

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5291967号
(P5291967)

(45) 発行日 平成25年9月18日(2013.9.18)

(24) 登録日 平成25年6月14日(2013.6.14)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 11/00 (2006.01)

C O 9 D 11/00

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 J 3/04

1 O 1 Y

請求項の数 7 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2008-78687(P2008-78687)
 (22) 出願日 平成20年3月25日(2008.3.25)
 (65) 公開番号 特開2009-227945(P2009-227945A)
 (43) 公開日 平成21年10月8日(2009.10.8)
 審査請求日 平成23年3月16日(2011.3.16)

(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1
 〇号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (74) 代理人 100081765
 弁理士 東平 正道
 (74) 代理人 100089185
 弁理士 片岡 誠
 (74) 代理人 100119666
 弁理士 平澤 賢一
 (72) 発明者 津留 功
 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王
 株式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水系インク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

着色剤を含有するポリマー粒子、水100g(20)に溶解しうる最大重量が5g以下であって、エステル化合物、エーテル化合物、及びスルホン酸アミド化合物からなる群から選ばれる1種以上の水不溶性有機化合物(ただし、脂肪酸モノエステル化合物を除く)、炭素数4~12のアルカンポリオール、並びにポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルを含む、インクジェット記録用水系インクであって、ポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルが、下記一般式(1)で表わされる化合物であり、かつポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルの分子量が500~3000である、インクジェット記録用水系インク。



(式中、 R^{11} は水素原子又は炭素数1~6の炭化水素基を示し、 n は平均付加モル数を示し5~60の数である。)

【請求項 2】

前記水不溶性有機化合物が、(f)分子中に、エステル又はエーテル結合を2個以上有する、エステル又はエーテル化合物、及び/又は(g)分子中に、エステル又はエーテル結合を1個以上と、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸残基、カルボニル基、エポキシ基及び水酸基からなる群から選ばれる1種以上の官能基を1個以上有する、エステル又はエーテル化合物である、請求項1に記載のインクジェット記録用水系インク。

【請求項 3】

前記水不溶性有機化合物と、前記アルカンポリオールとの溶解パラメータ（SP値）の差の絶対値が、6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系インク。

【請求項4】

前記水不溶性有機化合物と前記アルカンポリオールとの重量比（水不溶性有機化合物／アルカンポリオール）が、3／1～1／5である、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系インク。

【請求項5】

着色剤を含有するポリマー粒子の水分散体と、水100g（20）に溶解しうる最大重量が5g以下であって、エステル化合物、エーテル化合物、及びスルホン酸アミド化合物からなる群から選ばれる1種以上の水不溶性有機化合物とを分散処理した後、得られた水分散体と、炭素数4～12のアルカンポリオールと、ポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルとを混合する、請求項1～4のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

10

【請求項6】

前記水不溶性有機化合物と、前記アルカンポリオールとの溶解パラメータ（SP値）の差の絶対値が、4.5以下である、請求項1～5のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

【請求項7】

前記アルカンポリオールが、炭素数6～10のアルカンポリオールである、請求項1～6のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インク。

20

【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系インクに関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録部材に直接吐出し、付着させて、文字や画像を得る記録方式である。この方式は、フルカラー化が容易で、かつ安価であり、記録部材として普通紙が使用可能、被印字物に対して非接触、という数多くの利点があるため普及が著しい。

30

その中でも、印字物の耐候性や耐水性の観点から、着色剤に顔料系インクを用いるものが主流となってきている。（例えば、特許文献1～3参照）

【0003】

特許文献1には、ビニルポリマーに顔料を含有させた水系インクが開示されている。

特許文献2には、印字濃度が高く、光沢性、写像性に優れたインクジェット記録用水系インクを提供するために、着色剤を含有するビニルポリマー粒子又はポリエステル系ポリマー粒子の水分散体、及び水不溶性有機化合物（ただし、脂肪酸誘導体を除く）を含有するインクジェット記録用水分散体が開示されているが、インクの経時安定性において満足できるものではない。

40

特許文献3には、顔料インク中の脂肪酸誘導体の総含有量が1.0質量％以下であり、該顔料粒子が水不溶性ポリマーで被覆されているインクジェット用顔料インクが開示されているが、光沢性において満足できるものではない。

特許文献4には、水不溶性ポリマーに被覆された顔料、水、水溶性有機化合物を含む水性インク組成物に、さらに可塑剤を含む水性インク組成物が開示されているが、光沢性、写像性、インクの経時安定性等において満足できるものではない。

【0004】

【特許文献1】国際公開第00／39226号パンフレット

【特許文献2】特開2007-77375号公報

【特許文献3】特開2003-147236号公報

50

【特許文献4】特開2007-277291号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、光沢性、写像性に優れると共に、経時安定性と吐出安定性に優れるインクジェット記録用水系インク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】

本発明らは、着色剤を含有するポリマー粒子と水不溶性有機化合物含むインクジェット記録用水系インクに、アルカンポリオールとポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルを含有させることにより、水不溶性有機化合物がポリマー粒子中で安定化し、前記課題を解決しうることを見出した。

10

すなわち、本発明は、着色剤を含有するポリマー粒子、水100g(20)に溶解しうる最大重量が5g以下であって、エステル化合物、エーテル化合物、及びスルホン酸アミド化合物からなる群から選ばれる1種以上の水不溶性有機化合物(ただし、脂肪酸モノエステル化合物を除く)、炭素数4~12のアルカンポリオール、並びにポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルを含む、インクジェット記録用水系インクを提供する。

【発明の効果】

【0007】

20

本発明によれば、光沢性、写像性及び吐出安定性に優れると共に、経時安定性に優れ、専用紙に印字した際の光沢度の変化が少ないインクジェット記録用水系インクを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明のインクジェット記録用水系インクは、着色剤を含有するポリマー粒子、水100g(20)に溶解しうる最大重量が5g以下であって、エステル化合物、エーテル化合物、及びスルホン酸アミド化合物からなる群から選ばれる1種以上の水不溶性有機化合物(ただし、脂肪酸モノエステル化合物を除く)、炭素数4~12のアルカンポリオール、並びにポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルを含むことを特徴とする。

30

以下、本発明に用いられる各成分について説明する。

【0009】

(炭素数4~12のアルカンポリオール)

本発明において、炭素数4~12のアルカンポリオール(以下、単に「アルカンポリオール」ともいう)は、ポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルとの相互作用により、水不溶性有機化合物をポリマー粒子内に安定化させ、光沢度の安定性と吐出安定性を向上させると考えられる。

用いられるアルカンポリオールとしては、好ましくは炭素数6~10、より好ましくは炭素数8~10の直鎖又は分岐鎖のアルカンポリオールが挙げられる。アルカンポリオールの水酸基は2以上であり、2~6が好ましく、2~4がより好ましい。

40

アルカンポリオールの分子量は、100~500が好ましく、100~300が更に好ましい。

炭素数4~12のアルカンジオールの具体例としては、2-ブチル-2-エチル-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、3-メチル-1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,2-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、1,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,2-ヘキサジオール、1,2-オクタンジオール、1,2-デカンジオール、1,2-ドデカンジ

50

オール等が挙げられる。

炭素数 4 ~ 12 のアルカントリオールの具体例としては、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、1, 2, 3 - ブタントリオール、ペントントリオール、1, 2, 4 - ブタントリオール等が挙げられる。

これらの中では、経時安定性の観点から、炭素数 4 ~ 12 のアルカンジオールが好ましく、互いに隣接する炭素原子に各々水酸基を有する、炭素数 4 ~ 12 のアルカンジオールがより好ましく、炭素数 4 ~ 12 の 1, 2 - アルカンジオールが更に好ましく、1, 2 - ブタンジオール、1, 2 - ペタンジオール、1, 2 - ヘキサジオール、1, 2 - オクタンジオールが更に好ましい。

【0010】

10

アルカンポリオールは、水不溶性有機化合物との親和性が高いことから、ポリマー粒子内での安定性に寄与すると考えられる。この観点から、アルカンポリオールと水不溶性有機化合物との溶解パラメータ (S P 値) (以下、単に「S P 値」ともいう) の差の絶対値は、6 以下であることが好ましく、5 以下であることがより好ましく、4.5 以下であることが更に好ましい。

アルカンポリオールの S P 値は、11 ~ 18 が好ましく、12 ~ 15 がより好ましい。

水不溶性有機化合物の S P 値は、7 ~ 12 が好ましく、9 ~ 11 がより好ましい。

本明細書にいう溶解パラメータ (S P 値) とは、F e d o r s の方法 [Robert F. Fedors, Polymer Engineering and Science, 14, 147-154 (1974)] により、下記の F e d o r s の式に基づいて求められた値 $[(M P a)^{1/2}]$ であり、化合物の化学構造の原子または原子団の蒸発エネルギーの総和 (e_i) とモル体積の総和 (v_i) の比の平方根から求められる。

20

F e d o r s の式：
$$= (e_i / v_i)^{1/2}$$

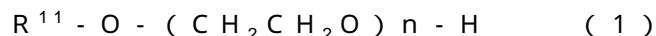
【0011】

(ポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテル)

ポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルは、アルカンポリオールとの相互作用により、吐出安定性と共に、光沢性、光沢度の安定性、写像性を向上すると考えられる。ポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルは、水 100 g (20) に溶解しうる最大重量が 5 g を超えるものが好ましい。ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレングリコール・プロピレングリコール) [エチレングリコールとプロピレングリコールがランダム結合している]、又はポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール [ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールがブロック結合している] 等が挙げられる。

30

上記の観点から、ポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルとしては、下記一般式 (1) で表わされるポリエチレングリコール又はそのアルキルエーテルが好ましい。



(式中、 R^{11} は水素原子又は炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基を示し、 n は平均付加モル数を示し 5 ~ 60 の数である。)

R^{11} は、水素原子又はアルキル基が好ましく、アルキル基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、プロピル基、ブチル基、 t - ブチル基、イソブチル基、ペンチル基等が挙げられる。これらの中では、吐出安定性の観点から、水素原子が好ましい。

40

n は平均付加モル数であり、10 ~ 40 が好ましく、10 ~ 30 が更に好ましい。

ポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルの分子量は、吐出安定性の観点から、500 ~ 5000 が好ましく、500 ~ 3000 がより好ましい。

ポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルは、単独で又は 2 種以上を任意の割合で混合して用いることができ、ポリアルキレングリコールとそのアルキルエーテルを併用することもできる。

【0012】

(水不溶性有機化合物)

50

本発明においては、水 100 g (20) に溶解しうる最大重量が 5 g 以下であって、エステル化合物、エーテル化合物、及びスルホン酸アミド化合物からなる群から選ばれる 1 種以上の水不溶性有機化合物 (以下、単に、「水不溶性有機化合物」ともいう) を用いる。

水不溶性有機化合物は、少なくともその一部がポリマー粒子に含有される。これにより、インクジェット記録装置のノズルから吐出されたポリマー粒子同士の融着性が高まり、ポリマー粒子が専用紙上に均一に拡散して、印字面が平滑になることで、印字物の光沢性が向上すると考えられる。

脂肪酸モノエステル化合物は、本発明における上記の効果を奏しないため、本発明で用いられる水不溶性有機化合物には含まれない。ここで、脂肪酸モノエステル化合物とは、飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸である 1 価脂肪酸と 1 価アルコールから生成する脂肪酸モノエステル化合物をいう。

10

より具体的には、脂肪酸モノエステルは、炭素数が 8 ~ 22 の飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸とアルコールから生成するモノエステル化合物を指し、例えば、ミリスチン酸イソトリデシル、ステアリン酸メチル、オレイン酸メチル、パルミチン酸メチル、ベヘニン酸メチル等である。ただし、これらの脂肪酸モノエステル化合物は、本発明の目的を損なわない限り、本発明の水分散体に含有されていてもよい。

【0013】

水不溶性有機化合物は、インクの光沢性、写像性の向上の観点から、分子量 100 ~ 2,000 のものが好ましく、分子量 100 ~ 1,000 のものがより好ましい。

20

水 100 g (20) に溶解しうる最大重量は 5 g 以下であり、好ましくは 3 g 以下、更に好ましくは 1 g 以下である。

水不溶性有機化合物は、ポリマーの柔軟性を向上させるため、その Log P 値が -1 ~ 11 であることが好ましく、1 ~ 9 がより好ましく、1.5 ~ 8 が更に好ましく、2 ~ 7 が特に好ましい。

また、水不溶性有機化合物とポリマー粒子との相互作用の観点から、[[水不溶性有機化合物の Log P 値] - [ポリマーの Log P 値]] の値が、-4 ~ 8 であることが好ましく、-2 ~ 6 であることがより好ましく、-1.5 ~ 5 であることが更に好ましく、-1 ~ 4 であることが特に好ましい。

ここで「Log P 値」とは、水不溶性有機化合物の 1 - オクタノール / 水の分配係数の対数値を意味し、KowWin (Syracuse Research Corporation, USA) の SRC's LOGKOW / KOWWIN Program により、フラグメントアプローチで計算された数値を用いる (The KowWin Program methodology is described in the following journal article: Meylan, W.M. and P.H. Howard. 1995. Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients. J. Pharm. Sci. 84: 83-92.)。フラグメントアプローチは化合物の化学構造に基づいており、原子の数及び化学結合のタイプを考慮している。Log P 値は、一般に有機化合物の親疎水性の相対的評価に用いられる数値である。

30

【0014】

水不溶性有機化合物は、ポリマー粒子に含有させ易くするため、エステル化合物、エーテル化合物、又はスルホン酸アミド化合物からなる群から選ばれる 1 種以上であることが好ましく、(f) 分子中に、エステル又はエーテル結合を 2 個以上有する、エステル又はエーテル化合物、及び/又は (g) 分子中に、エステル又はエーテル結合を 1 個以上と、カルボキシ基、硫酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸残基、カルボニル基、エポキシ基及び水酸基からなる群から選ばれる 1 種以上の官能基を 1 個以上有する、エステル又はエーテル化合物がより好ましい。(f) 化合物のエステル又はエーテル結合は、2 ~ 3 個が好ましく、エステル結合とエーテル結合とを有するものでもよい。(g) 化合物のエステル又はエーテル結合は、1 ~ 3 個が好ましい。官能基数は、1 ~ 3 個が好ましい。リン酸残基とは、リン酸の一部がエステル化された残りのリン酸基のことをいう。

40

エステル化合物の中では、1 価カルボン酸又はその塩と多価アルコールから得られるエステル、多価酸 (多価カルボン酸、リン酸) 又はその塩と 1 価アルコールから得られるエ

50

ステルが好ましく、脂肪族又は芳香族カルボン酸エステル基を2つ又はリン酸エステル基を3つ有することが更に好ましい。塩としては、アルカリ金属塩、アルカノールアミン塩、アンモニウム塩等が挙げられる。また、エーテル化合物の中では、多価アルコールのエーテル化合物が好ましい。

【0015】

1価カルボン酸としては、炭素数1～18、好ましくは炭素数2～10の直鎖又は分岐鎖の脂肪族カルボン酸（例えば、酢酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸等の直鎖脂肪族カルボン酸、ピバリン酸等の分岐脂肪族カルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸のような不飽和脂肪族カルボン酸）、炭素数6～12の芳香族カルボン酸（例えば、安息香酸）等が挙げられる。

10

多価酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の炭素数2～12の脂肪族カルボン酸、フタル酸、トリメリット酸等の炭素数6～12の芳香族カルボン酸、リン酸等が挙げられる。

1価アルコールとしては、炭素数1～18、好ましくは炭素数2～10の直鎖又は分岐鎖の脂肪族アルコール（例えば、エチルアルコール、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール）、炭素数6～12の芳香族アルコール（例えば、フェノール）及びこれらのアルキレンオキシド化合物等が挙げられる。

多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン等の炭素数2～12の多価アルコール及びこれらのアルキレンオキシド化合物等が挙げられる。脂肪酸やアルコールとしては飽和又は不飽和のいずれのものも使用できる。

20

【0016】

水不溶性有機化合物の具体例としては、(1)脂肪族カルボン酸エステル、(2)芳香族カルボン酸エステル、(3)シクロアルカン(ケン)カルボン酸エステル、(4)リン酸エステル、(5)オキシ酸エステル、(6)グリコールエステル、(7)エポキシ系エステル、(8)スルホンアミド、(9)ポリエステル、(10)グリセリルアルキルエーテル、(11)グリセリルアルキルエステル、(12)グリコールアルキルエーテル、(13)グリコールアルキルエステル、(14)トリメチロールプロパンのエーテル又はエステル、(15)ペンタエリスリトールのエーテル又はエステル等が挙げられる。

30

これらの中では、写像性、光沢性の観点から、前記(1)～(5)、(8)及び(10)の化合物が好ましく、脂肪族ジ又はトリカルボン酸エステル、(2)芳香族カルボン酸エステル、(3)シクロアルカン(ケン)カルボン酸エステル及び(4)リン酸エステルからなる群より選ばれる1種以上であることが好ましく、脂肪族ジカルボン酸エステル、芳香族ジ又はトリカルボン酸エステル、シクロアルカン(ケン)カルボン酸エステル及びリン酸エステルからなる群より選ばれる1種以上であることが最も好ましく、下記一般式(1)で表わされる化合物が最も好ましい。

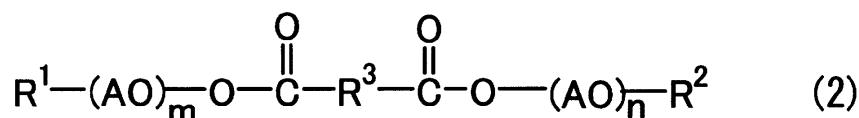
【0017】

(1)脂肪族カルボン酸エステル、(2)芳香族カルボン酸エステル、及び(3)シクロアルカン(ケン)カルボン酸エステルは、下記式(2)で表される化合物が好ましい。

40

【0018】

【化1】



【0019】

(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～22の炭化水素基を示し、 R^3 は炭素数1～18の2価の炭化水素基を示す。 R^1 及び R^2 は同一でも異なってもよいが、 R^1 及び R^2 が共に水素原子である場合を除く。 R^1 ～ R^3 は置換基を有して

50

いてもよい。 m 及び n は、それぞれ独立に0～30の平均付加モル数を示し、 AO はアルカンジイルオキシ基を示す。)

【0020】

R^1 及び R^2 は、印字物の光沢性を向上させる観点から、好ましくは炭素数2～18、より好ましくは炭素数4～12の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基、炭素数7～23、好ましくは炭素数7～11のアラルキル基、又は炭素数6～22、好ましくは炭素数6～10のアリール基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、セチル基、フェニル基、ベンジル基等が挙げられる。以下の式においても同様である。

10

R^3 は、2価の脂肪族炭化水素基、環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基が好ましく、好ましくは炭素数2～15、より好ましくは炭素数2～12、更に好ましくは炭素数2～8のアルカンジイル基(アルキレン基)又はアルケニレン基、又は炭素数6～10のアリーレン基、更に好ましくはフェニレン基、炭素数3～8の環式飽和又は不飽和炭化水素基である。具体的には、エチレン基、トリメチレン基、プロパン-1,2-ジイル基、テトラメチレン基、ヘプタメチレン基、ヘキサメチレン基、ペンタン-1,5-ジイル基、オクタメチレン基、ドデカメチレン基、フェニレン基等が挙げられる。以下の式においても同様である。

m 及び n は、それぞれ独立に、好ましくは0～20、より好ましくは0～15、更に好ましくは1～15、特に好ましくは2～14、最も好ましくは2～12である。

20

【0021】

AO は、エチレンオキシ基(EO)、プロピレンオキシ基(トリメチレンオキシ基又はプロパン-1,2-ジイルオキシ基)(PO)、又はブチレンオキシ基(テトラメチレンオキシ基等)(BO)等の炭素数2～4のアルカンジイルオキシ基(アルキレンオキシ基)であり、 m 及び n が2以上の場合は AO は同一でも異なってもよく、異なる場合は AO はブロック付加していても、ランダム付加していてもよい。

$R^1 \sim R^3$ が有していてもよい置換基としては、例えば、フッ素、塩素、臭素原子等のハロゲン原子、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ基等の炭素数1～12のアルコキシ基、フェニルオキシ基等のアリーロキシ基、メトキシカルボニル基等のオキシカルボニル基、アセチル、ベンゾイル基等のアシル基、アセチルオキシ基等のアシルオキシ基、シア

30

ノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、カルボキシ基、オキソ基、エポキシ基、エーテル基、エステル基等が例示できる(これらを総称して「置換基」という)。これらの置換基は1つであっても2つ以上を組み合わせてもよい。

R^3 が有していてもよい置換基としては、 $-CO(O)-(AO)_L-R^4$ が好ましい。式中、 AO は前記と同じである。 L は、前記の m と同じ意味を示し、好ましい範囲も同じである。 R^4 は、前記の R^1 と同じ意味を示し、好ましい範囲も同じである。この場合、 R^3 は、芳香族炭化水素基であることが好ましい。

【0022】

(1)脂肪族カルボン酸エステルは、より具体的には、前記式(1)において、 R^3 が、置換基を有していてもよい、2価の脂肪族炭化水素基である化合物が更に好ましい。この置換基としては前記の置換基が挙げられる。

40

脂肪族カルボン酸エステルの具体例としては、ジメチルアジペート、ジエチルアジペート、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ビス(2-エチルヘキシル)アジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソデシルアジペート、ビス(ブチルジエチレングリコール)アジペート、ジメチルセバケート、ジエチルセバケート、ジブチルセバケート、ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジエチルサクシネート、ビス(2-エチルヘキシル)アゼレート等の脂肪族二塩基酸エステル等が挙げられる。これらの中でも、ジエチルアジペート、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ビス(ブチルジエチレングリコール)アジペート、ビス(オクトキシポリエチレングリコール)アジペート(R^1 及び R^2 は共に2-エチルヘキシル、 EO の各平均付加モル数 m 及び $n=1 \sim 4$)、ビス(

50

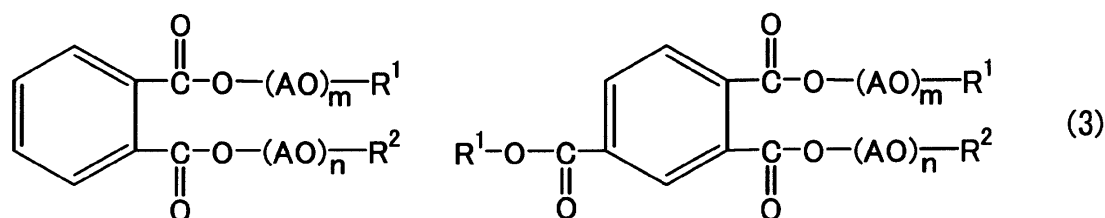
オクトキシポリプロピレングリコール) アジペート (R^1 及び R^2 は共に 2-エチルヘキシル、PO の各平均付加モル数 m 及び $n = 1 \sim 6$)、ビス(オクトキシポリエチレングリコール・ポロプロピレングリコール) アジペート (R^1 及び R^2 は共に 2-エチルヘキシル、EO 及び PO の各合計平均付加モル数 m 及び $n = 4 \sim 12$ 、ブロック付加)、ビス[オクトキシポリ(エチレングリコール・プロピレングリコール)] アジペート (R^1 及び R^2 は共に 2-エチルヘキシル、EO 及び PO の各合計平均付加モル数 m 及び $n = 4 \sim 12$ 、ランダム付加)、ジエチルセバケート、ジブチルセバケート、ジイソブチルセバケート等の炭素数 6 ~ 14 の脂肪族二塩基酸のジエステルが特に好ましい。

【0023】

(2) 芳香族カルボン酸エステルは、より具体的には、下記式(3)で表される化合物が更に好ましい。

【0024】

【化2】



【0025】

(式中、 R^1 及び R^2 は、前記と同じ意味であり、同一でも異なってもよい。AO、 m 及び n は、前記と同じ意味であり、 m 及び n が 2 以上の場合は AO は同一でも異なってもよい。)

芳香族カルボン酸エステルの具体例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、ジ- n -オクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、オクチルベンジルフタレート、ノニルベンジルフタレート、ステアシルベンジルフタレート、オクチルデシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジフェニルフタレート、ビス(ジメチルシクロヘキシル)フタレート、ビス(t -ブチルシクロヘキシル)フタレート、エチルフタリルエチルグリコレート等のフタル酸エステル、トリブチルトリメリテート、トリイソブチルトリメリテート、トリ(2-エチルヘキシル)トリメリテート等のトリメリット酸エステル等が挙げられる。これらの中でも、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート等の炭素数 1 ~ 5 の脂肪族アルコール残基を有するフタル酸ジエステル、オクチルベンジルフタレート、ノニルベンジルフタレート、ステアシルベンジルフタレート等の炭素数 3 ~ 18 のアルキル基を有するベンジルフタレート、ビス(オクトキシポリエチレングリコール)フタレート (R^1 及び R^2 は共に 2-エチルヘキシル、EO の各平均付加モル数 m 及び $n = 1 \sim 5$)、ビス(オクトキシポリプロピレングリコール)フタレート (R^1 及び R^2 は共に 2-エチルヘキシル、PO の各平均付加モル数 m 及び $n = 1 \sim 4$)、ビス(オクトキシポリエチレングリコール・ポロプロピレングリコール)フタレート (R^1 及び R^2 は共に 2-エチルヘキシル、EO 及び PO の各合計平均付加モル数 m 及び $n = 4 \sim 12$ 、ブロック付加)、ビス[オクトキシポリ(エチレングリコール・プロピレングリコール)]フタレート (R^1 及び R^2 は共に 2-エチルヘキシル、EO 及び PO の各合計平均付加モル数 m 及び $n = 4 \sim 12$ 、ランダム付加)等のフタル酸エステル、及びトリブチルトリメリテート、トリイソブチルトリメリテート等の炭素数 3 ~ 5 の脂肪族アルコール残基を有するトリメリット酸ジエステルが特に好ましい。

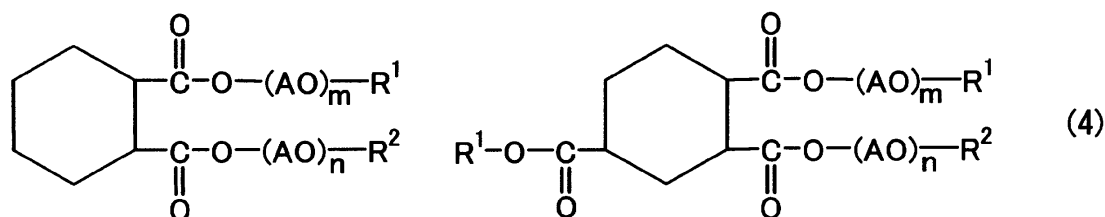
【0026】

(3) シクロアルカン(ケン)カルボン酸エステルは、より具体的には、下記式(4)で表されるシクロヘキサン(セン)カルボン酸エステルが更に好ましい。シクロアルカン

(ケン)基としては、炭素数3～8の不飽和基を1つ有していてもよい、環式炭化水素基が挙げられる。

【0027】

【化3】



10

【0028】

(式中、 R^1 及び R^2 は、前記と同じ意味であり、同一でも異なってもよい。AO、m及びnは、前記と同じ意味であり、m及びnが2以上の場合はAOは同一でも異なってもよい。)

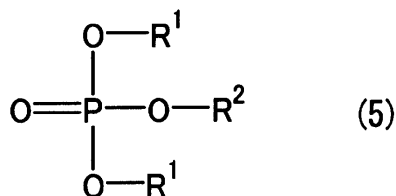
シクロアルカン(ケン)カルボン酸エステルの具体例としては、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジブチルエステル、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニルエステル等のシクロヘキサニカルボン酸エステル類、3,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジブチルエステル、3,4-シクロヘキサニカルボン酸ジイソノニルエステル等のシクロヘキサニカルボン酸エステル等が挙げられる。

20

(4)リン酸エステルは下記式(5)で表される化合物が好ましい。

【0029】

【化4】



【0030】

(式中、 R^1 及び R^2 は、前記と同じ意味であり、同一でも異なってもよい。)

リン酸エステルの具体例としては、トリブチルホスフェート、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート等が挙げられる。これらの中でも、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート等の炭素数5～9のアルコキシアシル基を有するリン酸エステル、トリブチルホスフェート等の炭素数4～12の脂肪族炭化水素基を有するリン酸エステル、トリス(ブトキシエチル)ホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート等の炭素数7～12の芳香族炭化水素基を有するリン酸エステルが特に好ましい。リン酸エステルは、リン酸ジ又はトリエステルが好ましい。

30

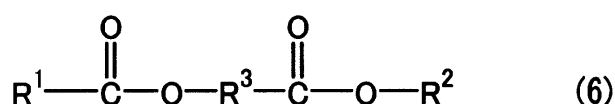
40

【0031】

(5)オキシ酸エステルは下記式(6)で表される化合物が好ましい。

【0032】

【化5】



【0033】

50

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記と同じ意味である。 R^1 及び R^2 は同一でも異なっているもよい。)

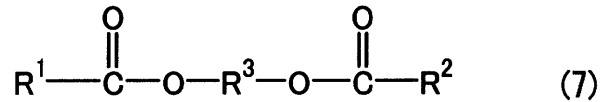
オキシ酸エステルの具体例としては、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルリシノール酸メチル等が挙げられる。

【0034】

(6) グリコールエステルは下記式(7)で表される化合物が好ましい。

【0035】

【化6】



10

【0036】

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記と同じ意味である。 R^1 及び R^2 は同一でも異なっているもよい。)

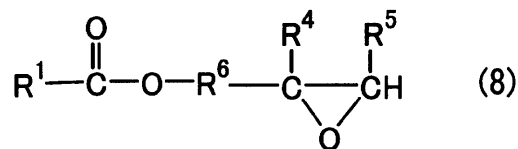
グリコールエステルの具体例としては、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ(2-エチルヘキソエート)等が挙げられる。

【0037】

(7) エポキシ系エステルは下記式(8)で表される化合物が好ましい。

【0038】

【化7】



20

【0039】

(式中、 R^1 は前記と同じ意味である。 R^4 及び R^5 は各々独立に水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基、 R^6 は炭素数1～6のアルカンジイルオキシ基を示す。)

エポキシ系エステルの具体例としては、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル等が挙げられる。

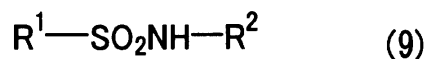
30

【0040】

(8) スルホンアミドは下記式(9)で表される化合物が好ましい。

【0041】

【化8】



【0042】

(式中、 R^1 及び R^2 は、前記と同じ意味であり、同一でも異なっているもよい。)

40

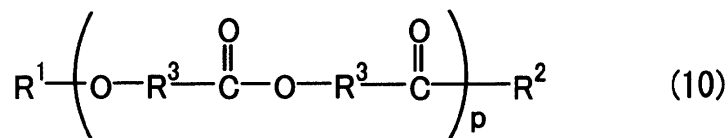
スルホンアミドの具体例としては、o-及びp-トルエンスルホンアミド、N-ブチルベンゼンスルホンアミド等が挙げられる。

【0043】

(9) ポリエステルは下記式(10)で表される化合物が好ましい。

【0044】

【化 9】



【 0 0 4 5 】

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、前記と同じ意味であり、それぞれ同一でも異なってもよい。 p は1～18、好ましくは1～10の数を表す。)

ポリエステル具体例としては、ポリ(1,2-ブタンジオールアジペート)、ポリ(1,3-ブタンジオールアジペート)等が挙げられる。

(10)グリセリルアルキルエーテル具体例としては、グリセリルモノエーテル、グリセリルジエーテル、グリセリルトリエーテルが挙げられる。これらの中では、炭素数8～30の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するグリセリルモノエーテルが好ましい。アルキル基の炭素数は8～30であるが、好ましくは8～22、更に好ましくは8～14である。このアルキル基として、例えば2-エチルヘキシル、(イソ)オクチル、(イソ)デシル、(イソ)ドデシル、(イソ)ミリスチル、(イソ)セチル、(イソ)ステアシル、(イソ)ベヘニル基が挙げられる。

アルキル基の位置については、特に制限はなく、1-アルキルグリセリルモノエーテル、2-アルキルグリセリルモノエーテルのいずれであってもよい。

【 0 0 4 6 】

(11)グリセリルアルキルエステルの具体例としては、グリセリルモノアルキルエステル、グリセリルジアルキルエステル、グリセリルトリアルキルエステル等が挙げられる。

これらの中では、炭素数1～18、好ましくは炭素数2～10の直鎖又は分岐鎖の脂肪族カルボン酸(例えば、酢酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸等の直鎖脂肪族カルボン酸、ピバリン酸等の分岐脂肪族カルボン酸)エステルが好ましい。アルキル基の総炭素数は、6以上が好ましく、8以上がより好ましい。

より具体的には、グリセリルトリアセテート、グリセリルジアセテート、グリセリルモノアセテート等が挙げられる。

(12)グリコールアルキルエーテル具体例としては、グリコールモノアルキルエーテル、グリコールジアルキルエーテルが挙げられる。化合物(12)のグリコールとしては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール等が挙げられ、アルキル基としては、炭素数1～22、好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数8～18の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

(着色剤)

本発明に用いる着色剤としては、特に制限はなく、顔料、疎水性染料、水溶性染料(酸性染料、反応染料、直接染料等)等を用いることができるが、耐水性、分散安定性及び耐擦過性の観点から、顔料及び疎水性染料が好ましい。中でも、近年要求が強い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。

顔料及び疎水性染料は、水系インクに使用する場合には、界面活性剤、ポリマーを用いて、インク中で安定な微粒子にすることが好ましい。特に、耐滲み性、耐水性等の観点から、ポリマーの粒子中に顔料及び/又は疎水性染料を含有させることが好ましい。

顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよい。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。

無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、金属酸化物、金属硫化物、金属塩化物等が挙げられる。これらの中では、特に黒色水系インクにおいては、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、ファーネスブラック、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。

有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、ジアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アントラキノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。

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、C・I・ピグメント・レッド、C・I・ピグメント・バイオレット、C・I・ピグメント・ブルー、及びC・I・ピグメント・グリーンからなる群から選ばれる1種以上の各品番製品が挙げられる。

体質顔料としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク等が挙げられる。

【0048】

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であればよく、その種類には特に制限がない。疎水性染料は、ポリマー中に効率よく染料を含有させる観点から、ポリマーの製造時に使用する有機溶媒（好ましくメチルエチルケトン）に対して、2 g / L以上、好ましくは20 ~ 500 g / L（25 ~ 500）溶解するものが望ましい。

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。

油性染料としては、例えば、C・I・ソルベント・ブラック、C・I・ソルベント・イエロー、C・I・ソルベント・レッド、C・I・ソルベント・バイオレット、C・I・ソルベント・ブルー、C・I・ソルベント・グリーン、及びC・I・ソルベント・オレンジからなる群から選ばれる1種以上の各品番製品が挙げられ、オリエント化学株式会社、BASF社等から市販されている。

上記の着色剤は、単独で又は2種以上を任意の割合で混合して用いることができる。

【0049】

（着色剤を含有するポリマー粒子）

本発明において、ポリマー粒子は、水不溶性有機化合物との相互作用により、光沢性、を向上させるために用いられる。また、着色剤を安定に分散させるために、着色剤をポリマー粒子に含有させる。

ポリマー粒子に用いるポリマーは、ポリエステル、ポリウレタン、ビニルポリマー等が挙げられるが、その分散安定性の観点から、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ポリマーが好ましい。

ポリマーは、水不溶性有機化合物を含有しやすくするために、水不溶性ポリマーであることが好ましい。ここで、水不溶性ポリマーとは、ポリマーを105℃で2時間乾燥させた後、25℃の水100 gに溶解させたときに、その溶解量が10 g以下、好ましくは5 g以下、更に好ましくは1 g以下であるポリマーをいう。溶解量は、ポリマーが塩生成基を有する場合は、その種類に応じて、ポリマーの塩生成基を酢酸又は水酸化ナトリウムで100%中和した時の溶解量である。

【0050】

（ポリマー）

本発明で用いられるポリマーは、塩生成基含有モノマー（a）（以下「（a）成分」ともいう）由来の構成単位と、（メタ）アクリル酸エステル化合物（b）由来の構成単位、具体的には、（メタ）アクリル酸エステル系マクロマー（b）（以下「（b）成分」ともいう）由来の構成単位、（メタ）アクリル酸のアルキルエステル又はアリールエステル（c）（以下「（c）成分」ともいう）由来の構成単位、及び下記一般式（11）で表される（メタ）アクリル酸のアルカンジイルオキシドエステル（d）（以下「（d）成分」ともいう）由来の構成単位からなる群から選ばれる1種以上の構成単位とから本質的になることが、吐出安定性の観点から好ましい。特に、本発明の水系インクをサーマル方式のインクジェット記録装置用として用いる場合、インクの吐出ノズルにポリマーが付着するのを低減できるため好ましい。

ここで「本質的に」とは、本発明の効果を損なわない範囲、好ましくは1%以下、より好ましくは0.5%以下、更に好ましくは0.1%以下で、他のモノマー成分由来の構成単位を有していてもよいことを意味し、他のモノマー成分由来の構成単位を有さないこと

10

20

30

40

50

が好ましい。



(式中、 R^{12} は水素原子又はメチル基、 R^{13} は炭素数2又は3の炭化水素基、 R^{14} は水素原子又は炭素数1～22の直鎖又は分岐鎖の炭化水素基を示し、 q は平均付加モル数を示し1～60の数である。)

このポリマーは、(a)成分と、(b)成分、(c)成分及び/又は(d)成分を含むモノマー混合物(以下「モノマー混合物」ともいう)を共重合させることにより得ることが好ましい。

【0051】

(a)塩生成基含有モノマーは、得られる分散体の分散安定性を高める観点から用いられる。塩生成基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基、アンモニウム基等が挙げられ、特にカルボキシ基が好ましい。

塩生成基含有モノマーとしては、カチオン性モノマー、アニオン性モノマー等が挙げられる。その例として、特開平9-286939号公報段落[0022]等に記載されているもの等が挙げられる。

カチオン性モノマーの代表例としては、不飽和アミン含有モノマー、不飽和アンモニウム塩含有モノマー等が挙げられる。これらの中では、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-(N',N'-ジメチルアミノプロピル)(メタ)アクリルアミド及びビニルピロリドンが好ましい。

【0052】

アニオン性モノマーの代表例としては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等が挙げられる。

不飽和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。不飽和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、ビス-(3-スルホプロピル)-イタコン酸エステル等が挙げられる。不飽和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、ジブチル-2-ア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、分散安定性、吐出安定性の観点から、不飽和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い。

【0053】

(b)(メタ)アクリル酸エステル系マクロマー(以下、単に「(b)マクロマー」ともいう)は、ポリマー粒子が着色剤を含有した場合に、ポリマー粒子の分散安定性を高める観点から用いることができる。(メタ)アクリル酸エステル系マクロマーとは、マクロマーの片末端に存在する重合性官能基として、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有するものを意味する。

(b)マクロマーとしては、数平均分子量500～100,000、好ましくは1,000～10,000の重合可能な不飽和基を有するモノマーであるマクロマーが挙げられる。なお、(b)マクロ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。

(b)マクロマーの中では、ポリマー粒子の分散安定性等の観点から、片末端に前記重合性官能基を有する、スチレン系マクロマー、及び芳香族基含有(メタ)アクリレート系マクロマーが挙げられる。

スチレン系マクロマーとしては、スチレン系モノマー単独重合体、又はスチレン系モノマーと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。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、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ク

10

20

30

40

50

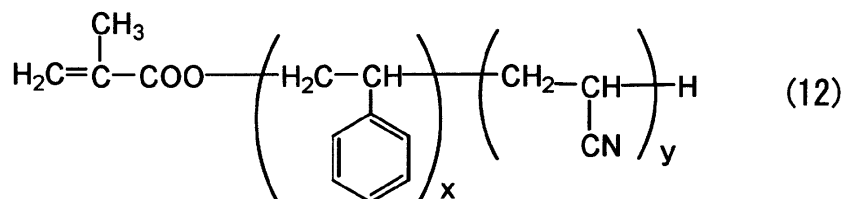
ロロスチレン等が挙げられる。

芳香族基含有（メタ）アクリレート系マクロマーとしては、芳香族基含有（メタ）アクリレートの単独重合体又はそれと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。芳香族基含有（メタ）アクリレートとしては、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数7～22、好ましくは炭素数7～18、更に好ましくは炭素数7～12のアリールアルキル基、又は、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、好ましくは炭素数6～18、更に好ましくは炭素数6～12のアリール基を有する（メタ）アクリレートであり、ヘテロ原子を含む置換基としては、ハロゲン原子、エステル基、エーテル基、ヒドロキシ基等が挙げられる。例えばベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-メ
10
タクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート等が挙げられ、特にベンジル（メタ）アクリレートが好ましい。

また、共重合される他のモノマーとしては、下記式（12）で表されるアクリロニトリル等が好ましい。

【0054】

【化10】



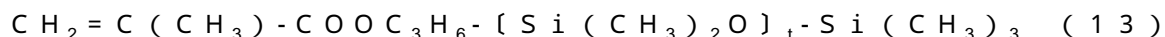
20

【0055】

（式中、 x 、 y は平均付加モル数を示し、 $x/y = 6/4 \sim 10/0$ である。）

スチレン系マクロマー中におけるスチレン系モノマー、又は芳香族基含有（メタ）アクリレート系マクロマー中における芳香族基含有（メタ）アクリレートの含有量は、着色剤との親和性を高める観点から、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上である。

（b）マクロマーは、オルガノポリシロキサン等の他の構成単位からなる側鎖を有するものであってもよい。この側鎖は、例えば下記式（13）で表される片末端に重合性官能基を有するシリコン系マクロマーを共重合することにより得ることができる。



（式中、 t は8～40の数を示す。）

（b）マクロマーとして商業的に入手しうるスチレン系マクロマーとしては、例えば、東亜合成株式会社の商品名、AS-6(S)、AN-6(S)、HS-6(S)等が挙げられる。

【0056】

（c）（メタ）アクリル酸のアルキルエステル又はアリールエステルは、保存安定性を高める観点から用いることができる。

（c）（メタ）アクリル酸のアルキルエステルとしては、炭素数1～22、好ましくは炭素数1～18、より好ましくは炭素数1～12のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

その具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸（イソ）プロピル、（メタ）アクリル酸（イソ又はtert-）ブチル、（メタ）アクリル酸（イソ）アミル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸（イソ）オクチル、（メタ）アクリル酸（イソ）デシル、（メタ）アクリル酸（イソ）ドデシル、（メタ）アクリル酸（イソ）ステア
40
リル等が挙げられる。

（メタ）アクリル酸アリールエステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸フェニル
50

、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル等の炭素数6～22、好ましくは炭素数6～18、より好ましくは炭素数6～12のアリール基、アリールアルキル基、アルコキシ基を有していてもよい(メタ)アクリル酸アリールエステル等が挙げられる。

なお、本明細書にいう「(イソ又はtert-)」及び「(イソ)」は、これらの基が存在している場合とそうでない場合の双方を含むことを意味し、これらの基が存在していない場合には、ノルマルであることを示す。また、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸及び/又はメタクリル酸を示す。

上記の中では、顔料への吸着力を高め、より高い保存安定性と印字濃度を得る観点から、(メタ)アクリル酸アリールエステルが好ましく、メタクリル酸ベンジルがより好ましい。

10

【0057】

(d)(メタ)アクリル酸のアルカンジイルオキシドエステル

本発明で用いられるポリマーは、顔料が該ポリマーに含有された後の安定性を補助し、吐出安定性を高めるという観点から、下記一般式(11)で表される(メタ)アクリル酸のアルカンジイルオキシドエステル(d)由来の構成単位を有する。



(式中、 R^{12} は水素原子又はメチル基、 R^{13} は炭素数2又は3の炭化水素基、 R^{14} は水素原子又は炭素数1～22の直鎖又は分岐鎖の炭化水素基を示し、 q は平均付加モル数を示し1～60の数である。)

20

R^{13} の具体例としては、エチレン基、トリメチレン基、又はプロパン-1,2-ジイル基等挙げられる。 q は平均付加モル数を意味し、好ましくは7～30であり、より好ましくは8～23である。 q が2以上の場合、 R^{13} は同一でも異なってもよく、ブロック付加、ランダム付加のいずれであってもよい。

R^{14} は、好ましくは炭素数3～22、より好ましくは炭素数8～18の直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。具体的には、メチル基、エチル基、(イソ)プロピル基、(イソ又はtert-)ブチル基、(イソ)アミル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、(イソ)オクチル基、(イソ)デシル基、(イソ)ドデシル基、(イソ)ステアシル基、ベヘニル基等が挙げられる。

但し、平均付加モル数 q が4以下の場合、吐出安定性、保存安定性の観点から、 R^{14} は炭素数3～22の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が好ましい。

30

【0058】

(d)成分の好適例としては、末端にアルキル基を有するポリエチレングリコール($n = 2 \sim 30$ 、 n はアルカンジイルオキシ基の平均付加モル数を示す。以下同じ。)(メタ)アクリレート、末端にアルキル基を有するポリプロピレングリコール($n = 2 \sim 30$)(メタ)アクリレート、末端にアルキル基を有するポリ(エチレングリコール($n = 1 \sim 15$)・プロピレングリコール($n = 1 \sim 15$))(メタ)アクリレート等が挙げられる。

特に好適な具体例としては、2-エチルヘキシロキシポリエチレングリコール($n = 4$)メタクリレート、2-エチルヘキシロキシポリエチレングリコール($n = 9$)メタクリレート、メトキシポリエチレングリコール($n = 9$)メタクリレート等が挙げられる。

40

商業的に入手しうる(d)成分の具体例としては、新中村化学工業株式会社の単官能性アクリレートモノマー(NKエステル)EH-4E、EH-9E、M-90G、日本油脂株式会社のブレンマーシリーズ、50PEP-300、50POEP-800B等が挙げられる。

上記(a)～(d)成分は、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0059】

ポリマー製造時における、上記(a)～(d)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)又は水不溶性ポリマー中における(a)～(d)

50

成分に由来する構成単位の含有量は、次のとおりである。

(a) 成分の含有量は、得られる分散体の分散安定性の観点から、好ましくは2～40重量%、より好ましくは2～30重量%、特に好ましくは3～20重量%である。

(b) 成分の含有量は、特に着色剤との相互作用を高める観点から、好ましくは1～25重量%、より好ましくは5～20重量%である。

(c) 成分の含有量は、光沢性及び写像性の観点から、好ましくは5～98重量%、より好ましくは10～60重量%である。

(d) 成分の含有量は、得られる分散体の分散安定性の観点から、好ましくは5～40重量%、より好ましくは7～20重量%である。

モノマー混合物中における〔(a)成分+(d)成分〕の合計含有量は、得られる分散体の分散安定性の観点から、好ましくは10～70重量%、より好ましくは20～60重量%である。〔(b)成分+(c)成分〕の合計含有量は、得られる分散体の分散安定性の観点から、好ましくは30～90重量%、より好ましくは40～80重量%である。

また、〔(a)成分/〔(b)成分+(c)成分〕〕の重量比は、光沢性及び写像性の観点から、好ましくは0.02～0.8、より好ましくは0.03～0.6、更に好ましくは0.05～0.5である。

【0060】

(ポリマーの製造)

本発明で用いられるポリマーは、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により、前記モノマー混合物を共重合させることによって製造される。これらの重合法の中では、溶液重合法が好ましい。

溶液重合法で用いる溶媒としては、特に限定されないが、極性有機溶媒が好ましい。極性有機溶媒が水混和性を有する場合には、水と混合して用いることもできる。極性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1～3の脂肪族アルコール；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ケトン類；酢酸エチル等のエステル類等が挙げられる。これらの中では、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又はこれらの1種以上と水との混合溶媒が好ましい。

重合の際には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物や、t-ブチルペルオキシオクトエート、ジベンゾイルオキシド等の有機過氧化物等の公知のラジカル重合開始剤を用いることができる。

ラジカル重合開始剤の量は、モノマー混合物1モルあたり、好ましくは0.001～5モル、より好ましくは0.01～2モルである。

重合の際には、さらに、オクチルメルカプタン、2-メルカプトエタノール等のメルカプタン類、チウラムジスルフィド類等の公知の重合連鎖移動剤を添加してもよい。

【0061】

モノマー混合物の重合条件は、使用するラジカル重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるので一概には決定することができない。通常、重合温度は、好ましくは30～100、より好ましくは50～80であり、重合時間は、好ましくは1～20時間である。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。

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、再沈澱を繰り返したり、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して精製することができる。

【0062】

ポリマーの重量平均分子量は、印字濃度、光沢性及び着色剤の分散安定性の観点から、5,000～50万が好ましく、1万～40万がより好ましく、1万～30万が更に好ましく、2万～30万が特に好ましい。なお、ポリマーの重量平均分子量は、実施例で示す

10

20

30

40

50

方法により測定する。

前記ポリマーは、(a)塩生成基含有モノマー由来の塩生成基を有している場合は中和剤により中和して用いる。中和剤としては、ポリマー中の塩生成基の種類に応じて、酸又は塩基を使用することができる。例えば、塩酸、酢酸、プロピオン酸、リン酸、硫酸、乳酸、コハク酸、グリコール酸、グルコン酸、グリセリン酸等の酸、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、メチルアミン、ジメチルアミン、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、トリエタノールアミン、トリブチルアミン等の塩基が挙げられる。

【0063】

塩生成基の中和度は、10～200％であることが好ましく、さらに20～150％、特に50～150％であることが好ましい。

10

ここで中和度は、塩生成基がアニオン性基である場合、下記式によって求めることができる。

$$\{ [\text{中和剤の重量 (g)} / \text{中和剤の当量}] / [\text{ポリマーの酸価 (KOH mg / g)} \times \text{ポリマーの重量 (g)} / (56 \times 1000)] \} \times 100$$

また、塩生成基がカチオン性基である場合は、下記式によって求めることができる。

$$\{ [\text{中和剤の重量 (g)} / \text{中和剤の当量}] / [\text{ポリマーのアミン価 (HCl mg / g)} \times \text{ポリマーの重量 (g)} / (36.5 \times 1000)] \} \times 100$$

酸価やアミン価は、ポリマーの構成単位から、計算で算出することができる。または、適当な溶剤（例えばメチルエチルケトン）にポリマーを溶解して、滴定する方法でも求めることができる。ポリマーの酸価又はアミン価は、50～200が好ましく、50～150が更に好ましい。

20

【0064】

(インクジェット記録用水系インクの製造)

本発明のインクジェット記録用水系インクの製造方法に特に限定はないが、例えば、次の工程(1)～(3)により得ることができる。

工程(1)：ポリマー、有機溶媒、着色剤、水、及び必要なら中和剤を含有する混合物を分散処理して、着色剤を含有するポリマー粒子の分散体を得る工程

工程(2)：工程(1)得られた分散体から前記有機溶媒を除去して、着色剤を含有するポリマー粒子の水分散体を得る工程

30

工程(3)：工程(2)得られた、着色剤を含有するポリマー粒子の水分散体と水不溶性有機化合物とアルカンポリオールとポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルとを混合する工程

【0065】

工程(1)では、まず、前記ポリマーを有機溶媒に溶解させ、得られた有機溶媒溶液に、着色剤、水、及び必要に応じて中和剤、界面活性剤等を、加えて混合し、水中油型の分散体を得る方法が好ましい。混合物中、着色剤は、5～50重量％が好ましく、10～40重量％が更に好ましく、有機溶媒は、10～70重量％が好ましく、10～50重量％が更に好ましく、ポリマーは、2～40重量％が好ましく、3～20重量％が更に好ましく、水は、10～70重量％が好ましく、20～70重量％が更に好ましい。

40

ポリマーが塩生成基を有する場合、中和剤を用いることが好ましいが、中和度には、特に限定がない。通常、最終的に得られる水分散体の液性が中性、例えば、pHが4.5～10であることが好ましい。前記水不溶性ポリマーの望まれる中和度により、pHを決めることもできる。中和剤としては、前記のものが挙げられる。また、ポリマーを予め中和しておいてもよい。

【0066】

有機溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶媒及びジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒が挙げられる。好ましくは、水100g(20)に溶解しうる最大重量が5g以上が好

50

ましく、10 g以上が更に好ましく、より具体的には、好ましくは5～80 g、更に好ましくは10～50 gのものであり、特に、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンが好ましい。

【0067】

前記工程(1)における混合物の分散方法に特に制限はない。予備分散を行わずに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、好ましくは一般に用いられているメディア式分散機等の混合攪拌装置を用いて予備分散させた後、さらに剪断応力を加えて本分散を行い、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5～50℃が好ましく、10～35℃がより好ましく、分散時間は1～30時間が好ましく、2～25時間がより好ましい。

本分散の剪断応力を与える手段としては、例えば、ビーズミル、高圧ホモゲナイザー〔株式会社イズミフードマシナリ、商品名〕、ミニラボ8.3H型〔Rannie社、商品名〕に代表されるホモバルブ式の高圧ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー〔Microfluidics社、商品名〕、ナノマイザー〔ナノマイザー株式会社、商品名〕等のチャンバー式の高圧ホモジナイザー等が挙げられる。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、顔料の小粒子径化の観点から、高圧ホモジナイザーが好ましい。

【0068】

前記工程(2)では、得られた分散体から、公知の方法で有機溶媒を留去して水系にすることで、着色剤を含有するポリマー粒子の水分散体を得ることができる。得られた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重量%以下が好ましく、0.01重量%以下であることがより好ましい。

得られた着色剤を含有するポリマー粒子の水分散体は、着色剤を含有するポリマー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。ここで、ポリマー粒子の形態は特に制限はなく、少なくとも着色剤とポリマーにより複合粒子が形成されていればよい。例えば、ポリマーに着色剤が内包された粒子形態、ポリマー中に着色剤が均一に分散された粒子形態、ポリマー粒子表面に着色剤が露出された粒子形態等が含まれる。

【0069】

工程(3)では、工程(2)で得られた水分散体と、水不溶性有機化合物とアルカンポリオールとポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルとを混合すればよい。好ましくは、工程(2)で得られた水分散体と、水不溶性有機化合物とを混合し、分散処理した後に、アルカンポリオールとポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルとを混合する方法である。これにより、水不溶性有機化合物の少なくともその一部がポリマー粒子に含有された、水不溶性有機化合物と着色剤とを含有するポリマー粒子の水分散体を、アルカンポリオールと、ポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルにより、前記水分散体を安定化し、吐出安定性を向上させることができる。アルカンポリオール、ポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルは、ポリマー粒子中に水不溶性有機化合物と共に存在していてもよく、水分散体中に存在していてもよい。

分散処理する手段としては、前記の工程(2)と同じである。また、超音波ホモジナイザーを用いることもできる。例えば、超音波ホモジナイザーとしては、周波数20～2000 kHz、反応総液量の1リットル当たりのワット数が好ましくは20～1000 W、より好ましくは50～800 Wであるものが望ましい。かかる超音波分散機は、株式会社日本精機製作所、アレックス社等から市販されている。これらの装置は複数を組み合わせることもできる。工程(3)の分散における温度は5～50℃が好ましく、10～35℃が更に好ましい。

【0070】

本発明のインクジェット記録用水系インクには、通常用いられる湿潤剤、浸透剤、分散剤、粘度調整剤、消泡剤、防黴剤、防錆剤等を添加してもよい。

得られる水系インクにおける、ポリマー粒子の平均粒径は、プリンターのノズルの目詰まり防止及び分散安定性の観点から、好ましくは0.01～0.5 μm、より好ましくは

0.03 ~ 0.3 μm 、特に好ましくは0.05 ~ 0.2 μm である。なお、平均粒径は、大塚電子株式会社のレーザー粒子解析システムELS-8000(キュムラント解析)で測定することができる。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)を入力する。測定濃度は、通常 5×10^{-3} 重量%程度で行う。

【0071】

(インクジェット記録用水系インク)

本発明のインクジェット記録用水系インク中の各成分の含有量及びそれらの割合は次のとおりである。

水系インク中、水不溶性有機化合物の含有量は、光沢性向上の観点から、0.1 ~ 5重量%が好ましく、0.15 ~ 3重量%が更に好ましく、0.2 ~ 2重量%が特に好ましい。

水系インク中、ポリマー粒子の含有量(水不溶性有機化合物、着色剤を除いた固形分量。以下同じ。)は、印字濃度及び光沢性の観点から、0.25 ~ 10重量%が好ましく、0.5 ~ 8重量%が更に好ましく、0.5 ~ 5重量%が特に好ましい。

水系インク中、着色剤の含有量は、印字濃度の観点から、1 ~ 15重量%が好ましく、2 ~ 10重量%が更に好ましく、2 ~ 8重量%が特に好ましい。

水系インク中、アルカンポリオール含有量は、経時安定性向上による光沢性の観点から、0.2 ~ 10重量%が好ましく、0.3 ~ 8重量%が更に好ましく、0.5 ~ 5重量%が特に好ましい。

水系インク中、ポリアルキレングリコール又はそのアルキルエーテルの含有量は、吐出安定性、光沢性の観点から、0.2 ~ 10重量%が好ましく、0.5 ~ 8重量%が更に好ましく、1 ~ 6重量%が特に好ましい。

【0072】

〔水不溶性有機化合物/アルカンポリオール〕の重量比は、経時安定性及び光沢性向上の観点から、3/1 ~ 1/5が好ましく、1/1 ~ 1/5がより好ましく、1/2 ~ 1/4が更に好ましい。

〔アルカンポリオール/ポリアルキレングリコールとそのアルキルエーテルとの合計量〕の重量比は、経時安定性及び光沢性向上の観点から、3/1 ~ 1/5が好ましく、1/1 ~ 1/5がより好ましく、1/1 ~ 1/3が更に好ましい。

〔水不溶性有機化合物/ポリマー粒子〕の重量比は、光沢性の向上の観点から、1/50 ~ 1/1が好ましく、1/30 ~ 1/1がより好ましく、1/10 ~ 1/1が更に好ましい。

〔水不溶性有機化合物/着色剤〕の重量比は、光沢性の観点から、1/40 ~ 5/1であることが好ましく、1/30 ~ 1/1であることがより好ましい。

〔ポリマー粒子/着色剤〕の重量比は、ポリマー粒子の分散安定性、印字濃度の観点から、10/90 ~ 75/25であることが好ましく、20/80 ~ 50/50がより好ましい。

本発明の水系インク中の水の含有量は、好ましくは30 ~ 90重量%、より好ましくは40 ~ 80重量%である。

本発明の水系インクの表面張力(25)は、インクノズルからの良好な吐出性を確保する観点から、好ましくは20 ~ 35 mN/m、より好ましくは25 ~ 35 mN/mである。

また、水系インクの粘度(20)は、良好な吐出性を維持するために、2 ~ 12 mPa·sが好ましく、2.5 ~ 10 mPa·sがより好ましい。

本発明のインクに用いられるインクジェット記録方式は、光沢性、写像性に優れると共に、経時安定性と吐出安定性に優れる観点から、サーマル方式のインクジェット記録装置が好ましい。

【実施例】

【0073】

以下の製造例、実施例及び比較例において、「部」及び「%」は特記しない限り「重量部」及び「重量%」である。

製造例 1 (ポリマーの製造)

反応容器内に、メチルエチルケトン 20 部及び重合連鎖移動剤 (2 -メルカプトエタノール) 0.03 部、表 1 に示す各モノマーの 200 部の 10 %を入れて混合し、窒素ガス置換を十分に行い、混合溶液を得た。

一方、滴下ロートに、表 1 に示すモノマーの残りの 90 %を仕込み、前記重合連鎖移動剤 0.27 部、メチルエチルケトン 60 部及びラジカル重合開始剤 (2, 2' -アゾビス (2, 4 -ジメチルバレロニトリル)) 1.2 部を入れて混合し、十分に窒素ガス置換を行い、混合溶液を得た。

10

窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら 65 まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を 3 時間かけて徐々に滴下した。滴下終了から 65 で 2 時間経過後、前記ラジカル重合開始剤 0.3 部をメチルエチルケトン 5 部に溶解した溶液を加え、更に 65 で 2 時間、70 で 2 時間熟成させ、ポリマー溶液を得た。得られたポリマーの重量平均分子量を以下に示す方法により測定した。その結果を表 1 に示す。

(ポリマーの重量平均分子量の測定)

溶媒として、60 mmol/L のリン酸と 50 mmol/L のリチウムブロマイドを含有する N, N -ジメチルホルムアミドを用いたゲルクロマトグラフィー法〔東ソー株式会社製 GPC 装置 (HLC - 8120 GPC)、東ソー株式会社製カラム (TSK - GEL、-Mx2 本)、流速: 1 mL/min〕により、標準物質としてポリスチレンを用い

20

【0074】

【表 1】

表 1

		合成例 1
モノマーの種類 (固形分の重量部)	(a) メタクリル酸	13
	(b) スチレンマクロマー(固形分)	10
	(c) ベンジルメタクリレート	47
	(d) PP-800	15
	(e) 50POEP-800B	15
重量平均分子量		90,000

30

【0075】

なお、表 1 に示す化合物の詳細は、以下のとおりである。

(b) スチレンマクロマー

東亜合成株式会社製、商品名: AS - 6 (S)、数平均分子量: 6000、重合性官能基: メタクロイルオキシ基

(d) PP - 800

ポリプロピレングリコールモノメタクリレート (プロピレンオキシド平均付加モル数 = 12、末端: ヒドロキシ基): 日本油脂株式会社製、商品名: プレンマー PP - 800

40

(e) 50POEP - 800B

オクトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート (エチレンオキシド平均付加モル数 = 8、プロピレンオキシド平均付加モル数 = 6、末端: 2 -エチルヘキシル基): 日本油脂株式会社製、商品名: プレンマー 50POEP - 800B

【0076】

合成例 1 (水不溶性有機化合物の合成)

反応容器内に、無水フタル酸 100 部、2 -エチルヘキシルアルコールのエチレンオキサイド 4 モル付加物 (日本乳化剤株式会社製: ニューコール 1004) 433 部、及びテ

50

トライソプロポキシチタネート 0.5 部を入れて混合し、窒素ガス置換を十分に行った後、220 に昇温し、エステル化反応を行った。さらに同温度にて、 6.67×10^3 Pa で減圧反応を行うことでエステル化反応を完結させ、余分なアルコールを留去することでフタル酸と 2 - エチルヘキシルアルコールのエチレンオキサイド 4 モル付加物とのジエステルの水不溶性有機化合物 A を得た。前記 F e d o r s の式から求められる水不溶性有機化合物 A の S P 値は 9.4 であった。

【0077】

合成例 2 (水不溶性有機化合物の合成)

合成例 1 において、2 - エチルヘキシルアルコールのエチレンオキサイド 4 モル付加物 433 部の代わりに、ラウリルアルコールのエチレンオキサイド 4 モル付加物 (花王株式会社製: エマルゲン 104P) 533 部を用いた以外は、合成例 1 と同様にしてフタル酸と 2 - エチルヘキシルアルコールのエチレンオキサイド 4 モル付加物とのジエステルの水不溶性有機化合物 B を得た。前記 F e d o r s の式から求められる水不溶性有機化合物 B の S P 値は 9.3 であった。

【0078】

製造例 2 (顔料を含有するポリマー粒子の水分散体の製造)

製造例 1 で得られたポリマー溶液を減圧乾燥させて得られたポリマー 25 部をメチルエチルケトン 70 部に溶かし、その中に中和剤 (5N 水酸化ナトリウム水溶液) 6.7 部 (中和度 75%) 及びイオン交換水 230 部加えて塩生成基を中和し、これに更にジアゾ顔料 (C.I.ピグメント・イエロー 74、山陽色素株式会社製、商品名: F Y 7413) 75 部を加え、浅田鉄工株式会社製のピコミル (商品名、分散メディア: ジルコニア、温度: 20、分散メディア / 分散液重量比: 8 / 2) を用いて周速 15 m/s にて 2 時間分散処理を施した。得られた混合物をマイクロフルイダイザー (Microfluidics 社製、商品名) で 180 MPa の圧力で 10 パス分散処理した。

得られた分散液に、イオン交換水 250 部を加え、攪拌した後、減圧下で 60 でメチルエチルケトンを除去し、更に一部の水を除去し、5 μ m のフィルター (アセチルセルロース膜、外径: 2.5 cm、富士フイルム株式会社製) を取り付けた容量 25 mL の針なしシリンジ (テルモ株式会社製) で濾過し、粗大粒子を除去することにより、固形分濃度が 20% の顔料含有ポリマー粒子の水分散体を得た。

【0079】

実施例 1

(インクジェット記録用水分散体の製造)

製造例 1 で得られた顔料含有ポリマー粒子の水分散体 80 部、及び合成例 1 で得られた水不溶性有機化合物 A 2 部を混合し、超音波ホモジナイザー US - 300T (株式会社日本精機製作所製) を用い、V - L E V E L 200 μ A で、10 分間処理することで水不溶性有機化合物及び顔料含有ポリマー粒子を含む水分散体 (水不溶性有機化合物含有水分散体) を得た。

(水系インクの製造)

水不溶性有機化合物含有水分散体 41.0 部、1, 2 - ヘキサジオール 3.0 部、グリセリン 9.0 部、エチレングリコール 6.0 部、ポリエチレングリコール (平均分子量 1000) 4.0 部、アセチノール EH 1.0 部 (アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物、川研ファインケミカル株式会社製) 及びイオン交換水 36.0 部を混合し、得られた混合液を 1.2 μ m のフィルター (アセチルセルロース膜、外径: 2.5 cm、富士フイルム株式会社製) を取り付けた容量 25 mL の針なしシリンジで濾過し、粗大粒子を除去することにより水系インクを得た。

【0080】

実施例 2

実施例 1 において、水不溶性有機化合物 A の代わりに、水不溶性有機化合物 B を用いた以外は、実施例 1 と同様にして水系インクを得た。

【0081】

実施例 3

実施例 1 において、1, 2 - ヘキサンジオール代わりに、1, 2 - ペタンジオールを用いた以外は、実施例 1 と同様にして水系インクを得た。

【0082】

比較例 1

実施例 1 において、1, 2 - ヘキサンジオールを用いないで、イオン交換水を 39.0 部用いた以外は、実施例 1 と同様にして水系インクを得た。

比較例 2

実施例 1 において、ポリエチレングリコールを用いないで、イオン交換水を 40.0 部用いた以外は、実施例 1 と同様にして水系インクを得た。

10

【0083】

次に、実施例及び比較例で得られた水系インクについて、光沢度、写像性、及び吐出安定性を以下の方法により評価した。結果を表 2 に示す。

(1) 光沢度の評価

実施例及び比較例で得られた水系インク調製後、室温で 1 時間保存後のインクと、室温で 3 日間保存後のインクを、それぞれ市販のキヤノン株式会社製のサーマル方式インクジェットプリンター（型番：PIXUS 560i）を用いて、市販のインクジェット写真用紙（プロフェッショナルフォトペーパー、型番：PR101A4、キヤノン株式会社製）にベタ印字し〔印字条件＝用紙種類：プロフォトペーパー、モード設定：標準〕、25 で 24 時間放置後、20°の光沢度を光沢計（日本電色工業株式会社製、商品名：HANDY GL OSSMETER、品番：PG-1）で 5 回測定し、平均値を求めた。

20

下記式により、室温で 1 時間保存後のインクの光沢度に対する、室温で 3 日間保存後のインクの光沢度の変化率を求め、絶対値で表した。

光沢度の変化率(%) = [(3 日間保存後の光沢度 - 1 時間保存後の光沢度) / 1 時間保存後の光沢度] × 100

【0084】

(2) 写像性の評価

前記プリンターを用いて、前記市販のインクジェット写真用紙にベタ印字し、25 で 24 時間放置後、45°の写像性 C 値（くし幅 2.0 mm）を写像性測定器（スガ試験機株式会社製、商品名：タッチパネル式写像性測定器、品番：ICM-IT）で 3 回測定し、平均値を求めた。

30

写像性とは、印字物に像が反射した時の鮮明さ又は歪みを測定するものであり、数値が大きい方が、反射した像が鮮明で歪みが少なく、反射した像が自然に見える。

【0085】

(3) 吐出安定性の評価

前記プリンターで印字試験後、クリーニングを行い、40 恒温槽に 1 日放置した後、室温環境下に戻し、高品位専用紙（キヤノン株式会社製）に、ファインモード（高速印字モード）で 100 枚のベタ印字し、100 枚目の印刷状態を目視で観察した。

〔評価基準〕

：印字物に「ぬけ」と「曲がり」が共にない。

40

：印字物に「ぬけ」又は、「曲がり」がある。

×：印字物に「ぬけ」と「曲がり」が共にある。

ここで、「ぬけ」とは、インクが吐出していないノズルがあり、太く白い筋が入る場合をいう。

【0086】

【表 2】

表 2

			実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
S P 値	水不溶性 有機化合物	SP値	9.4	9.3	9.4	9.4	9.4
	アルカン ポリオール	種類	1,2-ヘキサン ジオール	1,2-ヘキサン ジオール	1,2-ペンタン ジオール	なし	1,2-ヘキサン ジオール
		SP値	13.4	13.4	14	－	13.4
	SP値の差 *1		4.0	4.0	4.6	－	4.0
イン ク 組 成 ・ 重 量 部	水不溶性有機化合物 含有水分散体 *2		41.0 (1.0)	41.0 (1.0)	41.0 (1.0)	41.0 (1.0)	41.0 (1.0)
	アルカンポリオール		3.0	3.0	3.0	－	3.0
	ポリエチレングリコール		4.0	4.0	4.0	4.0	－
	グリセリン		9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	エチレングリコール		6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	アセチノールEH		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	イオン交換水		36.0	36.0	36.0	39.0	40.0
評 価	光沢度	室温1時間後	75	73	74	66	70
		室温3日後	73	71	65	38	60
	光沢度の変化率(%)		2	3	12	43	14
	写像性		36	36	37	30	30
	吐出安定性		○	○	○	△	×

*1: アルカンポリオールのSP値－水不溶性有機化合物のSP値

*2: ()内の値は、水不溶性有機化合物の含有量

【 0 0 8 7 】

表 2 から、実施例 1 ～ 3 の水系インクは、比較例 1 及び 2 の水系インクと比べて、光沢度、写像性、吐出安定性に優れると共に、室温で 1 時間保存後のインクと室温で 3 日間保存後のインクとの間で、専用紙に印字した際の光沢度の変化が少なく、経時安定性に優れていることが分かる。

10

20

30

フロントページの続き

審査官 吉田 邦久

(56)参考文献 特開2009-029978(JP,A)
特開2007-314784(JP,A)
特開2006-274215(JP,A)
特開平10-053741(JP,A)
SOLUBILITY PARAMETER VALUES, POLYMER HANDBOOK, 米国, JOHN WILEY & SONS, INC., 1999年, FOURTH EDITION, 7/690

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 11/00
B41J 2/01
B41M 5/00