

(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2010-111855

(P2010-111855A)

(43) 公開日 平成22年5月20日(2010.5.20)

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

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願2009-226158 (P2009-226158)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成21年9月30日 (2009. 9. 30)	(74) 代理人	100098707 弁理士 近藤 利英子
(31) 優先権主張番号	特願2008-260615 (P2008-260615)	(72) 発明者	西口 憲治 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内
(32) 優先日	平成20年10月7日 (2008. 10. 7)	(72) 発明者	林 克洋 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ ヤノン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	Fターム (参考)	2C056 EA05 EA06 FC01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用インク、インクジェット記録方法、及びインクカートリッジ

(57) 【要約】

【課題】画像の高い発色性と優れた耐にじみ性とを両立することができるインクジェット用インクを提供すること。

【解決手段】少なくとも顔料と、中心骨格に 、 - エチレン性不飽和モノマーの共重合鎖が少なくとも3本結合してなるスターポリマーとを含有するインクジェット用インクであって、前記 、 - エチレン性不飽和モノマーの共重合鎖が、芳香族(メタ)アクリル酸エステル及び芳香族(メタ)アクリルアミドから選ばれる少なくとも1種の第1のモノマー、並びに、酸モノマー及びその塩から選ばれる少なくとも1種の第2のモノマーの共重合体であることを特徴とするインクジェット用インク。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも顔料と、中心骨格に、 $\text{—CH}_2\text{—CH=CH—}$ - エチレン性不飽和モノマーの共重合鎖が少なくとも 3 本結合してなるスターポリマーとを含有するインクジェット用インクであって、

前記 $\text{—CH}_2\text{—CH=CH—}$ - エチレン性不飽和モノマーの共重合鎖が、芳香族（メタ）アクリル酸エステル及び芳香族（メタ）アクリルアミドから選ばれる少なくとも 1 種の第 1 のモノマー、並びに、酸モノマー及びその塩から選ばれる少なくとも 1 種の第 2 のモノマーの共重合体であることを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項 2】

前記共重合鎖の 1 本の数平均分子量が、400 以上 3,000 以下である請求項 1 に記載のインクジェット用インク。

10

【請求項 3】

前記ポリマーのポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により得られる分子量分布のピークスタートから 50% の領域と、50% から 100% の領域にそれぞれ含まれる第 1 のモノマーと第 2 のモノマーとの存在比 $M_1(50)/M_2(50)$ と、 $M_1(100)/M_2(100)$ とより求められる存在比 $[M_1(50)/M_2(50)]/[M_1(100)/M_2(100)]$ の値が、0.8 以上 1.2 以下である請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット用インク。

【請求項 4】

前記共重合鎖の数が、3 本以上 8 本以下である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。

20

【請求項 5】

前記ポリマーのポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により得られる数平均分子量（ M_n ）が、1,000 以上 35,000 以下である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 6】

前記ポリマーのポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により得られる分子量分布が、 1.0 （ポリスチレン換算の重量平均分子量： M_w ）/ $(\text{ポリスチレン換算の数平均分子量} : M_n)$ 1.5 である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。

30

【請求項 7】

前記ポリマー中の前記中心骨格を単離することで得られる中心化合物が、含硫黄化合物である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 8】

前記ポリマーにおける、第 1 のモノマーが占める質量比率が、スターポリマー全質量を基準として、30.0 質量% 以上 85.0 質量% 以下である請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 9】

前記ポリマーの酸価が、50 mg KOH / g 以上 150 mg KOH / g 以下である請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。

40

【請求項 10】

前記第 2 のモノマーが、カルボキシル基を有するモノマー及びその塩から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 11】

前記カルボキシル基を有するモノマー及びその塩が、アクリル酸、メタクリル酸、及びその塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 10 に記載のインクジェット用インク。

【請求項 12】

前記第 1 のモノマーが、ベンジル（メタ）アクリレートである請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インク。

50

【請求項 13】

インクをインクジェット方式で吐出して記録媒体に記録を行うインクジェット記録方法であって、使用するインクが、請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 14】

インクを収容するインク収容部を備えたインクカートリッジであって、インク収容部に収容されているインクが、請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用インクであることを特徴とするインクカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、インクジェット用インク、インクジェット記録方法、及びインクカートリッジに関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録に用いるインクに使用される色材は、従来、インク中の水性媒体に溶解可能な染料が中心であったが、近年では、画像の耐光性及び耐水性などの観点から顔料を使用することについての検討が進められている。そして、顔料を分散するための分散剤や、耐擦過性、耐マーカ性向上させるための添加剤として、様々なポリマーを用いることが検討されている。特許文献 1 及び特許文献 2 には、星型構造を有するポリマー（スターポリマー）を含有するインクジェット用インクが提案されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2000 - 169771 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 40256 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、これまでには、水性媒体を含有する水系のインクにおいて、顔料の分散ポリマーとしてスターポリマーを用い、高い発色性及び優れた耐にじみ性を有する画像を与えることができるインクジェット用インクは存在していなかった。

30

【0005】

特許文献 1 に具体的に記載されたスターポリマーを用いたインクでは、十分な画像の発色性及び耐にじみ性は得られなかった。また、特許文献 1 に記載されたスターポリマーは、単離できる中心化合物も、また、分散ポリマーとするために必要となる構造の共重合鎖も有していない。さらに、スターポリマーを合成する際に反応性官能基を架橋させており、スターポリマーの中心骨格が高くなるため、顔料を分散する際に顔料表面へのポリマーの吸着が行われにくい。また、特許文献 1 に記載された合成方法では、1 分子のスターポリマーを構成する共重合鎖の数を所望の特性を有するように制御することができず、したがって分子量分布がブロードとなる。このようにして合成されたスターポリマーのうち低分子量の吸着しにくいポリマーは、記録媒体上でインクの浸透剤として作用する。また、高分子量のポリマーは顔料に吸着するが、立体障害斥力が働いて、顔料の凝集性の低下につながることもあり、顔料の分散ポリマーとして使用することには課題がある。

40

【0006】

特許文献 2 に具体的に記載されたスターポリマーを用いたインクでは、十分な画像の発色性及び耐にじみ性は得られなかった。また、特許文献 2 に記載された発明においては、分散ポリマーとしてスターポリマーを用いておらず、スターポリマーを添加することによるインクの定着性の向上（耐擦過性や耐マーカ性）を主たる目的としている。つまり、特許文献 2 に記載されたスターポリマーも、顔料の分散ポリマーとして機能するものでは

50

ない。

【 0 0 0 7 】

したがって、本発明の目的は、画像の高い発色性と優れた耐にじみ性とを両立することができるインクジェット用インクを提供することにある。また、本発明の別の目的は、前記インクジェット用インクを用いた、インクジェット記録方法、及びインクカートリッジを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

上記目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明は、少なくとも顔料と、中心骨格に、
- エチレン性不飽和モノマーの共重合鎖が少なくとも3本結合してなるスターポリマーとを含有するインクジェット用インクであって、前記
- エチレン性不飽和モノマーの共重合鎖が、芳香族(メタ)アクリル酸エステル及び芳香族(メタ)アクリルアミドから選ばれる少なくとも1種の第1のモノマー、並びに、酸モノマー及びその塩から選ばれる少なくとも1種の第2のモノマーの共重合体であることを特徴とするインクジェット用インクを提供する。

【 0 0 0 9 】

また、本発明は、インクをインクジェット方式で吐出して記録媒体に記録を行うインクジェット記録方法であって、使用するインクが、上記本発明のインクジェット用インクであることを特徴とするインクジェット記録方法を提供する。

【 0 0 1 0 】

また、本発明は、インクを収容するインク収容部を備えたインクカートリッジであって、インク収容部に収容されているインクが、上記本発明のインクジェット用インクであることを特徴とするインクカートリッジを提供する。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、画像の高い発色性と優れた耐にじみ性とを両立することができるインクジェット用インクを提供することができる。また、本発明の別の実施態様によれば、前記インクジェット用インクを用いた、インクジェット記録方法、及びインクカートリッジを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図1】インクジェット記録装置の斜視図である。

【図2】ヘッドカートリッジにインクカートリッジを装着する状態を示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

以下に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の記載において、インクジェット用インクを単に「インク」ということがある。また、本発明においては、化合物が塩である場合、該化合物は水性媒体中において解離してイオンの形態として存在することがあるが、この場合も含めて便宜上「塩を含有する」と記載する。

【 0 0 1 4 】

本発明者らが、上記で述べた従来技術の課題に対して検討を行い、本発明に至った経緯を説明する。まず、従来使用されている直鎖状の分散ポリマーにおける課題は、分子量により、分散ポリマーの顔料に対する吸着安定性と記録媒体上での凝集性がトレードオフになっている点である。すなわち、分子量を小さくすると顔料に対する吸着点が少なくなるため、分散ポリマーの吸着安定化能が損なわれ、一方、分子量を大きくするとポリマーの分子サイズ(流体力学的半径や慣性半径)が大きくなる。そしてこれらの分子量の大きいポリマーが顔料粒子間で立体障害斥力として働いてしまう。そのため、記録媒体上での顔料粒子の凝集性が阻害されてしまい、これら2つの特性が両立できる点を見出すことは非常に困難となっていた。そこで、本発明者らはこのトレードオフを打破するために検討した結果、以下のような結論を得るに至った。

【 0 0 1 5 】

ポリマーの界面に対する吸着現象に関しては、成書 (Polymers at interfaces, G. J. Fleer et al., Springer, 1993) に記載されている。ポリマーが顔料表面などの界面に吸着するということは、ポリマーが界面と接触し、界面に拘束されることである。したがって、顔料に対するポリマーの吸着安定性を高めるためには、顔料表面 (界面) へのポリマーの接触確率を高めると同時に、顔料表面にポリマーが吸着 (拘束) されるときのエントロピー変化を少なくする必要がある。

【 0 0 1 6 】

これらのことから、本発明者らは次のように考えた。まず、顔料表面へのポリマーの接触確率を高めるためには、ポリマーが水性媒体中において自由に動き回ることができればよいので、ポリマーの分子量を低下させるか、ポリマー中に親水性の末端を増やすことが有利である。また、顔料表面へポリマーが吸着する際のエントロピー変化を少なくするには、ポリマー鎖の中に多くの結合が存在する構造を有していることが有利である。一方、一旦顔料表面に吸着したポリマーが再度脱離しないようにするため、ポリマーの鎖が多く、吸着点で吸着しているものほど吸着安定性が高くなるので、分子量が大きいことが有利である。以上のことから、本発明者らは、ポリマーの分子量に関して顔料への吸着確率の増加と吸着安定性の向上とはトレードオフの関係となっていると考えた。そして吸着安定化のためには、末端が多いポリマー、すなわち分岐点を有する構造のポリマーが有利であると考えた。

【 0 0 1 7 】

また、共重合しているモノマーの数が同じである場合、直鎖状ポリマーよりもスターポリマーの方が分子サイズを小さくすることができる。このため、本発明者らは、スターポリマーは立体障害斥力を相対的に小さくすることが可能で、記録媒体上での顔料の凝集が阻害されることを低減できると考えた。さらには、上記で述べた通り、共重合鎖のスターポリマーの中心骨格が顔料表面に吸着することにより、立体障害斥力が粒子表面から及ぶ距離が、アーム (共重合鎖) の 1 本当たりの分子量 (分子サイズ) に実質的に依存するとも考えられる。さらに立体障害斥力による凝集阻害作用が低減されることが期待できる。

【 0 0 1 8 】

加えて、スターポリマーは中心骨格に複数の共重合鎖が結合している構造であり、各共重合鎖の組成は共重合鎖ごとに異ならせることができる。ここで、組成にばらつきのある共重合鎖を束ねてスターポリマーの形態とすることにより、複数のスターポリマー分子の間における組成のばらつきは平均化ないし均一化される。したがって、従来のランダムポリマーの低分子領域で見られるような、極端に組成の異なるポリマーの生成は起こりにくくなる。上記の構成に加え、本発明で使用するスターポリマー中の共重合鎖は芳香族 (メタ) アクリル酸エステル又は芳香族 (メタ) アクリルアミドと、酸モノマー又はその塩との共重合鎖であることにより、本発明の顕著な効果が得られる。すなわち、すなわち極めて優れた画像の発色性及び耐にじみ性を得ることができた。その理由は定かではないが、上記スターポリマーとしての基本骨格、中心骨格の構成及び共重合鎖の構成が相乗的に作用していると推測される。

【 0 0 1 9 】

< インクジェット用インク >

(星形構造を有するポリマー (スターポリマー))

本発明のインクは、中心骨格に特定の共重合鎖が少なくとも 3 本結合してなるスターポリマー及び顔料を含有してなるインクである。該スターポリマーは、芳香族 (メタ) アクリレート又は芳香族 (メタ) アクリルアミドである第 1 のモノマー、並びに酸モノマー又はその塩である第 2 のモノマーが少なくとも共重合された共重合体を中心骨格に結合した、星形構造を有する。

【 0 0 2 0 】

本発明において「星形構造」とは、中心と、中心から放射状に外側に広がる 3 本以上の線とを有する構造を指す。そのため、本発明においてスターポリマー (星形構造を有する

ポリマー)とは、中心骨格と、中心骨格から放射状に外側に広がる3本以上の(共)重合鎖とを有するポリマーを指す。また、スターポリマーであるためには、該中心骨格に3本以上の(共)重合鎖が結合してなることが必要である。なお、本発明で使用するスターポリマーの「中心骨格」とは、スターポリマーを構成する(共)重合鎖を除く部分の構造を意味する。また、本発明で使用するスターポリマーは、中心骨格自体を単離できる。単離して得られる化合物は、中心骨格を有するが、本発明ではこの中心骨格を有する化合物を「中心化合物」と呼ぶ。また、上記のスターポリマーは、顔料の分散ポリマーとして使用されるとき、調製したインクを用いて画像を記録した場合に、高い発色性と耐にじみ性とを両立させる効果を最大限に発揮することができる。

【0021】

、 - エチレン性不飽和モノマーの共重合鎖を構成する第1のモノマーとしては、芳香族(メタ)アクリレート及び芳香族(メタ)アクリルアミドから選ばれる少なくとも1種のモノマーが挙げられる。このようなモノマーとしては、具体的には、例えば、以下のものが挙げられる。ベンジル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシ(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロキシエチルフタル酸、ベンジル(メタ)アクリルアミドなどの、 - エチレン性不飽和カルボン酸と置換芳香族アルコールとのエステル化合物や置換芳香族アミンとのアミド化合物など。これらの中でも、分散安定性をより向上させるためには、ベンジル(メタ)アクリレートを用いることが好ましい。なお、本発明においては、「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート」及び「メタクリレート」の双方を意味するものである。また、「(メタ)アクリロキシ」とは「アクリロキシ」及び「メタクリロキシ」の双方を意味するものである。また、「(メタ)アクリルアミド」とは「アクリルアミド」及び「メタクリルアミド」の双方を意味するものである。

【0022】

、 - エチレン性不飽和モノマーの共重合鎖を構成する第2のモノマーとしては、酸モノマー及びその塩から選ばれる少なくとも1種のモノマーが挙げられる。このようなモノマーとしては、具体的には、例えば、以下のものが挙げられる。(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イコタン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸などの酸性基を有するビニル化合物及びその塩。塩としては、例えば、以下のものが挙げられる。上記モノマーのカリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、各種有機アミンの4級アンモニウム塩。酸モノマー及びその塩から選ばれる少なくとも1種のモノマーとしては、カルボキシル基を有するモノマー及びその塩から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。さらには共重合したときのスターポリマーの水溶性が高くなるため、(メタ)アクリル酸やその塩が好ましく、塩としてはカリウム塩やナトリウム塩が好ましい。また、メチル-、エチル-又はブチル(メタ)アクリレートなどの、 - エチレン性不飽和カルボン酸エステルなどを用いて、共重合後にエステル結合を加水分解して(メタ)アクリル酸又はその塩としてもよい。

【0023】

なお、本発明で使用するスターポリマーの共重合鎖を構成するモノマーとしては、本発明の目的達成を妨げない範囲で、上記に挙げた以外のモノマーも併用することができる。このようなモノマーとしては、具体的には、例えば、以下のものが挙げられる。メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラ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、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、

N, N - ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリレート類など。 (メタ) アクリルアミド、モルホリン (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 - イソプロピル (メタ) アクリルアミドなどの (メタ) アクリルアミド類。N - ビニルアセトアミド、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルピリジン、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカルバゾールなどのビニル化合物など。

【0024】

スターポリマーは、上記で挙げたようなモノマーを共重合することにより得られる共重合鎖を、中心化合物と結合させることにより合成される。スターポリマーを合成する方法は、例えば、特開平7-179538号公報に記載される含硫黄化合物としての多価メルカプト化合物を連鎖移動剤として用いる方法が挙げられる。この場合、連鎖移動剤の多価メルカプト化合物が中心化合物である。そして、連鎖移動剤の多価メルカプト化合物のメルカプト基から水素原子を除いた部分が中心骨格となり、その各硫黄原子から、-エチレン性不飽和モノマーの共重合鎖が伸張した構造のスターポリマーとなる。

10

【0025】

また、別法として、多価ハロゲン化合物を重合開始剤として用いる原子移動ラジカル重合法 (ATRP) や多価ハロゲン化合物を重合停止剤として用いるリビングアニオン重合法を用いてもよい。これらの方法の場合は、多価ハロゲン化合物が中心化合物である。そして、多価ハロゲン化合物のハロゲン原子を除いたものが中心骨格であり、該化合物のハロゲン原子が結合していた炭素原子から、-エチレン性不飽和モノマーの共重合鎖が伸張した構造のスターポリマーとなる。

20

【0026】

中心化合物に用いることのできる多価メルカプト化合物としては、例えば、多価アルコール化合物とチオグリコール酸やチオプロピオン酸とのエステル化合物が挙げられる。具体的には、トリス [(3-メルカプトアセトキシ) -エチル] イソシアヌレート、トリス [(3-メルカプトプロピオニロキシ) -エチル] イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、ジペンタエリスリトールヘキサキスチオグリコレート、ジペンタエリスリトールヘキサキスチオプロピオネートや、D - アラビトール、キシリトール、アドニトール、ズルシトール、L - イジトール、シクリトール、イノシトール、D - マンニトール、D - ソルビトール。グリセリン縮合物であるポリグリセリン # 310、ポリグリセリン # 500、ポリグリセリン # 750 (いずれも製品名: 阪本薬品工業製) とチオグリコール酸やチオプロピオン酸とのエステル化合物などが挙げられる。

30

【0027】

また、中心化合物に用いることのできる多価ハロゲン化合物としては、例えば、1, 2, 4, 5 - テトラキス (プロモメチル) ベンゼン、1, 1, 4, 4 - テトラキス (3 - プロモメチルフェニル) ブタン、1, 2, 4, 5 - テトラキス (- クロロフェニルアセトキシメチル) ベンゼン、1, 1, 4, 4 - テトラキス [3 - (- クロロフェニルアセトキシメチル) フェニル] ブタン、1, 1, 4, 4 - テトラキス [3 - (- クロロフェニルアセトキシメチル)] エタンなどが挙げられる。

40

【0028】

これらの中心化合物の中では、含硫黄化合物を用いることが好ましく、さらには硫黄原子を含む多価メルカプト化合物を用いることが特に好ましい。これは、スターポリマーをフリーラジカル重合により合成することが可能であるため、共重合に用いることのできるモノマーの制限が少ないからである。また、これに加えて、中心骨格からアームの共重合鎖が伸張する重合機構となるため、1段階でスターポリマーを合成できるからである。

【0029】

本発明で使用するスターポリマーの分子量は、ポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により得られるポリスチレン換算の数平均分子量 (Mn) で表される。該分子量は1,000以上35,000以下であることが好ましく、さら

50

には1,000以上10,000以下、特に2,000以上10,000以下であることがより好ましい。数平均分子量が1,000未満であると顔料に対するスターポリマーの吸着性能が低下する場合がある。一方、上記分子量が35,000を超えると、スターポリマーの立体障害斥力が増大し、記録媒体上での顔料の凝集性を低下させるため、画像の発色性を向上する効果が十分に得られない場合がある。

【0030】

また、スターポリマー中の共重合鎖（以下、スターポリマー中の共重合鎖を、アームとも言う）の1本の数平均分子量は400以上3,000以下であることが好ましい。上記分子量が400未満であると、顔料に対するポリマーの吸着性能が低下し、顔料に吸着していないポリマーがインク中に増えることがあり、画像の耐にじみ性を向上する効果が十分に得られない場合がある。また、上記分子量が3,000を超えると、顔料に吸着したスターポリマーの立体障害斥力が増大し、顔料の記録媒体上での凝集性が低下する結果、普通紙におけるインクの発色性を向上する効果が十分に得られない場合がある。

10

【0031】

また、スターポリマーのポリスチレン換算のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、スターポリマーの分子量分布を得ることができる。GPCにより得られるスターポリマーの分子量分布は、ポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w とポリスチレン換算の数平均分子量 M_n との比である。この比は、 $1.0 (M_w / M_n) 1.5$ であることが好ましい。分子量分布 M_w / M_n は、原理的に1.0を下回ることはないが、1.5を超えると分子量分布が広がる。分子量分布が広がることにより、顔料に対する吸着力が弱い低分子量のものや、顔料の立体障害斥力を増大させる高分子量のものが混在する可能性が高くなるため、普通紙における画像の発色性や耐にじみ性を向上する効果が十分に得られない場合がある。

20

【0032】

本発明のインクに使用するスターポリマーとしては、そのGPCにより得られる分子量分布のピークスタートから50%までの領域と、50%から100%までの領域とにおいて両者を構成するモノマー組成が均一であることが好ましい。具体的には前記第1のモノマー M_1 と、前記第2のモノマー M_2 との存在比 M_1 / M_2 を上記各領域において求めて比較する。すなわち、 $M_1 (50) / M_2 (50)$ と $M_1 (100) / M_2 (100)$ とを比較することにより、それぞれの領域を構成するモノマー組成の近似性が求められる。上記において $M_1 (50) / M_2 (50)$ は、ピークスタートから50%までの領域でのモノマー M_1 と M_2 の比率であり、 $M_1 (100) / M_2 (100)$ は、ピークスタートより50%から100%までの領域でのモノマー M_1 と M_2 の比率である。本発明においては、 $[M_1 (50) / M_2 (50)] / [M_1 (100) / M_2 (100)]$ の値が0.8以上1.2以下であることが好ましい。上記値が0.8未満であると疎水性の低分子量成分が相対的に多くなるため、不溶性の成分に起因するインクの吐出不良が起こり、高い画像の発色性が得られない場合がある。また、上記値が1.2を超えると、親水性の低分子量成分が相対的に多くなるため、インクの浸透剤としての作用が大きくなり、高い画像の発色性と耐にじみ性との両立が難しい場合がある。

30

【0033】

また、本発明で使用するスターポリマーは、中心骨格に少なくとも3本の共重合鎖が結合していることが必須である。また、アームの本数は、8本以下であることが好ましく、さらには3本以上8本以下であることがより好ましい。8本を超えるアームが結合していると顔料の立体障害斥力が増大し、顔料の記録媒体上での凝集性が低下する結果、普通紙におけるインクの発色性を向上する効果が十分に得られない場合がある。

40

【0034】

本発明で使用するスターポリマーは、第1のモノマーである芳香族（メタ）アクリル酸エステル及び芳香族（メタ）アクリルアミドから選ばれる少なくとも1種のモノマーに由来するユニットを少なくとも含んでなる。スターポリマーにおける第1のモノマーに由来するユニットが占める質量比率は、スターポリマー全質量を基準として、30.0質量%

50

以上 85.0 質量% 以下であることが好ましい。前記質量比率が 30.0 質量% 未満であると、顔料表面に対するスターポリマーの吸着力が十分でなく、顔料インクの保存安定性が十分に得られない場合がある。一方、前記質量比率が 85.0 質量% を超えると、スターポリマーの水溶性が低くなり、顔料の分散安定性が十分に得られない場合がある。

【0035】

本発明で使用するスターポリマーは、第 2 のモノマーである酸モノマー及びその塩から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーに由来するユニットを少なくとも含んでなる。スターポリマーにおける第 2 のモノマーに由来するユニットが占める比率は、スターポリマーの酸価で表すことができる。本発明においては、スターポリマーの酸価が、30 mg KOH / g 以上 250 mg KOH / g 以下であることが好ましく、さらには 50 mg KOH / g 以上 150 mg KOH / g 以下であることがより好ましい。上記酸価の好ましい範囲より酸価が低いと顔料の分散安定性及びインクの吐出安定性が十分に得られない場合がある。また、この範囲より酸価が高いと、顔料表面に対するスターポリマーの吸着力が低下する場合があり、さらに、顔料の凝集性の低下から普通紙における画像の発色性や耐にじみ性が十分に得られない場合がある。

【0036】

本発明で使用するスターポリマーにおける、第 1 のモノマー及び第 2 のモノマーの質量の合計が占める質量比率は、スターポリマー中のアームの合計の質量を基準として、40.0 質量% 以上 100.0 質量% 以下であることが好ましい。前記質量比率が上記の範囲内であると、顔料表面に対するスターポリマーの吸着力と顔料の分散安定化とのバランスを特に好適にすることができる。

【0037】

本発明のインクは、前述したようにスターポリマー中の酸性基を中和することで生じるアニオンの静電斥力により顔料の分散安定化を図るために、インクが中性ないしはアルカリ性に調整されていることが好ましい。ただし、この場合、インクジェット記録装置に使われている種々の部材の腐食の原因となる場合があるので、7 乃至 10 の pH 範囲とするのが好ましい。この際に使用される pH 調整剤としては、例えば、次のものが挙げられる。ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などの無機アルカリ剤、有機酸や鉱酸など。上記したようなスターポリマーは、水性媒体中に分散ないしは溶解される。

【0038】

インク中のスターポリマーの含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、0.1 質量% 以上 15.0 質量% 以下であることが好ましい。特に、スターポリマーを顔料の分散ポリマーとして用いる場合は、インク中のスターポリマーの含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、0.1 質量% 以上 5.0 質量% 以下であることが好ましい。なお、分散ポリマーとしては、本発明の目的達成を妨げない範囲で、ロジン、シェラック、デンプンなどの天然樹脂や、スターポリマー以外の合成樹脂も併用することができる。その場合のスターポリマー以外の樹脂の含有量は、スターポリマーの含有量を上回らない程度とすることが好ましい。

【0039】

（顔料）

本発明のインクに使用する色材は顔料であり、該顔料は上記で説明したスターポリマーにより水性媒体中に分散されていることが特に好ましい。インク中の顔料の含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、1.0 質量% 以上 20.0 質量% 以下であることが好ましく、さらには 2.0 質量% 以上 12.0 質量% 以下であることがより好ましい。顔料としては、カーボンブラックや有機顔料を用いることが好ましい。顔料は、1 種又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【0040】

ブラックの顔料としてはファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、

10

20

30

40

50

チャンネルブラックなどのカーボンブラックを顔料として用いることが好ましい。このようなカーボンブラックは、一次粒子径が11nm以上40nm以下、BET法による比表面積が50m²/g以上400m²/g以下、揮発分が0.5質量%以上10質量%以下、pH値が2乃至10などの特性を有するものが好ましい。ブラック顔料としては、公知の市販品などを用いることができる。

【0041】

また、本発明のために新たに調製したカーボンブラックをブラックの顔料として用いることもできる。勿論、本発明はこれらに限定されるものではなく、従来のカーボンブラックをいずれも用いることができる。また、カーボンブラックに限定されず、マグネタイト、フェライトなどの磁性体微粒子や、チタンブラックなどをブラックの顔料として用いてもよい。

10

【0042】

有機顔料としては、特に制約がなく、公知の有機顔料を用いることができる。具体的には、例えば、カラーインデックス(C.I.)ナンバーで示される有機顔料を用いることができる。

【0043】

(水性媒体)

本発明のインクは、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を含有することが好ましい。水としては、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水(脱イオン水)を使用するのが好ましい。インク中の水の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、10.0質量%以上90.0質量%以下であることが好ましく、さらには30.0質量%以上80.0質量%以下であることがより好ましい。また、インク中の水溶性有機溶剤の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、3.0質量%以上50.0質量%以下であることが好ましく、さらには3.0質量%以上40.0質量%以下であることがより好ましい。

20

【0044】

水溶性有機溶剤としては、インクジェット用インクに用いてもよいことが知られている公知の水溶性有機溶剤を用いることができる。

【0045】

(その他の成分)

本発明のインクは、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つインクとするために、界面活性剤、消泡剤、防腐剤などの添加剤を適宜に添加することができる。このような添加剤のインク中における含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、0.05質量%以上10.0質量%以下であることが好ましく、さらには0.2質量%以上5.0質量%以下であることがより好ましい。

30

【0046】

(インクの調製方法)

上記したような成分で構成される本発明のインクを調製する方法としては、以下のような方法とすることができる。初めに、少なくともスターポリマーと水とを混合した混合物に顔料を添加して混合攪拌する。その後分散手段を用いて分散処理を行い、必要に応じて遠心分離処理を行って顔料分散液を得る。さらに、必要に応じてこの顔料分散液に、水性媒体や上記で挙げたような適宜に選択された添加剤などを加え、攪拌して本発明のインクとする。

40

【0047】

なお、顔料分散液を調製する際に、本発明で使用するスターポリマーを溶解させるために塩基を添加すると、インクの分散安定性をより向上させることができる。塩基としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミンメチルプロパノール、アンモニアなどの有機アミン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩基が挙げられる。

【0048】

50

本発明のインクは、上記で述べたように、インクの調製に、分散処理を行って得られる顔料分散液を使用する。顔料分散液の調製の際に行う分散処理の前に、少なくともスターポリマーと水とを混合した混合物に顔料を加えてプレミキシングを行うのが効果的である。すなわち、このようなプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を向上し、顔料表面への分散剤の吸着を促進させることができるため、好ましい。

【0049】

上記した顔料の分散処理の際に使用される分散機は、一般に使用される分散機なら、どのようなものでもよい。例えば、ボールミル、ローミル、サンドミル、ビーズミル、及び超高压ホモジナイザーなどが挙げられる。その中でも、ビーズミルや超高压ホモジナイザーが好ましく使用される。このようなものとしては、例えば、スーパーミル、スーパー
10
アベックスミル、ナノマイザー、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル及びコボルミル（いずれも商品名）などが挙げられる。

【0050】

本発明のインクを、インクジェット記録方法に好適に使用できるようにするためには、記録ヘッドの耐インク目詰り性などの観点から、最適な粒度分布を有する顔料を用いることが好ましい。所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、次の手法が挙げられる。上記で挙げたような分散機の粉碎メディアのサイズを小さくする手法、粉碎メディアの充填率を大きくする手法、処理時間を長くする手法などが挙げられる。また、粉碎後フィルタや遠心分離機などで分級する手法、超高压ホモジナイザーの処理回数を増やしたり、
20
処理圧力を高めたりする方法及びこれらの手法の組み合わせなどが挙げられる。

【0051】

<インクセット>

本発明のインクは、複数のインクで構成されるインクセットとして用いてもよい。該インクセットは、例えば、上記で説明した少なくとも顔料及びスターポリマーを含有してなる本発明のインク（顔料インク）と、少なくとも染料を含有してなるインク（染料インク）を組み合わせるものが挙げられる。かかる構成のインクセットとすることで、前記顔料インクにより得られる効果に加えてさらに、複数のインクで形成した画像間における耐ブリーディング性に特に優れた画像を得ることができる。上記インクセットは、インク
30
ジェット記録に用いる、つまりインクジェット用インクセットであることが特に好適である。上記インクセットは、上記で説明した本発明のインク（顔料インク）の他にも、その他の構成のインクをさらに組み合わせるものであってもよい。このようなインクとしては、例えば、スターポリマーを含まない顔料インクや、色材として染料及び顔料を共に含有するインクが挙げられる。

【0052】

インクセットを構成する染料インクを構成する成分としては、色材として染料を使用すること以外は、先に説明した本発明のインクに含有させることができるものをいずれも使用することができる。染料としては、従来公知のものをいずれも使用することができ、染料に加えて顔料を使用することもできる。

【0053】

本発明においては、各インクをそれぞれ収容してなるインクカートリッジを、以下のように組み合わせる場合も、インクセットの一例として挙げられる。シアニンインク、マゼンタインク、イエローインク、及びブラックインクを一体に収容するインクカートリッジを用いる場合。又は、シアニンインク、マゼンタインク、及びイエローインクを一体に収容するインクカートリッジを、さらに別のブラックインクを収容するインクカートリッジと組み合わせる場合。さらに、インクセットにおいて、単独のインクカートリッジを複数組み合わせる場合の具体例には、以下の形態のものが挙げられる。シアニンインク、マゼンタインク、及びイエローインクをそれぞれ収容する独立したインクカートリッジと、さらに別のブラックインクを収容するインクカートリッジとを組み合わせる場合。ブラックインク、淡シアニンインク、及び淡マゼンタインクをそれぞれ収容するインクカートリッジを組み合わせる場合。レッドインクを収容する単独のインクカ
40
50

ートリッジを追加して用いる場合。グリーンインクを収容する単独のインクカートリッジを追加して用いる場合。ブルーインクを収容する単独のインクカートリッジを追加して用いる場合。勿論、本発明はこれらの場合に限られるものではない。

【0054】

<インクと反応液とのセット>

本発明のインクは、記録媒体上においてインクと接触した際に、インク中の顔料の平均粒径を増大させる、すなわちインク中の顔料の分散状態を不安定化させる作用を有する反応液と組み合わせて、インクと反応液とのセットとして使用することが好ましい。このようなインクと反応液とのセットを用いて記録を行うことで、画像濃度や発色性がより高い記録物を得ることができる。以下、本発明において使用する反応液について説明する。

10

【0055】

(反応剤)

反応液に使用する、インク中に含まれる顔料の平均粒径を増大させる、すなわちインク中の顔料の分散状態を不安定化させる作用をもつ化合物(反応剤)としては、多価金属イオンやカチオン性ポリマーが挙げられる。これらの反応剤は、インク中の顔料と反応して、顔料の平均粒径を増大させる、すなわち顔料の分散状態を不安定化させる作用を生じる。

【0056】

多価金属イオンの具体例としては、例えば、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sr^{2+} 、及び Ba^{2+} などの2価の金属イオンや、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Y^{3+} などの3価の金属イオンが挙げられる。多価金属イオンを反応液中に含有させるためには、多価金属塩を用いる。多価金属塩とは、上記で挙げたような多価金属イオンと、該イオンに結合する陰イオンとで構成される塩のことであるが、水に可溶なものであることを要する。塩を形成するための好ましい陰イオンとしては、例えば、 Cl^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 Br^- 、 ClO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 及び HCOO^- などが挙げられる。反応液中の多価金属イオンの含有量(質量%)は、反応液全質量を基準として、0.01質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。

20

【0057】

また、カチオン性ポリマーの具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。ポリアリルアミン、ポリエチレンイミン、エピクロルヒドリン・ジメチルアミン重合体、ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド、ジシアンジアミド・ジエチレントリアミンアンモニウムクロライド縮合物、グアニジンホルムアルデヒド縮合物など。反応液中のカチオンポリマーの含有量(質量%)は、反応液全質量を基準として、0.01質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。

30

【0058】

(水性媒体)

本発明で使用する反応液は、水及び水溶性有機溶剤の混合媒体である水性媒体を含有することが好ましい。水としては、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水(脱イオン水)を使用するのが好ましい。反応液中の水の含有量(質量%)は、反応液全質量を基準として、25.0質量%以上95.0質量%以下であることが好ましい。また、反応液中の水溶性有機溶剤の含有量(質量%)は、反応液全質量を基準として、5.0質量%以上60.0質量%以下であることが好ましく、さらには5.0質量%以上40.0質量%以下であることがより好ましい。反応液に使用する水溶性有機溶剤としては、反応液に用いてもよいことが知られている公知の水溶性有機溶剤を用いることができる。

40

【0059】

(その他の成分)

本発明において使用する反応液には、必要に応じて、さらに、界面活性剤、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、酸化防止剤などの添加剤を適宜配合してもかまわない。浸透促進剤として機能する界面活性剤の選択と添加量は、記録媒体に対する反応液の浸透性を抑制するように適切に決定することが好ましい。さらに、本発明で使用する反応液は、無色で

50

あることがより好ましいが、記録媒体上でインクと接触、混合した際に、インクの色調を変えない程度の淡色のものでもよい。さらに、反応液は、25 での粘度が $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲となるように調整されたものであることが好ましい。

【0060】

(反応液の付与方法)

本発明で使用する反応液を記録媒体に付与方法としては、インクと同様にインクジェット記録方式を用いる方法、及びローラなどで記録媒体に塗布する方法などが挙げられる。本発明においては、記録媒体上においてインクが付与される領域を少なくとも含むように、反応液を付与することが特に好ましい。また、反応液とインクとを記録媒体に付与する順序は、どのような順序であってもよいが、反応液を先に付与した後にインクを付与することが特に好ましい。

10

【0061】

<インクジェット記録方法>

本発明のインクジェット記録方法は、インクをインクジェット方式で吐出して記録媒体に記録を行うインクジェット記録方法において、使用するインクが、前記本発明のインクであることを特徴とする。本発明のインクジェット記録方法で使用するインクジェット方式としては、インクに力学的エネルギーを作用させることによりインクを吐出する記録方法や、インクに熱エネルギーを作用させることによりインクを吐出する記録方法などがある。特に、本発明においては、熱エネルギーを利用するインクジェット記録方法を好ましく用いることができる。

20

【0062】

<インクジェット記録装置>

本発明のインクを用いるのに好適なインクジェット記録装置は、インクを収容するインク収容部と、インクを吐出するための記録ヘッドとを備えてなり、インク収容部に収容されているインクが、前記本発明のインクであるものである。特に、記録ヘッドが、熱エネルギーをインクに付与することにより、インクを吐出するインクジェット記録装置である場合に、より顕著な効果を得ることができる。

【0063】

以下に、インクジェット記録装置の機構部の概略構成を説明する。図1は、インクジェット記録装置の斜視図である。インクジェット記録装置は、各機構の役割から、給紙部、搬送部、キャリアッジ部、排紙部、クリーニング部、及びこれらを保護し、意匠性を持たせる外装部 M7030 で構成される。M2060 は、給紙部を構成する給紙トレイである。また、M3160 は排紙部を構成する排紙トレイである。給紙部、搬送部、キャリアッジ部、排紙部、クリーニング部は特に限定されるものではなく、いずれのものでも使用することができる。

30

【0064】

(記録ヘッドの構成)

ヘッドカートリッジ H1000 の構成について説明する(図2参照)。ヘッドカートリッジ H1000 は、記録ヘッド H1001 と、インクカートリッジ H1900 を搭載する手段、及びインクカートリッジ H1900 から記録ヘッドにインクを供給する手段を有する。そして、ヘッドカートリッジ H1000 は、キャリアッジ) に対して着脱可能に搭載される。

40

【0065】

図2は、ヘッドカートリッジ H1000 にインクカートリッジ H1900 を装着する様子を示した図である。インクジェット記録装置は、例えば、7種のインクで画像を形成する。したがって、インクカートリッジ H1900 も7色分が独立に用意されている。そして、図2に示すように、それぞれのインクカートリッジは、ヘッドカートリッジ H1000 に対して着脱可能となっている。なお、インクカートリッジ H1900 の着脱は、キャリアッジにヘッドカートリッジ H1000 が搭載された状態で行うことができる。

【0066】

50

インクジェット記録装置は、記録ヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、それらが分離不能に一体になったものを用いてもよい。さらに、インクカートリッジは記録ヘッドに対して分離可能又は分離不能に一体化されてキャリッジに搭載されるもの、また、インクジェット記録装置の固定部位に設けられて、チューブなどのインク供給部材を介して記録ヘッドにインクを供給するものでもよい。また、記録ヘッドに対して、好ましい負圧を作用させるための構成をインクカートリッジに設ける場合には、以下の構成とすることができる。すなわち、インクカートリッジのインク収容部に吸収体を配置した形態、又は可撓性のインク収容袋とこれに対してその内容積を拡張する方向の付勢力を作用するばね部とを有した形態などとすることができる。また、インクジェット記録装置は、上記したようなシリアル型の記録方式を採用もののほか、記録媒体の全幅に対応した範囲にわたって記録素子を整列させてなるラインプリンタの形態をとるものであってもよい。

10

【実施例】

【0067】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の記載において、「部」及び「%」とあるものは特に断わらない限り質量基準である。

次の略号はそれぞれ以下の化合物を示す。

M E K : メチルエチルケトン

I P A : イソプロパノール

T H F : テトラヒドロフラン

20

B z M A : ベンジルメタクリレート

B z M A m : N - ベンジルメタクリルアミド

n B A : n - ブチルアクリレート

n B M A : n - ブチルメタクリレート

t B M A : t - ブチルメタクリレート

A A : アクリル酸

S t : スチレン

2 E H A : 2 - エチルヘキシルアクリレート

H E A : 2 - ヒドロキシエチルアクリレート

M A A : メタクリル酸

30

E G D M A : エチレングリコールジメタクリレート

P - 1 M : ライトエステル P - 1 M (共栄社化学製)

S A : N K エステル S A (新中村化学製)

D P M P : ジペンタエリスリトールヘキサキス (3 - メルカプトプロピオネート) (分子量 7 8 3)

T M M P : トリメチロールプロパントリス (3 - メルカプトプロピオネート) (分子量 3 9 9)

P E M G : ペンタエリスリトールテトラキス (2 - メルカプトグリコレート) (分子量 4 0 5)

P E M P : ペンタエリスリトールテトラキス (3 - メルカプトプロピオネート) (分子量 4 8 9)

40

T P M P : トリペンタエリスリトールオクタキス (3 - メルカプトプロピオネート) (分子量 1 , 0 7 7)

V - 5 9 : 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル) (和光純薬工業製)

t B u L i : t e r t - ブチルリチウム

s B u L i : s e c - ブチルリチウム

P E G 1 , 0 0 0 : ポリエチレングリコール (平均分子量 1 , 0 0 0)

A E 1 0 0 : アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物 (川研ファインケミカル製)

50

【0068】

< ポリマー水溶液の調製 >

(ポリマー 1 ~ 5)

攪拌装置、窒素導入管、還流冷却装置及び温度計を備えたフラスコにMEK 100部を加えた。次いでBzMA 65部、nBMA 20部、AA 15部を混合したモノマー混合液、ポリマーの中心骨格となる中心化合物として、6官能チオールDPMP 20部を加えた後、攪拌しながら窒素雰囲気下80 に昇温した。フラスコ内部の温度が80 に達したことを確認後、V-59を0.3部加え3時間攪拌した。その後、V-59をさらに0.1部加え2時間反応を継続させた。このようにして得られたスターポリマーであるポリマー1の分子量を測定した。測定は、標準物質としてポリスチレン、溶媒としてテトラヒドロフランを用いて、示差屈折率検出器を備えたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（東ソー製）に多角度光散乱測定器（DAWN HELEOS；Wyatt製）を接続して測定した。数平均分子量 M_n が4,000、重量平均分子量 M_w は5,000でその分子量分布（ M_w/M_n ）は1.25、絶対分子量は5,600であった。各アームの数平均分子量は、スターポリマーの絶対分子量から中心骨格DPMPから水素原子が6原子分引かれたものの分子量777を引き、アームの数6本で割ることにより800と求めることができる。なお、ラマン分光光度計（日本分光製）を用いてチオール（S-H結合）の吸収（2,570 cm^{-1} 付近）の消失を確認することで、中心骨格に6本のアームが結合していると帰属した。

10

【0069】

また、上記示差屈折率検出器にて観察されたポリマーのピークに対応させ、ポリマーを質量基準で0~50%と50%~100%とに分取した。それぞれを減圧濃縮、真空乾燥した後、プロトン核磁気共鳴（ ^1H -NMR）分光法により、第1のモノマーであるBzMA（芳香環の化学シフト値：7~8）と第2のモノマーであるAA（カルボキシル基の化学シフト値：12~13）との比を求めた。その結果、 $[M_1(50)/M_2(50)]/[M_1(100)/M_2(100)]$ の値（以下Rと記す）は1.0であった。

20

【0070】

得られたポリマー1の酸価は97 mg KOH/g であった。ポリマー1のMEK溶液にポリマーの酸価に対して等mol量のKOHと適量の水を加えて攪拌した後、減圧条件下にてMEKを除去し、水を加えて25%のポリマー水溶液1を得た。

【0071】

30

ポリマー1で使用したモノマー総量に対する中心化合物の比率を変えたこと以外はポリマー1と同様の方法で、アームの数平均分子量を変えたポリマー2~5を合成した。ポリマー1~5の各物性を下記表1にまとめて示す。

【0072】

表1

	ポリマー				
	1	2	3	4	5
数平均分子量 (Mn)	4,000	2,000	2,200	9,700	10,000
重量平均分子量 (Mw)	5,000	2,500	2,700	13,100	14,000
分子量分布 (Mw/ Mn)	1.25	1.25	1.23	1.35	1.40
絶対分子量	5,600	2,900	3,200	18,800	19,400
アームの数平均分子量 (Mn)	800	350	400	3,000	3,100
酸価 [mgKOH/g]	97	83	87	112	112
R	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7

10

【 0 0 7 3 】

(ポリマー 6 ～ 8)

20

ポリマー 1 で使用した中心化合物を変えたこと以外はポリマー 1 と同様の方法で、アームの数を変えたポリマー 6 ～ 8 を合成した。ポリマー 6 ～ 8 の各物性を下記表 2 に示す。なお、ポリマー 8 の中心化合物は特開 2 0 0 2 - 1 2 8 8 9 8 号公報の実施例 1 に記載の方法を用いて作成した。ここでは、ポリグリセリン # 5 0 0 (製品名 : 阪本薬品工業製) の 9 つの水酸基に 3 - メルカプトプロピオン酸を反応させた 9 官能チオール化合物 (9 S H) を使用した。ポリマー 6 ～ 8 の各物性を下記表 2 にまとめて示す。なお、表 2 には上記で合成したポリマー 1 の各物性についても併せて示す。

【 0 0 7 4 】

表2

30

	ポリマー			
	1	6	7	8
中心化合物	DPMP	TMMP	TPMP	9SH
アーム数	6	3	8	9
数平均分子量 (Mn)	4,000	2,300	6,000	7,200
重量平均分子量 (Mw)	5,000	3,100	7,800	9,500
分子量分布 (Mw/ Mn)	1.25	1.35	1.30	1.32
絶対分子量	5,600	2,800	7,500	8,600
アームの数平均分子量 (Mn)	800	800	800	800
酸価 [mgKOH/g]	97	83	87	112
R	1.0	0.8	0.8	0.9

40

【 0 0 7 5 】

50

(ポリマー 9 及び 10)

ポリマー 1 のモノマーと中心化合物を用いて、重合温度を変えたこと以外はポリマー 1 と同様の方法で、分子量分布を変えたポリマー 9 及び 10 を合成した。ポリマー 9 及び 10 の各物性を下記表 3 に示す。なお、表 3 には上記で合成したポリマー 1 の各物性についても併せて示す。

【0076】

表 3

	ポリマー		
	1	9	10
重合温度 [°C]	80	70	60
数平均分子量 (Mn)	4,000	3,800	3,800
重量平均分子量 (Mw)	5,000	5,700	5,900
分子量分布 (Mw/ Mn)	1.25	1.50	1.55
絶対分子量	5,600	6,200	6,200
アームの数平均分子量 (Mn)	800	900	900
酸価 [mgKOH/g]	97	97	97
R	1.0	0.8	0.7

10

20

【0077】

(ポリマー 11 ~ 13)

ポリマー 1 の共重合するモノマーを下記表 4 のように変えたこと以外はポリマー 1 と同様の方法で、モノマーの種類を変えたポリマー 11 ~ 13 を合成した。ポリマー 11 ~ 13 の各物性を下記表 4 に示す。なお、表 4 には上記で合成したポリマー 1 の各物性についても併せて示す。

30

【0078】

表4

	ポリマー			
	1	11	12	13
共重合する モノマー	BzMA/nBMA /AA	BzMAm/nBMA /P-1M	BzMAm/nBMA /SA	BzMAm/nBMA /AA
組成比 (質量比)	65 / 20 / 15	56 / 17 / 27	41 / 11 / 48	65 / 20 / 15
数平均分子量 (Mn)	4,000	4,000	3,900	3,800
重量平均分子量 (Mw)	5,000	5,500	5,300	5,100
分子量分布 (Mw / Mn)	1.25	1.38	1.36	1.34
絶対分子量	5,600	5,600	5,600	5,600
アームの 数平均分子量(Mn)	800	800	800	800
酸価 [mgKOH/g]	97	96	97	97
R	1.0	1.3	1.2	1.1

10

20

30

40

【 0 0 7 9 】

(ポリマー 1 4 ~ 1 7)

ポリマー 1 4 ~ 1 7 は、中心骨格が含硫黄化合物ではないスターポリマーである。これらポリマーはJ. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2006, 44 6659に記述されている重合方法で合成した。

【 0 0 8 0 】

用いたモノマーはBzMAmを63部、nBMA20部、tBMA17部とし、開始剤は、表5中の各物質を用いた。重合後、塩酸、メタノールを加えて重合反応を停止し、共重合したtBMAのt-ブチル基を加水分解してメタクリル酸とし、カルボキシル基とした。下記表5のスキームは各ポリマーを合成する際に用いた中心化合物を前記文献中に記載されているスキーム番号により示したものである。ポリマー14~17の各物性を下記表6に示す。

【 0 0 8 1 】

表5

	ポリマー			
	14	15	16	17
スキーム	17	17	15	15
アーム数	16	16	4	4
開始剤	tBuLi	tBuLi	tBuLi	sBuLi

10

【 0 0 8 2 】

表6

	ポリマー			
	14	15	16	17
数平均分子量 (Mn)	50,000	7,500	8,000	3,500
重量平均分子量 (Mw)	95,000	12,000	14,000	4,000
分子量分布 (Mw/ Mn)	1.90	1.60	1.75	1.14
絶対分子量	250,000	37,000	8,700	8,700
アームの数平均分子量 (Mn)	15,000	2,000	2,000	2,000
酸価 [mgKOH/g]	110	97	97	97
R	1.1	1.2	1.2	1.1

20

30

【 0 0 8 3 】

(ポリマー 1 8 ~ 2 0)

攪拌装置、窒素導入管、還流式冷却装置及び温度計を備えたフラスコにMEK 90部を加え、窒素雰囲気下80℃に昇温した。次いでBzMA 65部、nBA 20部、AA 15部、ポリマーの中心骨格となる中心化合物として4官能チオールPEMP 12部を混合した溶液を2時間かけて滴下し、同時に0.3部のV-59を10部のMEKに溶解した重合開始剤溶液を3時間かけて滴下した。そして、引き続き2時間反応を継続させた。本合成方法のようにモノマーの共重合に最適な重合溶媒中にモノマー混合液を滴下しながら重合することで重合が希薄系で均一に行われるため、Rの値が1に近く(分子量による組成分布を小さく)することができる。

40

【 0 0 8 4 】

得られたポリマー18の酸価は104 mg KOH / gであった。ポリマー18のMEK溶液にポリマーの酸価に対して等mol量のKOHと適量の水とを加えて攪拌した後、減圧条件下にてMEKを除去し、水を加えて25%のポリマー水溶液1を得た。

【 0 0 8 5 】

ポリマー18と同様のモノマーと中心化合物を用いて、重合溶媒と重合温度を変えたこと以外はポリマー18と同様の方法で、 $[M_1(50)/M_2(50)]/[M_1(100)/M_2(100)]$ を変えたポリマー19~20を合成した。ポリマー18~20の各物性を下記表7に示す。

【 0 0 8 6 】

50

表7

	ポリマー		
	18	19	20
重合溶媒	MEK	IPA	THF
重合温度 [°C]	80	80	60
数平均分子量 (Mn)	4,000	4,000	4,000
重量平均分子量 (Mw)	5,800	5,800	6,100
分子量分布 (Mw/Mn)	1.45	1.45	1.53
絶対分子量	5,000	5,000	5,100
アームの数平均分子量 (Mn)	1,100	1,100	1,200
酸価 [mgKOH/g]	104	104	104
R	1.0	0.8	1.2

10

20

【 0 0 8 7 】

(ポリマー 2 1 ~ 2 4)

ポリマー 1 8 で使用したモノマー総量に対する中心化合物の比率を変えたこと以外はポリマー 1 8 と同様の方法で、数平均分子量 (M n) を変えたポリマー 2 1 ~ 2 4 を合成した。ポリマー 2 1 ~ 2 4 の各物性を下記表 8 に示す。

【 0 0 8 8 】

表8

	ポリマー			
	21	22	23	24
数平均分子量 (Mn)	1,900	2,000	10,000	11,000
重量平均分子量 (Mw)	2,850	3,000	15,000	17,000
分子量分布 (Mw/Mn)	1.50	1.50	1.50	1.55
絶対分子量	3,000	3,200	11,000	13,000
アームの数平均分子量 (Mn)	400	400	2,700	3,000
酸価 [mgKOH/g]	112	112	112	112
R	1.2	1.2	1.0	1.1

30

40

【 0 0 8 9 】

(ポリマー 2 5 及び 2 6)

ポリマー 1 8 で使用した中心化合物を T M M P に変更し、モノマー総量に対する中心化合物の比率を変えたこと以外はポリマー 1 8 と同様の方法で、M n の異なるポリマー 2 5 及び 2 6 を合成した。ポリマー 2 5 及び 2 6 の各物性を下記表 9 に示す。

50

【 0 0 9 0 】

表9

	ポリマー	
	25	26
数平均分子量 (Mn)	1,000	900
重量平均分子量 (Mw)	1,300	1,200
分子量分布 (Mw/ Mn)	1.30	1.33
絶対分子量	1,600	1,400
アームの数平均分子量 (Mn)	400	350
酸価 [mgKOH/g]	83	81
R	1.0	1.0

10

【 0 0 9 1 】

20

(ポリマー 2 7 及び 2 8)

ポリマー 1 の重合方法において、重合溶媒をポリマー 2 7 の合成時は I P A を、ポリマー 2 8 の合成時は T H F をそれぞれ 1 0 0 部加えた。次いで B z M A を 6 5 部、n B A を 2 0 部、A A を 1 5 部混合したモノマー混合液、ポリマーの中心骨格となる中心化合物として 4 官能チオール P E M P 1 2 部を加えた。その後、攪拌しながら窒素雰囲気下で、ポリマー 2 7 は 7 0 、ポリマー 2 8 は 6 0 にそれぞれ昇温した。フラスコ内部の温度が設定温度に達したことを確認後、V - 5 9 を 0 . 3 部加え 3 時間攪拌した。その後、V - 5 9 をさらに 0 . 1 部加え 2 時間反応を継続させた。それ以降はポリマー 1 と同様にして R を変えたポリマー 2 7 及び 2 8 を合成した。ポリマー 2 7 及び 2 8 の各物性を下記表 1 0 に示す。

30

【 0 0 9 2 】

表10

	ポリマー	
	27	28
数平均分子量 (Mn)	4,200	4,400
重量平均分子量 (Mw)	6,300	6,800
分子量分布 (Mw/ Mn)	1.50	1.55
絶対分子量	4,800	5,200
アームの数平均分子量 (Mn)	1,100	1,200
酸価 [mgKOH/g]	104	104
R	0.7	1.3

40

【 0 0 9 3 】

50

(ポリマー 29 ~ 34)

ポリマー 1 の共重合するモノマーの組成比（質量比）を下記表 11 のように変えたこと以外はポリマー 1 と同様の方法で、酸価を変えたポリマー 29 ~ 34 を合成した。ポリマー 29 ~ 34 の各物性を下記表 11 に示す。なお、表 11 には上記で合成したポリマー 1 の各物性についても併せて示す。

【 0 0 9 4 】

表 11

		ポリマー						
		1	29	30	31	32	33	34
組成比 (質量比)	BzMA	65	75.4	72.5	72.3	56.9	56.7	41.5
	nBMA	20	20	20	20	20	20	20
	AA	15	4.6	7.5	7.7	23.1	23.3	38.5
数平均分子量 (Mn)		4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
重量平均分子量 (Mw)		5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
分子量分布 (Mw/Mn)		1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
絶対分子量		5,600	5,600	5,600	5,600	5,600	5,600	5,600
アームの 数平均分子量(Mn)		800	800	800	800	800	800	800
酸価 [mgKOH/g]		97	30	49	50	150	151	250
R		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

10

20

30

【 0 0 9 5 】

(ポリマー 35 ~ 38)

ポリマー 1 の共重合するモノマーの組成比（質量比）と中心化合物の比率を下記表 12 のように変えたこと以外はポリマー 1 と同様の方法で、第 1 のモノマーの比率を変えたポリマー 35 ~ 38 を合成した。ポリマー 35 ~ 38 の各物性を下記表 12 に示す。なお、表 12 には上記で合成したポリマー 1 の各物性についても併せて示す。

【 0 0 9 6 】

40

表12

	ポリマー				
	1	35	36	37	38
共重合するモノマー	BzMA/nBMA /AA	BzMA/nBMA /AA	BzMA/nBMA /AA	BzMA/AA	BzMA/AA
組成比 (質量比)	65/20/15	35/50/15	36/49/15	93/7	93/7
使用する中心化合物	DPMP:20部	DPMP:20部	DPMP:20部	DPMP:10部	DPMP:8部
アーム数	6	6	6	6	6
数平均分子量 (Mn)	4,000	4,000	4,000	4,000	4,300
重量平均分子量 (Mw)	5,000	5,000	5,000	5,200	5,600
分子量分布 (Mw/Mn)	1.25	1.25	1.25	1.30	1.30
絶対分子量	5,600	5,600	5,600	9,800	11,600
アームの 数平均分子量 (Mn)	800	800	800	1,500	1,800
第1のモノマーがスターポリマー に占める質量比率 [%]	54	29	30	85	86
酸価 [mgKOH/g]	97	97	97	50	51
R	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

10

20

30

40

【0097】

(ポリマー39及び40)

ポリマー1の共重合するモノマーの組成比(質量比)と中心化合物の比率を下記表13のように変えたこと以外はポリマー1と同様の方法で、第1のモノマー及び第2のモノマーがアームに占める質量比率を変えたポリマー39及び40を合成した。ポリマー39及び40の各物性を下記表13に示す。なお、表13には上記で合成したポリマー1の各物性についても併せて示す。

【0098】

表 13

	ポリマー		
	1	39	40
共重合するモノマー	BzMA/nBMA/AA	BzMA/nBMA/AA	BzMA/nBMA/AA
組成比 (質量比)	65/20/15	32/61/7	33/60/7
使用する中心化合物	DPMP : 20 部	DPMP : 8 部	DPMP : 10 部
数平均分子量 (Mn)	4,000	4,300	4,000
重量平均分子量 (Mw)	5,000	5,600	5,200
分子量分布 (Mw/Mn)	1.25	1.30	1.30
絶対分子量	5,600	11,600	9,800
アームの数平均分子量 (Mn)	800	1,800	1,500
第 1 のモノマーがスターポリマーに占める質量比率 [%]	54	30	30
第 1 のモノマー及び第 2 のモノマーがアームに占める質量比率 [%]	80	39	40
酸価 [mgKOH/g]	97	51	50
R	1.0	1.0	1.0

10

20

30

【 0 0 9 9 】

(ポリマー 4 1)

ポリマー 4 1 は本発明の比較例に使用したスターポリマーである。このポリマーは、共重合鎖に第 1 のモノマーを含まない。ポリマー 1 の芳香族 (メタ) アクリル酸エステルモノマーである B z M A を芳香族 (メタ) アクリル酸エステルモノマーではない S t にした以外はポリマー 1 と同様の方法でポリマー 4 1 を合成した。なお、ポリマー 4 1 は第 1 のモノマーを含んでいないので R の値は求められない。ポリマー 4 1 の各物性を下記表 1 4 に示す。

【 0 1 0 0 】

表 14

	ポリマー 41
数平均分子量 (Mn)	3,500
重量平均分子量 (Mw)	5,200
分子量分布 (Mw/ Mn)	1.49
絶対分子量	3,800
アームの数平均分子量 (Mn)	500
酸価 [mgKOH/g]	97

10

【 0 1 0 1 】

(ポリマー 4 2)

ポリマー 4 2 は本発明の比較例に使用したスターポリマーである。このポリマーでは、アームを構成するモノマーは、 α -エチレン性不飽和モノマーではない。さらにスターポリマーを構成する共重合鎖は、第 1 のモノマーと第 2 のモノマーとの共重合鎖ではない。ポリマーの製法は特開 2 0 0 1 - 4 0 2 5 6 号公報の実施例 1 にしたがった。中心化合物はトリヒドロキシベンゼン、アームを構成するモノマーはエチレンオキサイド、アームの数は 3 本である。なお、ポリマー 4 2 には、第 1 のモノマー及び第 2 のモノマーのいずれも含んでいないので R の値は求められず、酸価も有さない。ポリマー 4 2 の各物性を下記表 1 5 に示す。

20

【 0 1 0 2 】

表 15

	ポリマー 42
数平均分子量 (Mn)	2,500
重量平均分子量 (Mw)	3,500
分子量分布 (Mw/ Mn)	1.40
絶対分子量	3,100
アームの数平均分子量 (Mn)	1,000
酸価 [mgKOH/g]	なし

30

40

【 0 1 0 3 】

(ポリマー 4 3)

ポリマー 4 3 は本発明の比較例に使用したスターポリマーである。このポリマーにおいては、スターポリマーを構成する共重合鎖は、第 1 のモノマーと第 2 のモノマーとの共重合鎖ではない。ポリマーの製法は特開 2 0 0 1 - 4 0 2 5 6 号公報の実施例 1 5 にしたがった。中心化合物は T M M P、アームを構成するモノマーは N , N - ジメチルアクリルアミド、アームの数は 3 本である。なお、ポリマー 4 3 は第 1 のモノマー及び第 2 のモノマ

50

ーのいずれも含んでいないのでRの値は求められず、酸価も有さない。ポリマー43の各物性を下記表16に示す。

【0104】

表16

	ポリマー 43
数平均分子量 (Mn)	1,000
重量平均分子量 (Mw)	1,500
分子量分布 (Mw/Mn)	1.50
絶対分子量	1,300
アームの数平均分子量 (Mn)	300
酸価 [mgKOH/g]	なし

10

【0105】

20

(ポリマー44)

ポリマー44は本発明の比較例に使用したスターポリマーである。このポリマーにおいては、スターポリマーを構成する共重合鎖は、第1のモノマーと第2のモノマーとの共重合鎖ではない。ポリマーの製法は特開平9-249709号公報の参考例1にしたがった。中心化合物はPEMG、アームを構成するモノマーはnBA、2EHA、HEA、アームの数は4本である。なお、ポリマー44は第1のモノマー及び第2のモノマーのいずれも含んでいないのでRの値は求められず、酸価も有さない。ポリマー44の各物性を下記表17に示す。

【0106】

30

表17

	ポリマー 44
数平均分子量 (Mn)	4,500
重量平均分子量 (Mw)	6,800
分子量分布 (Mw/Mn)	1.51
絶対分子量	11,300
アームの数平均分子量 (Mn)	2,700
酸価 [mgKOH/g]	なし

40

【0107】

(ポリマー45)

ポリマー45は本発明の比較例に使用したポリマーで、原料にスターポリマーを含むが、合成されるポリマーはスターポリマーでない。つまり、本発明で用いるような、スターポリマーを構成する共重合鎖が、第1のモノマーと第2のモノマーとの共重合鎖ではない

50

。ポリマーの製法は特開昭 5 9 - 1 2 4 9 2 2 号公報の製造例 1 にしたがった。スターポリマーであるペンタエリスリトールポリマーとイソホロン系イソシアネートで架橋し、ペンタエリスリトールポリマーのヒドロキシル基に無水フタル酸を付加させたもので合成されるポリマーはスターポリマーではない。なお、ポリマー 4 5 は第 1 のモノマー及び第 2 のモノマーのいずれも含んでいないので R の値は求められない。ポリマー 4 5 の各物性を下記表 1 8 に示す。

【 0 1 0 8 】

表 18

	ポリマー 45
数平均分子量 (Mn)	1,100
重量平均分子量 (Mw)	2,400
分子量分布 (Mw/ Mn)	2.18
絶対分子量	11,300
アームの数平均分子量 (Mn)	不明
酸価 [mgKOH/g]	20

10

20

【 0 1 0 9 】

(ポリマー 4 6)

ポリマー 4 6 は本発明の比較例に使用したスターポリマーである。このスターポリマーは単離可能な中心骨格を持たず、スターポリマーを構成する共重合鎖が、第 1 のモノマーを含まない。ポリマーの製法は特開 2 0 0 0 - 1 6 9 7 7 1 号公報のスターポリマー 1 の合成方法にしたがった。アームを構成するモノマーは第 1 のモノマーではない n B M A と M A A であり、アームの片末端に重合した E G D M A の架橋によりスターポリマーとしたものである。アームの数は制御不能のため分布を有しており一義的に定められない。なお、ポリマー 4 6 は第 1 のモノマーを含んでいないので R の値は求められない。ポリマー 4 6 の各物性を下記表 1 9 に示す。

30

【 0 1 1 0 】

表 19

	ポリマー 46
数平均分子量 (Mn)	20,000
重量平均分子量 (Mw)	28,000
分子量分布 (Mw/ Mn)	1.40
絶対分子量	80,000
アームの数平均分子量 (Mn)	5,000
酸価 [mgKOH/g]	110

40

50

【 0 1 1 1 】

(ポリマー 4 7)

ポリマー 4 7 は本発明の比較例に使用したスターポリマーである。このスターポリマーは中心骨格を有しておらず、当然のことながら単離可能な中心骨格を持っていない。ポリマー 4 6 と同様に特開 2 0 0 0 - 1 6 9 7 7 1 号公報のスターポリマー 1 の合成方法を用いてアームを構成するモノマーを下記表 2 0 に示す通りとした。下記表 2 0 中で B z M A / n B M A / M A A はこの 3 種のモノマーがランダムに配置されていることを示す。また、下記表 2 0 中の記号「 / / E G D M A 」は E G D M A がアームの片末端にブロック化されて共重合されていることを示す。特開 2 0 0 0 - 1 6 9 7 7 1 号公報には、アームを構成するモノマーに芳香族（メタ）アクリル酸エステル又は芳香族（メタ）アクリルアミドを含まない。しかし、性能を比較しやすくするため、あえて、芳香族（メタ）アクリル酸エステルである B z M A を共重合させた場合について述べる。ポリマー 4 7 の各物性を下記表 2 0 に示す。

10

【 0 1 1 2 】

表 20

	ポリマー 47
共重合するモノマー	BzMA/nBMA/MAA//EGDMA
組成比（質量比）	65／6／15／／14
数平均分子量（Mn）	7,000
重量平均分子量（Mw）	9,000
分子量分布（Mw／Mn）	1.29
絶対分子量	32,000
アームの数平均分子量（Mn）	2,000
酸価 [mgKOH／g]	98
R	1.2

20

30

【 0 1 1 3 】

(ポリマー 4 8)

ポリマー 4 8 は本発明の比較例に使用した直鎖状ポリマーである。分子量分布を 1 . 5 以下とするためリビングアニオン重合で合成を行った。合成方法は新高分子実験学 2 高分子の合成・反応（ 1 ）付加系高分子の合成 高分子学会編を参考にした。直鎖状ポリマーのモノマー組成は下記表 2 1 に示す通りとした。重合に際し、実験装置及び実験手順は「新高分子実験学 2 」高分子の合成・反応（ 1 ）付加系高分子の合成 高分子学会編 2 1 2 頁に記載の実験例 2 . 4 . 1 を用いた。溶媒をトルエン 1 0 0 部、開始剤を t B u L i / トリブチルアルミニウムを 2 部用い、重合温度を - 7 8 、反応時間を 2 4 時間とした。反応後、塩酸 / メタノールを加えて停止反応を行うと同時に t B M A の加水分解反応を行って M A A とした。その後過剰のヘキサンを加えてポリマーを析出させて、真空乾燥を行った。酸価で示される値と当量の K O H とイオン交換水を加えて、 2 5 % のポリマー 4 8 水溶液を得た。ポリマー 4 8 の各物性を下記表 2 1 に示す。

40

【 0 1 1 4 】

表21

	ポリマー 48
共重合するモノマー	BzMA/nBMA/tBMA
組成比 (質量比)	63/20/17
数平均分子量 (Mn)	4,000
重量平均分子量 (Mw)	4,800
分子量分布 (Mw/Mn)	1.20
酸価 [mgKOH/g]	98
R	1.0

10

【 0 1 1 5 】

< 顔料分散液の調製 >

(ブラック顔料分散液の調製)

- ・ポリマー水溶液 1 (固形分濃度 2 5 %) 2 0 部
- ・ 2 - ピロリドン 1 0 部
- ・イオン交換水 5 5 部

20

【 0 1 1 6 】

上記成分を混合し、ウォーターバスで 7 0 に加温し、攪拌下で樹脂分を完全に溶解させた。この溶液にカーボンブラック (ナイペックス 1 8 0 I Q ; デグサ製) 1 5 部を加え、3 0 分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行ってブラック顔料分散液 1 を得た。

- ・分散機：超高压ホモジナイザー NM 2 - L 2 0 0 A R (吉田機械興業製)
- ・処理圧力：1 5 0 M P a
- ・処理パス：1 0 パス

30

【 0 1 1 7 】

また、ポリマー水溶液 2 ~ 4 8 のそれぞれを用いて、ブラック顔料分散液 1 のポリマー水溶液 1 を変えた以外はブラック顔料分散液 1 と同様の方法でブラック顔料分散液 2 ~ 4 8 をそれぞれ調製した。

【 0 1 1 8 】

(シアン顔料分散液の調製)

- ・ポリマー水溶液 1 (固形分濃度 2 5 %) 2 0 部
- ・ 2 - ピロリドン 1 0 部
- ・イオン交換水 5 5 部

40

【 0 1 1 9 】

上記成分を混合し、ウォーターバスで 7 0 に加温し、樹脂分を完全に溶解させた。この溶液にシアン顔料 (IRGALITE Blue 8700 ; チバスペシャリティケミカルズ製) 1 5 部を加え、3 0 分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行ってシアン顔料分散液を得た。

- ・分散機：ビーズミル U A M - 0 1 5 (製品名) (寿工業製)
- ・使用ビーズ：0 . 0 5 m m 径ジルコニアビーズ
- ・ビーズ充填率：7 0 % (嵩比重換算)
- ・ローター回転数：4 2 . 1 H z

【 0 1 2 0 】

(マゼンタ顔料分散液の調製)

50

上記シアン顔料分散液における顔料をシアン顔料からマゼンタ顔料（CROMOPHTAL Pink PT；チバスペシャリティケミカルズ製）とした以外はシアン顔料分散液と同じ方法によりマゼンタ顔料分散液を調製した。

【0121】

（イエロー顔料分散液の調製）

上記シアン顔料分散液における顔料をシアン顔料からイエロー顔料（IRGALITE Yellow GS；チバスペシャリティケミカルズ製）とした以外はシアン顔料分散液と同じ方法によりイエロー顔料分散液を調製した。

【0122】

<インクの調製>

（ブラックインクの調製）

上記のブラック顔料分散液1を使用し、下記に示す各成分を混合し、ブラックインク1とした。

・ブラック顔料分散液1（顔料濃度として5部）	33部
・グリセリン	10部
・エチレングリコール	5部
・PEG1,000	5部
・AE100	0.5部
・イオン交換水	46.5部

【0123】

また、ブラック顔料分散液2～48を用いてブラックインク1のブラック顔料分散液1を変えた以外は、ブラックインク1と同様の方法でブラックインク2～48をそれぞれ調製した。

【0124】

（シアンインクの調製）

ブラックインク1において、ブラック顔料分散液1をシアン顔料分散液とした以外はブラックインク1と同様にしてシアンインクを調製した。

【0125】

（マゼンタインクの調製）

ブラックインク1において、ブラック顔料分散液1をマゼンタ顔料分散液とした以外はブラックインク1と同様にしてマゼンタインクを調製した。

【0126】

（イエローインクの調製）

ブラックインク1において、ブラック顔料分散液1をイエロー顔料分散液とした以外はブラックインク1と同様にしてイエローインクを調製した。

【0127】

<インクの評価>

（発色性）

上記で得られた各ブラックインクをそれぞれインクカートリッジに充填し、このインクカートリッジをインクジェット記録装置 PIXUS iP4100（キヤノン製）に搭載した。そして、記録モードを普通紙・標準モードとして、キヤノン普通紙ホワイトSW-101（キヤノン製）に記録デューティが100%であるベタ画像を記録して記録物を作製した。得られた記録物について、ベタ画像の部分における光学濃度 OD_1 を測定することにより発色性の評価を行った。光学濃度は、反射濃度計RD-19I（Gretag Macbeth製）を用いて測定した。発色性の評価基準は以下の通りである。評価結果を表22に示す。

A：1.5 < OD_1

B：1.4 < OD_1 1.5

C：1.2 < OD_1 1.4

D：1.0 < OD_1 1.2

E： OD_1 1.0であるか、又はベタ画像がかすれていた（吐出不良が起きた）

【 0 1 2 8 】

(文字品位)

上記で得られた各ブラックインクをそれぞれインクカートリッジに充填し、このインクカートリッジをインクジェット記録装置 PIXUS iP4100 (キヤノン製) に搭載した。そして、記録モードを普通紙・標準モードとして、キヤノン普通紙ホワイト SW - 101 (キヤノン製) に文字を記録した記録物を作製した。得られた記録物について、文字の部分におけるラジエツトネス値 Rag を測定することにより文字品位の評価を行った。ラジエツトネス値は、画像評価装置 Personal IAS (QEA 製) を用いて測定した。文字品位の評価基準は以下の通りである。評価結果を表 22 に示す。

A : $Rag < 10$ B : 10 $Rag < 15$ C : 15 $Rag < 20$ D : 20 $Rag < 30$ E : 30 Rag であるか、又は文字がかすれていた (吐出不良が起きた)

10

【 0 1 2 9 】

(耐ブリーディング性)

上記で得られた各ブラックインクをそれぞれインクカートリッジに充填し、このインクカートリッジと、染料インクとして、BCI - 7 イエローインクとをインクジェット記録装置 PIXUS iP4100 (キヤノン製) に搭載した。そして、記録モードを普通紙・標準モードとして、キヤノン普通紙ホワイト SW - 101 (キヤノン製) に染料インクで形成したベタ画像の上にブラックインクで文字を記録した記録物を作成した。得られた記録物について、文字の部分におけるラジエツトネス値 Rag を測定することにより耐ブリーディング性の評価を行った。ラジエツトネス値は、画像評価装置 Personal IAS (QEA 製) を用いて測定した。耐ブリーディング性の評価基準は以下の通りである。評価結果を表 22 に示す。

A : $Rag < 10$ B : 10 $Rag < 15$ C : 15 $Rag < 20$ D : 20 $Rag < 30$ E : 30 Rag であるか、又は文字がかすれていた (吐出不良が起きた)

20

30

【 0 1 3 0 】

(顔料の分散安定性)

上記で得られた各ブラックインクについて、各インク中の顔料の平均粒子径を測定することで、分散安定性の評価を行った。顔料の平均粒子径 (体積平均粒子径) D_{50} は、ナノトラック粒度分布測定装置 UPA-EX150 (日機装製) を用いて測定した。分散安定性の評価基準は以下の通りである。評価結果を表 22 に示す。

A : $D_{50} < 90$ B : 90 $D_{50} < 100$ C : 100 $D_{50} < 120$ D : 120 $D_{50} < 150$ E : 150 D_{50}

40

【 0 1 3 1 】

(インクの保存安定性)

上記の顔料の分散安定性の評価において測定した各ブラックインク中の顔料の平均粒子径の値を D_{50-1} とした。また、上記で得られた各ブラックインクを温度 60 の恒温槽中にて 1 週間保存した後、各ブラックインク中の顔料の平均粒子径の値 D_{50-2} を上記と同様の装置を用いて測定した。得られた D_{50-1} 及び D_{50-2} の各値から、これらの比 $P = D_{50-2} / D_{50-1}$ の値を求め、インクの保存安定性の評価を行った。インクの保存安定性の評価基準は以下の通りである。評価結果を表 22 に示す。

A : 0.95 $P < 1.1$

50

B : 0 . 9 0 P < 0 . 9 5、又は 1 . 1 P < 1 . 2

C : 0 . 8 5 P < 0 . 9 0、又は 1 . 2 P < 1 . 5

D : 0 . 7 P < 0 . 8 5、又は 1 . 5 P < 2 . 0

E : P < 0 . 7、又は 2 . 0 P

上記 5 種の評価項目において、評価基準の A ~ C を許容できるレベル、D 及び E を許容できないレベルとした。

【 0 1 3 2 】

表 22 - 1

	ブラックインクの No.	インク中のポリマー	発色性	文字品位	耐フリーティング性	顔料の分散安定性	インクの保存安定性
実施例 1	1	1	A	A	A	A	A
実施例 2	2	2	B	B	B	A	B
実施例 3	3	3	A	A	A	A	A
実施例 4	4	4	A	A	A	A	A
実施例 5	5	5	B	A	B	B	B
実施例 6	6	6	A	A	A	A	A
実施例 7	7	7	A	A	A	A	A
実施例 8	8	8	B	A	B	B	B
実施例 9	9	9	A	A	A	A	A
実施例 10	10	10	A	B	B	B	B
実施例 11	11	11	B	B	B	C	C
実施例 12	12	12	B	B	B	B	C
実施例 13	13	13	A	A	B	B	B
実施例 14	14	14	C	C	C	C	C
実施例 15	15	15	B	C	C	B	C
実施例 16	16	16	B	B	C	C	C
実施例 17	17	17	B	B	B	B	C
実施例 18	18	18	A	A	A	A	A
実施例 19	19	19	A	A	A	A	A
実施例 20	20	20	A	A	A	A	A
実施例 21	21	21	B	B	B	C	B
実施例 22	22	22	A	A	A	A	A
実施例 23	23	23	A	A	A	A	A
実施例 24	24	24	A	B	B	B	B
実施例 25	25	25	B	B	B	C	B

【 0 1 3 3 】

表 22 - 2

	フックイン の No.	インク中の ポリマー	発色性	文字品位	耐フ ィング性	顔料の 分散安定性	インクの 保存安定性
実施例 26	26	26	B	B	C	C	C
実施例 27	27	27	B	A	A	A	C
実施例 28	28	28	B	B	C	C	C
実施例 29	29	29	A	A	A	C	B
実施例 30	30	30	A	A	A	B	B
実施例 31	31	31	A	A	A	A	A
実施例 32	32	32	A	A	A	A	A
実施例 33	33	33	B	B	B	A	A
実施例 34	34	34	B	B	B	B	B
実施例 35	35	35	A	A	A	C	C
実施例 36	36	36	A	A	A	A	A
実施例 37	37	37	A	A	A	A	A
実施例 38	38	38	A	A	A	C	C
実施例 39	39	39	A	A	A	C	C
実施例 40	40	40	A	A	A	A	A

10

20

30

表 22 - 3

	ブラックインク のNo.	インク中の ホリマー	発色性	文字品位	耐ブリー ディング性	顔料の 分散安定性	インクの 保存安定性
比較例 1	41	41	D	E	E	B	B
比較例 2	42	42	E	E	E	E	E
比較例 3	43	43	E	E	E	E	E
比較例 4	44	44	— (*1)	— (*1)	— (*1)	— (*1)	— (*1)
比較例 5	45	45	E	E	E	D	E
比較例 6	46	46	E	E	E	E	E
比較例 7	47	47	D	E	E	C	E
比較例 8	48	48	D	E	E	B	C

(*1) 分散不可であった

10

20

【 0 1 3 5 】

< 反応液の調製 >

下記に示す各成分を混合し、ろ過して、反応液を調製した。

- ・ ジエチレングリコール 1 0 . 0 部
- ・ メチルアルコール 5 . 0 部
- ・ 硝酸マグネシウム 3 . 0 部
- ・ A E 1 0 0 0 . 1 部
- ・ イオン交換水 8 1 . 9 部

30

【 0 1 3 6 】

< インクセット、インクと反応液とのセットの評価 >

(インクセットの評価)

上記で得られた、ブラックインク 1 と、シアン、マゼンタ、及びイエローの各カラーインクとを組み合わせ、インクセットとした。このインクセットを構成する各インクをキヤノン普通紙ホワイト S W - 1 0 1 (キヤノン製) に、各インクがそれぞれ接触するように記録して記録物を作製した。

【 0 1 3 7 】

発色性 (ブラックインク) 及び文字品位の評価は、上記と同様の方法及び基準で行った。耐ブリーディング性の評価は、染料インクに代えてシアン、マゼンタ、及びイエローの各カラーインクを用いること以外は上記と同様の方法及び基準で行った。また、顔料の分散安定性及びインクの保存安定性の評価は、各カラーインクについて上記と同様の方法及び基準で行った。評価結果を表 2 3 に示す。

40

【 0 1 3 8 】

さらに、シアン、マゼンタ、及びイエローの各カラーインクを用いて、上記の発色性の評価と同様の方法で得た記録物 (記録デューティが 1 0 0 % であるベタ画像) について、画像の色相を測定した。具体的には、各色の画像について、C I E で規定される色差表示法である $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* 座標及び b^* 座標を、反射濃度計 R D - 1 9 I (Gre tag Macbeth 製) を用いて測定し、下記式で定義される彩度 C^* の値を算出した。得られた C^* の値により彩度の評価を行った。なお、彩度 C^* の値が大きいほど発色性が高いことを示す。評価結果を表 2 3 に示す。

50

$$C^* = \{ (a^*)^2 + (b^*)^2 \}^{1/2}$$

【0139】

(インクと反応液とのセットの評価)

また、上記で得られた、反応液と、ブラックインク1と、シアン、マゼンタ、及びイエローの各カラーインクとを組み合わせるインクと反応液とのセットとした。このセットを構成する反応液をキヤノン普通紙ホワイトSW-101(キヤノン製)に先に付与した後、反応液と各インクとがそれぞれ接触するように、ブラックインク1、シアン、マゼンタ、及びイエローの各カラーインクを記録して記録物を作製した。

【0140】

発色性(ブラックインク)及び文字品位の評価は、反応液を用いること以外は上記と同様の方法及び基準で行った。耐ブリーディング性の評価は、染料インクに代えてシアン、マゼンタ、及びイエローの各カラーインクを用い、かつ反応液を用いること以外は上記と同様の方法及び基準で行った。評価結果を表23に示す。

10

【0141】

さらに、反応液と、シアン、マゼンタ、及びイエローの各カラーインクとを用いて、上記の発色性の評価と同様の方法で得た記録物(記録デューティが100%であるベタ画像)について、画像の色相を測定した。具体的には、各色の画像について、CIEで規定される色差表示法である $L^*a^*b^*$ 表色系における a^* 座標及び b^* 座標を、反射濃度計RD-19I(Gretag Macbeth製)を用いて測定し、下記式で定義される彩度 C^* の値を算出した。得られた C^* の値により彩度の評価を行った。なお、彩度 C^* の値が大きいほど発色性が高いことを示す。評価結果を表23に示す。

20

$$C^* = \{ (a^*)^2 + (b^*)^2 \}^{1/2}$$

【0142】

表 23

		実施例 41	実施例 42
		インクセット	インクと反応液とのセット
発色性	ブラックインク	A	A
	シアンインク	52	56
	マゼンタインク	60	67
	イエローインク	85	90
文字品位	ブラックインク	A	A
	シアンインク	A	A
	マゼンタインク	A	A
	イエローインク	A	A
耐ブリーディング性	ブラックインク	A	A
	シアンインク	A	A
	マゼンタインク	A	A
	イエローインク	A	A
顔料の分散安定性	ブラックインク	A	
	シアンインク	A	
	マゼンタインク	A	
	イエローインク	A	
インクの安定性	ブラックインク	A	
	シアンインク	A	
	マゼンタインク	A	
	イエローインク	A	

10

20

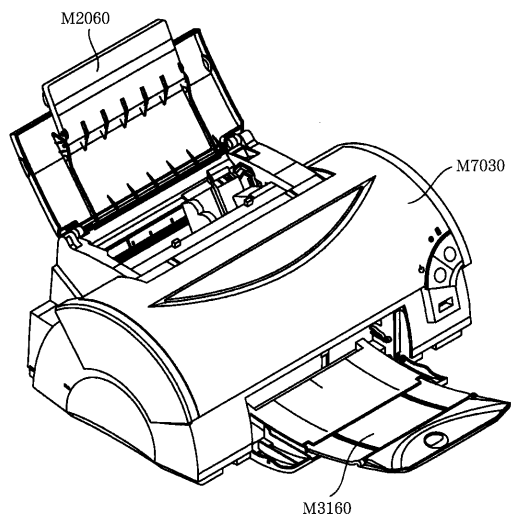
30

40

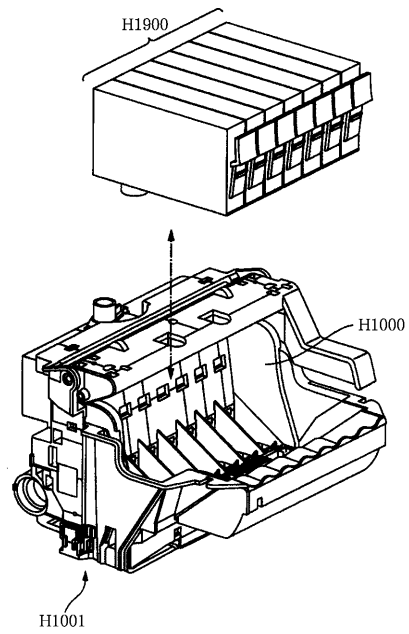
【 0 1 4 3 】

表 2 3 から、インクセットを構成するインクとして本発明のインクを複数用いることで、反応液を使用しないインクセットであっても発色性、文字品位、耐ブリーディング性が良好であることがわかった。また、このインクセットを構成する各インクに、さらに反応液を併用することで、発色性が特に向上することがわかった。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H186 AB03 AB31 AB56 AB57 BA10 DA14 FA14 FB15 FB16 FB17
FB25 FB29 FB30 FB48 FB54 FB57
4J039 AD01 AD09 AD10 AD12 AD17 BC54 EA21 EA42 EA47 EA48
GA24