

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4238552号
(P4238552)

(45) 発行日 平成21年3月18日(2009.3.18)

(24) 登録日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8F	2/44	(2006.01)	CO8F 2/44 C
B41J	2/01	(2006.01)	B41J 3/04 IO1Y
B41M	5/00	(2006.01)	B41M 5/00 E
CO8F	279/00	(2006.01)	CO8F 279/00
CO9D	11/00	(2006.01)	CO9D 11/00

請求項の数 7 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-291868 (P2002-291868)	(73) 特許権者	000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(22) 出願日	平成14年10月4日(2002.10.4)	(74) 代理人	100103539 弁理士 衡田 直行
(65) 公開番号	特開2004-123955 (P2004-123955A)	(72) 発明者	三原 巖 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ エイエスアール株式会社内
(43) 公開日	平成16年4月22日(2004.4.22)	(72) 発明者	白谷 正広 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ エイエスアール株式会社内
審査請求日	平成17年8月18日(2005.8.18)	(72) 発明者	別所 啓一 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ エイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バインダー用ポリマーおよび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】

ジエン系化合物を構成ユニットとして含む単独重合体、ジエン系化合物を構成ユニットとして含む共重合体またはこれらの水添物であり、かつスルホン酸基を有するポリマーの存在下に、ジエン系モノマー、芳香族モノマー、および(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーから選ばれる少なくとも1種である、反応性二重結合を有するモノマー(ただし、上記芳香族モノマーは、スチレン、 -メチルスチレン、 -メチルスチレン、 -メチルスチレン、 -メチルスチレン、 -メチルスチレン、及び、ビニルナフタレンからなる群より選ばれる1種以上のものである。)を乳化重合させてなるバインダー用ポリマー。

【請求項2】

上記反応性二重結合を有するモノマーが、1, 3 - ブタジエン、イソプレン、スチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n - ブチル、および(メタ)アクリル酸2 - エチルヘキシルから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載のバインダー用ポリマー。

【請求項3】

上記ジエン系化合物を構成ユニットとして含む単独重合体がポリブタジエンまたはポリイソプレンであり、上記ジエン系化合物を構成ユニットとして含む共重合体がイソプレン - スチレンランダム共重合体、イソプレン - スチレンブロック共重合体、スチレン - イソプレン - スチレンブロック共重合体、ブタジエン - スチレンランダム共重合体、ブタジエン - スチレンブロック共重合体、スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体およ

10

20

びブタジエン - スチレン - ブタジエンブロック共重合体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1又は2に記載のバインダー用ポリマー。

【請求項4】

上記スルホン酸基を有するポリマー中のスルホン酸基の含量が、0.1～3.5 mmol / gであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のバインダー用ポリマー。

【請求項5】

上記バインダー用ポリマー中の上記スルホン酸基を有するポリマーの含有割合が、固形分換算で10～95重量%であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のバインダー用ポリマー。

10

【請求項6】

上記スルホン酸基を有するポリマーの配合量が、上記反応性二重結合を有するモノマー100重量部に対して、15～1,800重量部であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のバインダー用ポリマー。

【請求項7】

請求項1～6のいずれか1項に記載のバインダー用ポリマー、および顔料を含むインクジェット記録用水系インク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、紙、OHP等のメディアに対する印字品質に優れる水系インク、特にインクジェット記録用インクとして有用な水系インクに適したバインダー用ポリマーおよびそれを用いたインクジェット記録用水系インクに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

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

30

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

【特許文献1】

特開平11-217525号公報

【特許文献2】

特開2001-262017号公報

【0003】

40

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、有機物、無機物に対して良好なバインダー効果を有するバインダー用ポリマーを提供することである。さらには、該バインダー用ポリマーを含み、顔料に対して良好なバインダー効果を有しかつ印字品質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目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、ジエン系化合物を構成ユニットとして含む単重合体もしくは共重合体あるいはそれらの水素添加物を、スルホン化して得られるポリマーの存在下に、反応性二重結合を有する特定のモノマーを乳化重合させてなるポリマーからなるバインダー用ポリマー

50

および該バインダー用ポリマーを含むインクジェット記録用水系インクを提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に使用されるジエン系（共）重合体あるいはその水素添加物（以下「水添物」ともいう）のスルホン化物は、ジエンモノマーを必須成分とするジエン系（共）重合体（以下「ベースポリマー」ともいう）あるいはその水添物をスルホン化することによって得られる。

ベースポリマーに使用されるジエンモノマーとしては、炭素数4～10のジエン系化合物が好ましく、より好ましくは炭素数4～8、さらに好ましくは炭素数4～6のジエン系化合物である。

【0006】

ジエンモノマーの具体例としては、例えば、1,3-ブタジエン、1,2-ブタジエン、1,2-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、2,3-ペンタジエン、イソプレン、1,2-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2,3-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,2-ヘプタジエン、1,3-ヘプタジエン、1,4-ヘプタジエン、1,5-ヘプタジエン、1,6-ヘプタジエン、2,3-ヘプタジエン、2,5-ヘプタジエン、3,4-ヘプタジエン、3,5-ヘプタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどのほか、分岐した炭素数4～7の各種脂肪族あるいは脂環族ジエン類が挙げられ、1種単独でまたは2種以上を併用して用いることができる。特に好ましいのは1,3-ブタジエン、イソプレンである。

【0007】

これらのジエンモノマー以外に、他のモノマーを併用することもできる。他のモノマーとしては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族モノマー、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのモノあるいはジカルボン酸またはジカルボン酸の無水物、（メタ）アクリロニトリルなどのビニルシアン化合物、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルメチルエチルケトン、酢酸ビニル、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸グリシジルなどの不飽和化合物が挙げられる。これら他のモノマーは、1種単独でまたは2種以上併用して用いることができる。これら他のモノマーのうち好ましくはスチレンである。

これら他のモノマーを併用する場合には、ジエンモノマーの使用量は、好ましくは0.5重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上、特に好ましくは5重量%以上である。0.5重量%未満では、スルホン化して得られるスルホン化物中に導入されるスルホン酸（塩）基含量が低くなる場合があり好ましくない。

【0008】

ベースポリマーは、ジエンモノマーおよび必要に応じて他のモノマーを、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤、あるいはn-ブチルリチウム、ナトリウムナフタレン、金属ナトリウムなどのアニオン重合開始剤の存在下、必要に応じて公知の溶剤を使用して、通常、-100～150℃、好ましくは0～130℃で、（共）重合を行うことにより得られる。

【0009】

また、ジエン系（共）重合体スルホン化物の前駆体であるベースポリマーのジエンモノマーに基づく残存二重結合の一部あるいは全部を水添して使用することもできる。この場合、公知の水添触媒が使用可能で、例えば、特開平5-222115号公報に記載されているような触媒、方法が挙げられる。ベースポリマーを水添後、後述する方法でスルホン

10

20

30

40

50

化することもできるが、該(共)重合体をスルホン化したのち、水添してもよい。

【0010】

本発明に使用されるベースポリマーは、ランダム型でもA B型あるいはA B A型などのブロック型の共重合体でも特に制限なく使用できる。好ましいベースポリマーとしては、例えば、イソプレン単独重合体、ブタジエン単独重合体、イソプレン-スチレンランダム共重合体、イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、ブタジエン-スチレンランダム共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、ブタジエン-スチレン-ブタジエンブロック共重合体およびこれら(共)重合体の水添物、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体などが挙げられる。

10

これらのうち、さらに好ましいのは、イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、ブタジエン-スチレン-ブタジエンブロック共重合体、およびこれらの水添物などの、芳香族系重合体ユニットと共役ジエン系重合体ユニットとを有するブロック共重合体およびこれらの水添物である。

【0011】

ジエンモノマーを必須成分とするベースポリマーあるいはその水添物のポリスチレン換算の重量平均分子量(以下「Mw」という)は、好ましくは1,000~1,000,000、さらに好ましくは3,000~100,000、特に好ましくは5,000~20,000である。Mwが1,000未満であると、耐擦性が低下し、耐水性、定着性に問題が生じる場合があり、一方、1,000を超えると、顔料の分散性が低下することから、インクの保存安定性および印字品質が低下し好ましくない。

20

【0012】

本発明のジエン系(共)重合体スルホン化物は、上記ベースポリマーまたはその水添物を、公知の方法、例えば日本化学会編集、新実験講座(14巻 I I I、1773頁)あるいは、特開平2-227403号公報などに記載された方法でスルホン化して得られる。

すなわち、上記ベースポリマーまたはその水添物は、該ポリマー中のジエンユニットの二重結合部分をスルホン化剤を用いて、スルホン化することができる。このスルホン化の際、二重結合は開環して単結合になるか、あるいは二重結合は残ったまま、水素原子がスルホン酸(塩)と置換することになる。なお、ベースポリマーを構成するモノマーとして共役ジエン以外に、他のモノマー(芳香族系モノマー)を使用した場合には、二重結合部分を有するジエンユニット部分以外にも、芳香族ユニットがスルホン化されてもよい。

30

この場合のスルホン化剤としては、好ましくは無水硫酸、無水硫酸と電子供与性化合物との錯体のほか、硫酸、クロルスルホン酸、発煙硫酸、亜硫酸水素塩(Na塩、K塩、Li塩など)などが使用される。

【0013】

ここで、電子供与性化合物としては、N,N-ジメチルホルムアミド、ジオキサソ、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどのエーテル類；ピリジン、ピペラジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン類；ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィドなどのスルフィド類；アセトニトリル、エチルニトリル、プロピルニトリルなどのニトリル化合物などが挙げられ、このうちでもN,N-ジメチルホルムアミド、ジオキサソが好ましい。

40

【0014】

スルホン化剤の量は、ベースポリマー中のジエンユニットと芳香族ユニットとの合計量1モルに対して、通常、無水硫酸換算で0.005~1.5モル、好ましくは0.01~1.0モルであり、0.005モル未満では、目的とするスルホン化率のものが得られないため、種々の性能が発現できず、一方、1.5モルを超えると、未反応の無水硫酸が多くなり、アルカリで中和したのち、多量の硫酸塩を生じ、純度が低下する。

【0015】

50

このスルホン化の際には、無水硫酸などのスルホン化剤に不活性な溶媒を使用することもでき、この溶媒としては例えばクロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニトロ化合物；液体二酸化イオウ、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤が挙げられる。

これらの溶媒は、適宜、2種以上混合して使用することができる。

このスルホン化の反応温度は、通常、 $-70 \sim 200$ 、好ましくは $-30 \sim 50$ であり、 -70 未満ではスルホン化反応が遅くなり経済的でなく、一方 200 を超えると副反応を起こし、生成物が黒色化あるいは不溶化する場合がある。

10

【0016】

本発明のジエン系(共)重合体のスルホン化物は、この生成物に水または塩基性化合物を作用させることにより得られる。

この塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウム-t-ブトキシド、カリウム-t-ブトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩；メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、アミルリチウム、プロピルナトリウム、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムプロマイド、プロピルマグネシウムアイオダイド、ジエチルマグネシウム、ジエチル亜鉛、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどの有機金属化合物；アンモニア水、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ピリジン、アニリン、ジメチルエタノールアミン、ピペラジンなどのアミン類；ナトリウム、リチウム、カリウム、カルシウム、亜鉛などの金属化合物を挙げることができる。これらの塩基性化合物は、1種単独で使用することも、また2種以上を併用することもできる。これらの塩基性化合物の中では、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水が好ましく、特に水酸化ナトリウム、水酸化リチウムが好ましい。

20

【0017】

塩基性化合物の使用量は、使用したスルホン化剤1モルに対して、2モル以下、好ましくは1.3モル以下である。

30

この反応の際には、上記塩基性化合物を水溶液の形で使用することもでき、あるいは塩基性化合物に不活性な有機溶媒に溶解して使用することもできる。

この有機溶媒としては、上記スルホン化に使用される各種の有機溶媒のほか、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコールなどのアルコール類などが挙げられる。これらの溶媒は、適宜、2種以上混合して使用することができる。

【0018】

塩基性化合物を水溶液または有機溶媒溶液として使用する場合には、塩基性化合物濃度は、通常、1~70重量%、好ましくは10~50重量%程度である。また、この反応温度は、通常、 $-30 \sim 150$ 、好ましくは $0 \sim 120$ 、さらに好ましくは $50 \sim 100$ で行われ、また常圧、減圧あるいは加圧下のいずれでも実施することができる。さらに、この反応時間は、通常、0.1~24時間、好ましくは0.5~5時間である。

40

【0019】

以上のようなジエン系(共)重合体のスルホン化物のスルホン酸(塩)基含量は、通常、 $0.1 \sim 3.5 \text{ mmol/g}$ 、好ましくは $0.2 \sim 3 \text{ mmol/g}$ である。 0.1 mmol/g 未満では、後述するように、顔料の分散性が低下するため好ましくなく、一方、 3.5 mmol/g を超えると、耐水性が低下し好ましくない。

このような本発明のジエン系(共)重合体スルホン化物の構造は、赤外線吸収スペクトルによってスルホン基の吸収より確認でき、これらの組成比は元素分析などにより知ることができる。また、核磁気共鳴スペクトルにより、その構造を確認することができる。

50

【0020】

このようにして合成されたジエン系（共）重合体のスルホン化物は、好ましくは水に乳化させたもの（以下、「再乳化物」ともいう）を使用する。

すなわち、上記スルホン化物あるいは中和前の生成物を含む有機溶剤溶液を、水あるいは前記塩基性化合物と攪拌・混合し、乳化させたのち、水を残したまま有機溶剤を除去することにより、スルホン化物の再乳化物が得られる。この再乳化は、一般的な方法が採用でき、上記スルホン化物の有機溶剤溶液中に攪拌しながら水を添加する方法、攪拌しながらスルホン化物の有機溶剤溶液を水中に添加する方法、水とスルホン化物の有機溶剤溶液を同時に添加して攪拌する方法など、特に制限はない。

【0021】

ここで、再乳化に使用する有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンのエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶剤などが使用される。これら溶剤は、単独で使用しても、2種以上併用して使用してもよい。

【0022】

再乳化の際に用いられる上記有機溶剤の使用量は、スルホン化物100重量部に対し、好ましくは、20～5,000重量部、さらに好ましくは50～2,000重量部である。20重量部未満では、安定な再乳化物を得られず、一方、5,000重量部を超えると、生産性が悪くなる。

また、再乳化の際に用いられる水の使用量は、スルホン化物100重量部に対し、好ましくは、50～10,000重量部、さらに好ましくは100～5,000重量部である。50重量部未満では、安定な再乳化物を得られず、一方、10,000重量部を超えると、生産性が悪くなる。

【0023】

なお、再乳化に際しては、界面活性剤を併用することもできる。この界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシソルピタンエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミンエーテルなどの非イオン系界面活性剤、オレイン酸塩、ラウリン酸塩、ロジン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩などのアニオン系界面活性剤、オクチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ジオクチルジメチルアンモニウムクロライド、ドデシルピリジニウムクロライドなどのカチオン系界面活性剤などが挙げられる。これらの界面活性剤は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

上記界面活性剤は、スルホン化物の有機溶剤溶液中に溶解あるいは分散させて使用しても、水中に溶解あるいは分散させて使用してもかまわない。

上記界面活性剤の使用量は、ジエン系（共）重合体スルホン化物100重量部に対し、通常、10重量部以下、好ましくは5重量部以下である。10重量部を超えると、スルホン化物エマルジョン（再乳化物）の純度が低下する。

【0024】

また、系内のpHを調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ化合物、塩酸、硫酸などの無機酸を添加することもできる。また、少量であれば、水以外の有機溶剤などを併用することもできる。

【0025】

本発明のバインダー用ポリマーは、上述したジエン系（共）重合体のスルホン化物の存在下に、水、ラジカル重合開始剤および反応性二重結合を有するモノマー、場合によってはさらに他の乳化剤、有機溶剤等を混合し、該モノマーの乳化重合をおこない、乳化系バインダー用ポリマーを得ることができる。

使用できるモノマーとしては特に制限はなく、1,3-ブタジエン、1,2-ブタジエン、1,2-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、2,3-ペンタジエン、イソプレン

10

20

30

40

50

、1,2-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2,3-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,2-ヘプタジエン、1,3-ヘプタジエン、1,4-ヘプタジエン、1,5-ヘプタジエン、1,6-ヘプタジエン、2,3-ヘプタジエン、2,5-ヘプタジエン、3,4-ヘプタジエン、3,5-ヘプタジエン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどのジエン系モノマー、スチレン、メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、及びビニルナフタレンからなる群より選ばれる芳香族モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸n-アミル、(メタ)アクリル酸i-アミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸i-ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステルが挙げられ、それぞれ単独で使用しても、2種以上併用して使用してもよい。

10

これらのモノマーのうち、1,3-ブタジエン、イソプレン、スチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなどが好ましい。

ラジカル開始剤としては、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシドなどの有機ヒドロパーオキシド類からなる酸化剤と、含糖ピロリン酸処方/スルホキシレート処方の混合処方の還元剤との組み合わせであるレドックス系開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2-カルバモイルアザイソブチロニトリルなどのアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの有機過酸化物などを挙げることができ、好ましくは有機過酸化物である。これらのラジカル重合開始剤はモノマー100重量部に対し、通常0.05~20重量部、好ましくは0.1~10重量部である。

20

また、乳化剤としては、前記に挙げた界面活性剤の他、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウムなどのアニオン系乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルなどのノニオン系乳化剤などを挙げることができる。

30

乳化重合に際しては、反応性二重結合を有するモノマー100重量部に対してジエン系(共)重合体のスルホン化物15~1800重量部、水100~5000重量部を前記ラジカル重合開始剤、必要に応じて乳化剤、有機溶剤などを使用し、重合温度5~100、好ましくは30~90、重合時間0.1~10時間で反応させる。

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

【0026】

本発明のバインダー用ポリマー中のジエン系(共)重合体のスルホン化物は、固形分換算で、通常10~95重量%、好ましくは30~90重量%である。10重量%未満では、乳化系バインダー用ポリマーの安定性が悪くなり凝集が生じ易くなる。また95重量%を超えると、十分なバインダー効果が得られず好ましくない。

40

本発明の水系インクは、本発明のバインダー用ポリマーに顔料、水、溶剤などを混合することにより得られる。

【0027】

本発明の水系インクに用いられる顔料としては例えば、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、アゾレーキ、キレートアゾ顔料などのアゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレンおよびペリノン顔料、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、キノフタロニ顔料等の多環式顔料や、染料レーキ、ニト

50

口顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、蛍光顔料等の有機顔料、酸化チタン、酸化鉄系、カーボンブラック等が挙げられる。

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

上記顔料は1種単独でも、2種以上併用しても用いることができる。

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

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

10

【0028】

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

好ましい浸透剤あるいは湿潤剤としては、炭素数が5~10のアルキル基を有するアルコール化合物が挙げられる。具体的には、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノールなどが挙げられる。これら化合物のアルキル基は直鎖でも分岐していても良い。好ましくは、1,2-ヘキサジオール、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテルである。これらアルコール化合物は、単独で使用しても2種以上併用することもできる。

20

【0029】

本発明の水系インクには、上記バインダー用ポリマー、顔料、溶剤以外に、公知の添加剤を添加することもできる。例えば、多価アルコールなどの湿潤剤、分散剤、消泡剤、各種界面活性剤等の表面張力調整剤、キレート剤、酸素吸収剤などが添加できる。

30

また、分散剤としては脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩などのアニオン系界面活性剤、脂肪族アミン、4級アンモニウム塩、などのカチオン系界面活性剤、ベタイン型化合物などの両性界面活性剤、ポリオキシエチレン化合物の脂肪酸エステル型などのノニオン系界面活性剤、また、セルロース系高分子、リグニンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩、スチレン-アクリル酸共重合体塩、スチレン-マレイン酸共重合体塩、ナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールなどが挙げられる。本発明の水系インク中の顔料の粒子径は、通常30nm~300nm、好ましくは、50nm~200nmである。

【0030】

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

本発明のインクジェット用記録用インクの粘度は、25℃で通常0.7cPs~15cPs、好ましくは1cPs~10cPsである。また、表面張力は、25℃で通常20ダイン/cm~70ダイン/cm、好ましくは25ダイン/cm~60ダイン/cm、さらに好ましくは30ダイン/cm~40ダイン/cmである。

40

【0031】

本発明の水系インクは、インクジェット記録用として特に有用であるが、他のインクとして、例えば、一般の万年筆、ボールペン、サインペンなどの筆記用具のインクとしても使用可能である。

50

【 0 0 3 2 】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り重量基準である。

参考例 1 ~ 5

表 1 に示すスルホン化ポリマーの再乳化物（固形分濃度 2 0 %）1 0 0 g、モノマー 2 0 g、水 8 0 g をフラスコに仕込み、5 0 0 r p m の攪拌を 5 分間かけ、モノマーを乳化した。その後、内温を 8 0 ° に上げ、過硫酸ナトリウム 1 g を添加した。添加後、2 時間攪拌を続けて、目的とするバインダー用ポリマー（固形分濃度 2 0 % の乳化物）を得た。

10

【 0 0 3 3 】

実施例 1 ~ 5

表 2 に示すバインダー用ポリマーの乳化物 1 . 2 5 g（固形分 2 0 %）、顔料の水分散物（顔料濃度 2 0 %）2 . 5 g、溶剤 3 . 5 g、水 1 7 . 7 5 g を混合し顔料濃度 2 % の水系インクを調製した。

得られた水系インクを、I J プリンター M C 2 0 0 0（セイコーエプソン（株）製）を用いて、P M 写真用紙（セイコーエプソン（株）製）に印字した。本発明のバインダー用ポリマーを使用したインクは、いずれも印字安定性に優れていた。印字品質を以下のように評価した。

結果を表 3 に示す。本発明の水系インクは印字品質に優れていることがわかる。

20

比較例 1

反応性二重結合を有するモノマーを用いなかったこと以外は、実施例 1 と同様に行い、水系インクを調製し、印字品質を評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 4 】

印字濃度

マクベス濃度計により印字物の光学濃度（O D 値）を測定した。

耐擦性

印字物表面にセロハンテープを付着後、引き剥がした。引き剥がし後の状態で耐擦性を以下のように評価した。

___ : インク層がほとんど剥がれない

30

___ : インク層の一部が剥がれる

x : インク層のほとんどが剥がれる

光沢

光沢計により 2 0 ° 光沢を測定した。

___ : 光沢値 1 2 0 以上

___ : 光沢値 1 0 0 ~ 1 2 0

x : 光沢値 1 0 0 未満

【 0 0 3 5 】

【表 1】

参考例	スルホン化ポリマー	モノマー種
参考例 1	IP/ST (50/50) ランダム共重合体の20モル%スルホン化物 (イソプレニユニットをスルホン化)	スチレン/ (1/1混合物)
参考例 2	IP/ST (70/30) SIブロック共重合体の10モル%スルホン化物 (イソプレニユニットをスルホン化)	スチレン/アクリル酸n-ブチル (1/2混合物)
参考例 3	IP/ST (80/20) I S Iブロック共重合体の15モル%スルホン化物 (イソプレニユニットをスルホン化)	スチレン/アクリル酸2-エチルヘキシル (1/2混合物)
参考例 4	IP/ST (80/20) I S Iブロック共重合体の水添ポリマーの15モル%スルホン化物 (スチレンユニットをスルホン化)	アクリル酸エチル
参考例 5	IP/ST (80/20) ランダム共重合体の水添ポリマーの25モル%スルホン化物 (スチレンユニットをスルホン化)	スチレン/イソプレニ (1/2混合物)
参考例 6	IP/ST (50/50) ランダム共重合体の20モル%スルホン化物 (イソプレニユニットをスルホン化)	なし

10

20

【 0 0 3 6 】

30

【 表 2 】

実施例	バインダー用ポリマー	顔料	溶剤
実施例 1	参考例 1	カーボンブラック*1	ジエチレングリコールモノブチルエーテル
実施例 2	参考例 2	フタロシアニン系顔料*2	ジエチレングリコールモノブチルエーテル
実施例 3	参考例 3	キナクリドン系顔料*3	1, 2-ヘキサンジオール
実施例 4	参考例 4	カーボンブラック*4	トリエチレングリコールモノブチルエーテル
実施例 5	参考例 5	カーボンブラック*1	トリエチレングリコールモノブチルエーテル
比較例 1	参考例 6	カーボンブラック*1	ジエチレングリコールモノブチルエーテル

40

*1: BONJET BLACK CW-2 (オリエント化学工業株式会社製)

*2: MICROPIGMO WMBE-5 (オリエント化学工業株式会社製)

*3: MICROPIGMO WMRD-5 (オリエント化学工業株式会社製)

*4: CAB-O-JST 200 (キャボット株式会社製)

【 0 0 3 7 】

50

【表 3】

	印字濃度 (OD値)	耐擦性	光沢
実施例 1	2.6	○	○
実施例 2	2.1	○	○
実施例 3	2.2	○	○
実施例 4	2.7	○	○
実施例 5	2.7	○	○
比較例 1	2.4	△	△

10

【0038】

【発明の効果】

本発明のバインダー用ポリマーは、紙、OHP等のメディアに対する印字品質に優れるインクジェット記録用水系インクに好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 36/14 (2006.01) C 0 8 F 36/14

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開2001-262017(JP,A)
特開平07-224239(JP,A)
特開平11-217525(JP,A)
特開平07-278479(JP,A)
特開平10-195353(JP,A)
特開2000-273373(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00- 2/60

C08F 36/00-36/22

WPI

CAplus(STN)