

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7178206号  
(P7178206)

(45)発行日 令和4年11月25日(2022.11.25)

(24)登録日 令和4年11月16日(2022.11.16)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 D 11/54 (2014.01)

C 0 9 D 11/54

C 0 9 D 11/30 (2014.01)

C 0 9 D 11/30

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 1 2 0

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 1 0 0

B 4 1 J 2/01 5 0 1

請求項の数 8 (全27頁)

(21)出願番号 特願2018-150698(P2018-150698)

(22)出願日 平成30年8月9日(2018.8.9)

(65)公開番号 特開2020-26454(P2020-26454A)

(43)公開日 令和2年2月20日(2020.2.20)

審査請求日 令和3年6月30日(2021.6.30)

(73)特許権者 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番  
10号

(74)代理人 110002620弁理士法人大谷特許事務所

(74)代理人 100118131

弁理士 佐々木 渉

(72)発明者 長野 智彦

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王  
株式会社研究所内

(72)発明者 福田 輝幸

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王  
株式会社研究所内

(72)発明者 前田 高宏

和歌山県和歌山市湊1334番地 花王  
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用水性組成物

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

カルボジイミド化合物、ビニルポリマー、及び水を含有する、インクジェット記録用水性組成物であって、該ビニルポリマーが、カルボキシ基を有し、該カルボキシ基の一部が、大気圧下での沸点が130以下である塩基性化合物で中和されてなるポリマー粒子として水性組成物中に分散しており、該ビニルポリマーが、水不溶性多官能エポキシ化合物で架橋されてなる、顔料を含有しないポリマーである、インクジェット記録用水性組成物。

## 【請求項2】

ビニルポリマーの含有量が、0.5質量%以上35質量%以下である、請求項1に記載のインクジェット記録用水性組成物。

## 【請求項3】

ビニルポリマーに対するカルボジイミド化合物の質量比(カルボジイミド化合物/ビニルポリマー)が、0.01以上1.0以下である、請求項1又は2に記載のインクジェット記録用水性組成物。

## 【請求項4】

ビニルポリマーが、イオン性モノマー由来の構成単位と、疎水性モノマー由来の構成単位とを含有する、請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット記録用水性組成物。

## 【請求項5】

疎水性モノマーがアルキル(メタ)アクリレート、芳香族基含有モノマー、及びマクロモノマーから選ばれる1種以上である、請求項4に記載のインクジェット記録用水性組成

物。

【請求項 6】

カルボジイミド化合物、ビニルポリマー及び水を含有する水性組成物aと、着色剤及びビニルポリマーを含有する水性組成物bとを含む、インクジェット記録用インクセットであって、

水性組成物aが含有するビニルポリマーが、カルボキシ基を有し、該カルボキシ基の一部が、大気圧下での沸点が130以下である塩基性化合物で中和されてなるポリマー粒子として水性組成物a中に分散しており、該ビニルポリマーが、水不溶性多官能エポキシ化合物で架橋されてなる、顔料を含有しないポリマーであり、該ビニルポリマーに対するカルボジイミド化合物の質量比（カルボジイミド化合物／ビニルポリマー）が0.01以上1.0以下であり、

10

水性組成物bが水系インクである、インクジェット記録用インクセット。

【請求項 7】

水系インクが着色剤を2種以上含有する、請求項6に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項 8】

下記工程1及び工程2を有する、インクジェット記録方法。

工程1：カルボジイミド化合物、顔料、ビニルポリマー、及び水を、記録媒体表面にインクジェット方式により吐出させ、記録画像を得る工程

ここで、ビニルポリマーは、カルボキシ基を有し、該カルボキシ基の一部が、大気圧下での沸点が130以下である塩基性化合物で中和されてなるポリマー粒子として水性組成物中に分散しており、該ビニルポリマーが、水不溶性多官能エポキシ化合物で架橋されてなる、顔料を含有しないポリマーであり、

20

顔料が顔料を含有するポリマー粒子の形態であり、顔料を含有するポリマー粒子を構成するポリマーが、多官能エポキシ化合物で架橋されてなるポリマーである。

工程2：工程1で得られた記録画像を50以上200以下の温度で加熱処理する工程

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット記録用水性組成物、インクジェット記録用インクセット、及びインクジェット記録方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

印刷物の耐水性及び耐候性の観点から、着色剤として、染料ではなく顔料を用いたインクが提案されている。しかしながら、顔料インクを用いて、コート紙や樹脂フィルム等のインク吸収性が低い記録媒体に印刷すると、印刷後に顔料粒子が記録媒体表面に残留した状態となる。そのため、印刷物表面に対する刺激が加わった際に記録媒体から顔料粒子が剥がれやすいという問題がある。その問題を改善するために、紫外線硬化型インク（UVインク）が提案されてきた。

一般的なUVインクは、モノマー中に顔料を分散させており、画像形成後に紫外線によりモノマー成分を重合させることで、高い画像堅牢性を有する印刷物を得ることができる。しかし、UVインクは、使用するモノマーの独特な臭気による作業環境の悪化や、印刷物からのモノマーや重合開始剤のマイグレーションによる安全性への問題がある。

40

そこで、安全性の高い水系顔料インクによる印刷物の画像堅牢性を向上するため、カルボジイミドを含む水系顔料インクや、インクと併用するコート液等の水性組成物が開発されている。

【0003】

例えば、特許文献1には、普通紙や布地への印刷画像の耐久性を高めることを課題として、ビヒクルと該ビヒクル中に分散された及び／又は溶解されたカルボジイミド基含有成分とを含むインクジェットインクであって、水性ビヒクルと、高分子分散剤で前記水性ビ

50

ヒクル中に分散された着色剤とを含む、インクジェットインクが開示されている。そして、実施例では、高分子分散剤であるメタクリル酸ノメタクリル酸ベンジルノエチルトリエチレングリコールメタクリレートのブロック共重合体が水酸化カリウムで中和され、アクリル酸フェノキシエチル-g-エトキシ-トリエチレングリコールメタクリレート-コメタクリル酸がN,N-ジメチルエタノールアミンで中和されたことが記載されている。

特許文献2には、自己架橋型顔料インクによる印刷物の保管寿命を延ばすことを課題として、顔料と、カルボキシル基を含むポリマーと、カルボキシル基との架橋反応を経ることが可能な架橋剤と、三級アミンを含む阻害剤と、液体担体とを含む分散液、及びそれを含むインクが開示されている。そして、実施例の表IIには、対イオンがアンモニウムであるJoncryl（登録商標）HPD96と、ポリカルボジイミドと、水とを混合した調合物と、その調合物の60 保存開始時は透明であるが、保存後2週間後には混合された構成成分の間で反応が生じて粒子が凝集したことが記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特表2007-514809号公報

特表2016-505651号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

20

しかしながら、特許文献1及び2の技術では、樹脂フィルム等の非吸水性の記録媒体への印刷に対する耐擦過性に対しては、不十分であった。なお、特許文献2に記載のJoncryl（登録商標）HPD96の水溶液は、透明液体であり、ポリマーが粒子として分散していない。

ここで、インクジェット記録方法は、グラビア印刷方法等のアナログ印刷方法よりも、少量多品種の印刷物に適しており、インクジェット記録方法による記録媒体の適用範囲の拡大が望まれている。このような適用範囲の拡大に伴い、コート紙や樹脂フィルムを用いた商業印刷や産業印刷向けの記録媒体への印刷において、特に耐擦過性の更なる向上が求められている。

また、例えば、ペットボトル、プラスチックケースといった食品や医療分野等で用いられる容器の包装用基材としては、熱収縮性の樹脂フィルムが広く用いられている。このような包装用基材には、パッケージデザインその他、能書等の製品情報、使用方法、賞味期限、ロット番号等の重要な情報が印刷されるため、熱収縮性の樹脂フィルムを用いる印刷物においても、耐擦過性の向上が望まれる。

30

本発明は、耐擦過性に優れる印刷物を得ることができるインクジェット記録用水性組成物、インクジェット記録用インクセット、及びインクジェット記録方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、カルボジイミド化合物及びカルボキシ基を有するビニルポリマーを含有する水性組成物において、該ビニルポリマーを、そのカルボキシ基の一部を特定の塩基性化合物で中和したポリマー粒子として分散させた水性組成物が、インクジェット記録により得られる印刷物の耐擦過性を向上できることを見出した。

40

すなわち、本発明は、次の[1]～[3]を提供する。

[1]カルボジイミド化合物、ビニルポリマー、及び水を含む、インクジェット記録用水性組成物であって、該ビニルポリマーが、カルボキシ基を有し、該カルボキシ基の一部が、大気圧下での沸点が150 以下である塩基性化合物で中和されてなるポリマー粒子として水性組成物中に分散している、インクジェット記録用水性組成物。

[2]カルボジイミド化合物及び水を含む水性組成物aと、ビニルポリマーを含有する水性組成物bとを含む、インクジェット記録用インクセットであって、該ビニルポリマー

50

が、カルボキシ基を有し、該カルボキシ基の一部が、大気圧下での沸点が150以下である塩基性化合物で中和されてなるポリマー粒子として水性組成物中に分散している、インクジェット記録用インクセット。

[3] 下記工程1及び工程2を有する、インクジェット記録方法。

工程1：カルボジイミド化合物、顔料、ビニルポリマー、及び水を、記録媒体表面にインクジェット方式により吐出させ、記録画像を得る工程

ここで、ビニルポリマーは、カルボキシ基を有し、該カルボキシ基の一部が、大気圧下での沸点が150以下である塩基性化合物で中和されてなるポリマー粒子として水性組成物中に分散している。

工程2：工程1で得られた記録画像を50以上200以下の温度で加熱処理する工程

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、耐擦過性に優れる印刷物を得ることができるインクジェット記録用水性組成物、インクジェット記録用インクセット、及びインクジェット記録方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

[インクジェット記録用水性組成物]

本発明のインクジェット記録用水性組成物（以下、単に「水性組成物」ともいう）の第1態様は、カルボジイミド化合物、ビニルポリマー、及び水を含有する、インクジェット記録用水性組成物であって、該ビニルポリマーが、カルボキシ基を有し、該カルボキシ基の一部が、大気圧下での沸点が150以下である塩基性化合物で中和されてなるポリマー粒子として水性組成物中に分散している。

また第2態様は、カルボジイミド化合物及び水を含有する水性組成物aと、ビニルポリマーを含有する水性組成物bとを含む組み合わせであり、該ビニルポリマーが、カルボキシ基を有し、該カルボキシ基の一部が、大気圧下での沸点が150以下である塩基性化合物で中和されてなるポリマー粒子として水性組成物中に分散している。

第1態様では、水性組成物と着色剤を含む水系インクとを記録媒体表面で混合することにより、又は水性組成物にさらに着色剤を含有させることにより、印刷物の耐擦過性を向上させることができる。

第2態様では、水性組成物aと水性組成物bの少なくとも一方に着色剤を含有させることができ、水性組成物aと水性組成物bとを記録媒体表面で混合することにより、印刷物の耐擦過性を向上させることができる。

なお、本明細書において、「記録」とは、文字や画像を記録する印刷、印字を含む概念であり、「印刷物」とは、文字や画像が記録された印刷物、印字物を含む概念である。

また、「水性」とは、水性組成物に含有される媒体中で、水が最大割合を占めていることを意味する。

【0009】

本発明の水性組成物によれば、耐擦過性に優れる印刷物を得ることができる。その理由は定かではないが、以下のように考えられる。

通常、インクジェット記録を行うと、樹脂フィルムのような非吸水性記録媒体の表面にインクが着弾した後、着色剤粒子は内部に浸透することなく、記録媒体表面に残留し付着した状態となる。本発明では、水性組成物に含まれるカルボジイミド化合物と、特定の塩基性化合物でカルボキシ基の一部が中和されたビニルポリマーとが架橋反応し、記録媒体上に強固な架橋構造を有するインク被膜を形成することができると考えられる。ビニルポリマーのカルボキシ基が大気圧下での沸点が150以下である塩基性化合物で中和されていることにより、記録媒体上にインク被膜を形成される際に塩基性化合物が揮発し、カルボキシ基が酸型となり、アルコール等に対して膨潤や溶解し難いインク被膜が形成することができると考えられる。このインク被膜により着色剤粒子が記録媒体上に固定化され、その結果、耐擦過性が向上すると考えられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 0 】

## &lt; カルボジイミド化合物 &gt;

本発明の水系インクにおいては、カルボジイミド化合物とカルボキシ基を有するビニルポリマーとを併用することにより、水系インクの保存安定性を維持しつつ、記録媒体上に強固な被膜を形成し、耐擦過性を向上することができる。

カルボジイミド化合物としては、1分子中に2つ以上のカルボジイミド基を有するポリカルボジイミド化合物が好ましい。ポリカルボジイミド化合物としては、カルボジイミド基を含有するポリマー（以下、「カルボジイミド基含有ポリマー」ともいう）が好ましい。

カルボジイミド基含有ポリマーのカルボジイミド基当量は、耐擦過性を向上させる観点から、好ましくは200以上、より好ましくは250以上、更に好ましくは300以上であり、そして、水性組成物の保存安定性の観点から、好ましくは650以下、より好ましくは500以下、更に好ましくは400以下、より更に好ましくは360以下である。

なお、カルボジイミド基当量とは、カルボジイミド基1モル当たりのカルボジイミド基含有ポリマーの質量を意味する。

## 【 0 0 1 1 】

ポリカルボジイミド化合物は、反応性、安定性、取扱い性等の観点から、水性ポリカルボジイミド化合物が好ましい。この水性ポリカルボジイミド化合物は、水溶性又は水分散性を有するものであり、例えば、末端に親水性基を有するものが挙げられる。

かかる水性ポリカルボジイミド化合物として、有機ジイソシアネート化合物の脱二酸化炭素を伴う縮合反応によりイソシアネート末端ポリカルボジイミドを形成した後、更にイソシアネート基との反応性を有する官能基を有する公知の親水性セグメントを付加することにより製造することができる。

カルボジイミド基含有ポリマーの市販品としては、カルボジライトE-02、カルボジライトE-03A、カルボジライトE-05、カルボジライトV-02、カルボジライトV-02-L2、カルボジライトV-04、（以上、日清紡ケミカル株式会社製、商品名）等が挙げられる。

## 【 0 0 1 2 】

## &lt; ビニルポリマー &gt;

本発明の水性組成物は、耐擦過性を向上させる観点から、カルボジイミド化合物と架橋反応する反応性基を有する樹脂として、カルボキシ基を有するビニルポリマーを含有する。カルボキシ基を有するビニルポリマーは、該カルボキシ基の一部が、大気圧下での沸点が150以下である塩基性化合物で中和されており、水性組成物中にポリマー粒子として分散している。

ビニルポリマーは、水溶性ポリマー及び水不溶性ポリマーのいずれであってもよいが、耐擦過性を向上させる観点から、水不溶性ポリマーであることが好ましい。

ビニルポリマーのカルボキシ基の一部は、加熱処理によりカルボジイミド化合物と架橋反応することにより、カルボキシ基を有するポリマーが水溶性ポリマーであっても架橋により水不溶性ポリマーとなる。なお、ビニルポリマーは、加熱処理によりカルボジイミド化合物と架橋反応させる前に、予めカルボジイミド化合物以外の架橋剤を用いて架橋しておいてもよい。かかる架橋剤としては、後述する多官能エポキシ化合物が挙げられる。

水不溶性ポリマーは、後述する顔料含有ポリマー粒子として、又は顔料を含有しない水不溶性ポリマー粒子として、インク中に配合することができる。

ここで、「水不溶性ポリマー」とは、105で2時間乾燥させ、恒量に達したポリマーを、25の水100gに溶解させたときに、その溶解量が10g以下であるポリマーをいい、好ましくは5g以下、より好ましくは1g以下の溶解量を示すポリマーである。その溶解量は、該ポリマーのカルボキシ基を水酸化ナトリウムで100%中和した時の溶解量である。

## 【 0 0 1 3 】

ビニルポリマーとしては、イオン性モノマー（a）（以下「（a）成分」ともいう）と、疎水性モノマー（b）（以下「（b）成分」ともいう）とを含むモノマー混合物、好ま

10

20

30

40

50

しくは更に親水性ノニオン性モノマー（c）（以下「（c）成分」ともいう）を含むモノマー混合物（以下、これらを単に「モノマー混合物」ともいう）を共重合させてなるビニルポリマーが好ましい。

このビニルポリマーは、（a）成分由来の構成単位と（b）成分由来の構成単位を有する。ビニルポリマーは、（a）成分由来の構成単位、（b）成分由来の構成単位に加えて、更に親水性ノニオン性モノマー（c）由来の構成単位を有することができる。

#### 【0014】

（イオン性モノマー（a））

イオン性モノマー（a）は、ポリマー粒子を安定に分散させる観点から、ビニルポリマーのモノマー成分として用いられることが好ましい。イオン性モノマー（a）としては、10

アニオン性モノマー及びカチオン性モノマーが挙げられ、アニオン性モノマーが好ましい。アニオン性モノマーとしては、ビニルポリマーがカルボキシ基を有する点から、カルボン酸モノマーが挙げられる。カルボン酸モノマー以外に、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー等を併用してもよい。

カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられる。

スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

ここで、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及び／又はメタクリレートを示す。20

リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス（メタクリロキシエチル）ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート等が挙げられる。

上記アニオン性モノマーの中では、アニオン性ポリマー粒子の水系インク中での分散安定性の観点から、カルボン酸モノマーが好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸がより好ましく、メタクリル酸が更に好ましい。

#### 【0015】

（疎水性モノマー（b））

疎水性モノマー（b）は、ポリマー粒子の分散安定性の観点から、ビニルポリマーのモノマー成分として用いられる。疎水性モノマー（b）としては、アルキル（メタ）アクリレート、芳香族基含有モノマー、マクロモノマー等から選ばれる1種以上が挙げられる。30  
アルキル（メタ）アクリレートとしては、炭素数1～22、好ましくは炭素数6～18のアルキル基を有するものが好ましく、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、（イソ）プロピル（メタ）アクリレート、（イソ又はターシャリー）ブチル（メタ）アクリレート、（イソ）アミル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、（イソ）オクチル（メタ）アクリレート、（イソ）デシル（メタ）アクリレート、（イソ）ドデシル（メタ）アクリレート、（イソ）ステアリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

なお、「（イソ又はターシャリー）」及び「（イソ）」は、これらの基が存在する場合とし  
40

#### 【0016】

芳香族基含有モノマーとしては、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数6～22の芳香族基を有するビニルモノマーが好ましく、スチレン系モノマー、芳香族基含有（メタ）アクリレートがより好ましく、これらを併用することも好ましい。

スチレン系モノマーとしてはスチレン、2-メチルスチレン、及びジビニルベンゼンが好ましく、スチレンがより好ましい。

また、芳香族基含有（メタ）アクリレートとしては、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等が好ましく、ベンジル（メタ）アクリレートがより好ましい。50

## 【0017】

マクロモノマーは、片末端に重合性官能基を有する数平均分子量500～100,000、好ましくは1,000～10,000の化合物であり、ポリマー粒子の分散安定性の観点から、ビニルポリマーのモノマー成分として用いることができる。片末端に存在する重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基が好ましく、メタクリロイルオキシ基がより好ましい。

なお、マクロモノマーの数平均分子量は、溶媒として1mmol/Lのドデシルジメチルアミンを含有するクロロホルムを用いたゲルクロマトグラフィー法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される。

マクロモノマーとしては、ポリマー粒子の分散安定性の観点から、芳香族基含有モノマー系マクロモノマー及びシリコン系マクロモノマーが好ましく、芳香族基含有モノマー系マクロモノマーがより好ましい。

10

## 【0018】

芳香族基含有モノマー系マクロモノマーを構成する芳香族基含有モノマーとしては、前記芳香族基含有モノマーが挙げられ、スチレン及びベンジル(メタ)アクリレートが好ましく、スチレンがより好ましい。

スチレン系マクロモノマーの具体例としては、AS-6(S)、AN-6(S)、HS-6(S)(東亞合成株式会社の商品名)等が挙げられる。

シリコン系マクロモノマーとしては、片末端に重合性官能基を有するオルガノポリシロキサン等が挙げられる。

20

## 【0019】

(親水性ノニオン性モノマー(c))

ビニルポリマーのモノマー成分には、ポリマー粒子の分散安定性の観点から、更に、親水性ノニオン性モノマー(c)を含有することができる。

親水性ノニオン性モノマー(c)としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(n=2～30、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す。以下同じ)(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(n=1～30)(メタ)アクリレート等のアルコキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシ(エチレングリコール・プロピレングリコール共重合)(n=1～30、その中のエチレングリコール:n=1～29)(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でもポリプロピレングリコール(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、フェノキシ(エチレングリコール・プロピレングリコール共重合)(メタ)アクリレートが好ましく、これらを併用することも好ましい。

30

## 【0020】

商業的に入手しうる(c)成分の具体例としては、新中村化学工業株式会社のNKエステルTM-20G、同40G、同90G、同230G、日油株式会社のブレンマーPE-90、同200、同350、PME-100、同200、同400等、PP-500、同800等、AP-150、同400、同550等、50PEP-300、50POEP-800B、43PAPE-600B(以上いずれも水酸基あり)等が挙げられる。

40

上記(a)～(c)成分は、それぞれ単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

## 【0021】

ビニルポリマーの製造時における、上記(a)～(c)成分のモノマー混合物中における含有量(未中和量としての含有量。以下同じ)又はビニルポリマー中における(a)～(c)成分に由来の構成単位の含有量は、ポリマー粒子の分散安定性の観点から、次のとおりである。

(a)成分の含有量は、好ましくは2質量%以上、より好ましくは4質量%以上、更に好ましくは5質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは3

50

5 質量%以下、更に好ましくは32質量%以下である。

(b) 成分の含有量は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上であり、そして、好ましくは98質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは80質量%以下である。

(c) 成分の含有量は、0質量%以上であり、さらに(c)成分を用いる場合、好ましくは2質量%以上、より好ましくは4質量%以上、更に好ましくは6質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下である。

#### 【0022】

また、(b)成分としてマクロモノマーを含有する場合、マクロモノマーの含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは8質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。

また、モノマー混合物中における[(a)成分/(b)成分]の質量比、すなわち、疎水性モノマー(b)由来の構成単位(疎水性モノマー(b)由来の構成単位が2種以上のときはその合計量)に対するイオン性モノマー(a)由来の構成単位(イオン性モノマー(a)由来の構成単位が2種以上のときはその合計量)の質量比[(a)/(b)]は、好ましくは0.01以上、より好ましくは0.02以上、更に好ましくは0.03以上であり、そして、好ましくは1.0以下、より好ましくは0.8以下、更に好ましくは0.6以下である。

#### 【0023】

(ビニルポリマーの製造)

ビニルポリマーは、モノマー混合物を公知の重合法により共重合させることによって製造される。重合法としては溶液重合法が好ましい。

溶液重合法で用いる溶媒に特に制限はなく、炭素数1以上8以下の脂肪族アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類等から選ばれる1種以上の極性有機溶媒が挙げられる。具体的にはメタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の炭素数1~3の脂肪族アルコール、炭素数3~6のケトンが好ましく、メチルエチルケトンがより好ましい。

重合の際には、重合開始剤や重合連鎖移動剤を用いることができる。重合開始剤は、好ましくはアゾ化合物であり、より好ましくは2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)であり、重合連鎖移動剤は、好ましくはメルカプタン類であり、より好ましくは2-メルカプトエタノール、2-メルカプトプロピオン酸である。

#### 【0024】

好ましい重合条件は、重合開始剤の種類等によって異なるが、重合温度は、好ましくは50℃以上、より好ましくは55℃以上であり、そして、好ましくは90℃以下、より好ましくは85℃以下である。重合時間は、好ましくは1時間以上、より好ましくは1.5時間以上であり、そして、好ましくは20時間以下、より好ましくは10時間以下である。また、重合雰囲気は、窒素ガス雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

ビニルポリマーは、顔料含有ポリマー粒子の水分散体の生産性を向上させる観点から、重合反応に用いた溶剤を除去せずに、そのままポリマー溶液として用いることが好ましい。

得られるビニルポリマー溶液の固形分濃度は、顔料含有ポリマー粒子の水分散体の生産性を向上させる観点から、好ましくは15質量%以上、より好ましくは18質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法により、生成したポリマーを単離することができる。また、得られたポリマーは、再沈澱、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去することができる。

#### 【0025】

本発明で用いられるカルボキシ基を有するビニルポリマーの酸価は、分散性を向上させ

10

20

30

40

50



る観点から、50 mg KOH / g 以上であり、好ましくは100 mg KOH / g 以上、より好ましくは200 mg KOH / g 以上であり、そして、好ましくは320 mg KOH / g 以下、より好ましくは300 mg KOH / g 以下、更に好ましくは270 mg KOH / g 以下である。酸価が前記の範囲であれば、カルボキシ基の量は十分である。

本発明で用いられるビニルポリマーの重量平均分子量は、耐擦過性を向上させる観点から、好ましくは5,000以上、より好ましくは10,000以上、更に好ましくは15,000万以上であり、そして、好ましくは30万以下、より好ましくは20万以下、更に好ましくは10万以下、より更に好ましくは7万以下である。

なお、酸価及び重量平均分子量の測定は実施例に記載の方法により行うことができる。

ビニルポリマーとして市販品を用いることもできる。かかる市販品としては、「アロンAC-10SL」（東亜合成株式会社製）等のポリアクリル酸、「ジョンクリル67」、「ジョンクリル611」、「ジョンクリル678」、「ジョンクリル680」、「ジョンクリル690」、「ジョンクリル819」（以上、BASFジャパン株式会社製）等のスチレン-アクリル樹脂等が挙げられる。

【0026】

（中和）

ビニルポリマーのカルボキシ基の一部は、中和剤として、大気圧下での沸点が150以下である塩基性化合物を用いて中和される。

塩基性化合物の大気圧下での沸点は、耐擦過性を向上させる観点から、好ましくは130以下、より好ましくは110以下、更に好ましくは100以下である。

大気圧下での沸点が150以下である塩基性化合物としては、アンモニア、一般式R<sub>3</sub>Nで表される有機アミン化合物（式中、Rは水素原子、低級アルキル基、アミノ低級アルキル基、オキシ低級アルキル基である）が挙げられる。かかる揮発性塩基性化合物の具体例としては、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、N、N-ジエチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N-メチル-N,N-ジエタノールアミン、イミノビスプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、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、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等が挙げられる。

これらの中では、揮発性等の観点から、アンモニア（沸点-33.3）、トリメチルアミン（沸点2.9）、トリエチルアミン（沸点8.9）から選ばれる1種以上が好ましく、アンモニアがより好ましい。

【0027】

ビニルポリマーのカルボキシ基の中和度は、耐擦過性を向上させる観点から、好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上であり、そして、好ましくは100モル%未満、より好ましくは90モル%以下、更に好ましくは80モル%以下、より更に好ましくは75モル%以下である。

ここで中和度は、ビニルポリマーのカルボキシ基に対する中和剤の使用当量として下記式（1）によって求めることができる。中和剤の使用当量が100モル%以下の場合、中和度と同義である。中和剤の使用当量が100モル%を超える場合には、中和剤がビニルポリマーのカルボキシ基に対して過剰であることを意味し、この時のビニルポリマーの中和度は100モル%とみなす。

中和剤の使用当量（モル%）＝〔{中和剤の添加質量（g）／中和剤の当量}／〔{ビニルポリマーの加重平均酸価（mg KOH / g）×ビニルポリマーの質量（g）}／（56×1000）〕〕×100 （1）

【0028】

本発明に係るビニルポリマーのカルボキシ基の一部は、加熱処理によりカルボジイミド化合物と架橋反応することにより、カルボキシ基を有するポリマーが水溶性ポリマーであっても架橋により水不溶性ポリマーとなるが、予めカルボジイミド化合物以外の架橋剤を

10

20

30

40

50

用いて架橋しておいてもよい。

カルボジイミド化合物以外の架橋剤としては、後述する分子中に２以上のエポキシ基を有する水不溶性の多官能エポキシ化合物が好ましく、分子中に２以上のグリシジルエーテル基を有する化合物がより好ましく、分子中に３以上８以下の炭化水素基を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル化合物が更に好ましい。その好適例としては、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、及びペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルから選ばれる１種以上が挙げられる。

【００２９】

<その他の成分>

10

(着色剤)

本発明の水性組成物は、後述する着色剤を含有することができる。着色剤としては、耐水性の観点から、顔料及び疎水性染料が好ましく、高耐候性を発現させるためには、顔料を用いることが好ましい。水性組成物に着色剤を含有することで後述する水系インクとしてもよい。

(定着助剤ポリマー(Ⅰb))

本発明の水性組成物は、着色剤を記録媒体に定着させるため、後述する定着助剤ポリマー(Ⅰb)を含有することができる。

【００３０】

(水溶性有機溶剤)

20

本発明の水性組成物は、保存安定性及びインクジェット吐出性を向上させる観点、平滑なインク被膜を形成させることにより耐擦過性を向上させる観点から、さらに水溶性有機溶剤を含有することが好ましい。

ここで「水溶性有機溶剤」とは、有機溶剤を２５の水１００ｍｌに溶解させたときに、その溶解量が１０ｍｌ以上である有機溶剤をいう。

水溶性有機溶剤の沸点は、好ましくは１５０以上、より好ましくは１６０以上、更に好ましくは１７０以上、より更に好ましくは１８０以上であり、そして、好ましくは２５０以下、より好ましくは２４０以下、更に好ましくは２３０以下である。

水溶性有機溶剤として２種以上の水溶性有機溶剤を併用する場合には、水溶性有機溶剤の沸点は、各水溶性有機溶剤の含有量(質量%)で重み付けした加重平均値である。

30

【００３１】

水溶性有機溶剤としては、多価アルコール、多価アルコールアルキルエーテル、含窒素複素環化合物、アミド、アミン、含硫黄化合物等が挙げられる。これらの中でも、水性組成物の吐出性、保存安定性、耐擦過性を向上させる観点から、好ましくは多価アルコールである。多価アルコールは多価アルコールの概念に含まれる複数を混合して用いることができ、多価アルコールの一部を多価アルコールアルキルエーテルに置換して用いることもできる。また、多価アルコールアルキルエーテルを用いる場合には、多価アルコールと同様に多価アルコールアルキルエーテルの概念に含まれる複数を混合して用いることもできる。

【００３２】

40

前記多価アルコールとしては、エチレングリコール(沸点１９７)、プロピレングリコール(沸点１８８)、ジプロピレングリコール(沸点２３２)、ポリプロピレングリコール、１，３-プロパンジオール(沸点２１０)、２-メチル-１，３-プロパンジオール(沸点２１４)、１，２-ブタンジオール(沸点１９２)、１，３-ブタンジオール(沸点２０８)、１，４-ブタンジオール(沸点２３０)、３-メチル-１，３-ブタンジオール(沸点２０３)、１，５-ペンタンジオール(沸点２４２)、２-メチル-２，４-ペンタンジオール(沸点１９６)、１，２，６-ヘキサントリオール(沸点１７８)、１，２，４-ブタントリオール(沸点１９０)、１，２，３-ブタントリオール(沸点１７５)、ペトリオール(沸点２１６)等が挙げられる。また、ジエチレングリコール(沸点２４４)、ポリエチレングリコール、１，６-ヘキサ

50

ンジオール（沸点 250）、トリエチレングリコール（沸点 285）、トリプロピレングリコール（沸点 273）、グリセリン（沸点 290）等を用いることもできる。これらの沸点が 240 を超える化合物は、沸点が 240 未満の化合物と組み合わせて用いることが好ましい。

#### 【0033】

前記多価アルコールアルキルエーテルとしては、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテル、トリアルキレングリコールモノアルキルエーテル等が挙げられる。具体的には、エチレングリコールモノエチルエーテル（沸点 135）、エチレングリコールモノブチルエーテル（沸点 171）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点 194）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（沸点 202）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点 230）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点 122）、トリエチレングリコールモノイソブチルエーテル（沸点 160）、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点 158）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（沸点 133）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点 190）、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル（沸点 227）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点 243）、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

#### 【0034】

水溶性有機溶剤は、耐擦過性を向上させる観点から、好ましくは多価アルコールを含み、多価アルコールの中でも、好ましくは炭素数 3 以上 6 以下のジオール、より好ましくは炭素数 3 又は 4 のジオール、更に好ましくはプロピレングリコールを含むことが好ましい。

前記多価アルコールの含有量は、水溶性有機溶剤中、好ましくは 60 質量%以上、より好ましくは 80 質量%以上、更に好ましくは 90 質量%以上である。

#### 【0035】

（水性組成物の各成分の含有量等）

水性組成物の各成分の含有量は、水性組成物の保存安定性、耐擦過性を向上させる観点から、以下のとおりである。

カルボジイミド化合物の含有量は、水性組成物中、好ましくは 0.1 質量%以上、より好ましくは 0.3 質量%以上、更に好ましくは 0.5 質量%以上であり、そして、好ましくは 10 質量%以下、より好ましくは 5 質量%以下、更に好ましくは 3 質量%以下である。

ビニルポリマーの含有量は、水性組成物中、好ましくは 0.5 質量%以上、より好ましくは 1 質量%以上、更に好ましくは 2 質量%以上であり、そして、好ましくは 35 質量%以下、より好ましくは 30 質量%以下、更に好ましくは 25 質量%以下である。

ビニルポリマーに対するカルボジイミド化合物の質量比（カルボジイミド化合物 / ビニルポリマー）は、好ましくは 0.01 以上、より好ましくは 0.05 以上、更に好ましくは 0.1 以上であり、そして、好ましくは 1.0 以下、より好ましくは 0.7 以下、更に好ましくは 0.5 以下、より更に好ましくは 0.4 以下である。

#### 【0036】

水溶性有機溶剤の含有量は、水性組成物中、好ましくは 7 質量%以上、より好ましくは 15 質量%以上、更に好ましくは 25 質量%以上であり、そして、好ましくは 50 質量%以下、より好ましくは 45 質量%以下、更に好ましくは 40 質量%以下である。

水の含有量は、水性組成物中、好ましくは 20 質量%以上、より好ましくは 25 質量%以上、更に好ましくは 30 質量%以上であり、そして、好ましくは 90 質量%以下、より好ましくは 80 質量%以下、更に好ましくは 70 質量%以下、より更に好ましくは 60 質量%以下である。

着色剤の含有量は、水性組成物中、好ましくは 1 質量%以下、より好ましくは 0.1 質量%以下、更に好ましくは 0.01 質量%以下、より更に好ましくは 0 質量%である。水性組成物が実質的に着色剤を含まなければ、水系インクと共に用いて印刷した際にインクの色相に影響を与えない。

#### 【0037】

本発明の水性組成物は、インクジェット方式で吐出されるコート液等で通常用いられる分散剤、界面活性剤、粘度調整剤、消泡剤、防腐剤、防黴剤、防錆剤等を含有することができる。

【 0 0 3 8 】

[ インクジェット記録用インクセット ]

本発明のインクジェット記録用インクセット（以下、単に「インクセット」ともいう）は、水性組成物として、カルボジイミド化合物及び水を含有する水性組成物aと、ビニルポリマーを含有する水性組成物bとを含み、該ビニルポリマーが、カルボキシ基を有し、該カルボキシ基の一部が、大気圧下での沸点が150以下である塩基性化合物で中和されてなるポリマー粒子として水性組成物中に分散している。

10

これらの水性組成物aと水性組成物bの少なくとも一方に、好ましくは水性組成物bに、着色剤を含有させて着色剤を含有する水系インクとすることができる。

前記インクセットは、例えば、インクジェット用記録装置の各色用インクカートリッジに、(i)カルボジイミド化合物及び水を含有する水性組成物aと、ビニルポリマーを含有し、必要に応じて更に着色剤を含有する水性組成物bとを、それぞれインクカートリッジに充填し、各インクカートリッジに対応する各吐出ノズルから、インク液滴としてそれぞれ吐出させて印刷することができる。また、(ii)カルボジイミド化合物、ビニルポリマー、及び水を含有するインクジェット記録用水性組成物と、着色剤を含有する水系インクとを、それぞれインクカートリッジに充填し、各インクカートリッジに対応する各吐出ノズルから、インク液滴としてそれぞれ吐出させて印刷することができる。

20

水系インクは、1種の色相を単独で又は2種以上の色相のものを組み合わせて用いることができる。

【 0 0 3 9 】

< 水系インク >

[ 着色剤 ]

本発明に用いることができる水系インクの着色剤としては、耐水性の観点から、顔料及び疎水性染料が好ましい。中でも、高耐候性を発現させるためには、顔料を用いることが好ましい。

【 0 0 4 0 】

( 顔料 )

30

本発明に用いられる顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよく、レーキ顔料、蛍光顔料を用いることもできる。また、必要に応じて、それらと体質顔料を併用することもできる。

無機顔料の具体例としては、カーボンブラック、酸化チタン、酸化鉄、ベンガラ、酸化クロム等の金属酸化物、真珠光沢顔料等が挙げられる。特に黒色インクにおいては、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、ファーンズブラック、サーマルランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。

有機顔料の具体例としては、アゾレーキ顔料、不溶性モノアゾ顔料、不溶性ジスアゾ顔料、キレートアゾ顔料等のアゾ顔料類；フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、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、キノフタロン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ベンツイミダゾロン顔料、スレン顔料等の多環式顔料類等が挙げられる。

40

色相は特に限定されず、ホワイト、ブラック、グレー等の無彩色顔料；イエロー、マゼンタ、シアン、ブルー、レッド、オレンジ、グリーン等の有彩色顔料のいずれも用いることができる。

好ましい有機顔料の具体例としては、C.I.ピグメント・イエロー13、17、74、83、93、97、109、110、120、128、138、139、151、154、155、174、180；C.I.ピグメント・レッド48、57；1、122、146、150、176、184、185、188、202、254；C.I.ピグメント・オレンジ；C.I.ピグメント・バイオレット19、23；C.I.ピグメント・ブル

50

ー 15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、16、60 ; C . I . ピグメント・グリーン 7、36 等から選ばれる 1 種以上が挙げられる。

体質顔料としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、タルク等が挙げられる。

上記の顔料は単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。

顔料は、水系インク中に、自己分散型顔料、ポリマー分散剤で分散された顔料、又は顔料を含有するポリマー粒子の形態として含有されてもよい。

#### 【0041】

(疎水性染料)

疎水性染料は、ポリマー粒子中に含有させることができるものが好ましい。疎水性染料としては、油性染料、分散染料等が挙げられ、これらの中では油性染料が好ましい。

疎水性染料を水不溶性ポリマー粒子中に効率よく含有させる観点から、疎水性染料は、水分散体の製造時に使用される有機溶媒に対する溶解度が、好ましくは 2 g / L 以上、より好ましくは 20 ~ 500 g / L であるものが好適である。

油性染料は特に限定されないが、耐水性の観点から、例えば、C . I . ソルベント・ブラック 3、7、27、29、34、45 ; C . I . ソルベント・イエロー 14、16、29、56、82、83 : 1 ; C . I . ソルベント・レッド 1、3、8、18、24、27、43、49、51、72、73 ; C . I . ソルベント・バイオレット 3 ; C . I . ソルベント・ブルー 2、4、11、44、64、70 ; C . I . ソルベント・グリーン 3、7、7 ; C . I . ソルベント・オレンジ 2 等が挙げられ、そのほか水溶性染料を油溶化した染料を用いてもよい。

これらの中では、イエローとして、C . I . ソルベント・イエロー 29 及び 30、シアンとして C . I . ソルベント・ブルー 70、マゼンタとして C . I . ソルベント・レッド 18 及び 49、ブラックとして C . I . ソルベント・ブラック 3、7 及びニグロシン系の黒色染料が好ましい。

上記の着色剤は、単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。

#### 【0042】

(着色剤分散ポリマー (I a))

着色剤を分散させるための着色剤分散ポリマー (I a) としては、着色剤の分散性、耐擦過性を向上させる観点から、ポリエステル樹脂及びポリウレタン樹脂等の縮合系樹脂 ; ビニル単量体 (ビニル化合物、ビニリデン化合物、ビニレン化合物) の付加重合により得られるビニル系樹脂等が挙げられる。これらの中でも、ポリエステル樹脂及びビニル系樹脂から選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、ビニル系樹脂がより好ましい。着色剤分散ポリマー (I a) は、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。

着色剤分散ポリマー (I a) は、水分散体として用いることが好ましい。

#### 【0043】

(ビニル系樹脂)

ビニル系樹脂は、イオン性モノマー由来の構成単位、疎水性モノマー由来の構成単位、及び親水性ノニオン性モノマー (以下、「ノニオン性モノマー」ともいう) 由来の構成単位から選ばれる 1 種以上を有することが好ましく、これらの構成単位のうち、2 種以上を有することがより好ましい。例えば、イオン性モノマー及び疎水性モノマーの組み合わせ、イオン性モノマー、疎水性モノマー、及びノニオン性モノマーの組み合わせが挙げられる。

ビニル系樹脂は、例えば、イオン性モノマー、疎水性モノマー、及びノニオン性モノマーを含むモノマー混合物を公知の方法により付加重合して得ることができる。

水系インクに用いられるビニル系樹脂として、本発明の水性組成物に含有されるビニルポリマーと同様のポリマーを用いることができる。

#### 【0044】

(ポリエステル樹脂)

ポリエステル樹脂は、着色剤分散ポリマー (I a) として、前記の水性組成物に含有させて用いることができる。

ポリエステル樹脂は、アルコール成分及びカルボン酸成分を重縮合して得られる。

ポリエステル樹脂の水分散体は、ポリエステル樹脂を水系媒体に添加して分散機等によって分散処理を行う方法、ポリエステル樹脂に水系媒体を徐々に添加して転相乳化させる方法等により得ることができる。これらの中でも、生産性及びポリマー粒子の分散安定性の観点から、転相乳化法が好ましい。転相乳化法としては、例えば特開 2016-222896 号公報に記載の方法が挙げられ、先ずポリエステル樹脂を有機溶媒に溶解させた後、水系媒体を添加して転相し、その後、有機溶媒を除去する方法が好ましい。ポリエステル樹脂の水分散体は、必要に応じて界面活性剤のような分散剤を含有していてもよい。

【0045】

〔定着助剤ポリマー（I b）〕

本発明に用いられる水系インクは、着色剤を記録媒体に定着させるための定着助剤ポリマー（I b）を含有することができる。

定着助剤ポリマー（I b）は、着色剤を含有しないポリマー粒子として用いることが好ましい。その成分としては、ポリウレタン樹脂及びポリエステル樹脂等の縮合系樹脂；アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂及びアクリルシリコン系樹脂等のビニル系樹脂が挙げられる。これらの中でも、耐擦過性、基材密着性を向上させる観点から、ポリエステル樹脂及びアクリル系樹脂が好ましく、ビニル系樹脂がより好ましい。

また、定着助剤ポリマー（I b）は、水系インクの生産性を向上させる観点から、ポリマー粒子を含む水分散体として用いることが好ましい。定着助剤ポリマー（I b）は、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。

【0046】

定着助剤ポリマー（I b）の市販品としては、例えば、ユニチカ株式会社製の「エリーテル K A」シリーズ、「エリーテル K Z A」シリーズ等のポリエステル樹脂、大成ファインケミカル株式会社製の「W B R」シリーズ等のポリウレタン樹脂、D S M Coating Resins社製の「Neocryl A-1127」、B A S F ジャパン株式会社製の「ジョンクリル」シリーズ等のアクリル樹脂、日本エイアンドエル株式会社製の「S R」シリーズ等のスチレン-ブタジエン樹脂、及び日信化学工業株式会社製の「ビニブラン」シリーズ等の塩化ビニル系樹脂等が挙げられる。

【0047】

水系インクは、インクの分散安定性及び吐出安定性の観点から、着色剤、特に顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子（以下、単に「顔料含有ポリマー粒子」ともいう）を含むことが好ましい。顔料含有ポリマー粒子は、顔料と水不溶性ポリマーにより粒子が形成されていればよい。

【0048】

< 顔料を含有するポリマー粒子の製造 >

顔料を含有するポリマー粒子（顔料含有ポリマー粒子）は、水分散体として下記の工程（1）及び（2）、必要に応じて、更に工程（3）を有する方法により、効率的に製造することができる。

工程（1）：ビニルポリマー、有機溶媒、顔料、及び水を含有する混合物を分散処理して、顔料含有ポリマー粒子の分散体を得る工程

工程（2）：工程（1）で得られた分散体から前記有機溶媒を除去して、顔料含有ポリマー粒子の水分散体を得る工程

工程（3）：工程（2）で得られた顔料含有ポリマー粒子の水分散体と架橋剤を混合し、架橋処理して、顔料を含有する架橋ポリマー粒子（以下、「顔料含有架橋ポリマー粒子」ともいう）の水分散体を得る工程

ここで、顔料分散ポリマーとしては、前述のとおり、ポリエステル樹脂及びビニル系樹脂から選ばれる少なくとも 1 種が好ましく、ビニル系樹脂がより好ましい。以下、顔料分散ポリマーとして、ビニルポリマーを用いる場合を説明するが、ポリエステル樹脂の場合

10

20

30

40

50

も同様である。

#### 【 0 0 4 9 】

##### ( 工 程 ( 1 ) )

工程 ( 1 ) は、ビニルポリマー、有機溶媒、顔料、及び水を含有する混合物を分散処理して、顔料含有ポリマー粒子の分散体を得る工程である。

工程 ( 1 ) では、まず、ビニルポリマーを有機溶媒に溶解させ、次に顔料、水、及び必要に応じて中和剤、界面活性剤等を、得られた有機溶媒溶液に加えて混合し、水中油型の分散体を得る方法が好ましい。ビニルポリマーの有機溶媒溶液に加える順序に制限はないが、水、中和剤、顔料の順に加えることが好ましい。

ビニルポリマーを溶解させる有機溶媒に特に制限はなく、炭素数 2 ~ 6 の脂肪族アルコール、炭素数 3 ~ 8 のケトン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、エステル類等が挙げられる。これらの中では、炭素数 3 ~ 6 の有機溶媒が好ましく、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトンが好ましい。

ビニルポリマーを溶液重合法で合成した場合には、重合で用いた有機溶媒をそのまま用いてもよい。

#### 【 0 0 5 0 】

##### ( 中 和 )

ビニルポリマーのカルボキシ基の一部は、中和剤を用いて中和することが好ましい。得られる分散体の pH は、皮膚刺激性を低減する等の取扱い性の観点から、好ましくは 5 . 5 以上、より好ましくは 6 以上であり、部材の腐食を抑制する観点から、好ましくは 1 3 以下、より好ましくは 1 2 以下、更に好ましくは 1 1 以下である。

中和剤としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、各種アミン等の塩基性化合物が挙げられる。これらの中では、大気圧下での沸点が 1 5 0 以下である塩基性化合物が好ましい。かかる塩基性化合物としては前記の化合物が挙げられる。

ビニルポリマーは予め中和しておいてもよい。ビニルポリマーのカルボキシ基の中和度は、分散安定性の観点から、好ましくは 1 0 モル % 以上、より好ましくは 2 0 モル % 以上、更に好ましくは 3 0 モル % 以上であり、そして、好ましくは 3 0 0 モル % 以下、より好ましくは 2 0 0 モル % 以下、更に好ましくは 1 5 0 モル % 以下である。

ここで中和度は、ビニルポリマーのカルボキシ基に対する中和剤の使用当量として前記式 ( 1 ) によって求めることができる。

#### 【 0 0 5 1 】

前記混合物中、顔料の含有量は、好ましくは 5 質量 % 以上、より好ましくは 1 0 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 5 0 質量 % 以下、より好ましくは 4 0 質量 % 以下である。

前記混合物中、ビニルポリマーの含有量は、好ましくは 2 質量 % 以上、より好ましくは 3 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 4 0 質量 % 以下、より好ましくは 2 0 質量 % 以下である。

また、有機溶媒の含有量は、好ましくは 1 0 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 7 0 質量 % 以下、より好ましくは 5 0 質量 % 以下である。水の含有量は、好ましくは 1 0 質量 % 以上、より好ましいは 2 0 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 7 0 質量 % 以下である。

ビニルポリマーの含有量に対する顔料の含有量の質量比〔顔料 / ビニルポリマー〕は、分散安定性の観点から、好ましくは 5 0 / 5 0 ~ 9 0 / 1 0、より好ましくは 6 0 / 4 0 ~ 8 0 / 2 0 である。

#### 【 0 0 5 2 】

工程 ( 1 ) における混合物の分散方法に特に制限はない。本分散だけで顔料含有ポリマー粒子の平均粒径を所望の粒径となるまで微粒化することもできるが、好ましくは予備分散させた後、さらに剪断応力を加えて本分散を行い、顔料含有ポリマー粒子の平均粒径を所望の粒径とするよう制御することが好ましい。

工程 ( 1 ) の分散における温度は、好ましくは 0 以上、より好ましくは 5 以上、更

10

20

30

40

50

に好ましくは5以上であり、そして、好ましくは40以下、より好ましくは30以下である。分散時間は好ましくは1時間以上、より好ましくは2時間以上であり、そして、好ましくは30時間以下、より好ましくは20時間以下である。

混合物を予備分散させる装置としては、アンカー翼、ディスパー翼等の公知の混合攪拌装置が挙げられ、中でも高速攪拌混合装置が好ましい。

本分散の剪断応力を与える装置としては、ロールミル、ニーダー等の混練機、マイクロフルイダイザー（Microfluidics社、商品名）等の高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ビーズミル等のメディア式分散機が挙げられる。これらの装置は複数を組み合わせることもできる。これらの中では、顔料含有ポリマー粒子を小粒子径化する観点から、高圧ホモジナイザーが好ましい。

10

より好ましくは、ディスパー等を用いて予備分散した後、高圧分散処理する方法がある。ここで、「高圧分散」とは、20MPa以上の分散圧力で分散することを意味する。

分散圧力は、小粒子径化する観点及び分散処理効率の観点から、好ましくは50MPa以上、より好ましくは100MPa以上、更に好ましくは120MPa以上であり、好ましくは250MPa以下、より好ましくは200MPa以下である。

#### 【0053】

##### （工程（2））

工程（2）は、工程（1）で得られた分散体から前記有機溶媒を除去して、顔料含有ポリマー粒子の水分散体を得る工程である。

有機溶媒の除去は公知の方法で行うことができる。顔料含有ポリマー粒子を含む水分散体中の有機溶媒は実質的に除去されていることが好ましいが、本発明の目的を損なわない限り、残存していてもよい。残留有機溶媒の量は0.1質量%以下が好ましく、0.01質量%以下であることがより好ましい。

20

必要に応じて、有機溶媒を留去する前に分散体を加熱攪拌処理することもできる。

有機溶媒を除去する際の分散体の温度は、用いる有機溶媒の種類によって適宜選択できるが、減圧下、好ましくは20以上、より好ましくは30以上であり、そして、好ましくは80以下、より好ましくは70以下である。

有機溶媒の除去は、有機溶媒を除去した分散体の不揮発成分（固形分）濃度が、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上になるまで行うことが好ましく、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下になるまで行うことが好ましい。

30

水分散体の固形分濃度は、実施例に記載の方法により測定される。

#### 【0054】

得られた顔料含有ポリマー粒子の水分散体は、前記の粒子形態を有する顔料含有ポリマー粒子の固体分が水を主媒体とする中に分散しているものである。

顔料含有ポリマー粒子の平均粒径は、耐擦過性を向上させる観点から、好ましくは40nm以上、より好ましくは50nm以上、更に好ましくは60nm以上であり、そして、好ましくは300nm以下、より好ましくは250nm以下、更に好ましくは200nm以下、より更に好ましくは150nm以下である。

顔料含有ポリマー粒子の平均粒径は、実施例に記載の方法により測定される。

40

#### 【0055】

##### （工程（3））

工程（3）は、工程（2）で得られた顔料含有ポリマー粒子を含む水分散体と架橋剤を混合し、架橋処理して顔料含有架橋ポリマー粒子を含む水分散体を得る工程である。工程（3）は任意の工程である。

工程（3）を行うことで、顔料含有ポリマー粒子を構成するビニルポリマーは、該ビニルポリマーが有するカルボキシ基の少なくとも一部が架橋されたポリマーとなる。

そして、得られた水分散体をインクに配合した際に、有機溶媒に対するビニルポリマーの膨潤が抑制されることによって、得られる印刷物の耐擦過性を向上させることができる。

架橋処理の方法としては、前記水分散体と架橋剤の混合物を60以上、好ましくは6

50



5 以上で攪拌しながら反応させる方法が挙げられる。

【0056】

架橋剤としては、好ましくは分子中に2以上のエポキシ基を有する水不溶性の多官能エポキシ化合物が好ましい。架橋剤は、より好ましくは分子中に2以上のグリシジルエーテル基を有する化合物、更に好ましくは分子中に3以上8以下の炭化水素基を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル化合物である。

ここで、架橋剤の「水不溶性」とは、架橋剤を25のイオン交換水100gに飽和するまで溶解させたときに、その溶解量が好ましくは50g未満であることをいう。前記溶解量は、好ましくは40g以下、より好ましくは35g以下である。

架橋剤は、水系媒体中で効率よく架橋反応させる観点から、該架橋剤の水溶率は、好ましくは50質量%未満、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下である。ここで、水溶率とは、室温25にて水90質量部に架橋剤10質量部を溶解したときの溶解率(質量%)をいう。

10

架橋剤の分子量は、反応を容易にする観点から、好ましくは120以上、より好ましくは150以上、更に好ましくは200以上であり、そして、好ましくは2000以下、より好ましくは1500以下、更に好ましくは1000以下である。

架橋剤のエポキシ当量(g/eq)は、好ましくは90以上、より好ましくは100以上、更に好ましくは110以上であり、そして、好ましくは300以下、より好ましくは200以下、更に好ましくは150以下である。

なお、エポキシ化合物の水溶率及びエポキシ当量の測定は、実施例に記載の方法により行うことができる。

20

【0057】

架橋剤の具体例としては、ポリポロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA型ジグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、好ましくはポリポロピレングリコールジグリシジルエーテル(水溶率31質量%)、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル(水溶率27質量%)、及びペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル(水溶率0質量%)から選ばれる1種以上である。

30

水不溶性多官能エポキシ化合物の市販品としては、ナガセケムテックス株式会社製のデナコールEXシリーズ、日油株式会社製のエピオールBE、同Bシリーズ等が挙げられる。

【0058】

架橋剤、特に水不溶性多官能エポキシ化合物の使用量は、耐擦過性を向上させる観点から、ビニルポリマーの1g当たりのイオン性基量換算で、好ましくは該ポリマーのイオン性基0.1mmol以上、より好ましくは0.3mmol以上、更に好ましくは0.5mmol以上と反応する量であり、そして、好ましくは該ポリマーのイオン性基20mmol以下、より好ましくは15mmol以下、更に好ましくは10mmol以下、より更に好ましくは5mmol以下、より更に好ましくは1.0mmol以下と反応する量である。

40

架橋処理して得られた顔料含有架橋ポリマー粒子は、ポリマー1g当たり、塩基で中和されたイオン性基を0.3mmol以上含有することが好ましく、0.5mmol以上含有することがより好ましく、そして、1.5mmol以下含有することが好ましい。

顔料含有ポリマー粒子の架橋率は、好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上であり、そして、好ましくは80モル%以下、より好ましくは60モル%以下、更に好ましくは50モル%以下である。

架橋率は、架橋剤の反応性基のモル数を、顔料含有ポリマー粒子が有する架橋剤と反応できる反応性基(カルボキシ基)のモル数で除した値である。

【0059】

50

(水系インクの各成分の含有量)

水系インクの各成分の含有量は以下のとおりである。

着色剤、特に顔料の含有量は、印刷物の印字濃度の観点から、インク中、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは3質量%以上であり、そして、耐擦過性を向上させる観点から、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは8質量%以下、より更に好ましくは6質量%以下である。

水の含有量は、耐擦過性を向上させる観点から、インク中、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上であり、そして、好ましくは80質量%以下、より好ましくは75質量%以下、更に好ましくは70質量%以下である。

10

水系インクが有機溶剤を含有する場合、有機溶剤の含有量は、インクの吐出性、耐擦過性を向上させる観点から、インク中、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下である。

【0060】

[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、耐擦過性を向上させる観点から、下記工程1及び工程2を有する。

工程1：カルボジイミド化合物、顔料、ビニルポリマー、及び水を、記録媒体表面にインクジェット方式により吐出させ、記録画像を得る工程

20

ここで、ビニルポリマーは、カルボキシ基を有し、該カルボキシ基の一部が、大気圧下での沸点が150以下である塩基性化合物で中和されてなるポリマー粒子として水性組成物中に分散している。

工程2：工程1で得られた記録画像を50以上200以下の温度で加熱処理する工程

【0061】

(工程1)

工程1は、カルボジイミド化合物、顔料、ビニルポリマー、及び水を、記録媒体表面にインクジェット方式により吐出させ、記録画像を得る工程である。

工程1は、水系インクを記録媒体にインクジェット方式により吐出する工程1aと、水性組成物を記録媒体にインクジェット方式により吐出する工程1bとを含むことが好ましく、工程1aを工程1bより前又は工程1bと同時に行うことがより好ましく、工程1aを工程1bより前に行うことが更に好ましい。

30

工程1aを工程1bより前に行うことにより、耐擦過性に優れる印刷物をより効果的に得ることができる。この場合、水系インクを記録媒体に付与してから水性組成物を記録媒体に付与させるまでの時間については特に制限されない。

着色剤は水系インクに含め、カルボジイミド化合物は水系インク及び水性組成物の少なくとも一方に含め、ビニルポリマーは水系インク及び水性組成物の少なくとも一方に含めることができる。これらの組み合わせの中でも、カルボジイミド化合物を含有する水性組成物とビニルポリマーを含有する水系インクの組み合わせ、及びカルボジイミド化合物とビニルポリマーを含有する水性組成物と水系インクの組み合わせが好ましい。

40

水性組成物及び水系インクを吐出するインクジェット方式としては、吐出性の観点から、ピエゾ方式が好ましい。

【0062】

記録媒体に対する水性組成物の付与量は、耐擦過性を向上させる観点から、固形分で、好ましくは0.1g/m<sup>2</sup>以上、より好ましくは0.75g/m<sup>2</sup>以上、更に好ましくは1.5g/m<sup>2</sup>以上であり、そして、好ましくは5.0g/m<sup>2</sup>以下、より好ましくは3.5g/m<sup>2</sup>以下、更に好ましくは2.0g/m<sup>2</sup>以下である。

記録媒体に対する水系インクの付与量は、耐擦過性を向上させる観点から、固形分で、好ましくは0.5g/m<sup>2</sup>以上、より好ましくは1.5g/m<sup>2</sup>以上、更に好ましくは2.0g/m<sup>2</sup>以上であり、そして、好ましくは10g/m<sup>2</sup>以下、より好ましくは7.5g/m<sup>2</sup>

50

$\text{m}^2$ 以下、更に好ましくは  $5.0 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下である。

#### 【0063】

(工程2)

工程2は、工程1で得られた記録画像を  $50^\circ\text{C}$  以上  $200^\circ\text{C}$  以下の温度で加熱処理する工程である。これにより、強固なインク被膜が形成される。架橋反応は、記録画像が形成された記録媒体を加熱処理することが好ましい。

加熱処理方法には特に制限はなく、(i)記録画像の表面に熱風を付与して加熱する方法、(ii)記録画像の表面にヒーターを近づけて加熱する方法、(iii)記録画像形成面と反対側の面にヒーターを接触させて加熱する方法、(iv)常圧又は高圧で高温蒸気を用いる蒸気養生によって加熱する方法等が挙げられる。

10

加熱温度は、好ましくは  $90^\circ\text{C}$  以上、より好ましくは  $100^\circ\text{C}$  以上、更に好ましくは  $110^\circ\text{C}$  以上であり、そして、好ましくは  $200^\circ\text{C}$  以下、より好ましくは  $170^\circ\text{C}$  以下、更に好ましくは  $150^\circ\text{C}$  以下である。記録媒体がシュリンクフィルムの場合は、シュリンクフィルムを貼付対象物に装着した状態で加熱して、記録画像の架橋反応とフィルムの収縮による貼付とを一つの工程で同時に行うこともできる。

加熱時間は、好ましくは1分以上、より好ましくは3分以上、更に好ましくは5分以上であり、そして、好ましくは30分間以下、より好ましくは20分間以下、更に好ましくは15分間以下である。

#### 【0064】

さらに、工程2を行う前に、工程1で得られた記録画像を乾燥させる乾燥工程を有することが好ましい。乾燥工程でカルボジイミド化合物とポリエステル樹脂、及びその他の樹脂との架橋反応が進行するため、記録画像の架橋を段階的に効率よく行うことができる。

20

乾燥温度は、好ましくは  $30^\circ\text{C}$  以上、より好ましくは  $40^\circ\text{C}$  以上であり、そして、好ましくは  $100^\circ\text{C}$  未満、より好ましくは  $80^\circ\text{C}$  以下、更に好ましくは  $60^\circ\text{C}$  以下である。乾燥温度が  $50^\circ\text{C}$  以上の場合、該乾燥処理は、前記の加熱処理を兼ねることになる。

乾燥時間は、好ましくは1分以上、より好ましくは2分以上であり、そして、好ましくは20分以下、より好ましくは10分以下、更に好ましくは5分以下である。

#### 【0065】

本発明のインクジェット記録方法に用いられる記録媒体は、特に制限されない。

記録媒体としては、高吸水性の普通紙、低吸水性のコート紙、樹脂フィルムが挙げられ、商業印刷や産業印刷向けの観点から、低吸水性のコート紙及び樹脂フィルムが好ましく、低吸水性の樹脂フィルムがより好ましい。

30

記録媒体の「低吸水性」とは、水及び/又はインクの低吸水性及び非吸水性を含む概念であり、低吸水性は、純水の吸水性で評価することができる。より具体的には、記録媒体と純水との接触時間  $100 \text{ m秒}$  における該記録媒体の吸水量が、  $0 \text{ g} / \text{m}^2$  以上  $10 \text{ g} / \text{m}^2$  以下、好ましくは  $0 \text{ g} / \text{m}^2$  以上  $6 \text{ g} / \text{m}^2$  以下であることを意味する。

コート紙としては、汎用光沢紙、多色フォームグロス紙等が挙げられる。

樹脂フィルムとしては、好ましくはポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、及びポリエチレンフィルムから選ばれる少なくとも1種である。該樹脂フィルムの記録画像を形成する表面はコロナ処理されていてもよい。

40

樹脂フィルムの市販品としては、ルミラーT60(東レ株式会社製、ポリエステル)、PVC80B P(リンテック株式会社製、塩化ビニル)、カイナスKEE70CA(リンテック株式会社製、ポリエチレン)、ユボSG90 PAT1(リンテック株式会社製、ポリプロピレン)、FOR、FOA(以上、フタムラ化学株式会社製、ポリプロピレン)、ボニールRX(興人フィルム&ケミカルズ株式会社製、ナイロン)、エンブレムONBC(ユニチカ株式会社製、ナイロン)等が挙げられる。

#### 【0066】

加熱により収縮するシュリンクフィルムとしては、ポリエステル系樹脂；ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体等のスチレン系樹脂；ポリ乳酸；ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂；塩化ビニル系樹脂等の熱可塑性樹脂から選ばれる1種以

50

上の混合物等からなるフィルム、及びこれらの積層フィルムが挙げられる。

シュリンクフィルムの市販品としては、スペーススクリーン S7042（東洋紡株式会社製）、DXLシリーズ、ヒシベットシリーズ、PLABIO、Hybrex DL（以上、三菱ケミカル株式会社製）、ボンセットシリーズ（タキロンシーアイ株式会社製）、ファンシーラップPETシリーズ（グンゼ株式会社製）等が挙げられる。

#### 【実施例】

##### 【0067】

以下の調製例、実施例及び比較例において、「部」及び「%」は特記しない限り「質量部」及び「質量%」である。ポリマー等の物性の測定は、以下の方法で行った。

##### 【0068】

###### （１）ポリマーの重量平均分子量の測定

N, N - ジメチルホルムアミドに、リン酸及びリチウムブロマイドをそれぞれ 60 mmol/L と 50 mmol/L の濃度となるように溶解した液を溶離液として、ゲルクロマトグラフィー法〔東ソー株式会社製GPC装置（HLC-8320GPC）、東ソー株式会社製カラム（TSK gel Super AWM-H、TSK gel Super AW3000、TSK gel guard column Super AW-H）、流速：0.5 mL/min〕により、標準物質として分子量既知の単分散ポリスチレンキット〔PSt Quick B（F-550、F-80、F-10、F-1、A-1000）、PSt Quick C（F-288、F-40、F-4、A-5000、A-500）、東ソー株式会社製〕を用いて測定した。

測定サンプルは、ガラスバイアル中に樹脂 0.1 g を前記溶離液 10 mL と混合し、25℃で10時間、マグネチックスターラーで攪拌し、シリンジフィルター（DISMIC-13HP PTFE 0.2 μm、アドバンテック株式会社製）で濾過したものをを用いた。

##### 【0069】

###### （２）ポリマーの酸価の測定

電位差自動滴定装置（京都電子工業株式会社製、電動ビューレット、型番：APB-610）にポリマーをトルエンとアセトン（2：1）を混合した滴定溶剤に溶かし、電位差滴定法により 0.1 N 水酸化カリウム/エタノール溶液で滴定し、滴定曲線上の変曲点を終点とした。水酸化カリウム溶液の終点までの滴定量から酸価を算出した。

##### 【0070】

###### （３）水分散体の固形分濃度の測定

赤外線水分計「FD-230」（株式会社ケット科学研究所製）を用いて、測定試料 5 g を乾燥温度 150℃、測定モード 96（監視時間 2.5 分/変動幅 0.05%）の条件にて乾燥させた後、測定試料の水分（%）を測定し、下記式により固形分濃度を算出した。

固形分濃度（%）= 100 - 測定試料の水分（%）

##### 【0071】

###### （４）顔料含有ポリマー粒子の平均粒径の測定

レーザー粒子解析システム「ELS-8000」（大塚電子株式会社製）を用いてキュムラント解析を行い測定した。測定する粒子の濃度が約  $5 \times 10^{-3}$  重量% になるよう水で希釈した分散液を用いた。測定条件は、温度 25℃、入射光と検出器との角度 90°、積算回数 100 回であり、分散溶媒の屈折率として水の屈折率（1.333）を入力し、得られたキュムラント平均粒径を顔料含有ポリマー粒子、ポリマー粒子の平均粒径とした。

##### 【0072】

###### （５）エポキシ化合物の水溶率の測定

室温 25℃にてイオン交換水 90 質量部及びエポキシ化合物 10 質量部をガラス管（25 mm × 250 mm h）に添加し、該ガラス管を水温 25℃に調整した恒温槽中で1時間静置した。次いで、該ガラス管を1分間激しく振とうした後、再び恒温槽中で12時間静置した。次いで、未溶解物を分離、乾燥後、秤量し、水溶率（質量%）を算出した。

###### （６）エポキシ化合物のエポキシ当量の測定

JIS K 7236 に従い、京都電子工業株式会社製、電位差自動滴定装置、AT-61

10

20

30

40

50

0 を用いて電位差滴定法により測定した。

【 0 0 7 3 】

#### 調製例 A 1

ガラス製容器にカルボキシ基を有する樹脂としてスチレン - アクリル系樹脂 ( B A S F 社製、ジョンクリル 6 9 0、重量平均分子量 1 6 5 0 0、酸価 2 4 0 m g K O H / g ) 2 5 部をメチルエチルケトン ( 富士フイルム和光純薬株式会社製 ) 7 8 . 6 部と混合し、 5 N 水酸化ナトリウム水溶液 ( 富士フイルム和光純薬株式会社製 ) を加え、前記樹脂のカルボキシ基のモル数に対する水酸化ナトリウムのモル数の割合が 6 0 % になるように中和した ( 中和度 6 0 % )。更にイオン交換水 4 0 0 部を加え、その中に黒顔料 ( カーボンブラック、キャボット社製、モナーク 7 1 7 ) 7 5 部を加え、顔料混合物を得た。得られた顔料混合物をディスパー ( 浅田鉄工株式会社製、ウルトラディスパー : 商品名 ) を用いて、 2 0 でディスパー翼を 7 0 0 0 r p m で回転させる条件で 6 0 分間攪拌し、ビーズ径 0 . 0 5 m m のジルコニアビーズ ( 株式会社ニッカトー製、YTZ ボール ) を充填率 8 5 % となるように充填したウルトラアペックスミル UAM-05 型 ( 株式会社広島メタル & マシナリー製 ) を用いて回転数 2 3 5 0 r p m で 1 時間分散した。この時、容器内の温度を 1 0 ~ 1 5 になるように管理した。

10

1 時間経過後、ロータリーエバポレータを用いて減圧下、 6 0 でメチルエチルケトンを完全に除去し、更に一部の水を除去して固形分を測定し、イオン交換水を加えて 2 0 % に調整したもののうちの 1 0 0 部 ( 固形分 2 0 % ) をねじ口付きガラス瓶に取り、架橋剤としてトリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル ( デナコール E X - 3 2 1、ナガセケムテックス株式会社製、水溶率 2 7 質量 %、エポキシ当量 : 1 4 0 ) 1 . 0 8 部を加えて密栓し、スターラーで攪拌しながら 7 0 で 5 時間加熱した。5 時間経過後、室温まで降温し、 5 μ m のフィルター ( アセチルセルロース膜、外径 : 2 . 5 c m、富士フイルム和光純薬株式会社製 ) を取り付けた容量 2 5 m L の針なしシリンジ ( テルモ株式会社製 ) で濾過し、イオン交換水を加えて固形分濃度が 2 0 % になるように調整し、顔料水分散体 1 を得た。

20

【 0 0 7 4 】

#### 調製例 A 2

調製例 A 1 において、黒顔料 7 5 部の代わりにシアン顔料 ( C . I . ピグメント・ブルー 1 5 : 3、大日精化工業株式会社製、CFB6338JC ) 7 5 部とした以外は、調製例 A 1 と同様にして顔料水分散体 2 を得た。

30

#### 調製例 A 3

調製例 A 1 において、黒顔料 7 5 部の代わりにマゼンタ顔料 ( C . I . ピグメント・レッド 1 2 2、大日精化工業株式会社製、CFR-6114JC ) 7 5 部とした以外は、調製例 A 1 と同様にして顔料水分散体 3 を得た。

#### 調製例 A 4

調製例 A 1 において、黒顔料 7 5 部の代わりにイエロー顔料 ( C . I . ピグメント・イエロー 7 4、山陽色素株式会社製、FY-7414 ) 7 5 部とした以外は、調製例 A 1 と同様にして顔料水分散体 4 を得た。

40

#### 調製例 A 5

調製例 A 1 において、黒顔料 7 5 部の代わりにレッド顔料 ( C . I . ピグメント・レッド 2 5 4、B A S F 社製、Irgazin Red D 3656 HD ) 7 5 部とした以外は、調製例 A 1 と同様にして顔料水分散体 5 を得た。

#### 調製例 A 6

調製例 A 1 において、黒顔料 7 5 部の代わりにブルー顔料 ( C . I . ピグメント・ブルー 6 0、B A S F 社製、PaliogenBlue L6482 ) 7 5 部とした以外は、調製例 A 1 と同様にして顔料水分散体 6 を得た。結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 5 】

50

【表 1】

表 1

	顔料 水分散体	ビニルポリマー		顔 料	平均 粒径 (nm)
		種類	酸価 (mgKOH/g)		
調製例 A1	水分散体 1	ジョングリル 690	240	カーボンブラック (キャボット社製、モナーク717)	97
調製例 A2	水分散体 2	ジョングリル 690	240	C. I. ピグメント・ブルー15:3 (大日精化工業株式会社製、CFB6338JC)	112
調製例 A3	水分散体 3	ジョングリル 690	240	C. I. ピグメント・レッド122 (大日精化工業株式会社製、CFR-6114JC)	108
調製例 A4	水分散体 4	ジョングリル 690	240	C. I. ピグメント・イエロー74 (山陽色素株式会社製、FY7414)	111
調製例 A5	水分散体 5	ジョングリル 690	240	C. I. ピグメント・レッド254 (BASF社製、Irgazin Red D 3656 HD)	122
調製例 A6	水分散体 6	ジョングリル 690	240	C. I. ピグメント・ブルー60 (BASF社製、PALIOGEN BLUE L6482)	96

【 0 0 7 6 】

調製例 B 1 ～ B 7 (水系インク 1 ～ 7 の調製)

調製例 A 1 ～ A 6 で得られた顔料水分散体 1 ～ 6、市販の顔料水分散体、有機溶剤、界面活性剤、及びイオン交換水を、表 2 に示すように配合 (全量で 1 0 0 %) し、水系インク 1 ～ 7 を得た。なお、顔料水分散体の配合量は固形分量である。

【 0 0 7 7 】

【表 2】

表 2

			水系インクの番号						
			1	2	3	4	5	6	7
水系インクの組成 (%)	顔料水分散体	水分散体1 (黒)	10	—	—	—	—	—	—
		水分散体2 (シアン)	—	10	—	—	—	—	—
		水分散体3 (マゼンタ)	—	—	10	—	—	—	—
		水分散体4 (イエロー)	—	—	—	10	—	—	—
		水分散体5 (レッド)	—	—	—	—	10	—	—
		水分散体6 (ブルー)	—	—	—	—	—	10	—
		SDP100 (黒)	—	—	—	—	—	—	10
	有機溶剤: PG		30	30	30	30	30	30	30
	有機溶剤: BDG		5	5	5	5	5	5	5
	界面活性剤: KF6011		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	イオン交換水		残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余

【 0 0 7 8 】

表 2 中の顔料水分散体、有機溶剤、界面活性剤の詳細は以下のとおりである。

・ S D P 1 0 0 : 自己分散型カーボンブラック水分散体、センシエント社製、SENSIJET BLACK SDP100

- ・ P G : プロピレングリコール ( 富士フイルム和光純薬株式会社製 )
  - ・ B D G : ジエチレングリコールモノブチルエーテル ( 富士フイルム和光純薬株式会社製 )
  - ・ K F 6 0 1 1 : アルキレングリコール変性ポリジメチルシロキサン ( 商品名「 K F - 6 0 1 1 」、信越化学工業株式会社製、非イオン性界面活性剤 )
- 【 0 0 7 9 】

調製例 B 8 ( 水系インク 8 の調製 )

市販のキヤノン株式会社製、シアン染料インク、XKI-N11XLCを水系インク 8 とした。

【 0 0 8 0 】

調製例 C 1 ~ C 4 ( 顔料を含有しないビニルポリマーエマルション A ~ D の調製 )

10

窒素導入管、還流冷却管、攪拌器及び熱電対を装備した四つ口フラスコに、スチレン - アクリル系樹脂 ( B A S F 社製、ジョンクリル 6 9 0 、重量平均分子量 1 6 5 0 0 、酸価 2 4 0 m g K O H / g ) 2 5 部とイオン交換水 1 0 0 部とを入れ、次いで、中和剤として 2 5 % アンモニア水溶液 ( 富士フイルム和光純薬株式会社製 )、トリエチルアミン ( 富士フイルム和光純薬株式会社製 )、又は 5 N 水酸化ナトリウム水溶液 ( 富士フイルム和光純薬株式会社製 ) を添加して、7 0 で 5 時間攪拌し、2 5 に冷却することで、顔料を含有しないジョンクリル 6 9 0 のエマルション又は水溶液を得た。

2 0 0 メッシュの金網で濾過し、顔料を含有しないジョンクリル 6 9 0 のエマルション A ~ C とジョンクリル 6 9 0 の水溶液 D を得た。

【 0 0 8 1 】

20

エマルション A は、アンモニア ( 大気圧下での沸点 : - 3 3 . 3 ) による酸価の 6 0 モル % 中和物 ( 固形分濃度 2 0 % ) であり、その平均粒径は 3 2 n m であった。

エマルション B は、トリエチルアミン ( 大気圧下での沸点 : 8 9 ) による酸価の 6 0 モル % 中和物 ( 固形分濃度 2 0 % ) であり、その平均粒径は 4 3 n m であった。

エマルション C は、水酸化ナトリウム ( 大気圧下での沸点 : 1 3 8 8 ) による酸価の 6 0 モル % 中和物 ( 固形分濃度 2 0 % ) であり、その平均粒径は 2 5 n m であった。

水溶液 D は、アンモニアによる酸価の 1 0 0 モル % 中和物 ( 固形分濃度 2 0 % ) であり、完全に溶解した透明な水溶液であった。

調製例 C 5 ( 顔料を含有しない架橋ビニルポリマーエマルション E の調製 )

上記エマルション B 1 0 0 部に対し、架橋剤としてトリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル ( ナガセケムテックス株式会社製、デナコール E X - 3 2 1 、分子量 3 0 2 、エポキシ価 1 4 0 、水溶率 2 7 質量 % ) を 5 部加えて、スターラーで攪拌しながら 7 0 で 5 時間加熱した。2 5 まで冷却したのち、2 0 0 メッシュの金網で濾過し、顔料を含有しない架橋ビニルポリマーエマルション E ( 固形分濃度 2 0 % ) を得た。

30

【 0 0 8 2 】

実施例 A 1 ~ A 4、及び比較例 A 1 ~ A 4 ( 水性組成物 1 ~ 8 の製造 )

表 3 に示すカルボジイミド化合物、調製例 C 1 ~ C 5 で得られたジョンクリル 6 9 0 のエマルション又は水溶液、有機溶剤、界面活性剤、及びイオン交換水を、表 3 に示すように配合 ( 全量で 1 0 0 % ) し、水性組成物 1 ~ 8 を得た。

なお、カルボジイミド化合物、ジョンクリル 6 9 0 のエマルション又は水溶液の配合量は固形分量である。

40

【 0 0 8 3 】

【表 3】

表 3

		実施例				比較例			
		A1	A2	A3	A4	A1	A2	A3	A4
水性組成物の番号		1	2	3	4	5	6	7	8
組成 (%)	カルボジライトE-02	1	—	—	—	—	—	1	—
	カルボジライトV-04	—	1	1	1	—	1	—	1
	J-690 エマルジョンA NH <sub>3</sub> 60モル%中和	5	5	—	—	5	—	—	—
	J-690 エマルジョンB トリエチルアミン 60モル%中和	—	—	5	—	—	—	—	—
	J-690 エマルジョンC NaOH 60モル%中和	—	—	—	—	—	—	5	—
	J-690 水溶液D NH <sub>3</sub> 100モル%中和	—	—	—	—	—	—	—	5
	J-690 エマルジョンE トリエチルアミン 60モル%中和 (多官能エポキシ化合物で架橋)	—	—	—	5	—	—	—	—
	有機溶剤: PG	30	30	30	30	35	40	30	35
	界面活性剤: KF6011	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	イオン交換水	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余	残余
水性組成物の外観		白濁	白濁	白濁	白濁	白濁	白濁	白濁	透明

## 【0084】

表3中のカルボジイミド化合物等の詳細は以下のとおりである。

- ・カルボジライトE-02：ポリカルボジイミド（外観：エマルジョン、カルボジイミド基当量445、有効分40%、日清紡ケミカル株式会社製、商品名）
- ・カルボジライトV-04：ポリカルボジイミド（外観：水溶液、カルボジイミド基当量335、有効分40%、日清紡ケミカル株式会社製、商品名）
- ・PG：プロピレングリコール（富士フイルム和光純薬株式会社製）
- ・KF6011：アルキレングリコール変性ポリジメチルシロキサン（商品名「KF-6011」、信越化学工業株式会社製、非イオン性界面活性剤）

## 【0085】

実施例1～16、及び比較例1～4（インクセットによる記録）

表4に示す水性組成物と水系インクとの組み合わせによるインクセットを、インクジェットプリンター（株式会社リコー製、IPSIO SG2010L）に装填し、記録媒体としてポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（東レ株式会社製、ルミラー（登録商標）T60）を用いて、10cm×10cmのべた印字を行った。

その後、常圧で60℃で10分間乾燥、120℃で10分間加熱処理した後、室温で10時間放置して乾燥させ、下記の方法で耐擦過性を評価した。

## 【0086】

なお、実施例1～6、12～16及び比較例1～4では、水性組成物と水系インクの2つの液をインクジェットプリンターに装填し、2つのインクジェットヘッドから同じ液滴サイズで吐出して、記録媒体上で両者が混合するように印字を行った。

実施例7～11では、水性組成物と水系インクとを質量比1：1で混合して、カルボジイミド化合物、ポリエステル樹脂、顔料及び水を含む水系インクを調製し、同じ組成の水系インクをもう1つ準備し、2つのインクをインクジェットプリンターに装填し、2つのインクジェットヘッドから同じ液滴サイズで吐出して印字を行った。

また、水性組成物の付与量は、100%濃度のベタ画像に対して1m<sup>2</sup>当たり固形分として0.2～1.2gであり、インクの付与量は、100%濃度のベタ画像に対して1m<sup>2</sup>当たり固形分として1.0～2.0gであった。

## 【0087】



## 〔耐擦過性の評価〕

得られた印刷物の印刷面を、セルロース製不織布（旭化成せんい株式会社製、ペンコット（登録商標）M3 - II）に100%エタノールを染み込ませ、得られた印刷物の印刷面を100g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて擦過し、印刷面表面と不織布の状態を目視で観察し、セルロース製不織布に色に移るまでの擦過回数を計測した。

耐擦過性が4回以上であれば、実用に供することができ、耐擦過性が8回以上であれば、耐擦過性は十分である。

【0088】

【表4】

表4

		水系インク	水性組成物	印字方法	耐擦過性 (回数)
実施例	1	インク1（黒）	組成物1	別々のヘッドから印字	14
	2	インク2（シアソ）	組成物2	別々のヘッドから印字	16
	3	インク3（マゼンタ）	組成物3	別々のヘッドから印字	15
	4	インク4（イエロー）	組成物1	別々のヘッドから印字	13
	5	インク5（レッド）	組成物2	別々のヘッドから印字	14
	6	インク6（ブルー）	組成物3	別々のヘッドから印字	12
	7	インク1（黒）	組成物1	混合装填して印字 *1	14
	8	インク2（シアソ）	組成物2	混合装填して印字 *1	15
	9	インク3（マゼンタ）	組成物3	混合装填して印字 *1	15
	10	インク4（イエロー）	組成物1	混合装填して印字 *1	13
	11	インク5（レッド）	組成物2	混合装填して印字 *1	14
	12	インク6（ブルー）	組成物3	別々のヘッドから印字	12
	13	インク7（黒）	組成物2	別々のヘッドから印字	16
	14	インク8（シアソ）	組成物1	別々のヘッドから印字	4
	15	インク1（黒）	組成物4	別々のヘッドから印字	21
	16	インク2（シアソ）	組成物4	別々のヘッドから印字	23
比較例	1	インク1（黒）	組成物5	別々のヘッドから印字	1
	2	インク1（黒）	組成物6	別々のヘッドから印字	1
	3	インク1（黒）	組成物7	別々のヘッドから印字	2
	4	インク1（黒）	組成物8	別々のヘッドから印字	3

\*1: 水系インクと水性組成物を1:1で事前に混合して1液としてプリンターに装填した後、ヘッドから吐出して印字

【0089】

表4から、カルボジイミド化合物と、カルボキシ基の一部が沸点150以下の塩基性化合物で中和されたビニルポリマーを用いる水性組成物、インクセット、インクジェット記録方法によれば、耐擦過性に優れた印刷物を得ることができることが分かる。一方、カルボジイミド化合物を用いない水性組成物5を用いた比較例1、カルボキシ基の一部が中和されていないビニルポリマーを用いた水性組成物6を用いた比較例2、カルボキシ基の一部が沸点150超の塩基性化合物で中和されたビニルポリマーを用いた水性組成物7を用いた比較例3、ビニルポリマーが溶解している水性組成物8を用いた比較例4では、耐擦過性に優れた印刷物を得ることができないことが分かる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0090】

本発明の水性組成物を用いるインクセット、インクジェット記録方法によれば、非吸水性記録媒体や収縮性を有する記録媒体に印刷を行った場合でも、耐擦過性に優れる印刷物を得ることができる。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

株式会社研究所内

審査官 宮崎 大輔

- (56)参考文献 特表 2016 - 505651 (JP, A)  
特開 2018 - 080255 (JP, A)  
特表 2007 - 514809 (JP, A)  
特開 2018 - 070827 (JP, A)  
特開 2017 - 190369 (JP, A)  
国際公開第 03 / 097753 (WO, A1)  
米国特許出願公開第 2012 / 0046378 (US, A1)  
特開 2015 - 193788 (JP, A)  
国際公開第 2018 / 138720 (WO, A1)  
国際公開第 2017 / 009601 (WO, A1)  
特開 2002 - 294133 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C09D11 / 00 - 13 / 00  
B41J2 / 01  
B41M5 / 00