

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 11 月 5 日(05.11.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/166808 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 17/00 (2006.01) C09D 11/322 (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01) B41M 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/061672
- (22) 国際出願日: 2015 年 4 月 16 日(16.04.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-093646 2014 年 4 月 30 日(30.04.2014) JP
特願 2014-099491 2014 年 5 月 13 日(13.05.2014) JP
特願 2014-120513 2014 年 6 月 11 日(11.06.2014) JP
特願 2014-149728 2014 年 7 月 23 日(23.07.2014) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川原田 雪彦(KAWAHARADA Yukihiro);
〒3628577 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室 4 4
7 2 番地 1 D I C 株式会社 埼玉工場内 Saita-
ama (JP). 鍋 卓哲(NABE Takaaki); 〒3628577 埼玉
県北足立郡伊奈町大字小室 4 4 7 2 番地 1 D
I C 株式会社 埼玉工場内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 河野通洋(KONO Michihiro); 〒1010063 東
京都千代田区神田淡路町二丁目 1 0 1 番地 ワ
テラストワー D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: AQUEOUS PIGMENT DISPERSION AND AQUEOUS INK

(54) 発明の名称: 水性顔料分散体および水性インク

(57) Abstract: The present invention is: an aqueous pigment dispersion comprising at least a pigment, an anionic group-containing organic polymer compound, and bio-nanofibers having a mean diameter of 1 to 100 nm and an aspect ratio of 100 or higher; and an aqueous ink for which such aqueous pigment dispersion is used. Preferably, the bio-nanofibers are cellulose nanofibers or chitosan nanofibers, and the anionic group-containing organic polymer compound is at least one species selected from the group consisting of acrylic-based resins having an anionic group, polyurethane-based resins having an anionic group, and polysaccharide derivatives having an anionic group.

(57) 要約: 少なくとも顔料と、アニオン性基含有有機高分子化合物と、平均直径が 1 nm 以上 100 nm 以下であり且つアスペクト比が 100 以上であるバイオナノファイバーとを含んでなる水性顔料分散体、及び該水性顔料分散体を用いた水性インク。バイオナノファイバーはセルロースナノファイバー又はキトサンナノファイバーであり、アニオン性基含有有機高分子化合物が、アニオン性基を有するアクリル系樹脂、アニオン性基を有するポリウレタン系樹脂、及びアニオン性基を有する多糖類誘導体からなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。



WO 2015/166808 A1

明 細 書

発明の名称：水性顔料分散体および水性インク

技術分野

[0001] 本発明はバイオナノファイバーを含有する水性顔料分散体等およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、水性インク組成物（以下、「水性インク」と表記する場合もある）はその安全性と環境負荷が少ないことから幅広い分野で有機溶剤系インクに取って代わってきており、特にオフィス等の閉めきられた空間でも使用できるインクとして、臭いのない水性インクが必要不可欠になっている。

水性インクは、オフセット印刷方式、グラビア印刷方式、あるいはインクジェット記録方式等様々な印刷方式に適用されるが、中でもインクジェット記録方式はオンデマンド印刷が可能なることから、オフィス等で使用される電子写真（トナー）方式の代替を目的とし現在数多くの検討がなされている。

[0003] インクジェット記録方式を使用した水性インクの要求物性として、形成される画像の発色性（光学濃度）と耐擦過性との両立がある。これに対しては画像形成用インクと固定化用インク（処理剤とも呼ばれる）を用いた2液反応システムが知られている（例えば特許文献1～3参照）。しかしながら2液反応システムの場合、事実上、画像形成用インクと固定化用インクとの2段階印刷となるため、電子写真（トナー）方式と同等レベル以上の高速印刷を実現することが困難であった。

[0004] 一方、バイオナノファイバーとは、セルロースやキチン・キトサンをナノレベルで均一に微細化（ナノファイバー化）したものであり、工業用途としては塗装接着用や充填用の水性エマルジョン組成物に、チキソトロピック粘性を付与し、塗膜の乾燥性や強靱性を改善することを目的に添加することや（例えば特許文献4参照）、良好なレオロジー特性を付与することを目的に顔料組成物に添加することが知られている（例えば特許文献5参照）。しか

しながら水性インクの光学濃度及び耐擦過性の改善を目的に使用した例はこれまで知られていなかった。

- [0005] 複雑な構造を特徴とする変性セルロースナノファイバーを水性インクに配合することにより、比重の大きい着色剤でも優れた分散安定性を確保した筆記具用水性インクが知られている(例えば特許文献6参照)。特許文献6記載の変性セルロースナノファイバーは、所定のセルロース結晶構造を有すると共に、セルロース分子中の特定位置の水酸基を選択的酸化した後、還元反応を施してカルボキシル基の含量およびアルデヒド基とケトン基の合計含量を一定範囲に調製することを要する。このため、高価であり、化学的にもインク配合設計の制限が大きいという問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2013-35227号公報
特許文献2：特開2013-35226号公報
特許文献3：特開2011-140213号公報
特許文献4：特開平10-95922号公報
特許文献5：特表2013-527876号公報
特許文献6：特開2013-181167号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明の目的は、得られる画像の光学濃度及び耐擦過性等に優れた水性顔料分散体及び水性インクを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは鋭意検討の結果、特定の平均粒径とアスペクト比とを有するバイオナノファイバーと、顔料分散剤やバインダーとして機能するアニオン性基含有有機高分子化合物とを必須成分とする水性顔料分散体及び水性インクが前記課題を解決することを見出した。

[0009] 即ち本発明は、少なくとも、顔料と、アニオン性基含有有機高分子化合物と、平均直径（繊維径）が1 nm以上100 nm以下であり且つアスペクト比が100以上であるバイオナノファイバーとを含んでなる水性顔料分散体、および前記記載の水性顔料分散体を用いた水性インクを提供する。

[0010] また本発明は、前記記載の水性顔料分散体および水性インクの製造方法を提供する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、得られる画像の光学濃度及び耐擦過性に優れた水性顔料分散体およびそれを使用した水性インクを得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0012] (顔料)

本発明で使用する顔料は、公知慣用の有機顔料あるいは無機顔料の中から選ばれる少なくとも一種の顔料である。また、本発明は未処理顔料、処理顔料のいずれでも適用することができる。前記処理顔料には、いわゆる自己分散型顔料も含まれる。自己分散型顔料は、例えば、顔料に物理的処理または化学的処理を施すことで、前記親水基を顔料の表面に結合（グラフト）させることにより製造されるからである。

[0013] 前記自己分散型顔料とは、分散剤なしに水性媒体中に分散あるいは溶解することが可能な顔料を意味する。ここで「分散剤なしに水性媒体中に分散あるいは溶解」とは、顔料を分散させるための分散剤を用いなくても、その表面の親水基により、水性媒体中に安定に存在している状態を意味する。ここで、「水性媒体中に安定に存在」とは、分散剤なしに水中（25℃、固形分10質量%）で、90日間安定（顔料の粒径変化幅が+/-30%以内）であることを意味する。

[0014] 前記親水基は、 $-OM$ 、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-SO_2M$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-RSO_2M$ 、 $-PO_3HM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-SO_2NHCHOR$ 、 $-NH_3$ 、及び $-NR_3$ からなる群から選択される一以上の親水基、すなわちアニオン性親水性官能基であることが好ましい。なお、これらの式中のMは互いに独立して

、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、置換基を有していてもよいフェニル基、又は有機アンモニウムを表す。また、これらの式中のRは互いに独立して、炭素原子数1～12のアルキル基又は置換基を有していてもよいナフチル基を表す。

[0015] 前記自己分散型顔料は、例えば、特開平8-3498号公報、特表2000-513396号公報、特表2008-524400号公報、特表2009-515007号公報、特表2010-537006号公報、特表2012-500866号公報等に記載の方法によって顔料が処理されたものを用いることができる。前記自己分散型顔料の原料としては、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用することができる。

[0016] 普通紙を被記録材とする印刷の場合、イエローインク、シアンインク、マゼンタインク、ブラックインク等を単独でまたは複数組み合わせたインクセットとして使用される。これらに使用される顔料は特に限定はなく、通常水性インク用の顔料として使用されているものが使用できる。具体的には、水や水溶性有機溶剤に分散可能であり、公知の無機顔料や有機顔料が使用できる。無機顔料としては例えば、酸化鉄、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法等の公知の方法によって製造されたカーボンブラック等がある。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用することができる。

[0017] 例えばブラックインクに使用される顔料としては、カーボンブラックとして、三菱化学社製のNo. 2300、No. 2200B、No. 900、No. 960、No. 980、No. 33、No. 40、No. 45、No. 45L、No. 52、HCF88、MA7、MA8、MA100、等が、

コロンビア社製のRaven 5750、Raven 5250、Raven 5000、Raven 3500、Raven 1255、Raven 700等が、キャボット社製のRegal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Mogul 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400等が、デグサ社製のColor Black FW1、同FW2、同FW2V、同FW18、同FW200、同S150、同S160、同S170、Printex 35、同U、同V、同1400U、Special Black 6、同5、同4、同4A、NIPEX150、NIPEX160、NIPEX170、NIPEX180等が挙げられる。

[0018] またイエローインクに使用される顔料の具体例としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、12、13、14、16、17、73、74、75、83、93、95、97、98、109、110、114、120、128、129、138、150、151、154、155、174、180、185等が挙げられる。

[0019] また、マゼンタインクに使用される顔料の具体例としては、C. I. ピグメントレッド5、7、12、48 (Ca)、48 (Mn)、57 (Ca)、57 : 1、112、122、123、146、168、176、184、185、202、209、等が挙げられる。

[0020] また、シアンインクに使用される顔料の具体例としては、C. I. ピグメントブルー1、2、3、15、15 : 3、15 : 4、16、22、60、63、66等が挙げられる。

[0021] 前記自己分散型顔料は、例えば、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ社製の「CAB-O-JET 200」、「CAB-O-JET 250C」、「CAB-O-JET 260M」、「CAB-O-JET 270Y」、「CAB-O-JET 300」、「CAB-O-JET 400」、「CAB-O-JET 450C」、

「CAB-O-JET 465M」及び「CAB-O-JET 470Y」；オリエント化学工業株式会社製の「BONJET BLACK CW-2」及び「BONJET BLACK CW-3」；東洋インキ製造株式会社製の「LIOJET WD BLACK 002C」；等があげられる。また、市販品として、自己分散型顔料を水性媒体に分散させた顔料分散液を用いることもできる。例えば、米国センシエントカラーズ社製の「SENSIJJET Black SDP100」、「SENSIJJET Black SDP1000」、「SENSIJJET Black SDP2000」、「Sensijet Ultra Yellow PY74」、「Sensijet Ultra Magenta PR122」、「Sensijet Ultra Cyan PB15:4」、「Sensijet Ultra K」；等があげられる。

これらの自己分散型顔料は1種単独で使用してもよく、また複数種を組み合わせ使用してもよい。

[0022] 水性インク、中でもインクジェット向けとする場合、顔料の含有量（質量基準）は、水性インク全量に対して0.5～30%が好ましく、さらには1.0～12%が好ましい。普通紙において十分な光学濃度を得るためには3%以上で12%以下が最も好ましい含有量である。3%未満の含有量では、普通紙における印字濃度が確保できなくなり、また12%を超えた含有量では、インクの粘度増加等により、インクジェットヘッドからの当該水性インクの吐出安定性が悪化するからである。

[0023] また、顔料の粒経は1 μm 以下が好ましく、より好ましくは10nm～150nmの粒子からなる顔料を、さらに好ましくは50nm～120nmの粒子からなる顔料が好ましい。

[0024] （バイオナノファイバー）

本発明で使用するバイオナノファイバーは、ナノレベルで均一に微細化（ナノファイバー化）されたセルロースやキチン・キトサンを意味する。このため、バイオマスナノファイバーと称されることもある（参考：特開201

3-216766号公報等)。

本発明で使用するバイオナノファイバーは、セルロース、キチン、キトサン以外の不純物があっても特に支障ないが、セルロースナノファイバーあるいはキトサンナノファイバーであることが好ましい。

なお、本願明細書において「ナノファイバー」とは、「直径が1 nmから100 nmであり、アスペクト比(=長さ/直径)が100以上の繊維状物質」を意味する。よって、本発明においてセルロースナノファイバーとは、セルロース繊維の直径が1 nmから100 nmであり、アスペクト比(=長さ/直径)が100以上のセルロースを指す。

[0025] (セルロースナノファイバー)

本発明で使用するセルロースナノファイバーは、平均直径(繊維径ともいう)が1~100 nmであることが好ましく、1~50 nmであることがより好ましく、3~30 nmであることがさらに好ましく、20 nm程度であることがさらに好ましい。アスペクト比は100以上であることが好ましく、100~10000であることがより好ましく、100~2000であることが更により好ましい。かかる範囲であれば、安価で十分な効果が得ることができるからである。これらのセルロースナノファイバーは、単独で用いることもでき、又2種類以上を混合して用いることもできる。

[0026] 本発明のセルロースナノファイバーの平均径(短径)は、乾燥状態におけるセルロースナノファイバーの平均直径およびアスペクト比を定義する。本発明において「アスペクト比」とは、セルロースナノファイバーにおける平均繊維長と平均直径の比(平均繊維長/平均直径)を意味する。当該本発明における乾燥状態の平均直径およびアスペクト比は、走査電子顕微鏡(SEM)あるいは透過型電子顕微鏡(TEM、電子染色あり)により測定できる。例えば、セルロースナノファイバーが分散した分散液を基板上にキャストしてSEMで観察し、得られた1枚の画像当たり20本以上の繊維について直径と長さの値を読み取り、これを少なくとも3枚の重複しない領域の画像について行い、最低30本でも、望ましくは100本の繊維の直径と長さの情

報を得る。得られた繊維の直径のデータから平均直径を算出し、長さのデータから平均繊維長を算出することができる。ただし、本発明の乾燥状態におけるアスペクト比は、値が変化しないのであれば、上記以外の手法で算出しても良い。なお、本発明において、乾燥状態とは、自然乾燥や凍結減圧乾燥といった従来公知の方法によって、少なくともセルロースナノファイバーから99質量%以上、液体を除去した状態である。

[0027] 本発明で使用するセルロースナノファイバーは、上述したように電子顕微鏡観察結果に基づいて算定した平均径(短径)およびアスペクト比により表現することもできるし、市販の電氣的、光学的粒子径測定装置を用いて、流体力学的粒子径として表現することも可能である。本発明で使用するセルロースナノファイバーの流体力学的粒子径は、例えば、動的光散乱式ナノトラック粒度分析計UPA-150EX（日機装株式会社製）で測定することができる。本願明細書で述べるセルロースナノファイバーの流体力学的粒子径とは、セルロースナノファイバーが、溶媒中に分散したときに形成する流体力学的等価球モデルの平均粒子径に相当するものである。原理的には一定体積の粒子を小さいものから順に篩分けし、粒子径分布を表示する。よって、そのモード値とは、粒子径分布の極大値である。20%粒子径とは、粒子径分布の20%体積に当たる粒子が分別された時点での粒子径であり、80%粒子径とは、粒子径分布の80%体積に当たる粒子が分別された時点での粒子径である。

[0028] 本発明で使用するセルロースナノファイバーは、0.1質量%（溶媒：水）における流体力学的粒子径の最頻値（モード値）が100nm以上800nm以下であることが好ましく、200nm以上700nm以下であることがより好ましく、250nm以上650nm以下であることが更に好ましい。流体力学的粒子径の分布は、80%粒子径と20%粒子径との比の値、すなわち、（80%粒子径）／（20%粒子径）の値が、10以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましく、6以下であることが更に好ましい。

[0029] 本発明で使用するセルロースナノファイバーは、光散乱法による粒度分布測定（体積基準粒子径分布）から算出される比表面積（超音波分散処理1分、試料屈折率： $1.56 - 0.00i$ 、分散媒屈折率： $1.333 - 0.00i$ にて算出）は $800 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 以上 $3000 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 以下であることが好ましく、 $1000 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 以上 $2800 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 以下であることがより好ましく、 $1200 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 以上 $2600 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$ 以下であることが更に好ましい。なお、この比表面積は、単位体積（ 1 cm^3 ）あたりの粒子の表面積の総計（ cm^2 ）であるが、粒径分布データから算出した値であるため、他の測定原理で測定された比表面積とは通常一致しない。

[0030] 本発明で使用するセルロースナノファイバーの含有量（質量基準）は、水性インクとした場合の比率がセルロースナノファイバー／顔料＝ $1 / 100 \sim 1 / 8$ であることが好ましく、 $1 / 100 \sim 15 / 100$ であることがなお好ましく、 $1 / 100 \sim 14 / 100$ であることがより好ましく、 $1 / 100 \sim 13 / 15$ であることがより更に好ましい。かかる範囲では、様々な印刷方式への適性を損なうことなく、形成される画像の発色性（光学濃度）および耐擦過性が所望レベルに到達するからである。

[0031] このように、水性顔料分散体におけるセルロースナノファイバーの含有量を特定量とすることにより、当該水性インクにより形成される画像の発色性（光学濃度）および耐擦過性を所望レベルとすることができる。そのメカニズムについて十分な検証はできていないが、以下のように推察している。

セルロースを構成するグルコース単位は、イス型の立体配座をとるため、グルコピラノース環に対して、水平方向に水酸基が配座され、垂直方向にはCとHのみが配置されるため、セルロースの垂直方向は疎水性、水平方向は親水性となる。ナノファイバー化によって表面積が増大し、この傾向が更に強化される。このため、水性インク中では、セルロースナノファイバーが形成する顔料粒子や後述するアニオン性基含有有機高分子化合物との複合体は、顔料粒子／アニオン性基含有有機高分子化合物間の界面張力を下げ、顔料粒子表面の電荷をコントロールしつつ、顔料粒子間のファンデル・ワールス

力に打ち勝ち得る斥力を付与するといった、顔料の安定分散に必須となる高度なバランスを獲得したと考えている。

よって、様々な紙の成分が混じっている普通紙に対する印刷時においても、顔料粒子が被印刷物たる紙に不必要に浸透せず固定化できるため、高い光学濃度を発現し、多色系のカラー印刷においては隣り合った色インクが混色することはないし、耐擦過性に優れる。

[0032] 水性インク、中でもインクジェット向けとする場合は、セルロースナノファイバーの含有量は、インク全質量に対し0.001～3%が好ましく、さらには0.01～2%が好ましく、0.05～1%の範囲であることがさらに好ましい。0.001%未満の含有量では、光学濃度及び耐擦過性が確保できなくなり、また3%を超えた含有量では、インクの粘度増加等により、印刷適性が損なわれるからである。

[0033] 本発明で使用するセルロースナノファイバーは、特に限定されず、市販品や、公知の製造方法により製造したものをを用いることができる。一般的には、セルロース繊維含有材料をリファイナー、高圧ホモジナイザー、媒体攪拌ミル、石臼、グラインダー等により磨砕及び／又は叩解することによって解繊又は微細化して製造されるが、例えば特開2005-42283号公報に記載の方法等の公知の方法で製造することもできる。また、微生物（例えば酢酸菌（アセトバクター））を利用して製造することもできる。さらに、市販品を利用することも可能である。セルロース繊維含有材料は、植物（例えば木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、農作物残廃物、布、パルプ、再生パルプ、古紙）、動物（例えばホヤ類）、藻類、微生物（例えば酢酸菌（アセトバクター））、微生物産生物等を起源とするものが知れているが、本発明ではそのいずれも使用できる。好ましくは植物又は微生物由来のセルロースナノファイバーであり、より好ましくは植物由来のセルロースナノファイバーである。

[0034] 本発明で使用するセルロースナノファイバーは、例えば、特開2013-181167号公報や特開2010-216021号公報記載のような何ら

かの化学修飾を施したいいわゆる変性セルロースナノファイバーである必要はなく、例えば特開2011-56456号公報記載の方法で製造されたいいわゆる未変性セルロースナノファイバーや、未変性セルロースナノファイバー市販品を用いることもできる。未変性セルロースナノファイバーの市販品としては、スギノマシン株式会社のバイオナノファイバー「B i N F i - s」シリーズ、ダイセルファインケム株式会社の「セリッシュ」シリーズおよび中越パルプの「C N F」シリーズがある。これらのセルロースナノファイバーは、単独で用いることもでき、又2種類以上を混合して用いることもできる。

[0035] 本発明で使用するセルロースナノファイバーは、 ^{13}C -NMRチャートにおいて、グルコース単位の1級水酸基のC6位に相当する62 ppmのピークの存在を確認することができる。変性セルロースナノファイバーの場合、例えば、酸化処理等によりセルロース分子中の各グルコースユニットのC6位の水酸基の一部がカルボキシル基に変換されている場合には、前述の62 ppmのピークは消失し、代わりにカルボキシル基に由来する178 ppmのピークが存在する。

[0036] 本発明で使用するセルロースナノファイバーは、前述したように、酸化処理するなどの変性処理を施していない。このため、セルロースナノファイバーの製造及び精製工程における処理等により、セルロースの水酸基が多少のカルボキシ基で置換されていることはあり得る。しかし、その置換基量は0.1 mmol/gを超えることは通常ない。

ここで、カルボキシル基量は、以下の方法で測定できる。セルロースナノファイバーの0.5質量%スラリー（水分散液）60 cm³を調製し、0.1 mmol/L塩酸水溶液を加えてpH2.5とした後、0.05 mmol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHが11になるまで電気伝導度を測定し、電気伝導度の変化が緩やかな弱酸の中和段階において消費された水酸化ナトリウム量（a）から、下式を用いて算出できる。

[0037]

[数1]

カルボキシル基量(mmol/gセルロースナノファイバー)

$$=a(\text{cm}^3) \times 0.05 / \text{セルロースナノファイバー質量(g)}$$

[0038] 本発明で使用するセルロースナノファイバーの熱分解温度は、結晶性、平均重合度等によっても異なるが、通常、250～280℃程度である。本明細書における熱分解温度とは、熱重量・示差熱分析装置(TG-DTA)によって、室温から昇温(昇温スピード:5℃/分)させたとき、熱分解による重量減少が始まる温度を意味する。重量減少が始まる温度は、縦軸に重量減少率、横軸に温度をプロットしたグラフを描き、大きく重量減少する時の接線と重量減少前の接線との交点の温度とした。

[0039] 本発明で使用するセルロースナノファイバーの結晶化度(セルロースⅠ型の結晶構造の割合)に、特に制限はない。結晶化度(セルロースⅠ型の結晶構造の割合)は、X線回析により求められる。例えば、セルロースⅠ型の結晶化度は、X線回析結果から、Segalらの手法(L. Segal, J. J. Greely et al, Text. Res. J., 29, 786, 1959)、並びにKamideらの手法(K. Kamide et al, Polymer J., 17, 909, 1985)を用いて算出できる。すなわち、X線回折測定で得られた回折図の $2\theta = 4^\circ \sim 32^\circ$ の回折強度をベースラインとして、 $2\theta = 22.6^\circ$ での002面の回折強度と $2\theta = 18.5^\circ$ のアモルファス部分の回折強度から次式により算出できる。

[0040] [数2]

$$\chi_c = (I_{002c} - I_a) / I_{002c} \times 100$$

[0041] (式中、 χ_c はセルロースⅠ型の結晶化度(%）、 I_{002c} は $2\theta = 22.6^\circ$ での002面の回折強度、 I_a は $2\theta = 18.5^\circ$ でのアモルファス部分の回折強度を示す)

本発明で使用するセルロースナノファイバーは、セルロースナノファイバーの酸化処理等の化学処理を施すことが要しないため、ラジカルやアルカリに対する耐性を長時間に亘り向上させる必要がなく、セルロースⅠ型の結晶化度の高いセルロース(結晶化度65～85%程度)を選択する必要はない

。すなわち、木材パルプから得られる50～70%（例えば、55～65%）程度の結晶化度を有するセルロースを出発物質とするセルロースナノファイバーで、本発明の効果を発揮することができる。

[0042] 本発明で使用するセルロースナノファイバーの結晶形に、特に制限はない。セルロースナノファイバーの結晶形は、 α 型、 β 型のセルロースの両方が好適に使用できる。木綿などの高等植物由来セルロースは β 型結晶成分が多いが、バクテリアセルロースの場合は α 型結晶成分が多い。経済的な観点から適宜選択可能である。

[0043] （キトサンナノファイバー）

本発明で使用するキトサンナノファイバーは、平均直径（繊維径ともいう）は1～100nmであることが好ましく、1～50nmであることがより好ましく、3～30nmであることがさらに好ましく、20nm程度であることがさらに好ましい。アスペクト比は100以上であることが好ましく、100～10000であることがより好ましく、100～2000であることが更により好ましい。かかる範囲であれば、安価で十分な効果が得ることができるからである。これらのキトサンナノファイバーは、単独で用いることもでき、又2種類以上を混合して用いることもできるし、前述のセルロースナノファイバーとも併用できる。

[0044] 本発明のキトサンナノファイバーの平均繊維長や平均直径等は、前述のセルロースナノファイバーの平均直径およびアスペクト比と同様に定義し、算出することができる。

[0045] 本発明で使用するキトサンナノファイバーは、0.1質量%（溶媒：水）における流体力学的粒子径の最頻値（モード値）が100nm以上800nm以下であることが好ましく、200nm以上700nm以下であることがより好ましく、250nm以上650nm以下であることが更に好ましい。流体力学的粒子径の分布は、80%粒子径と20%粒子径との比の値、すなわち、（80%粒子径）／（20%粒子径）の値が、10以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましく、6以下であることが更に好ま

しい。

[0046] 本発明で使用するキトサンナノファイバーは、光散乱法による粒度分布測定（体積基準粒子径分布）から算出される比表面積（超音波分散処理 1 分、試料屈折率： $1.56 - 0.00i$ 、分散媒屈折率： $1.333 - 0.00i$ にて算出）は $800 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 以上 $3000 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましく、 $1000 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 以上 $2800 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 以下であることがより好ましく、 $1200 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 以上 $2600 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 以下であることが更に好ましい。なお、この比表面積は、単位体積 (1 cm^3) あたりの粒子の表面積の総計 (cm^2) であるが、粒径分布データから算出した値であるため、他の測定原理で測定された比表面積とは通常一致しない。

[0047] 本発明で使用するキトサンナノファイバーの含有量（質量基準）は、比率がキトサンナノファイバー／顔料 = $1/100 \sim 1/8$ であることが好ましく、 $1/100 \sim 15/100$ であることがなお好ましく、 $1/100 \sim 14/100$ であることがより好ましく、 $1/100 \sim 13/100$ であることがより更に好ましい。かかる範囲では、様々な印刷方式への適性を損なうことなく、形成される画像の発色性（光学濃度）及び耐擦過性が所望レベルに到達するからである。

[0048] このように、水性顔料分散体におけるキトサンナノファイバーの含有量を特定量とすることにより、当該水性インクにより形成される画像の発色性（光学濃度）及び耐擦過性を所望レベルとすることができる。そのメカニズムについて十分な検証はできていないが、以下のように推察している。

[0049] キトサンは、カニやエビの甲羅などから抽出されるキチン ($\beta-1, 4$ -ポリ-N-アセチル-D-グルコサミン) を脱アセチル化することにより得られるアミノ多糖であり、セルロース C 2 位の水酸基がアミノ基に置き換わった構造をしている。キチンのキトサンへの変換（脱アセチル反応）は完全には進まず、糖鎖上に一部 N-アセチルグルコサミンを含むことが多く、70%以上のグルコサミン残基が脱アセチル化されているものをキトサンと称するのが一般的である。そこで、キトサンの品質は、NMR 分光法、赤

外線吸収スペクトル法（IR）、および、コロイド滴定法などで測定された脱アセチル化率（%DAと表記されることもある）で示される。

[0050] キトサンを構成するグルコース単位は、イス型の立体配座をとるため、グルコピラノース環に対して、水平方向に水酸基が配座され、垂直方向にはCとHのみが配置されるため、前述のセルロースナノファイバーの場合と同様に、キトサンの垂直方向は疎水性、水平方向は親水性となる。ナノファイバー化によって表面積が増大し、この傾向が更に強化される。このため、水性インク中では、キトサンナノファイバーが形成する顔料粒子や後述するアニオン性基含有有機高分子化合物との複合体は、顔料粒子／アニオン性基含有有機高分子化合物間の界面張力を下げ、顔料粒子表面の電荷をコントロールしつつ、顔料粒子間のファンデル・ワールス力に打ち勝ち得る斥力を付与するといった、顔料の安定分散に必須となる高度なバランスを獲得したと考えている。アニオン性基含有有機高分子化合物として、多糖類誘導体、中でも多糖類誘導体としてカルボキシメチルセルロースアンモニウムを用いた場合、嵩高いアンモニウムイオンが、キトサンナノファイバーが形成する顔料粒子や多糖類誘導体との複合体の表面電位安定化に貢献しているものと考えている。

キトサンナノファイバーはセルロースナノファイバーよりも親水性やカチオン性が大きい傾向があるため、高極性なマゼンタ顔料やイエロー顔料の分散系においては、より望ましい物性を発揮する傾向がある。

[0051] よって、様々な紙の成分が混じっている普通紙に対する印刷時においても、顔料粒子が被印刷物たる紙に不必要に浸透せず固定化できるため、高い光学濃度を発現し、多色系のカラー印刷においては隣り合った色インクが混色することはないし、耐擦過性にも優れる。

[0052] 水性インク、中でもインクジェット向けとする場合は、インク全質量に対し0.001～3%が好ましく、さらには0.01～2%が好ましく、0.05～1%の範囲であることがさらに好ましい。0.001%未満の含有量では、光学濃度及び耐擦過性が確保できなくなり、また3%を超えた含有量

では、インクの粘度増加等により、印刷適性が損なわれるからである。

[0053] 本発明で使用するキトサンナノファイバーは、特に限定されず、市販品や、公知の製造方法により製造したものを用いることができる。キトサンナノファイバーの原料となるキトサンは、世界各国において多くの企業により製造・販売されており、市販品以外にも、微生物菌体等から同様の構造のものが精製できることが知られている。キトサンの脱アセチル化率については特に限定されず、用途に応じて最適なものを適宜選択すればよい。カニやエビ等の甲殻類が有するキチンの脱アセチル化処理後、除タンパク質・脱カルシウム処理した精製キトサンを原料とするのが好ましい。キトサンナノファイバーは、これらのキトサンを、リファイナー、高圧ホモジナイザー、媒体攪拌ミル、石臼、グラインダー等により磨砕及び／又は叩解することによって解繊又は微細化して製造されるが、特開2011-56456号公報に記載の方法等の公知の方法で製造することもできる。

[0054] 本発明で使用するキトサンナノファイバーは、市販品を用いてもよい。キトサンナノファイバーの市販品としては、スギノマシン株式会社のバイオナノファイバー「B i N F i e s」キトサンなどがある。これらのキトサンナノファイバーは、単独で用いることもでき、又2種類以上を混合して用いることもできるし、前述のセルロースナノファイバーとも併用できる。

[0055] (水性媒体)

本発明の水性顔料分散体において、溶媒としては水溶性溶媒及び／または水等の水性媒体を使用する。これらは水単独で使用してもよいし、水と水溶性溶媒からなる混合溶媒でもよい。水溶性溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、等のケトン類；メタノール、エタノール、2-プロパノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ブタノール、2-メトキシエタノール、等のアルコール類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、等のアミド類が挙げられ、とりわけ炭素数が3～6のケトン及び炭素数が1～5

のアルコールからなる群から選ばれる化合物を用いるのが好ましい。

また、その他、水性に溶解しうる水溶性有機溶剤も使用することができる。例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのグリコール類；ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、およびこれらと同族のジオールなどのジオール類；ラウリン酸プロピレングリコールなどのグリコールエステル；ジエチレングリコールモノエチル、ジエチレングリコールモノブチル、ジエチレングリコールモノヘキシルの各エーテル、プロピレングリコールエーテル、ジプロピレングリコールエーテル、およびトリエチレングリコールエーテルを含むセロソルブなどのグリコールエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、およびこれらと同族のアルコールなどのアルコール類；あるいは、スルホラン； γ -ブチロラクトンなどのラクトン類；N-(2-ヒドロキシエチル)ピロリドンなどのラクタム類；グリセリンおよびその誘導体、ポリオキシエチレンベンジルアルコールエーテルなど、水溶性有機溶剤として知られる他の各種の溶剤などを挙げることができる。これらの水溶性有機溶剤は1種または2種以上混合して用いることができる。

中でも、高沸点、低揮発性で、高表面張力のグリコール類やジオール類等多価アルコール類が好ましく、特にジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール類が好ましい。

[0056] (アニオン性基含有有機高分子化合物)

本発明で使用するアニオン性基含有有機高分子化合物は、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基または燐酸基を含有する、有機高分子化合物が挙げられる。この様なアニオン性基含有有機高分子化合物としては、例えばアニオン性基を有するポリビニル系樹脂、アニオン性基を有するポリエステル系樹脂、アニオン性基を有するアミノ系樹脂、アニオン性基を有するアクリル

系樹脂、アニオン性基を有するエポキシ系樹脂、アニオン性基を有するポリウレタン系樹脂、アニオン性基を有するポリエーテル系樹脂、アニオン性基を有するポリアミド系樹脂、アニオン性基を有する不飽和ポリエステル系樹脂、アニオン性基を有するフェノール系樹脂、アニオン性基を有するシリコン系樹脂、アニオン性基を有するフッ素系高分子化合物、アニオン性基を有する多糖類誘導体等が挙げられる。

中でもアニオン性基を有するアクリル系樹脂やアニオン性基を有するポリウレタン系樹脂は、原料が豊富であり設計が容易であること、顔料分散機能に優れることから好ましい。

[0057] (アニオン性基を有するアクリル系樹脂)

アニオン性基を有するアクリル系樹脂は、具体的には、(メタ)アクリル酸等のアニオン性基を有する単量体とそれと共重合可能なその他のエチレン性不飽和単量体との共重合体からなる樹脂が挙げられる。尚、本発明において(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸とメタクリル酸との総称を意味するものとする。(メタ)アクリル酸の各種エステルの場合も前記と同様に解釈される。

[0058] 同一酸価対比においてより共重合体の疎水性を高め、共重合体の顔料表面への吸着がより強固と出来る点で、前記したその他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α -ブチルスチレン、 α -ヘキシルスチレンの如きアルキルスチレン、4-クロロスチレン、3-クロロスチレン、3-ブロモスチレンの如きハロゲン化スチレン、更に3-ニトロスチレン、4-メトキシスチレン、ビニルトルエン等のスチレン系モノマーや、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェニルエチル(メタ)アクリレート、フェニルプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等のベンゼン環を有する(メタ)アクリル酸エステル系単量体を用いることが好ましい。中でも、中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、tert-ブチルスチレ

ン等のスチレン系単量体を用いることが特に好ましい。

[0059] 本発明におけるアニオン性基を有するアクリル系樹脂に係る共重合体は、
(メタ) アクリル酸の重合単位とその他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体の重合単位を必須の重合単位として含有する共重合体であれば良く、それらの二元共重合体であっても更にその他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体との三元以上の多元共重合体であっても良い。

[0060] エチレン性不飽和単量体としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、2-エチルブチルアクリレート、1,3-ジメチルブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、エチルメタアクリレート、*n*-ブチルメタアクリレート、2-メチルブチルメタアクリレート、ペンチルメタアクリレート、ヘプチルメタアクリレート、ノニルメタアクリレート等のアクリル酸エステル類及びメタアクリル酸エステル類；3-エトキシプロピルアクリレート、3-エトキシブチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、エチル- α -(ヒドロキシメチル)アクリレート、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピルメタアクリレートのようなアクリル酸エステル誘導体及びメタクリル酸エステル誘導体；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルエチルアクリレート、フェニルエチルメタアクリレートのようなアクリル酸アリールエステル類及びアクリル酸アラルキルエステル類；ジエチレングリコール、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、ビスフェノールAのような多価アルコールのモノアクリル酸エステル類あるいはモノメタアクリル酸エステル類；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチルのようなマレイン酸ジアルキルエステル、酢酸ビニル等を挙げることができる。これらのモノマーはその1種又は2種以上をモノマー成分として添加することができる。

。

[0061] 本発明で用いるアニオン性基を有するアクリル系樹脂に係る共重合体は、モノエチレン性不飽和単量体の重合単位のための線状（リニア）共重合体であっても、各種の架橋性を有するエチレン性不飽和単量体を極少量共重合させ、一部架橋した部分を含有する共重合体であっても良い。

[0062] この様な架橋性を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレートや、ジビニルベンゼン、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、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリ（オキシエチレンオキシプロピレン）グリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンのアルキレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート等の多価アルコールのポリ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0063] 本発明においては、用いる各単量体の反応率等は略同一と考えて、各単量体の仕込割合を、各単量体の重合単位の質量換算の含有割合と見なすものとする。本発明におけるアニオン性基を有するアクリル系樹脂に係る共重合体は、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の従来より公知の種々の反応方法によって合成することが出来る。この際には、公知慣用の重合開始剤、連鎖移動剤（重合度調整剤）、界面活性剤及び消泡剤を併用することも出来る。

[0064] 本発明で使用するアニオン性基を有するアクリル系樹脂に係る共重合体として特に好ましくは、前記共重合体の中でも、例えば、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、スチレンー（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸エステルー（メタ）アクリル酸共重合体等の、スチレン系モノマー、及び（メタ）アクリル酸を原料モノマーとして含むスチレンーアクリル酸系共重合体が挙げられる。（なお、本発明において「スチレンーアクリル酸系共重合体」とは、前述の通り「スチレン系モノマー、及び（メタ）アクリル酸を原料モノマーとして含む共重合体」と定義するものとする。従って、スチレン系モノマー、及び（メタ）アクリル

酸以外の汎用のモノマーを共重合させてあってもよい)

[0065] 前記スチレンーアクリル酸系共重合体はスチレン系モノマー、アクリル酸モノマー及びメタクリル酸モノマーの少なくとも一方の共重合によって得られるが、アクリル酸とメタクリル酸を併用することが好ましい。その理由は、樹脂合成時の共重合性が向上して、樹脂の均一性が良くなり、その結果、保存安定性が良好となり、且つより微粒子化された顔料分散液が得られる傾向があるためである。

前記スチレンーアクリル酸系共重合体においてスチレン系モノマーとアクリル酸モノマーとメタクリル酸モノマーの共重合時の総和は、全モノマー成分に対して95質量%以上であることが好ましい。

[0066] 前記スチレンーアクリル酸系共重合体の製造方法としては、通常の重合方法を採用することが可能で、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等、重合触媒の存在下に重合反応を行う方法が挙げられる。重合触媒としては、例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、ベンゾイルパーオキサイド、ジブチルパーオキサイド、ブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられ、その使用量はモノマー成分の0.1~10.0質量%が好ましい。

[0067] また、前記スチレンーアクリル酸系共重合体はランダム共重合体でもよいが、グラフト共重合体であっても良い。グラフト共重合体としてはポリスチレンあるいはスチレンと共重合可能な非イオン性モノマーとスチレンとの共重合体が幹又は枝となり、アクリル酸、メタクリル酸とスチレンを含む他のモノマーとの共重合体を枝又は幹とするグラフト共重合体をその一例として示すことができる。スチレンーアクリル酸系共重合体は、このグラフト共重合体とランダム共重合体の混合物であってもよい。

[0068] 本発明において、アニオン性基を有するアクリル系樹脂の重量平均分子量は5000~20000の範囲内であることが好ましい。例えば前記スチレンーアクリル酸系共重合体を使用する場合も、その重量平均分子量は500

0～20000の範囲内であることが好ましく、5000～18000の範囲内にあることがより好ましい。中でも、5500～15000範囲内にあることが特に好ましい。ここで重量平均分子量とはGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）法で測定される値であり、標準物質として使用するポリスチレンの分子量に換算した値である。

[0069] 本発明で使用するアニオン性基含有有機高分子化合物がスチレンーアクリル酸系共重合体の場合、アクリル酸モノマー及びメタクリル酸モノマー由来のカルボキシ基を有するが、その酸価は50～220（mg KOH/g）であることが好ましく、60～200（mg KOH/g）であることがさらに好ましい。酸価が220（mg KOH/g）以下であると顔料の凝集がより発生し難くなる傾向にある。

[0070] ここでいう酸価とは、日本工業規格「K0070：1992. 化学製品の酸価，けん化価，エステル価，よう素価，水酸基価及び不けん化物の試験方法」に従って測定された数値であり、樹脂1gを完全に中和するのに必要な水酸化カリウムの量（mg）である。

酸価が低すぎる場合には顔料分散や保存安定性が低下し、また後記するインクジェット記録用水性顔料分散体を調製した場合に、印字安定性が悪くなるので好ましくない。酸価が高すぎる場合には、着色記録画像の耐水性が低下するのでやはり好ましくない。共重合体を該酸価の範囲内とするには、（メタ）アクリル酸を、前記酸価の範囲内となる様に含めて共重合すれば良い。

[0071] （アニオン性基を有するポリウレタン系樹脂）

本発明で使用するアニオン性基を有するポリウレタン系樹脂は、具体的には、カルボキシ基やスルホン酸基等のアニオン性基を有するポリオールとポリイソシアネート、さらに必要に応じて汎用のアニオン性基を有さないポリオールや鎖伸長剤を反応させて得たウレタン樹脂があげられる。

[0072] 本発明で使用するカルボキシ基を有するポリオールとしては、例えば、多価アルコールと多塩基酸無水物との反応によって得られるエステル、2，2

ージメチロール乳酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール吉草酸などのジヒドロキシアルカン酸等が挙げられる。好ましい化合物としては2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸が挙げられる。中でも、ジメチロールプロピオン酸、又はジメチロールブタン酸の入手が容易であり好ましい。

また、スルホン酸基を有するポリオールとしては、例えば5-スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、4-スルホフタル酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸等のジカルボン酸、及びそれらの塩と、前記低分子量ポリオールとを反応させて得られるポリエステルポリオールが挙げられる。

[0073] 本発明で使用するジイソシアネートとしては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、4, 4-シクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート化合物、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート化合物、トリレンジイソシアネート、フェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートが挙げられる。

中でも、印字画像の耐光変色が起こり難い点では、脂肪族ジイソシアネート化合物または脂環族ジイソシアネートが好ましい。

[0074] また、汎用のアニオン性基を有さないポリオールとしては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリヒドロキシポリカーボネート、ポリヒドロキシポリアセタール、ポリヒドロキシポリアクリレート、ポリヒドロキシポリエステルアミドおよびポリヒドロキシポリチオエーテルが挙げられる。中でも、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよびポリヒドロキシポリカーボネートが好ましい。これらのポリオールは1種のみを反応させてもよく、数種を混合して反応させてもよい。

また前記ポリオールのほか、印字物における皮膜硬度の調整等を目的として、低分子量のジオールを適宜併用しても良い。例としては、エチレングリ

コール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール等が挙げられる。

[0075] 本発明で使用する鎖伸長剤は、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 4-ビス (β -ヒドロキシエトキシ) ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、キシリレングリコール等のジオール類、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン等のジアミン類の1種または2種以上を使用することができる。

[0076] 前記ポリウレタン系樹脂は、例えば無溶剤下または有機溶剤の存在下で、前記ポリオールと前記ポリイソシアネートとを反応させることでウレタン樹脂を製造する。次いで、前記塩基性化合物等を用いて中和することにより形成されたアニオン性基を有するウレタン樹脂を、水性媒体中に混合し水性化する際に、必要に応じて鎖伸長剤と混合し、反応させることによって製造することができる。

[0077] 前記ポリオールとポリイソシアネートとの反応は、例えば、前記ポリオールが有する水酸基に対する、前記ポリイソシアネートが有するイソシアネート基の当量割合が、0.8~2.5の範囲で行うことが好ましく、0.9~1.5の範囲で行うことがより好ましい。

[0078] 本発明において、アニオン性基を有するポリウレタン系樹脂の重量平均分子量は5,000~500,000の範囲内であることが好ましく、10,000~200,000のものを使用することがより好ましく、15,000~100,000のものを使用することが特に好ましい。

[0079] ここで重量平均分子量とはGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）法で測定される値であり、標準物質として使用するポリスチレンの分子量に換算した値である。

[0080] また、前記ポリウレタン系樹脂としては、 $2 \sim 200$ (mg KOH/g) の範囲の酸価を有するものを使用することが好ましく、 $2 \sim 100$ (mg KOH/g) の範囲であることが、ポリウレタン系樹脂の良好な水分散安定性等を向上するうえで好ましい。

[0081] ここでいう酸価とは、日本工業規格「K 0070 : 1992. 化学製品の酸価，けん化価，エステル価，よう素価，水酸基価及び不けん化物の試験方法」に従って測定された数値であり、樹脂 1 g を完全に中和するのに必要な水酸化カリウムの量 (mg) である。

酸価が低すぎる場合には顔料分散や保存安定性が低下するおそれがあり、酸価が高すぎる場合には形成画像の耐水性が低下するおそれがある。共重合体を該酸価の範囲内とするには、カルボキシ基を有するポリオールを、前記酸価の範囲内となる様に含めて共重合すれば良い。

[0082] (アニオン性基を有するアクリル系樹脂及びアニオン性基を有するポリウレタン系樹脂の中和剤)

本発明においてアニオン性基を有するアクリル系樹脂及びアニオン性基を有するポリウレタン系樹脂は、塩基性化合物により中和して使用することが好ましい。塩基性化合物としては公知のものを使用でき、例えばカリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩；カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属などの炭酸塩；水酸化アンモニウム等の無機系塩基性化合物や、トリエタノールアミン、N，N-ジメタノールアミン、N-アミノエチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、N-N-ブチルジエタノールアミンなどのアミノアルコール類、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリンなどのモルホリン類、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、ピペラジンヘキサハイドレートなどのピペラジン等の有機系塩基性化合物が挙げられる。中でも、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムに代表されるアルカリ金属水酸化物は、水性顔料分散体の低粘度化に寄与し、水性インクジェット記録用インクとした場合に吐出安定性の面から好ましく、特

に水酸化カリウムが好ましい。

[0083] これらを使用した前記アニオン性基の中和率は特に限定はないが、一般に80～120%となる範囲で行うことが多い。なお本発明において、中和率とは塩基性化合物の配合量が前記アニオン性基含有有機高分子化合物中の全てのカルボキシル基の中和に必要な量に対して何%かを示す数値であり、以下の式で計算される。

[0084] [数3]

$$\text{中和率(\%)} = \left[\frac{\{\text{塩基性化合物の質量(g)} \times 56.11 \times 1000\}}{\{\text{樹脂酸価(mgKOH/g)} \times \text{塩基性化合物の当量} \times \text{樹脂量(g)}\}} \right] \times 100$$

[0085] (アニオン性基を有する多糖類誘導体)

本発明における水性顔料分散体に、アニオン性基を有する多糖類誘導体を配合することもまた好ましい。アニオン性基を有する多糖類誘導体は、ポリアニオン性多糖類であれば特に限定されない。具体的には、ヒアルロン酸、アルギン酸、ペクチン、ポリガラクトuron酸などの天然多糖類、カルボキシメチルプルラン、カルボキシメチルキチン、カルボキシメチルキトサン、カルボキシメチルマンナン、カルボキシメチルスターチ、カルボキシメチルデキストラン、カルボキシエチルセルロース、カルボキシメチルプルランなどのカルボキシアルキル多糖類、酸化セルロースや酸化でんぷんなどの酸化多糖類、コンドロイチン硫酸、デルマタン硫酸、ヘパリンやヘパラン硫酸など硫酸基を含む多糖類を挙げることができる。そのなかでもカルボキシメチルセルロースやヒアルロン酸が好ましく、特にカルボキシメチルセルロースが好ましい。原料多糖類の重量平均分子量は特に限定されないが、重合度が高くなるに従い、粘度も高くなる傾向があることから、目的に応じて選択すれば良い。あえて例示するならば、5万以上100万以下が好ましく、5万以上50万以下がより好ましい。

[0086] 本発明におけるアニオン性基を有する多糖類誘導体は、カチオンと塩を形成していることが好ましい。アニオン性基を有する多糖類誘導体と塩を形成するカチオンにも特に限定はないが、プロトンや金属イオン、具体的にはナ

トリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウムなどの金属イオン、有機アンモニウムなどの有機カチオン類が例示できる。これらの中でも、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩やカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩が、入手容易かつ目的とする効果を得られやすく好ましく、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩は減粘効果が大きく特に好ましい。これらのアニオン性基を有する多糖類誘導体を単独で又は2種以上併用することができることは当然である。

[0087] 本発明で用いるアニオン性基を有する多糖類誘導体、特にカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩やアンモニウム塩のエーテル化度（置換度（Degree of Substitution; DS）ともいう）および中和度は、特に限定されるものではないが、B型粘度計により、ローター回転数60rpm、25℃で測定した1質量%水溶液の粘度が、300～7000mPa・sとなるように調製することが好ましく、500～5000mPa・sとなるように調製することが更に好ましい。7000mPa・sを超えると、均一な顔料分散が困難になる傾向があり、得られたインク粘度が高くなり過ぎ、実用上不利である。一方、300mPa・s未満になると、メディアへの密着性や耐擦過性に関する改善を顕著に認めにくくなる傾向があり、やはり不利である。

[0088] ここで「エーテル化度」とは、カルボキシメチルセルロースにおいて、セルロースの構成単位である無水グルコースに3個含まれる水酸基のうち、カルボキシメチル基がエーテル結合されている水酸基の数を平均して示す数値である。従って、その値は理論的に0～3の間の値となる。

[0089] 本発明で用いるカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩やアンモニウム塩のエーテル化度は、0.5～2であることが好ましく、より好ましくは0.6～1.6、さらに好ましくは0.8～1.4である。エーテル化度が0.8以上であれば耐塩性を有するからである。エーテル化度は理論的には3が上限であるが、2を超えるものは安定生産が難しく、0.4を下回ると水性媒体への溶解が困難となり、実用性に乏しいからである。

[0090] エーテル化度は、例えば、CMC工業会分析法（灰化法）に従って求めることができる。カルボキシメチルセルロース 1 g を精秤し、磁性ルツボに入れて 600℃ で灰化し、灰化によって生成した酸化ナトリウムを 0.05 mol/L 硫酸でフェノールフタレインを指示薬として滴定し、カルボキシメチルセルロース 1 g あたりの滴定量 A mL を次式に入れて計算して求めることができる。

[0091] [数4]

$$\text{エーテル化度} = (162 \times A) / (10,000 - 80 \times A)$$

また、市販品の場合は、カタログ記載値をそのまま用いることもできる。

[0092] アニオン性基を有する多糖類誘導体の配合量は特に限定はなく前述の目的に応じて適当量配合される。例えば、形成される画像の発色性（光学濃度）や、画像の耐擦過性の向上を目的とする場合は、セルロース結晶体の質量部 1 に対してアニオン性基を有する多糖類誘導体の質量部は 5 以下であることが好ましく、3 以下であることがなお好ましく、2 以下であることが最も好ましい。

[0093] カルボキシメチルセルロースナトリウムやカルボキシメチルセルロースアンモニウムは、市販のものを利用することができる。例えば第一工業製薬株式会社から販売されているセロゲンシリーズ、ダイセルファインケム株式会社から販売されているCMCダイセルシリーズ、日本製紙ケミカル株式会社から販売されているサンローズFシリーズ等が利用できる。カルボキシメチルセルロースアンモニウムとしては、ダイセルファインケム株式会社から販売されているDNシリーズなどを挙げることができる。

[0094] 本発明で使用するアニオン性基含有有機高分子化合物の含有量（質量基準）は、水性顔料分散体、中でもインクジェット向けとする場合は、インク全質量に対して 0.1～10% が好ましく、さらには 0.3～5% が好ましく、0.5～2% の範囲であることがさらに好ましい。0.1% 未満の含有量では耐擦過性が確保できなくなり、また 10% を超えた含有量では、インクの粘度増加等により、印刷適性が損なわれるからである。

[0095] 前記アニオン性基含有有機高分子化合物は、主として顔料を分散させる目的で使用するが、該化合物は高分子であるため、バインダーとしての機能も有する。

[0096] また市販品を使用することも勿論可能である。市販品としては、味の素ファインテクノ株式会社のアジスパーPBシリーズ、BYK社製のDISPERBYKシリーズ並びにBYK-シリーズ、BASF社製のE f k aシリーズ等を使用することができる。

[0097] (水性顔料分散体の製造方法)

本発明の水性顔料分散体の製造方法は、特に限定なく公知の方法で得ることができる。すなわち、バイオナノファイバー等は、後述するメディアレス分散の前後を問わず、任意のタイミングで配合することが可能である。例えば、(1) 本発明の少なくとも顔料とバイオナノファイバー等を含んでなる水性顔料分散体を、必要に応じてその他の添加剤を添加して、メディアレス分散により調製する方法、

(2) 予め顔料の高濃度水性分散液(顔料ペースト)を作成し、それを水性媒体で希釈する際に同時にバイオナノファイバー等、必要に応じてその他の添加剤を添加して調製する方法、等があげられる。

[0098] (1) 水性顔料分散体のメディアレス分散

本発明において、(1) メディアレス分散とは、具体的には、超音波分散法、高速ディスクインペラー、コロイドミル、ロールミル、高圧ホモジナイザー、ナノマイザー、アルティマイザー等による分散法等があげられるが、生産性やメディアの摩耗によるコンタミ(異物の混入や汚染)などを顧慮すると超音波分散法が好ましい。本発明においては、以下超音波分散法を用いた例を用いて詳細に述べる。

[0099] 超音波分散の前には顔料と水性媒体を混合・攪拌しておくことが、流動性を高めるため或いは顔料の沈降を防ぐために好ましいが、必須ではなく、混合・攪拌装置も特に限定されない。

また、この時の粘度範囲は流動性を確保する観点から、0.1～100 m

$\text{Pa} \cdot \text{s}$ が好ましく、 $0.5 \sim 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ がさらには好ましく、 $0.5 \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ がさらにより好ましく、 $1.0 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ が最も好ましい。また、この時の顔料濃度は、 $1 \sim 30$ 質量% が好ましく、 $1 \sim 25$ 質量% がさらには好ましく、 $3 \sim 20$ 質量% がさらにより好ましく、 $5 \sim 20$ 質量% が最も好ましい。

[0100] 超音波照射の条件は、特に制限されないが、 $100 \sim 3000 \text{ W}$ の出力と $15 \sim 40 \text{ kHz}$ の周波数で行うことが好ましく、さらに好ましくは $150 \sim 2000 \text{ W}$ の出力と $15 \sim 30 \text{ kHz}$ の周波数で行うことが出来る。

[0101] 出力および周波数を前記範囲に設定することにより、キャビテーションによる分散工程を効果的に実施でき、水性顔料分散体中の粗大粒子数が減少し、水性顔料分散体自身から得られる着色被膜の彩度（質感）が改良され、当該水性顔料分散体を用いた水性インクをインクジェット印刷する際にスムーズな吐出が得られる（良好な吐出安定性）こと、顔料粒子の沈降等による製品の品質の低下がなくなること、発振棒のエロージョン（腐食）が著しく小さくなり機器メンテナンスコストが下がること等の理由により、大変好ましい。

[0102] 超音波照射を行う時間は、実質的に水性顔料分散体中に顔料粒子やバイオナノファイバー等が事実上均一分散するのに必要にして十分な時間を確保すれば良い。分散液中に含まれる顔料の質量に対して $5 \sim 100 \text{ W/g}$ の電力量を与えるのが通常である。超音波処理をより長時間の処理を行うことも、短時間で処理をとりやめることもできるのは当然である。顔料種に応じて、分散粒子径、粘度、画像鮮明度などのパフォーマンスに支障を生じない範囲で、超音波処理時間を選択し、時間的な生産性の低下が生じないように工夫することが好ましい。

[0103] 水性顔料分散体に超音波照射を終えた後に、必要であれば更に分散を更に行うこともできる。また分散と超音波照射を繰り返し行うこともできる。

この分散工程において用いることのできる分散装置として、既に公知の種々の方式による装置が使用でき、特に限定されるものではない。例えばサン

ドミル、ビーズミル、ペブルミル、ボールミル、パールミル、バスケットミル、アトライター、ダイノミル、ボアミル、ビスコミル、モーターミル、SCミル、ドライスミル、ペイントコンディショナー等のメディア分散や、高速ディスクインペラー、コロイドミル、高圧ホモジナイザー、ナノマイザー、アルティマイザー等のメディアレス分散機が上げられる。ただし前記したように顔料表面に不必要な物理的損傷を与える場合もあることに留意すべきである。

[0104] 超音波照射に供する水性顔料分散体の温度は、特に制限されるものではないが、この水性顔料分散体を凝固点～70℃となる様に制御しながら、超音波を照射する様にすることが好ましい。凝固点以下だと超音波分散が不可能になり、70℃以上であると水分の蒸発が生じ、顔料濃度の増加などの不確定条件が生じるからである。

[0105] 超音波照射時に水性顔料分散体を冷却する手段は、公知のもの、氷冷、風冷、水冷などをごく一般的に使うことが出来る。具体的には、水性顔料分散体を保持する容器の外套（ジャケット）中に冷媒を流す方法、水性顔料分散体の入っている容器を冷媒の中に浸漬する方法、気体の風を吹き付ける方法、水などの冷媒と風とを使って蒸発熱で冷却する方法などを例示できる。

例えば、冷媒として、予め0℃を越えて20℃以下、好ましくは0℃を越えて10℃以下に冷却された冷却水を使用する方法は、比較的に経済的であり、しかも冷却効率も優れているため望ましい方法の一つである。この際、冷却水を循環装置で循環すると同時に、冷却装置で冷却も行うことが出来る。この際、冷却水中に、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどの凍結温度を下げるものを加えたり、塩化ナトリウムなどを加えて凝固点降下を起こさせるのも大変望ましい。その結果、0℃を越える冷却水では十分な冷却効果が得られない時でも、それ以下の温度の冷却水とすることが出来、より水性顔料分散体を前記温度範囲内でもより低温となる様に保持して超音波照射することが可能になる。風冷する場合も、単に雰囲気温度の風を吹き付けるのではなく、予め冷やした冷風を用いることが好ましい。

[0106] 上記超音波照射に用いる装置は、出来るだけ少ない台数で行うことがコストの関係から望ましいが、必要ならば最低限の複数の装置を、直列または並列に連結させて処理を行うことも出来る。

[0107] なお、超音波照射の終点は、粒ゲージや市販の粒径測定装置で顔料粒子や前記複合粒子の粒径を測定して決める他、粘度、接触角、各種の方法で調製した塗膜の反射光度、色彩等の物性測定で決定しても良い。また顕微鏡などを使った直接観察を行って決定しても良い。

[0108] (2) 高濃度の水性顔料分散液（顔料ペースト）を経由する方法

予め顔料ペーストを作成する方法は、特に限定はなく、公知の分散方法を使用することができる。

[0109] また、この顔料ペーストを調製する方法としては、以下 (i) ~ (iii) を例示することができる。

(i) 顔料分散剤及び水を含有する水性媒体に、顔料を添加した後、攪拌・分散装置を用いて顔料を該水性媒体中に分散させることにより、顔料ペーストを調製する方法。

(ii) 顔料、及び顔料分散剤を2本ロール、ミキサー等の混練機を用いて混練し、得られた混練物を、水を含む水性媒体中に添加し、攪拌・分散装置を用いて顔料ペーストを調製する方法。

(iii) メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等のような水との相溶性を有する有機溶剤中に顔料分散剤を溶解して得られた溶液に顔料を添加した後、攪拌・分散装置を用いて顔料を有機溶液中に分散させ、次いで水性媒体を用いて転相乳化させた後、前記有機溶剤を留去し顔料ペーストを調製する方法。

[0110] 混練機としては、特に限定されることなく、例えば、ヘンシェルミキサー、加圧ニーダー、バンバリーミキサー、プラネタリーミキサーなどがあげられる。

また、攪拌・分散装置としても特に限定されることなく、例えば、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ボールミル、

ロールミル、サンドミル、サンドグライNDER、ダイノミル、ディスパーマッ、SCミル、ナノマイザ等を挙げられる。これらのうちの1つを単独で用いてもよく、2種類以上装置を組み合わせ用いてもよい。

[0111] 前記顔料ペーストに占める顔料量は5～60質量%であることが好ましく、10～50質量%であることがより好ましい。顔料量が5質量%より少ない場合は、前記顔料ペーストから調製した水性顔料分散体並びに水性インクの着色が不十分であり、十分な画像濃度が得られない傾向にある。また、逆に60質量%よりも多い場合は、顔料ペーストにおいて顔料の分散安定性が低下する傾向がある。

[0112] また、粗大粒子の残存は、各種画像特性を劣化させる原因になるため、インク調製前後に、遠心分離、あるいは濾過処理等により、適宜、粗大粒子を除去することが好ましい。

[0113] 分散工程の後に、イオン交換処理や限外処理による不純物除去工程を経て、その後に後処理を行っても良い。イオン交換処理によって、カチオン、アニオンといったイオン性物質（2価の金属イオン等）を除去することができ、限外処理によって、不純物溶解物質（顔料合成時の残留物質、分散液組成中の過剰成分、有機顔料に吸着していない樹脂、混入異物等）を除去することができる。イオン交換処理は、公知のイオン交換樹脂を用いる。限外処理は、公知の限外ろ過膜を用い、通常タイプ又は2倍能力アップタイプのいずれでもよい。

[0114] （インクジェット記録用水性インク）

前記水性顔料分散体は、必要に応じて、任意のタイミングで、水溶性溶媒で希釈する、あるいは湿潤剤（乾燥抑止剤）、浸透剤、あるいはその他の添加剤、いわゆる公知慣用の添加剤を添加することもできる。当該添加により、自動車や建材用の塗料分野や、オフセットインキ、グラビアインキ、フレキソインキ、シルクスクリーンインキ等の印刷インキ分野、あるいはインクジェット記録用インク分野等様々な用途に使用することができる。インクの調製後に、遠心分離あるいは濾過処理工程を追加して、粗大粒子除去を行う

こともできる。ここでは、インクジェット記録用水性インクについて、詳述する。

[0115] (湿潤剤)

前記湿潤剤は、インクの乾燥防止を目的として添加する。乾燥防止を目的とする湿潤剤のインク中の含有量は3～50質量%であることが好ましい。

本発明で使用する湿潤剤としては特に限定はないが、水との混和性がありインクジェットプリンターのヘッドの目詰まり防止効果が得られるものが好ましい。例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、分子量2000以下のポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、イソブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-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、メソエリスリトール、ペンタエリスリトール、等が挙げられる。中でも、プロピレングリコール、1,3-ブチルグリコールを含むことが安全性を有し、かつインク乾燥性、吐出性能に優れた効果が見られる。

[0116] (浸透剤)

前記浸透剤は、被記録媒体への浸透性改良や記録媒体上でのドット径調整を目的として添加する。

浸透剤としては、例えばエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、エチレングリコールヘキシルエーテルやジエチレングリコールブチルエーテル等のアルキルアルコールのエチレンオキシド付加物やプロピレングリコールプロピルエーテル等のアルキルアルコールのプロピレンオキシド付加物等が挙げられる。

インク中の浸透剤の含有量は0.01～10質量%であることが好ましい。

[0117] (界面活性剤)

前記界面活性剤は、表面張力等のインク特性を調整するために添加する。このために添加することのできる界面活性剤は特に限定されるものではなく

、各種のアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、これらの中では、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤が好ましい。

[0118] アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩及びスルホン酸塩、高級アルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩等が挙げられ、これらの具体例として、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、イソプロピルナフタレンスルホン酸塩、モノブチルフェニルフェノールモノスルホン酸塩、モノブチルビフェニルスルホン酸塩、ジブチルフェニルフェノールジスルホン酸塩などを挙げることができる。

[0119] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、脂肪酸アルキロールアミド、アルキルアルカノールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマー、等を挙げることができ、これらの中では、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、

脂肪酸アルキロールアミド、アセチレングリコール、アセチレングリコールのオキシエチレン付加物、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックコポリマーが好ましい。

[0120] その他の界面活性剤として、ポリシロキサンオキシエチレン付加物のようなシリコン系界面活性剤；パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、オキシエチレンパーフルオロアルキルエーテルのようなフッ素系界面活性剤；スピクリスボール酸、ラムノリピド、リゾレシチンのようなバイオサーファクタント等も使用することができる。

[0121] これらの界面活性剤は、単独で用いることもでき、又2種類以上を混合して用いることもできる。界面活性剤を添加する場合は、その添加量はインクの全質量に対し、0.001～2質量%の範囲が好ましく、0.001～1.5質量%であることがより好ましく、0.01～1質量%の範囲であることがさらに好ましい。界面活性剤の添加量が0.001質量%未満の場合は、界面活性剤添加の効果が得られない傾向にあり、2質量%を超えて用いると、画像が滲むなどの問題を生じやすくなる。

[0122] また、必要に応じて、防腐剤、粘度調整剤、pH調整剤、キレート化剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を添加することができる。

[0123] (記録部材)

本発明の水性顔料分散体は、特に普通紙に対しても高い光学濃度及び耐擦過性を発現する。その他の吸収性の記録部材に使用してももちろん構わない。吸水性の記録媒体の例には、普通紙、(微)塗工紙、布帛、インクジェット専用紙、インクジェット光沢紙、ダンボール、木材、などが含まれる。

実施例

[0124] 以下、本発明の実施例を示して詳しく説明する。

なお、特に断りがない限り、「部」は「質量部」、「%」は「質量%」である。

[0125] <バイオナノファイバー>

バイオナノファイバーは、表1に記載のものを使用した。

[0126] [表1]

バイオ ナノファイバー	セルロース ナノファイバー	セルロース ナノファイバー	キトサン ナノファイバー
製品名	セリッシュ KY100G	B i N F i - s 2%セルロース	B i N F i - s キトサン
メーカー	ダイセルファイン ケム株式会社	スギノマシン 株式会社	スギノマシン 株式会社
製品名(略記号)	CEL-KY	CEL-NF	CHI-NF
アスペクト比	160	270	430
モード径	340nm	410nm	320nm
80%粒子径 ／20%粒子径	5.7	5.3	5.3
比表面積	-	2059cm ² /cm ³	1959cm ² /cm ³
結晶化度	58%	-	-
カルボキシ基量	0.1mmol/g未満	0.1mmol/g未満	-

[0127] 平均繊維径およびアスペクト比は、SEM解析結果から算出した。具体的にはバイオナノファイバー分散液をウェーハ上にキャストしてSEM観察し、得られた1枚の画像当たり20本以上の繊維について繊維径と繊維長の値を読み取り、これを少なくとも3枚の重複しない領域の画像について行い、最低30本の繊維径と繊維長の情報を得た。得られた繊維径のデータから平均繊維径を有効数字2桁にて算出した。また、繊維長のデータから平均繊維長を算出し、アスペクト比＝平均繊維径／平均繊維長として有効数字2桁にて算出した。

[0128] モード径および80%粒子径／20%粒子径は、動的光散乱式ナノトラック粒度分析計UPA-150EX（日機装株式会社製）を用いて、バイオナノファイバー0.1質量%（溶媒：水、温度25℃）の測定値（体積基準）から有効数字2桁にて算出した。

[0129] 比表面積は、レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置LA-960（株式会社堀場製作所製）を用いて、光散乱法による粒度分布測定値から算出した。測定条件を、以下に示した。

測定レンジ：0.01μm～3000μm、測定手法：湿式法、粒子径基準：体積、分散媒：純水

試料屈折率：1.56-0.00i、分散媒屈折率：1.333-0.00i

分散処理：内蔵超音波（30W）1分、循環速度：3、攪拌速度：しない

透過率（半導体レーザ光）および透過率（LED光）：80%以上

[0130] セルロースの結晶化度は、X線結晶回折（装置：RINT-2000（株式会社リガク製）を用いて、測定電圧40kV、測定電流50mA、スキャンスピード：2°/分で測定により得られた回折図の $2\theta = 4^\circ \sim 32^\circ$ の回折強度をベースラインとして、 $2\theta = 22.6^\circ$ での002面の回折強度と $2\theta = 18.5^\circ$ のアモルファス部分の回折強度から次式により算出した。

[0131] [数5]

$$\chi_c = (I_{002c} - I_a) / I_{002c} \times 100$$

[0132] （式中、 χ_c はセルロースI型の結晶化度（%）、 I_{002c} は $2\theta = 22.6^\circ$ での002面の回折強度、 I_a は $2\theta = 18.5^\circ$ でのアモルファス部分の回折強度を示す）

[0133] <アニオン性基含有有機高分子化合物>

アニオン性基含有有機高分子化合物としては、以下のものを使用した。

（アニオン性基を有する多糖類誘導体）

市販品を使用した。

CMC1390（ダイセルファインケム株式会社製）：カルボキシメチルセルロースナトリウム（エーテル化度1.0～1.5）

DN-800H（ダイセルファインケム株式会社製）：カルボキシメチルセルロースアンモニウム

DN-100L（ダイセルファインケム株式会社製）：カルボキシメチルセルロースアンモニウム

DN-10L（ダイセルファインケム株式会社製）：カルボキシメチルセルロースアンモニウム

[0134] （アニオン性基を有するアクリル系樹脂）

<製造例101：アニオン性基を有するアクリル系樹脂の溶液（SA-1）>

>

モノマー組成比において、スチレン／メタアクリル酸／アクリル酸＝77

／ 13 ／ 10（質量比）であり、重量平均分子量 8800、酸価 150 mg KOH／g、ガラス転移点 107℃である樹脂 A を作製した。メチルエチルケトン（以下、MEK と略記する）50 部、前記樹脂 A 50 部、これにイオン交換水 87.4 部、34 質量％の水酸化カリウム（KOH）水溶液 22 g を加え、良く攪拌し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液について、ウォーターバス温度 45℃、40 hPa の減圧条件で MEK を除去し、樹脂固形分 20％としたものをアニオン性基を有するアクリル系樹脂の溶液（SA-1）とした。

[0135] （アニオン性基を有するポリウレタン系樹脂）

<製造例 102：アニオン性基を有するポリウレタン系樹脂の溶液（UR-1）>

温度計、窒素ガス導入管及び攪拌機を備えた窒素置換された容器中にメチルエチルケトン 64.2 質量部を加え、該メチルエチルケトン中で、2,2-ジメチロールプロピオン酸 18.4 質量部及びイソホロンジイソシアネート 33.9 質量部を混合し、80℃で 4 時間反応させた。4 時間後、メチルエチルケトンを更に 38.2 質量部を供給し、60℃以下に冷却した後、ポリエーテルポリオール（「PTMG2000」三菱化学株式会社製のポリテトラメチレングリコール、数平均分子量 1000）140.1 質量部及びジブチル錫ジラウレート（以下 DBTDL）0.01 質量部を追加し、80℃で反応を継続させた。

反応物の重量平均分子量が 20000 から 50000 の範囲に達したことを確認した後、メタノール 1.3 質量部を投入することによって反応を終了した。次いで、メチルエチルケトン 41.6 質量部を追加することによってウレタン樹脂の有機溶剤溶液を得た。

[0136] 前記ウレタン樹脂の有機溶剤溶液に 50 質量％水酸化カリウム水溶液 15.1 質量部を加えることによって、前記ウレタン樹脂が有するカルボキシル基の一部または全部を中和し、次いで水 848.5 質量部を加え十分に攪拌することによって、ウレタン樹脂とメチルエチルケトンと水とを含み、前記

ウレタン樹脂が前記水中に分散又は溶解した混合物を得た。

次いで、前記混合物を約2時間エージングした後、前記混合物中にサーフィノール440（エアープロダクツ社製、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、不揮発分100質量%）0.07質量部を加え、約20分攪拌することにより混合物を得、該混合物を約1～50kPaの減圧条件下で蒸留した。

前記混合物中に含まれるメチルエチルケトンの144質量部を除去したことを確認した後、減圧下でサーフィノール440（エアープロダクツ社製）0.03質量部を追加し、減圧蒸留を継続した。次いで、前記混合物中に含まれる水の147質量部を脱水したことを確認し、前記減圧蒸留を終了した。

次いで、水を加えることによって不揮発分を調整し、樹脂固形分20質量%としたものをアニオン性基を有するポリウレタン系樹脂の溶液（UR-1）とした。

[0137] <顔料等>

顔料等としては、以下の市販品を使用した。

（顔料）

#960（三菱化学株式会社製）：カーボンブラック

FASTOGEN Blue TGR（DIC株式会社製）：C. I. Pigment Blue 15:3

FASTOGEN Super Magenta RY（DIC株式会社製）：C. I. Pigment Red 122

Fast Yellow 7413（山陽色素株式会社製）：C. I. Pigment Yellow 74

[0138] （自己分散顔料分散体）

自己分散顔料分散体としては、以下のものを使用した。

CAB-O-JET 400 Black Colorant（米Cabot社製）

CAB-O-JET 450C Cyan Colorant (米Cabot社製)

CAB-O-JET 465M Magenta Colorant (米Cabot社製)

CAB-O-JET 470Y Yellow Colorant (米Cabot社製)

SENSIJET BLACK SDP100 (米Sensient Colors社製)

[0139] <製造例1：超音波分散法（US）水性ブラック顔料分散体の製造方法>

金属製ビーカーに、「#960」（三菱化学株式会社製カーボンブラック）20部、アニオン性基含有有機高分子化合物の溶液（SA-1）20部、トリエチレングリコール5部、純水により全量100部となるように加え、手動攪拌した。その後、超音波分散機（Hielscher社製UP200St、運転周波数：26KHz、運転出力：160W）により10分間超音波分散した。この超音波分散処理後の混合物100部に、バイオナノファイバー「BiNFiber 2%セルロース」（スギノマシン株式会社製、製品名（略記号）：CEL-NF）1.0部（固形分換算）、純水により全量250部となるように加え、手動攪拌後、超音波分散機（Hielscher社製UP200St、運転周波数：26KHz、運転出力：160W）により25分間超音波分散し、水性ブラック顔料分散体（顔料濃度8%相当）を得た。

[0140] <製造例2～4：超音波分散法（US）水性シアン顔料分散体等の製造方法>

使用する顔料の種類、アニオン性基含有有機高分子化合物の種類、バイオナノファイバーの種類と添加量を、実施例に記載した配合に変更した以外は、上述の製造方法に従って、水性シアン顔料分散体等を調製した。

表2に、超音波分散法（US）水性顔料分散体の仕込み量を例示した。なお、顔料として自己分散型顔料を用いた場合には、自己分散型顔料の分散液

にバイオナノファイバー等を添加して、所定の組成物となるように調製した。

[0141] [表2]

超音波分散法(US) 水性顔料分散体の製造		製造例1 (ブラック)	製造例2 (シアン)	製造例3 (マゼンタ)	製造例4 (イエロー)
顔料	製品名	#960	FASTOGEN Blue TGR	FASTOGEN Super Magenta RY	Fast Yellow 7413
	(部)	20	20	20	20
アニオン性基含有 有機高分子化合物の溶液 (SA-1)(部)		20	30	30	20
トリエチレングリコール(部)		5	20	20	20
純水		残量	残量	残量	残量
小計(部)		100	100	100	100
バイオ ナノファイバー	製品名(略記号)	CEL-NF	CHI-NF	CHI-NF	CEL-NF
	(部)	1.0	0.25	0.25	1.0
純水		残量	残量	残量	残量
合計(部)		250	250	250	250

[0142] <調製例1：超音波分散法（US）水性ブラックインク（Type1）>

製造例1で得た水性顔料分散体（顔料濃度8%相当）75部に、純水を25部加えて、マグネチックスターラーで攪拌してから、1.2 μ mのメンブレンフィルターで濾過して、実施例1の超音波分散法（US）水性ブラックインク（Type1）を得た。調製したインクの物性等は後述の表に記載した。

[0143] <調製例2：超音波分散法（US）水性ブラックインク（Type2）>

製造例1で得た水性顔料分散体（顔料濃度8%相当）50部に、別途調製したビヒクル50部（質量基準配合比：2-ピロリドン／トリエチレングリコールモノブチルエーテル／グリセリン／サーフィノール440／純水＝16／16／6／1／61）を加え、マグネチックスターラーで攪拌してから、1.2 μ mのメンブレンフィルターで濾過して、実施例14の超音波分散法（US）水性ブラックインク（Type2）を得た。調製したインクの物性等は後述の表に記載した。

[0144] 使用する顔料の種類、アニオン性基含有有機高分子化合物の種類と添加量、バイオナノファイバーの種類と添加量を、実施例に記載した配合に変更し

た以外は、上述の調製例 1 等に従って超音波分散法（U S）水性シアンインク（T y p e 1）等を調製した。調製したインクの物性等は後述の表に記載した。

[0145] <製造例 5：混練法（P L M）水性ブラック顔料分散体の製造方法>

プラネタリーミキサー（株式会社愛工舎製作所製 A C M O 4 L V T J - B）に、混合物（カーボンブラック「# 9 6 0」（三菱化学株式会社製）5 0 部、アニオン性基含有有機高分子化合物（樹脂 A）1 0 部、3 4 %水酸化カリウム水溶液 4 . 4 部、トリエチレングリコール 5 0 部）を仕込み、ジャケット温度 6 0 °C、攪拌羽根回転数 2 5 r p m（公転数 8 0 r p m）にて 6 0 分間混練を行なった。更に、得られた混練物全部を家庭用ミキサー（象印社製ヘルシーミックス）に投入し、純水 2 1 8 . 6 部を加え密栓し 2 0 分間攪拌溶解し、水性混合物 M X 3 3 3 部を得た。金属製ビーカーに、この水性混合物 M X 5 3 . 3 3 部と、バイオナノファイバー「B i N F i - s キトサン」（スギノマシン株式会社製、製品名（略記号）：C H I - N F）0 . 3 部（固形分換算）および純水により全量 1 0 0 部になるように加え、ホモジナイザー（シルバーソン社製ローターステーター）にて 8 0 0 0 R P M で 1 1 分間攪拌混合後、更に純水で希釈し、混練法（P L M）水性ブラック顔料分散体（顔料濃度 8 % 相当）を得た。

[0146] <製造例 6～8：混練法（P L M）水性シアン顔料分散体等の製造方法>

使用する顔料の種類、アニオン性基含有有機高分子化合物の種類、バイオナノファイバーの種類と添加量を、実施例に記載した配合に変更した以外は、上述の製造方法に従って、混練法（P L M）水性シアン顔料分散体等を調製した。表 3 に、混練法（P L M）水性顔料分散体の仕込み量を例示した。

[0147]

[表3]

混練法(PLM) 水性顔料分散体の製造		製造例5 (ブラック)	製造例6 (シアン)	製造例7 (マゼンタ)	製造例8 (イエロー)
顔料	製品名	#960	FASTOGEN Blue TGR	FASTOGEN Super Magenta RY	Fast Yellow 7413
	(部)	50	50	50	50
アニオン性基含有 有機高分子化合物 樹脂A(部)		10	15	10	15
トリエチレングリコール(部)		50	18.75	33.5	27.5
34%水酸化カリウム水溶液		4.4	6.6	4.4	6.6
純水		残量	残量	残量	残量
水性混合物MX(部)		333	333	333	333
		↓	↓	↓	↓
水性混合物MX(部)		53.33	53.33	53.33	53.33
バイオ ナノファイバー	製品名(略記号)	CHI-NF	CHI-NF	CEL-KY	CHI-NF
	(部)	0.3	0.3	0.2	0.1
アニオン性基 含有 有機高分子 化合物	製品名	—	DN-800H	—	—
	(部)	—	0.4	—	—
純水		残量	残量	残量	残量
合計(部)		100	100	100	100

[0148] <調製例3：混練法（PLM）水性ブラックインク（Type1）>

製造例5の方法で得た水性顔料分散体（顔料濃度8%相当）37.5部に、純水を12.5部加えて、マグネチックスターラーで攪拌してから、1.2μmのメンブレンフィルターで濾過して、実施例11の混練法（PLM）水性ブラックインク（Type1）を得た。調製したインクの物性等を後述の表に記載した。

[0149] <調製例4：混練法（PLM）水性ブラックインク（Type2）>

製造例5の方法で得た水性顔料分散体（顔料濃度8%相当）25部に、別途調製したビヒクル25部（質量基準配合比：2-ピロリドン／トリエチレングリコールモノブチルエーテル／グリセリン／サーフィノール440／純水＝16／16／6／1／61）を加え、マグネチックスターラーで攪拌してから、1.2μmのメンブレンフィルターで濾過して、実施例47の混練法（PLM）水性ブラックインク（Type2）を得た。調製したインクの物性等を後述の表に記載した。

[0150] 使用する顔料の種類、アニオン性基含有有機高分子化合物の種類と添加量、バイオナノファイバーの種類と添加量を、実施例に記載した配合に変更した以外は、上述の調製例3等に従って、混練法（P L M）水性シアンインク（T y p e 1）等を調製した。調製したインクの物性等は後述の表に記載した。

[0151] <インク物性の測定>

（p H測定方法）

MM-60R（東亜ディーケーケー株式会社製）を用いて測定（インク温度25℃）した。

[0152] （粘度測定方法）

V i s c o m e t e r T V - 2 0（東機産業株式会社製）を用いて、測定（インク温度25℃）した。

[0153] （平均粒子径測定方法）

動的光散乱式ナノトラック粒度分析計UPA-150EX（日機装株式会社製）を用いて、測定（インク温度25℃）した。平均粒子径の値として、体積基準(Mv)のメジアン径（D₅₀）を用いた。

[0154] <印刷物の評価>

（光学濃度(O.D.)値の測定）

調製した前記インクを、ワイヤーバー#3にてPPC用紙に塗布した。24時間自然乾燥後、塗布物の光学濃度(O.D.)を測定した。測定には「Gretag Macbeth Spectro Scan Transmission」（米X-Rite社）を使用し、塗布物の光学濃度(O.D.)値として、縦3点×横3点の合計9点測定の平均値を採用した。

なお、光学濃度向上は、下記式に従い算出し、以下に示す評価基準にしたがって光学濃度(O.D.)を評価した。

[0155] [数6]

（供試インクの光学濃度(O.D.)）／（対照インクの光学濃度(O.D.)）×100(%)

[0156] （判定基準）

G：３％以上の光学濃度の向上あり。

N：３％以上の光学濃度の向上なし。

[0157]（耐擦過性試験）

調製した前記インクを、ワイヤーバー＃３にて光沢紙に塗布した。２４時間自然乾燥後、塗布した面を、学振型摩擦試験機（株式会社大栄科学精機製作所製）を用いて、加重２００ｇ、摩擦回数１０回の条件で、摩擦用ＰＰＣ用紙を巻き付けた４５Ｒ摩擦子で擦った。その後、塗布面の状態をパネラー３名により目視評価し、以下の基準に従って評価した。

G：評価者３名とも「キズ無し」。

N：評価者１名以上が「キズ有り」。

[0158]（耐マーカー性試験）

調製した前記インクを、ワイヤーバー＃３にてＰＰＣ用紙に塗布した。２４時間自然乾燥後、塗布物上のインク塗布面と塗布されていない面の境界を、市販の水性蛍光ペン（ＦＡＢＥＲ－ＣＡＳＴＥＬＬ社製テキストライナー）でなぞった場合の、汚れ度合いを目視にて観察し、以下の基準に従って評価した（パネラー３名）。

G：蛍光ペンでなぞっても尾引き等の汚れがない、あるいは、尾引きするものの、

実用上問題がないレベルである。

N：蛍光ペンでなぞると著しい尾引きが発生し、ひどい汚れを認める。

[0159]＜インクジェット（ＩＪ）用適性＞

吐出性、及び印刷性能について、恒温恒湿室（室温２５℃、湿度５０％）において、サーマル型インクジェットノズルを有するインクジェット記録装置（ヒューレットパッカード社製ENVY４５００）に、水性インクを装填した。その後、被記録材としてＰＰＣ用紙上へ、テスト印刷用パターン（文字部、罫線部、ベタ部あり）を用いて１０分連続して印刷を行った。１０分連続印刷後の紙面をパネラー３名により目視観察し、印刷パターンの欠けや滲みに関し、以下の基準に従って評価した。

G：パネラー3名が、印刷パターンの欠けや滲みを認めない。

M：パネラー1名のみが、印刷パターンの欠けや滲みを認めた（他のパネラー2名は、印刷パターンの欠けや滲みを認めない。）。

N：パネラー2名以上が、印刷パターンの欠けや滲みを認めた。

[0160] 各インク組成、及びインク評価結果を表に示した。

[0161] [表4]

水性ブラックインク(Type1)			製造例 1	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例
			US 分散体	1	2	3	4	5	1
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			US	US	US	US	US	US	US
組成	ブラック 顔料	製品名	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960
		(部)(固形分)	8	6	6	6	6	6	6
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1
		(部)(固形分)	1.6	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	バイオ ナノ ファイバー	名称/製品名	—	—	—	—	—	DN- 800H	—
		(部)(固形分)	—	—	—	—	—	0.15	—
	トリエチレングリコール(部)	製品名 (略記号)	CEL- NF	CEL- NF	CEL- KY	CEL- KY	CHI-NF	CHI-NF	—
		(部)	0.4	0.3	0.075	0.6	0.225	0.6	—
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100
物性	pH		10.4	10.3	10.2	10.4	10.2	10.3	10.3
	平均粒子径D50/nm		85	78	79	78	81	83	81
	初期粘度(mPa・s)	測定値	—	19.9	6.3	63.2	15.5	89.2	1.7
		向上率	—	1.43	1.38	1.44	1.42	1.44	1.34
	光学濃度	判定	—	G	G	G	G	G	—
		判定	—	G	G	G	G	G	—
	耐擦過性		—	G	G	G	G	G	N
			—	G	G	G	G	G	N

[0162] [表5]

水性ブラックインク(Type1)			実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 2
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			US	US	US	US	US	US
組成	ブラック 顔料	製品名	#960	#960	#960	#960	#960	#960
		(部)(固形分)	6	6	6	6	6	6
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1
		(部)(固形分)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	バイオ ナノ ファイバー	名称/製品名	—	CMC 1390	DN- 100L	—	CMC 1390	—
		(部)(固形分)	—	0.1	0.3	—	0.2	—
	トリエチレングリコール(部)	製品名 (略記号)	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CEL- NF	CEL- KY	—
		(部)	0.075	0.3	0.3	0.3	0.3	—
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100
物性	pH		9.4	9.5	9.5	8.9	8.9	8.9
	平均粒子径D50/nm		124	123	123	110	122	125
	初期粘度(mPa・s)	測定値	8.2	18.2	11.6	29.5	9.8	2.3
		向上率	1.38	1.42	1.42	1.41	1.43	1.33
	光学濃度	判定	103%	107%	107%	106%	107%	(対照)
		判定	G	G	G	G	G	—
	耐擦過性		G	G	G	G	G	N
			G	G	G	G	G	N

[0163]

[表6]

水性ブラックインク(Type1)			製造例 5	実施例	実施例	実施例	比較例
PLM分散体			11	12	13	3	
分散方法(US:超音波分散法、PLM:混練法)			PLM	PLM	PLM	PLM	PLM
組成	ブラック顔料	製品名	#960	#960	#960	#960	#960
		(部X固形分)	8	6	6	6	6
	アニオン性基含有有機高分子化合物	名称/製品名	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A
		(部X固形分)	1.6	1.2	1.2	1.2	1.2
		名称/製品名	—	—	DN-800H	—	—
		(部X固形分)	—	—	0.15	—	—
	バイオナノファイバー	製品名(略記号)	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CEL-KY	—
		(部)	0.3	0.225	0.225	0.6	—
	トリエチレングリコール(部)		8	6	6	6	6
	純水		残量	残量	残量	残量	残量
物性	合計(部)		100	100	100	100	100
	pH		9.8	9.6	10.0	10.1	10.1
	平均粒子径D50/nm		108	104	106	111	116
	初期粘度(mPa・s)		—	10.2	10.2	52.2	1.9
	測定値		—	1.27	1.29	1.34	1.19
	光学濃度	向上率	—	107%	108%	113%	(対照)
		判定	—	G	G	G	—
	耐擦過性		—	G	G	G	N

[0164] [表7]

水性ブラックインク(Type2)			製造例 1	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
US分散体			14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
分散方法(US:超音波分散法、PLM:混練法)			US	US	US	US	US	US	US	US	US	US	US
組成	ブラック顔料	製品名	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960
		(部X固形分)	8	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	アニオン性基含有有機高分子化合物	名称/製品名	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1
		(部X固形分)	1.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		名称/製品名	—	—	—	—	—	—	CMC 1390	DN-800H	CMC 1240	—	—
		(部X固形分)	—	—	—	—	—	—	0.2	0.2	0.2	—	—
	バイオナノファイバー	製品名(略記号)	CEL-NF	CEL-NF	CEL-KY	CEL-KY	CEL-KY	CEL-KY	CEL-KY	CEL-KY	CEL-KY	CHI-NF	CHI-NF
		(部)	0.4	0.2	0.2	0.1	0.05	0.3	0.4	0.2	0.2	0.05	0.15
	2-ピロリドン(部)		—	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	トリエチレングリコール		—	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
物性	グリセリン(部)		—	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	トリエチレングリコール(部)		2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	サーフィノール440(部)		—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	pH		10.4	9.3	9.3	9.3	9.2	9.3	9.4	9.2	9.1	9.3	9.2
	平均粒子径D50/nm		85	81	82	82	83	81	81	84	83	85	88
	初期粘度(mPa・s)		—	3.7	16.8	8.8	4.5	28.1	41.3	13.7	12.0	9.6	4.8
	光学濃度	測定値	—	1.11	1.07	1.05	1.04	1.11	1.15	1.08	1.07	1.06	1.07
		向上率	—	112%	108%	106%	105%	112%	116%	109%	108%	107%	113%
物性	判定		—	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
	耐擦過性		—	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
	耐マーカ性		—	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
	インクジェット適性		—	G	G	G	G	M	M	G	G	G	M

[0165]

[表8]

水性ブラックインク(Type2)			実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32	実施例 33	比較例 4	比較例 5	比較例 6
分散方法(US:超音波分散法、PLM:混練法)			US	US	US	US	US	US	US	US	US	US	US	US
組成	ブラック顔料	製品名	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960
		(部)X(固形分)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	アニオン性基含有有機高分子化合物	名称/製品名	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1
		(部)X(固形分)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	バイオナノファイバー	名称/製品名	DN-800H	DN-100L	DN-10L	CMC 1390	DN-100L	DN-10L	DN-800H	DN-800H	DN-800H	CMC 1390	DN-800H	—
		(部)X(固形分)	0.15	0.15	0.15	0.1	0.2	0.1	0.3	0.15	0.15	0.2	0.2	—
	バイオナノファイバー	製品名(略記号)	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	—	—	—
		(部)	0.15	0.15	0.15	0.1	0.1	0.2	0.15	0.3	0.4	—	—	—
	2-ピロリドン(部)		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	トリエチレングリコール		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	グリセリン(部)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
物性	トリエチレングリコール(部)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	サーフィノール440(部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	pH		9.4	9.5	9.4	9.2	9.2	9.2	7.8	9.4	9.3	9.4	9.2	9.3
	平均粒子径D50/nm		89	86	85	88	91	88	132	89	90	88	97	88
	初期粘度(mPa・s)		5.9	5.5	4.6	8.4	5.7	6.9	4.8	14.2	18.8	6.7	5.1	2.3
	光学濃度	測定値	1.09	1.07	1.04	1.10	1.09	1.10	1.07	1.14	1.16	1.02	1.01	0.99
		向上率	110%	108%	105%	111%	110%	111%	108%	115%	117%	103%	102%	(対照)
	判定		G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	N	—
	耐擦過性		G	G	G	G	G	G	G	G	G	N	N	N
	耐マーカ性		G	G	G	G	G	G	G	G	G	N	N	N
	インクジェット適性		G	G	G	G	G	G	G	G	M	G	G	G

[0166] [表9]

水性ブラックインク(Type2)			実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43	実施例 44	実施例 45
分散方法(US:超音波分散法、PLM:混練法)			US	US	US	US	US	US	US	US	US	US	US	US
組成	ブラック顔料	製品名	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960
		(部)X(固形分)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	アニオン性基含有有機高分子化合物	名称/製品名	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1
		(部)X(固形分)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	バイオナノファイバー	名称/製品名	—	—	—	—	CMC 1390	—	—	DN-800H	DN-100L	DN-10L	CMC 1390	DN-100L
		(部)X(固形分)	—	—	—	—	0.2	—	—	0.15	0.15	0.15	0.1	0.3
	バイオナノファイバー	製品名(略記号)	CEL-KY	CEL-KY	CEL-KY	CEL-NF	CEL-KY	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF
		(部)	0.2	0.1	0.05	0.2	0.2	0.05	0.15	0.15	0.15	0.15	0.2	0.2
	2-ピロリドン(部)		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	トリエチレングリコール		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	グリセリン(部)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	トリエチレングリコール(部)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
物性	サーフィノール440(部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	pH		7.5	7.4	7.5	7.4	7.4	7.8	7.8	7.9	7.8	7.9	7.9	7.9
	平均粒子径D50/nm		119	124	128	117	130	132	132	132	133	130	131	131
	初期粘度(mPa・s)		17.3	10.2	5.1	4.0	3.6	4.1	20.2	5.9	5.6	4.7	15.4	9.3
	光学濃度	測定値	1.03	1.01	0.99	1.04	1.05	1.00	1.03	1.06	1.07	1.02	1.08	1.08
		向上率	110%	107%	105%	111%	112%	106%	110%	113%	114%	109%	115%	115%
	判定		G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
	耐擦過性		G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
	耐マーカ性		G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
	インクジェット適性		G	G	G	G	G	G	M	G	G	G	M	G

[0167]

[表10]

水性ブラックインク(Type2)			実施例	比較例	比較例	製造例 5	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	
			46	7	8	PLM 分散体	47	48	49	50	51	52	53	54
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			US	US	US	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	
組成	ブラック 顔料	製品名	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	
		(部)(固形分)	4	4	4	8	4	4	4	4	4	4	4	
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称／製品名	UR-1	UR-1	UR-1	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	
		(部)(固形分)	0.8	0.8	0.8	1.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	バイオ ナノ ファイバー	名称／製品名	DN- 800H	CMC 1390	—	—	—	—	—	—	—	—	CMC 1390	
		(部)(固形分)	0.15	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2	
	2-ピロリジン(部)	製品名	CHI-NF			CHI- NF	CHI-NF	CEL- KY	CEL- KY	CEL- KY	CEL- KY	CEL- KY	CEL- NF	CEL- KY
		略記号												
	(部)		0.4	—	—	0.3	0.15	0.2	0.1	0.05	0.3	0.4	0.2	0.2
	トリエチレングリコール		8	8	8	—	8	8	8	8	8	8	8	8
	グリセリン(部)		8	8	8	—	8	8	8	8	8	8	8	8
	グリセリン(部)		3	3	3	—	3	3	3	3	3	3	3	3
	トリエチレングリコール(部)		1	1	1	8	4	4	4	4	4	4	4	4
	サーフィノール440(部)		0.5	0.5	0.5	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	
合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
物性	pH		8.0	7.3	7.4	9.8	9.0	9.5	9.5	9.4	9.4	9.5	9.5	9.4
	平均粒子径D50／nm		138	91	133	108	87	96	96	97	95	93	92	94
	初期粘度(mPa・s)		18.5	4.2	14.5	—	20.2	7.3	4.8	3.2	16.8	29.3	4.5	6.9
	光学濃度	測定値	1.09	0.96	0.94	—	1.05	1.01	1.00	0.99	1.04	1.10	1.05	1.01
		向上率	116%	102%	(対照)	—	112%	107%	106%	105%	111%	117%	112%	107%
	判定		G	N	—	—	G	G	G	G	G	G	G	G
	耐擦過性		G	N	N	—	G	G	G	G	G	G	G	G
	耐マーカ性		G	N	N	—	G	G	G	G	G	G	G	G
	インクジェット適性		M	G	G	—	M	G	G	G	M	M	G	G

[0168] [表11]

水性ブラックインク(Type2)			実施例 55	実施例 56	実施例 57	実施例 58	実施例 59	実施例 60	比較例 9	比較例 10	比較例 11
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM
組成	ブラック 顔料	製品名	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960	#960
		(部)(固形分)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A
		(部)(固形分)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	バイオ ナノ ファイバー	名称 /製品名	DN- 800H	DN- 800H	DN- 100L	DN- 10L	CMC 1390	800H	CMC 1390	800H	—
		(部)(固形分)	0.2	0.15	0.15	0.15	0.1	0.15	0.2	0.2	—
	2-ピロリジン(部)	製品名	CEL- KY	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	—	—	—
		略記号									
	(部)		0.2	0.15	0.15	0.15	0.15	0.4	—	—	—
	トリエチレングリコール		8	8	8	8	8	8	8	8	8
	トリエチレングリコール(部)		8	8	8	8	8	8	8	8	8
	グリセリン(部)		3	3	3	3	3	3	3	3	3
	トリエチレングリコール(部)		4	4	4	4	4	4	4	4	4
物性	サーフィノール440(部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
	pH		9.3	9.4	9.4	9.5	9.4	9.5	9.6	9.4	9.5
	平均粒子径D50/nm		95	89	89	87	85	97	97	103	97
	初期粘度(mPa・s)		5.9	6.0	5.6	4.7	15.5	18.6	4.2	3.9	2.8
	光学濃度	測定値	1.00	1.08	1.02	1.01	1.05	1.15	0.97	0.97	0.94
		向上率	106%	115%	109%	107%	112%	122%	103%	103%	(対照)
	判定		G	G	G	G	G	G	G	G	—
	耐擦過性		G	G	G	G	G	G	N	N	N
	耐マーカ性		G	G	G	G	G	G	N	N	N
	インクジェット適性		G	G	G	G	M	M	G	G	G

[0169]

[表12]

水性ブラックインク(Type2)			実施例 61	実施例 62	実施例 63	実施例 64	比較例 12	比較例 13	比較例 14	実施例 65	実施例 66	比較例 12
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型
組成	ブラック 顔料	製品名	CAB-O -JET 400	CAB-O -JET 400	CAB-O -JET 400	CAB-O -JET 400	CAB-O -JET 400	CAB-O -JET 400	CAB-O -JET 400	SENSI JET Black SDP 100	SENSI JET Black SDP 100	SENSI JET Black SDP 100
		(部X固形分)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		(部X固形分)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		名称 /製品名	CMC 1390	DN- 800H	CMC 1390	DN- 800H	—	DN- 800H	—	CMC 1390	CMC 1390	—
	バイオ ナノ ファイバー	(部X固形分)	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2	—	0.2	0.2	—
		製品名 -略記号	CEL- NF	CEL- NF	CEL- KY	CEL- KY	CEL- NF	—	—	CEL- NF	CEL- KY	—
		(部)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	—	—	0.2	0.2	—
	2-ピロリドン(部)		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	トリエチレングリコール		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	グリセリン(部)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	トリエチレングリコール(部)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	サファイアール440(部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
物性	pH		8.3	8.0	8.2	8.1	8.4	8.2	8.3	8.1	8.1	7.9
	平均粒子径D50/nm		131	148	131	139	386	139	131	118	121	117
	初期粘度(mPa・s)		6.6	4.9	8.3	7.2	88.3	6.9	2.1	8.8	8.8	2.1
	光学濃度	測定値	1.32	1.29	1.22	1.20	1.58	1.10	1.05	1.29	1.25	1.15
		向上率	126%	123%	116%	114%	150%	105%	(対照)	112%	109%	(対照)
	判定		G	G	G	G	G	G	—	G	G	—
	耐擦過性		G	G	G	G	G	N	N	G	G	N
	耐マーカ性		G	G	G	G	G	N	N	G	G	N
	インクジェット適性		G	G	G	G	N	G	G	G	G	G

[0170] [表13]

水性シアンインク(Type1)			製造例 2	実施例 67	実施例 68	実施例 69	実施例 70	実施例 71	比較例 13	実施例 72	実施例 73	実施例 74	実施例 75	比較例 14
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			US 分散体	US	US	US	US	US	US	US	US	US	US	US
組成	シアン 顔料	製品名	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR
		(部X固形分)	8	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1
		(部X固形分)	1.6	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
		名称/製品名	—	—	—	—	CMC 1390	DN- 800H	—	—	DN- 800H	DN- 100L	—	—
	バイオ ナノ ファイバー	(部X固形分)	—	—	—	—	0.3	0.225	—	—	0.225	0.225	—	—
		製品名 (略記号)	CHI-NF	CHI-NF	CEL- KY	CEL- NF	CEL- NF	CHI-NF	—	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CEL- KY	—
		(部X固形分)	0.1	0.075	0.3	0.15	0.3	0.6	—	0.225	0.225	0.6	0.3	—
	トリエチレングリコール(部)		8	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	pH		9.6	9.4	9.5	9.6	9.5	9.6	9.6	8.9	8.8	8.9	8.9	9.6
	平均粒子径D50/nm		96	93	94	93	94	91	91	120	125	121	99	91
	初期粘度(mPa・s)		—	3.9	13.8	5.2	18.1	63.4	1.8	6.2	9.4	59.1	19.3	2.4
物性	光学濃度	測定値	—	1.27	1.26	1.23	1.28	1.36	1.17	1.23	1.28	1.34	1.21	1.09
		向上率	—	108%	107%	105%	109%	115%	(対照)	113%	118%	123%	111%	(対照)
	判定		—	G	G	G	G	G	—	G	G	G	G	—
	耐擦過性		—	G	G	G	G	G	N	G	G	G	G	N

[0171]

[表14]

水性シアンインク(Type1)			製造例 6	実施例	実施例	比較例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例
PLM 分散体			76	77	15	78	79	80	81	16	
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			PLM	PLM	PLM	PLM	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型
組成	シアン 顔料	製品名	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	CAB- O-JET 450C	CAB- O-JET 450C	CAB- O-JET 450C	CAB- O-JET 450C	CAB- O-JET 450C
		(部)(固形分)	8	6	6	6	6	6	6	6	6
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	—	—	—	—	—
		(部)(固形分)	2.4	1.8	1.8	1.8	—	—	—	—	—
		名称/製品名	DN- 800H	DN- 800H	DN- 800H	—	CMC 1390	DN- 800H	CMC 1390	DN- 800H	—
	バイオ ナノ ファイバー	(部)(固形分)	0.4	0.3	0.225	—	0.3	0.3	0.3	0.3	—
		製品名 (略記号)	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	—	CEL- NF	CEL- NF	CEL- KY	CEL- KY	—
		(部)(固形分)	0.3	0.225	0.6	—	0.3	0.3	0.3	0.3	—
	トリエチレングリコール(部)		3	2.25	2.25	2.25	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
物性	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
	pH		9.9	9.8	9.9	9.9	9.8	9.4	9.8	9.5	9.7
	平均粒子径D50/nm		95	90	95	89	86	83	89	90	84
	初期粘度(mPa・s)		—	13.8	52.8	1.5	35.1	15.2	23.5	9.9	1.2
	光学濃度	測定値	—	1.25	1.32	1.16	1.39	1.34	1.29	1.28	1.21
		向上率	—	107%	114%	(対照)	115%	111%	107%	108%	(対照)
		判定	—	G	G	—	G	G	G	G	—
	耐擦過性		—	G	G	N	G	G	G	G	N

[0172] [表15]

水性シアンインク(Type2)			製造例 2	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
US 分散体			82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			US	US	US	US	US	US	US	US	US	US	US
組成	シアン 顔料	製品名	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR
		(部)(固形分)	8	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1
		(部)(固形分)	1.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		名称/製品名	—	—	—	—	CMC 1390	DN- 800H	—	DN- 800H	DN-10L	DN- 100L	CMC 1390
	バイオ ナノ ファイバー	(部)(固形分)	—	—	—	—	0.2	0.2	—	0.15	0.15	0.2	0.1
		製品名 (略記号)	CHI-NF	CHI-NF	CEL- KY	CEL- KY	CEL- KY	CEL- KY	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF
		(部)(固形分)	0.1	0.05	0.2	0.1	0.2	0.2	0.15	0.15	0.15	0.1	0.15
	2-ピロリドン(部)		—	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	トリエチレングリコール		—	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
物性	グリセリン(部)		—	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	トリエチレングリコール(部)		8	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	サーフィノール440(部)		—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	pH		9.6	8.8	8.9	9.0	8.9	8.9	8.8	9.2	9.3	9.0	9.0
	平均粒子径D50/nm		96	95	96	95	96	96	95	92	93	95	95
	初期粘度(mPa・s)		—	4.5	9.7	5.1	8.8	9.7	16.8	7.9	7.8	8.3	15.2
	光学濃度	測定値	—	1.05	1.04	1.02	1.06	1.04	1.10	1.07	1.05	1.08	1.08
		向上率	—	108%	107%	105%	109%	107%	113%	110%	108%	111%	111%
		判定	—	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
物性	耐擦過性		—	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
	インクジェット適性		—	G	G	G	G	G	M	G	G	M	G

[0173]

[表16]

水性シアンインク(Type2)			実施例 93	比較例 17	実施例 94	実施例 95	実施例 96	実施例 97	実施例 98	実施例 99	比較例 18
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			US	US	US	US	US	US	US	US	US
組成	シアン 顔料	製品名	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR
		(部)(固形分)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名	SA-I	SA-I	UR-I	UR-I	UR-I	UR-I	UR-I	UR-I	UR-I
		(部)(固形分)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		名称/製品名	DN- 800H	—	—	—	DN- 800H	DN-10L	CMC 1390	DN- 100L	—
		(部)(固形分)	0.15	—	—	—	0.15	0.15	0.1	0.15	—
	バイオ ナノ ファイバー	製品名 (略記号)	CHI-NF	—	CEL- KY	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	—
		(部)(固形分)	0.4	—	0.2	0.15	0.15	0.15	0.15	0.4	—
	2-ピロリドン(部)		8	8	8	8	8	8	8	8	8
	トリエチレングリコール		8	8	8	8	8	8	8	8	8
	グリセリン(部)		3	3	3	3	3	3	3	3	3
	トリエチレングリコール(部)		4	4	4	4	4	4	4	4	4
	サーフィノール440(部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
物性	pH		9.0	9.0	8.3	8.3	8.2	8.4	8.3	8.3	9.0
	平均粒子径D50/nm		93	93	101	122	127	121	122	123	93
	初期粘度(mPa・s)		17.3	2.1	8.9	7.7	18.8	12.4	5.8	17.1	2.5
	光学濃度	測定値	1.12	0.97	1.00	1.02	1.06	1.04	1.01	1.11	0.90
		向上率	115%	(対照)	111%	113%	118%	116%	112%	123%	(対照)
	判定		G	—	G	G	G	G	G	G	—
	耐擦過性		G	N	G	G	G	G	G	G	N
	インクジェット適性		M	G	G	G	M	G	G	M	G

[0174] [表17]

水性シアンインク(Type2)			製造例 6	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例
			PLM 分散体	100	101	102	103	104	105	106	107	108	19	20
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM
組成	シアン 顔料	製品名	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR	FASTO GEN Blue TGR
		(部)(固形分)	8	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A
		(部)(固形分)	2.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
		名称/製品名	DN- 800H	DN- 800H	—	—	DN- 800H	CMC 1390	DN- 100L	CMC 1390	DN- 100L	DN- 800H	DN- 800H	—
		(部)(固形分)	0.4	0.2	—	—	0.2	0.1	0.15	0.1	0.15	0.15	0.2	—
	バイオ ナノ ファイバー	製品名 (略記号)	CHI-NF	CHI-NF	CEL- KY	CEL- KY	CEL- KY	CEL- KY	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	—	—
		(部)(固形分)	0.3	0.15	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.15	0.3	0.4	—	—
	2-ピロリドン(部)		—	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	トリエチレングリコール		—	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	グリセリン(部)		—	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	トリエチレングリコール(部)		3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	サーフィノール440(部)		—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
物性	pH		9.9	9.2	9.3	9.3	9.1	9.1	9.3	9.0	8.8	9.3	9.1	9.3
	平均粒子径D50/nm		95	92	92	92	93	93	93	96	96	97	90	91
	初期粘度(mPa・s)		—	9.9	6.6	3.9	25.6	14.8	7.9	9.1	16.1	17.4	12.8	2.5
	光学濃度	測定値	—	1.03	1.00	0.98	0.99	0.99	1.02	1.01	1.06	1.09	0.97	0.95
		向上率	—	108%	105%	103%	104%	104%	107%	106%	112%	115%	102%	(対照)
	判定		—	G	G	G	G	G	G	G	G	G	N	—
	耐擦過性		—	G	G	G	G	G	G	G	G	G	N	N
	インクジェット適性		—	G	G	G	M	G	G	G	M	M	G	G

[0175]

[表18]

水性シアンインク(Type2)			実施例 109	実施例 110	実施例 111	実施例 112	比較例 21	比較例 22	比較例 23
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型
組成	シアン 顔料	製品名	CAB-O -JET 450C	CAB-O -JET 450C	CAB-O -JET 450C	CAB-O -JET 450C	CAB-O -JET 450C	CAB-O -JET 450C	CAB-O -JET 450C
		(部X固形分)	4	4	4	4	4	4	4
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名	—	—	—	—	—	—	—
		(部X固形分)	—	—	—	—	—	—	—
	バイオ ナノ ファイバー	名称/製品名	CMC 1390	DN- 800H	CMC 1390	DN- 800H	—	CMC 1390	—
		(部X固形分)	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2	—
	2-ピロリドン(部)	製品名 (略記号)	CEL- NF	CEL- NF	CEL- KY	CEL- KY	CEL- NF	—	—
		(部X固形分)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	—	—
	トリエチレングリコール		8	8	8	8	8	8	8
	グリセリン(部)		8	8	8	8	8	8	8
	グリセリン(部)		3	3	3	3	3	3	3
	トリエチレングリコール(部)		1	1	1	1	1	1	1
	サーフィノール440(部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100
物性	pH		9.2	8.8	9.2	8.9	9.2	9.0	9.1
	平均粒子径D50/nm		88	85	91	92	203	86	86
	初期粘度(mPa・s)		13.4	9.7	10.7	9.9	456.0	6.9	2.0
	光学濃度	測定値	1.15	1.11	1.07	1.06	1.40	1.01	1.00
		向上率	115%	111%	107%	106%	140%	101%	(対照)
		判定	G	G	G	G	G	N	—
	耐擦過性		G	G	G	G	G	N	N
	インクジェット適性		M	G	G	G	N	G	G

[0176] [表19]

水性マゼンタインク(Type1)			製造例 3	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	実施例	実施例	比較例
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			US 分散体	113	114	115	116	117	24	118	119	25
組成	マゼンタ 顔料	製品名	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY
		(部X固形分)	8	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	UR-1	UR-1	UR-1
		(部X固形分)	2.4	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	バイオ ナノ ファイバー	名称/製品名	—	—	—	CMC 1390	DN- 800H	DN- 800H	—	DN-10L	DN- 100L	—
		(部X固形分)	—	—	—	0.3	0.3	0.225	—	0.15	0.225	—
	2-ピロリドン(部)	製品名 (略記号)	CHI- NF	CHI- NF	CEL- NF	CEL- NF	CEL- KY	CHI-NF	—	CHI-NF	CHI-NF	—
		(部X固形分)	0.1	0.075	0.15	0.15	0.15	0.6	—	0.225	0.6	—
	トリエチレングリコール(部)		8	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
物性	pH		9.9	9.6	9.9	10.0	10.0	9.8	10.1	9.3	9.2	8.6
	平均粒子径D50/nm		96	90	105	105	104	94	104	96	103	105
	初期粘度(mPa・s)		—	3.1	34.5	11.7	17.1	49.3	1.4	11.6	56.6	2.3
	光学濃度	測定値	—	1.20	1.19	1.35	1.32	1.34	1.15	1.16	1.19	1.07
		向上率	—	104%	103%	117%	115%	117%	(対照)	109%	111%	(対照)
		判定	—	G	G	G	G	G	—	G	G	—
	耐擦過性		—	G	G	G	G	G	N	G	G	G

[0177]

[表20]

水性マゼンタインク(Type1)			製造例 7	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			PLM 分散体	120	121	122	123	26
組成	マゼンタ 顔料	製品名	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY
		(部)X(固形分)	8	6	6	6	6	6
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名 (部)X(固形分)	樹脂A 1.6	樹脂A 1.2	樹脂A 1.2	樹脂A 1.2	樹脂A 1.2	樹脂A 1.2
		名称/製品名 (部)X(固形分)	—	—	CMC 1390	DN- 100L	CMC 1390	—
	バイオ ナノ ファイバー	製品名 (略記号) (部)X(固形分)	CEL- KY 0.2	CEL- KY 0.15	CEL- NF 0.15	CHI-NF 0.3	CHI-NF 0.225	—
		トリエチレングリコール(部)	5.4	4.05	4.05	4.05	4.05	4.05
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100
	pH		10.3	10.0	10.0	10.1	9.8	10.0
	平均粒子径D50/nm		101	96	98	88	91	101
物性	初期粘度(mPa·s)		—	47.8	27.6	9.5	5.0	1.5
	光学濃度	測定値	—	1.16	1.17	1.20	1.19	1.12
		向上率	—	104%	104%	107%	106%	(対照)
		判定	—	G	G	G	G	—
	耐擦過性		—	G	G	G	G	N

[0178] [表21]

水性マゼンタインク(Type1)			実施例 124	実施例 125	実施例 126	実施例 127	比較例 27	比較例 28	比較例 29
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型
組成	マゼンタ 顔料	製品名	CAB- O-JET 465M	CAB- O-JET 465M	CAB- O-JET 465M	CAB- O-JET 465M	CAB- O-JET 465M	CAB- O-JET 465M	CAB- O-JET 465M
		(部)X(固形分)	6	6	6	6	6	6	6
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名 (部)X(固形分)	—	—	—	—	—	—	—
		名称/製品名 (部)X(固形分)	CMC 1390	DN- 800H	CMC 1390	DN- 800H	DN- 800H	—	—
	バイオ ナノ ファイバー	製品名 (略記号) (部)X(固形分)	CEL- NF 0.3	CEL- NF 0.3	CEL- KY 0.3	CEL- KY 0.3	—	CEL- NF 0.75	—
		トリエチレングリコール(部)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100
	pH		9.5	9.3	9.7	9.7	9.5	10.0	9.7
	平均粒子径D50/nm		74	69	75	71	84	193	73
物性	初期粘度(mPa·s)		24.1	18.2	20.9	16.5	5.5	158.0	2.4
	光学濃度	測定値	1.37	1.31	1.16	1.15	1.10	1.65	1.08
		向上率	127%	121%	107%	106%	101%	152%	(対照)
		判定	G	G	G	G	N	G	—
	耐擦過性		G	G	G	G	N	N	N

[0179]

[表22]

水性マゼンタインク(Type2)			製造例 3	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例		
			US 分散体	128	129	130	131	132	133	134	135	136	
分散方法(US:超音波分散法、			US	US	US	US	US	US	US	US	US	US	
組成	マゼンタ 顔料	製品名	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	
			(部)(固形分)	8	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称／製品名	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1
		(部)(固形分)	2.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
		名称／製品名	—	—	—	—	—	CMC13 90	DN- 800H	—	DN- 800H	DN- 100L	DN-10L
	バイオ ナノ ファイバー	(部)(固形分)	—	—	—	—	0.2	0.2	—	0.15	0.2	0.1	
		製品名 (略記号)	CHI-NF	CHI-NF	CEL- KY	CEL- KY	CEL- KY	CEL- KY	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF
		(部)(固形分)	0.1	0.05	0.2	0.1	0.1	0.1	0.15	0.15	0.2	0.2	
	2-ピロリドン(部)		—	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
	トリエチレングリコール		—	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
	グリセリン(部)		—	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	トリエチレングリコール(部)		8	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	サーフィノール440(部)		—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
物性	pH		9.9	8.8	9.0	9.1	9.2	9.2	8.8	9.2	9.3	9.0	
	平均粒子径D50／nm		96	95	102	110	110	109	95	92	93	95	
	光学濃度	初期粘度(mPa・s)	—	3.3	16.2	10.9	13.2	9.8	16.1	9.1	9.3	7.2	
		測定値	—	0.91	0.97	0.96	0.98	0.98	0.92	0.92	0.94	0.91	
		向上率	—	105%	111%	110%	113%	113%	106%	106%	108%	105%	
	判定		—	G	G	G	G	G	G	G	G	G	
	耐擦過性		—	G	G	G	G	G	G	G	G	G	
インクジェット適性		—	G	M	G	G	G	M	G	G	G		

[0180] [表23]

水性マゼンタインク(Type2)			実施例 137	実施例 138	比較例 30	実施例 139	実施例 140	実施例 141	実施例 142	実施例 143	実施例 144	比較例 31
分散方法(US:超音波分散法、			US	US	US	US	US	US	US	US	US	US
マゼンタ 顔料	製品名	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY	FASTO GEN Super Magent a RY
		(部)(固形分)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名	SA-1	SA-1	SA-1	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1	UR-1
		(部)(固形分)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	名称/製品名	DN- 100L	DN- 800H	—	—	—	DN- 800H	DN-10L	CMC 1390	DN- 100L	—	—
		(部)(固形分)	0.15	0.15	—	—	—	0.15	0.1	0.2	0.15	—
	バイオ ナノ ファイバー	製品名 (略記号)	CHI-NF	CHI-NF	—	CEL- KY	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	—
		(部)(固形分)	0.25	0.4	—	0.1	0.15	0.15	0.15	0.1	0.4	—
	2-ピロリドン(部)		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	トリエチレングリコール		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	グリセリン(部)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	トリエチレングリコール(部)		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	サーフィノール440(部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
物性	pH		8.8	9.0	9.3	8.0	8.4	8.1	8.5	7.4	8.4	7.9
	平均粒子径D50/nm		95	99	109	108	102	107	101	102	108	110
	初期粘度(mPa・s)	—	17.8	18.5	2.3	12.2	7.7	9.3	9	7.8	18.2	2.9
		測定値	0.92	0.98	0.87	0.90	0.87	0.87	0.88	0.85	0.90	0.81
	光学濃度	向上率	106%	113%	(対照)	111%	107%	107%	109%	105%	111%	(対照)
		判定	G	G	—	G	G	G	G	G	G	—
	耐擦過性		G	G	N	G	G	G	G	G	G	N
	インクジェット適性		M	M	G	G	G	G	G	G	M	G

[0181]

[表24]

水性マゼンタインク(Type2)			製造例 7	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	
			PLM 分散体	145	146	147	148	149	150	151	32	33	
分散方法(US:超音波分散法、			PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	
組成	マゼンタ 顔料	製品名	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY	FASTO GEN Super Magenta a RY	
			(部)(固形分)	8	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称／製品名 (部)(固形分)	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A
		(部)(固形分)	1.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		名称／製品名 (部)(固形分)	—	—	—	CMC 1390	—	DN- 800H	DN- 100L	CMC 1390	CMC 1390	CMC	—
	バイオ ナノ ファイバー	製品名 (略記号)	CEL- KY	CEL- KY	CEL- KY	CEL- KY	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	—	—
		(部)(固形分)	0.2	0.1	0.2	0.1	0.15	0.1	0.2	0.15	0.1	0.1	—
	2-ピロリドン(部)		—	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	トリエチレングリコール		—	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	グリセリン(部)		—	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	トリエチレングリコール(部)		5.4	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
	サーフィノール440(部)		—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
物性	pH		10.3	9.2	9.2	9.2	8.8	9.2	9.3	9.0	9.2	9.2	
	平均粒子径D50／nm		101	101	104	103	96	92	93	96	106	106	
	初期粘度(mPa・s)		—	3.8	8.8	18.9	16.1	9.8	11.3	8.8	9.9	2.6	
	光学濃度	測定値	—	0.88	0.89	0.92	0.88	0.88	0.91	0.90	0.86	0.85	
		向上率	—	104%	105%	108%	104%	104%	107%	106%	101%	(対照)	
	判定		—	G	G	G	G	G	G	G	N	—	
	耐擦過性		—	G	G	G	G	G	G	G	N	N	
インクジェット適性		—	G	G	G	M	G	M	G	G	G		

[0182] [表25]

水性マゼンタインク(Type2)			実施例 152	実施例 153	実施例 154	実施例 155	比較例 34	比較例 35	比較例 36
分散方法(US:超音波分散法、PLM:混練法)			自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型
組成	マゼンタ 顔料	製品名	CAB-O -JET 465M	CAB-O -JET 465M	CAB-O -JET 465M	CAB-O -JET 465M	CAB-O -JET 465M	CAB-O -JET 465M	CAB-O -JET 465M
		(部)(固形分)	4	4	4	4	4	4	4
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名 (部)(固形分)	—	—	—	—	—	—	—
		名称/製品名 (部)(固形分)	CMC 1390	DN- 800H	CMC 1390	DN- 800H	—	CMC 1390	—
	バイオ ナノ ファイバー	製品名 (略記号)	CEL- NF	CEL- NF	CEL- KY	CEL- KY	CEL- KY	—	—
		(部)(固形分)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	—	—
	2-ピロリドン(部)	(部)(固形分)	8	8	8	8	8	8	8
		(部)(固形分)	8	8	8	8	8	8	8
	トリエチレングリコール	(部)(固形分)	3	3	3	3	3	3	3
		(部)(固形分)	1	1	1	1	1	1	1
	グリセリン(部)	(部)(固形分)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		(部)(固形分)	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100
物性	pH		8.7	8.5	8.9	8.9	9.1	9.0	8.9
	平均粒子径D50/nm		78	73	79	75	98	86	77
	初期粘度(mPa·s)		13	9.3	11.5	8.8	298	6.9	2
	光学濃度	測定値	0.99	0.96	0.88	0.87	1.34	0.84	0.82
		向上率	121%	117%	107%	106%	163%	102%	(対照)
	判定		G	G	G	G	G	N	—
	耐擦過性		G	G	G	G	G	N	N
	インクジェット適性		G	G	G	G	N	G	G

[0183]

[表26]

水性イエローインク(Type1)			製造例 4	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	
US 分散体			US	156	157	158	159	160	161	162	163	37
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			US	US	US	US	US	US	US	US	US	US
組成	イエロー 顔料	製品名	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413
		(部)X固形分)	8	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称／製品名	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1
		(部)X固形分)	1.6	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
		名称／製品名	—	—	—	CMC 1390	DN- 800H	—	—	DN- 800H	DN- 800H	—
		(部)X固形分)	—	—	—	0.15	0.3	—	—	0.15	0.3	—
	バイオ ナノ ファイバー	製品名 (略記号)	CEL- NF	CEL- NF	CEL- KY	CEL- NF	CEL- NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	—
		(部)X固形分)	0.4	0.3	0.3	0.15	0.3	0.075	0.225	0.375	0.45	—
	トリエチレングリコール(部)		8	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
物性	pH		9.9	9.9	9.8	9.8	9.5	9.6	10.0	9.6	9.8	9.5
	平均粒子径D50／nm		99	99	87	104	102	96	102	104	102	90
	初期粘度(mPa・s)		—	17.7	30.1	51.1	72.2	3.4	5.1	14.2	28.9	1.5
	光学濃度	測定値	—	1.30	1.22	1.36	1.34	1.21	1.29	1.35	1.33	1.17
		向上率	—	111%	104%	116%	114%	103%	110%	115%	113%	(対照)
		判定	—	G	G	G	G	G	G	G	G	—
	耐擦過性		—	G	G	G	G	G	G	G	G	N

[0184] [表27]

水性イエローインク(Type1)			製造例 8	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例
			PLM 分散体	164	165	166	167	168	38
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM
組成	イエロー 顔料	製品名	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413
		(部X固形分)	8	6	6	6	6	6	6
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称／製品名	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A
		(部X固形分)	2.4	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
		名称／製品名	—	—	—	CMC 1390	—	DN- 800H	—
		(部X固形分)	—	—	—	0.15	—	0.225	—
	バイオ ナノ ファイバー	製品名 (略記号)	CHI-NF	CHI-NF	CEL- KY	CEL- KY	CHI-NF	CHI-NF	—
		(部X固形分)	0.1	0.075	0.15	0.15	0.225	0.6	—
	トリエチレングリコール(部)		4.4	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	
物性	pH		10.1	10.1	10.2	10.1	10.1	10.1	10.1
	平均粒径D50／nm		86	86	62	73	87	89	76
	初期粘度(mPa・s)		—	3.5	149.1	31.2	6.2	23.9	1.6
	光学濃度	測定値	—	1.08	1.10	1.15	1.20	1.22	1.03
		向上率	—	105%	108%	111%	116%	118%	(対照)
		判定	—	G	G	G	G	G	—
	耐擦過性		—	G	G	G	G	G	N

[0185]

[表28]

水性イエローインク(Type1)			実施例 169	実施例 170	実施例 171	実施例 172	比較例 39	比較例 40	比較例 41
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型
組成	イエロー 顔料	製品名	CAB- O-JET 470Y	CAB- O-JET 470Y	CAB- O-JET 470Y	CAB- O-JET 470Y	CAB- O-JET 470Y	CAB- O-JET 470Y	CAB- O-JET 470Y
		(部)X(固形分)	6	6	6	6	6	6	6
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名	—	—	—	—	—	—	—
		(部)X(固形分)	—	—	—	—	—	—	—
	バイオ ナノ ファイバー	名称/製品名	CMC 1390	DN- 800H	CMC 1390	DN- 800H	CMC 1390	—	—
		(部)X(固形分)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	—	—
	トリエチレングリコール(部)	製品名 (略記号)	CEL- NF	CEL- NF	CEL- KY	CEL- KY	—	CEL- NF	—
		(部)X(固形分)	0.3	0.3	0.3	0.3	—	0.75	—
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100
物性	pH		8.9	8.8	9.0	8.9	9.9	10.1	9.0
	平均粒子径D50/nm		132	137	126	123	80	189	113
	初期粘度(mPa・s)		14.2	9.3	11.8	8.1	3.9	611	1.2
	光学濃度	測定値	1.22	1.19	1.10	1.07	1.05	1.58	1.03
		向上率	118%	116%	107%	105%	102%	153%	(対照)
	判定		G	G	G	G	N	G	—
	耐擦過性		G	G	G	G	N	N	N

[0186] [表29]

水性イエローインク(Type2)			製造例 4	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
			US 分散体	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			US	US	US	US	US	US	US	US	US	US	US	US
組成	イエロー 顔料	製品名	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413
		(部)X(固形分)	8	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称／製品名	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1
		(部)X(固形分)	1.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		名称／製品名	—	—	—	—	CMC 1390	DN- 800H	DN-10L	CMC 1390	DN- 800H	DN-10L	—	—
		(部)X(固形分)	—	—	—	—	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	—	—
	バイオ ナノ ファイバー	製品名 (略記号)	CEL- NF	CEL- NF	CEL- KY	CEL- KY	CEL- KY	CEL- KY	CEL- KY	CEL- NF	CEL- NF	CEL- NF	CHI-NF	CHI-NF
		(部)X(固形分)	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.05	0.15
	2-ピロリドン(部)		—	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	トリエチレングリコール		—	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	グリセリン(部)		—	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	トリエチレングリコール(部)		8	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	サーフィノール440(部)		—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
物性	pH		9.9	9.0	8.9	9.2	8.9	8.6	8.8	8.8	8.6	8.8	8.7	9.1
	平均粒子径D50／nm		99	106	94	110	112	120	119	109	110	133	103	110
	初期粘度(mPa・s)		—	2.7	18.7	10.8	19.5	17.6	11.2	5.4	2.7	19.9	3.6	11.8
	光学濃度	測定値	—	1.07	1.01	1.00	1.03	1.04	1.05	1.10	1.10	1.08	1.00	1.06
		向上率	—	110%	104%	103%	106%	107%	108%	113%	113%	111%	103%	109%
	判定		—	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
	耐擦過性		—	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
インクジェット適性		—	G	M	G	M	M	G	G	G	M	G	G	

[0187]

[表30]

水性イエローインク(Type2)			実施例 184	実施例 185	実施例 186	実施例 187	実施例 188	実施例 189	比較例 42
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			US	US	US	US	US	US	US
組成	イエロー 顔料	製品名	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413
		(部)(固形分)	4	4	4	4	4	4	4
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1	SA-1
		(部)(固形分)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	バイオ ナノ ファイバー	名称/製品名	DN- 800H	CMC 1390	DN- 100L	DN- 10L	DN- 800H	DN- 800H	—
		(部)(固形分)	0.1	0.1	0.15	0.2	0.1	0.2	—
	バイオ ナノ ファイバー	製品名 (略記号)	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	—
		(部)(固形分)	0.15	0.15	0.15	0.1	0.25	0.3	—
	2-ピロリドン(部)		8	8	8	8	8	8	8
	トリエチレングリコール		8	8	8	8	8	8	8
	グリセリン(部)		3	3	3	3	3	3	3
	トリエチレングリコール(部)		4	4	4	4	4	4	4
	サーフィノール440(部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100
物性	pH		8.9	9.0	8.7	8.6	8.7	8.9	8.6
	平均粒子径D50/nm		111	113	108	106	101	110	97
	初期粘度(mPa・s)		5.5	18.9	5.1	11.2	19.8	12.5	2.8
	光学濃度	測定値	1.01	1.03	1.03	1.03	1.09	1.05	0.97
		向上率	104%	106%	106%	106%	112%	108%	(対照)
		判定	G	G	G	G	G	G	—
	耐擦過性		G	G	G	G	G	G	G
	インクジェット適性		G	M	G	G	M	G	G

[0188] [表31]

水性イエローインク(Type2)			製造例 8	実施例 190	実施例 191	実施例 192	実施例 193	実施例 194	実施例 195	実施例 196	実施例 197	実施例 198	実施例 199	実施例 200
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			PLM 分散体	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM	PLM
組成	イエロー 顔料	製品名	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413
		(部)(固形分)	8	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A	樹脂A
		(部)(固形分)	2.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	バイオ ナノ ファイバー	名称/製品名	—	—	—	—	CMC 1390	—	DN- 800H	CMC 1390	DN- 100L	DN- 10L	DN- 800H	DN- 800H
		(部)(固形分)	—	—	—	—	0.1	—	0.15	0.1	0.15	0.2	0.1	0.15
	バイオ ナノ ファイバー	製品名 (略記号)	CHI-NF	CHI-NF	CEL- KY	CEL- KY	CEL- KY	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF	CHI-NF
		(部)(固形分)	0.1	0.05	0.2	0.1	0.1	0.15	0.15	0.15	0.15	0.1	0.25	0.4
	2-ピロリドン(部)		—	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	トリエチレングリコール		—	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	グリセリン(部)		—	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	トリエチレングリコール(部)		4.4	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
	サーフィノール440(部)		—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
物性	pH		10.1	9.2	9.3	9.3	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
	平均粒子径D50/nm		86	82	78	67	79	82	82	82	82	82	82	85
	初期粘度(mPa・s)		—	3.1	15.6	4.3	19.6	16.1	8.4	10.9	8.8	7.2	9.9	17.9
	光学濃度	測定値	—	0.90	0.92	0.91	0.95	0.99	0.91	0.92	0.96	0.94	0.99	1.01
		向上率	—	105%	107%	106%	110%	115%	106%	107%	112%	109%	115%	117%
		判定	—	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
	耐擦過性		—	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G
	インクジェット適性		—	G	G	G	M	M	G	G	G	G	G	M

[0189]

[表32]

水性イエローインク(Type2)			比較例 43	比較例 44	実施例 201	実施例 202	実施例 203	実施例 204	比較例 45	比較例 46	比較例 47
分散方法(US:超音波分散法、 PLM:混練法)			PLM	PLM	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型	自己 分散型
組成	イエロー 顔料	製品名	Fast Yellow 7413	Fast Yellow 7413	CAB-O -JET 470Y	CAB-O -JET 470Y	CAB-O -JET 470Y	CAB-O -JET 470Y	CAB-O -JET 470Y	CAB-O -JET 470Y	CAB-O -JET 470Y
		(部)(固形分)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	アニオン性 基含有 有機高分子 化合物	名称/製品名	樹脂A	樹脂A	—	—	—	—	—	—	—
		(部)(固形分)	1.2	1.2	—	—	—	—	—	—	—
	バイオ ナノ ファイバー	名称/製品名	CMC 1390	—	CMC 1390	DN- 800H	CMC 1390	DN- 800H	—	DN- 800H	—
		(部)(固形分)	0.1	—	0.2	0.2	0.2	0.2	—	0.2	—
	2-ピロリドン(部)	製品名 (略記号)	—	—	CEL- NF	CEL- NF	CEL- KY	CEL- KY	CEL- NF	—	—
		(部)(固形分)	—	—	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	—	—
	トリエチレングリコール		8	8	8	8	8	8	8	8	8
	グリセリン(部)		3	3	3	3	3	3	3	3	3
	トリエチレングリコール(部)		2.2	2.2	1	1	1	1	1	1	1
	サーフィノール440(部)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	純水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
	合計(部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100
物性	pH		9.2	9.2	8.1	8.0	8.2	8.1	9.2	8.7	8.2
	平均粒子径D50/nm		82	82	142	147	135	132	203	88	121
	初期粘度(mPa・s)		10.2	2.7	13.2	11.2	10.9	9.2	456.0	5.5	2.0
	光学濃度	測定値	0.87	0.86	1.09	1.07	0.99	0.97	1.40	0.94	0.93
		向上率	101%	(対照)	117%	118%	109%	107%	154%	103%	(対照)
		判定	N	—	G	G	G	G	G	N	—
	耐擦過性		N	N	G	G	G	G	G	N	N
	インクジェット適性		G	G	G	G	G	G	N	G	G

[0190] この結果、各色とも、アニオン性基含有有機高分子化合物と、平均直径が1 nm以上100 nm以下であり且つアスペクト比が100以上であるバイオナノファイバーを含む水性顔料分散体を使用した水性インクは、得られる画像の光学濃度及び耐擦過性等に優れることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも顔料と、アニオン性基含有有機高分子化合物と、平均直径が1 nm以上100 nm以下であり且つアスペクト比が100以上であるバイオナノファイバーとを含んでなることを特徴とする水性顔料分散体。
- [請求項2] 前記バイオナノファイバーが、セルロースナノファイバー又はキトサンナノファイバーである請求項1に記載の水性顔料分散体。
- [請求項3] 前記アニオン性基含有有機高分子化合物が、アニオン性基を有するアクリル系樹脂、アニオン性基を有するポリウレタン系樹脂、及びアニオン性基を有する多糖類誘導体からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1または2に記載の水性顔料分散体。
- [請求項4] 前記バイオナノファイバーの含有量が、バイオナノファイバー／顔料＝1／100～1／8である請求項1～3のいずれかに記載の水性顔料分散体。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載の水性顔料分散体を用いた水性インク。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/061672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D17/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, C09D11/322(2014.01)i, B41M5/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D17/00, B41J2/01, C09D11/322, B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-527876 A (Stora Enso Oy), 04 July 2013 (04.07.2013), claims; paragraphs [0002], [0009], [0011], [0016] to [0021], [0036], [0038]; examples & US 2013/0047893 A1 & WO 2011/141876 A1 & EP 2569381 A1 & AU 2011251675 A & CA 2797927 A & CN 103003376 A & KR 10-2013-0062946 A & SE 1050471 A1	1-5
X	JP 2013-181167 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 12 September 2013 (12.09.2013), claims; paragraphs [0013], [0023] to [0025], [0053] to [0055]; examples (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 July 2015 (14.07.15)

Date of mailing of the international search report
21 July 2015 (21.07.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/061672

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-095922 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 14 April 1998 (14.04.1998), claims; paragraphs [0001] to [0002], [0009], [0011], [0017] to [0020]; examples (Family: none)	1-4
A	WO 2010/073758 A1 (Tottori University), 01 July 2010 (01.07.2010), claims; paragraphs [0001] to [0002], [0021], [0032] to [0035]; examples & US 2011/0319528 A1 & JP 5186694 B	1-5
A	JP 2001-181539 A (Asahi Kasei Corp.), 03 July 2001 (03.07.2001), claims; paragraphs [0005], [0017], [0024], [0031]; examples (Family: none)	1-5
A	JP 2001-328347 A (Asahi Kasei Corp.), 27 November 2001 (27.11.2001), claims; paragraphs [0006], [0018], [0025] to [0027], [0034], [0048]; examples (Family: none)	1-5
A	JP 9-509694 A (Elf Atochem S.A.), 30 September 1997 (30.09.1997), claims; page 8, lines 14 to 19; page 10, lines 20 to 27; examples & US 6103790 A & WO 1995/023824 A1 & EP 748348 A1 & DE 69500771 C & FR 2716887 A & AU 1895695 A & FI 963384 A & AT 158602 E & CN 1142238 A	1-5
A	JP 2011-195691 A (Unitika Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims; paragraphs [0007], [0010], [0015], [0023] to [0029], [0044] to [0045]; examples (Family: none)	1-5
A	WO 2013/156223 A1 (IMERYS S.A.), 24 October 2013 (24.10.2013), claims; examples & US 2015/0064491 A1 & EP 2653508 A1 & CA 2870464 A & CN 104245858 A	1-5
A	JP 2012-117019 A (Tottori University), 21 June 2012 (21.06.2012), claims; paragraph [0009]; examples (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D17/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, C09D11/322(2014.01)i, B41M5/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D17/00, B41J2/01, C09D11/322, B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-527876 A（ストラ エンソ オーワイジェイ）2013.07.04, 特許請求の範囲, 段落【0002】,【0009】,【0011】,【0016】-【0021】, 【0036】,【0038】, 実施例 & US 2013/0047893 A1 & WO 2011/141876 A1 & EP 2569381 A1 & AU 2011251675 A & CA 2797927 A & CN 103003376 A & KR 10-2013-0062946 A & SE 1050471 A1	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

仁科 努

4 Z

4 0 7 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2013-181167 A (第一工業製薬株式会社) 2013. 09. 12, 特許請求の範囲, 段落【0013】, 【0023】 - 【0025】, 【0053】 - 【0055】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 10-095922 A (ダイセル化学工業株式会社) 1998. 04. 14, 特許請求の範囲, 段落【0001】 - 【0002】, 【0009】, 【0011】, 【0017】 - 【0020】, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2010/073758 A1 (国立大学法人鳥取大学) 2010. 07. 01, 特許請求 の範囲, 段落【0001】 - 【0002】, 【0021】, 【0032】 - 【0035】, 実施例 & US 2011/0319528 A1 & JP 5186694 B	1-5
A	JP 2001-181539 A (旭化成株式会社) 2001. 07. 03, 特許請求の範囲, 段落【0005】, 【0017】, 【0024】, 【0031】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2001-328347 A (旭化成株式会社) 2001. 11. 27, 特許請求の範囲, 段落【0006】, 【0018】, 【0025】 - 【0027】, 【0034】, 【0048】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 9-509694 A (エルフ アトケム ソシエテ アノニム) 1997. 09. 30, 特許請求の範囲, 第 8 頁第 14-19 行, 第 10 頁第 20-27 行, 実施例 & US 6103790 A & WO 1995/023824 A1 & EP 748348 A1 & DE 69500771 C & FR 2716887 A & AU 1895695 A & FI 963384 A & AT 158602 E & CN 1142238 A	1-5
A	JP 2011-195691 A (ユニチカ株式会社) 2011. 10. 06, 特許請求の範囲, 段落【0007】, 【0010】, 【0015】, 【0023】 - 【0029】, 【0044】 - 【0045】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	WO 2013/156223 A1 (IMERY S. A.) 2013. 10. 24, 請求の範囲, 実施例 & US 2015/0064491 A1 & EP 2653508 A1 & CA 2870464 A & CN 104245858 A	1-5
A	JP 2012-117019 A (国立大学法人鳥取大学) 2012. 06. 21, 特許請求の範囲, 段落【0009】, 実施例 (ファミリーなし)	1-5