

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号  
特開2023-175513  
(P2023-175513A)

(43)公開日 令和5年12月12日(2023.12.12)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 11/322 (2014.01)	C 0 9 D 11/322	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 2/01 5 0 1	2 H 1 8 6
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 1 2 0	4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全27頁)

(21)出願番号	特願2022-87991(P2022-87991)	(71)出願人	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
(22)出願日	令和4年5月30日(2022.5.30)	(74)代理人	110002620 弁理士法人大谷特許事務所
		(72)発明者	上田 直輝 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	江口 哲也 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	井上 薫志 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)【要約】

【課題】保存安定性及び吐出安定性に優れ、かつ、低吸液性記録媒体への記録においても、インクドットの濡れ広がり性に優れ、画像堅牢性に優れた記録物を得ることができる、インクジェット記録用水系インク、及びインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】顔料と、水への溶解度が20質量%以下である有機溶剤(C-1)と、ワックスを含有する水不溶性ポリマー粒子と、水とを含有する、インクジェット記録用水系インク、及び、前記水系インクを用いて、低吸液性記録媒体に記録するインクジェット記録方法である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

顔料と、水への溶解度が 20 質量%以下である有機溶剤 (C - 1) と、ワックスを含有する水不溶性ポリマー粒子と、水とを含有する、インクジェット記録用水系インク。

## 【請求項 2】

ワックスの融点が 80 以上である、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】

ワックスを含有する水不溶性ポリマー粒子を構成する水不溶性ポリマー (b) が、(b - 1) カルボキシ基含有ビニルモノマー由来の構成単位と (b - 2) 疎水性ビニルモノマー由来の構成単位とを含むビニル系ポリマーである、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。

10

## 【請求項 4】

(b - 1) カルボキシ基含有ビニルモノマーが、アクリル酸及びメタクリル酸からなる群から選ばれる 1 種以上である、請求項 3 に記載のインクジェット記録用水系インク。

## 【請求項 5】

(b - 2) 疎水性ビニルモノマーが、炭素数 1 以上 22 以下のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、スチレン、及びベンジル(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる 1 種以上である、請求項 3 又は 4 に記載のインクジェット記録用水系インク。

## 【請求項 6】

有機溶剤 (C - 1) が、エチレングリコール系グリコールエーテル、プロピレングリコール系グリコールエーテル、及びアルキレングリコール系ジアルキルエーテルからなる群から選ばれる 1 種以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用水系インク。

20

## 【請求項 7】

水への溶解度が 20 質量%を超える水溶性有機溶剤 (C - 2) を更に含有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用水系インク。

## 【請求項 8】

有機溶剤 (C - 1) の含有量に対するワックスの含有量の質量比 [ワックス / 有機溶剤 (C - 1)] が、0.05 以上 1 以下である。請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用水系インク。

30

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の水系インクを用いて、低吸液性記録媒体に記録する、インクジェット記録方法。

## 【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、及びインクジェット記録方法に関する。

## 【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媒体に直接吐出し、付着させて、文字や画像が記録された記録物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、記録媒体として普通紙が使用可能、記録媒体に対して非接触、という数多くの利点があるため普及が著しい。

40

近年では、デジタル印刷の普及により、パーソナル用やオフィス用に留まらず、商業印刷、産業印刷への利用が進んでおり、インクジェット記録方式は多様な材質の記録媒体への印刷が求められている。さらに、印刷速度の高速化及び高画質化、並びに環境負荷低減を目的として水系インクの需要がますます高まっている。

## 【0003】

そこで、このような要求に対応するために、種々の提案がなされている。例えば、特許

50

文献 1 には、画像の転写性と堅牢性とを両立したインクジェット記録方法の提供を目的として、転写体上に、高粘度化成分を含む反応液を付与する工程と、水、色材、ワックスを含むインクを付与する工程とを経ることにより、水と高沸点水溶性有機溶剤とを含む液体成分と、反応液とインクとが混合して形成された固形分とを含む第一画像形成工程と、第一画像に多孔質体を接触させて液体成分の一部が除去された第二画像を形成する工程と、第二画像を加熱して記録媒体上に転写する転写工程とを繰り返し行う方法であって、第一画像、第二画像を特定の条件で温度管理するインクジェット記録方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

10

【特許文献 1】特開 2017 - 144736 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ここで、商業印刷や産業印刷において、記録物の耐候性や耐水性の観点から、着色剤として顔料を用いることが求められる。

しかしながら、顔料は染料と異なり、顔料分子をインクビヒクル中に均一に溶解できないため、顔料の良好な分散状態を維持させることにより、インクの保存安定性及びインクジェット記録時の吐出性等を改善する必要がある。特に、インクジェット記録を長時間休止した後、再度インクを吐出してインクジェット記録を行う際の吐出安定性（以下、単に「吐出安定性」ともいう）の改善が求められている。

20

また、低吸液性記録媒体への記録においては、記録媒体に着弾したインクドットが十分に濡れ広がらず、記録物の画像均質性の低下を引き起こす傾向にあり、記録媒体上でのインクドットの濡れ広がり性の改善も求められている。

さらに、顔料を用いて、コート紙、樹脂フィルム等の低吸液性記録媒体に記録すると、顔料が記録媒体表面に多く残存するため、顔料が剥がれ易く、画像堅牢性が低いという問題がある。

しかしながら、特許文献 1 の技術では、特にインクドットの濡れ広がり性が不十分であることが判明した。

このように、近年高まるインクの保存安定性及び吐出安定性の向上、低吸液性記録媒体への記録におけるインクドットの濡れ広がり性の向上、並びに得られる記録物の画像堅牢性の向上への要求を全て満たすには至っていない。

30

本発明は、保存安定性及び吐出安定性に優れ、かつ、低吸液性記録媒体への記録においても、インクドットの濡れ広がり性に優れ、画像堅牢性に優れた記録物を得ることができる、インクジェット記録用水系インク、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、顔料を含有する水系インクにおいて、水への溶解度が特定の値以下である低水溶性の有機溶剤と、ワックスを含有する水不溶性ポリマー粒子とを含有させることにより、上記課題を解決しうることを見出した。

40

すなわち、本発明は、以下の [ 1 ] 及び [ 2 ] を提供する。

[ 1 ] 顔料と、水への溶解度が 20 質量% 以下である有機溶剤 ( C - 1 ) と、ワックスを含有する水不溶性ポリマー粒子と、水とを含有する、インクジェット記録用水系インク。

[ 2 ] 前記 [ 1 ] に記載の水系インクを用いて、低吸液性記録媒体に記録する、インクジェット記録方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、保存安定性及び吐出安定性に優れ、かつ、低吸液性記録媒体への記録においても、インクドットの濡れ広がり性に優れ、画像堅牢性に優れた記録物を得ること

50

ができる、インクジェット記録用水系インク、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系インク]

本発明のインクジェット記録用水系インク（以下、「本発明のインク」又は「インク」ともいう）は、顔料と、水への溶解度が20質量%以下である有機溶剤（C-1）（以下、「有機溶剤（C-1）」ともいう）と、ワックスを含有する水不溶性ポリマー粒子と、水とを含有する。

なお、本発明において「水系」とは、媒体中で、水が質量比で最大割合を占めていることを意味する。 10

本発明において「ワックス」とは、常温（25）で固体、加熱すると液体となる有機物を意味する。

また、「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、「記録物」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。

「低吸液性」とは、低吸液性、非低吸液性を含む概念であり、記録媒体と純水との接触時間100m秒間における該記録媒体の吸水量が0g/m<sup>2</sup>以上10g/m<sup>2</sup>以下であることを意味する。

【0009】

本発明によれば、保存安定性及び吐出安定性に優れ、かつ、低吸液性記録媒体への記録においても、インクドットの濡れ広がり性に優れ、画像堅牢性に優れた記録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。 20

一般的に、低吸液性記録媒体は、表面が平滑であるが、表面自由エネルギーが低いため、水系インクが濡れ広がりにくいことが知られている。

本発明のインクは、水への溶解度が20質量%以下である低水溶性の有機溶剤を含有することにより、インクジェットヘッドノズルからインク液滴が吐出されて記録媒体に着弾した後は、該有機溶剤の水への親和性が低いことから記録媒体上のインクドット表面に迅速に移行し、これによりインクドットの表面張力の低下が早いため、表面自由エネルギーの低い低吸液性記録媒体であっても、該記録媒体を速やかに濡らし、インクドットの濡れ広がり性を向上させることができると考えられる。 30

さらに、本発明のインクは、擦過時のインク塗膜の摩擦抵抗を低下させることができるワックスを、該ワックスを含有する水不溶性ポリマー粒子の形態で含有することにより、低水溶性の有機溶剤を含有する水系インクにおいても、ワックスの分散安定性を向上させることができ、インクとして長時間保管される場合やインクジェット記録の長時間休止によりインクがインクジェットノズル内で長時間保持される場合であっても、ワックスの凝集を抑制し、その結果、画像堅牢性を向上させつつ、保存安定性及び吐出安定性を向上させることができると考えられる。

【0010】

<顔料>

顔料としては、酸化チタン等の白色顔料；カーボンブラック等の黒色顔料；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の有彩色顔料等が挙げられる。 40

顔料は、1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0011】

本発明のインク中の顔料の形態としては、分散剤としてポリマー分散剤若しくは界面活性剤で分散されてなる形態、又は分散剤を用いずに分散されてなる自己分散顔料の形態が挙げられる。ポリマー分散剤としては、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。

ここで、ポリマーの「水溶性」及び「水不溶性」については、105で2時間乾燥さ 50

せ、恒量に達した樹脂を、飽和に達するまで 25 の水 100 g に溶解させたときに、その溶解量が 10 g を超える時は「水溶性」、10 g 以下である時は「水不溶性」と判断する。また、後述するように、ポリマーがアニオン性基を有する場合、その溶解量は、ポリマーのアニオン性基を水酸化ナトリウムで 100% 中和した時の溶解量である。

#### 【0012】

本発明のインク中の顔料の形態としては、具体的には、顔料の分散安定性を向上させて、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、(A) 顔料表面に水溶性ポリマーを吸着させた形態、(B) 顔料表面に水溶性の界面活性剤又は水分散性の界面活性剤を吸着させた形態、(C) 顔料表面に親水性官能基を化学的又は物理的に導入し、ポリマー分散剤及び界面活性剤を用いずに分散させた自己分散顔料の形態、(D) 顔料を水不溶性ポリマーで被覆した形態等が好ましく挙げられる。これらの中でも、本発明のインク中の顔料の形態は、前記と同様の観点から、好ましくは(C)の形態及び(D)の形態からなる群から選ばれる1種以上の形態であり、より好ましくは(D)の形態である。

10

#### 【0013】

(D) 顔料を水不溶性ポリマー(以下、「水不溶性ポリマー(a)」又は「ポリマー(a)」ともいう)で被覆した形態としては、顔料を含有する水不溶性ポリマー(a)の粒子(以下、「顔料含有ポリマー粒子」ともいう)が好ましい。顔料含有ポリマー粒子の形態としては、水不溶性ポリマーが顔料を内包(カプセル化)した形態、水不溶性ポリマー中に顔料が均一に分散された形態、水不溶性ポリマーの粒子の表面から顔料が露出した形態、水不溶性ポリマーが顔料に吸着している形態、及びこれらの混合物等が含まれる。

20

#### 【0014】

(水不溶性ポリマー(a))

顔料含有ポリマー粒子を構成する水不溶性ポリマー(a)としては、ビニル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー等が挙げられる。これらの中でも、ポリマー(a)は、顔料の分散安定性を向上させて、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、好ましくはビニル単量体の付加重合により得られるビニル系ポリマーであり、より好ましくは(a-1)イオン性ビニルモノマーに由来する構成単位を含むビニル系ポリマーであり、更に好ましくは(a-1)イオン性ビニルモノマー由来の構成単位と(a-2)疎水性ビニルモノマー由来の構成単位とを含むビニル系ポリマーである。

#### 【0015】

[(a-1)イオン性ビニルモノマー]

(a-1)イオン性ビニルモノマーは、顔料の分散安定性を向上させて、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、好ましくはアニオン性基を有するアニオン性ビニルモノマーである。

本発明において「アニオン性基」とは、アニオン基、又は、イオン化されてアニオン基になり得る基をいう。アニオン性基としては、カルボキシ基(-COOM)、スルホン酸基(-SO<sub>3</sub>M)、リン酸基(-OPO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>)等が挙げられる。前記化学式中、Mは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを示す。

アニオン性ビニルモノマーとしては、カルボキシ基含有ビニルモノマー、スルホン酸基含有ビニルモノマー、リン酸基含有ビニルモノマー等が挙げられる。カルボキシ基含有ビニルモノマーとしては、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、シトラコン酸等が挙げられる。これらの中でも、(a-1)イオン性ビニルモノマーは、より好ましくはカルボキシ基含有ビニルモノマーであり、更に好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸からなる群から選ばれる1種以上である。

40

#### 【0016】

[(a-2)疎水性ビニルモノマー]

(a-2)疎水性ビニルモノマーの「疎水性」とは、モノマーを25のイオン交換水100gへ飽和するまで溶解させたときに、その溶解量が10g未満であることをいう。

(a-2)疎水性ビニルモノマーの具体例としては、特開2018-83938号公報の段落〔0020〕～〔0022〕に記載のものが挙げられる。これらの中でも、炭素数

50

1以上22以下のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、炭素数6以上22以下の芳香族基を有する芳香族基含有モノマー、及び片末端に重合性官能基を有するマクロモノマーからなる群から選ばれる1種以上が好ましく挙げられ、炭素数1以上22以下のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、及び炭素数6以上22以下の芳香族基を有する芳香族基含有モノマーからなる群から選ばれる1種以上がより好ましく、炭素数1以上22以下のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、スチレン、  
 -メチルスチレン、及びベンジル(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる1種以上が更に好ましく、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、スチレン、  
 -メチルスチレン、及びベンジル(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる1種以上がより更に好ましい。

10

なお、本明細書において「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートの一方、又は双方であることを意味する。

## 【0017】

〔(a-3)ノニオン性ビニルモノマー〕

ポリマー(a)は、イオン性ビニルモノマー(a-1)由来の構成単位及び疎水性ビニルモノマー(a-2)由来の構成単位に加えて、顔料の分散安定性を向上させて、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、更にノニオン性モノマー(a-3)由来の構成単位を含んでもよい。

(a-3)ノニオン性ビニルモノマーは、水や水溶性有機溶剤との親和性が高いモノマーであり、例えば水酸基やポリアルキレングリコール鎖を含むモノマーである。

20

(a-3)ノニオン性ビニルモノマーの具体例としては、特開2018-83938号公報の段落〔0018〕に記載のものが挙げられる。これらの中でも、メトキシポリエチレングリコール(m=1~30)(メタ)アクリレート、及びポリプロピレングリコール(m=2~30)(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる1種以上が好ましい。ここで、mは、オキシアルキレン基の平均付加モル数を示す。

上記(a-1)~(a-3)成分は、それぞれ、各成分に含まれるモノマー成分を、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

## 【0018】

ポリマー(a)中の各モノマー成分由来の構成単位の含有量は、顔料の分散安定性を向上させて、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、次のとおりである。

30

ポリマー(a)中の(a-1)成分由来の構成単位の含有量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは7質量%以上、更に好ましくは10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40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下である。

ポリマー(a)中の(a-2)成分由来の構成単位の含有量は、好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、より更に好ましくは70質量%以上であり、そして、好ましくは95質量%以下、より好ましくは93質量%以下、更に好ましくは90質量%以下である。

ポリマー(a)中の(a-3)成分由来の構成単位を含有する場合、ポリマー(a)中の(a-3)成分由来の構成単位の含有量は、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、より更に好ましくは5質量%以下である。

40

ポリマー(a)中の(a-1)成分由来の構成単位と(a-2)成分由来の構成単位の合計含有量は、好ましくは60質量%以上、より好ましくは75質量%以上、更に好ましくは90質量%以上であり、より更に好ましくは100質量%である。

ポリマー(a)中の(a-1)成分由来の構成単位の(a-2)成分由来の構成単位に対する質量比[(a-1)成分/(a-2)成分]は、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.1以上、更に好ましくは0.15以上であり、そして、好ましくは1.3以下、より好ましくは1以下、更に好ましくは0.8以下、より更に好ましくは0.5以下、より更に好ましくは0.3以下である。

50

## 【0019】

ポリマー(a)の数平均分子量は、好ましくは8,000以上、より好ましくは12,000以上、更に好ましくは16,000以上であり、そして、好ましくは80,000以下、より好ましくは60,000以下、更に好ましくは40,000以下、より更に好ましくは30,000以下である。ポリマー(a)の数平均分子量は、実施例に記載の方法により測定される。

## 【0020】

ポリマー(a)の酸価は、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは60mg KOH/g以上、より好ましくは70mg KOH/g以上、更に好ましくは80mg KOH/g以上、より更に好ましくは90mg KOH/g以上、より更に好ましくは100mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは350mg KOH/g以下、より好ましくは300mg KOH/g以下、更に好ましくは250mg KOH/g以下である。ポリマー(a)の酸価は、実施例に記載の方法により測定される。

10

## 【0021】

本発明のインク中の顔料の形態が(D)の形態である場合は、水不溶性ポリマー(a)は架橋剤を用いて架橋処理された架橋構造を有する水不溶性架橋ポリマー(以下、「架橋ポリマー(a')」ともいう)であることが好ましい。すなわち、本発明のインク中の顔料の形態は、顔料を含有する水不溶性架橋ポリマーの粒子(以下、「顔料含有架橋ポリマー粒子」ともいう)の形態であることが好ましい。顔料含有架橋ポリマー粒子は、顔料及び架橋ポリマー(a')から構成されてなり、該架橋ポリマー(a')はポリマー(a)を架橋剤で架橋処理されてなるものが好ましい。すなわち、顔料含有架橋ポリマー粒子を構成する架橋ポリマー(a')は、分岐鎖を有してもよい二次元構造であるポリマー(a)が架橋剤由来の構成成分によって三次元構造となっていると考えられる。本発明においては、この三次元構造によって該架橋ポリマー(a')が顔料表面に強固に吸着又は固定化され、インク中での顔料の凝集が抑制され、更に架橋ポリマーの膨潤も抑制されるため、インクの保存安定性及び吐出安定性をより向上させ、記録物の画像堅牢性もより向上させることができると考えられる。

20

本発明のインク中の顔料の形態が顔料含有架橋ポリマー粒子の形態であって、該顔料含有架橋ポリマー粒子を構成する架橋ポリマー(a')がポリマー(a)を架橋剤で架橋処理されてなる場合、ポリマー(a)は、好ましくはイオン性ビニルモノマー(a-1)由来の構成単位及び疎水性ビニルモノマー(a-2)由来の構成単位を含むビニル系ポリマーである。

30

## 【0022】

ポリマー(a)がイオン性ビニルモノマー(a-1)由来の構成単位及び疎水性ビニルモノマー(a-2)由来の構成単位を含むビニル系ポリマーであって、イオン性ビニルモノマー(a-1)のイオン性基がカルボキシ基である場合、架橋剤は、保存安定性及び吐出安定性をより向上させる観点から、好ましくは分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物である。

架橋剤は、水溶性でも水不溶性でもよいが、水を主体とする媒体中でより効率的にポリマー(a)のカルボキシ基と架橋反応させる観点から、その水溶率は、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%以下である。ここで、水溶率(質量%)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架橋剤の溶解率(質量%)をいう。

40

前記エポキシ基を有する化合物は、好ましくは分子内にグリシジルエーテル基を2個以上有する化合物、より好ましくは炭素数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。

前記エポキシ基を有する化合物のエポキシ当量は、水を主体とする媒体中でより効率的にポリマー(a)のカルボキシ基と架橋反応させる観点から、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170以下である。

50

前記エポキシ基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

#### 【0023】

前記エポキシ基を有する化合物の具体例としては、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ポリグリセリン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、1,6-ヘキサンジオールジ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、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、1,6-ヘキサンジオ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なる群から選ばれる1種以上が好ましい。

10

#### 【0024】

架橋ポリマー(a')の架橋率は、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点、及び画像堅牢性を向上させる観点から、好ましくは3モル%以上、より好ましくは5モル%以上、更に好ましくは10モル%以上であり、そして、好ましくは30モル%以下、より好ましくは25モル%以下、更に好ましくは20モル%以下である。

架橋率は、下記式により算出される。

架橋率 = [ (架橋剤の配合量 (g) / 架橋剤のエポキシ当量 (g / eq) ) ] / [ (ポリマー(a)の酸価 (mg KOH / g) / (56.1 × 1000) ) × ポリマー(a)の配合量 ]

20

#### 【0025】

(顔料含有ポリマー粒子及び顔料含有架橋ポリマー粒子の製造)

本発明のインク中の顔料の形態が(D)の形態である場合、顔料は、顔料含有ポリマー粒子又は顔料含有架橋ポリマー粒子(以下、「顔料含有(架橋)ポリマー粒子」と表記する)の水系分散体として配合されてなることが好ましい。

顔料含有(架橋)ポリマー粒子の水系分散体は、顔料、ポリマー(a)及び水を含む顔料混合物を分散処理する工程(以下、「工程1」ともいう)を含む方法により効率的に製造することができる。

顔料含有架橋ポリマー粒子の水系分散体は、工程1により顔料含有ポリマー粒子の水系分散体を得た後、該工程1で得られた顔料含有ポリマー粒子の水系分散体に架橋剤を添加し、ポリマー(a)を該架橋剤で架橋処理する工程(以下、「工程2」ともいう)を含む方法により効率的に製造することができる。

30

ポリマー(a)は、後述するポリマー(b)と同様に適宜合成したものをを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。ポリマー(b)を合成する場合についても、後述するポリマー(b)と同様の重合法及び重合条件を用いることができる。

#### 【0026】

工程1は、具体的には、予め調製したポリマー(a)の水分散液と顔料とを混合してなる顔料混合物を分散処理する方法(1); 顔料、ポリマー(a)、有機溶媒、水、及び必要に応じて中和剤、界面活性剤等を含有する顔料混合物を分散処理して分散液を得た後、該分散液から公知の方法で有機溶媒を除去する方法(2)等により行うことが好ましい。

40

例えば、方法(1)の場合、ポリマー(a)の水分散液は、ポリマー(a)のイオン性基の一部を中和剤で中和して得ることが好ましい。

ここで、中和に用いる好ましい中和剤は、後述するポリマー(b)で例示したものと同様のものが挙げられる。また、ポリマー(a)の中和剤の使用当量の好ましい範囲もポリマー(b)における好ましい範囲と同様である。中和剤は、十分かつ均一に中和を促進させる観点から、水溶液として用いることが好ましい。

工程1における分散処理は、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社製)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などを用いて、公知の方法により行うことができる。

50

## 【 0 0 2 7 】

工程 2 では、工程 1 で得られた水系分散体中に含まれる顔料含有ポリマー粒子を構成するポリマー ( a ) を架橋剤により架橋処理することにより、顔料含有架橋ポリマー粒子の水系分散体を得ることができる。好ましい架橋剤及び架橋率は前記のとおりである。

架橋処理の温度は、好ましくは 4 0 以上、より好ましくは 5 0 以上、更に好ましくは 6 0 以上であり、そして、好ましくは 9 5 以下、より好ましくは 8 5 以下、更に好ましくは 7 5 以下である。

架橋処理の時間は、架橋反応の完結と経済性の観点から、好ましくは 0 . 5 時間以上、より好ましくは 1 時間以上、更に好ましくは 3 時間以上であり、そして、好ましくは 1 2 時間以下、より好ましくは 1 0 時間以下、更に好ましくは 8 時間以下である。

10

## 【 0 0 2 8 】

顔料含有 ( 架橋 ) ポリマー粒子の酸価は、顔料の分散安定性を向上させて、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは 5 0 m g K O H / g 以上、より好ましくは 6 0 m g K O H / g 以上、更に好ましくは 7 0 m g K O H / g 以上であり、そして、好ましくは 2 0 0 m g K O H / g 以下、より好ましくは 1 5 0 m g K O H / g 以下、更に好ましくは 1 1 0 m g K O H / g 以下である。顔料含有 ( 架橋 ) ポリマー粒子の酸価は、該粒子を構成するポリマーが架橋構造を有する場合はその架橋構造を有する状態の酸価であり、該粒子を構成するポリマーが架橋構造を有さない場合は顔料分散に用いたポリマーの酸価である。顔料含有 ( 架橋 ) ポリマー粒子の酸価は、実施例に記載の方法により測定される。

20

## 【 0 0 2 9 】

顔料含有 ( 架橋 ) ポリマー粒子の水系分散体中の、顔料含有 ( 架橋 ) ポリマー粒子の平均粒径は、顔料の分散安定性を向上させて、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは 6 0 n m 以上、より好ましくは 7 0 n m 以上、更に好ましくは 8 0 n m 以上、より更に好ましくは 9 0 n m 以上であり、そして、好ましくは 2 0 0 n m 以下、より好ましくは 1 7 0 n m 以下、更に好ましくは 1 3 0 n m 以下である。水系分散体中の顔料含有 ( 架橋 ) 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。

なお、顔料含有 ( 架橋 ) ポリマー粒子は、該粒子の膨潤や収縮、該粒子間の凝集が生じないことが好ましく、本発明のインク中の顔料含有 ( 架橋 ) ポリマー粒子の平均粒径は、前記水系分散体中の平均粒径と同じであることが好ましい。すなわち、本発明のインク中の顔料含有 ( 架橋 ) ポリマー粒子の平均粒径の好ましい態様は、前記水系分散体中の顔料含有 ( 架橋 ) ポリマー粒子の平均粒径の好ましい態様と同様である。

30

## 【 0 0 3 0 】

## &lt; 有機溶剤 ( C - 1 ) &gt;

本発明のインクは、水への溶解度が 2 0 質量 % 以下である有機溶剤 ( C - 1 ) を含有する。有機溶剤 ( C - 1 ) は、低吸液性記録媒体上でのインクドットの表面張力を速やかに低下させ、インクドットの濡れ広がり性の向上に寄与すると考えられる。

有機溶剤 ( C - 1 ) の水への溶解度は、実施例に記載のとおり、2 0 にてイオン交換水 1 0 0 g に対して有機溶剤を少量ずつ添加して攪拌する操作を相分離が目視で確認できるまで繰り返し行った際の添加した該有機溶剤の合計質量から、下記式に従って算出される。

40

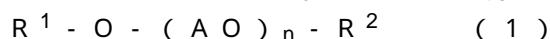
$$\text{水への溶解度 ( 質量 \% )} = ( \text{相分離が目視で確認できるまでに添加した有機溶剤の合計質量 ( g )} / \text{水の質量 ( g )} ) \times 1 0 0$$

有機溶剤 ( C - 1 ) の水への溶解度は、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点、及び記録媒体上でのインクドットの濡れ広がり性を向上させる観点から、好ましくは 0 . 1 質量 % 以上、より好ましくは 0 . 5 質量 % 以上、更に好ましくは 1 質量 % 以上、より更に好ましくは 2 質量 % 以上、より更に好ましくは 3 質量 % 以上、より更に好ましくは 4 質量 % 以上、より更に好ましくは 5 質量 % 以上であり、そして、好ましくは 1 9 質量 % 以下、より好ましくは 1 5 質量 % 以下、更に好ましくは 1 0 質量 % 以下であり、より更に好ましくは 8 質量 % 以下である。

50

## 【 0 0 3 1 】

有機溶剤（C - 1）としては、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点、及び記録媒体上でのインクドットの濡れ広がり性を向上させる観点から、下記式（1）で表されるアルキレングリコール系エーテルが好ましい。



〔式（1）中、 $R^1$ は炭素数3以上の炭化水素基を示し、 $R^2$ は水素原子又は炭素数3以上の炭化水素基を示し、AOは炭素数2又は3のアルキレンオキシ基を示し、 $n$ はAOの平均付加モル数を示し、1以上3以下の数である。〕

## 【 0 0 3 2 】

式（1）において、 $R^1$ は、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点、及び記録媒体上でのインクドットの濡れ広がり性を向上させる観点から、好ましくは3以上12以下のアルキル基、水素原子が炭素数1以上3以下のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、及びベンジル基からなる群から選ばれる1種以上であり、より好ましくは3以上10以下のアルキル基、水素原子が炭素数1以上3以下のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基、及びベンジル基からなる群から選ばれる1種以上であり、更に好ましくは3以上10以下のアルキル基、フェニル基、及びベンジル基からなる群から選ばれる1種以上であり、より更に好ましくは3以上10以下のアルキル基であり、より更に好ましくは3以上6以下のアルキル基である。 $R^1$ がアルキル基である場合、直鎖及び分岐鎖のいずれでもよい。

10

式（1）において、 $R^2$ は、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点、及び記録媒体上でのインクドットの濡れ広がり性を向上させる観点から、好ましくは水素原子及び3以上12以下のアルキル基からなる群から選ばれる1種以上であり、より好ましくは水素原子及び3以上10以下のアルキル基からなる群から選ばれる1種以上であり、更に好ましくは水素原子及び3以上8以下のアルキル基からなる群から選ばれる1種以上であり、より更に好ましくは水素原子及び3以上6以下のアルキル基からなる群から選ばれる1種以上、より更に好ましくは水素原子である。 $R^2$ がアルキル基である場合、直鎖及び分岐鎖のいずれでもよい。

20

式（1）において、AOは、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点、及び記録媒体上でのインクドットの濡れ広がり性を向上させる観点から、好ましくはエチレンオキシ基及び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）からなる群から選ばれる1種以上、より好ましくはプロピレンオキシ基である。

30

式（1）において、 $n$ は、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点、及び記録媒体上でのインクドットの濡れ広がり性を向上させる観点から、好ましくは1以上2以下の数、より好ましくは1である。

## 【 0 0 3 3 】

有機溶剤（C - 1）としては、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点、及び記録媒体上でのインクドットの濡れ広がり性を向上させる観点から、エチレングリコール系グリコールエーテル、プロピレングリコール系グリコールエーテル、及びアルキレングリコール系ジアルキルエーテルからなる群から選ばれる1種以上が好ましく挙げられる。

有機溶剤（C - 1）は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

40

## 【 0 0 3 4 】

エチレングリコール系グリコールエーテルの具体例としては、エチレングリコールモノヘキシルエーテル（水への溶解度1.0質量%）、エチレングリコールモノ2 - エチルヘキシルエーテル（水への溶解度0.2質量%）、エチレングリコールモノフェニルエーテル（水への溶解度2.7質量%）、エチレングリコールモノベンジルエーテル（水への溶解度0.4質量%）等のモノエチレングリコール系グリコールエーテル；ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル（水への溶解度1.7質量%）、ジエチレングリコールモノ2 - エチルヘキシルエーテル（水への溶解度0.3質量%）、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル（水への溶解度3.4質量%）等のジエチレングリコール系グリコールエーテルなどが好ましく挙げられる。

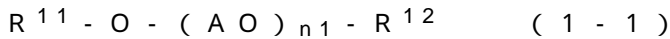
50

## 【 0 0 3 5 】

プロピレングリコール系グリコールエーテルの具体例としては、プロピレングリコールモノブチルエーテル（水への溶解度 6 . 4 質量 % ）、プロピレングリコールモノフェニルエーテル（水への溶解度 0 . 2 質量 % ）等のモノプロピレングリコール系グリコールエーテル；ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル（水への溶解度 1 9 . 0 質量 % ）、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル（水への溶解度 3 . 0 質量 % ）等のジプロピレングリコール系グリコールエーテル；トリプロピレングリコールモノブチルエーテル（水への溶解度 0 . 4 質量 % ）等のトリプロピレングリコール系グリコールエーテルなどが好ましく挙げられる。

## 【 0 0 3 6 】

アルキレングリコール系ジアルキルエーテルは、好ましくは下記式（ 1 - 1 ）で表される。



〔式（ 1 - 1 ）中、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  はそれぞれ独立に炭素数 3 以上の炭化水素基を示し、 $AO$  は炭素数 2 又は 3 のアルキレンオキシ基を示し、 $n1$  は  $AO$  の平均付加モル数を示し、1 以上 3 以下の数である。〕

アルキレングリコール系ジアルキルエーテルの具体例としては、ジエチレングリコールジブチルエーテル（水への溶解度 0 . 3 質量 % ）等が好ましく挙げられる。

## 【 0 0 3 7 】

有機溶剤（ C - 1 ）の沸点は、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点、及び記録媒体上でのインクドットの濡れ広がり性を向上させる観点から、好ましくは 1 2 0 以上、より好ましくは 1 4 0 以上、更に好ましくは 1 6 0 以上であり、そして、好ましくは 2 5 0 以下、より好ましくは 2 4 0 以下、更に好ましくは 2 3 5 以下、より更に好ましくは 2 2 0 以下、より更に好ましくは 2 0 0 以下である。

有機溶剤（ C - 1 ）を 2 種以上用いる場合には、有機溶剤（ C - 1 ）の沸点の値は、各有機溶剤の含有量（質量 % ）で重み付けした加重平均値とする。

## 【 0 0 3 8 】

これらの中でも、有機溶剤（ C - 1 ）は、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点、及び記録媒体上でのインクドットの濡れ広がり性を向上させる観点から、好ましくはエチレングリコール系グリコールエーテル及びプロピレングリコール系グリコールエーテルからなる群から選ばれる 1 種以上であり、より好ましくはモノエチレングリコール系グリコールエーテル、ジエチレングリコール系グリコールエーテル、モノプロピレングリコール系グリコールエーテル、及びジプロピレングリコール系グリコールエーテルからなる群から選ばれる 1 種以上であり、更に好ましくはプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、及びエチレングリコールモノ 2 - エチルヘキシルエーテルからなる群から選ばれる 1 種以上であり、より更に好ましくはプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、及びエチレングリコールモノヘキシルエーテルからなる群から選ばれる 1 種以上であり、より更に好ましくはプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、及びジプロピレングリコールモノブチルエーテルからなる群から選ばれる 1 種以上である。

## 【 0 0 3 9 】

< 水溶性有機溶剤（ C - 2 ） >

本発明のインクは、有機溶剤（ C - 1 ）に加えて、水への溶解度が 2 0 質量 % を超える水溶性有機溶剤（ C - 2 ）（以下、単に「水溶性有機溶剤（ C - 2 ）」ともいう）を更に含有することが好ましい。

水溶性有機溶剤（ C - 2 ）は、有機溶剤（ C - 1 ）をインク中に均一に溶解させ、保存

10

20

30

40

50

安定性及び吐出安定性を向上させ、記録媒体上でのインクドットの濡れ広がり性の更なる向上に寄与すると考えられる。

水溶性有機溶剤（C - 2）の水への溶解度は、前述の有機溶剤（C - 1）の水への溶解度の算出と同様の方法により求められる。

水溶性有機溶剤（C - 2）は、25 で液体であってもよく、固体であってもよい。

#### 【0040】

水溶性有機溶剤（C - 2）としては、有機溶剤（C - 1）以外の、ジオール、3価以上の多価アルコール、及びアルキレングリコール系エーテルからなる群から選ばれる1種以上が好ましく挙げられる。

ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 2 - ヘキサジオール、1, 2 - オクタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 2 - デカンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等が挙げられる。

3価以上の多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

アルキレングリコール系エーテルとしては、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコールモノアルキルエーテル；テトラエチレングリコールモノメチルエーテル等のテトラエチレングリコールモノアルキルエーテル；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル；ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のジプロピレングリコールモノアルキルエーテル；トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のトリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルキレングリコール系モノアルキルエーテルが挙げられる。

#### 【0041】

これらの中でも、水溶性有機溶剤（C - 2）は、好ましくは、有機溶剤（C - 1）以外のジオール及びアルキレングリコール系エーテルからなる群から選ばれる1種以上であり、より好ましくはプロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノメチルエーテルからなる群から選ばれる1種以上である。

保存安定性及び吐出安定性、並びに記録媒体上でのインクドットの濡れ広がり性をバランスよく向上させる観点からは、水溶性有機溶剤（C - 2）は、好ましくはジオールを含み、より好ましくはプロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、及びジエチレングリコールからなる群から選ばれる1種以上を含み、更に好ましくはプロピレングリコールを含む。

記録媒体上でのインクドットの濡れ広がり性を向上させる観点からは、水溶性有機溶剤（C - 2）は、好ましくはアルキレングリコール系エーテルを含み、より好ましくはジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノメチルエーテルからなる群から選ばれる1種以上を含み、更に好ましくはジエチレングリコールモノイソプロピルエーテルである。

#### 【0042】

<ワックスを含有する水不溶性ポリマー粒子>

本発明のインクは、インクの保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点、及び擦過時のインク塗膜の摩擦抵抗を減少させて画像堅牢性を向上させる観点から、ワックスを含有する水不溶性ポリマー粒子を含有する。

本発明において「ワックスを含有する水不溶性ポリマー粒子」とは、ワックスが水不溶

性ポリマー（b）により分散されてなる粒子を意味する。ワックスを含有する水不溶性ポリマー粒子の形態としては、水不溶性ポリマー（b）がワックスを包含した粒子の形態、水不溶性ポリマー（b）とワックスからなる粒子の表面にワックスの一部が露出している粒子の形態、水不溶性ポリマー（b）がワックスの一部に吸着している粒子の形態、及びこれらの混合物が好ましく挙げられる。これらの中でも、水不溶性ポリマー（b）とワックスからなる粒子の表面にワックスの一部が露出している粒子の形態、又は水不溶性ポリマー（b）がワックスの一部に吸着している粒子の形態がより好ましい。

以下、ワックスを含有する水不溶性ポリマー粒子を、単に「ワックス含有ポリマー粒子」ともいう。

本発明においてポリマーの「水不溶性」については、前述のとおりである。

10

#### 【0043】

（ワックス）

ワックスは、天然ワックス及び合成ワックスのいずれであってもよい。

天然ワックスとしては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス；カルナバワックス、キャンドリラワックス、ライスワックス等の植物系ワックス；ラノリン、みつろう等の動物系ワックス等が挙げられる。

合成ワックスとしては、ポリオレフィンワックス、フィッシャー・トロプシュワックス等の合成炭化水素系ワックス；シリコン系ワックス；パラフィンワックス誘導体、モンタンワックス誘導体、マイクロクリスタリンワックス誘導体等の変性ワックス等が挙げられる。

20

ワックスは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

#### 【0044】

ワックスの融点は、記録物の画像堅牢性を向上させる観点から、好ましくは80以上、より好ましくは100以上、更に好ましくは105以上、より更に好ましくは108以上、より更に好ましくは115以上であり、そして、好ましくは150以下、より好ましくは145以下、更に好ましくは140以下、より更に好ましくは130以下である。ワックスの融点は、実施例に記載の方法により測定される。

#### 【0045】

これらの中でも、インクの保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点、インクドットの濡れ広がり性を向上させる観点から、及び記録物の画像堅牢性を向上させる観点から、オレフィン系モノマーを主成分とするポリオレフィンワックスが好ましい。

30

#### 【0046】

ポリオレフィンワックスの主成分であるオレフィン系モノマーとしては、鎖状オレフィン、環状オレフィン等が挙げられるが、炭素数2以上6以下の鎖状オレフィンを主成分とするものが好ましく、エチレン又はプロピレンを主成分とするポリオレフィンワックスがより好ましく、エチレンを主成分とするポリエチレンワックスが更に好ましい。

ここで「エチレン又はプロピレンを主成分とする」とは、ワックスを構成する成分全体に対して、エチレン又はプロピレンの含有量が、好ましくは50質量%以上、より好ましくは65質量%以上、更に好ましくは80質量%以上であることをいう。

酸化ポリオレフィン系ワックスは、高分子量のポリオレフィン系ポリマーを、熱分解等により、所望の分子量に調整しながら、分子内に酸素原子等を導入することにより得ることができるものであり、ポリオレフィンワックスに包含される。

40

すなわち、ポリオレフィンワックスは、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、及び酸化ポリエチレンワックスからなる群から選ばれる1種以上が好ましく、ポリエチレンワックスがより好ましい。

#### 【0047】

ポリオレフィンワックスの重量平均分子量は、上記と同様の観点から、好ましくは400以上、より好ましくは600以上、更に好ましくは800以上であり、そして、好ましくは10,000以下、より好ましくは8,000以下、更に好ましくは6,000以下である。

50

ポリオレフィンワックスの密度は、上記と同様の観点から、好ましくは  $0.890 \text{ g/cm}^3$  以上、より好ましくは  $0.900 \text{ g/cm}^3$  以上、更に好ましくは  $0.910 \text{ g/cm}^3$  以上であり、そして、好ましくは  $0.985 \text{ g/cm}^3$  以下、より好ましくは  $0.980 \text{ g/cm}^3$  以下、更に好ましくは  $0.975 \text{ g/cm}^3$  以下である。

本発明においては、本発明の効果を阻害しない範囲内で、ポリオレフィンワックス以外の他のワックスを含有することができる。

ワックス全量中のポリオレフィンワックスの含有量は、好ましくは70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、より更に好ましくは100質量%である。

#### 【0048】

ポリオレフィンワックスは水系媒体中に分散させた分散液（エマルション）として用いてもよい。ポリオレフィンワックスの製造方法に特に制限はなく、例えば、ポリオレフィン系ワックスと、必要に応じて用いられるその他のワックスと、公知の界面活性剤を混合して乳化する方法が挙げられる。界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤等を用いることができる。

ポリエチレンワックスの市販品の好適例としては、三井化学株式会社製の「ハイワックス」シリーズ、三洋化成工業株式会社製の「サンワックス」シリーズ等が挙げられる。

#### 【0049】

（水不溶性ポリマー（b））

水不溶性ポリマー（b）（以下、「ポリマー（b）」ともいう）は、好ましくはアニオン性基を有するアニオン性ポリマーである。

本発明において「アニオン性基」は、前述のとおりである。

これらの中でも、インクの保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、アニオン性基は、カルボキシ基であることが好ましい。

ポリマー（b）のポリマー骨格としては、ビニル単量体の付加重合により得られるビニル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー等が挙げられる。これらの中でも、ポリマー（b）のポリマー骨格は、インクの保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、好ましくはビニル系ポリマーである。

ポリマー（b）は、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは（b-1）カルボキシ基含有ビニルモノマー由来の構成単位と（b-2）疎水性ビニルモノマー由来の構成単位とを含むビニル系ポリマーであり、更に（b-3）ノニオン性モノマー由来の構成単位を含んでもよい。

#### 【0050】

〔（b-1）カルボキシ基含有ビニルモノマー〕

（b-1）カルボキシ基含有ビニルモノマーは、その電荷反発によってワックス含有ポリマー粒子の分散安定性を向上させ、インクの保存安定性及び吐出安定性の向上に寄与すると考えられる。

（b-1）カルボキシ基含有ビニルモノマーの具体例及び好適例は、ポリマー（a）の欄で説明した（a-1）イオン性ビニルモノマーの具体例及び好適例と同じである。すなわち、（b-1）カルボキシ基含有ビニルモノマーは、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸からなる群から選ばれる1種以上である。

#### 【0051】

〔（b-2）疎水性ビニルモノマー〕

（b-2）疎水性ビニルモノマーは、ポリマー（b）とワックスとの相互作用を高めてワックス含有ポリマー粒子の分散安定性を向上させ、インクの保存安定性及び吐出安定性の向上に寄与すると考えられる。

（b-2）疎水性ビニルモノマーは、好ましくは炭素数1以上22以下のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、及び炭素数6以上22以下の芳香族基を有する芳香族基含有モノマーからなる群から選ばれる1種以上であり、より好ましくは炭素数1以

10

20

30

40

50

上 2 2 以下のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、及びベンジル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる 1 種以上であり、更に好ましくは炭素数 1 以上 2 2 以下のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、スチレン、及びベンジル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる 1 種以上であり、より更に好ましくはメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、スチレン、及びベンジル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる 1 種以上である。

【 0 0 5 2 】

〔（b - 3）ノニオン性ビニルモノマー〕

（b - 3）ノニオン性ビニルモノマーは、水や水溶性有機溶剤との親和性が高い官能基や部位を有するモノマーであり、ワックス含有ポリマー粒子の分散安定性を向上させ、インクの保存安定性及び吐出安定性の向上に寄与すると考えられる。 10

（b - 3）ノニオン性ビニルモノマーとしては、水酸基やポリアルキレングリコール鎖を含むモノマーが挙げられる。

（b - 3）ノニオン性ビニルモノマーの具体例としては、ポリマー（a）と同様に、特開 2 0 1 8 - 8 3 9 3 8 号公報の段落〔0 0 1 8〕に記載のものが挙げられる。これらの中でも、（b - 3）ノニオン性ビニルモノマーは、好ましくはポリエチレングリコール（ $m = 1 \sim 3 0$ ）（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（ $m = 2 \sim 3 0$ ）（メタ）アクリレート、及びメトキシポリエチレングリコール（ $m = 1 \sim 3 0$ ）（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる 1 種以上である。ここで、 $m$  は、アルキレンオキシドの平均付加モル数を示す。 20

上記（b - 1）～（b - 3）成分は、それぞれ、各成分に含まれるモノマー成分を、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

【 0 0 5 3 】

ポリマー（b）中の各モノマー由来の構成単位の含有量は、ワックス含有ポリマー粒子の分散安定性を向上させ、インクの保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、次のとおりである。

ポリマー（b）中の（b - 1）成分由来の構成単位の含有量は、好ましくは 4 質量%以上、より好ましくは 8 質量%以上、更に好ましくは 1 2 質量%以上であり、そして、好ましくは 2 8 質量%以下、より好ましくは 2 4 質量%以下、更に好ましくは 2 0 質量%以下である。 30

ポリマー（b）中の（b - 2）成分由来の構成単位の含有量は、好ましくは 5 0 質量%以上、より好ましくは 6 0 質量%以上、更に好ましくは 7 5 質量%以上であり、そして、好ましくは 9 6 質量%以下、より好ましくは 9 2 質量%以下、更に好ましくは 8 8 質量%以下である。

ポリマー（b）中の（b - 3）成分由来の構成単位の含有量は、好ましくは 4 0 質量%以下、より好ましくは 2 0 質量%以下、更に好ましくは 1 0 質量%以下であり、より更に好ましくは 2 質量%以下であり、より更に好ましくは 0 質量%である。

ポリマー（b）中の（b - 1）成分由来の構成単位と（b - 2）成分由来の構成単位の合計含有量は、好ましくは 6 0 質量%以上、より好ましくは 7 5 質量%以上、更に好ましくは 9 0 質量%以上であり、より更に好ましくは 1 0 0 質量%である。 40

ポリマー（b）中の（b - 1）成分由来の構成単位の（b - 2）成分由来の構成単位に対する質量比〔（b - 1）成分 / （b - 2）成分〕は、好ましくは 0 . 0 5 以上、より好ましくは 0 . 1 以上、更に好ましくは 0 . 1 5 以上であり、そして、好ましくは 1 . 3 以下、より好ましくは 1 以下、更に好ましくは 0 . 8 以下、より更に好ましくは 0 . 5 以下、より更に好ましくは 0 . 3 以下である。

【 0 0 5 4 】

ポリマー（b）の数平均分子量は、好ましくは 8 , 0 0 0 以上、より好ましくは 1 2 , 0 0 0 以上、更に好ましくは 1 6 , 0 0 0 以上であり、そして、好ましくは 8 0 , 0 0 0 以下、より好ましくは 6 0 , 0 0 0 以下、更に好ましくは 4 0 , 0 0 0 以下、より更に好 50

ましくは30,000以下である。ポリマー(b)の数平均分子量は、実施例に記載の方法により測定される。

【0055】

ポリマー(b)の酸価は、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは60mg KOH/g以上、より好ましくは70mg KOH/g以上、更に好ましくは80mg KOH/g以上、より更に好ましくは90mg KOH/g以上、より更に好ましくは100mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは350mg KOH/g以下、より好ましくは300mg KOH/g以下、更に好ましくは250mg KOH/g以下である。ポリマー(b)の酸価は、実施例に記載の方法により測定される。

【0056】

ポリマー(b)がアニオン性基を有するアニオン性ポリマーである場合、該アニオン性基の少なくとも一部は、中和剤を用いて中和されていることが好ましい。これにより、中和後に発現する該アニオン性基の電荷反発力が大きくなり、本発明のインク中のワックス含有ポリマー粒子の凝集を抑制して分散安定性を向上でき、その結果、保存安定性及び吐出安定性を向上させることができると考えられる。

中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、各種有機アミン等が挙げられ、好ましくはアルカリ金属の水酸化物である。

また、ポリマー(b)を予め中和しておいてもよい。

中和剤の使用当量は、ワックス含有ポリマー粒子の分散安定性を確保する観点から、好ましくは30モル%以上、より好ましくは40モル%以上、更に好ましくは50モル%以上、より更に好ましくは60モル%以上であり、そして、好ましくは150モル%以下、より好ましくは100モル%以下、更に好ましくは90モル%以下、より更に好ましくは85モル%以下である。

ここで、中和剤の使用当量は、次式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、中和度と同義であり、次式で中和剤の使用当量が100モル%を超える場合には、中和剤がポリマー(b)のカルボキシ基に対して過剰であることを意味し、この時のポリマー(b)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(g/mol) } / [ { 中和前のポリマー(b)の酸価(mg KOH/g) × 中和前のポリマー(b)の質量(g) } / (56.1 × 1,000) ] ] × 100

なお、本発明において、中和剤の使用当量の計算は、沸点が大気圧下で100以下の中和剤の添加量は算入しない。

【0057】

ポリマー(b)は、適宜合成したものを用いてもよいし、市販品を用いてもよい。

ポリマー(b)を合成する場合には、例えば、(b-1)カルボキシ基含有ビニルモノマー、(b-2)疎水性ビニルモノマー、及び必要に応じて(b-3)ノニオン性ビニルモノマーを含む原料モノマーを溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の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。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に制限はないが、水、低級脂肪族アルコール、メチルエチルケトン等のケトン類、エーテル類、エステル類等の極性溶媒が好ましい。

重合の際には、アゾ化合物、過硫酸塩等の重合開始剤やメルカプタン類等の重合連鎖移動剤を用いることができる。重合温度は、使用する重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるが、好ましくは30以上、より好ましくは50以上であり、そして、好ましくは100以下、より好ましくは90以下である。

【0058】

(ワックス含有ポリマー粒子の製造)

ワックス含有ポリマー粒子の製造方法としては、ポリマー(b)及びワックスを含む混合物を分散処理してワックス含有ポリマー粒子の水系分散体として得る方法等が挙げられる。具体的には、予め調製したポリマー(b)の水分散液とワックスとを混合してなる混

10

20

30

40

50

合物を分散処理する方法が好ましい。

分散処理は、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社製）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などを用いて、公知の方法により行うことができる。

【0059】

ワックス含有ポリマー粒子の水系分散体中の、ワックス含有ポリマー粒子の平均粒径は、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは20nm以上、より好ましくは40nm以上、更に好ましくは80nm以上であり、そして、好ましくは250nm以下、より好ましくは200nm以下、更に好ましくは150nm以下、より更に好ましくは130nm以下である。ワックス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。

10

なお、ワックス含有ポリマー粒子は、該粒子の膨潤や収縮、該粒子間の凝集が生じないことが好ましく、本発明のインク中のワックス含有ポリマー粒子の平均粒径は、前記水系分散体中の平均粒径と同じであることが好ましく、本発明のインク中のワックス含有ポリマー粒子の平均粒径の好ましい態様は、前記水系分散体中のワックス含有ポリマー粒子の平均粒径の好ましい態様と同様である。

【0060】

<水>

本発明のインクは、水を含有する。

本発明のインクに用いる水としては、意図しない物質の混入を防ぐ観点から、純水又はイオン交換水が好ましい。

20

【0061】

本発明のインクは、記録媒体への濡れ性を向上させる観点から、界面活性剤を更に含有してもよい。界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、アセチレングリコール系界面活性剤、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル型界面活性剤、多価アルコール型界面活性剤、脂肪酸アルカノールアミド、シリコン系ノニオン性界面活性剤、フッ素系ノニオン性界面活性剤等が挙げられる。これらの中でも、アセチレングリコール系界面活性剤及びポリオキシアルキレンアルキルエーテル型界面活性剤からなる群から選ばれる1種以上が好ましく、例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール及びそのエチレンオキシド付加物、並びにポリオキシエチレンアルキルエーテルからなる群から選ばれる1種以上がより好ましく挙げられる。

30

ノニオン性界面活性剤の市販品としては、日信化学工業株式会社及び Air Products & Chemicals社製の「サーフィノール」シリーズ、川研ファインケミカル株式会社製の「アセチレノール」シリーズ、花王株式会社製の「エマルゲン」シリーズ等が挙げられる。

界面活性剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0062】

本発明のインクは、その用途に応じて、任意成分として、pH調整剤、粘度調整剤、消泡剤、防腐剤、防錆剤等の各種添加剤を含有することができる。その場合、水の含有量の一部を各種添加剤等の成分に置き換えて含有することができる。

40

【0063】

(本発明のインク中の各成分の含有量)

本発明のインク中の顔料の含有量は、画像濃度を向上させる観点から、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、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは12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%以下である。

本発明のインク中の顔料及びポリマー(a)の合計含有量に対する顔料の含有量の質量比[顔料/(顔料+ポリマー(a))]は、顔料の分散安定性を向上させ、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.5以上

50

、更に好ましくは0.7以上であり、そして、好ましくは0.9以下、より好ましくは0.85以下、更に好ましくは0.8以下である。

本発明インク中の顔料含有（架橋）ポリマー粒子の含有量は、画像濃度を向上させる観点から、好ましくは2質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは4質量%以上であり、そして、保存安定性及び吐出安定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12質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

【0064】

本発明のインク中の有機溶剤（C-1）の含有量は、記録媒体上でのインクドットの濡れ広がり性を向上させる観点から、好ましくは0.3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、より更に好ましくは3質量%以上、より更に好ましくは4質量%以上であり、そして、保存安定性及び吐出安定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12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。

10

本発明のインク中の水溶性有機溶剤（C-2）の含有量は、有機溶剤（C-1）をインク中に均一に溶解させ、インクの保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点、及び記録媒体上でのインクドットの濡れ広がり性を向上させる観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上、より更に好ましくは15質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは27質量%以下、更に好ましくは25質量%以下、より更に好ましくは23質量%以下である。

【0065】

20

本発明のインク中の有機溶剤（C-1）及び水溶性有機溶剤（C-2）の合計含有量に対する有機溶剤（C-1）の質量比〔有機溶剤（C-1）/〔有機溶剤（C-1）+水溶性有機溶剤（C-2）〕〕は、インクドットの濡れ広がり性を向上させる観点から、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0.07以上、より更に好ましくは0.1以上、より更に好ましくは0.15以上であり、そして、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは0.7以下、より好ましくは0.5以下、更に好ましくは0.3以下である。

【0066】

本発明のインク中のワックスの含有量は、記録物の画像堅牢性を向上させる観点から、好ましくは0.3質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは0.6質量%以上、より更に好ましくは0.8質量%以上であり、そして、インクの保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点、及びインクドットの濡れ広がり性を向上させる観点から、好ましくは4質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは2.5質量%以下、より更に好ましくは2質量%以下である。

30

本発明のインク中のポリマー（b）の含有量に対するワックスの含有量の質量比〔ワックス/ポリマー（b）〕は、ワックスによる、記録物に形成されたインク塗膜の擦過時における摩擦抵抗を低下させる作用を発現させて画像堅牢性を向上させる観点から、好ましくは0.5以上、より好ましくは1以上、更に好ましくは3以上であり、そして、ワックス含有ポリマー粒子の分散安定性を向上させ、保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点、及びインクの濡れ広がり性も向上させる観点から、好ましくは15以下、より好ましくは10以下、更に好ましくは8以下、より更に好ましくは6以下である。

40

本発明のインク中のワックス含有ポリマー粒子の含有量は、インクの保存安定性及び吐出安定性と記録物の画像堅牢性とを両立させる観点から、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1.1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8質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは3質量%以下、より更に好ましくは2質量%以下、より更に好ましくは1.5質量%以下である。

【0067】

本発明のインク中の有機溶剤（C-1）の含有量に対するワックスの含有量の質量比〔ワックス/有機溶剤（C-1）〕は、記録物の画像堅牢性を向上させる観点から、好まし

50

くは 0.05 以上、より好ましくは 0.1 以上、更に好ましくは 0.15 以上であり、そして、インクの保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点、及びインクの濡れ広がり性を向上させる観点から、好ましくは 1 以下、より好ましくは 0.8 以下、更に好ましくは 0.6 以下、より更に好ましくは 0.4 以下である。

本発明のインク中の顔料の含有量に対するワックスの含有量の質量比 [ワックス / 顔料] は、インクの保存安定性及び吐出安定性を向上させる観点、インクの濡れ広がり性を向上させる観点、及び記録物の画像堅牢性を向上させる観点から、好ましくは 0.1 以上、より好ましくは 0.15 以上、更に好ましくは 0.2 以上であり、そして、前記と同様の観点から、好ましくは 1 以下、より好ましくは 0.75 以下、更に好ましくは 0.5 以下である。

#### 【0068】

本発明のインク中の界面活性剤の含有量は、好ましくは 0.2 質量% 以上、より好ましくは 0.4 質量% 以上、更に好ましくは 0.6 質量% 以上であり、そして、好ましくは 5 質量% 以下、より好ましくは 3 質量% 以下、更に好ましくは 2 質量% 以下である。

本発明のインク中の水の含有量は、好ましくは 40 質量% 以上、より好ましくは 50 質量% 以上、更に好ましくは 60 質量% 以上であり、そして、好ましくは 85 質量% 以下、より好ましくは 80 質量% 以下、更に好ましくは 75 質量% 以下である。

#### 【0069】

本発明インクの 32 における粘度は、吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは 2 mPa·s 以上、より好ましくは 3 mPa·s 以上、更に好ましくは 5 mPa·s 以上であり、そして、好ましくは 12 mPa·s 以下、より好ましくは 9 mPa·s 以下、更に好ましくは 7 mPa·s 以下である。水系インクの粘度は、E 型粘度計を用いて測定できる。

本発明インクの 20 における pH は、吐出安定性を向上させる観点から、好ましくは 7 以上、より好ましくは 7.5 以上、更に好ましくは 8 以上である。また、部材耐性、皮膚刺激性の観点から、pH は、好ましくは 11 以下、より好ましくは 10 以下、更に好ましくは 9.5 以下である。水系インクの pH は、前記インクの pH は、常法により測定できる。

#### 【0070】

##### [インクジェット記録方法]

本発明のインクは、 piezo 式等の公知のインクジェット記録装置に装填し、記録媒体にインク液滴として吐出させて画像等を記録するインクジェット記録方法に用いることが好ましい。

本発明のインクは、低吸液性記録媒体及び高吸液性記録媒体のいずれにも用いることができるが、インクの濡れ広がり性及び画像堅牢性の観点から、低吸液性記録媒体に記録するインクジェット記録方法に用いることが好ましい。

本発明インクは、低吸液性記録媒体へのインクジェット記録においても、インクドットの濡れ広がり性に優れ、画像堅牢性に優れた記録物を得ることができる。

低吸液性記録媒体としては、低吸液性のコート紙、アート紙、及び非吸液性の樹脂フィルムが挙げられる。

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、透明合成樹脂フィルムが挙げられ、例えば、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン、ナイロン等のフィルムが挙げられる。これらのフィルムは、二軸延伸、一軸延伸、無延伸のフィルムであってもよい。これらの中でも、ポリエステルフィルム、延伸ポリプロピレンフィルムが好ましく、コロナ放電処理されたポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム、コロナ放電処理された二軸延伸ポリプロピレン (OPP) フィルム等がより好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0071】

以下の調製例、製造例、実施例及び比較例において、「部」は特記しない限り「質量部

10

20

30

40

50

」である。なお、各物性等の測定方法は以下のとおりである。

#### 【0072】

##### (1) ポリマーの数平均分子量の測定

ゲル浸透クロマトグラフィー法により求めた。測定条件を下記に示す。

GPC装置：東ソー株式会社製「HLC-8320GPC」

カラム：東ソー株式会社製の「TSKgel SuperAWM-H」、「TSKgel SuperAW3000」、及び「TSKgel guardcolumn SuperAW-H」

溶離液：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60mmol/Lと50mmol/Lの濃度となるように溶解した液

流速：0.5mL/min

標準物質：分子量既知の単分散ポリスチレンキット「PStQuick B(F-550、F-80、F-10、F-1、A-1000)」、及び「PStQuick C(F-288、F-40、F-4、A-5000、A-500)」(以上、東ソー株式会社製)

測定サンプルは、ガラスバイアル中にポリマー0.1gを前記溶離液10mL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製、0.2μm、アドバンテック株式会社製)で濾過した液を用いた。

#### 【0073】

##### (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0.1N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。前記水酸化カリウム/エタノール溶液の終点までの滴定量から酸価(mg KOH/g)を算出した。

#### 【0074】

##### (3) 水系分散体中の顔料含有(架橋)ポリマー粒子の酸価の測定

顔料含有(架橋)ポリマー粒子の水系分散体2gを50gのイオン交換水で希釈し、0.1Nの水酸化ナトリウム/エタノール溶液を3mL添加し、そこへ0.1Nの塩酸を徐々に滴下し、電位差滴定法によりpHの変曲点を2か所測定した後、2点間の0.1Nの塩酸の滴下量の差から酸のモル数を計算した。この酸のモル数と、水系分散体における顔料含有(架橋)ポリマー粒子の固形分、並びに該粒子を構成する顔料及びポリマーの比率とから、該ポリマーの酸価を算出し、これを水系分散体中の顔料含有(架橋)ポリマー粒子の酸価(mg KOH/g)とした。

#### 【0075】

##### (4) 水系分散体中の顔料含有(架橋)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(大塚電子株式会社製、商品名：ELS-8000)を用いて、動的光散乱法により粒径を測定し、キュムラント法解析により算出した。

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)を入力した。測定サンプルには、水系顔料分散体をスクリー管(マルエム株式会社製、No.5)に計量し、固形分濃度が $2 \times 10^{-4}$ 質量%になるように水を加えてマグネチックスターラーを用いて25℃で1時間攪拌したものをを用いた。

#### 【0076】

##### (5) ワックスの融点の測定

ワックスの融点は、JIS K 0064に準拠した装置により測定した。具体的には、示差走査熱量計(Q20、テイー・エイ・インスルメント社製)を用いて、試料を200℃まで昇温し、その温度から降温速度10℃/minで0℃まで冷却した。次に、試料を昇温速度10℃/minで昇温し、200℃まで熱量を測定した。観測された融解熱ピ

10

20

30

40

50

ークのうち、ピーク面積が最大のピークの温度を融解の最大ピーク温度とし、該ピーク温度を融点とした。

【0077】

(6) 水系分散体中のワックス含有ポリマー粒子の平均粒径の測定

ワックス分散体中のポリマー粒子の平均粒径(平均分散粒径)は、マイクロトラック粒度分析計(UPA、日機装株式会社製)を用いて測定した。

【0078】

(7) 固形分濃度の測定

30 mLのポリプロピレン製容器(径:40 mm、高さ:30 mm)にデシケーター中で恒量化した硫酸ナトリウム10.0 gを量り取り、そこへサンプル約1.0 gを添加して、混合させた後、正確に秤量し、105℃で2時間維持して、揮発分を除去し、デシケーター内で更に15分間放置し、質量を測定した。揮発分除去後のサンプルの質量を固形分として、添加したサンプルの質量で除して固形分濃度とした。

10

【0079】

(8) 有機溶剤の水への溶解度の測定

イオン交換水100 gを容器に入れ、これに対して20℃で、有機溶剤を少量ずつ添加し攪拌する操作を相分離が目視で確認できるまで繰り返し行い下記式にて各種有機溶剤の水への溶解度を算出した。

水への溶解度(質量%) = (相分離が目視で確認できるまでに添加した有機溶剤の合計質量(g) / 水の質量(g)) × 100

20

100 gの水に対して100 gの有機溶剤を添加しても相分離が見られない場合は有機溶剤の水への溶解度は「100質量%以上」と表記する。

【0080】

製造例1(水不溶性ポリマー(i)の製造)

アクリル酸14部、エチルアクリレート11部、及びスチレン75部を混合してモノマー混合液を調製した。反応容器内に、メチルエチルケトン(以下、「MEK」と表記する)10部、2-メルカプトエタノール(重合連鎖移動剤)0.2部、及び前記モノマー混合液の10質量%を入れて混合し、窒素ガス置換を十分に行った。

一方、滴下ロートに、前記モノマー混合液の残りの90質量%、前記重合連鎖移動剤0.2部、MEK30部及びアゾ系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)、富士フイルム和光純薬株式会社製、商品名:V-65)1.1部の混合液を入れ、窒素雰囲気下、反応容器内の前記モノマー混合液を攪拌しながら65℃まで昇温し、滴下ロート中の混合液を3時間かけて滴下した。滴下終了から65℃で2時間経過後、前記重合開始剤0.1部をMEK2部に溶解した溶液を加え、更に65℃で2時間、70℃で2時間熟成させた後に減圧乾燥して水不溶性ポリマー(i)(数平均分子量:24,000、酸価:109 mg KOH/g)を得た。

30

【0081】

製造例2、3(水不溶性ポリマー(ii)及び(iii)の製造)

製造例1において、表1に示すモノマー組成に変更した以外は、製造例1と同様にして水不溶性ポリマー(ii)及び(iii)を得た。水不溶性ポリマー(ii)及び(iii)の数平均分子量及び酸価を表1に示す。

40

【0082】

【表 1】  
表 1

		製造例		
		1	2	3
水不溶性ポリマーの種類		( i )	( ii )	( iii )
モノマー 組成 (%)	アクリル酸	14		
	メタクリル酸		14	14
	メチルメタクリレート		56	26
	エチルアクリレート	11		
	ステアリルメタクリレート		15	
	スチレン	75	15	
	ベンジルメタクリレート			60
ポリマー 物性	数平均分子量	24000	18000	26000
	酸価 (mgKOH/g)	109	98	91

10

## 【 0 0 8 3 】

調製例 I ( 顔料含有架橋ポリマー粒子の水分散体 P 1 の調製 )

( ポリマーの水分散液の調製 )

ポリマー ( a ) として製造例 1 で得られた水不溶性ポリマー ( i ) 3 2 部をイオン交換水 2 0 2 部と混合し、更に、5 N 水酸化ナトリウム水溶液 ( 水酸化ナトリウム固形分 1 6 . 9 質量 % ) 9 . 4 部を加え、ポリマー ( a ) 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 5 モル % になるように中和し ( 中和度 6 5 モル % )、温浴を用いて 9 0 まで加熱し、1 時間攪拌を行うことでポリマーを水中に完全に分散させた後、室温 ( 2 5 ) まで冷却し、ポリマーの水分散液を得た。

20

( 工程 1 )

上記で得られたポリマーの水分散液に、カーボンブラック顔料 ( C B 、 C . I . ピグメント・ブラック 7 、キャボットケミカル社製、商品名：モナーク 8 0 0 ) 1 0 0 部を加え、ディスパー ( 浅田鉄工株式会社製、商品名：ウルトラディスパー ) を用いて、2 0 でディスパー翼を 6 , 0 0 0 r p m で回転させる条件で 3 時間攪拌した。次いで、イオン交換水 1 2 4 部を加え、マイクロフルイダイザー ( M i c r o f l u i d i c s 社製、商品名 ) で 1 5 0 M P a の圧力で 1 5 パス分散処理した。得られた分散液を 5 0 0 m L アングルローターに投入し、高速冷却遠心機 ( 日立工機株式会社製、商品名：h i m a c C R 2 2 G 、設定温度 2 0 ) を用いて 3 , 6 6 0 r p m で 2 0 分間遠心分離した後、液相部分を回収してアセチルセルロース製 5 μ m のメンブランフィルターで濾過して顔料含有ポリマー粒子の水分散体 ( 固形分濃度：2 5 質量 % ) を得た。

30

( 工程 2 )

工程 1 で得られた顔料含有ポリマー粒子の水分散体 1 0 0 部をねじ口付きガラス瓶に取り、イオン交換水 2 6 部を加え、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、商品名：デナコール E X - 3 2 1 、エポキシ当量：1 4 0 ) 0 . 2 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。このとき、ポリマー ( a ) 中に含まれるカルボキシ基の総数の 1 5 % と反応できるエポキシ量の架橋剤量にて架橋処理を行った ( 架橋率：1 5 モル % ) 。5 時間経過後、分散液を室温 ( 2 5 ) まで降温し、前記 5 μ m フィルターで濾過して、顔料含有架橋ポリマー粒子 ( 酸価：8 7 m g K O H / g ) の水分散体 P 1 ( 固形分濃度：2 0 質量 % 、顔料の含有量：1 5 . 1 質量 % 、架橋ポリマー ( a ' ) の含有量：4 . 9 質量 % 、平均粒径：1 0 5 n m ) を得た。

40

## 【 0 0 8 4 】

調製例 II - 1 ( ワックス含有ポリマー粒子の水分散体 W 1 の調製 )

ポリマー ( b ) として製造例 1 で得られた水不溶性ポリマー ( i ) 2 0 部に、該ポリマー ( i ) のカルボキシ基を中和する中和剤として 5 N 水酸化ナトリウム水溶液 ( N a O H

50

固形分：16.9質量%)5.9部を加え中和した(中和剤の使用当量：65モル%)。

更にイオン交換水240部を加え、その中にポリエチレンワックス(三井化学株式会社製、商品名：ハイワックス200P、融点：122、密度：0.970g/cm<sup>3</sup>、重量平均分子量：2,000)80部を85~95で加熱溶解して混合物を得た。

次いで、得られた混合物を90~95に保持しながら、超音波ホモジナイザーを用いて30分間分散処理を行った後、室温まで冷却し、マイクロフルイダイザー(Microfluidics社製、商品名)で200MPaの圧力で3パス分散処理して分散物を得た。得られた分散物にイオン交換水を加えて、ワックス含有ポリマー粒子の水分散体W1(固形分濃度：20質量%、ワックスの含有量：16質量%、ポリマー(b)の含有量：4質量%、平均粒径：90nm)を得た。

10

【0085】

調製例II-2~II-7(ワックス含有ポリマー粒子の水分散体W2~W7の調製)

調製例II-1において、分散物の調製の際の配合組成を表2に示すように変更した以外は同様にして、ワックス含有ポリマー粒子の水分散体W2~7を得た。

表2に示すワックスを以下に示す。

- ・HW200P：ポリオレフィンワックス、三井化学株式会社製、商品名：ハイワックス200P
- ・HW110P：ポリオレフィンワックス、三井化学株式会社製、商品名：ハイワックス110P
- ・TW-131：カルナバワックス、東亜合成株式会社製、商品名：TOWAX-131

20

【0086】

【表2】

表2

		調製例							
		II-1	II-2	II-3	II-4	II-5	II-6	II-7	
ワックス含有ポリマー粒子の水分散体の種類		W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	
分散物の配合組成(質量部)	ポリマー(b)	水不溶性ポリマー(i)	20	10	80			20	20
		水不溶性ポリマー(ii)				20			
		水不溶性ポリマー(iii)					20		
	5N水酸化ナトリウム水溶液(NaOH固形分:16.9質量%)		5.9	3.0	23.6	4.9	4.9	5.9	5.9
	(NaOH固形分)		1.0	0.5	4.0	0.8	0.8	1.0	1.0
	イオン交換水		240	240	240	240	240	240	240
	ワックス	HW200P	80	80	80	80	80		
HW110P							80		
TW-131								80	
ワックス含有ポリマー粒子の水分散体	固形分濃度(質量%)		20	22	20	20	20	20	20
	ワックスの含有量(質量%)		16	20	10	16	16	16	16
	ポリマー(b)の含有量(質量%)		4	2	10	4	4	4	4
	平均粒径(nm)		90	88	94	92	96	95	97

30

40

【0087】

実施例1

調製例Iで得られた顔料含有架橋ポリマー粒子の水分散体P1 22.8部、調製例II-1で得られたワックス含有ポリマー粒子の水分散体W1 6.3部、プロピレングリコールモノブチルエーテル(日本乳化剤株式会社製)(以下、「BFG」と表記する)5.0部、プロピレングリコール(AGC株式会社製)(以下、「PG」と表記する)20.0部、ノニオン性界面活性剤として、アセチレングリコール系界面活性剤(日信化学工業株式会社製、商品名：サーフィノール104PG50、PG(50質量%)溶液)0.8部

50

(有姿)及びポリオキシエチレンラウリルエーテル(花王株式会社製、商品名:エマルゲン120)0.5部を配合し、さらに合計量が100部となるようイオン交換水を添加して混合し、得られた混合液を1.2µmのフィルター(アセチルセルロース膜、外径2.5cm、富士フィルム株式会社製)を取り付けた容量25mL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1を得た。

【0088】

実施例2~19及び比較例1、2

表3に示す配合組成に変更した以外は実施例1と同様にして、実施例2~19及び比較例1、2の水系インクを得た。

表3に示す各成分を以下に示す。

10

[自己分散顔料]

・CAB-O-JET300:キャボットコーポレーション社製

[有機溶剤]

[有機溶剤(C-1)]

・BFG:プロピレングリコールモノブチルエーテル、日本乳化剤株式会社製  
 ・PFDG:ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、日本乳化剤株式会社製  
 ・BFDG:ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、日本乳化剤株式会社製  
 ・HeG:エチレングリコールモノヘキシルエーテル、日本乳化剤株式会社製  
 ・EHG:エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、日本乳化剤株式会社製  
 なお、有機溶剤(C-1)の水への溶解度は表2中に示す。

20

[水溶性有機溶剤(C-2)]

・PG:プロピレングリコール、AGC株式会社製  
 ・iPDG:ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、日本乳化剤株式会社製  
 ・BDG:ジエチレングリコールモノブチルエーテル、日本乳化剤株式会社製

【0089】

得られた水系インクについて、下記の方法で、保存安定性、吐出安定性、画像堅牢性、及びインクドットの濡れ広がり性を評価した。結果を表3に示す。

【0090】

<保存安定性の評価>

各水系インクを70℃環境下で28日間保管し、保管前後の各水系インクについて、E型粘度計(東機産業株式会社製)を用いて32℃のインク粘度を測定し、下記式により粘度変化率を算出し、保存安定性を評価した。

30

$$\text{粘度変化率}(\%) = \left[ \frac{\text{保管後のインク粘度}}{\text{保管前のインク粘度}} \right] \times 100$$

粘度変化率が低いほど保存安定性が優れている。粘度変化率の数値が140%以下であれば、実用上使用できる。

【0091】

<吐出安定性の評価>

各水系インクを用いて、以下のインクジェット記録方式により、A4サイズのコート紙(王子製紙株式会社製、商品名:OKトップコート+)に、画像を形成した。

(インクジェット記録方式)

40

温度25±1℃、相対湿度30±5%の環境で、インクジェットヘッド(京セラ株式会社製、商品名:KJ4B-HD06MHG-STDV、ピエゾ式)を装備した印刷評価装置(株式会社トライテック製)に水系インクを充填した。ヘッド電圧26V、周波数10kHz、吐出液適量12pL、ヘッド温度32℃、解像度600dpi、吐出前フラッシング回数200発、負圧-4.0kPaを設定し、記録媒体の長手方向と搬送方向が同じになる向きに、記録媒体を搬送台に減圧で固定した。前記印刷評価装置に印刷命令を転送し、Duty100%のベタ画像を印刷した。

その後、30分間印刷評価装置を停止させインクジェットヘッドを大気暴露させた。30分経過後、インクジェットヘッドからインクを一度ページし、ワイプ後に印刷を再開した際のノズル欠け状態を観察し、下記式によりノズル回復率(%)を算出し、吐出安定性

50

を評価した。

ノズル回復率(%) = (正常吐出ノズル数 / 全ノズル数) × 100

ノズル回復率(%)が大きいほど吐出安定性が優れている。ノズル回復率(%)の数値が90%以上であれば、実用上使用できる。

【0092】

<画像堅牢性の評価>

上記の吐出安定性におけるインクジェット記録方式と同様の方法でDuty 100%のベタ画像を印刷して記録物を得た。得られた記録物を24時間静置した後に、学振形摩耗試験機(株式会社大栄科学精器製作所製、商品名:RT-300)を用いて、2×2cmに切り取られた無印刷のコート紙(OKトップコート+)を印刷面に乗せ、荷重10Nで10往復させることで、無印刷のコート紙へのインクの転写した画像濃度を確認した。転写した画像濃度が低いほど画像堅牢性が優れている。転写した画像濃度の数値が0.2以下であれば、実用上使用できる。

10

【0093】

<インクドットの濡れ広がり性の評価>

温度25±1、相対湿度30±5%の環境で、インクジェットヘッド(FUJIFILM Dimatix社製、商品名:Samba G3L、ピエゾ式)を備えたインクジェットプリンター(Image Expert社製、商品名:Jet expert)に各水系インクを充填した。ヘッド電圧30V、周波数20kHz、プッシュプル型駆動波形、インク吐出量2.0pLに調整した後、解像度1200dpiにてコート紙(OKトップコート+)に、画像濃度が6%となるように画像を印刷した。

20

得られた記録物を光学顕微鏡にて観察し、インクドットの直径を測定し、この値をドット径として記録した。

解像度1200dpiで紙面をむらなく印刷するためには、計算上30μmのドット径が必要となるが、インクジェットヘッド由来の着弾精度もあるため、ドット径が30μmではスジ(白抜け)等の原因になる場合がある。そのため、ドットの濡れ広がり性は、ドット径が31μm以上であれば実用上使用できると判断した。

【0094】

30

40

50

【表 3】

表 3	水系インクの種類	実施例																	比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	1	2	
水系インクの配合組成(質量部)	顔料含有有機ポリアー粒子の水分散体の種類	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	P1	
	顔料含有有機ポリアー粒子	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	自己分散顔料	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	
	カブラス含有ポリアー粒子の水分散体の種類	W1	W1	W1	W6	W7	W2	W3	W4	W5	W1	W1	W1	W1	W1	W1	W1	W1	W1	W1	W1	W1	
	HW200P(融点122°C)	1.00	0.50	3.00			1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
	HW110P(融点109°C)				1.00																		
	TW-131(融点109°C)					1.00																	
	水不溶性ポリアー(i)	0.25	0.13	0.75	0.25	0.25	0.10	1.00			0.25										0.25	0.25	0.25
	水不溶性ポリアー(ii)																						
	水不溶性ポリアー(iii)										0.25												
有機溶剤	BFG(溶解度6.4質量%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	PFDDG(溶解度19質量%)												5.0										
	BFDG(溶解度3.0質量%)													5.0									
	HeG(溶解度1.0質量%)														2.0								
	EHG(溶解度0.2質量%)															0.5							
	PG(溶解度100質量%以上)	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	
	IPDG(溶解度100質量%以上)																	20.0					
	BDG(溶解度100質量%以上)																		20.0				
	界面活性剤	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	
	イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	
水系インク	ワックス含有ポリアー粒子の含有量(質量%)	1.25	0.63	3.75	1.25	1.25	1.10	2.00	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	
	質量比[ワックス/ポリアー(6)]	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	10.0	1.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	質量比[ワックス/有機溶剤(C-1)]	0.20	0.10	0.60	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.40	0.13	0.20	0.20	0.50	2.00	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
	質量比[ワックス/顔料]	0.25	0.13	0.75	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	
	/[有機溶剤(G-1)+水溶性有機溶剤(G-2)]	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.11	0.27	0.20	0.20	0.09	0.02	0.20	0.20	0.20	0.20	0.00	0.20	
評価結果	吐出安定性	101	100	109	102	104	107	100	103	106	100	106	102	110	112	118	107	109	103	138	101	132	
	吐出安定性	98	100	92	96	95	96	99	95	93	99	94	98	93	92	90	93	91	97	91	99	82	
	画像堅牢性	0.05	0.14	0.02	0.07	0.09	0.03	0.16	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.05	0.18	0.05	0.02	
インクドットの濡れ広がり性(ドット径[μm])	35	37	32	33	31	33	36	34	34	32	34	32	33	32	31	38	37	36	31	28	33		

\* 表3中の水系インクの配合組成の値は、固形分又は有効成分の量(質量部)を示す。  
 表3中のイオン交換水の配合量は、インクの全量を100質量部としたときの質量(質量部)である。

【0095】

表3から、実施例の水系インクは、比較例1の水系インクと比較して、ドット径が大きく、インクドットの濡れ広がり性に優れ、比較例2の水系インクと比較して、吐出安定性に優れることが分かる。このことから、本発明によれば、保存安定性及び吐出安定性に優れ、かつ、低吸液性記録媒体への記録においても、インクドットの濡れ広がり性に優れ、画像堅牢性に優れた記録物を得ることができることが分かる。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(72)発明者 黒田 晃弘

和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

F ターム (参考) 2C056 EA04 EA13 FB01 FC02  
2H186 BA08 DA12 FB07 FB11 FB15 FB22 FB29 FB48 FB58  
4J039 AD03 AD09 BA04 BB01 BC09 BC13 BC14 BE01 BE12 BE28  
CA06 EA19 EA34 EA44 EA46 GA24