型インクジェット用インク組成物の製造方法。

6. 前記水溶性有機溶剤の含有量が、水性顔料型インクジェット用インク組成物中に 10 ~ 40 質量% である 4 又は 5 に記載の水性顔料型インクジェット用インク組成物の製造方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明の水性顔料型インクジェット用インク組成物によれば、インク組成物自体の保存安定性に優れると共に、吸収性メディア（普通紙）及び低吸収性メディア（コート紙等）に印刷しても、滲み等のない良好な印刷適性及び高色域を有するという顕著な効果を発揮することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明者等は、特定のアルカリ可溶性樹脂で被覆した顔料を 2 官能以上の架橋剤で架橋した被覆顔料を含有する水性顔料型インクジェット用インク組成物を用いることにより、上記課題を解決しうることを見出し、本発明を解決するに至った。

以下、本発明の水性顔料型インクジェット用インク組成物について説明する。

【0009】

50

< 顔料 >

アルカリ可溶性樹脂で被覆された顔料に使用される顔料としては、一般にインクジェット用インクで使用される各種の無機顔料や有機顔料を挙げることができる。

具体的には、上記無機顔料としては、酸化チタン、ベンガラ、アンチモンレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、群青、紺青、カーボンブラック、黒鉛等の有色顔料（白色、黒色等の無彩色の着色顔料も含める）、及び、炭酸カルシウム、カオリン、クレー、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルク等の体質顔料を挙げることができる。

上記有機顔料としては、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、縮合多環顔料等を挙げることができる。

これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

また、上記顔料としては、特に、鮮明な色相の表現を可能とする点から、具体的には、C . I . Pigment Red 5、7、12、57 : 1、122、146、202、242、282等の赤色系顔料；C . I . Pigment Blue 1、2、15 : 3、15 : 4、16、17、60等の青色系顔料；C . I . Pigment Violet 19、23等の紫色系顔料；C . I . Pigment Yellow 12、13、14、17、74、83、93、128、139、151、154、155、180、185、213等の黄色系顔料；C . I . Pigment Black 7（カーボンブラック）等の黒色系顔料、C . I . Pigment Green 7、36等の緑色系顔料、C . I . Pigment Orange 34、71等の橙色系顔料等が好ましい。

【0010】

20

< アルカリ可溶性樹脂 >

上記顔料を被覆するアルカリ可溶性樹脂としては、下記（a）から（c）を満足するアルカリ可溶性樹脂が使用できる。

（a）アルカリ可溶性樹脂の酸価が40～300 KOHmg / gである。

（b）アルカリ可溶性樹脂の酸基の50～90％が塩基性化合物で中和されている。

（c）アルカリ可溶性樹脂が、その構成単位の単量体として、該アルカリ可溶性樹脂中にラウリル（メタ）アクリレートと20～40質量％となるように含有し、さらに芳香環を有する単量体、好ましくは、スチレン系単量体を含有する。

このようなアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボキシシル基を有する単量体を構成単位として有し、さらに、顔料との吸着性を向上させるため、ラウリル（メタ）アクリレート及び芳香環を有する単量体との共重合体、あるいはこれらの単量体と必要に応じて他の重合可能な単量体と共に反応させて得られる共重合体を利用できる。

30

【0011】

樹脂をアルカリ可溶性とするための上記カルボキシシル基を有する単量体としては、例えば、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、2 - カルボキシエチル（メタ）アクリレート、2 - カルボキシプロピル（メタ）アクリレート、無水マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、シトラコン酸、無水シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキルエステル等が挙げられる。

【0012】

また、上記顔料との吸着性を向上させるための疎水性基を含有する単量体としては、ラウリル（メタ）アクリレート及び芳香環を有する単量体として、スチレン、 α -スチレン、ビニルトルエン等のスチレン系単量体、ベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。ここでスチレン系単量体は、スチレンを基本骨格とし、任意の置換基を有してもよい化合物を示す。アルカリ可溶性樹脂は芳香環を有する単量体、好ましくは、スチレン系単量体を30～60質量％含有することが好ましい。

40

分散安定性及び固化性の面から、アルカリ可溶性樹脂がラウリル（メタ）アクリレートを20～40質量％含有することが好ましい。なお、ステアリル（メタ）アクリレートを使用しなくても良いが、ラウリル（メタ）アクリレートの使用と共に、ラウリル（メタ）アクリレートを併用することによる効果を毀損しない範囲においてステアリル（メタ）アクリレートを併用することも可能である。

50

【 0 0 1 3 】

また、性能が低下しない範囲で必要に応じて使用できる他の重合可能な単量体としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシルなどの(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、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、ステアシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシステアシル(メタ)アクリレート、ドデシルビニルエーテル、ビニル2-エチルヘキサノエート、ビニルラウレート、ビニルステアレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

【 0 0 1 4 】

前記アルカリ可溶性樹脂の酸価としては40～300 KOHmg/gが好ましく、より好ましくは70～250 KOHmg/gである。アルカリ可溶性樹脂の酸価が40 KOHmg/gより低いと、得られるアルカリ可溶性樹脂で被覆された顔料の水性分散液の分散安定性が低下する場合があります、一方300 KOHmg/gよりも大きいと、親水性が高くなり過ぎるため、貯蔵安定性、耐水性が低下する場合があります。

アルカリ可溶性樹脂の酸基は、50～90%が塩基性化合物で中和されていることが好ましい。中和は50%未満であると、分散安定性が低下する場合があります、90%を超える場合は、貯蔵安定性、耐水性が低下する場合があります。

前記アルカリ可溶性樹脂の分子量としては、質量平均分子量が3,000～100,000であるのが好ましく、より好ましくは10,000～50,000である。アルカリ可溶性樹脂の質量平均分子量が3,000未満の場合には顔料の分散安定性や得られる印刷物の耐擦過性が低下する傾向にあり、一方100,000を超えると、粘度が高くなるため好ましくない。

20

【 0 0 1 5 】

酸価

酸価(AV)は、アルカリ可溶性樹脂を合成するために用いる単量体の組成に基づいて、アルカリ可溶性樹脂1gを中和するのに理論上要する水酸化カリウムのmg数を算術的に求めた理論酸価である。

【 0 0 1 6 】

重量平均分子量

重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法によって測定することができる。一例として、GPC装置としてWaters 2690(ウォーターズ社製)、カラムとしてPLgel 5μm MIXED-D(Polymer Laboratories社製)を使用してクロマトグラフィーを行ない、ポリスチレン換算の重量平均分子量として求めることができる。

30

【 0 0 1 7 】

(塩基性化合物)

アルカリ可溶性樹脂の酸基を中和する塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのような無機塩基性化合物や、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、モノエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリンのような有機塩基性化合物などが挙げられる。これら塩基性化合物は、単独または2種以上を混合して用いることができる。中でも、顔料分散の点からモノエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミンが好適である。

40

【 0 0 1 8 】

(2官能以上の架橋剤)

50

被覆顔料の製造に用いられる２官能以上の架橋剤は、アルカリ可溶性樹脂を適度に架橋するために用いられる。本発明の架橋剤としては、２以上の反応性官能基を有する架橋剤であって、架橋剤の分子量としては、反応のし易さ及び保存安定性の観点から、１００～２０００の範囲であることが好ましい。

反応性官能基としては、エポキシ基、水酸基、アリジン基からなる群から選ばれる１以上が好ましく挙げられる。なかでも、粘度、トレランスの点からエポキシ基が好ましく、２官能のエポキシ化合物がより好ましい。

２官能以上のエポキシ化合物の具体例としては、エポライト４０Ｅ、１００Ｅ、２００Ｅ、４００Ｅ、７０Ｐ、２００Ｐ、４００Ｐ、１５００ＮＰ、１６００、８０ＭＦ（共栄社化学（株）社製）、デナコールＥＸ－２０１、ＥＸ－２１１、ＥＸ－２１２、ＥＸ－３１３、ＥＸ－３１４、ＥＸ－３２１、ＥＸ－４１１、ＥＸ－４２１、ＥＸ－５１２、ＥＸ－５２１、ＥＸ－６１１、ＥＸ－６１２、ＥＸ－６１４、ＥＸ－６１４Ｂ、ＥＸ－６２２（ナガセケムテックス（株）社製）等が例示できる。

【００１９】

（被覆顔料の製造）

本発明における被覆顔料は、酸基が塩基性化合物で中和されてなるアルカリ可溶性樹脂と顔料を水性溶媒中に溶解又は分散して、次いで、該アルカリ可溶性樹脂を塩析等して、不溶化された樹脂とすると共に顔料表面に付着させる。この付着してなる不溶化された樹脂の５０～９０％の酸基を中和した。得られたアルカリ可溶性樹脂によって被覆された顔料から分散された分散液を得、この分散液に架橋剤を添加した後、これを加熱することによって、顔料表面を被覆しているアルカリ可溶性樹脂を架橋させ不溶化させて被覆顔料を製造する。

このとき、得られた架橋されたアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ可溶性樹脂の理論酸価に対して架橋率が１０～９０％、好ましくは２０～８０％、さらに好ましくは３０～７０％、より好ましくは３５～５０％である。架橋率が１０％未満であると、顔料への被覆強度が十分ではない可能性があり、９０％を超えると顔料の分散安定性を阻害する可能性がある。

【００２０】

<水溶性有機溶剤>

本発明の水性顔料型インクジェット用インク組成物で使用する水溶性有機溶剤は、水と共に水性媒体として使用される。

上記水としては、金属イオン等を除去したイオン交換水ないし蒸留水が好ましい。

また、水溶性有機溶剤を含有させることにより、保存安定性、吐出安定性、インクの飛翔性等で、より優れたインクジェット印刷適性を付与することができる場合がある。このような水溶性有機溶剤としては、例えば、モノアルコール類、多価アルコール類、多価アルコールの低級アルキルエーテル類、ケトン類、エーテル類、エステル類、窒素含有化合物類等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００２１】

上記モノアルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、ｎ－ブタノール、ｎ－ペンタノール、ｎ－ヘキサノール、ｎ－ヘプタノール、ｎ－オクタノール、ｎ－ノニルアルコール、ｎ－デカノール、またはこれらの異性体、シクロペンタノール、シクロヘキサノール等が挙げられ、好ましくはアルキル基の炭素数が１～６のアルコールである。

上記多価アルコール類の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブチレングリコール、１，４－ブチレングリコール、１，２－ペンタンジオール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、１，２－ヘキサジオール、１，６－ヘキサジオール、１，２－シクロヘキサジオール、ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチ

レングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール等が挙げられる。

上記多価アルコールの低級アルキルエーテル類の具体例としては、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ジメチルエーテル、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ジエチルエーテル、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イソプロピルエーテル、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イソブチルエーテル、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プロピルエーテル、プロピ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、ジプロピレングリコールモノ - n -

10

プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル等が挙げられる。上記ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

上記エーテル類の具体例としては、イソプロピルエーテル、n - ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4 - ジオキサン等が挙げられる。

上記エステル類の例としては、プロピレンカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、乳酸エチル、酪酸エチル、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、及び - カプロラクトン、- カプロラクタム等の環状エステル等が挙げられる。

20

上記窒素含有化合物類の例としては、尿素、ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン、オクチルピロリドン等が挙げられる。

上記水溶性有機溶剤の含有量は、水性顔料型インクジェット用インク組成物中 20 ~ 40 質量% が好ましい。

また、メディアが低吸収性メディア（コート紙等）の場合、低吸収性メディアに浸透しやすい溶剤を使用することが好ましい。

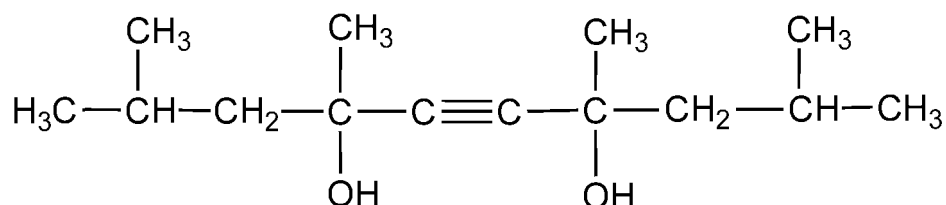
【0022】

<界面活性剤>

本発明にて使用される界面活性剤としては、式(1)で表わされるアセチレングリコール系化合物、アセチレンジオール系化合物にエチレンオキサイドを付加して得られるHLB 4 ~ 14 の化合物、シリコン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤から選ばれる少なくとも1種が使用できる。

30

式(1)



40

式(1)で表わされるアセチレングリコール系化合物の具体例としては、エアプロダクツ社製のサーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノール104BC、サーフィノール104DPM、サーフィノール104PA、サーフィノール104PG-50等が挙げられる。

アセチレンジオール系化合物にエチレンオキサイドを付加して得られるHLB 4 ~ 14 の化合物の具体例としては、エアプロダクツ社製のサーフィノール420、サーフィノール440等が挙げられる。

シリコン系界面活性剤及びフッ素系界面活性剤としては、従来から水性インクジェット用インク組成物に使用されている公知のものが使用できる。

50

上記界面活性剤の含有量は、水性顔料型インクジェット用インク組成物中 0.1 ~ 3.0 質量%であることが好ましい。界面活性剤の含有量が 0.1 質量%未満であるとドット拡張性、印刷物のベタ均一性が低下する傾向にあり、一方 3.0 質量%を超える場合はインクの保存安定性が悪化する傾向にあるので好ましくない。

上記 HLB は、界面活性剤の分野で利用されている分子の親水性部分と疎水性部分のバランス (Hydrophile-Lipophile Balance) を表すものであり、0 から 20 までの値を有し、HLB の数値が大きいものほど親水性が高い。

本発明では、以下のグリフィンの式により定義される HLB 値を用いている。

[グリフィンの式]

$HLB = 20 \times \text{界面活性剤中の親水部の式量の総和} / \text{界面活性剤の分子量}$

10

【0023】

<添加剤>

さらに、本発明の水性顔料型インクジェット用インク組成物には、目的に応じて公知の樹脂エマルジョン、顔料分散剤、防黴剤、防錆剤、増粘剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、保存性向上剤、消泡剤、pH 調整剤等の添加剤を添加することもできる。

【0024】

(樹脂エマルジョン)

樹脂エマルジョンとしては、ガラス転移温度 20 以下のアクリル系樹脂エマルジョン、スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、ポリエステル系樹脂エマルジョン、ポリウレタン系樹脂エマルジョン、ポリ酢酸ビニル系樹脂エマルジョン、ポリ塩化ビニル系樹脂エマルジョン、ポリブタジエン系樹脂エマルジョン、ポリエチレン系樹脂エマルジョン等が挙げられる。中でも、得られる印刷物の外観及び各種耐性に優れることから、スチレン-アクリル系樹脂エマルジョンが好ましい。

20

ガラス転移温度が 20 以上の樹脂のエマルジョンを使用すると、塗膜の乾燥性や非吸収基材への密着性が低下するので好ましくない。

樹脂エマルジョンの含有量は、水性顔料型インクジェット用インク組成物中、固形分として 1 ~ 10 質量%であることが好ましく、2 ~ 5 質量%であることがさらに好ましい。

樹脂エマルジョンの含有量が固形分として 1 質量%未満の場合は、得られる印刷物の外観及び各種耐性が低下する傾向にあり、一方 10 質量%を超える場合はインクの吐出が不安定になる傾向にあるので好ましくない。

30

【0025】

ガラス転移温度

樹脂エマルジョンのガラス転移温度は、下記の w o o d の式により求めた理論上のガラス転移温度である。

W o o d の式： $1 / T_g = W_1 / T_{g1} + W_2 / T_{g2} + W_3 / T_{g3} + \dots + W_x / T_{gx}$

(式中、 $T_{g1} \sim T_{gx}$ はアルカリ可溶性樹脂を構成する単量体 1、2、3...x のそれぞれの単独重合体のガラス転移温度、 $W_1 \sim W_x$ は単量体 1、2、3...x のそれぞれの重合分率、 T_g は理論ガラス転移温度を表す。ただし、w o o d の式におけるガラス転移温度は絶対温度である。)

40

【0026】

[水性顔料型インクジェット用インク組成物の製造方法]

以上の構成成分を用いて水性顔料型インクジェット用インク組成物を製造する方法としては、顔料、塩基性化合物の存在下にアルカリ可溶性樹脂を水中に溶解した水性樹脂ワニス、必要に応じて顔料分散剤等を混合した後、各種分散機、例えばボールミル、アトライター、ロールミル、サンドミル、アジテーターミル等を利用して顔料を分散した後、酸析法や再公表 W O 2 0 0 5 / 1 1 6 1 4 7 号公報に記載のイオン交換手段や転相乳化法等により、顔料表面にアルカリ可溶性樹脂を析出させた顔料を得、次いで得られた顔料表面にアルカリ可溶性樹脂を析出させた顔料をアルカリ可溶性樹脂の酸基の 50 ~ 90 % を塩基性化合物で中和し、各種分散機 (高速攪拌装置等) を用いて水に再分散し、次いで 2 官能

50

以上の架橋剤を加え、50～80 で加熱し、架橋させ、さらに残りの材料を添加して、水性顔料型インクジェット用インク組成物を調製する方法等を挙げることができる。

このようにして得られた本発明の水性顔料型インクジェット用インク組成物は製造後の初期粘度が2.0～10.0 mPa・s、好ましくは3.0～9.0 mPa・sの範囲、静的表面張力が25～40 mN/mの範囲とする。

【0027】

[印刷方法]

次に、本発明の水性顔料型インクジェット用インク組成物を用いた印刷方法について説明する。

本発明の水性顔料型インクジェット用インク組成物の印刷用メディアとしては、アート紙、インクジェット専用紙、インクジェット光沢紙等のコート紙等が利用できる。

なお、普通紙やオフセット紙等の未コート紙にも利用できる。

そして、例えば、本発明の上記水性顔料型インクジェット用インク組成物を、インクカートリッジに収容し、該インクカートリッジをシングルパス方式等のインクジェット記録装置に装着して、ノズルから上記印刷用基材へ噴射することによりインクジェット印刷をすることができる。

【実施例】

【0028】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」は「質量%」を意味するものである。

【0029】

(水性樹脂ワニス)

<水性樹脂ワニスA>

重量平均分子量23,000、酸価185 KOH mg/gの、アクリル酸/ラウリルアクリレート(LA)/スチレン=25/30/45の共重合体25質量部を水酸化カリウム4.9質量部と水70.1質量部との混合溶液に溶解させて、固形分25%の水性樹脂ワニスAを得た。

【0030】

<水性樹脂ワニスB>

重量平均分子量23,000、酸価185 KOH mg/gの、アクリル酸/ラウリルアクリレート/スチレン共重合体=25/20/55の25質量部を水酸化カリウム4.9質量部と水70.1質量部との混合溶液に溶解させて、固形分25%の水性樹脂ワニスBを得た。

【0031】

<水性樹脂ワニスC>

重量平均分子量23,000、酸価185 KOH mg/gの、アクリル酸/ラウリルアクリレート/スチレン共重合体=25/40/35の25質量部を水酸化カリウム4.9質量部と水70.1質量部との混合溶液に溶解させて、固形分25%の水性樹脂ワニスCを得た。

【0032】

<水性樹脂ワニスD>

重量平均分子量23,000、酸価150 KOH mg/gの、アクリル酸/ラウリルアクリレート/スチレン=20/30/50の共重合体25質量部を水酸化カリウム3.9質量部と水71.1質量部との混合溶液に溶解させて、固形分25%の水性樹脂ワニスDを得た。

【0033】

<水性樹脂ワニスE>

重量平均分子量23,000、酸価185 KOH mg/gの、アクリル酸/ステアリルアクリレート(SA)/スチレン=25/30/45の共重合体25質量部を水酸化カリ

10

20

30

40

50

ウム 4.9 質量部と水 70.1 質量部との混合溶液に溶解させて、固形分 25 % の水性樹脂ワニス E を得た。

【 0 0 3 4 】

< 水性樹脂ワニス F >

重量平均分子量 23,000、酸価 185 KOH mg / g の、アクリル酸 / ラウリルアクリレート / スチレン = 25 / 45 / 30 の共重合体 25 質量部を水酸化カリウム 4.9 質量部と水 70.1 質量部との混合溶液に溶解させて、固形分 25 % の水性樹脂ワニス F を得た。

【 0 0 3 5 】

< 水性樹脂ワニス G >

重量平均分子量 23,000、酸価 185 KOH mg / g の、アクリル酸 / ラウリルアクリレート / スチレン = 25 / 15 / 60 の共重合体 25 質量部を水酸化カリウム 4.9 質量部と水 70.1 質量部との混合溶液に溶解させて、固形分 25 % の水性樹脂ワニス G を得た。

【 0 0 3 6 】

< 水性樹脂ワニス H >

重量平均分子量 23,000、酸価 30 KOH mg / g の、アクリル酸 / ラウリルアクリレート (LA) / スチレン = 4 / 30 / 66 の共重合体 25 質量部を水酸化カリウム 0.8 質量部と水 74.2 質量部との混合溶液に溶解させて、固形分 25 % の水性樹脂ワニス H を得た。

【 0 0 3 7 】

< 水性樹脂ワニス I >

重量平均分子量 23,000、酸価 330 KOH mg / g の、アクリル酸 / ラウリルアクリレート (LA) / スチレン = 44.6 / 30 / 25.4 の共重合体 25 質量部を水酸化カリウム 8.7 質量部と水 66.3 質量部との混合溶液に溶解させて、固形分 25 % の水性樹脂ワニス I を得た。

< 水性樹脂ワニス J >

重量平均分子量 20,000、酸価 185 KOH mg / g の、アクリル酸 / ラウリルアクリレート (LA) / スチレン = 25 / 30 / 45 の共重合体 25 質量部を水酸化カリウム 4.9 質量部と水 70.1 質量部との混合溶液に溶解させて、固形分 25 % の水性樹脂ワニス J を得た。

< 水性樹脂ワニス K >

重量平均分子量 30,000、酸価 185 KOH mg / g の、アクリル酸 / ラウリルアクリレート (LA) / スチレン = 25 / 30 / 45 の共重合体 25 質量部を水酸化カリウム 4.9 質量部と水 70.1 質量部との混合溶液に溶解させて、固形分 25 % の水性樹脂ワニス K を得た。

< 水性樹脂ワニス L >

重量平均分子量 40,000、酸価 185 KOH mg / g の、アクリル酸 / ラウリルアクリレート (LA) / スチレン = 25 / 30 / 45 の共重合体 25 質量部を水酸化カリウム 4.9 質量部と水 70.1 質量部との混合溶液に溶解させて、固形分 25 % の水性樹脂ワニス L を得た。

< 水性樹脂ワニス M >

重量平均分子量 23,000、酸価 185 KOH mg / g の、アクリル酸 / ラウリルアクリレート (LA) / ベンジルメチルアクリレート = 25 / 30 / 45 の共重合体 25 質量部を水酸化カリウム 4.9 質量部と水 70.1 質量部との混合溶液に溶解させて、固形分 25 % の水性樹脂ワニス M を得た。

【 0 0 3 8 】

(水性顔料ベースインク)

< 水性ブラックベースインク 1 の調製 > Mw 23,000, 酸価 185, LA 30 %

上記水性樹脂ワニス A (固形分 25 %) 32 質量部に水 48 質量部を加え混合し、顔料

10

20

30

40

50

分散用樹脂ワニスBを調製した。このワニスに、さらにカーボンブラック（商品名プリンテックス90、デグサ社（現オリオンエンジニアードカーボンス社、以下同じ）製）20質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性ブラックベースインク1を調製した。

【0039】

<水性ブラックベースインク2の調製> Mw23, 000, 酸価185, LA20%

上記水性樹脂ワニスB（固形分25%）32質量部に水48質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスBを調製した。このワニスに、さらにカーボンブラック（商品名プリンテックス90、デグサ社（現オリオンエンジニアードカーボンス社、以下同じ）製）20質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性ブラックベースインク2を調製した。

10

【0040】

<水性ブラックベースインク3の調製> Mw23, 000, 酸価185, LA40%

上記水性樹脂ワニスC（固形分25%）32質量部に水48質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスCを調製した。このワニスに、さらにカーボンブラック（商品名プリンテックス90、デグサ社（現オリオンエンジニアードカーボンス社、以下同じ）製）20質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性ブラックベースインク3を調製した。

【0041】

<水性ブラックベースインク4の調製> Mw23, 000, 酸価150, LA30%

上記水性樹脂ワニスD（固形分25%）32質量部に水48質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスDを調製した。このワニスに、さらにカーボンブラック（商品名プリンテックス90、デグサ社（現オリオンエンジニアードカーボンス社、以下同じ）製）20質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性ブラックベースインク4を調製した。

20

【0042】

<水性ブラックベースインク5の調製> Mw23, 000, 酸価185, SA30%

上記水性樹脂ワニスE（固形分25%）32質量部に水48質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスEを調製した。このワニスに、さらにカーボンブラック（商品名プリンテックス90、デグサ社（現オリオンエンジニアードカーボンス社、以下同じ）製）20質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性ブラックベースインク5を調製した。

30

【0043】

<水性ブラックベースインク6の調製> Mw23, 000, 酸価185, LA45%

上記水性樹脂ワニスF（固形分25%）32質量部に水48質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスFを調製した。このワニスに、さらにカーボンブラック（商品名プリンテックス90、デグサ社（現オリオンエンジニアードカーボンス社、以下同じ）製）20質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性ブラックベースインク6を調製した。

40

【0044】

<水性ブラックベースインク7の調製> Mw23, 000, 酸価185, LA15%

上記水性樹脂ワニスG（固形分25%）32質量部に水48質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスGを調製した。このワニスに、さらにカーボンブラック（商品名プリンテックス90、デグサ社（現オリオンエンジニアードカーボンス社、以下同じ）製）20質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性ブラックベースインク7を調製した。

【0045】

<水性ブラックベースインク8の調製> Mw23, 000, 酸価30, LA30%

上記水性樹脂ワニスH（固形分25%）32質量部に水48質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスHを調製した。このワニスに、さらにカーボンブラック（商品名プリンテ

50

ックス90、デグサ社（現オリオンエンジニアードカーボンス社、以下同じ）製）20質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性ブラックベースインク8を調製した。

【0046】

<水性ブラックベースインク9の調製> 酸価330，LA30%

上記水性樹脂ワニスI（固形分25%）32質量部に水48質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスを調製した。このワニスに、さらにカーボンブラック（商品名プリンテックス90、デグサ社（現オリオンエンジニアードカーボンス社、以下同じ）製）20質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性ブラックベースインク9を調製した。

10

<水性ブラックベースインク10の調製> Mw20，000，酸価185，LA30%

上記水性樹脂ワニスJ（固形分25%）32質量部に水48質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスを調製した。このワニスに、さらにカーボンブラック（商品名プリンテックス90、デグサ社（現オリオンエンジニアードカーボンス社、以下同じ）製）20質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性ブラックベースインク10を調製した。

<水性ブラックベースインク11の調製> Mw30，000，酸価185，LA30%

上記水性樹脂ワニスK（固形分25%）32質量部に水48質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスを調製した。このワニスに、さらにカーボンブラック（商品名プリンテックス90、デグサ社（現オリオンエンジニアードカーボンス社、以下同じ）製）20質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性ブラックベースインク11を調製した。

20

<水性ブラックベースインク12の調製> Mw40，000，酸価185，LA30%

上記水性樹脂ワニスL（固形分25%）32質量部に水48質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスを調製した。このワニスに、さらにカーボンブラック（商品名プリンテックス90、デグサ社（現オリオンエンジニアードカーボンス社、以下同じ）製）20質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性ブラックベースインク12を調製した。

<水性ブラックベースインク13の調製> Mw23，000，酸価185，LA30%

上記水性樹脂ワニスM（固形分25%）32質量部に水48質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスを調製した。このワニスに、さらにカーボンブラック（商品名プリンテックス90、デグサ社（現オリオンエンジニアードカーボンス社、以下同じ）製）20質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性ブラックベースインク13を調製した。

30

【0047】

<水性イエローベースインクの調製> Mw23，000，酸価185，LA30%

上記水性樹脂ワニスA（固形分25%）32質量部に水48質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスを調製した。このワニスに、さらにイエロー顔料（商品名ノバパーミイエロー4G01、クラリアント社製）20質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性イエローベースインクを調製した。

40

【0048】

<水性マゼンタベースインクの調製> Mw23，000，酸価185，LA30%

上記水性樹脂ワニスA（固形分25%）32質量部に水48質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスを調製した。このワニスに、さらにマゼンタ顔料（商品名インクジェットマゼンタE5B02、クラリアント社製）20質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性マゼンタベースインクを調製した。

【0049】

<水性シアンベースインクの調製> Mw23，000，酸価185，LA30%

上記水性樹脂ワニスA（固形分25%）32質量部に水48質量部を加え混合し、顔料分散用樹脂ワニスを調製した。このワニスに、さらにシアン顔料（商品名ヘリオゲンブル

50

ー L 7 1 0 1 F、B A S F 社製) の 2 0 質量部を加え、攪拌混合後、湿式サーキュレーションミルで練肉を行い、水性シアンベースインクを調製した。

【 0 0 5 0 】

(アルカリ可溶性樹脂で被覆された顔料の製造)

上記各水性インクジェット用の各色のベースインクを顔料濃度が 5 % となるように水で希釈した後、希釈液に対して陽イオン交換樹脂 (DOWEX MONOSPHERE (H) 650C、ダウケミカル社製) を 5 % 添加し攪拌して、pH が 4 未満となるまでイオン交換し、各樹脂被覆顔料を得た。その後、イオン交換樹脂をメッシュで濾過した後、吸引濾過し、各樹脂被覆顔料を含有する含水ケーキ (固形分 2 5 %) を得た。

【 0 0 5 1 】

(水性顔料分散液) (樹脂 : 顔料 = 8 : 2 0)

上記各樹脂被覆顔料を含有する含水ケーキに、各樹脂被覆顔料中のアルカリ可溶性樹脂酸基の 4 5 %、5 5 %、6 5 %、7 5 %、9 5 % を中和する水酸化ナトリウムと顔料濃度が 1 2 % となるような水を加えた後、高圧乳化分散装置 : ゴーリンホモジナイザー (A.P. V. GAULIN INK. 製) で攪拌し、水性顔料分散液 1 ~ 2 2 を得た。

【 0 0 5 2 】

水性顔料分散液 1 (水性ブラックベースインク 1、Mw 2 3, 0 0 0、酸価 1 8 5、L A 3 0 %、中和度 4 5 %)

水性顔料分散液 2 (水性ブラックベースインク 1、Mw 2 3, 0 0 0、酸価 1 8 5、L A 3 0 %、中和度 5 5 %)

水性顔料分散液 3 (水性ブラックベースインク 1、Mw 2 3, 0 0 0、酸価 1 8 5、L A 3 0 %、中和度 6 5 %)

水性顔料分散液 4 (水性ブラックベースインク 1、Mw 2 3, 0 0 0、酸価 1 8 5、L A 3 0 %、中和度 7 5 %)

水性顔料分散液 5 (水性ブラックベースインク 1、Mw 2 3, 0 0 0、酸価 1 8 5、L A 3 0 %、中和度 9 5 %)

水性顔料分散液 6 (水性ブラックベースインク 2、Mw 2 3, 0 0 0、酸価 1 8 5、L A 2 0 %、中和度 6 5 %)

水性顔料分散液 7 (水性ブラックベースインク 3、Mw 2 3, 0 0 0、酸価 1 8 5、L A 4 0 %、中和度 6 5 %)

水性顔料分散液 8 (水性ブラックベースインク 4、Mw 2 3, 0 0 0、酸価 1 5 0、L A 3 0 %、中和度 6 5 %)

水性顔料分散液 9 (水性ブラックベースインク 5、Mw 2 3, 0 0 0、酸価 1 8 5、S A 3 0 %、中和度 6 5 %)

水性顔料分散液 1 0 (水性ブラックベースインク 6、Mw 2 3, 0 0 0、酸価 1 8 5、L A 4 5 %、中和度 6 5 %)

水性顔料分散液 1 1 (水性ブラックベースインク 7、Mw 2 3, 0 0 0、酸価 1 8 5、L A 1 5 %、中和度 6 5 %)

水性顔料分散液 1 2 (水性ブラックベースインク 8、Mw 2 3, 0 0 0、酸価 3 0、L A 1 5 %、中和度 6 5 %)

水性顔料分散液 1 3 (水性ブラックベースインク 9、Mw 2 3, 0 0 0、酸価 3 3 0、L A 1 5 %、中和度 6 5 %)

水性顔料分散液 1 4 (水性イエローインク、Mw 2 3, 0 0 0、酸価 1 8 5、L A 3 0 %、中和度 6 5 %)

水性顔料分散液 1 5 (水性マゼンタベースインク、Mw 2 3, 0 0 0、酸価 1 8 5、L A 3 0 %、中和度 6 5 %)

水性顔料分散液 1 6 (水性シアンベースインク、Mw 2 3, 0 0 0、酸価 1 8 5、L A 3 0 %、中和度 6 5 %)

水性顔料分散液 1 7 (水性ブラックベースインク 1 0、Mw 2 0, 0 0 0、酸価 1 8 5、L A 3 0 %、中和度 6 5 %)

10

20

30

40

50

水性顔料分散液 18 (水性ブラックベースインク 11、Mw 30,000、酸価 185、LA 30%、中和度 65%)

水性顔料分散液 19 (水性ブラックベースインク 12、Mw 40,000、酸価 185、LA 30%、中和度 65%)

水性顔料分散液 20 (水性ブラックベースインク 13、Mw 23,000、酸価 185、LA 30%、BMA 45%、中和度 55%)

水性顔料分散液 21 (水性ブラックベースインク 13、Mw 23,000、酸価 185、LA 30%、BMA 45%、中和度 65%)

水性顔料分散液 22 (水性ブラックベースインク 13、Mw 23,000、酸価 185、LA 30%、BMA 45%、中和度 75%)

10

LA : ラウリルアクリレート

SA : ステアリルアクリレート

BMA : ベンジルアクリレート

【0053】

(架橋粒子水性分散液)

表1となるように、水性顔料分散液1~22、2官能以上の架橋剤(エポライト1600、ケミタイトDZ-22E、デナコールEX-614)と水を加え、60℃で24時間加熱し、架橋粒子水性分散液1~21を得た。

【0054】

【表 1】

		実施例									
架橋粒子水性分散液		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
水性顔料分散液	番号	2	3	4	6	7	8	14	15	16	3
	(AV)	185	185	186	185	185	150	185	185	185	185
	MW	23000	23000	23000	23000	23000	23000	23000	23000	23000	23000
	中和度(%)	55	65	75	65	65	65	65	65	65	65
	LA、SA含有率(%)	30	30	30	20	40	30	30	30	30	30
水性顔料分散液使用量		75	75	75	75	75	75	75	75	75	75
架橋剤	エポライト1600	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.97	1.2	1.2	1.2	
	デナコールEX-614										1.3
	ケミタイトDZ-22E										
架橋率(%)		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
水		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

10

		実施例									
架橋粒子水性分散液		11	12	13	14	15	16	17	18	19	
水性顔料分散液	番号	3	3	3	17	18	19	20	21	22	
	(AV)	185	185	185	185	185	185	185	185	185	
	MW	23000	23000	23000	20000	30000	40000	23000	23000	23000	
	中和度(%)	65	65	65	65	65	65	55	65	75	
	LA、SA含有率(%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
水性顔料分散液使用量		75	75	75	75	75	75	75	75	75	
架橋剤	エポライト1600		0.6	2.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
	デナコールEX-614										
	ケミタイトDZ-22E	4.4									
架橋率(%)		40	20	80	40	40	40	40	40	40	
水		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	

20

		比較例							
架橋粒子水性分散液		14	15	16	17	18	19	20	21
水性顔料分散液	番号	1	5	9	10	11	12	13	3
	(AV)	185	185	185	185	185	30	330	185
	中和度(%)	45	95	65	65	65	65	65	65
	LA、SA含有率(%)	30	30	SA30	45	15	30	30	30
水性顔料分散液使用量		75	75	75	75	75	75	75	75
架橋剤	エポライト1600	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.19	2.14	
	デナコールEX-614								
	ケミタイトDZ-22E								
架橋率(%)		40	40	40	40	40	40	40	0
水		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest
合計		100	100	100	100	100	100	100	100

30

(AV)は酸価を示す。

restは残部を示す。

【0055】

(普通紙用水性顔料型インクジェット用インク組成物)

次いで、メディアが未コート紙である普通紙の場合は、表2の質量%割合となるように、上記各水性顔料分散液、樹脂エマルジョン、水溶性有機溶剤、界面活性剤、水を攪拌混合して、表2に記載の実施例1～19、比較例1～9の水性顔料型インクジェット用インク組成物を得た。

40

【0056】

【表 2】

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
架橋粒子水性分散液	番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	使用量	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
界面活性剤（サーフィノール465）		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
水溶性有機溶剤	PG	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
水		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
保存安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
固化性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
光学濃度		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

		実施例								
		11	12	13	14	15	16	17	18	19
架橋粒子水性分散液	番号	11	12	13	14	15	16	17	18	19
	使用量	55	55	55	55	55	55	55	55	55
界面活性剤（サーフィノール465）		1	1	1	1	1	1	1	1	1
水溶性有機溶剤	PG	30	30	30	30	30	30	30	30	30
水		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100
保存安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
固化性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
光学濃度		○	○	○	○	○	○	○	○	○

20

		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
架橋粒子水性分散液	番号	14	15	16	17	18	19	20	21	14
	使用量	55	55	55	55	55	55	55	55	25
界面活性剤（サーフィノール465）		1	1	1	1	1	1	1	1	1
水溶性有機溶剤	PG	30	30	30	30	30	30	30	30	30
水		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100
保存安定性		△	△	△	△	△	△	×	△	○
固化性		△	×	△	△	△	△	×	△	○
光学濃度		○	○	○	○	○	○	○	○	×

30

【0057】

（コート紙用水性顔料型インクジェット用インク組成物）

次いで、表3の質量％割合となるように、上記各水性顔料分散液、樹脂エマルジョン、水溶性有機溶剤、界面活性剤、水を攪拌混合して、表3に記載の実施例20～38、比較例10～18の普通紙用水性顔料型インクジェット用インク組成物を得た。

【0058】

【表 3】

		実施例									
		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
架橋粒子水性分散液	番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	含有量	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
樹脂エマルジョン(ネオクリルA1091)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
界面活性剤 (サーフィノール440)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
水溶性有機溶剤	BDG	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	PG										
水		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
保存安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
固化性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塗膜乾燥性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

		実施例									
		30	31	32	33	34	35	36	37	38	
架橋粒子水性分散液	番号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
	含有量	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
樹脂エマルジョン(ネオクリルA1091)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	
界面活性剤 (サーフィノール440)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	
水溶性有機溶剤	BDG	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	PG										
水		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	
保存安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	
固化性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	
塗膜乾燥性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	

20

		比較例									
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	
架橋粒子水性分散液	番号	14	15	16	17	18	19	20	21	14	
	含有量	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
樹脂エマルジョン(ネオクリルA1091)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	
界面活性剤 (サーフィノール440)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	
水溶性有機溶剤	BDG	20	20	20	20	20	20	20	20		
	PG									20	
水		rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	rest	
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	
保存安定性		△	×	△	△	△	×	×	×	○	
固化性		△	×	△	△	△	×	×	×	○	
塗膜乾燥性		○	○	○	○	○	○	○	○	×	

30

【0059】

< 水性インクジェット用インク組成物の印刷評価 >

以下の評価方法により評価し、それらの結果を表2及び3に示す。

【0060】

(保存安定性)

実施例1～38、比較例1～18の水性顔料型インクジェット用インク組成物をガラス瓶に充填し、60℃で7日間静置した後、水性顔料型インクジェット用インク組成物の粘度を測定して、保存安定性を評価した。

40

評価基準

○：初期粘度からの変化率が10%未満のもの

△：初期粘度からの変化率が10%以上、20%未満のもの

×

×：初期粘度からの変化率が20%以上のもの

【0061】

(固化性)

実施例1～38、比較例1～18の水性顔料型インクジェット用インク組成物を、直径40mmのシャーレに2g秤量し、23℃/50%/24h静置した際の流動性を評価した。

50

評価基準

：十分流動性を維持しており、液表面をピンセットで引っ掻いても跡が残らないもの

：流動性は悪くなっているが、液表面をピンセットで引っ掻いた際に10秒以内に跡が消えるもの

×：流動性が無くなっており、液表面をピンセットで引っ掻いた際に跡が消えないもの

【0062】

(光学濃度)

実施例1～19、比較例1～9の水性顔料型インクジェット用インク組成物を、0.1mmワイヤーバーを用いてシート紙(富士ゼロックス社製)に展色し、展色面の光学濃度をスペクトロアイ(エックスライト社製)を用いて測定した。

10

評価基準

：光学濃度が次の範囲のもの(Yellow>0.9、Magenta>1.0、Cyan>1.0、Black>1.1)

×：光学濃度が次の範囲のもの(Yellow 0.9、Magenta 1.0、Cyan 1.0、Black 1.1)

【0063】

(塗膜乾燥性)

実施例20～38、比較例10～18の水性顔料型インクジェット用インク組成物を、0.1mmワイヤーバーを用いてOKトップコート紙(王子製紙社製)に展色して、触指によりインクが指に付着しなくなるまでの時間を評価した。

20

評価基準

：30秒未満の間に乾き、指に付着しないもの

×：30秒以上経っても乾かずに、指に付着するもの

【0064】

本発明の水性顔料型インクジェット用インク組成物は保存安定性に優れ、さらに普通紙及びコート紙のいずれに使用しても固化性に優れ、普通紙に使用しても高い光学濃度を示し、コート紙に使用すると塗膜乾燥性に優れるものであった。

これに対して、中和度が本発明の範囲外である比較例1、2、11及び12、ステアリルアクリレートを含む比較例3及び13、全単量体中のラウリルアクリレートの含有量が本発明の範囲外である比較例4、5、14及び15、酸価が本発明の範囲外である比較例6、7、16及び17によれば保存安定性と固化性に劣るものとなった。さらに架橋率が0%である比較例8及び17によれば保存安定性及び固化性に劣り、比較例9及び18によれば、架橋粒子水性分散液の使用量が少ないので、印刷後の光学濃度が小さかった。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 小西 廣幸
大阪府大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタインクス株式会社内
- (72)発明者 森安 員揮
大阪府大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタインクス株式会社内

審査官 松原 宜史

- (56)参考文献 特開2001-234109(JP,A)
特開2008-150535(JP,A)
特開2004-027156(JP,A)
特開2011-088977(JP,A)
米国特許出願公開第2009/0169748(US,A1)
特開2002-294133(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|----------------------|--------|
| C09D | 11/322 |
| B41J | 2/01 |
| B41M | 5/00 |
| CAplus/REGISTRY(STN) | |