

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年7月13日 (13.07.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/073149 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2006.01) B41M 5/00 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/300016
- (22) 国際出願日: 2006年1月5日 (05.01.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-001793 2005年1月6日 (06.01.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR
株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048410
東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石附 健二
(ISHIZUKI, Kenji) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区
築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).
森隆 (MORI, Takashi) [JP/JP]; 〒1048410 東京都中央区
築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo
(JP). 別所 啓一 (BESSHO, Keiichi) [JP/JP]; 〒1048410
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社
内 Tokyo (JP). 小金平 修一 (KOGANEHIRA, Shuichi)
[JP/JP]; 〒3928502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号
セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 佐藤 広
法 (SATO, Hironori) [JP/JP]; 〒3928502 長野県諏訪市
- 大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
Nagano (JP).
- (74) 代理人: 白井重隆 (SHIRAI, Shigetaka); 〒1050001 東
京都港区虎ノ門1丁目8番5号平吉ビル3階 Tokyo
(JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EMULSION FOR AQUEOUS INKJET INK

(54) 発明の名称: 水系インクジェットインク用エマルジョン

(57) Abstract: Disclosed is an emulsion for aqueous inkjet inks which is obtained by emulsion-polymerizing a monomer (b) having an ethylenically unsaturated bond in the presence of a reactive emulsifier (a) containing a hydrophilic group, a hydrophobic group and a radical reactive group. When the thus-obtained emulsion is added to an aqueous ink, it serves as an additive (polymer emulsion) having an effect of improving print qualities (print density, abrasion resistance and gloss) of a print of the ink.

(57) 要約: (a) 親水性基と疎水基とラジカル反応性基とを含有する反応性乳化剤の存在下に、(b)エチレン性不飽和結合を有するモノマーを乳化重合させて得られる水系インクジェットインク用エマルジョンに関し、該エマルジョンを水系インクに対して添加することにより、その印字物の印字品質 (印字濃度、耐擦性、光沢性) を向上させる効果を有する添加剤 (ポリマーエマルジョン) を提供する。

WO 2006/073149 A1

明 細 書

水系インクジェットインク用エマルジョン

技術分野

- [0001] 本発明は、紙・OHPなどのメディアに対する印字品質に優れる水系インク、特にインクジェット記録用インクとして有用な、水系インクジェットインクに適した添加用ポリマーエマルジョンに関するものである。

背景技術

- [0002] 紙などの基材にインクジェット方式により記録する方法は、コンピューターなどのプリンターなどに採用され、近年、急速に普及している。インクジェット方式による記録方式は、インクの微小液滴を飛翔させて紙や高分子シートなどの記録シートに付着させ、画像、文字などの記録を行うもので、高速、低騒音であり、多色化が可能であり、記録パターンの融通性が大きく、現像一定着が不要などの特徴がある。さらに、多色インクジェット記録方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して、遜色のない記録を得られるようになってきた。

紙、OHPなどのメディアに印字した場合に、印字品質、すなわち、印字濃度、光沢、耐擦性、写像性などのさらなる向上が望まれているが、現状、これらすべてを満足できるものではなく、さらに優れた水系インクの登場がのぞまれていた。

- [0003] また、顔料系インク組成物は、染料系インク組成物と比較して耐光性や耐ガス性に優れるものの、インク組成物を用いて作成された印刷物は、室内に限らず屋外にも設置されることがあり、太陽光や外気(オゾン、窒素酸化物、硫黄酸化物など)に晒されるため、より耐光性や耐ガス性に優れたインク組成物が希求されている。

このような要求に対して、特開2004-162043号公報(特許文献1)には、スルホン酸基を有する重合体からなる樹脂を顔料系インク組成物に添加することにより、記録媒体に対するインクの定着性や光沢性に優れ、かつ耐光性および耐オゾン性にも優れるインク組成物が得られることが開示されている。

しかしながら、上記のインク組成物は、特開2003-103898号公報(特許文献2)に記載されているような公知の評価方法により画像評価を行うと、満足のいく光沢性

が得られるものの、目視により光沢性の評価を行うと未だ銀塩写真には劣るものであった。

また、光沢性や耐ガス性を維持しつつ、インクの定着性をより改善したインク組成物が希求されている。

特許文献1:特開2004-162043号公報

特許文献2:特開2003-103898号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明の目的は、水系インクジェットインクに対して添加することにより、その印字物の印字品質(印字濃度、耐擦性、光沢性など)を向上させる効果を有する添加剤(ポリマーエマルジョン)を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明は、(a)親水性基と疎水基とラジカル反応性基とを含有する反応性乳化剤(以下、「反応性乳化剤」ともいう)の存在下に、(b)エチレン性不飽和結合を有するモノマーを乳化重合させて得られる水系インクジェットインク用エマルジョンに関する。

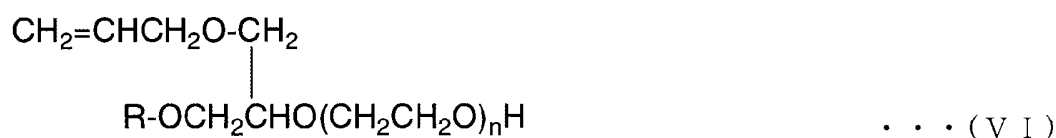
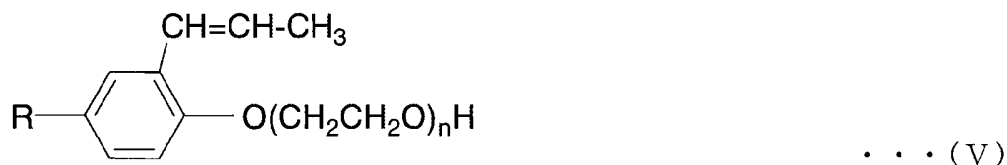
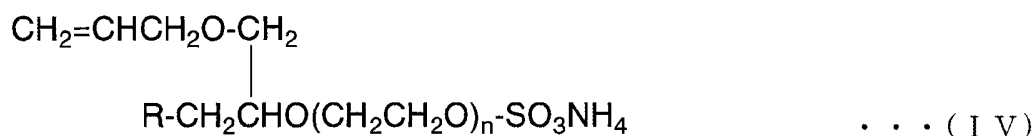
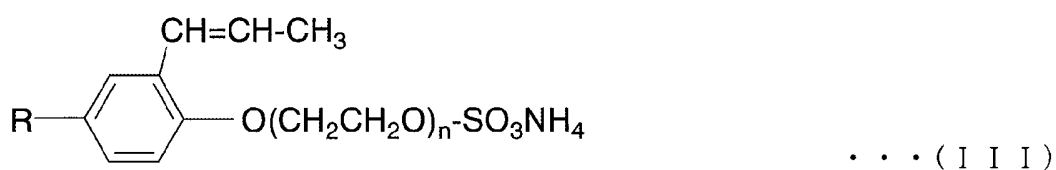
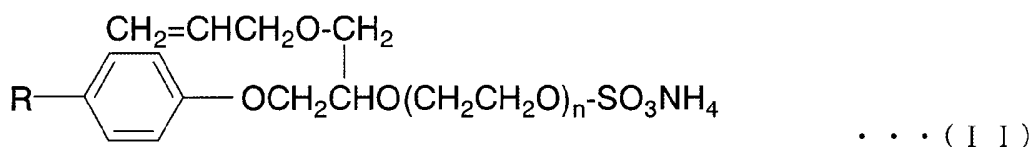
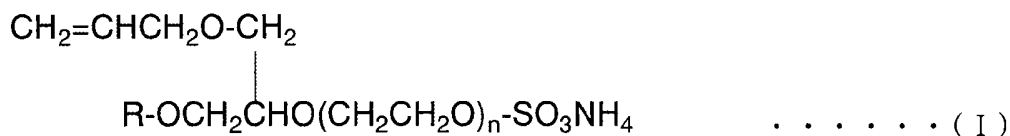
ここで、本発明のエマルジョンは、さらに(c)連鎖移動剤を添加、併用して乳化重合させたエマルジョンが好ましい。

また、(a)反応性乳化剤の親水性基としては、硫酸エステル基およびポリオキシエチレン基から選ばれたものが好ましい。

(a)反応性乳化剤のラジカル反応性基としては、アリルオキシ基またはプロペニル基であることが好ましい。

さらに、(a)反応性乳化剤は、下記一般式(I)～(VI)の群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

[0006] [化1]



[0007] (式(I)～(VI)において、Rは炭素数5～20の炭化水素基(脂肪族アルキル基、または芳香族基)、nは5～40の整数である。)

また、(a)反応性乳化剤の使用量は、(b)エチレン性不飽和結合を有するモノマーである100重量部に対し、0.5～5重量部であることが好ましい。

さらに、上記(b)エチレン性不飽和結合を有するモノマーとしては、(メタ)アクリル系モノマー、あるいは、これとアルコキシシラン基含有モノマーを含むものが好ましい。

上記(c)連鎖移動剤の使用量は、(b)エチレン性不飽和結合を有するモノマー100重量部当り、0.1~10重量部であることが好ましい。

さらに、エマルジョンの平均粒子径は、10~100nmが好ましい。

さらに、エマルジョンを構成するポリマーの重量平均分子量は、1万~20万が好ましい。

本発明の水系インクジェットインク用エマルジョンの固形分濃度が、5~50重量%であることが好ましい。

ここで、水系インクジェットインクとしては、顔料系インクが挙げられる。

発明の効果

- [0008] 本発明の水系インク添加用のポリマーエマルジョンは、これを水系インクに用いると、紙・OHPなどのメディアに対する印字品質、特に印字濃度、耐擦性、光沢性に優れるため、インクジェット用記録用水系インクに好適である。

発明を実施するための最良の形態

- [0009] 本発明の水系インクジェットインク用エマルジョンは、(a)親水性基と疎水基とラジカル反応性基とを含有する反応性乳化剤の存在下で、(b)エチレン性不飽和結合を有するモノマーを乳化重合して得られる。
- [0010] ここで、一般に、反応性乳化剤とは、乳化重合可能な程度の乳化能を有し、かつ、ラジカル重合可能である乳化剤をいい、本発明の(a)反応性乳化剤は、親水性基と疎水基とラジカル反応性基とを併せ持つ。
- [0011] 本発明においては、(a)反応性乳化剤を用いて乳化重合を行なうことにより、乳化剤の使用量を低減することができ、特に水系媒体中における遊離の乳化剤の量を低減することができ、また、反応性乳化剤に含まれる親水性基が、本発明の水系インクジェットインク用エマルジョンと水系インク成分との相溶性を向上させるため、これを用いた水系インクの印字濃度、耐擦性、光沢性が優れた重合体エマルジョンが得られる。
- [0012] 本発明に用いられる(a)反応性乳化剤は、親水性基、疎水基、およびラジカル反応性基により構成される化合物である。

ここで、親水性基としては、硫酸エステル基、カルボン酸基、ポリオキシエチレン基などが挙げられる。これら親水性基のなかでも、特に、硫酸エステル基、ポリオキシエ

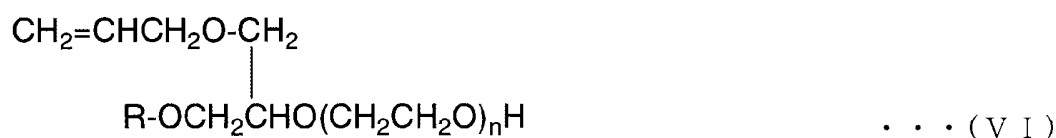
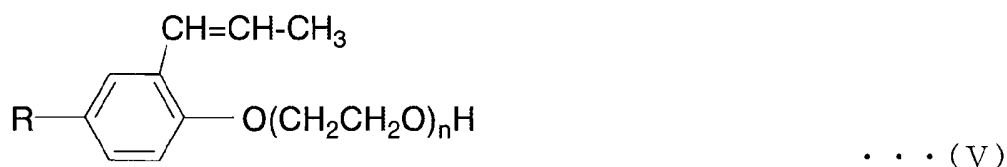
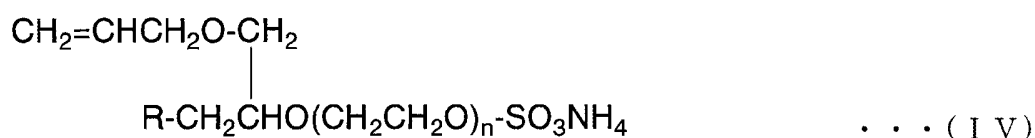
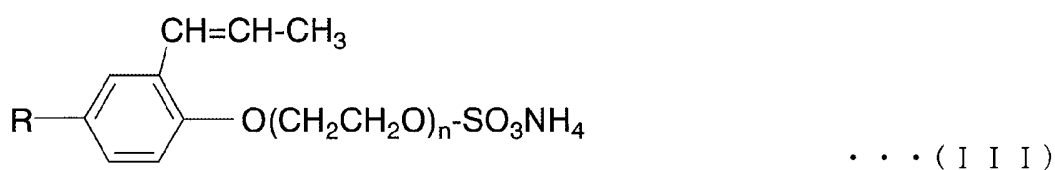
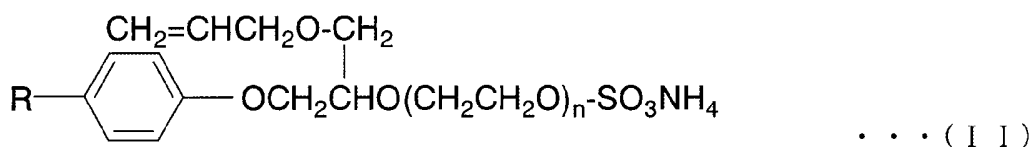
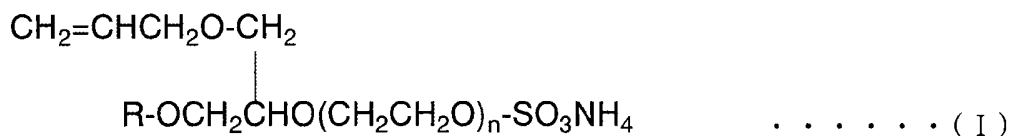
チレン基が好ましく、特に、硫酸エステル基とポリオキシエチレン基の両方を有するものが好ましい。

また、(a)反応性乳化剤を構成する疎水基としては、例えば炭素数が5～20の脂肪族アルキル基あるいは芳香族基、好ましくは8～15の脂肪族アルキル基などが挙げられる。

さらに、(a)反応性乳化剤を構成するラジカル反応性基としては、例えば、アクリル基、メタアクリル基、アリルオキシ基、メタアリルオキシ基、プロペニル基などのエチレン性不飽和基が挙げられ、これらの中で特に、アリルオキシ基、プロペニル基が好ましい。

好ましい(a)反応性乳化剤の構造例は、以下の一般式(I)～(VI)のとおりである。

[0013] [化2]



[0014] 上記構造例において、いずれの構造も、Rは炭素数5～20の炭化水素基(脂肪族アルキル基、または芳香族基)、nは5～40の整数である。

[0015] (a)反応性乳化剤の具体例としては、親水性基がアニオン性官能基である反応性乳化剤として、ラテムルS-180A(花王社製)、エレミノールJS-2(三洋化成社製)、アクアロンKH-10、アクアロンHS-10、アクアロンBC-10(第一工業製薬社製)、アデカリアソープSE-10N(旭電化工業社製)などを好適に使用できる。

また、親水性基がカチオン性官能基である反応性乳化剤も好適に使用することが

できる。

さらに、親水性基が非イオン性官能基である反応性乳化剤としては、アクアロンRS-20(第一工業製薬社製)、アデカリアソープER-20(旭電化工業社製)などを好適に使用できる。

上記の(a)反応性乳化剤は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせて使用してもよい。

- [0016] 本発明における(a)反応性乳化剤の使用量は、後述するエマルジョンの粒子径によるが、(b)成分である全モノマー100重量部に対し、0.5~5重量部であるのが好ましく、0.5~3重量部であるのがより好ましい。0.5重量部未満では、乳化が充分でなく、また、重合反応時の安定性が低下し好ましくない。一方、5重量部を超えると、泡立ちが問題となり好ましくない。
- [0017] なお、乳化剤として、上記(a)反応性乳化剤の他に、陰イオン性乳化剤、非イオン性乳化剤、陽イオン性乳化剤、両性イオン乳化剤、水溶性ポリマーなどの非反応性乳化剤を併用してもよい。
- [0018] 陰イオン性乳化剤としては、例えば高級アルコール硫酸エステルアルカリ金属塩、アルキルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸アルカリ金属塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸アルカリ金属塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのリン酸エステル塩などが挙げられる。
- [0019] 非イオン性乳化剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、糖鎖を親水基とするアルキルエーテルなどを挙げることができる。
- [0020] 陽イオン性乳化剤としては、アルキルピリジニルクロライド、アルキルアンモニウムクロライドなどを挙げることができる。
- [0021] 両性イオン乳化剤としては、ラウリルベタインなどを挙げることができる。
- [0022] 水溶性ポリマーとしては、芳香族系単量体とカルボキシル基を含む単量体とを共重

合させて得られるポリカルボン酸系重合体のアルカリ中和物や、ポリビニルアルコール、酵素分解澱粉などを挙げることができる。

[0023] これらの非反応性乳化剤の使用量は、(b)成分である全モノマー100重量部あたり、通常、5重量部以下であることが好ましく、水溶性ポリマーを使用する場合には50重量部以下であることが好ましい。

[0024] また、これらの乳化剤は、重合系にそれぞれ一括添加、回分的添加、連続的添加あるいはこの両者を組み合わせて添加されるのが好ましい。

[0025] 本発明の水系インクジェットインク用エマルジョンは、(a)反応性乳化剤の存在下に、水、ラジカル重合開始剤および(b)エチレン性不飽和結合を有するモノマー(以下「(b)モノマー」ともいう)、さらに好ましくは(c)連鎖移動剤、場合によってはさらに他の乳化剤、有機溶剤などを混合し、該モノマーの乳化重合を行ない、乳化系ポリマーエマルジョンとして得ることができる。

[0026] 使用できる(b)エチレン性不飽和結合を有するモノマーとしては特に制限はなく、1, 3-ブタジエン、1, 2-ブタジエン、1, 2-ペンタジエン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ペンタジエン、イソプレン、1, 2-ヘキサジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、2, 3-ヘキサジエン、2, 4-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、1, 2-ヘプタジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 4-ヘプタジエン、1, 5-ヘプタジエン、1, 6-ヘプタジエン、2, 3-ヘプタジエン、2, 5-ヘプタジエン、3, 4-ヘプタジエン、3, 5-ヘプタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどのジエン系モノマー、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ジビニルスチレンなどの芳香族モノマー、(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*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸*i*-プロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸*n*-アミル、(メタ)アクリル酸*i*-アミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸*i*-ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル、イタコン酸、フマル酸、(メタ)アクリル酸、マレ

イン酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどのエチレン性不飽和カルボン酸アルキルアミド、酢酸ビニル、プロピロン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル、エチレン性不飽和ジカルボン酸の無水物、モノアルキルエステル、モノアミド類、アミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ブチルアミノエチルアクリレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアミノアルキルエステル、アミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、メチルアミノプロピルメタクリルアミドなどのエチレン性不飽和カルボン酸アミノアルキルアミド、(メタ)アクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリルなどのシアン化ビニル系化合物、グリシジル(メタ)アクリレートなどの不飽和脂肪族グリシジルエステルなどが挙げられ、それぞれ単独で使用しても、2種以上併用して使用してもよい。

これらの(b)モノマーのうち、1,3-ブタジエン、イソプレン、スチレン、(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n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどの(メタ)アクリル系モノマーである(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、特に好ましくは(メタ)アクリル酸アルキルエステルである。

[0027] なお、(b)モノマー中には、官能基として、アルコキシシラン基、エポキシ基、水酸基、またはポリエチレンオキサイド基を含む官能基含有モノマーを含んでいてもよい。

特に、アルコキシシラン基を有するモノマーが好ましく用いられる。

ここで、アルコキシシラン基含有モノマーとしては、例えば γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランが挙げられる。

また、エポキシ基含有モノマーとしては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、水酸基含有モノマーとしては、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ポリエチレンオキサイド基含有モノマーとしては、例えばポリエチレングリコールモノメタクリレート(商品名:日本油脂社製、ブレンマーPE200)などが挙げられる。

これらの官能基含有モノマーの使用量は、(b)モノマー中に10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。

官能基含有モノマーを(b)成分中に併用することにより、本発明の水系インクジェツ

トインク用エマルジョンと水系インク成分との相溶性を向上させるという効果が得られる。

[0028] また、本発明の水系インクジェットインク用エマルジョンを合成するにあたり、(c)連鎖移動剤を併用することにより、さらに本発明の効果が向上する。

連鎖移動剤としては、具体的には、例えば、オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ヘキサデシルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、*t*-テトラデシルメルカプタンなどのメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドなどのキサントゲンジスルフィド類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのチウラムジスルフィド類；四塩化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化炭化水素類；ペンタフェニルエタン、1,1-ジフェニルエチレン、 α -メチルスチレンダイマーなどの炭化水素類；およびアクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ターピノーレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテンなどを挙げることができる。

これらは、単独でも、あるいは2種以上組み合わせて使用することもできる。

これらのうち、メルカプタン類、キサントゲンジスルフィド類、チウラムジスルフィド類、四塩化炭素、1,1-ジフェニルエチレン、 α -メチルスチレンダイマー、2-エチルヘキシルチオグリコレートなどが好適に使用される。

[0029] (c)連鎖移動剤の使用量は、(b)モノマー100重量部当り、0.1~10重量部、好ましくは0.2~7重量部、さらに好ましくは0.2~5重量部、特に好ましくは0.3~3重量部である。この連鎖移動剤の使用量が0.1重量部未満では印刷物の光沢の向上効果が十分でない場合があり、一方10重量部を超えると耐擦性が不良となる場合があり好ましくない。

(c)連鎖移動剤の併用作用は明らかではないが、本発明のエマルジョンを構成するポリマー末端に結合することにより、水系インク成分との相溶性を向上させるためと思われる。

[0030] なお、ラジカル開始剤としては、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベン

ゼンパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシドなどの有機ハイドロパーオキシド類からなる酸化剤と、含糖ピロリン酸処方/スルホキシレート処方の混合処方の還元剤との組み合わせであるレドックス系開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、2-カルバモイルアザイソブチロニトリルなどのアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの有機過酸化物などを挙げる
ことができ、好ましくは有機過酸化物である。

これらのラジカル重合開始剤は、(b)モノマー100重量部に対し、通常、0.05~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

[0031] 乳化重合に際しては、(b)モノマー100重量部に対して、(a)反応性乳化剤0.5~5重量部、水100~5,000重量部を上記ラジカル重合開始剤、必要に応じて他の乳化剤、有機溶剤などを使用し、重合温度5~100℃、好ましくは30~90℃、重合時間0.1~10時間、好ましくは2~5時間で反応させる。

また、上記(b)モノマーの添加方法は特に制限されるものではなく、一括添加法、連続添加法あるいは分割添加法などの任意の方法が採用される。

[0032] このようにして得られる本発明の水系インクジェットインク用エマルジョンの平均粒子径は、10~100nm、好ましくは30~60nmである。

ここで、平均粒子径は、動的光散乱法によって測定された値である。

平均粒子径が100nmを超えると、貯蔵安定性が不足し、また電着により薄く均一な被膜を形成することが困難となり、さらに水系インクとの相溶性が低下する。一方、10nm未満では、重合安定性が著しく低下する。

本発明の水系インクジェットインク用エマルジョンにおいて、上記平均粒子径は、分子量や乳化剤量により、調整することができる。

[0033] また、本発明の水系インクジェットインク用エマルジョンを構成するポリマーの重量平均分子量は、通常、1万~20万、好ましくは2万~15万、さらに好ましくは3万~10万、特に好ましくは3万~7万であり、中でも比較的分子量であることが好ましい。

これにより、インク乾燥時に、添加されたエマルジョンが容易に融着できるという効果が得られる。1万未満では、融着したエマルジョンのインク成分への固着力が低く、

一方、20万を超えると、エマルジョン自体の融着性が著しく低下する。

上記ポリマーの重量平均分子量は、重合開始剤種類の量と種類の選択、連鎖移動剤の使用などにより、調整することができる。

[0034] 本発明の水系インクジェットインク用エマルジョンの固形分濃度は、好ましくは5～50%、さらに好ましくは10～30重量%である。

固形分濃度は、乳化重合時に使用する水あるいは溶剤の量と、(a)～(c)成分の仕込み量を適宜選択することにより調整することができる。

[0035] 本発明の水系インクジェットインク用エマルジョンを用いた水系インクは、本発明のエマルジョンに顔料、水、溶剤などを混合することにより得られる。

[0036] 水系インクに用いられる顔料としては、例えば、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、アゾレーキ、キレートアゾ顔料などのアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレンおよびペリロン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロニ顔料などの多環式顔料や、染料レーキ、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、蛍光顔料などの有機顔料、酸化チタン、酸化鉄系、カーボンブラックなどが挙げられる。

[0037] 顔料の具体例としては、カーボンブラックとして、C. I. ピグメントブラック7(カーボンブラック)、三菱化学社製のNo.2300、No.900、HCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No. 2200Bなどが、コロンビア社製のRaven5750、同5250、同5000、同3500、同1255、同700などが、キャボット社製のRegal 400R、同330R、同660R、Mogul L、同700、Monarch 800、同880、同900、同1000、同1100、同1300、同1400などが、デグッサ社製のColor Black FW1、同FW2V、同FW18、同FW200、Color Black S150、同S160、同S170、Printex 35、同U、同V、同140U、Special Black 6、同5、同4A、同4等を挙げることができ、これらは単独で使用しても、2種以上を併用して用いてもよい。

イエローインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、128、129、138、150、151、154、155、180、185などを挙げることができる。好ましくは、C. I. ピグメントイエロー74、109、110、128および138からなる群から選択される

1種または2種以上の混合物である。

マゼンタインク組成物およびライトマゼンタインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントレッド、5、7、12、48(Ca)、48(Mn)、57(Ca)、15:1、112、122、123、168、184、202、209およびC. I. ピグメントバイオレット19などを挙げるができる。好ましくはC. I. ピグメントレッド122、202、209およびC. I. ピグメントバイオレット19からなる群から選択される1種または2種以上の混合物である。

シアンインク組成物およびライトシアンインク組成物に使用される顔料としては、C. I. ピグメントブルー1、2、3、15:3、15:4、15:34、16、22、60およびC. I. バットブルー4、60等を挙げるができる。好ましくはC. I. ピグメントブルー15:3、15:4および60からなる群から選択される1種または2種以上の混合物である。

[0038] また、上記顔料の表面に親水性基を有し、分散剤を含まず、水に自己分散可能にした自己分散顔料でも使用できる。顔料に含まれる親水性基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ノニオン基などが挙げられる。

上記顔料は、1種単独でも、2種以上併用しても用いることができる。

また、上記顔料に必要なに応じて公知の染料をブレンドして使用しても何ら問題ない。

水系インク中の顔料濃度は、通常、0.1~20重量%、好ましくは0.5~10重量%である。顔料の濃度が0.1重量%未満では、印字濃度が十分でなく、一方、20重量%を超えると分散物の粒径が増大したり、凝集が生じたりして、印字安定性が低下する場合がある。

[0039] 水系インクには、湿潤剤あるいは浸透剤も使用できる。浸透剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールなどのグリコール類、グリセリン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、カルビトール類などの多価アルコールエーテル類、アルコール類、アセテート類、チオジグリコール、N-メチル-2-ピロリドン、トリエタノールアミンなどの含窒素化合物類などが挙げられる。

好ましい浸透剤あるいは湿潤剤として、炭素数が5~10のアルキル基を有するアルコール化合物である。具体的には、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール

ル、1, 2-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノールなどが挙げられる。これら化合物のアルキル基は直鎖でも分岐していても良い。好ましくは、1, 2-ヘキサンジオール、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテルである。これらアルコール化合物は、単独で使用しても2種以上併用することもできる。

[0040] 水系インクには、本発明の水系インクジェットインク用エマルジョン、顔料、溶剤以外に、公知の添加剤を添加することもできる。例えば、多価アルコールなどの湿潤剤、分散剤、消泡剤、各種界面活性剤などの表面張力調整剤、キレート剤、酸素吸収剤などが添加できる。

また、分散剤としては脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩などのアニオン系界面活性剤、脂肪族アミン、4級アンモニウム塩、などのカチオン系界面活性剤、ベタイン型化合物などの両性界面活性剤、ポリオキシエチレン化合物の脂肪酸エステル型などのノニオン系界面活性剤、また、セルロース系高分子、リグニルスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩、スチレン-アクリル酸共重合体塩、スチレン-マレイン酸共重合体塩、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。

水系インク中の顔料の平均粒子径は、通常、30nm~300nm、好ましくは、50nm~200nmである。

[0041] 上記水系インクは、インクジェット記録に適し、適正な粘度と表面張力を有することが好ましい。

インクジェット用記録用インクの粘度は、25°Cで、通常、 $0.7 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s} \sim 15 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s} \sim 10 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ である。また、表面張力は、25°Cで、通常、20ダイン/cm~70ダイン/cm、好ましくは25ダイン/cm~60ダイン/cm、さらに好ましくは30ダイン/cm~40ダイン/cmである。

実施例

[0042] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実

施例に限定されるものではない。

なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り重量基準である。

[0043] 実施例1

2Lビーカーに水450g、表1に示すように、(b)モノマーとしてメチルメタクリレート348g(58部)、ブチルアクリレート240g(40部)およびアクリル酸12g(2部)(なお、モノマーの合計は100部)、および反応性乳化剤として第一工業製薬社製のアクアロンKH-10(以下「反応性乳化剤(A)」という)の15%水溶液30gを、それぞれ仕込み、これを100rpmで10分間攪拌し、(1)モノマー乳化液を得た。次に、水520g、反応性乳化剤(A)15%水溶液90gを2Lセパラブルフラスコにセットし、180rpmで攪拌し、これを60℃に昇温し、過硫酸アンモニウム2gを仕込み、70℃へ昇温した。ここに(1)モノマー乳化液をインクレ添加開始し、重合温度75℃を維持したまま3時間インクレし、重合させた。その後、80℃に昇温し、1時間熟成させ、冷却後、10%アンモニア水溶液で中和し、室温でpHを7.3へ調整した。ここで得たポリマーエマルジョンの結果を表1に併せて示す。

[0044] 実施例2～5

表1に示す配合処方に従って、実施例1と同様にしてポリマーエマルジョンを得た。得られたポリマーエマルジョンの結果を併せて表1に示す。実施例4、5では、表1に示す連鎖移動剤6gを各種モノマー攪拌時に添加して使用した。

なお、反応性乳化剤(A)は、実施例1と同様である。

[0045] 比較例1

反応性乳化剤(A)の代わりに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩(以下「非反応性乳化剤(B)」という)を使用した以外は、実施例1と同様にして重合させた。

得られたポリマーエマルジョンの結果を表1に示す。

[0046] なお、表1において、重合安定性、平均粒子径、造膜温度、重量平均分子量は、下記のようにして測定した。

重合安定性

得られたエマルジョン100gを200メッシュの金網でろ過し、金網上に残った固形分を乾燥した後、その重量を測定することにより評価した。金網上の残存固形分量が0.

002g以下の場合を○、0.002gを超える場合を×として評価した。

平均粒子径

大塚電子社製、Photal PAR-IIIにより測定した。

MFT(造膜温度(°C))

理学工業社製の造膜温度試験器により測定した。

重量平均分子量

東ソー社製、SC8010(GPC)を用い、以下の条件で、標準ポリスチレンを検量線として、重量平均分子量を測定した。

溶離液:テトラヒドロフラン

カラム:G4000HXL(東ソー社製)

流速:1,000 μ l/分

カラム温度:40°C

[0047] 試験例1~20、比較試験例1~4

インク組成物の調製

表2~8に示す各インク組成物を次の操作によって調製した。

まず、顔料(P.Y.74(ピグメントイエロー74))15g、分散樹脂(顔料分散剤)(スチレン-アクリル酸共重合体)7.5g、および水77.5gを混合し、サンドミル(安川製作所社製)中でガラスビーズ[直径1.7mm、混合物の1.5倍量(重量)]とともに2時間分散させた。その後、ガラスビーズを取り除き、P.Y.74を顔料として含むスラリーを得た。

同様に、P.V.19(ピグメントバイオレット19)、P.B.15:3(ピグメントブルー15:3)、C. I. ピグメントブラック7(カーボンブラック)の顔料についても分散を実施し、P.V.19を顔料として含むスラリー、P.B.15:3を顔料として含むスラリー、C. I. ピグメントブラック7(カーボンブラック)を顔料として含むスラリーを得た。

次に、表2~8に示す割合になるよう、上記顔料スラリー、他の成分を加え、常温で20分間攪拌した。10 μ mのメンブランフィルターでろ過し、試験例1~20、および比較試験例1~4のインク組成物を得た。

[0048] 評価

(1) 光沢性評価

上記で得られた各インク組成物をインクジェットプリンタ(PX-G900、セイコーエプソン社製)のインクカートリッジに充填し、写真用紙(L版、セイコーエプソン社製)にDuty80%の単色を、1,440×1,440dpiの解像度で印刷を行った。

得られた記録物について、自動変角光度計(GP-200型、村上色彩技術研究所製)を用いて、入射角45度(スリット幅:入射側φ1mm、反射側φ1.5mm)、感度500、煽り角度0度で、反射角42~48度の反射光強度を測定した。このとき、光源に12V-50Wのハロゲンランプ、フィルターにND-10を用い、標準版の光沢度が42.5になるように、光源に印可する電圧を調整した。記録物の光沢度は、この測定条件下で測定された反射光強度の各値のうち最高値を意味する。なお、再現誤差は±2.0以下であった。

下記式により記録物の光沢感を算出した。

$$\text{光沢感} = (\text{光沢度}) / (\text{鮮映性})^2$$

ここで、光沢度とは、上記測定で得られた光沢度を意味し、また、鮮映性とは、記録画像の鮮映の程度を示すもの(写像性ともいう)であり、上記の光沢度測定の際に測定された反射光強度の各値の中から、その値が0.6以上となる反射角度の幅をいう。なお、上記式で算出された光沢感は、人の目視による光沢性の評価と略一致するものである。

得られた光沢感の評価結果は下記の表8に示されるとおりであった。

評価基準:

A: 単色の光沢感の平均値が4.0以上

B: 単色の光沢感の平均値が3.0以上4.0未満

C: 単色の光沢感の平均値が3.0未満

[0049] (2) 耐擦性評価

各インク組成物をインクジェットプリンタ(PX-G900、セイコーエプソン社製)のインクカートリッジに充填し、Duty80%の単色を、1,440×1,440dpiの解像度で、写真用紙(L版、セイコーエプソン社製)100枚に印刷を行った。

この記録物を1時間乾燥させた後、ランプを切るようにして100枚の記録物を擦り

あわせた。評価基準として、擦り跡がほとんどなかったものをA、擦り跡が目立ったものをBとした。耐擦性の評価結果は下記の表8に示されるとおりであった。

[0050] (3) 定着性評価

各インク組成物をインクジェットプリンタ(PX-G900、セイコーエプソン社製)のインクカートリッジに充填し、写真用紙(L版、セイコーエプソン社製)にDuty80%の単色を、1,440×1,440dpiの解像度で印刷を行った。印刷後、記録物を2分間放置した後、印字面にアクリル系粘着剤のメンディングテープ(住友スリーエム社製、スコッチテープ)を貼着して直ちに剥離した。この際、色剤の剥離がなかったものをA、剥離のあったものをBとした。定着性の評価結果は、下記の表8に示されるとおりであった。

[0051] [表1]

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 比較例 1 |
|-----------------------------|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------------------------------------|
| <配合処方(部)> | | | | | | |
| (a) 乳化剤 ^{*1~2} | | | | | | |
| 反応性乳化剤(A) ^{*1} | 3 モノ-乳化 時:0.75 重合時: 2.25 | 3 → | 3 → | 3 → | 3 → | — |
| 非反応性乳化剤(B) ^{*2} | — | — | — | — | — | 3 モノ-乳化 時:0.75 重合時: 2.25 |
| (b) モノマー | | | | | | |
| メチルメタクリレート | 5.8 | 0 | 5.6 | 5.8 | 0 | 5.8 |
| スチレン | 0 | 6.0 | 0 | 0 | 6.0 | 0 |
| ブチルアクリレート | 4.0 | 3.8 | 4.0 | 4.0 | 3.8 | 4.0 |
| アクリル酸 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| (c) 連鎖移動剤 ^{*3} | — | — | — | 使用 | 使用 | — |
| <評価結果> | | | | | | |
| 重合安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 平均粒子径(nm) | 5.0 | 6.0 | 5.0 | 5.0 | 4.5 | 7.0 |
| MFT(℃) | 1.5 | 3.5 | 2.0 | 1.5 | 3.3 | 2.0 |
| 重量平均分子量(Mw) | 80,000 | 95,000 | 90,000 | 45,000 | 50,000 | 95,000 |

[0052] ※1 反応性乳化剤(A):第一工業製薬社製 アクアロンKH-10

※2 非反応性乳化剤(B):ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩

※3 連鎖移動剤:2-エチルヘキシルチオグリコレート

[0053] [表2]

| 添加成分 (部) | | 試験例 1 | 試験例 2 | 試験例 3 | 試験例 4 |
|------------------------------|-------------------|---------|---------|---------|---------|
| 実施例 1 (樹脂エマルジョン) 0 | | . 6 | 0 . 6 | 0 . 6 | 0 . 6 |
| 顔料 | P. Y. 74 | 3 | — | — | — |
| | P. V. 19 | — | 3 | — | — |
| | P. B. 15 : 3 | — | — | 3 | — |
| | C. I. ヒグメントブラック 7 | — | — | — | 3 |
| 顔料分散剤 | | 1 . 5 | 1 . 5 | 1 . 5 | 1 . 5 |
| グリセリン | | 1 5 | 1 5 | 1 5 | 1 5 |
| トリエチレングリコールモノブチルエーテル | | 1 0 | 1 0 | 1 0 | 1 0 |
| サーフィノール 4 6 5 * ⁴ | | 0 . 1 | 0 . 1 | 0 . 1 | 0 . 1 |
| 超純水 | | 6 9 . 8 | 6 9 . 8 | 6 9 . 8 | 6 9 . 8 |

[0054] ※4 エアープロダクツ社製(以下、同様)

[0055] [表3]

| 添加成分 (部) | | 試験例 5 | 試験例 6 | 試験例 7 | 試験例 8 |
|------------------------------|-------------------|---------|---------|---------|---------|
| 実施例 2 (樹脂エマルジョン) | | 0 . 6 | 0 . 6 | 0 . 6 | 0 . 6 |
| 顔料 | P. Y. 74 | 3 | — | — | — |
| | P. V. 19 | — | 3 | — | — |
| | P. B. 15 : 3 | — | — | 3 | — |
| | C. I. ヒグメントブラック 7 | — | — | — | 3 |
| 顔料分散剤 | | 1 . 5 | 1 . 5 | 1 . 5 | 1 . 5 |
| グリセリン | | 1 5 | 1 5 | 1 5 | 1 5 |
| トリエチレングリコールモノブチルエーテル | | 1 0 | 1 0 | 1 0 | 1 0 |
| サーフィノール 4 6 5 * ⁴ | | 0 . 1 | 0 . 1 | 0 . 1 | 0 . 1 |
| 超純水 | | 6 9 . 8 | 6 9 . 8 | 6 9 . 8 | 6 9 . 8 |

[0056] [表4]

| 添加成分 (部) | | 試験例 9 | 試験例 10 | 試験例 11 | 試験例 12 |
|------------------------------|-------------------|---------|---------|---------|---------|
| 実施例 3 (樹脂エマルジョン) | | 0 . 6 | 0 . 6 | 0 . 6 | 0 . 6 |
| 顔料 | P. Y. 74 | 3 | — | — | — |
| | P. V. 19 | — | 3 | — | — |
| | P. B. 15 : 3 | — | — | 3 | — |
| | C. I. ヒグメントブラック 7 | — | — | — | 3 |
| 顔料分散剤 | | 1 . 5 | 1 . 5 | 1 . 5 | 1 . 5 |
| グリセリン | | 1 5 | 1 5 | 1 5 | 1 5 |
| トリエチレングリコールモノブチルエーテル | | 1 0 | 1 0 | 1 0 | 1 0 |
| サーフィノール 4 6 5 * ⁴ | | 0 . 1 | 0 . 1 | 0 . 1 | 0 . 1 |
| 超純水 | | 6 9 . 8 | 6 9 . 8 | 6 9 . 8 | 6 9 . 8 |

[0057] [表5]

| 添加成分 (部) | | 試験例 13 | 試験例 14 | 試験例 15 | 試験例 16 |
|--------------------------|----------------|--------|--------|--------|--------|
| 実施例 4 (樹脂エマルジョン) | | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| 顔料 | P.Y.74 | 3 | — | — | — |
| | P.V.19 | — | 3 | — | — |
| | P.B.15:3 | — | — | 3 | — |
| | C.I.ピグメントブラック7 | — | — | — | 3 |
| 顔料分散剤 | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| グリセリン | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| トリエチレングリコールモノアチルエーテル | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| サーフィノール465 ^{*4} | | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 超純水 | | 69.8 | 69.8 | 69.8 | 69.8 |

[0058] [表6]

| 添加成分 (部) | | 試験例 17 | 試験例 18 | 試験例 19 | 試験例 20 |
|--------------------------|----------------|--------|--------|--------|--------|
| 実施例 5 (樹脂エマルジョン) | | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| 顔料 | P.Y.74 | 3 | — | — | — |
| | P.V.19 | — | 3 | — | — |
| | P.B.15:3 | — | — | 3 | — |
| | C.I.ピグメントブラック7 | — | — | — | 3 |
| 顔料分散剤 | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| グリセリン | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| トリエチレングリコールモノアチルエーテル | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| サーフィノール465 ^{*4} | | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 超純水 | | 69.8 | 69.8 | 69.8 | 69.8 |

[0059] [表7]

| 添加成分 (部) | | 比較試験例 1 | 比較試験例 2 | 比較試験例 3 | 比較試験例 4 |
|--------------------------|----------------|------------|------------|------------|------------|
| 比較例 1 (樹脂エマルジョン) | | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.6 |
| 顔料 | P.Y.74 | 3 | — | — | — |
| | P.V.19 | — | 3 | — | — |
| | P.B.15:3 | — | — | 3 | — |
| | C.I.ピグメントブラック7 | — | — | — | 3 |
| 顔料分散剤 | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| グリセリン | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| トリエチレングリコールモノアチルエーテル | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| サーフィノール465 ^{*4} | | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 超純水 | | 69.8 | 69.8 | 69.8 | 69.8 |

[0060] [表8]

| 実施例・比較例 | 試験例 | 光沢感 | 耐擦性 | 定着性 |
|---------|---------|-----|-----|-----|
| 実施例 1 | 1 | B | A | A |
| | 2 | B | A | A |
| | 3 | B | A | A |
| | 4 | B | A | A |
| 実施例 2 | 5 | B | A | A |
| | 6 | B | A | A |
| | 7 | B | A | A |
| | 8 | B | A | A |
| 実施例 3 | 9 | B | A | A |
| | 10 | B | A | A |
| | 11 | B | A | A |
| | 12 | B | A | A |
| 実施例 4 | 13 | A | A | A |
| | 14 | A | A | A |
| | 15 | A | A | A |
| | 16 | A | A | A |
| 実施例 5 | 17 | A | A | A |
| | 18 | A | A | A |
| | 19 | A | A | A |
| | 20 | A | A | A |
| 比較例 1 | 比較試験例 1 | C | B | B |
| | 比較試験例 2 | C | B | B |
| | 比較試験例 3 | C | B | B |
| | 比較試験例 4 | C | B | B |

[0061] 表8から明らかなように、本発明のエマルジョンの乳化重合の際、連鎖移動剤を用いた実施例4(試験例13~16)、実施例5(試験例17~20)は、得られるインク組成物が光沢感、耐擦性、定着性のいずれにおいても、評価がAであり、本発明の効果が特に優れていることが分かる。

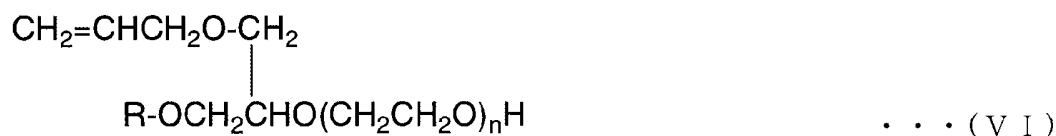
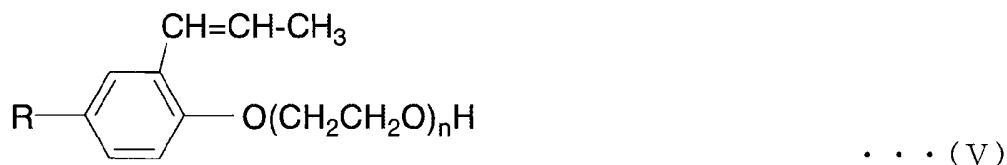
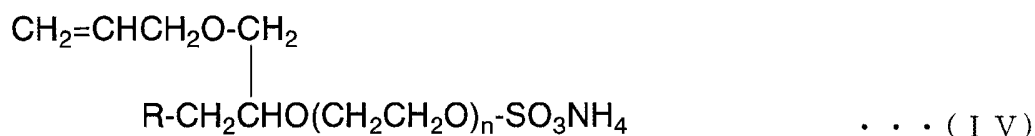
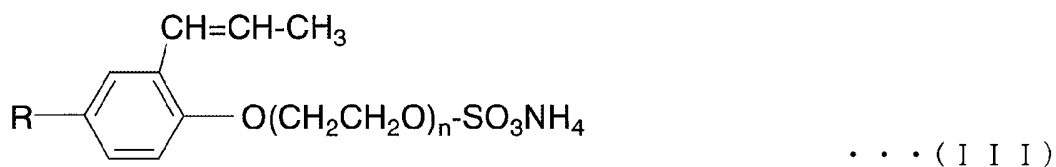
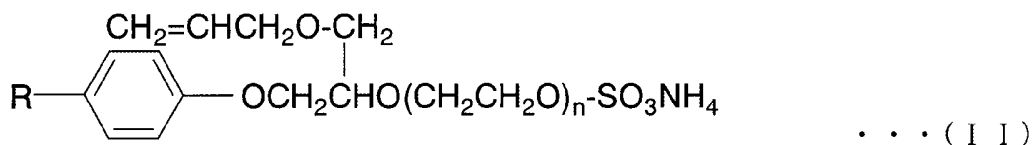
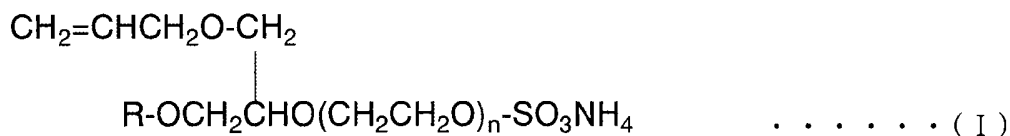
産業上の利用可能性

[0062] 本発明の水系インクジェットインク用エマルジョンは、水系インクジェット用に使用した場合、色材の定着性に優れるだけでなく、傷がつきにくく、かつ、光沢感に優れたエマルジョンであり、インクジェット記録用として特に有用であるが、例えば、一般の万年筆、ボールペン、サインペンなどの筆記用具のインク用としても使用可能である。

請求の範囲

- [1] (a)親水性基と疎水基とラジカル反応性基とを含有する反応性乳化剤の存在下に、(b)エチレン性不飽和結合を有するモノマーを乳化重合させて得られる水系インクジェットインク用エマルジョン。
- [2] さらに、(c)連鎖移動剤を添加して乳化重合させてなる請求項1記載の水系インクジェットインク用エマルジョン
- [3] (a)反応性乳化剤の親水性基が硫酸エステル基およびポリオキシエチレン基から選ばれる、請求項1～2いずれかに記載の水系インクジェットインク用エマルジョン。
- [4] (a)反応性乳化剤のラジカル反応性基がアリルオキシ基またはプロペニル基である、請求項1～3いずれかに記載の水系インクジェットインク用エマルジョン。
- [5] (a)反応性乳化剤が、下記一般式(I)～(VI)の群から選ばれた少なくとも1種である、請求項1～4いずれかに記載の水系インクジェットインク用エマルジョン。

[化1]



(式(I)～(VI)において、Rは炭素数5～20の炭化水素基(脂肪族アルキル基、または芳香族基)、nは5～40の整数である。)

[6] (a)反応性乳化剤の使用量が、(b)エチレン性不飽和結合を有するモノマーである100重量部に対し、0.5～5重量部である請求項1～5いずれかに記載の水系インクジェットインク用エマルジョン。

[7] (b)エチレン性不飽和結合を有するモノマーが、(メタ)アクリル系モノマー、あるいは、これとアルコキシシラン基含有モノマーを含む請求項1～6いずれかに記載の水

- 系インクジェットインク用エマルジョン。
- [8] (c)連鎖移動剤の使用量が、(b)エチレン性不飽和結合を有するモノマー100重量部当り、0.1～10重量部である請求項1～7いずれか記載の水系インクジェットインク用エマルジョン。
- [9] エマルジョンの平均粒子径が10～100nmである請求項1～8いずれかに記載の水系インクジェットインク用エマルジョン。
- [10] エマルジョンを構成するポリマーの重量平均分子量が1万～20万である請求項1～9いずれかに記載の水系インクジェットインク用エマルジョン。
- [11] 水系インクジェットインクが顔料系インクである請求項1～10いずれかに記載の水系インクジェットインク用エマルジョン。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00(2006.01), B41J2/01(2006.01), B41M5/00(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41J2/01-2/21, B41M5/00, C09D11/00-11/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2006 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2006 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2006 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | JP 2002-294105 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 09 October, 2002 (09.10.02), Claims; Par. Nos. [0019] to [0027]; examples (Family: none) | 1-11 |
| X | JP 10-316909 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 December, 1998 (02.12.98), Claims; Par. Nos. [0007] to [0016]; examples (Family: none) | 1-11 |
| X | JP 2001-302708 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 October, 2001 (31.10.01), Claims; Par. Nos. [0013] to [0021]; examples (Family: none) | 1-11 |

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 March, 2006 (24.03.06)

Date of mailing of the international search report
04 April, 2006 (04.04.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/300016

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | JP 2001-247797 A (Konica Corp.), 11 September, 2001 (11.09.01), Claims; Par. Nos. [0031] to [0058]; examples (Family: none) | 1-11 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C09D11/00 (2006.01), B41J2/01 (2006.01), B41M5/00 (2006.01)

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B41J 2/01-2/21, B41M 5/00, C09D 11/00-11/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年
 日本国登録実用新案公報 1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | JP 2002-294105 A (東洋インキ製造株式会社) 2002.10.09, 【特許請求の範囲】、【0019】 - 【0027】、【実施例】等 (ファミリーなし) | 1-11 |
| X | JP 10-316909 A (三菱化学株式会社) 1998.12.02, 【特許請求の範囲】、【0007】 - 【0016】、【実施例】等 (ファミリーなし) | 1-11 |
| X | JP 2001-302708 A (三菱化学株式会社) 2001.10.31, 【特許請求の範囲】、【0013】 - 【0021】、【実施例】等 (ファミリーなし) | 1-11 |

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

| | |
|---|--|
| * 引用文献のカテゴリー | の日の後に公表された文献 |
| 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの |
| 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」同一パテントファミリー文献 |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

| | |
|---|--|
| 国際調査を完了した日 24.03.2006 | 国際調査報告の発送日 04.04.2006 |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 菅原 洋平 電話番号 03-3581-1101 内線 3483 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | JP 2001-247797 A (コニカ株式会社) 2001.09.11, 【特許請求の範囲】、【0031】 - 【0058】、【実施例】等 (ファミリーなし) | 1-11 |