

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5164352号
(P5164352)

(45) 発行日 平成25年3月21日(2013.3.21)

(24) 登録日 平成24年12月28日(2012.12.28)

(51) Int.Cl.

F I

C09D 11/00 (2006.01)

C O 9 D 11/00

B41J 2/01 (2006.01)

B 4 1 J 3/04 I O 1 Y

B41M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 E

請求項の数 8 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2006-244804 (P2006-244804)
 (22) 出願日 平成18年9月8日(2006.9.8)
 (65) 公開番号 特開2008-63500 (P2008-63500A)
 (43) 公開日 平成20年3月21日(2008.3.21)
 審査請求日 平成20年12月19日(2008.12.19)

(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 佐藤 孝洋
 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株
 式会社研究所内

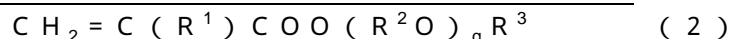
最終頁に続く

(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】

顔料を含有する水不溶性架橋ポリマー粒子(A)及び顔料を含有しないコアシェルポリマー粒子(B)を含有する、インクジェット記録用水分散体であって、コアシェルポリマー粒子(B)のコア部及びシェル部が架橋されてなり、水不溶性架橋ポリマーを構成する構成単位と、コアシェルポリマー粒子(B)のシェル部を構成する構成単位が、(a)塩生成基含有モノマー、(b)マクロマー、(c)疎水性モノマー、(d)水酸基含有モノマー、及び(e)下記式(2)で表されるモノマーからなる群から選ばれるモノマー種に由来し、コアシェルポリマー粒子(B)のシェル部を形成するモノマー種と、水不溶性架橋ポリマーを形成するモノマー種とが同一である、インクジェット記録用水分散体。



(式中、 R^1 は、水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基、 R^2 は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数1～30の2価の炭化水素基、 R^3 は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数1～30の1価の炭化水素基又は炭素数1～9のアルキル基を有してもよいフェニル基、 q は、平均付加モル数を意味し、1～60の数を示す。)

【請求項2】

コアシェルポリマー粒子(B)のコア部とシェル部との重量比(コア部/シェル部)が、0.3～1.5である、請求項1に記載のインクジェット記録用水分散体。

【請求項3】

コアシェルポリマー粒子(B)のシェル部の架橋度が0.1～1.5重量%である、請求

10

20

項 1 又は 2 に記載のインクジェット記録用水分散体。

【請求項 4】

コアシェルポリマー粒子 (B) のコア部の架橋度が 0.5 ~ 20 重量%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分散体。

【請求項 5】

コアシェルポリマー粒子 (B) のコア部が、少なくとも 2 個の反応性不飽和基を分子中に有する架橋性モノマー及び疎水性モノマーを重合して得られるポリマーである、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分散体。

【請求項 6】

コアシェルポリマー粒子 (B) のシェル部が、(a) 塩生成基含有モノマー、(b) マクロマー及び/又は (c) 疎水性モノマーを含むモノマー混合物を共重合させてなるポリマーに、少なくとも 2 個の反応性官能基を有する架橋剤により架橋して得られるポリマーである、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分散体。

10

【請求項 7】

水不溶性架橋ポリマーが、水不溶性ポリマー 100 重量部に対して架橋剤を 0.1 ~ 1.5 重量部使用して架橋させたポリマーである、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分散体。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の水分散体を含有する、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、そのインクに用いられる水分散体、及び架橋コアシェルポリマー粒子の製造方法に関する。

【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、印刷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が、着色剤として顔料を用いた場合、印刷物の観測角度によって、反射光が顔料本来の色とは異なる色に観察されるブロンズ現象が生じることがある。例えば、シアンインクに含まれるフタロシアニン系顔料は、反射光が赤色に着色し、画質を著しく悪化させることがある。なお、ブロンズ現象に関しては、「色彩科学ハンドブック」(東京大学出版会)第 777 頁に詳細な解説がなされている。

このブロンズ現象を改善するために、ポリエーテル変性ポリシロキサンとスルホン基含有(共)重合体エマルジョンを含むインク組成物(特許文献 1)、多環芳香族ヘテロ共役系化合物を含むインク(特許文献 2)等が提案されている。しかし、これらの方法では、添加物や顔料変更による印刷画質への悪影響が懸念されている。

40

【0003】

一方、コア/シェル構造を有する着色微粒子の水分散体や水系インクが知られている。例えば、耐久性を改善するために、プライマーコア/シェルポリマーと結合した着色剤を耐久性コア/シェルポリマーによってカプセル化したインク(特許文献 3)、記録後の画像剥離性を改善するために、少なくとも着色剤及び熱可塑性樹脂からなるコアと、三次元架橋構造を有する樹脂からなるシェルとを有する着色樹脂粒子がカプセルエマルジョン状態で存在するインク(特許文献 4)、吐出安定性、耐光性を改善するために、2 種以上の樹脂及び色材を含有する着色微粒子をコアとした水分散体(特許文献 5)、耐溶剤性の改善するために、微粒子が少なくとも 2 層以上のコアシェル構造を有し、コアとシェルのう

50

ち2以上が架橋構造を有してなる着色微粒子分散体（特許文献6）が提案されている。しかし、これらの水分散体やインクではブロンズ現象の改善がなされていない。

【0004】

【特許文献1】特開2003-306620号公報

【特許文献2】特開2004-67903号公報

【特許文献3】特表2003-520279号公報

【特許文献4】特開2002-12802号公報

【特許文献5】特開2003-206430号公報

【特許文献6】特開2004-269558号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、印字濃度、光沢性の向上、ブロンズ現象の抑制に優れたインクジェット記録用水系インク、該インクに用いられる水分散体、及び架橋コアシェルポリマー粒子の製造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】

本発明は、次の(1)～(4)を提供する。

(1) 着色剤を含有する水不溶性架橋ポリマー粒子(A)及びコアシェルポリマー粒子(B)を含有する、インクジェット記録用水分散体。

20

(2) 着色剤を含有する水不溶性架橋ポリマー粒子(A)及び架橋ポリマー粒子(C)を含有する、インクジェット記録用水分散体。

(3) 前記(1)又は(2)の水分散体を含有する、インクジェット記録用水系インク。

(4) 下記工程1～3を有する、架橋コアシェルポリマー粒子の製造方法。

工程1：水不溶性ポリマー、少なくとも2個の反応性不飽和基を分子中に有する架橋性モノマー、有機溶媒、疎水性モノマー、及び水を含有する乳化組成物を得る工程

工程2：工程1で得られた乳化組成物中の該疎水性モノマーと該架橋性モノマーとを重合してコア部が架橋されてなるコアシェルポリマー粒子の分散体を得る工程

工程3：工程2で得られたコア部が架橋されてなるコアシェルポリマー粒子と少なくとも2個の反応性官能基を有する架橋剤とを反応させる工程

30

【発明の効果】

【0007】

本発明のインクジェット記録用水系インクは、普通紙に印字した際に、印字濃度に優れ、専用紙に印字した際に、光沢性の向上、ブロンズ現象の抑制に優れた印字物を与えることができる。

また、本発明の方法によれば、インクジェット記録用水系インクに含有させることのできる架橋コアシェルポリマー粒子を効率的に製造することができる。

【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分散体及び水系インクは、着色剤を含有する水不溶性架橋ポリマー粒子(A)、及びコアシェルポリマー粒子(B)又は架橋ポリマー粒子(C)を含有することが特徴である。着色剤を含有する水不溶性架橋ポリマー粒子(A)と、コアシェルポリマー粒子(B)又は架橋ポリマー粒子(C)を含有することにより、印字濃度、光沢性の向上、ブロンズ現象の抑制に優れた水分散体又は水系インクとすることができる。

40

以下、詳細に説明するが、着色剤を含有する水不溶性架橋ポリマー粒子(A)を「着色剤含有架橋ポリマー粒子(A)」ということがあり、水不溶性架橋ポリマーを単に「架橋ポリマー(A)」ということがある。

【0009】

(着色剤)

50

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必要がある。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、特に黑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、アンソラキノン顔料、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。

【００１０】

疎水性染料は、架橋ポリマー（Ａ）の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、２ｇ／Ｌ以上、好ましくは２０～５００ｇ／Ｌ（２５）溶解するものが望ましい。

疎水性染料としては、油溶性染料、分散染料等が挙げられ、これらの中では油溶性染料が好ましい。

油溶性染料としては、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。

これらの中でも、ブロンズ現象の低減効果を高める観点から、シアン顔料を用いることが好ましく、フタロシアニン顔料がより好ましい。具体的には、銅フタロシアニン顔料が好ましく、特にC・I・ピグメントブルー１５、同１５：１、同１５：２、同１５：３、同１５：４、同１６及び同６０からなる群から選ばれる１種以上が好ましい。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。

【００１１】

（水不溶性ポリマー）

本発明に用いられる水不溶性ポリマーは、架橋剤で架橋して架橋ポリマー（Ａ）とされるものである。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１００ｇに溶解させたときに、その溶解量が１０ｇ以下、好ましくは５ｇ以下、更に好ましくは１ｇ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。

用いるポリマーとしては、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。

【0012】

(ビニルポリマー)

ビニルポリマーとしては、(a)塩生成基含有モノマー(以下「(a)成分」ということがある)と、(b)マクロマー(以下「(b)成分」ということがある)及び/又は(c)疎水性モノマー(以下「(c)成分」ということがある)を含むモノマー混合物(以下「モノマー混合物」ということがある)を共重合させてなる水不溶性ビニルポリマーが好ましい。この水不溶性ビニルポリマーは、(a)成分由来の構成単位と、(b)成分由来の構成単位及び/又は(c)成分由来の構成単位を有する。より好適な水不溶性ビニルポリマーは、(a)成分由来の構成単位、又は(a)及び(c)成分由来の構成単位を主鎖として有し、(b)成分由来の構成単位を側鎖として有する水不溶性グラフトポリマーである。

10

【0013】

(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る。

塩生成基含有モノマーとしては、特開平9-286939号公報段落〔0022〕等に記載されている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。

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。

20

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-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

30

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。

【0014】

(b)マクロマーは、着色剤含有架橋ポリマー粒子(A)の分散安定性を高める観点から用いられる。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。

40

(b)マクロマーの中では、着色剤含有架橋ポリマー粒子(A)の分散安定性等の観点から、片末端に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好ましい。

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、クロロスチレン等が挙げられる。

【0015】

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

50

リレート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。

10

また、それらのマクロマーの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、共重合される他のモノマーとしては、アクリロニトリル等が好ましい。

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、顔料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。

【0016】

(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(1)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。

20

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOC}_3\text{H}_7-\{\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\}_t-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (1)
(式中、tは8~40の数を示す。)

(b)成分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。

【0017】

(c)疎水性モノマーは、印字濃度の向上の観点から用いられる。疎水性モノマーとしては、アルキル(メタ)アクリレート、芳香族基含有モノマー等が挙げられる。

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)ステアシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

30

なお、本明細書において、「(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ない場合の双方を意味し、これらの基が存在しない場合には、ノルマルを示す。また、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート、メタクリレート又はそれらの両方を示す。

40

【0018】

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、好ましくは炭素数6~18、更に好ましくは炭素数6~12の芳香族基を有するビニルモノマーが好ましく、例えば、前記のスチレン系モノマー(c-1成分)、前記の芳香族基含有(メタ)アクリレート(c-2成分)が挙げられる。ヘテロ原子を含む置換基としては、前記のものが挙げられる。

(c)成分の中では、印字濃度向上の観点から、スチレン系モノマー(c-1成分)が好ましく、スチレン系モノマーとしては特にスチレン及び2-メチルスチレンが好ましい。(c)成分中の(c-1)成分の含有量は、印字濃度向上の観点から、好ましくは10~100重量%、より好ましくは20~80重量%である。

50

また、芳香族基含有（メタ）アクリレート（c - 2）成分としては、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い。（c）成分中の（c - 2）成分の含有量は、印字濃度及び光沢性の向上の観点から、好ましくは10～100重量%、より好ましくは20～80重量%である。また、（c - 1）成分と（c - 2）成分を併用することも好ましい。

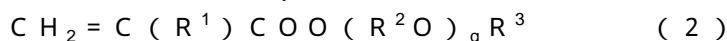
【0019】

モノマー混合物には、更に、（d）水酸基含有モノマー（以下「（d）成分」ということがある）が含有されていてもよい。（d）水酸基含有モノマーは、分散安定性を高めるという優れた効果を発現させるものである。

（d）成分としては、例えば、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、ポリエチレングリコール（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、ポリプロピレングリコール（n = 2～30）（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール（n = 1～15）・プロピレングリコール（n = 1～15））（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレートが好ましい。

【0020】

モノマー混合物には、更に、（e）下記式（2）で表されるモノマー（以下「（e）成分」ということがある）が含有されていてもよい。



（式中、 R^1 は、水素原子又は炭素数1～5の低級アルキル基、 R^2 は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数1～30の2価の炭化水素基、 R^3 は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数1～30の1価の炭化水素基又は炭素数1～9のアルキル基を有してもよいフェニル基、qは、平均付加モル数を意味し、1～60の数、好ましくは1～30の数を示す。）

（e）成分は、吐出性を向上するという優れた効果を発現する。

式（2）において、ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、ハロゲン原子及び硫黄原子が挙げられる。

R^1 の好適例としては、メチル基、エチル基、（イソ）プロピル基等が挙げられる。

R^2O 基の好適例としては、オキシエチレン基、オキシトリメチレン基、オキシプロパン - 1, 2 - ジイル基、オキシテトラメチレン基、オキシヘプタメチレン基、オキシヘキサメチレン基及びこれらの2種以上の組合せからなる炭素数2～7のオキシアリカンジイル基（オキシアリキレン基）が挙げられる。

R^3 の好適例としては、炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20、更に好ましくは炭素数1～8の脂肪族アルキル基、芳香族環を有する炭素数7～30のアルキル基及びヘテロ環を有する炭素数4～30のアルキル基、炭素数1～8のアルキル基を有していてもよい、フェニル基が挙げられる。

【0021】

（e）成分の具体例としては、メトキシポリエチレングリコール（1～30：式（2）中のqの値を示す。以下、同じ）（メタ）アクリレート、メトキシポリテトラメチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート2 - エチルヘキシルエーテル、（イソ）プロボキシポリエチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、メトキシ（エチレングリコール・プロピレングリコール共重合）（1～30、その中のエチレングリコール：1～29）（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、オクトキシポリエチレングリコール（1～30）（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（1～30）（

メタ) アクリレート 2 - エチルヘキシルエーテルが好ましい。

【0022】

商業的に入手しうる (d)、(e) 成分の具体例としては、新中村化学工業株式会社の多官能性アクリレートモノマー (NKエステル) M - 40G、同 90G、同 230G、日本油脂株式会社のブレンマーシリーズ、PE - 90、同 200、同 350、PME - 100、同 200、同 400、同 1000、PP - 500、同 800、同 1000、AP - 150、同 400、同 550、同 800、50PEP - 300、50POEP - 800B、43PAPE600B 等が挙げられる。

上記 (a) ~ (e) 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。

10

【0023】

水不溶性ビニルポリマー製造時における、上記 (a) ~ (e) 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) 又は水不溶性ビニルポリマー中における (a) ~ (e) 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、印字濃度向上の観点から、好ましくは 5 ~ 98 重量%、より好ましくは 10 ~ 60 重量%である。

20

(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。

(e) 成分の含有量は、吐出性向上の観点から、好ましくは 5 ~ 50 重量%、より好ましくは 10 ~ 40 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 6 ~ 60 重量%、より好ましくは 10 ~ 50 重量%である。[(a) 成分 + (e) 成分] の合計含有量は、得られる分散体の分散安定性及び吐出性の観点から、好ましくは 6 ~ 75 重量%、より好ましくは 13 ~ 50 重量%である。また、[(a) 成分 + (d) 成分 + (e) 成分] の合計含有量は、得られる分散体の分散安定性及び吐出性の観点から、好ましくは 6 ~ 60 重量%、より好ましくは 7 ~ 50 重量%である。

30

また、[(a) 成分 / [(b) 成分 + (c) 成分]] の重量比は、得られる分散体の分散安定性及び印字濃度の観点から、好ましくは 0.01 ~ 1、より好ましくは 0.02 ~ 0.67、更に好ましくは 0.03 ~ 0.50 である。

【0024】

(水不溶性ポリマーの製造)

本発明で用いられる水不溶性ポリマーは、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、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又はこれらの 1 種以上と水との混合溶媒が好ましい。

40

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酸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

50

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。

【0025】

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。

【0026】

本発明で用いられる水不溶性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、実施例で示す方法により測定した。

本発明で用いられる水不溶性ビニルポリマーは、(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。

【0027】

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。

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(3)、(4)によって求めることができる。

$$\{ [\text{中和剤の重量 (g)} / \text{中和剤の当量}] / [\text{ポリマーの酸価 (KOH mg/g)} \times \text{ポリマーの重量 (g)} / (56 \times 1000)] \} \times 100 \quad (3)$$

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。

$$\{ [\text{中和剤の重量 (g)} / \text{中和剤の当量}] / [\text{ポリマーのアミン価 (HCl mg/g)} \times \text{ポリマーの重量 (g)} / (36.5 \times 1000)] \} \times 100 \quad (4)$$

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。

【0028】

(架橋剤)

着色剤含有架橋ポリマー粒子(A)の製造に用いられる架橋剤は、水不溶性ポリマーを適度に架橋するため、少なくとも2個の反応性官能基を有する架橋剤（以下、単に「架橋剤」ともいう）が好ましい。架橋剤の分子量は、反応のし易さ、及び得られる架橋ポリマー粒子の保存安定性の観点から、120 ~ 2000 が好ましく、150 ~ 1500 が更に好ましく、150 ~ 1000 が特に好ましい。

反応性官能基の数は、分子量を制御して光沢性を向上する観点から、2 ~ 4 が好ましく、2 が最も好ましい。反応性官能基としては、水酸基、エポキシ基、アルデヒド基、アミノ基、及びカルボキシ基からなる群から選ばれる1以上が好ましく挙げられる。

架橋剤の具体例としては、

(a) 分子中に2つ以上の水酸基を有する化合物：例えば、エチレングリコール、ジエチ

10

20

30

40

50

レングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルアルコール、ジエタノールアミン、トリジエタノールアミン、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルビタン、グルコース、マンニット、マンニタン、ショ糖、ブドウ糖等の多価アルコール、

(b) 分子中に2つ以上のエポキシ基を有する化合物：例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリント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等のポリグリシジルエーテル、

10

(c) 分子中に2つ以上のアルデヒド基を有する化合物：例えば、グルタルアルデヒド、グリオキザール等のポリアルデヒド、

(d) 分子中に2つ以上のアミノ基を有する化合物：例えば、エチレンジアミン、ポリエチレンジアミン等のポリアミン、及び

(e) 分子中に2つ以上のカルボキシ基を有する化合物：例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸の等多価カルボン酸 が挙げられる。

【0029】

水不溶性ポリマーは、前記架橋剤と反応しうる反応性基（架橋性官能基）を有するが、両者の好適な組合せ例は、次のとおりである。

水不溶性ポリマーの反応性基がカルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基等の酸性基の場合は、架橋剤は前記(a)、(b)及び(d)化合物が好ましい。

20

また、水不溶性ポリマーの反応性基がアミノ基、水酸基の場合は、架橋剤は前記(b)、(c)及び(e)化合物が好ましい。

水不溶性ポリマーの反応性基がイソシアネート基、エポキシ基の場合は、架橋剤は前記(a)、(d)及び(e)化合物が好ましい。

上記の組合せの中では、水不溶性ポリマーに適度な架橋構造を付与するように制御する観点から、酸性基（カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基等）、アミノ基及び水酸基から選ばれる1種以上の反応性基を有する水不溶性ポリマーと、(b)分子中に2つ以上のエポキシ基を有する化合物との組合せが特に好ましい。

【0030】

30

前記架橋剤と反応しうる反応性基（架橋性官能基）として、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基等の酸性基、アミノ基、水酸基、イソシアネート基、エポキシ基等を有する水不溶性ポリマーは、上記した水不溶性ポリマーの製造において、該反応性基を有するモノマーを含む重合性モノマー組成物を共重合することによって製造することができる。

前記架橋剤と反応しうる反応性基を有するポリマーとして、酸性基、アミノ基等の塩生成基を有するポリマーは、前述の塩生成基含有モノマーを共重合したポリマーを用いることができ、水酸基を有するポリマーは、前述の水酸基含有モノマーを共重合したポリマーを用いることができる。

エポキシ基を有するポリマーとしては、エポキシ基を有するモノマー、具体的にはグリシジル（メタ）アクリレートと共重合したポリマーを用いることができる。イソシアネート基を有するポリマーとしては、(i) イソシアネート基を有するモノマー、例えばイソシアネートエチル（メタ）アクリレートと共重合したポリマー、(ii) 不飽和ポリエステルポリオールとイソシアネートから得られるイソシアネート末端プレポリマーと共重合したポリマー等を用いることができる。

40

【0031】

(着色剤を含有する水不溶性架橋ポリマー粒子(A))

本発明において、着色剤含有架橋ポリマー粒子(A)は、コアシェルポリマー粒子(B)又は架橋ポリマー粒子(C)との相互作用により、印字濃度、光沢性を向上し、ブロンズ現象を抑制するために用いられる。

架橋ポリマー(A)が、適度な架橋構造を有することで、ポリマーの膨潤による粒子間

50

同士の融着を防止することができると考えられる。

着色剤含有架橋ポリマー粒子(A)の製造方法としては、(i)着色剤と水不溶性ポリマーを用いて、着色剤を含有する水不溶性ポリマー粒子を得る工程Iと、工程Iで得られた着色剤を含有する水不溶性ポリマー粒子を架橋剤で架橋させて、架橋ポリマー粒子を得る工程IIとにより製造する方法と、(ii)水不溶性ポリマーを架橋剤で架橋させて水不溶性架橋ポリマーを得る工程IIIと、工程IIIで得られた水不溶性架橋ポリマーと着色剤とを用いて、架橋ポリマー粒子を得る工程IVとにより製造する方法が挙げられる。これらの中では、製造し易さから、前記(i)による方法が好ましい。

【0032】

前記(i)による製造方法は、例えば、次の工程(1)~(3)により行うことができる。

工程(1): 水不溶性ポリマー、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、着色剤を含有する水不溶性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、着色剤を含有する水不溶性ポリマー粒子の水分散体を得る工程

工程(3): 工程(2)で得られた着色剤を含有する水不溶性ポリマー粒子の水分散体と架橋剤とを反応させて、着色剤含有架橋ポリマー粒子(A)を得る工程

【0033】

工程(1)では、まず、前記水不溶性ポリマーを有機溶媒に溶解させ、次に着色剤、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。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、水不溶性ポリマーは、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。

水不溶性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。中和剤を用いて中和する場合の中和度には、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、水不溶性ポリマーを予め中和しておいてもよい。

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、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、水に対する溶解度が20において、50重量%以下でかつ10重量%以上のものであり、特に、メチルエチルケトンが好ましい。

【0034】

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、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)の分散は、5~50が好ましく、10~35が更に好ましい。

混合物を予備分散させる際には、アンカー翼等の一般に用いられている混合攪拌装置を用いることができる。混合攪拌装置の中では、ウルトラディスパー〔浅田鉄鋼株式会社、商品名〕、エバラマイルダー〔荏原製作所株式会社、商品名〕、TKホモミクサー、TKパイプラインミクサー、TKホモジェッター、TKホモミックスラインフロー、フィルミックス〔以上、プライミックス株式会社、商品名〕、クリアミックス〔エム・テクニク株式会社、商品名〕、ケイディーミル〔キネティック・ディスパージョン社、商品名〕等の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手段としては、例えば、ロールミル、ピーズミル、ニーダー、エクストルーダ等の混練機、高圧ホモゲナイザー〔株式会社イズミフードマシナリ、商

10

20

30

40

50

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〕、アルティマイザー〔スギノマシン株式会社、商品名〕、ジーナスPY〔白水化学株式会社、商品名〕、DeBEE2000〔日本ビーイーイー株式会社、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、顔料を用いる場合に、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。

【0035】

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。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。

10

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溶媒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。

【0036】

工程(3)では、得られた着色剤を含有するポリマー粒子と架橋剤と反応させて、着色剤含有架橋ポリマー粒子(A)を得る。用いる架橋剤により、触媒、溶媒、温度、時間は適宜選択して用いることができる。

20

反応時間は、好ましくは0.5～10時間、更に好ましくは1～5時間、反応温度は、好ましくは40～95℃である。

架橋剤の使用量は、光沢性及び保存安定性の観点から、水不溶性ポリマー100重量部に対して、0.1重量部以上が好ましく、0.3重量部以上がより好ましく、0.5重量部以上が更に好ましく、1重量部以上が特に好ましく、1.5重量部以上が最も好ましい。また、その上限は、15重量部以下が好ましく、10重量部以下がより好ましく、8重量部以下が更に好ましく、6.5重量部以下が特に好ましく、6重量部以下が最も好ましい。これらの観点から、0.1～15重量部が好ましく、0.3～10重量部がより好ましく、0.5～8重量部が更に好ましく、1～7.5重量部がより更に好ましく、1～6.5重量部が特に好ましく、1.5～6重量部が最も好ましい。

30

【0037】

架橋ポリマー(A)の架橋率(モル%)は、印字濃度、光沢性の向上、ブロンズ現象の抑制の観点から、好ましくは1～80%、更に好ましくは3～60%であり、特に好ましくは5～50%である。ここで、架橋ポリマーの架橋率(モル%)は、下記式(5)により求めた値をいう。

架橋率(モル%) = [水不溶性ポリマー1モルと反応させる架橋剤のモル当量数 × 100 / 水不溶性ポリマー1モルが有する架橋剤と反応できる反応性基のモル数] (5)

ここで、「水不溶性ポリマー1モルと反応させる架橋剤のモル当量数」とは、水不溶性ポリマー1モルと反応させる架橋剤のモル数に架橋剤1分子中の反応性基の数を乗じた値である。

40

【0038】

(水不溶性有機化合物)

本発明においては、架橋ポリマー粒子の柔軟性を改良し、印字物の光沢性を向上させる観点から、水不溶性有機化合物を用いることができる。

水不溶性有機化合物は、水系インクの光沢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100～1,200のものがより好ましい。

水100gに対する水不溶性有機化合物の溶解量(20℃)は、好ましくは5g以下、より好ましくは3g以下、更に好ましくは1g以下、特に好ましくは0.5g以下である

50

。

水不溶性有機化合物は、専用紙に印字した際の印字物の光沢度を向上させると共に、水分分散体の保存安定性を向上させる観点から、その $\text{Log } P$ 値（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）が好ましくは 4 ~ 16、より好ましくは 5 ~ 16、特に好ましくは 6 ~ 15 である。

【0039】

水不溶性有機化合物は、（架橋）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であることが好ましく、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（ x ）、及び / 又は、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、好ましくは 1 ~ 3 個有する、エステル又はエーテル化合物（ y ）がより好ましい。前記（ x ）化合物のエステル又はエーテル結合は、2 ~ 3 個が好ましい。前記（ y ）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。

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ステルが好ましく、エーテル化合物の中では、多価アルコールのエーテルが好ましい。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。

【0040】

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、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。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、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サイ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サイ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。

【0041】

水不溶性有機化合物の具体例としては、上記のカルボン酸、アルコール等から得られる（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等が挙げられる。

これらの中では、光沢性向上の観点から、前記（1）~（5）、（8）及び（10）の化合物が好ましく、（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更に好ましく、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）ジカルボン酸エステル及びリン酸ジ又はトリ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特に好ましい。

【0042】

（コアシェルポリマー粒子（B）及び架橋ポリマー粒子（C））

本発明において、コアシェルポリマー粒子（B）とは、コア部を構成するポリマーにシェル部を構成するポリマーが物理的又は化学的に結合した構造を有するポリマーを意味する。

10

20

30

40

50

コア部を構成するポリマーと、シェル部を構成するポリマーとは、その求められる性能の観点から、構成単位の種類（原料となるモノマーの種類）及び／又は構成単位の重量比（モノマーの重量比）の点で異なるものである。即ち、コア部のポリマーは光沢性、印字濃度を向上させ、シェル部のポリマーはコアシェルポリマー粒子（Ｂ）の水分散体としての安定性の機能を有する。

コアシェルポリマー粒子（Ｂ）のコア部又はシェル部は、必ずしも架橋されている必要はないが、印字濃度、光沢性を向上し、ブロンズ現象を抑制する観点から、コア部又はシェル部が架橋されてなる架橋ポリマー粒子（Ｃ）であることが好ましい。

また、架橋ポリマー粒子（Ｃ）の中では、印字濃度、光沢性を向上し、ブロンズ現象を抑制する観点から、コア部及びシェル部の両方が架橋されてなる架橋コアシェルポリマー粒子が特に好ましい。

10

コアシェルポリマー粒子（Ｂ）のコア部を未架橋のポリマーとする場合は、疎水性モノマーを重合して得られるポリマーとすることが好ましい。

また、コアシェルポリマー粒子（Ｂ）のコア部を架橋ポリマーとする場合は、少なくとも２個の反応性不飽和基を分子中に有する架橋性モノマー及び疎水性モノマーを重合して得られるポリマーとすることが好ましい。

【 0 0 4 3 】

用いることのできる疎水性モノマーとしては、アルキル（メタ）アクリレート、芳香族基含有モノマー等が挙げられる。これらの具体例としては、前記の水不溶性ポリマー欄に記載した疎水性モノマーが挙げられる。これらの中では、特にスチレン、２－メチルスチレン等のスチレン系モノマー、及びベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の芳香族基含有（メタ）アクリレートが好ましい。

20

少なくとも２個の反応性不飽和基を分子中に有する架橋性モノマー（以下、単に「架橋性モノマー」ともいう）としては、（１）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，２－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等の多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル化合物；（２）Ｎ－メチルアリルアクリルアミド、Ｎ－ビニルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ’－メチレンビス（メタ）アクリルアミド、ビスアクリルアミド酢酸等のアクリルアミド化合物；（３）ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、ジビニルエチレン尿素等のジビニル化合物；（４）ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルアミン、トリアリルアミン、トリアリルアンモニウム塩、ペンタエリスリトールのアリルエーテル化体、分子中に少なくとも２個のアリルエーテル単位を有するスクローゼのアリルエーテル化体等のポリアリル化合物等が挙げられる。

30

これらの中では、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、メチレンビスアクリルアミドが特に好ましい。

40

【 0 0 4 4 】

一方、印字濃度、光沢性を向上し、ブロンズ現象を抑制する観点から、コアシェルポリマー粒子（Ｂ）のシェル部を構成する構成単位と架橋ポリマー（Ａ）を構成する構成単位とが、前記の水不溶性ポリマー欄に記載した（ａ）塩生成基含有モノマー、（ｂ）マクロマー、（ｃ）疎水性モノマー、（ｄ）水酸基含有モノマー、及び（ｅ）成分からなる群から選ばれるモノマー種であって、２以上の同じモノマー種に由来する構成単位を含むことが好ましく、３以上の同じモノマー種に由来する構成単位を含むことがより好ましく、（ａ）～（ｅ）の５つのモノマー種に由来する構成単位を含むことが特に好ましい。即ち、

50

コアシェルポリマー粒子（Ｂ）のシェル部を構成するモノマー群から選ばれる２種又は３種以上のモノマーと、架橋ポリマー（Ａ）を構成するモノマー群から選ばれる２種又は３種以上のモノマーとを同一にすることである。

特に好ましくは、コアシェルポリマー粒子（Ｂ）のシェル部を構成する構成単位と架橋ポリマー（Ａ）を構成する構成単位とが、２以上の同じ構成単位を有することが好ましく、３以上の同じ構成単位を有することが更に好ましく、全て同じ構成単位であることが特に好ましい。

コアシェルポリマー粒子（Ｂ）のシェル部を未架橋のポリマーとする場合は、（ａ）塩生成基含有モノマー、（ｂ）マクロマー及び／又は（ｃ）疎水性モノマーを含むモノマー混合物を共重合させてなるポリマーとすることが好ましい。

10

また、コアシェルポリマー粒子（Ｂ）のシェル部を架橋ポリマーとする場合は、（ａ）塩生成基含有モノマー、（ｂ）マクロマー及び／又は（ｃ）疎水性モノマーを含むモノマー混合物を共重合させてなるポリマーを、架橋剤により架橋して得られるポリマーとすることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

架橋ポリマー粒子（Ｃ）は、（ａ）塩生成基含有モノマー、（ｂ）マクロマー及び／又は（ｃ）疎水性モノマーを含むモノマー混合物を共重合させてなるポリマー粒子を、架橋剤により架橋して得られるポリマー粒子（着色剤を含有しないことを除いて前記架橋ポリマー粒子（Ａ）と同じ製法により得られるポリマー粒子）、又は（ａ）塩生成基含有モノマー、（ｂ）マクロマー及び／又は（ｃ）疎水性モノマー並びに架橋性モノマーを含むモノマー混合物を共重合させてなるポリマー粒子を用いることができる。ここで、（ａ）塩生成基含有モノマー、（ｂ）マクロマー、及び（ｃ）疎水性モノマーは、前記のとおりである。

20

印字濃度、光沢性を向上し、ブロンズ現象を抑制する観点から、架橋ポリマー粒子（Ｃ）を構成する構成単位と架橋ポリマー（Ａ）を構成する構成単位とが、前記の水不溶性ポリマー欄に記載した（ａ）塩生成基含有モノマー、（ｂ）マクロマー、（ｃ）疎水性モノマー、（ｄ）水酸基含有モノマー、及び（ｅ）成分からなる群から選ばれるモノマー種であって、２以上の同じモノマー種に由来する構成単位を含むことが好ましく、３以上の同じモノマー種に由来する構成単位を含むことがより好ましく、（ａ）～（ｅ）の５つのモノマー種に由来する構成単位を含むことが特に好ましい。即ち、架橋ポリマー粒子（Ｃ）を構成するモノマー群から選ばれる２種又は３種以上のモノマーと、架橋ポリマー（Ａ）を構成するモノマー群から選ばれる２種又は３種以上のモノマーとを同一にすることである。

30

特に好ましくは、架橋ポリマー粒子（Ｃ）を構成する構成単位と架橋ポリマー（Ａ）を構成する構成単位とが、２以上の同じ構成単位を有することが好ましく、３以上の同じ構成単位を有することが更に好ましく、全て同じ構成単位であることが特に好ましい。

また、架橋剤としては、分子中に２つ以上の反応性官能基、特に水酸基、エポキシ基、アルデヒド基、カルボキシ基からなる群から選ばれる１以上の基を有する架橋剤が好ましく挙げられる。それらの具体例は、前記の架橋剤欄に記載したとおりである。これらの中でも、分子中に２つ以上のエポキシ基を有する化合物、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリント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等のポリグリシジルエーテルが特に好ましい。

40

【 0 0 4 6 】

コアシェルポリマー粒子（Ｂ）のコア部及びシェル部を構成するポリマーは、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、モノマー混合物を共重合させることによって製造することができる。コアシェルポリマー粒子（Ｂ）の製造方法としては、シード重合や、分散重合など公知の方法を用いることができる。

【 0 0 4 7 】

また、コア部及びシェル部の両方が架橋されてなる架橋コアシェルポリマー粒子は、下

50

記の工程 1 ~ 3 を有する方法により製造することが好ましい。

工程 1 : 水不溶性ポリマー、少なくとも 2 個の反応性不飽和基を分子中に有する架橋性モノマー、有機溶媒、疎水性モノマー、及び水を含有する乳化組成物を得る工程

工程 2 : 工程 1 で得られた乳化組成物中の該疎水性モノマーと該架橋性モノマーとを重合してコア部が架橋されてなるコアシェルポリマー粒子の分散体を得る工程

工程 3 : 工程 2 で得られたコア部が架橋されてなるコアシェルポリマー粒子と分子内に少なくとも 2 個の反応性官能基を有する架橋剤とを反応させる工程

【 0 0 4 8 】

工程 1 では、まず、水不溶性ポリマーを有機溶媒に溶解させ、次に少なくとも 2 個の反応性不飽和基を分子中に有する架橋性モノマー、疎水性モノマー、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、乳化組成物を得る方法が好ましい。乳化組成物中、有機溶媒は 5 ~ 6 0 重量 % が好ましく、5 ~ 4 0 重量 % が更に好ましく、塩生成基を有する水不溶性ポリマーは、1 ~ 3 0 重量 % が好ましく、3 ~ 2 0 重量 % が更に好ましく、疎水性モノマーは、1 ~ 3 0 重量 % が好ましく、2 ~ 2 0 重量 % が更に好ましく、架橋性モノマーは、1 0 ~ 7 0 重量 % が好ましく、2 0 ~ 7 0 重量 % が更に好ましく、水は、3 0 ~ 9 0 重量 % が好ましく、4 0 ~ 8 5 重量 % が更に好ましい。水不溶性ポリマー、有機溶媒としては前記のものが好ましく挙げられる。

水不溶性ポリマーが塩生成基を有する場合の中和度には、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 ~ 1 0 であることが好ましい。また、塩生成基を有する水不溶性ポリマーを予め中和しておいてもよい。中和剤としては、前記のものが挙げられる。

工程 1 における乳化方法に特に制限はないが、超音波分散法等によりモノマー混合物を十分に乳化させておくことが好ましい。超音波分散機としては、周波数 2 0 ~ 2 0 0 0 k H z、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 2 0 ~ 1 0 0 0 W、より好ましくは 5 0 ~ 8 0 0 W であるものが望ましく、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。工程 1 の乳化条件は、5 ~ 5 0 が好ましく、0 . 5 ~ 3 時間程度が好ましい。

少なくとも 2 個の反応性不飽和基を分子中に有する架橋性モノマーの使用量は、印字濃度、光沢性及びブロンズ現象抑制の観点から、疎水性モノマーと架橋性モノマーとの合計 1 0 0 重量部に対して、0 . 5 ~ 2 0 重量部が好ましく、0 . 7 ~ 1 5 重量部がより好ましく、1 ~ 1 0 重量部が更に好ましく、1 ~ 8 重量部が特に好ましい。

【 0 0 4 9 】

工程 2 では、得られた乳化組成物中の該疎水性モノマーと該架橋性モノマーとを重合してコア部が架橋されてなるコアシェルポリマー粒子の分散体を得ることができる。この工程 2 で得られるコアシェルポリマー粒子は、疎水性モノマー由来の構成単位を有するポリマーが架橋されてなるコア部と、塩生成基を有する水不溶性ポリマーからなるシェル部を有する。

工程 3 では、得られたコア部が架橋されてなるコアシェルポリマー粒子と分子内に少なくとも 2 個の反応性官能基を有する架橋剤とを反応させて、架橋コアシェルポリマー粒子を得る。この工程 3 でシェル部である水不溶性ポリマーが架橋されて、コア部及びシェル部の両方が架橋されてなる架橋コアシェルポリマー粒子が得られる。

上記反応における触媒、溶媒、温度、時間は、用いる架橋剤を考慮して適宜決定することができる。反応時間は、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 時間、更に好ましくは 1 ~ 5 時間であり、反応温度は、好ましくは 4 0 ~ 9 5 である。

架橋剤の使用量は、印字濃度、光沢性の向上及びブロンズ現象抑制の観点から、水不溶性ポリマー（シェル部のポリマー）1 0 0 重量部に対して、0 . 1 ~ 1 0 重量部が好ましく、0 . 3 ~ 8 重量部がより好ましく、0 . 5 ~ 6 重量部がより更に好ましい。

【 0 0 5 0 】

コアシェルポリマー粒子（B）において、下記式（6）で表されるコア部の架橋度は、印字濃度、光沢性の観点から、好ましくは 0 . 5 ~ 2 0 重量 %、より好ましくは 0 . 7 ~

15重量%、更に好ましくは1～10重量%、特に好ましくは1～8重量%である。

コア部の架橋度(重量%) = (架橋剤量 / 架橋コア部のポリマー量) × 100 (6)

式(6)において、架橋コア部のポリマー量は、架橋したポリマー量であり、架橋剤を含む。

また、下記式(7)で表されるシェル部の架橋度は、印字濃度、光沢性の観点から、好ましくは0.1～15重量部が好ましく、0.3～10重量部がより好ましく、0.5～8重量部が更に好ましく、1～7.5重量部がより更に好ましく、1～6.5重量部が特に好ましく、1.5～6重量部が最も好ましい。

シェル部の架橋度(重量%) = (架橋剤量 / シェル部のポリマー量) × 100 (7)

式(7)において、シェル部のポリマー量は、架橋する前のポリマー量であり、架橋剤量を含まない。

ここで、下記式(8)により求めたシェル部の架橋率(モル%)は、印字濃度、光沢性の観点から、好ましくは1～80%、より好ましくは3～60%であり、特に好ましくは5～50%である。

架橋率(モル%) = [シェル部を構成するポリマー1モルと反応させる架橋剤のモル当量数 × 100 / シェル部を構成するポリマー1モルが有する架橋剤と反応できる反応性基のモル数] (8)

式(8)において、「シェル部を構成するポリマー1モルと反応させる架橋剤のモル当量数」とは、シェル部を構成するポリマー1モルと反応させる架橋剤のモル数に架橋剤1分子中の反応性基の数を乗じた値である。

また、下記式(9)で表される架橋ポリマー粒子(C)の架橋度は、印字濃度、光沢性の観点から、好ましくは0.5～20重量%、より好ましくは1～15重量%、更に好ましくは1～10重量%、特に好ましくは2～8重量%である。

架橋ポリマー粒子(C)の架橋度(重量%) = (架橋剤量 / 架橋ポリマー量) × 100 (9)

式(9)において、架橋ポリマー量は、架橋したポリマー量であり、コアシェルポリマーである場合は、架橋コア部のポリマー量と架橋シェル部のポリマー量との合計量である。

【0051】

(着色剤含有架橋ポリマー粒子(A)、及びコアシェルポリマー粒子(B)又は架橋ポリマー粒子(C)を含有する水分散体、及び水系インク)

本発明の水分散体は、前記の方法により得られた、着色剤含有架橋ポリマー粒子(A)、及びコアシェルポリマー粒子(B)又は架橋ポリマー粒子(C)を混合し、必要に応じて水不溶性有機化合物を存在させることにより得ることができる。

本発明の水系インクは、本発明の水分散体を含有し、水を主媒体とするインクであり、必要により、湿潤剤、分散剤、消泡剤、防黴剤、キレート剤等の添加剤を添加することができる。これらの各成分の混合方法に特に制限はない。

【0052】

インクジェット記録用水分散体及び水系インク中の着色剤含有架橋ポリマー粒子(A)、コアシェルポリマー粒子(B)又は架橋ポリマー粒子(C)、水不溶性有機化合物、及び水の含有量は、印字濃度の向上、光沢性の向上及びブロンズ現象抑制の観点から次のとおりである。

着色剤含有架橋ポリマー粒子(A)の含有量は、好ましくは1～15重量%、より好ましくは2～12重量%、特に好ましくは2～10重量%である。

コアシェルポリマー粒子(B)の含有量は、好ましくは0.3～10重量%、より好ましくは0.5～8重量%、特に好ましくは1～5重量%である。

架橋ポリマー粒子(C)の含有量は、好ましくは0.3～10重量%、より好ましくは0.5～8重量%、特に好ましくは1～5重量%である。

コア部とシェル部との重量比(コア部/シェル部)は、好ましくは0.3～1.5であり

、より好ましくは0.4～1.3であり、更に好ましくは0.5～1.0であり、特に好ましくは0.5～8である。架橋する場合、コア部とシェル部との重量比の計算には、それぞれ架橋剤量も含む。

水不溶性有機化合物の含有量は、好ましくは0.1～5重量%、より好ましくは0.2～4重量%、特に好ましくは0.3～3重量%である。

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。

【0053】

得られる水分散体及び水系インクにおける着色剤含有架橋ポリマー粒子(A)の平均粒径は、印字濃度の向上、光沢性の向上及びブロンズ現象抑制の観点から、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。

また、コアシェルポリマー粒子(B)及び架橋ポリマー粒子(C)の平均粒径は、印字濃度の向上、光沢性の向上及びブロンズ現象抑制の観点から、好ましくは0.01～0.5 μm 、より好ましくは0.03～0.2 μm 、特に好ましくは0.04～0.15 μm である。

なお、平均粒径は、実施例記載の方法で行う。

本発明の水分散体及び水系インクの好ましい表面張力(20)は、水分散体としては、好ましくは30～70mN/m、更に好ましくは35～68mN/mであり、水系インクとしては、好ましくは25～50mN/m、更に好ましくは27～45mN/mである。

水分散体の固形分10重量%における粘度(20)は、水系インクとした時に良好な粘度とするために、2～6mPa \cdot sが好ましく、2～5mPa \cdot sが更に好ましい。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、2～12mPa \cdot sが好ましく、2.5～10mPa \cdot sが更に好ましい。また、水系インクのpHは4～10が好ましい。

【0054】

本発明のインクジェット記録用水系インクは、専用紙に印字したときに高い光沢性の印字物を得ることができる。専用紙としては、60°光沢度が好ましくは10～45の空隙型光沢媒体を有するインクジェット写真用紙が挙げられる。ここで光沢度は、実施例記載の方法により測定される値である。このような写真用紙は市販されており、好適例としてセイコーエプソン株式会社製、商品名：KA450PSK等が挙げられる。

本発明の水系インクを適用するインクジェットの方式は制限されないが、特にピエゾ方式のインクジェットプリンターに好適である。

【実施例】

【0055】

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1～3(水不溶性ポリマーの製造)

反応容器内に、メチルエチルケトン(MEK)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。

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時間熟成させた。更にメチルエチルケトンにてポリマー濃度を35重量%に調整したポリマー(P1～P3)の溶液を得た。

得られたポリマーの重量平均分子量は、溶媒として60 mmol/Lのリン酸と50 mmol/Lのリチウムプロマイドを含有する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により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定した。その結果を表1に示す。

【0056】

なお、表1に示す化合物の詳細は、以下のとおりである。

43PAPE600B：フェノ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＝6、プロピレンオキシド平均付加モル数＝6）、末端：フェニル基、日本油脂株式会社製、商品名：ブレンマー43PAPE600B

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＝13、末端水酸基）、日本油脂株式会社製、商品名：ブレンマーPP-800

NM-95：スチレンマクロマー：特開2005-54175号公報、製造例1記載のマクロマー、数平均分子量：3200、重合性官能基：メタクリロイルオキシ基

【0057】

【表1】

表1

		製造例1	製造例2	製造例3
水不溶性ポリマーの種類		P1	P2	P3
モノマー の種類 (固形分の 重量比)	ベンジルメタクリレート	38	36	34
	ステアрилメタクリレート	10	10	10
	メタクリル酸	12	14	16
	43PAPE600B	15	15	15
	PP800	15	15	15
	NM-95	10	10	10
重量平均分子量		160,000	172,000	180,000

【0058】

調製例1～3（着色剤を含有する水不溶性架橋ポリマー粒子の分散体の調製）

製造例1～3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68部をメチルエチルケトン281部に溶かした後、中和剤1（5N水酸化ナトリウム水溶液）12.4部（中和度55%）と中和剤2（25%アンモニア水溶液）6.5部（中和度100%）及びイオン交換水975部加えて塩生成基を中和し、更に銅フタロシアニン系顔料（ピグメント・ブルー15：3）157部を加え、浅田鉄工株式会社製のピコミルにて周速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150 MPaの圧力で5パス分散処理した。

得られた分散体から、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 μmのフィルター（アセチルセルロース膜、外径：2.5 Dm、富士写真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22%の顔料含有水不溶性ポリマー粒子の水分散体を得た。

次に、得られた水分散体200部（水不溶性ポリマー13.2部）を窒素雰囲気下の反応容器内に投入し、更に、架橋剤（デナコールEX-321：エポキシ当量140：ナガセケムテックス株式会社製）を0.40部（架橋率：14モル%）、イオン交換水を47.4部を加え、攪拌しながら90℃で1.5時間反応を行い、イオン交換水で濃度調整して固形分濃度が20%の顔料を含有した水不溶性架橋ポリマー粒子の水分散体（S1～S3）を得た。

水分散体（S1）の平均粒子径は78 nmであり、水分散体（S2）の平均粒子径は74 nmであり、水分散体（S3）の平均粒子径は69 nmであった。

【 0 0 5 9 】

なお、平均粒径の測定、架橋率の算出は次のように行った。

(1) 平均粒径

大塚電子株式会社のレーザー粒子解析システム E L S - 8 0 0 0 (キュムラント解析) で測定した。測定条件は、温度 2 5 、入射光と検出器との角度 9 0 °、積算回数 1 0 0 回であり、分散溶媒の屈折率として水の屈折率 (1 . 3 3 3) を入力する。測定濃度は、通常 5×10^{-3} 重量 % 程度で行った。

(2) 架橋率の算出

前記式 (5) に基づき、下記のとおり算出した。

水不溶性ポリマー (重量平均分子量 1 6 0 , 0 0 0) 1 モルと反応させる架橋剤のモル当量数は、 $(0 . 4 0 / 1 4 0) / (1 3 . 2 / 1 6 0 0 0 0) = 3 4 . 6$ となる。

ここで、架橋剤 (デナコール E X - 3 2 1) は、カルボキシ基、水酸基と反応するため、水不溶性ポリマー 1 モルが有する架橋剤と反応できる反応性基のモル数は、水不溶性ポリマー 1 モルが有するメタクリル酸 (分子量 8 6)、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート (P P - 8 0 0、分子量 8 4 0) の合計モル数である。

$$1 6 0 0 0 0 \times 0 . 1 2 / 8 6 + 1 6 0 0 0 0 \times 0 . 1 5 / 8 4 0 = 2 5 2 \text{ モル}$$

よって、水不溶性ポリマーの架橋率は、 $3 4 . 6 \times 1 0 0 / 2 5 2 = 1 4 \text{ モル \%}$ となる。

。

【 0 0 6 0 】

実施例 1 (コアシェルポリマー粒子 a の製造)

反応容器内に、A 液 (水酸化ナトリウム 0 . 1 % のイオン交換水) 8 4 . 4 3 部を投入し、攪拌 (約 1 0 0 r p m) しながら、室温下、スチレン溶液 [スチレン、ジビニルベンゼン (スチレン 1 0 0 部に対して 6 . 4 部、ジビニルベンゼンの純分は 8 1 重量 % 商品名 : D V B - 8 1 0 : 新日鐵化学株式会社製)、2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル) (重合開始剤 V - 6 5、スチレン 1 0 0 部に対して 2 . 2 部)] 1 0 . 9 部と、製造例 2 で得られた水不溶性ポリマー P 2 の 3 5 % メチルエチルケトン溶液 1 3 . 3 4 部とを混合した B 液 2 4 . 2 4 部を滴下した後、超音波分散 (株式会社日本精機製作所製、Ultrasonic Generator Nissei ModelUSS-300T、3 0 0 μ A) 1 時間行うことで乳化させ、その後 7 5 に昇温し、3 時間攪拌して重合を行った。その後有機溶媒を除去し、架橋剤 (デナコール E X - 3 2 1 : エポキシ当量 1 4 0 : ナガセケムテックス株式会社製) を水不溶性ポリマー 1 0 0 部に対して 4 部の割合で加えた後、更に 9 0 で 1 . 5 時間攪拌して架橋させ、次に冷却して、イオン交換水で調整することにより固形分が 1 0 % のコアシェルポリマー粒子 a (シェル部の架橋率 : 1 9 モル %) の水分散体を得た。結果を表 2 及び 3 に示す。

【 0 0 6 1 】

シェル部の架橋率は、前記式 (8) に基づき、下記のとおり算出した。

コアシェルポリマー粒子 a の製造では、シェル部のポリマー 4 . 6 7 部に架橋剤 (デナコール E X - 3 2 1) 0 . 1 9 部 (エポキシ当量 1 4 0) を反応させたため、水不溶性ポリマー (重量平均分子量 1 6 0 , 0 0 0) 1 モルと反応させる架橋剤のモル当量数は、

$$(0 . 1 9 / 1 4 0) / (4 . 6 7 / 1 6 0 0 0 0) = 4 7 \text{ となる。}$$

ここで、架橋剤 (デナコール E X - 3 2 1) は、カルボキシ基、水酸基と反応するため、水不溶性ポリマー 1 モルが有する架橋剤と反応できる反応性基のモル数は、水不溶性ポリマー 1 モルが有するメタクリル酸 (分子量 8 6)、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート (P P - 8 0 0、分子量 8 4 0) の合計モル数である。

$$1 6 0 0 0 0 \times 0 . 1 2 / 8 6 + 1 6 0 0 0 0 \times 0 . 1 5 / 8 4 0 = 2 5 2 \text{ モル}$$

よって、そのシェル部の架橋率は、 $4 7 \times 1 0 0 / 2 5 2 = 1 9 \text{ モル \%}$ となる。

実施例 2 ~ 5 (コアシェルポリマー粒子 b ~ e の製造)

表 2 に記載の A 液及び B 液を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、固形分が 1 0 % のコアシェルポリマー粒子 b ~ e の水分散体を得た。結果を表 2 及び 3 に示す。

【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 2

	A 液		B 液			
	重量部	NaOH濃度 (重量%)	重量部	水不溶性ポリマー		スチレン溶液 (重量部)*2
				種類	重量部 *1	
実施例1	84.43	0.10	24.24	P2	13.34	10.90
実施例2	50.29	0.52	68.17	P2	28.40	39.77
実施例3	86.64	0.17	23.28	P2	15.26	8.02
実施例4	80.55	0.21	37.53	P3	27.80	9.73
実施例5	73.99	0.30	33.25	P1	11.14	22.11

*1: 水不溶性ポリマーの35重量%MEK溶液

*2: スチレン:ジビニルベンゼン:V65=100:6.4:2.2
(ジビニルベンゼンの純分:81重量%)

【 0 0 6 3 】

【表 3】

	粒子 *3	コア部				シェル部				コア/ シェル 重量比	ポリマー 粒子の 架橋度*7 重量%	平均 粒子径 nm
		ポリマー 重量部	架橋剤*4 重量部	架橋度*5 重量%	架橋コア部 重量部	ポリマー 重量部	架橋剤 重量部	架橋度*6 重量%	架橋シェル部 重量部			
実施例1	a	10.04	0.64	4.87	10.68	4.67	0.187	4.00	4.86	2.20	4.55	65
実施例2	b	36.62	2.34	4.87	38.96	9.94	0.398	4.00	10.34	3.77	4.66	91
実施例3	c	7.38	0.47	4.87	7.85	5.34	0.214	4.00	5.55	1.41	4.45	48
実施例4	d	8.96	0.57	4.87	9.53	9.73	0.389	4.00	10.12	0.94	4.34	80
実施例5	e	20.36	1.30	4.87	21.66	3.90	0.156	4.00	4.06	5.34	4.71	110

*3:コアシェルポリマー粒子の種類

*4:架橋剤(純分81%)

*5:架橋度=(架橋剤量/架橋コア部のポリマー量)×100

*6:架橋度=(架橋剤量/シェル部のポリマー量)×100

*7:架橋度=(架橋剤量/架橋コア部と架橋シェル部との合計量)×100

表 3

【 0 0 6 4 】

実施例 6 (インクの調製)

上記で得られた固形分濃度が 20 % の顔料含有水不溶性架橋ポリマー粒子の水分散体 S

1 20 . 6 部に、水不溶性有機化合物 0 . 3 部を混合、攪拌して水不溶性有機化合物〔

10

20

30

40

50

(i) 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付加物(平均付加モル数4、日本乳化剤株式会社製、商品名:ニューコール1004)とのジエステル25部と(ii)トリメリット酸とラウリルアルコールのエチレンオキサイド付加物(平均付加モル数4、日本乳化剤株式会社製)とのトリエステル75部からなる)をポリマー粒子中に含有させた。この混合液に、グリセリン16部、トリエチレングリコールモノブチルエーテル(T E G M B E)7部、サーフィノール465(日信化学工業株式会社製)1部、プロキセルXL2(アビシア株式会社製)0.3部、実施例1で得られた固形分が10%のコアシェルポリマー粒子aの水分散体15部、及び全量が100部となるようにイオン交換水を混合し、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:2.5cm、富士写真フイルム株式会社製)を取り付けた容量25mLの針なしシリ

10

【0065】

実施例7~12(インクの調製)

表3記載の顔料含有水不溶性架橋ポリマー粒子の水分散体S2~S3とコアシェルポリマー粒子a~eを、表4記載の量で配合した以外は、実施例6と同様に行った。

比較例1(インクの調製)

実施例6において、コアシェルポリマー粒子の水分散体を用いずに、その分を水に替えた以外は、実施例6と同様に行った。

【0066】

実施例6~12及び比較例1で得られた水系インクについて、以下に示す光沢性試験、ブロンズ試験を行い評価した。結果を表4に示す。

20

(1) 光沢性試験

市販のインクジェットプリンター〔セイコーエプソン株式会社、型番:PX-A650、 piezo方式〕を用いて、市販の専用紙〔写真用紙<光沢>、セイコーエプソン株式会社製〕にベタ印字し〔印字条件=用紙種類:EPSO N写真用紙、印刷品質:フォト、カラー設定:色補正なし〕、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 GLOSSMETER PG-1)で5回測定し、その平均値を求めた。数値が大きい方が、光沢度が高い。

(2) ブロンズ試験

上記(1)と同じ条件でベタ印字し、25で24時間放置後、得られたベタ印字物について以下の方法でブロンズを目視で評価した。

30

○:ベタ印字においても赤さが認識されにくいので最も好ましい。

:写真等の印刷を行っても赤みを認識されにくい。

×:印字面に映る蛍光灯や太陽光の反射光が赤っぽく見える。

(3) 印字濃度

前記プリンターを用いて、市販の普通紙(XEROX株式会社製、商品名:4024)にベタ印字〔印字条件=用紙種類:普通紙、モード設定:スーパーファイン〕し、25で24時間放置後、印字濃度をマクベス濃度計(グレッタグマクベス社製、品番:RD914)で5回測定し、平均値を求めた。数値が大きい方が、印字濃度が高い。

【0067】

40

【表 4】

表 4

	着色剤含有 架橋ポリマー粒子 (A)の分散体 *8		コアシェル ポリマー粒子 *9		評価結果		
	種類	重量部	種類	重量部	ブロンズ 抑制	光沢性	印字 濃度
実施例6	S1	20.6	a	15	○	60	1.09
実施例7	S2	20.6	a	15	○	55	1.10
実施例8	S3	20.6	d	15	○	52	1.10
実施例9	S2	20.6	e	15	○	51	1.14
実施例10	S3	20.6	b	15	○	54	1.13
実施例11	S1	20.6	c	15	○	57	1.08
実施例12	S2	20.6	a	10	○～△	59	1.11
比較例1	S1	20.6	---	0	×	55	1.05

*8:着色剤含有架橋ポリマー粒子(A)の分散体(固形分 20%)

*9:コアシェルポリマー粒子(固形分 10重量%)

【 0 0 6 8 】

表 4 から、実施例 6 ～ 1 2 の水系インクは、比較例 1 の水系インクに比べて、印字濃度 20
、光沢性とブロンズ抑制、及びそのバランスが優れていることが分かる。

フロントページの続き

- (72)発明者 田中 伸林
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 竹村 一成
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 堤 武弘
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特開2001-123098(JP,A)
特開2002-225414(JP,A)
特開2001-329199(JP,A)
国際公開第00/22056(WO,A1)
特開2004-211089(JP,A)
特開2002-338859(JP,A)
特開2004-269558(JP,A)
特開2003-327872(JP,A)
特開2000-080316(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00~11/20
B41J 2/01~2/21
B41M 5/00