

(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2014-24975

(P2014-24975A)

(43) 公開日 平成26年2月6日(2014.2.6)

(51) Int.Cl.

**C09D 11/00** (2014.01)  
**B41M 5/00** (2006.01)  
**B41J 2/01** (2006.01)

F 1

C09D 11/00  
B41M 5/00  
B41J 3/04

テーマコード (参考)

2C056  
2H186  
4JO39

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号

特願2012-167055 (P2012-167055)

(22) 出願日

平成24年7月27日 (2012.7.27)

(71) 出願人 000002886

D I C 株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(74) 代理人 100124970

弁理士 河野 通洋

(72) 発明者 松岡 龍一

大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社堺工場内

(72) 発明者 北田 満

大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社堺工場内

F ターム (参考) 2C056 EA04 EA13 FC01

2H186 BA11 DA12 FB11 FB15 FB16

FB17 FB25 FB29 FB30 FB48

FB54

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク及びインクジェット印刷用インク

## (57) 【要約】

【課題】本発明が解決しようとする課題は、インクの優れた吐出安定性や保存安定性等を維持し、かつ、非常に優れた耐擦過性や耐アルカリ性等の耐久性を備えた印刷画像を形成可能なインクジェット印刷用インクを提供することである。

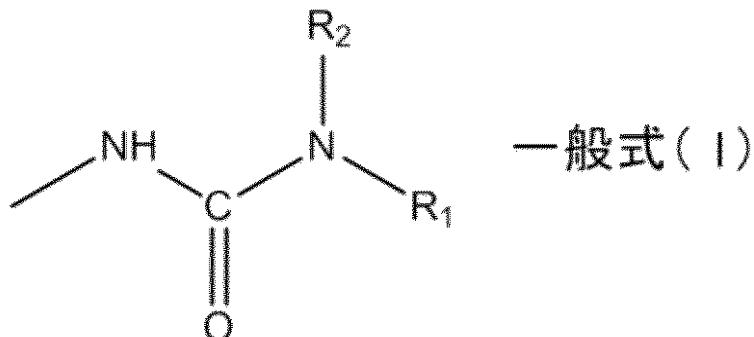
【解決手段】本発明は、所定の構造を有するポリウレタン (A) と、水性媒体 (B) とを含有するインクであって、前記ポリウレタン (A) が、前記ポリウレタン (A) 全量に対して、前記一般式 (1) で示される構造を 0.1 質量 % ~ 1.9 質量 % の範囲で有するものであることを特徴とするインクに関するものである。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記一般式(Ⅰ)で示される構造を有するポリウレタン(A)と、水性媒体(B)とを含有するインクであって、前記ポリウレタン(A)が、前記ポリウレタン(A)全量に対して、前記一般式(Ⅰ)で示される構造を0.1質量%~1.9質量%の範囲で有するものであることを特徴とするインク。



10

[一般式(Ⅰ)中のR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ独立して水素原子または有機基を表す。]

## 【請求項 2】

さらに、アクリル樹脂またはスチレン-アクリル樹脂と、顔料とを含有する請求項1に記載のインク。

20

## 【請求項 3】

請求項1または2に記載のインクからなるインクジェット印刷用インク。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、インクジェット印刷法をはじめとする様々な印刷法によって印刷する際に使用可能なインクに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、成長が著しいインクジェット印刷関連業界では、インクジェットプリンターの高性能化やインクの改良等が飛躍的に進み、一般家庭でも容易に銀塩写真並みの高光沢で高精細な画像を得ることが可能となりつつある。

30

## 【0003】

なかでもインクについては、従来の染料インクから顔料インクへの移行や、溶剤系から水系への移行等の、高画質化と環境負荷低減とを目的とした改良が急速に進められており、現在は、水系の顔料インクをベースとしたインク開発が積極的に行われている。

## 【0004】

また、前記インクには、インクジェットプリンター等の高性能化に伴って、年々、一層高いレベルの性能が要求されるようになっており、例えば、インクの良好な吐出安定性や保存安定性等を損なうことなく、印刷画像表面に外力が加わった場合に生じうる摩擦等によって、顔料の欠落に起因した印刷画像の色落ちや劣化等を防止できるレベルの耐擦過性や、ガラスクリーナーをはじめとする各種洗浄剤が印刷画像表面に付着した場合に印刷画像のにじみや色落ちを引き起こさないレベルの耐薬品性等の耐久性が、近年強く求められている。

40

## 【0005】

前記耐擦過性に優れたインクとしては、例えば、顔料、水性樹脂及び水性媒体を含むインクジェット記録用インクにおいて、前記水性樹脂が有機ジイソシアネートと、ポリオキシエチレン構造を有するジオールとを反応させて得られるポリウレタン樹脂であって、前記ポリウレタン樹脂がカルボキシル基を有し、かつ特定の酸価、数平均分子量、及び特定量の前記ポリオキシエチレン構造を有するものであるインクジェット記録用インクが知ら

50

れている（例えば、特許文献1参照。）。

【0006】

前記インクジェット記録用インクを用いて印刷して得られた画像は、例えば紙間の擦れ等に起因した顔料の脱落を防止できる等、ある程度の耐擦過性を有するものであった。

【0007】

しかし、インクジェット印刷物の使用分野が広範となるのに伴い、より一層の高いレベルの耐擦過性が求められるなかで、前記インクジェット記録用インクを用いて形成された印刷画像は、例えば極所的に強い外力が加わった場合等に、依然として顔料の脱落等に起因した印刷画像の色落ちや劣化や損傷を引き起こす場合があった。また、前記インクジェット記録用インクを用いて印刷して得られた画像は、その表面に、例えばアルカリ性洗浄剤等が付着した場合に、印字表面に浮きやにじみが発生するという問題があった。

10

【0008】

以上のように、インクの良好な吐出安定性や保存安定性等を損なうことなく、非常に優れた耐擦過性と優れた耐アルカリ性とを両立した印刷画像を形成できるインクが産業界から求められているものの、それらを備えたインクは、未だ見いだされていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2000-1639号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明が解決しようとする課題は、インクの優れた吐出安定性や保存安定性等を維持し、かつ、非常に優れた耐擦過性や耐アルカリ性等の耐久性を備えた印刷画像を形成可能なインクを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者等は、前記課題を解決すべく検討した結果、下記特定の構造(I)を有するポリウレタンを含むインクであれば、インクの優れた吐出安定性や保存安定性等を維持し、かつ、非常に優れた耐擦過性や耐アルカリ性等の耐久性を備えた印刷画像を形成可能ることを見出した。

30

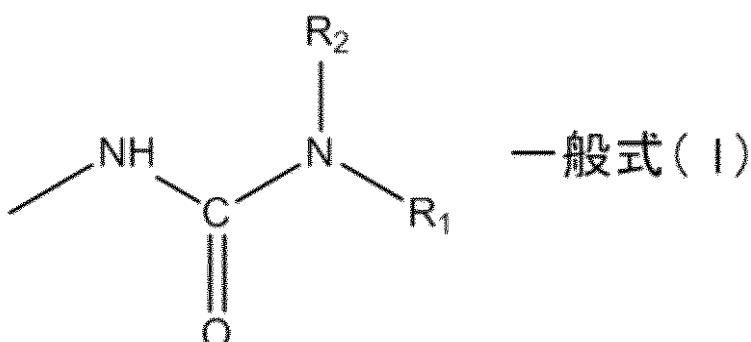
【0012】

すなわち、本発明は、下記一般式(I)で示される構造を有するポリウレタン(A)と、水性媒体(B)とを含有するインクであって、前記ポリウレタン(A)が、前記ポリウレタン(A)全量に対して、前記一般式(I)で示される構造を0.1質量%～1.9質量%の範囲で有することであることを特徴とするインクに関するものである。

40

【0013】

【化1】



【0014】

[一般式(I)中のR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ独立して水素原子または有機基を表す。]

50

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明のインクであれば、インクの優れた吐出安定性や保存安定性等を維持し、かつ、強い外力が加わった場合であっても顔料の脱落等を引き起こすことなく、高精細な印刷画像を維持することが可能となり、銀塩写真並みの耐擦過性、優れた耐アルカリ性等の耐久性を付与できることから、例えば、インクジェット印刷による写真印刷や、インクジェット印刷による高速印刷によって得られた印刷物を、屋外広告等をはじめとする様々な場面で使用することが可能となる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

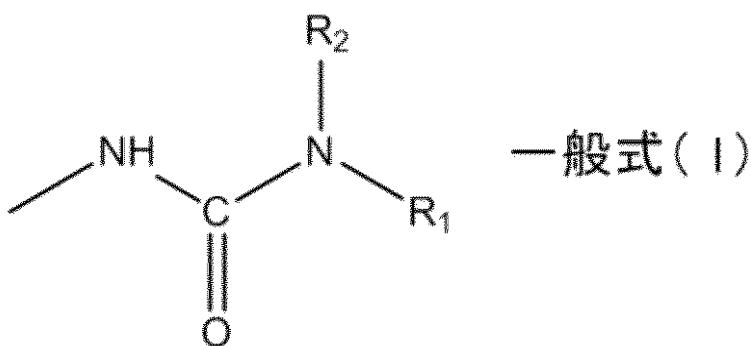
本発明のインクは、下記一般式(I)で示される構造を有するポリウレタン(A)と、水性媒体(B)と、必要に応じてその他の添加剤を含有するインクであって、前記ポリウレタン(A)が、前記ポリウレタン(A)全量に対して、前記一般式(I)で示される構造を0.1質量%~1.9質量%の範囲で有するものであることを特徴とするものである。

## 【0017】

前記ポリウレタン(A)が有する前記一般式(I)で示される構造は、ウレア結合を含む構造である。前記一般式(I)で示される構造は、ポリウレタン(A)全量に対して0.1質量%~1.9質量%の範囲で含まれることが、インクの優れた吐出安定性や保存安定性等を維持し、かつ、優れた耐久性を付与するうえで必要であり、0.2質量%~1.5質量%の範囲で含まれることがより好ましい。

## 【0018】

## 【化2】



10

20

30

## 【0019】

[一般式(I)中のR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ独立して水素原子または有機基を表す。]

前記一般式(I)中のR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>として使用可能な有機基としては、水酸基等の官能基をはじめ、アルキル基や、芳香族構造、脂肪族構造等が挙げられる。

## 【0020】

前記一般式(I)中のR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>に使用可能なアルキル基としては、例えばメチル基やエチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられ、前記芳香族構造としてはベンジル基等が挙げられ、前記脂肪族構造としてはシクロヘキシル基等が挙げられる。

## 【0021】

また、前記有機基としては、例えばアルキルアミンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとがマイケル付加反応して得られたアルキル[(メタ)アクリル酸アルキルエステル]モノアミン等の残基等が挙げられる。

## 【0022】

前記一般式(I)中のR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>としては、それぞれアルキル基、水酸基であることが、インクの優れた吐出安定性や保存安定性等を維持し、かつ、優れた耐久性をより一層向上するうえで好ましい。

40

50

## 【0023】

また、前記ポリウレタン( A )としては、インクの優れた吐出安定性や保存安定性等を維持し、かつ、より一層優れた耐久性を付与する観点から、比較的低分子量のものを使用することが好ましい。具体的には、前記ポリウレタン( A )としては、8,000~100,000の範囲の重量平均分子量を有するものを使用することが好ましく、10,000~30,000の範囲の重量平均分子量を有するものを使用することが好ましい。

## 【0024】

また、前記ポリウレタン( A )は、水性媒体( B )中に分散した状態で存在しうるものであることが好ましい。前記ポリウレタン( A )を水性媒体( B )中に分散する方法としては、界面活性剤を使用する方法や、前記ポリウレタン( A )として親水性基を有するものを使用する方法が挙げられる。

10

## 【0025】

前記親水性基としては、例えばアニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基を使用できる。なかでもアニオン性基及びカチオン性基のいずれか一方または両方を組み合わせ使用することがより好ましく、アニオン性基を使用することが特に好ましい。

## 【0026】

前記アニオン性基としては、例えばカルボキシル基、カルボキシレート基、スルホン酸基、スルホネート基等を使用することができ、なかでも、前記カルボキシル基やスルホン酸基の一部または全部が塩基性化合物等によって中和されたカルボキシレート基やスルホネート基を使用することが、良好な分散安定性を付与するうえで好ましい。また、前記カチオン性基としては、例えば3級アミノ基等を使用することができる。また、前記ノニオン性基としては、ポリオキシエチレン構造等が挙げられる。

20

## 【0027】

前記親水性基は、前記ポリウレタン( A )全体に対して15mmol/kg~2,000mmol/kgの範囲で存在することが好ましく、500mmol/kg~1,000mmol/kgの範囲であることが、優れた保存安定性や吐出安定性を備えたインク用バインダーを得るうえでより好ましい。

## 【0028】

次に、前記ポリウレタン( A )の製造方法について説明する。

30

前記ポリウレタン( A )は、従来知られるポリオールとポリイソシアネートとを反応させることによって、イソシアネート基を有するポリウレタンを製造し、次いで、前記イソシアネート基を有するポリウレタンとアミンとを反応させウレア結合を形成することによって、前記一般式( I )で示される構造を備えたポリウレタン( A )を製造することができる。

## 【0029】

前記ポリウレタン( A )の製造に使用可能な親水性基を有するポリオールとしては、例えば、アニオン性基を有するポリオール、カチオン性基を有するポリオール、及びノニオン性基を有するポリオールを使用することができ、なかでもアニオン性基を有するポリオールまたはカチオン性基を有するポリオールを使用することが好ましい。

## 【0030】

前記アニオン性基を有するポリオールとしては、例えばカルボキシル基を有するポリオールや、スルホン酸基を有するポリオールを使用することができる。

40

## 【0031】

前記カルボキシル基を有するポリオールとしては、例えば2,2'-ジメチロールプロピオン酸、2,2'-ジメチロールブタン酸、2,2'-ジメチロール酪酸、2,2'-ジメチロール吉草酸等を使用することができ、なかでも2,2'-ジメチロールプロピオン酸を使用することが好ましい。また、前記カルボキシル基を有するポリオールと各種ポリカルボン酸とを反応させて得られるカルボキシル基を有するポリエステルポリオールも使用することもできる。

## 【0032】

50

前記スルホン酸基を有するポリオールとしては、例えば5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホフタル酸、5[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸等のジカルボン酸、及びそれらの塩と、前記低分子量ポリオールとを反応させて得られるポリエステルポリオールを使用することができる。

## 【0033】

前記カルボキシル基を有するポリオールやスルホン酸基を有するポリオールは、前記ポリウレタン(A)の酸価が10~70となる範囲で使用することが好ましく、10~60となる範囲で使用することがより好ましく、30~50となる範囲で使用することが特に好ましい。なお、本発明で言う酸価は、前記ポリウレタン(A)の製造に使用したカルボキシル基含有ポリオール等の酸基を有する化合物の使用量に基づいて算出した理論値である。

10

## 【0034】

前記アニオン性基は、それらの一部または全部が塩基性化合物等によって中和されていることが、良好な水分散性を発現するうえで好ましい。

## 【0035】

前記アニオン性基を中和する際に使用可能な塩基性化合物としては、例えばアンモニア、トリエチルアミン、モルホリン、モノエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等の沸点が200℃以上の有機アミンや、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を含む金属水酸化物等を使用することができる。前記塩基性化合物は、得られるインクの水分散安定性を向上させる観点から、塩基性化合物/アニオン性基=0.5~3.0(モル比)となる範囲で使用することが好ましく、0.9~2.0(モル比)となる範囲で使用することがより好ましい。

20

## 【0036】

また、前記カチオン性基を有するポリオールとしては、例えば3級アミノ基を有するポリオールを使用することができ、具体的にはN-メチル-ジエタノールアミンや、1分子中にエポキシを2個有する化合物と2級アミンとを反応させて得られるポリオールなどを使用することができる。

## 【0037】

前記カチオン性基は、その一部または全部が、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、コハク酸、グルタル酸、酒石酸、アジピン酸等の酸性化合物で中和されていることが好ましい。

30

## 【0038】

また、前記カチオン性基としての3級アミノ基は、その一部または全部が4級化されていることが好ましい。前記4級化剤としては、例えばジメチル硫酸、ジエチル硫酸、メチルクロライド、エチルクロライド等を使用することができ、ジメチル硫酸を使用することが好ましい。

## 【0039】

また、前記ノニオン性基を有するポリオールとしては、エチレンオキサイド由来の構造単位を有するポリアルキレングリコール等を使用することができる。

## 【0040】

前記親水性基を有するポリオールは、前記ポリウレタン(A)の製造に使用する原料の合計質量に対して、1質量%~45質量%の範囲で使用することが好ましい。

40

## 【0041】

また、前記ポリウレタン(A)の製造に使用可能なポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール及びポリカーボネートポリオールからなる群より選ばれる1種以上を使用することができる。なかでも、インクの保存安定性や吐出安定性をより一層向上し、かつ、得られる印刷物の耐水性等を向上する観点から、ポリエーテルポリオールを使用することが好ましい。

## 【0042】

前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば活性水素原子を2個以上有する化合物の1種または2種以上を開始剤として、アルキレンオキサイドを付加重合させたものを使用

50

することができる。

【0043】

前記開始剤としては、例えば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、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等を使用することができる。

【0044】

また、前記アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、テトラヒドロフラン等を使用することができる。

10

【0045】

前記ポリエーテルポリオールとしては、具体的には、ポリオキシテトラメチレングリコールやポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールを使用することが、インクの吐出安定性を向上するうえで好ましい。また、前記ポリエーテルポリオールとしては、1,000~3,000の数平均分子量のものを使用することが、印刷表面のタック感を抑制し耐水性に優れた印刷物をえるうえでより好ましい。

【0046】

また、前記ポリエステルポリオールとしては、例えば低分子量のポリオールとポリカルボン酸とをエステル化反応して得られる脂肪族ポリエステルポリオールや芳香族ポリエステルポリオール、-カプロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合反応して得られるポリエステルや、これらの共重合ポリエステル等を使用することができる。

20

【0047】

前記低分子量のポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール等を使用することができる。

【0048】

また、前記ポリカルボン酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、及びこれらの無水物またはエステル形成性誘導体などを使用することができる。

30

【0049】

また、前記ポリエステルエーテルポリオールとしては、例えば前記開始剤に前記アルキレンオキサイドが付加したポリエーテルポリオールと、ポリカルボン酸とが反応したものを使用することができる。前記開始剤や前記アルキレンオキサイドとしては、前記ポリエーテルポリオールを製造する際に使用可能なものとして例示したものと同様のものを使用することができる。また、前記ポリカルボン酸としては、前記ポリエステルポリオールを製造する際に使用可能なものとして例示したものと同様のものを使用することができる。

【0050】

また、前記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば炭酸エステルとポリオールとを反応させて得られるものや、ホスゲンとビスフェノールA等とを反応させて得られるものを使用することができる。

40

【0051】

前記炭酸エステルとしては、メチルカーボネートや、ジメチルカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、シクロカーボネート、ジフェニルカーボネート等を使用することできる。

【0052】

前記炭酸エステルと反応しうるポリオールとしては、例えば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、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,5-ヘキサンジオール、2,5-ヘキサンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール

50

、 1 , 1 0 - デカンジオール、 1 , 1 1 - ウンデカンジオール、 1 , 1 2 - ドデカンジオール、 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、 2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサンジオール、 2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール、 2 - メチル - 1 , 8 - オクタンジオール、 2 - ブチル - 2 - エチルプロパンジオール、 2 - メチル - 1 , 8 - オクタンジオール、 1 , 4 - シクロヘキサンジオール、 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、 ハイドロキノン、 レゾルシン、 ビスフェノール - A、 ビスフェノール - F、 4 , 4 ' - ビフェノール等の比較的低分子量のジヒドロキシ化合物や、 ポリエチレンジリコール、 ポリプロピレンジリコール、 ポリテトラメチレンジリコール等のポリエーテルポリオールや、 ポリヘキサメチレンアジペート、 ポリヘキサメチレンサクシネット、 ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオール等を使用することができる。

10

## 【 0 0 5 3 】

また、 前記ポリウレタン ( A ) の製造に使用するポリイソシアネートとしては、 例えば 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート、 2 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート、 カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、 クルードジフェニルメタンジイソシアネート、 フェニレンジイソシアネート、 トリレンジイソシアネート、 ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネートや、 ヘキサメチレンジイソシアネート、 リジンジイソシアネート、 シクロヘキサンジイソシアネート、 イソホロンジイソシアネート、 ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、 キシリレンジイソシアネート、 テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネートあるいは脂環式構造を有するポリイソシアネートを使用することができる。 なかでも、 黄変色を防止する観点では脂肪族ポリイソシアネートを使用することが好ましく、 前記変色防止とともに、 耐擦過性や耐アルカリ性のより一層の向上を図る観点では、 脂肪族環式構造を有するポリイソシアネートを使用することが好ましい。

20

## 【 0 0 5 4 】

前記ポリウレタン ( A ) は、 例えば無溶剤下または有機溶剤の存在下、 ポリオールと、 前記ポリイソシアネートを反応させ、 必要に応じて鎖伸長反応させることによって、 分子末端にイソシアネート基を有するポリウレタンを製造する工程 [ 1 ] 、 及び、 前記分子末端にイソシアネート基を有するポリウレタンとアミンとを混合し反応させる工程 [ 2 ] を経ることによって製造することができる。

30

## 【 0 0 5 5 】

前記工程 [ 1 ] は、 好ましくは 2 0 ~ 1 2 0 の範囲で 3 0 分 ~ 2 4 時間程度の範囲で行うことができる。

## 【 0 0 5 6 】

前記工程 [ 1 ] における前記ポリオールと前記ポリイソシアネートとの反応は、 例えば、 前記ポリオールが有する水酸基に対する、 前記ポリイソシアネートが有するイソシアネート基の当量割合が、 0 . 8 ~ 2 . 5 の範囲で行うことが好ましく、 1 ~ 1 . 5 の範囲で行うことがより好ましい。

## 【 0 0 5 7 】

前記工程 [ 1 ] で溶媒に使用可能な有機溶剤としては、 例えばアセトン、 メチルエチルケトン等のケトン類； テトラヒドロフラン、 ジオキサン等のエーテル類； 酢酸エチル、 酢酸ブチル等の酢酸エステル類； アセトニトリル等のニトリル類； ジメチルホルムアミド、 N - メチルピロリドン等のアミド類を、 単独で使用または 2 種以上を使用することができる。

40

## 【 0 0 5 8 】

前記工程 [ 1 ] で使用可能な鎖伸長剤としては、 例えばエチレンジリコール、 ジエチレンリコール、 トリエチレンジリコール、 プロピレンジリコール、 1 , 3 - プロパンジオール、 1 , 3 - ブタンジオール、 1 , 4 - ブタンジオール、 ヘキサメチレンジリコール、 サッカロース、 メチレンジリコール、 グリセリン、 ソルビトール等のグリコール類； ビスフェノール A、 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニル、 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、 4 , 4 ' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、 水素添加ビスフェノール A、 ハイ

50

ドロキノン等のフェノール類等を使用することができる。

【0059】

前記鎖伸長剤は、例えば1,4-ブチレングリコール等の前記化合物が有する水酸基と、前記ポリウレタンが有するイソシアネート基との当量比 [イソシアネート基 / 水酸基] = 10 ~ 50となる範囲で使用することが好ましい。

【0060】

前記工程 [2]において、前記工程 [1]で得た分子末端にイソシアネート基を有するポリウレタンと反応させるアミンとしては、例えばブチルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、デシルアミン等のアルキルアミン、ジイソプロパノールアミン、ステアリルアミン、ジブチルアミン、ジノニルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミン、ジエチルアミン、ビス(メトキエチル)アミン、N-メチルステアリルアミン、ジエタノールアミン、N-メチルアニリン、ビス(メトキエチル)アミン等を使用することができる。

【0061】

また、前記アミンとしては、例えば前記アルキルアミンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとがマイケル付加反応して得られたアルキル[(メタ)アクリル酸アルキルエステル]モノアミン等を使用することもできる。

【0062】

前記アルキルアミンとしては、上記で例示したブチルアミンやヘキシルアミン等を使用することができる。また、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチルや(メタ)アクリル酸エチル等を使用することができる。

【0063】

前記アミンとしては、なかでも、ジブチルアミン、ジエタノールアミンを使用することが反応制御の点で理由により好ましい。

【0064】

また、前記方法で製造したポリウレタン(A)の水性化は、例えば、前記工程 [1]及び工程 [2]で得たポリウレタン(A)の、親水性基の一部又は全てを中和又は4級化した後、水と混合してポリウレタン(A)の水分散体を得ることによって行うことができる。

【0065】

前記水性化の際には、必要に応じて乳化剤を使用してもよい。また、水溶解や水分散の際には、必要に応じてホモジナイザー等の機械を使用しても良い。

【0066】

前記乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールテトラオレエート、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン共重合体等のノニオン系乳化剤；オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンズルフォン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタレンスルフォン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸塩、アルカンスルフォネートナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルスルフォン酸ナトリウム塩等のアニオン系乳化剤；アルキルアミン塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩等のカチオン系乳化剤が挙げられる。なかでも本発明のコーティング剤の優れた保存安定性を維持する観点から、基本的にアニオン性又はノニオン性の乳化剤を使用することが好ましい。また、本発明のインクの混和安定性を維持可能な範囲であれば、例えばカチオン性の乳化剤と両性の乳化剤とを併用してもよい。

【0067】

また、本発明のインクを製造する際には、ポリウレタン(A)の水分散性を助ける助剤として、親水基含有化合物を使用してもよい。

【0068】

かかる親水基を有する化合物としては、アニオン性基を有する化合物、カチオン性基を

10

20

30

40

50

有する化合物、両性基を有する化合物、又はノニオン性基を有する化合物を用いることができるが、本発明のインクの優れた保存安定性を維持する観点から、ノニオン性基を有する化合物を使用することが好ましい。

【0069】

前記ノニオン性基を有する化合物としては、分子内に少なくとも1個以上の活性水素原子を有し、かつエチレンオキシドの繰り返し単位からなる基、及びエチレンオキシドの繰り返し単位とその他のアルキレンオキシドの繰り返し単位からなる基からなる群から選ばれる少なくとも一つの官能基を有する化合物を使用することができる。

【0070】

例えば、エチレンオキシドの繰り返し単位を少なくとも30質量%以上含有し、ポリマー中に少なくとも1個以上の活性水素原子を含有する数平均分子量300～20,000のポリオキシエチレングリコール又はポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシブチレン共重合体グリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシアルキレン共重合体グリコール又はそのモノアルキルエーテル等のノニオン基含有化合物又はこれらを共重合して得られるポリエステルポリエーテルポリオールなどの化合物を使用することができる。

【0071】

また、本発明のインクには、優れた保存安定性や吐出安定性を低下させない範囲で、必要に応じて硬化剤や硬化触媒を併用しても良い。

【0072】

前記硬化剤としては、例えばシラノール基及び/または加水分解性シリル基を有する化合物、ポリエポキシ化合物、ポリオキサゾリン化合物、ポリイソシアネート等を使用することができ、前記硬化触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸カリウム等を使用することができる。

【0073】

また、本発明のインクで使用する水性媒体(B)は、前記ポリウレタン(A)が分散等しうる溶媒である。

【0074】

前記水性媒体(B)としては、水、水と混和する有機溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-及びイソプロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン等のラクタム類、等が挙げられる。本発明では、水のみを用いても良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混和する有機溶剤のみを用いても良い。安全性や環境に対する負荷の点から、水のみ、又は、水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみが特に好ましい。

【0075】

以上 の方法で得られたポリウレタン(A)と水性媒体(B)とを含むポリウレタン組成物は、印刷物の耐擦過性や耐アルカリ性を飛躍的に向上させることができるとため、もっぱらインクを製造する際に使用可能なインク用バインダーに好適に使用することができる。特に、前記ポリウレタン組成物は、もっぱらインクジェット印刷用インク及びその製造に使用可能なインクジェット印刷インク用バインダーに好ましく使用することができる。

【0076】

本発明のインクは、前記ポリウレタン(A)及び水性媒体(B)の他に、顔料や染料、その他必要に応じて各種の添加剤を含有するものである。

【0077】

前記顔料としては、公知慣用の無機顔料や有機顔料を使用することができる。

前記無機顔料としては、例えば酸化チタン、アンチモンレッド、ベンガラ、カドミウムレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青、カーボンブラック、黒鉛等

10

20

30

40

50

を使用することができる。

【0078】

前記有機顔料としては、例えば、キナクリドン系顔料、キナクリドンキノン系顔料、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、アントラキノン系顔料、チオイジゴ系顔料、ベンツイミダゾロン系顔料、アゾ系顔料等の有機顔料を使用することができる。

【0079】

これらの顔料は2種類以上のものを併用することができる。また、これらの顔料が表面処理されており、水性媒体に対して自己分散能を有しているものであっても良い。

【0080】

また、前記染料としては、例えばモノアゾ・ジスアゾ等のアゾ染料、金属錯塩染料、ナフトール染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、カーボニウム染料、キノイミン染料、シアニン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、ナフタルイミド染料、ペリノン染料、フタロシアニン染料、トリアリルメタン系等を使用することができる。

【0081】

また、前記添加剤としては、例えば高分子分散剤や粘度調整剤、潤滑剤、界面活性剤、防腐剤、pH調整剤、キレート化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤をはじめ、従来のインクのバインダーに使用されていたアクリル樹脂等を使用することができる。

【0082】

前記高分子分散剤としては、例えばアクリル樹脂またはスチレン・アクリル樹脂等を使用することができ、それらはランダム型、ブロック型、グラフト型のいずれのものも使用することができる。前記高分子分散剤を使用する際には、高分子分散剤を中和するために酸または塩基を併用してもよい。

【0083】

前記高分子分散剤としては、1,000~50,000の範囲の重量平均分子量を有するものを使用することが好ましく、1,000~20,000の重量平均分子量を有するものを使用することがより好ましい。

【0084】

また、前記高分子分散剤としては、100~500の酸価を有するものを使用することが好ましく、100~200の酸価を有するものを使用することがより好ましい。

【0085】

前記アクリル樹脂としては、例えばアクリル酸やメタクリル酸を含む(メタ)アクリル単量体を重合して得られるものを使用することができる。

【0086】

また、スチレン・アクリル樹脂としては、前記したような(メタ)アクリル単量体とスチレンとを重合して得られるものを使用することができる。

【0087】

本発明のインクは、例えば以下の製造方法によって調製することができる。

【0088】

(1) 前記顔料または染料と前記水性媒体(B)と、前記ポリウレタン(A)と前記水性媒体(B)とを含むインク用バインダーと、必要に応じて前記添加剤とを、各種の分散装置を用いて一括して混合しインクを調製する方法。

【0089】

(2) 前記顔料または染料と前記水性媒体(B)と、必要に応じて前記添加物とを、各種の分散装置を用いて混合することで顔料または染料の水系分散体からなるインク前駆体を調製し、次いで、前記顔料または染料の水系分散体からなるインク前駆体と、前記ポリ

10

20

30

40

50

ウレタン( A )と前記水性媒体( B )とを含むインク用バインダーと、必要に応じて水性媒体( B )と添加剤とを、各種の分散装置を用いて混合しインクを調製する方法。

【 0 0 9 0 】

上記( 2 )に記載したインクの製造方法で使用する顔料を含むインク前駆体は、例えば以下の方法によって調製することができる。

【 0 0 9 1 】

( i ) 顔料及び高分子分散剤等の添加剤を2本ロールやミキサー等を用いて予備混練して得られた混練物と、水性媒体とを各種の分散装置を用いて混合することによって顔料を含む水系分散体からなるインク前駆体を調製する方法。

【 0 0 9 2 】

( ii ) 顔料と高分子分散剤を各種の分散装置を用いて混合した後、前記高分子分散剤の溶解性をコントロールすることによって該高分子分散剤を前記顔料の表面に堆積させ、更に分散装置を用いてそれらを混合することで顔料を含む水系分散体からなるインク前駆体を調製する方法。

【 0 0 9 3 】

( iii ) 顔料と前記添加物とを各種の分散装置を用いて混合し、次いで前記混合物と樹脂エマルジョンとを分散装置を用いて混合することによって顔料を含む水系分散体からなるインク前駆体を調製する方法。

【 0 0 9 4 】

前記インクの製造に使用可能な分散装置としては、例えば、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ボールミル、ロールミル、サンドミル、サンドグラインダー、ダイノーミル、ディスパームット、SCミル、ナノマイザーなどを、単独または、2種類以上組み合わせて使用することができる。

【 0 0 9 5 】

前記方法で得られたインク中には、概ね250nm以上の粒子径を有する粗大粒子が存在する場合がある。前記粗大粒子は、プリンターノズルの詰まり等を引き起こし、インク吐出特性を劣化させる場合があるため、前記顔料の水系分散体の調製後、またはインクの調製後に遠心分離又は濾過処理等の方法によって、粗大粒子を除去することが好ましい。

【 0 0 9 6 】

前記で得たインクは、200nm以下の体積平均粒子径を有するものを使用することが好ましく、特に写真画質のようにより一層高光沢の画像を形成する場合には、80nm~120nmの範囲であることがより好ましい。

【 0 0 9 7 】

本発明で得たインクは、インク全体に対して、前記ポリウレタン( A )を0.2質量%~10質量%、水性媒体( B )を50質量%~95質量%、顔料または染料を0.5質量%~15質量%含むことが好ましい。

【 0 0 9 8 】

前記方法で得られた本発明のインクは、もっぱらインクジェットプリンターを用いたインクジェット印刷法によって印刷する際に使用することができ、例えば紙やプラスチックフィルム、金属フィルムまたはシート等の基材に対するインクジェット印刷に使用することができる。インクジェット印刷方式は特に限定するものではないが、連続噴射型(荷電制御型、スプレー型など)、オンデマンド型(ピエゾ方式、サーマル方式、静電吸引方式など)などの公知の方式を適用することができる。

【 0 0 9 9 】

本発明のインクを用いて印刷された印刷物は、優れた耐擦過性を有することから顔料等の欠落に起因した印刷画像の劣化等を引き起こしにくく、また優れた耐アルカリ性を有することから、アルカリ性洗浄剤等の印刷画像表面への付着によるにじみ等の発生を防止でき、かつ高発色濃度の画像を有するものであるから、例えばインクジェット印刷による写真印刷や、インクジェット印刷による高速印刷によって得られた印刷物など様々な用途に使用することができる。

10

20

30

40

50

## 【実施例】

## 【0100】

以下、本発明を実施例と比較例により、一層、具体的に説明する。

## 【0101】

調製例1(キナクリドン系顔料の水系顔料分散液)

ビニル重合体(ステレン/アクリル酸/メタクリル酸=77/10/13(質量比))であり、重量平均分子量が11000、酸価156)を1500質量部、キナクリドン系顔料(クロモフタールジェットマジエンタDMQ、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)を4630質量部、フタルイミドメチル化3,10-ジクロロキナクリドン(1分子あたりの平均フタルイミドメチル基数が1.4)を380質量部、ジエチレングリコールを2600質量部、及び34質量%水酸化カリウム水溶液688質量部を、容量50LのプラネタリーミキサーPLM-V-50V(株式会社井上製作所製)に仕込み、4時間、混練を継続した。

## 【0102】

前記混練物に、2時間で総量8000gの60に加温したイオン交換水を加え、不揮発分が37.9質量%の着色樹脂組成物を得た。

## 【0103】

前記方法で得た着色樹脂組成物の12kgに、ジエチレングリコール744gと、イオン交換水7380gとを少量ずつ添加しながら分散攪拌機で攪拌し、キナクリドン系顔料の水系分散体の前駆体(分散処理前の水系分散体)を得た。

## 【0104】

次いで、この水系分散体の前駆体の18kgを、ビーズミル(浅田鉄工(株)製ナノミルNM-G2L、ビーズ;0.3mmのジルコニアビーズ、ビーズ充填量;85%、冷却水温度;10、回転数;2660回転/分)を用いて処理し、前記ビーズミルの通過液を13000G×10分の遠心処理した後、有効孔径0.5μmのフィルターにより濾過処理を行うことによってキナクリドン系顔料の水系顔料分散液を得た。この水系顔料分散液中のキナクリドン系顔料濃度は14.9質量%であった。

## 【0105】

## [実施例1]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリオキシプロピレンエングリコール(数平均分子量2000)612質量部、2,2ジメチロールプロピオノ酸96質量部及びイソホロンジイソシアネート272質量部を、有機溶剤としてのメチルエチルケトン1000質量部の存在下、80で10時間反応させ、次いで1,4-ブチレングリコールを17質量部供給し反応させ、次いで、ジブチルアミン4質量部を供給し反応させることによって、ポリウレタンの有機溶剤溶液を得た。

## 【0106】

次いで、前記ポリウレタンの有機溶剤溶液に48質量%水酸化カリウム水溶液を83質量部加えることで、前記ポリウレタンが有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、さらに水4000質量部を加え十分に攪拌することによってポリウレタンの分散体を得た。前記ポリウレタンは、重量平均分子量12,000及び酸価40であって、その分子末端に、一般式(I)中のR<sub>1</sub>がブチル基で、R<sub>2</sub>がブチル基である構造を、前記ポリウレタンの全量に対して0.5質量%有するものであった。

## 【0107】

次いで、前記ポリウレタンの分散体を脱溶剤し、更に不揮発分が25質量%となるよう水を加え調整することによって、インクジェット印刷インク用バインダー(X-1)を得た。

## 【0108】

次いで、前記インクジェット印刷インク用のバインダー(X-1)と、調製例1で得たキナクリドン系顔料の水系顔料分散液と、2-ピロリジノンと、トリエチレングリコールモノブチルエーテルと、グリセリンと、界面活性剤(サーフィノール440、エアープロ

10

20

30

40

50

ダクト社製)とイオン交換水とを、下記配合割合にしたがって混合、攪拌することによって、キナクリドン系顔料の濃度が4質量%で、かつポリウレタンの濃度が2.5質量%であるインクジェット印刷用インクを調製した。

【0109】

(インクジェット印刷用インクの配合割合)

・調製例1で得た水系顔料分散液(顔料濃度14.9%)；26.8g

・2-ピロリジノン；8.0g

・トリエチレングリコールモノブチルエーテル；8.0g

・グリセリン；3.0g

・界面活性剤(サーフィノール440、エアープロダクト社製)；0.5g

10

・イオン交換水；42.7g

・インクジェット印刷インク用バインダー(X-1)(不揮発分25質量%)；10.0

g

【0110】

[実施例2]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリオキシプロピレングリコール(数平均分子量2000)612質量部、2,2-ジメチロールプロピオノ酸96質量部及びイソホロンジイソシアネット272質量部を、有機溶剤としてのメチルエチルケトン1000質量部の存在下、80で20時間反応させ、次いで1,4-ブチレングリコールを17質量部供給し反応させ、次いで、ジブチルアミン4質量部を供給し反応させることによって、ポリウレタンの有機溶剤溶液を得た。

20

【0111】

次いで、前記ポリウレタンの有機溶剤溶液に48質量%水酸化カリウム水溶液を83質量部加えることで、前記ポリウレタンが有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、さらに水4000質量部を加え十分に攪拌することによってポリウレタンの分散体を得た。前記ポリウレタンは、重量平均分子量25,000及び酸価40であって、その分子末端に、一般式(I)中のR<sub>1</sub>がブチル基で、R<sub>2</sub>がブチル基である構造を、前記ポリウレタンの全量に対して0.5質量%有するものであった。

【0112】

次いで、前記ポリウレタンの分散体を脱溶剤し、更に不揮発分が25質量%となるよう水を加え調整することによって、インクジェット印刷インク用バインダー(X-2)を得た。

30

【0113】

前記インクジェット印刷インク用バインダー(X-1)の代わりに、前記インクジェット印刷インク用バインダー(X-2)を使用すること以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット印刷用インクを得た。

【0114】

[実施例3]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリオキシプロピレングリコール(数平均分子量2000)609質量部、2,2-ジメチロールプロピオノ酸115質量部及びイソホロンジイソシアネット269質量部を、有機溶剤としてのメチルエチルケトン1000質量部の存在下、80で10時間反応させ、次いで1,4-ブチレングリコールを3質量部供給し反応させ、次いで、ジブチルアミン4質量部を供給し反応させることによって、ポリウレタンの有機溶剤溶液を得た。

40

【0115】

次いで、前記ポリウレタンの有機溶剤溶液に48質量%水酸化カリウム水溶液を100質量部加えることで、前記ポリウレタンが有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、さらに水4000質量部を加え十分に攪拌することによってポリウレタンの分散体を得た。前記ポリウレタンは、重量平均分子量12,000及び酸価48であって、その分子末端に、一般式(I)中のR<sub>1</sub>がブチル基で、R<sub>2</sub>がブチル基である構造を、前記ポ

50

リウレタンの全量に対して0.5質量%有するものであった。

【0116】

次いで、前記ポリウレタンの水分散体を脱溶剤し、更に不揮発分が25質量%となるよう水を加え調整することによって、インクジェット印刷インク用バインダー(X-3)を得た。

【0117】

前記インクジェット印刷インク用バインダー(X-1)の代わりに、前記インクジェット印刷インク用バインダー(X-3)を使用すること以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット印刷用インクを得た。

【0118】

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリオキシプロピレングリコール(数平均分子量2000)612質量部、2,2-ジメチロールプロピオニ酸96質量部及びイソホロンジイソシアネート272質量部を、有機溶剤としてのメチルエチルケトン1000質量部の存在下、80で10時間反応させ、次いで1,4-ブチレングリコールを17質量部供給し反応させ、次いで、ジエタノールアミン4質量部を供給し反応させることによって、ポリウレタンの有機溶剤溶液を得た。

【0119】

次いで、前記ポリウレタンの有機溶剤溶液に48質量%水酸化カリウム水溶液を83質量部加えることで、前記ポリウレタンが有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、さらに水4000質量部を加え十分に攪拌することによってポリウレタンの水分散体を得た。前記ポリウレタンは、重量平均分子量12,000及び酸価40であって、その分子末端に、一般式(I)中のR<sub>1</sub>が-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHからなる有機基で、R<sub>2</sub>が-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHからなる有機基である構造を、前記ポリウレタンの全量に対して0.5質量%有するものであった。

【0120】

次いで、前記ポリウレタンの水分散体を脱溶剤し、更に不揮発分が25質量%となるよう水を加え調整することによって、インクジェット印刷インク用バインダー(X-4)を得た。

【0121】

前記インクジェット印刷インク用バインダー(X-1)の代わりに、前記インクジェット印刷インク用バインダー(X-4)を使用すること以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット印刷用インクを得た。

【0122】

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリオキシプロピレングリコール(数平均分子量2000)603質量部、2,2-ジメチロールプロピオニ酸96質量部及びイソホロンジイソシアネート274質量部を、有機溶剤としてのメチルエチルケトン1000質量部の存在下、80で10時間反応させ、次いで1,4-ブチレングリコールを16質量部供給し反応させ、次いで、ジブチルアミン11質量部を供給し反応させることによって、ポリウレタンの有機溶剤溶液を得た。

【0123】

次いで、前記ポリウレタンの有機溶剤溶液に48質量%水酸化カリウム水溶液を83質量部加えることで、前記ポリウレタンが有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、さらに水4000質量部を加え十分に攪拌することによってポリウレタンの水分散体を得た。前記ポリウレタンは、重量平均分子量12,000及び酸価40であって、その分子末端に、一般式(I)中のR<sub>1</sub>がブチル基で、R<sub>2</sub>がブチル基である構造を、前記ポリウレタンの全量に対して1.5質量%有するものであった。

【0124】

次いで、前記ポリウレタンの水分散体を脱溶剤し、更に不揮発分が25質量%となるよ

10

20

30

40

50

う水を加え調整することによって、インクジェット印刷インク用バインダー（X-5）を得た。

【0125】

前記インクジェット印刷インク用バインダー（X-1）の代わりに、前記インクジェット印刷インク用バインダー（X-5）を使用すること以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット印刷用インクを得た。

【0126】

[比較例1]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリオキシプロピレングリコール（数平均分子量2000）612質量部、2,2-ジメチロールプロピオニ酸96質量部及びイソホロンジイソシアネート271質量部を、有機溶剤としてのメチルエチルケトン1000質量部の存在下、80°で10時間反応させ、次いで1,4-ブチレングリコールを17質量部供給し反応させ、次いで、1-ドデカノール4質量部を供給し反応させることによって、ポリウレタンの有機溶剤溶液を得た。

10

【0127】

次いで、前記ポリウレタンの有機溶剤溶液に48質量%水酸化カリウム水溶液を83質量部加えることで、前記ポリウレタンが有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、さらに水4000質量部を加え十分に攪拌することによってポリウレタンの水分散体を得た。前記ポリウレタンは、重量平均分子量12,000及び酸価40であって、その分子末端に、一般式（I）で示される構造を有するものではなかった。

20

【0128】

次いで、前記ポリウレタンの水分散体を脱溶剤し、更に不揮発分が25質量%となるよう水を加え調整することによって、インクジェット印刷インク用バインダー（X-6）を得た。

【0129】

前記インクジェット印刷インク用バインダー（X-1）の代わりに、前記インクジェット印刷インク用バインダー（X-6）を使用すること以外は、実施例1と同様の方法でインクジェット印刷用インクを得た。

【0130】

[比較例2]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌器を備えた窒素置換された容器中で、ポリオキシプロピレングリコール（数平均分子量2000）584質量部、2,2-ジメチロールプロピオニ酸96質量部及びイソホロンジイソシアネート282質量部を、有機溶剤としてのメチルエチルケトン1000質量部の存在下、80°で5時間反応させ、次いで1,4-ブチレングリコールを16質量部供給し反応させ、次いで、ジブチルアミン23質量部を供給し反応させることによって、ポリウレタンの有機溶剤溶液を得た。

30

【0131】

次いで、前記ポリウレタンの有機溶剤溶液に48質量%水酸化カリウム水溶液を83質量部加えることで、前記ポリウレタンが有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、さらに水4000質量部を加え十分に攪拌することによってポリウレタンの水分散体を得た。前記ポリウレタンは、重量平均分子量12000及び酸価40であって、その分子末端に、一般式（I）中のR<sub>1</sub>がブチル基で、R<sub>2</sub>がブチル基である構造を、前記ポリウレタンの全量に対して5質量%有するものであった。

40

【0132】

次いで、前記ポリウレタンの水分散体を脱溶剤し、更に不揮発分が25質量%となるよう水を加え調整することによって、インクジェット印刷インク用バインダー（X-7）を得た。

【0133】

前記インクジェット印刷インク用バインダー（X-1）の代わりに、前記インクジェット印刷インク用バインダー（X-7）を使用すること以外は、実施例1と同様の方法でイ

50

ンクジェット印刷用インクを得た。

【0134】

[重量平均分子量の測定]

ポリウレタンの重量平均分子量はゲル・パーミエーション・クロマトグラフ(GPC法)により測定した。具体的には、ポリウレタンを、ガラス板上に3mlアプリケーターで塗工し、常温で1時間乾燥して半乾きの塗膜を作成した。得られた塗膜をガラス板から剥し、0.4gをテトラヒドロフラン100gに溶解して測定試料とした。

【0135】

溶離液、及び試料溶解液としてテトラヒドロフランを用い、流量1mL/min、試料注入量500μL、試料濃度0.4質量%としてRI検出器を用いて重量平均分子量を測定した。

測定装置：高速GPC装置(東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」)

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

【0136】

「TSKgel G5000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本  
 「TSKgel G4000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本  
 「TSKgel G3000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本  
 「TSKgel G2000」(7.8mm I.D. × 30cm) × 1本

検出器：RI(示差屈折計)

カラム温度：40

標準試料：下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

(標準ポリスチレン)

東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン A-500」  
 東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン A-1000」  
 東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン A-2500」  
 東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン A-5000」  
 東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-1」  
 東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-2」  
 東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-4」  
 東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-10」  
 東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-20」  
 東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-40」  
 東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-80」  
 東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-128」  
 東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-288」  
 東ソー株式会社製「TSKgel 標準ポリスチレン F-550」

【0137】

[インクジェット印刷用インクの保存安定性の評価]

前記で得たインクジェット印刷用インクの粘度と、該インク中の分散粒子の粒子径に基づいて評価した。前記粘度測定は東機産業(株)製のVISCOMETER TV-22を使用し、前記粒子径の測定は、日機装(株)社製のマイクロトラック UPA EX150を使用した。

【0138】

次に、前記インクをスクリュー管等のガラス容器に密栓し、70の恒温器で4週間の加熱試験を行った後の、前記インクの粘度と、該インク中の分散粒子の粒子径を、前記と同様の方法で測定した。

【0139】

前記加熱試験前のインクの粘度及び粒子径に対する、加熱試験後の粘度及び粒子径の変化を、それぞれ下記式に基づいて算出し、顔料インクの保存安定性を評価した。

【0140】

10

20

30

40

50

(式I)

[ { ( 加熱試験後のインク中の分散粒子の粒子径 ) - ( 加熱試験前のインク中の分散粒子の粒子径 ) } / ( 加熱試験前のインク中の分散粒子の粒子径 ) ] × 1 0 0

【0141】

[判定基準]

: 粒子径の変化の割合が、5%未満

: 粒子径の変化の割合が、5%以上10%未満

x : 粒子径の変化の割合が、10%以上

【0142】

(式II)

[ { ( 加熱試験後のインクの粘度 ) - ( 加熱試験前のインクの粘度 ) } / ( 加熱試験前のインクの粘度 ) ] × 1 0 0

【0143】

[判定基準]

: 粘度の変化の割合が、2%未満

: 粘度の変化の割合が、2%以上5%未満

x : 粘度の変化の割合が、5%以上

【0144】

〔インク吐出安定性の評価〕

前記のインクジェット顔料インクを黒色インクカートリッジに充填した Photo smart D 5 3 6 0 (ヒューレットパッカード社製)にて、診断ページを印刷しノズルの状態を確認した。1ページあたり 18 cm × 25 cm の領域の印字濃度設定 100% のベタ印刷を連続で 20 ページ実施した後、再度診断ページを印刷しノズルの状態を確認した。連続ベタ印刷の前後でのノズルの状態変化をインク吐出性として評価した。評価基準を以下に記す。

【0145】

[判定基準]

: ノズルの状態に変化がなく、吐出異常が発生していないもの

: ノズルへの若干のインクの付着が確認されたものの、インクの吐出方向の異常は発生していないもの

: 前記ベタ印刷を連続で 20 ページ実施した後に、インクの吐出方向の異常やインクの不吐出が生じたもの

x : 印刷途中でインクの吐出方向の異常やインクの不吐出が生じ、連続して 20 ページの印刷を完了できなかったもの

【0146】

〔インクジェット印刷用顔料インクの印刷性能評価〕

(光沢)

インクジェット印刷専用紙である写真用紙(光沢)[HP アドバンスフォト用紙 ヒューレットパッカード社製]の印刷面に、市販のサーマルジェット方式インクジェットプリンター( Photo smart D 5 3 6 0 ; ヒューレットパッカード社製)を用い、前記顔料インクを黒色インクカートリッジに充填し、印字濃度設定 100% のベタ印刷を行った。

【0147】

前記で得た印刷物を 24 時間室温に放置した後、該印刷物の任意の 3 箇所の光沢を、マイクロヘイズプラス(株式会社 東洋精機製作所製)を用いて 20 度の光沢を測定し、その平均値を算出した。

【0148】

(耐擦過性)

写真印刷用紙(光沢)[HP アドバンスフォト用紙 ヒューレットパッカード社製]の印刷面に、市販のサーマルジェット方式インクジェットプリンター( Photo smart

10

20

30

40

50

D 5 3 6 0 ; ヒューレットパッカード社製)を用い、前記顔料インクを黒色インクカートリッジに充填し、印字濃度設定100%のベタ印刷を行うことで評価用印刷物を得た。

【0149】

前記評価用印刷物を常温下で10分間乾燥した後、該印刷面を約5kgの荷重をかけて爪で擦過し、該印刷面の色等のこすれ具合を下記評価基準にしたがって目視で評価した。なお、インクの吐出安定性が不十分であるため、前記評価用印刷物を得ることができなかつたものについては、表中に「印字不可」と記した。

【0150】

[判定基準]

A : 印刷面に傷は全くなく、色材の剥離等もみられなかった。

10

【0151】

B : 印刷面に若干の傷が発生したものの実用上問題ない程度であり、色材の剥離等もみられなかつた。

【0152】

C : 印刷面に若干の傷が発生し、かつ、色材の剥離等もみられた。

【0153】

D : 印刷面の約50%以上の範囲で著しい傷が発生し、かつ、色材の剥離等もみられた。

【0154】

(耐アルカリ性)

20

前記評価用印刷物を常温下で10分間乾燥した後、印刷面に、0.5質量%KOH水溶液をスポットで3滴滴下し、10秒後に印刷面を指で擦過し、該印刷面の表面状態を目視で評価した。評価基準を以下に記す。なお、インクの吐出安定性が不十分であるため、前記評価用印刷物を得ることができなかつたものについては、表中に「印字不可」と記した。

【0155】

[判定基準]

A : 印刷面に色材等の剥がれは全くみられず、印刷面の変色もみられなかつた。

【0156】

B : 印刷面に色材等の剥がれはみられなかつたが、印刷面の変色が僅かに発生した。

30

【0157】

C : 印刷面に色材等の若干の剥がれが発生し、かつ、印刷面の変色も発生した。

【0158】

D : 印刷表面の約50%以上の範囲にわたって色材等の著しい剥がれが発生し、かつ、印刷面の変色も発生した。

【0159】

【表1】

表1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
粒子径変化	○	○	○	○	○
粘度変化	○	○	○	○	○
インク吐出性	◎	○	◎	○	○
光沢	6 2	6 1	6 1	6 2	6 0
耐擦過性	A	A	B	B	A
耐アルカリ性	A	B	B	B	A

40

【0160】

【表2】

表2	比較例1	比較例2
粒子径変化	×	○
粘度変化	△	△
バブ吐出性	△	△
光沢	5 5	5 8
耐擦過性	B	B
耐アルカリ性	C	D

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J039 AD03 AD09 AD10 AE04 BC07 BC08 BC10 BC11 BC13 BC18  
BC50 BE01 BE02 BE12 BE22 CA03 CA06 EA36 EA40 EA44  
EA46 GA24