

(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
2010年12月16日(16.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/143518 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/00 (2006.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/058712
- (22) 国際出願日: 2010年5月24日(24.05.2010)
- (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 2009-141008 2009年6月12日(12.06.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): D I C株式会社(DIC Corporation) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永浜 定 (NAGAHAMA Sadamu) [JP/JP]; 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株式会社堺工場内 Osaka (JP). 栗山 ちさと(KURIYAMA Chisato) [JP/JP]; 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C株式会社堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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: BINDER FOR JET PRINTING INKS, JET PRINTING INKS CONTAINING SAME, AND PRINTED MATTER

(54) 発明の名称: インクジェット印刷インク用バインダー、それを含むインクジェット印刷用インク及び印刷物

(57) Abstract: A binder for jet printing inks which comprises (A) a polysiloxane, (B) a polyurethane that contains hydrophilic groups, and (C) a water-based medium, characterized in that the polysiloxane (A) and the polyurethane (B) together form composite resin particles, and the polysiloxane (A) is thus dispersed in the water-based medium (C) by virtue of the polyurethane (B); jet printing inks; and printed matter.

(57) 要約: 本発明は、ポリシロキサン (A) と親水性基含有ポリウレタン (B) と水系媒体 (C) とを含むインクジェット印刷インク用バインダーであって、ポリシロキサン (A) と親水性基含有ポリウレタン (B) とが複合樹脂粒子を形成し、前記ポリシロキサン (A) が親水性基含有ポリウレタン (B) によって水系媒体 (C) 中に分散されたものであることを特徴とするインクジェット印刷インク用バインダー、インクジェット印刷用インク、及び印刷物に関するものである。



WO 2010/143518 A1

明 細 書

発明の名称：

インクジェット印刷インク用バインダー、それを含むインクジェット印刷用インク及び印刷物

技術分野

[0001] 本発明は、インクジェット印刷に使用可能なインクのバインダー及びそれを含むインクジェット印刷用インクに関する。

背景技術

[0002] 近年、成長が著しいインクジェット印刷関連業界では、インクジェットプリンターの高性能化やインクの改良等が飛躍的に進み、一般家庭でも容易に銀塩写真並みの高光沢で高精細な画像を得ることが可能となりつつある。

[0003] なかでもインクについては、従来の染料インクから顔料インクへの移行や、溶剤系から水系への移行等の、高画質化と環境負荷低減とを目的とした改良が急速に進められており、現在は、水系の顔料インクをベースとしたインク開発が積極的に行われている。

[0004] また、前記インクには、インクジェットプリンター等の高性能化に伴って、年々、一層高いレベルの性能が要求されるようになっており、例えば、従来から求められている高発色性や高光沢等に加え、印刷画像表面に外力が加わった場合に生じる摩擦等によって、顔料の欠落に起因した印刷画像の色落ちや劣化等を防止できるレベルの耐擦過性が、近年強く求められている。

[0005] 前記耐擦過性に優れたインクとしては、例えば、顔料、水性樹脂及び水性媒体を含むインクジェット記録用インクにおいて、前記水性樹脂が有機ジイソシアネートと、ポリオキシエチレン構造を有するジオールとを反応させて得られるポリウレタン樹脂であって、前記ポリウレタン樹脂がカルボキシル基を有し、かつ特定の酸価、数平均分子量、及び特定量の前記ポリオキシエチレン構造を有するものであるインクジェット記録用インクが知られている（例えば、特許文献 1 参照。）。

[0006] 前記インクジェット記録用インクを用いて印刷して得られた画像は、例えば紙間の擦れ等に起因した顔料の脱落を防止できる等、ある程度の耐擦過性を有するものであった。

[0007] しかし、インクジェット印刷物の使用分野が広範となるのに伴い、より一層の高いレベルの耐擦過性が求められるなかで、前記インクジェット記録用インクを用いて形成された印刷画像では、極所的に強い外力が加わった場合等に、依然として顔料の脱落等に起因した印刷画像の色落ちや劣化や損傷を引き起こす場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2000-1639号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明が解決しようとする課題は、非常に高いレベルの耐擦過性を有する高鮮明な印刷画像を形成可能で保存安定性にも優れたインクジェット印刷インク用バインダー及び該バインダーを含むインクジェット印刷用インクを提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は、前記課題を解決すべく検討するなかで、前記耐擦過性の向上には、印刷表面の架橋構造を強固なものとし、その強度を向上させることが有効ではないかと考え、親水性基含有ポリウレタンに、加水分解縮合反応によって架橋構造を形成したポリシロキサンを組み合わせ使用することを検討した。

具体的には、従来知られる親水性基含有ポリウレタンとポリシロキサンとを水系媒体中にそれぞれ混合して得たインクジェット印刷インク用バインダーを検討した。

しかし、前記ポリシロキサンは、通常、単独で良好な水分散性を有さない

ため、前記インクジェット印刷インク用バインダーの凝集が生じやすく、インクジェットプリンターのインク吐出ノズルの詰まり等を引き起こし、その結果、印刷画像を形成できない場合があった。

そこで、前記ポリシロキサンの水分散性を向上することを検討し、前記ポリウレタンとポリシロキサンとを、乳化剤を用いて水系媒体中に分散して得られたインクジェット印刷インク用バインダーを検討した。

前記バインダーを用いて得たインクであれば、ある程度鮮明な印刷画像を形成することができたものの、前記乳化剤の印刷画像表面へのブリード等に起因した印刷画像の色落ちが生じるなど、依然として十分な耐擦過性を有するとはいいがたいものであった。

また、前記ポリシロキサンとして、例えば親水性基とポリシロキサン構造とを有する樹脂を前記親水性基含有ポリウレタンと組み合わせ使用したインクジェット印刷インク用バインダーを検討した。

しかし、前記バインダーを用いて得たインクは、通常のインクジェットプリンターに備えられているインク吐出ノズルから吐出しにくいいため、インクジェット印刷用インクとして使用することが困難であった。

そこで、本発明者等は、ポリシロキサンを、親水性基含有ポリウレタンを用いて水系媒体中に安定分散させる手法を検討し、前記ポリシロキサン（A）が親水性基含有ポリウレタン（B）によって水系媒体（C）中に分散されたバインダーを用いて得たインクであれば、インク吐出ノズルの詰まりを引き起こしにくく、保存安定性に優れ、かつ、高鮮明で耐擦過性に優れた印刷画像を形成できることを見出し、上記課題を解決するに至った。

[0011] 即ち、本発明は、ポリシロキサン（A）と親水性基含有ポリウレタン（B）と水系媒体（C）とを含有するインクジェット印刷インク用バインダーであって、ポリシロキサン（A）と親水性基含有ポリウレタン（B）とが複合樹脂粒子を形成し、前記ポリシロキサン（A）が親水性基含有ポリウレタン（B）によって水系媒体（C）中に分散されたものであることを特徴とするインクジェット印刷インク用バインダーに関するものである。

また、本発明は、前記インクジェット印刷インク用バインダーと、顔料とを含有するインクジェット印刷用インク、及びそれを用いて印刷の施された印刷物に関する。

発明の効果

- [0012] 本発明のインクジェット印刷インク用バインダーを含むインクジェット印刷用インクであれば、良好な保存安定性を有するとともに、強い外力が加わった場合であっても顔料等の脱落を引き起こすことなく、高精細で鮮明な印刷画像を維持することが可能であり、銀塩写真並みの耐擦過性が得られることから、例えば、インクジェット印刷による写真印刷や、インクジェット印刷による高速印刷等に好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

- [0013] 本発明のインクジェット印刷インク用バインダーは、ポリシロキサン（A）と親水性基含有ポリウレタン（B）と水系媒体（C）と必要に応じてその他の添加剤とを含有するインクジェット印刷インク用バインダーであって、ポリシロキサン（A）と親水性基含有ポリウレタン（B）とが複合樹脂粒子を形成し、前記ポリシロキサン（A）が親水性基含有ポリウレタン（B）によって水系媒体（C）中に分散されたものである。
- [0014] ここで、前記ポリシロキサン（A）と前記親水性基含有ポリウレタン（B）とは、それぞれ別々に独立して水系媒体（C）中に分散し存在するものではなく、前記親水性基含有ポリウレタン（B）が形成する樹脂粒子内部に前記ポリシロキサン（A）が内在した複合樹脂粒子を形成し水系媒体（C）中に分散したものである。具体的には、前記複合樹脂粒子は、前記ポリシロキサン（A）が前記親水性基含有ポリウレタン樹脂（B）粒子内部に、単一または複数の粒子状に分散したものであることが好ましく、前記ポリシロキサン（A）がコア層を形成し前記親水性基含有ポリウレタン樹脂（B）がシェル層を形成した、いわゆるコア・シェル型のものであることが好ましい。なお、前記複合樹脂粒子としては、前記ポリシロキサン（A）が前記親水性基含有ポリウレタン（B）によってほぼ完全に覆われていることが好ましいが

、必須ではなく、本発明のインクジェット印刷インク用バインダーの良好な保存安定性やインクの吐出安定性等を損なわない範囲で、前記ポリシロキサン（Ａ）の一部が前記複合樹脂粒子の最外部に存在してもよい。

一方、前記ポリシロキサン（Ａ）と前記ポリウレタン（Ｂ）とが複合樹脂粒子を形成せず、それぞれ別々に独立して水系媒体（Ｃ）中に分散したインクジェット印刷インク用バインダーでは、インク吐出ノズルの詰まりを引き起こしたり、乳化剤のブリードに起因した耐擦過性の低下等を引き起こす場合がある。

[0015] また、前記ポリシロキサン（Ａ）と前記親水性基含有ポリウレタン（Ｂ）とは、本発明のインクジェット印刷インク用バインダーの保存安定性をより一層向上させ、かつ、良好なインク吐出性と耐擦過性とを維持する観点から、化学的に結合していないものであることが好ましい。

[0016] また、前記ポリシロキサン（Ａ）と前記親水性基含有ポリウレタン（Ｂ）とによって形成される複合樹脂粒子は、インクジェット印刷インク用バインダーの良好な保存安定性や良好なインク吐出性を維持する観点から、 $10 \sim 350 \text{ nm}$ の範囲の平均粒子径を有するものであることが好ましい。

[0017] 前記ポリシロキサン（Ａ）と前記親水性基含有ポリウレタン（Ｂ）との質量割合 $[(A) / (B)]$ は、インクの吐出性に優れ、耐擦過性に優れた高鮮明な印刷物を形成可能なインクジェット印刷インク用バインダーを得るうえで、 $1 / 99 \sim 50 / 50$ の範囲であることが好ましく、 $1 / 99 \sim 30 / 70$ の範囲であることがより好ましく、 $5 / 95 \sim 15 / 85$ の範囲であることが特に好ましい。

[0018] また、本発明のインクジェット印刷インク用バインダーは、前記インクジェット印刷インク用バインダーの全量に対して、前記ポリシロキサン（Ａ）と前記親水性基含有ポリウレタン（Ｂ）とを合計 $10 \sim 50$ 質量%含むものであることが、インクの優れた吐出性と印刷物の優れた耐擦過性とを両立するうえで好ましく、 $15 \sim 40$ 質量%であることがより好ましい。

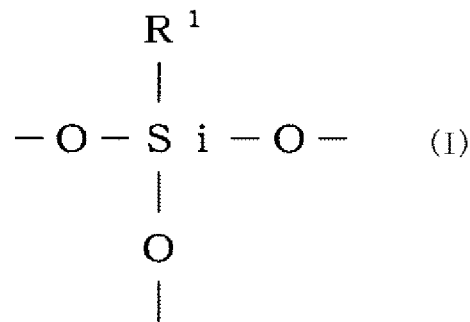
[0019] はじめに、本発明で使用するポリシロキサン（Ａ）について説明する。

- [0020] 前記ポリシロキサン（A）は、ケイ素原子と酸素原子とからなる鎖状構造を有するものであって、必要に応じて加水分解性シリル基やシラノール基等を有するものである。
- [0021] 前記加水分解性シリル基は、水の影響により水酸基を形成しうる官能基がケイ素原子に結合した原子団を指し、例えば、ケイ素原子に結合した、ハロゲン原子、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、メルカプト基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、イミノオキシ基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。なかでも、前記加水分解性シリル基としては、ケイ素原子に結合したアルコキシ基やケイ素原子に結合した置換アルコキシ基を使用することが好ましく、ケイ素原子に結合した炭素原子数1～3を有するアルコキシ基であることがより好ましい。
- [0022] 前記シラノール基は、水酸基が前記ケイ素原子に直接結合した原子団を示すものであって、前記加水分解性シリル基が加水分解した際に形成される。
- [0023] 前記ポリシロキサン（A）としては、前記したもの他に、必要に応じてメチル基等のアルキル基やフェニル基等を有するものを使用でき、例えばポリシロキサンを構成するケイ素原子に、フェニル基等の芳香族環式構造や、炭素原子数1～3を有するアルキル基が直接結合したものを使用することが、安定な複合樹脂粒子を形成するうえで好ましい。
- [0024] 前記ポリシロキサン（A）としては、例えば後述するシラン化合物を完全にまたは部分的に加水分解縮合して得られるものを使用することができる。
- [0025] 前記シラン化合物としては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、i s o-ブチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランもしくは3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のオルガノトリアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジーn-ブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジ

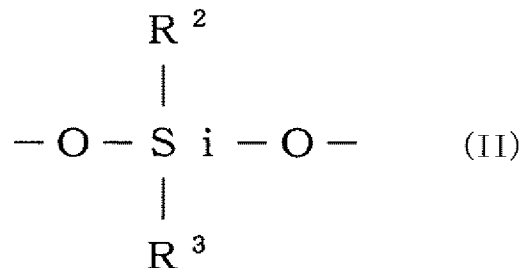
メトキシシラン、メチルシクロヘキシルジメトキシシランもしくはメチルフェニルジメトキシシラン等のジオルガノジアルコキシシラン類；メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシランもしくはジフェニルジクロロシラン等の各種のクロロシラン類や、それらの部分加水分解縮合物等を使用することができ、なかでもオルガノトリアルコキシシランやジオルガノジアルコキシシランを使用することが好ましい。これらシラン化合物は単独使用でも2種類以上の併用でもよい。

[0026] また、前記ポリシロキサン（A）としては、下記一般式（I）及び（II）からなる群より選ばれる1種以上の構造を有するポリシロキサン（A-1）と、アルキル基の炭素原子数が1～3のアルキルトリアルコキシシランの縮合物（A-2）とを、ケイ素原子や酸素原子を介して結合したものであることが、耐擦過性に優れた印刷物を得るうえで好ましい。

[0027] [化1]



[0028] [化2]



[0029] 〔一般式 (I) 及び (II) 中の R^1 はケイ素原子に結合した炭素原子数が 4 ～ 12 の有機基、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立してケイ素原子に結合したメチル基又はケイ素原子に結合したエチル基を表す。〕

[0030] 前記一般式 (I) 及び (II) で示される構造を有するポリシロキサン (A-1) としては、オルガノアルコキシシラン、好ましくはケイ素原子に結合した炭素原子数が 4 ～ 12 の有機基を有するモノオルガノトリアルコキシシラン、ケイ素原子に結合したメチル基やエチル基を 2 個有するジオルガノジアルコキシシランを、加水分解縮合したものを使用することができ、線状、分岐状、環状のうちの、いずれの構造を有するものでもよい。

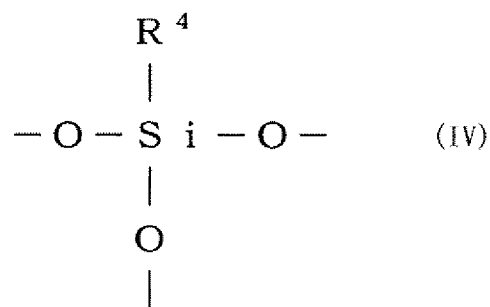
[0031] 前記炭素原子数 4 ～ 12 の有機基としては、例えば、炭素原子数が 4 ～ 12 の、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられ、例えば、*n*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ドデシル基、シクロヘキシルメチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、4-メチルフェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基が好ましく、なかでもフェニル基又は炭素原子数 4 のアルキル基がより好ましい。

[0032] また、前記アルキル基の炭素原子数が 1 ～ 3 のアルキルトリアルコキシシランの縮合物 (A-2) としては、例えば、ケイ素原子に結合した水酸基とケイ素原子に結合したアルコキシ基とを有するものを使用することができる。

[0033] 具体的には、前記アルキルトリアルコキシシランの縮合物 (A-2) としては、下記一般式 (IV) で示される構造を有するものを使用することが、耐擦過性に優れた印刷物を得るうえで好ましい。

[0034]

[化3]



[0035] [一般式 (IV) 中の R^4 は炭素原子数が 1 ~ 3 のアルキル基である。]

[0036] また、前記ポリシロキサン (A) は、2 段階の反応工程を経ることによって形成することが好ましい。具体的には、前記したようなオルガノアルコキシシラン等の比較的低分子量のシラン化合物を反応させることで前記ポリシロキサン (A-1) に相当するものを得、次いで、前記ポリシロキサン (A-1) と、メチルトリメトキシシランやエチルトリメトキシシランの縮合物等のような前記アルキルトリアルコキシシランの縮合物 (A-2) とを反応させることによって、ポリシロキサン (A) を形成することができる。これにより、より一層耐擦過性に優れた印刷物を形成することが可能となる。

[0037] また、前記ポリシロキサン (A) は、前記親水性基含有ポリウレタン (B) によって水系媒体 (C) 中に安定して分散される観点から、およそ 10000 ~ 1000000 の範囲の重量平均分子量を有するものであることが好ましい。

[0038] また、前記ポリシロキサン (A) は、前記親水性基含有ポリウレタン (B) によって水系媒体 (C) 中に安定して分散されうるものであるため、前記ポリシロキサン (A) 単独では水系媒体 (C) 中に安定して分散できないレベルの疎水性であることが好ましい。具体的には、前記ポリシロキサン (A) 中における親水性基の存在量は、例えば前記親水性基がアニオン性基やカチオン性基である場合、50 mmol/kg 未満であることが好ましく、25 mmol/kg 以下であることが好ましく、0 mmol/kg であることが特に好ましい。

- [0039] 次に、前記親水性基含有ポリウレタン（Ｂ）について説明する。
- [0040] 前記親水性基含有ポリウレタン（Ｂ）は、前記ポリシロキサン（Ａ）に水分散性を付与し、かつ非常に高いレベルの耐擦過性を備えた印刷画像を形成可能なインクに使用可能な本発明のインクジェット印刷インク用バインダーを得るうえで必須の成分である。
- [0041] 前記親水性基含有ポリウレタン（Ｂ）としては、各種のものを使用することができるが、例えば３０００～１５００００の重量平均分子量を有するものを使用することが好ましく、１５０００～５００００の重量平均分子量を有するものを使用することが、良好な保存安定性とインク吐出性とを備え、かつ、耐擦過性に優れた印刷画像を形成可能なインクジェット印刷用インクを得ることができるためより好ましい。
- [0042] 前記親水性基含有ポリウレタン（Ｂ）は、前記ポリシロキサン（Ａ）に水分散性を付与する観点から、親水性基を有することが必須である。前記親水性基としては、アニオン性基、カチオン性基、及びノニオン性基を使用できるが、なかでもアニオン性基を使用することがより好ましい。
- [0043] 前記アニオン性基としては、例えばカルボキシ基、カルボキシレート基、スルホン酸基、スルホネート基等を使用することができ、なかでも、一部または全部が塩基性化合物等によって中和されたカルボキシレート基やスルホネート基を使用することが、良好な水分散性を維持するうえで好ましい。
- [0044] 前記アニオン性基としてのカルボキシ基やスルホン酸基の中和に使用可能な塩基性化合物としては、例えばアンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、モルホリン等の有機アミンや、モノエタノールアミン等のアルカノールアミンや、Na、K、Li、Ca等を含む金属塩基化合物等が挙げられるが、なかでも、水酸化カリウムやその水溶液を用いて中和することが、環境に配慮された製品を提供するうえで特に好ましい。
- [0045] また、前記カチオン性基としては、例えば３級アミノ基等を使用することができる。

前記３級アミノ基の一部又は全てを中和する際に使用することができる酸

としては、例えば、蟻酸、酢酸等を使用することができる。また、前記3級アミノ基の一部又は全てを4級化する際に使用することができる4級化剤としては、例えば、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸等のジアルキル硫酸類を使用することができる。

[0046] また、前記ノニオン性基としては、例えばポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基、ポリ（オキシエチレンーオキシプロピレン）基、及びポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン基等のポリオキシアルキレン基を使用することができる。なかでもオキシエチレン単位を有するポリオキシアルキレン基を使用することが、親水性をより一層向上させるうえで好ましい。

[0047] 前記親水性基は、前記親水性基含有ポリウレタン（B）全体に対して50～1500mmol/kgの範囲存在することが、より一層良好な水分散性を付与し、インクの良好な吐出安定性を維持するうえで好ましく、200～600mmol/kgの範囲であることがより好ましい。

[0048] 前記親水性基含有ポリウレタン（B）としては、例えばポリオール（b1）とポリイソシアネート（b2）とを反応させて得られるポリウレタンを使用することができる。前記親水性基含有ポリウレタン（B）の有する親水性基は、例えば前記ポリオール（b1）を構成する一成分として親水性基含有ポリオールを使用することにより、前記親水性基含有ポリウレタン（B）中に導入することができる。

[0049] 前記親水性基含有ポリウレタン（B）の製造に使用可能なポリオール（b1）としては、例えば前記親水性基含有ポリオール及びその他のポリオールを組み合わせ使用することができる。

[0050] 前記親水性基含有ポリオールとしては、例えば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'-ジメチロール酪酸、2, 2'-ジメチロール吉草酸等のカルボキシル基含有ポリオールや、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]イソフタル酸等のスルホン酸基含有ポリオールを使

用することができる。また、前記親水性基含有ポリオールとしては、前記した低分子量の親水性基含有ポリオールと、例えばアジピン酸等の各種ポリカルボン酸とを反応させて得られる親水性基含有ポリエステルポリオール等を使用することもできる。

[0051] 前記親水性基含有ポリオールは、前記親水性基含有ポリウレタン（a 1）に良好な水分散安定性を付与する観点から、前記ポリオール（b 1）の全量に対して5～50質量%の範囲で使用する事が好ましく、前記水分散安定性と優れた耐擦過性とを両立する観点から、5～20質量%の範囲で使用する事がより好ましく、5～10質量%の範囲であることが特に好ましい。

[0052] 前記親水性基含有ポリオールと組み合わせ使用可能なその他のポリオールとしては、本発明のインクジェット印刷インク用バインダーに求められる特性等に応じて適宜使用することができ、例えばポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、及びポリエステルポリオール等を使用することができる。

[0053] なかでも、前記ポリエーテルポリオールやポリカーボネートポリオールは、本発明のインクジェット印刷インク用バインダーに、優れたインクの保存安定性とインク吐出性とを付与することができるため、前記親水性基含有ポリオールと組み合わせ使用することが好ましい。

[0054] 前記ポリエーテルポリオールとしては、例えば活性水素原子を2個以上有する化合物の1種または2種以上を開始剤として、アルキレンオキサイドを付加重合させたものを使用することができる。

[0055] 前記開始剤としては、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、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等を使用することができる。

[0056] また、前記アルキレンオキサイドとしては、例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピク

ロルヒドリン、テトラヒドロフラン等を使用することができる。

[0057] 前記ポリエーテルポリオールとしては、非常に優れた耐擦過性を付与可能なインクジェット印刷インク用バインダーを得る観点から、ポリオキシテトラメチレングリコールを使用することが好ましい。

[0058] 前記ポリオキシテトラメチレングリコールは、例えばテトラヒドロフランを開環重合して得られるものであり、本発明においては、500～5000の数平均分子量を有するものを使用することが好ましく、500～3500の数平均分子量を有するものを使用することが、インクの優れた保存安定性と印刷画像の優れた耐擦過性とを両立するうえでより好ましい。

[0059] また、前記親水性基含有ポリウレタン（B）の製造に使用可能なポリカーボネートポリオールとしては、例えば炭酸エステルとポリオールとを反応させて得られるものや、ホスゲンとビスフェノールA等とを反応させて得られるものを使用することができる。

[0060] 前記炭酸エステルとしては、メチルカーボネートや、ジメチルカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、シクロカーボネート、ジフェニルカーボネート等を使用することができる。

[0061] 前記炭酸エステルと反応しうるポリオールとしては、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、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2-ブチル-2-エチルプロパノールジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、ネオペンチルグリ

コール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ハイドロキノン、レゾルシン、ビスフェノール-A、ビスフェノール-F、4, 4'-ビフェノール等の比較的低分子量のジヒドロキシ化合物や、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールや、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオール等を使用することができる。

[0062] また、前記ポリエステルポリオールとしては、例えば低分子量のポリオールとポリカルボン酸とをエステル化反応して得られるものや、 ϵ -カプロラクトン等の環状エステル化合物を開環重合反応して得られるポリエステルや、これらの共重合ポリエステル等を使用することができる。

[0063] 前記低分子量のポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール等を使用することができる。

[0064] 前記ポリカルボン酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、及びこれらの無水物またはエステル形成性誘導体などを使用することができる。

[0065] 前記その他のポリオールとしては、例えばシクロヘキサンジオール等の脂肪族環式構造含有ポリオールや芳香族環式構造含有ポリオール等を、前記した各種ポリオールと組み合わせ使用しても良い。

[0066] 前記その他のポリオールとしては、前記親水性基含有ポリウレタン（a 1）の製造に使用可能なポリオール（b 1）全体に対して50～95質量%の範囲で使用することが好ましく、80～95質量%の範囲で使用することが良好な水分散安定性と優れた耐擦過性とを両立するうえで好ましい。とりわけ、前記ポリオキシテトラメチレングリコール等の前記ポリエーテルポリオールや前記ポリカーボネートポリオールは、前記親水性基含有ポリウレタン（a 1）の製造に使用可能なポリオール（b 1）全体に対して50～95質量%の範囲で使用することが好ましく、80～95質量%の範囲で使用することが良好な水分散安定性と優れた耐擦過性とを両立するうえで好ましい。

[0067] また、前記親水性基含有ポリウレタン（B）を製造する際に使用するポリイソシアネート（b2）としては、例えばフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリ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または脂肪族環式構造含有ジイソシアネート等を、単独で使用または2種以上を併用して使用することができる。なかでも、脂肪族または脂肪族環式構造含有ジイソシアネートを使用することが、インクの吐出安定性を向上できる為より好ましい。

[0068] また、前記親水性基含有ポリウレタン（B）は、必要に応じて、前記ポリシロキサン（A）の一部と反応しうる官能基として、例えば加水分解性シリル基、シラノール基や、アミノ基、イミノ基、水酸基等を、本発明の効果を損なわない範囲で有していてもよい。しかし、前記ポリシロキサン（A）と前記親水性基含有ポリウレタン（B）とは、前記したとおり、本発明のインクジェット印刷インク用バインダーの良好な保存安定性やインク吐出性を維持する観点から、実質的に結合していないものであることが好ましいため、前記親水性基含有ポリウレタン（B）もまた、前記ポリシロキサン（A）と反応しうる官能基を有さないものであることが好ましい。

[0069] 次に、本発明のインクジェット印刷インク用バインダーの製造方法について説明する。

本発明のインクジェット印刷インク用バインダーは、例えば親水性基含有ポリウレタン（B）を製造する工程（I）、前記シラン化合物の加水分解縮合物であって、前記ポリシロキサン（A）の形成に使用可能なポリシロキサン中間体（例えば、前記縮合物（A-2））を製造する工程（II）、前記で得たポリシロキサン中間体と前記親水性基含有ポリウレタン（B）と、例えば

前記ポリシロキサン（A-1）等に代表されるシラン化合物とを混合し、前記ポリシロキサン中間体と前記シラン化合物とを反応させる工程（III）、及び、前記工程（III）で得た反応物と前記親水性基含有ポリウレタン（B）との混合物を水性化する工程（IV）を経ることによって、親水性基含有ポリウレタン（B）が形成した樹脂粒子内にポリシロキサン（A）が内在した複合樹脂粒子が水系媒体（C）中で安定分散したインクジェット印刷インク用バインダーを製造することができる。

[0070] 前記ポリシロキサン（A）は、比較的安定性の低い物質であるため、前記したように、前記ポリシロキサン（A）の製造を、ポリシロキサン中間体を製造する前記工程（II）と、該中間体とシラン化合物とを反応させる前記工程（III）との２段階の反応工程に分けて行うことが、本発明のインクジェット印刷インク用バインダーの生産効率を向上するうえで好ましい。より具体的には、前記工程（II）において前記縮合物（A-2）を製造し、次いで、前記縮合物（A-2）と、前記ポリシロキサン（A-1）とを反応させる工程（III）の２段階の反応工程により、前記ポリシロキサン（A）を形成することが好ましい。

[0071] 前記工程（I）は、例えば前記親水性基含有ポリオール等を含むポリオール（b1）と前記ポリイソシアネート（b2）とを混合し、70～200℃程度の条件下で攪拌しながら、それらを反応させることによって行うことができる。

[0072] 前記親水性基含有ポリウレタン（B）は、必要に応じて鎖伸長反応することによって高分子量化することができるが、この鎖伸長反応は、後述する工程（IV）によりポリシロキサン（A）と親水性基含有ポリウレタン（B）とを水系媒体中に分散させた後に行うことが好ましい。

[0073] また、前記工程（II）は、例えば前記ポリシロキサン（A）を形成に使用可能な前記縮合物（A-2）等のポリシロキサン中間体を製造する工程であって、前記シラン化合物を、反応容器中へ逐次供給または一括供給し、次いで、攪拌下、20～120℃の範囲で0.5～24時間程度反応させること

により行うことができる。

[0074] また、前記工程（III）は、前記工程（I）で得た親水性基含有ポリウレタン（B）と、前記工程（II）で得たポリシロキサン中間体と、前記シラン化合物とを混合し、70～200℃程度の条件下で攪拌することで、前記ポリシロキサン中間体と前記シラン化合物反応させることによって行うことができる。

[0075] また、前記工程（III）における親水性基含有ポリウレタン（B）と、前記工程（II）で得たポリシロキサン中間体と、前記シラン化合物との混合は、乳化剤の不存在下で行うことが好ましい。前記混合を乳化剤の不存在下で行い、次いで工程（IV）を速やかに行うことによって、親水性基含有ポリウレタン（B）が形成した樹脂粒子内に疎水性のポリシロキサン（A）が内在した複合樹脂粒子が水系媒体（C）中で安定分散したインクジェット印刷インク用バインダーを得ることができる。

[0076] また、前記工程（IV）は、前記工程（I）～（III）で得たポリシロキサン（A）と親水性基含有ポリウレタン（B）との混合物を水系媒体（C）中に分散させる工程である。具体的には、前記混合物中の親水性基含有ポリウレタン（B）が有する親水性基を必要に応じて中和し、次いで、前記混合物と水系媒体（C）とを混合することによって、親水性基含有ポリウレタン（B）が形成した樹脂粒子内に疎水性のポリシロキサン（A）が内在した樹脂粒子が水系媒体（C）中で安定分散したインクジェット印刷インク用バインダーを得ることができる。

[0077] 前記親水性基の中和は、必ずしも行う必要はないが、水分散安定性を向上する観点から、行うことが好ましい。とりわけ前記親水性基がカルボキシル基やスルホン酸基等のアニオン性基である場合には、それらの全部または一部を、前記塩基性化合物を用いて中和し、カルボキシレート基やスルホネート基とすることが、水分散安定性を一層向上する上で好ましい。

[0078] また、前記ポリシロキサン（A）及び親水性基含有ポリウレタン（B）の混合物と水系媒体（C）との混合には、必要に応じて、強制乳化法、転相乳

化法、D相乳化法、ゲル乳化法等の乳化方法を適用してもよい。具体的には、攪拌羽、ディスパー、ホモジナイザー等による単独攪拌、およびこれらを組み合わせた複合攪拌、サンドミル、多軸押出機等を使用することができる。

[0079] また、本発明のインクジェット印刷インク用バインダーは、上記した製造方法以外の方法でも製造することができる。例えば、前記親水性基含有ポリウレタンを製造する工程（V）、前記シラン化合物を加水分解縮合反応させることによってポリシロキサン（A）を製造する工程（VI）、前記で得たポリシロキサン（A）と親水性基含有ポリウレタンとを混合する工程（VII）、それらを水性化する工程（VIII）、及び、前記鎖伸長剤を用いて前記親水性基含有ポリウレタン（B）を製造する工程（IX）を経ることによって製造することができる。前記工程（V）～（VIII）は、それぞれ前記工程（I）～（IV）と同様の反応条件下で行うことができる。

[0080] 次に、本発明で使用する水系媒体（C）について説明する。

水系媒体（C）は、前記ポリシロキサン（A）と親水性基含有ポリウレタン（B）の溶媒に使用する。前記水系媒体（C）としては、水、水と混和する有機溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-及びイソプロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；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等のポリアルキレングリコール類；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル類；*N*-メチル-2-ピロリドン等のラクタム類、等が挙げられる。本発明では、水のみを用いても良く、また水及び水と混和する有機溶剤との混合物を用いても良く、水と混和する有機溶剤のみを用いても良い。安全性や環境に対する負荷の点から、水のみ、又は、水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみが特に好ましい。

前記水系媒体（C）は、前記インクジェット印刷インク用バインダーの全量に対して、50～90質量%含まれることが好ましく、60～85質量%

含まれることがより好ましい。

[0081] 本発明のインクジェット印刷インク用バインダーには、保存安定性やインク吐出性を低下させない範囲で、必要に応じて硬化剤や硬化触媒を併用しても良い。

[0082] 前記硬化剤としては、例えばシラノール基及び／または加水分解性シリル基を有する化合物、ポリエポキシ化合物、ポリオキサゾリン化合物、ポリイソシアネート等を使用することができ、前記硬化触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸カリウム等を使用することができる。

[0083] 次に、本発明のインクジェット印刷用インクについて説明する。

本発明のインクジェット印刷用インクは、前記インクジェット印刷インク用バインダー、顔料や染料、その他必要に応じて各種の添加剤を含有するものである。

[0084] 前記顔料としては、公知慣用の無機顔料や有機顔料を使用することができる。

前記無機顔料としては、例えば酸化チタン、アンチモンレッド、ベンガラ、カドミウムレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青、カーボンブラック、黒鉛等を使用することができる。

[0085] 前記有機顔料としては、例えば、キナクリドン系顔料、キナクリドンキノ系顔料、ジオキサジン系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラピリミジン系顔料、アンサンスロン系顔料、インダンスロン系顔料、フラバンスロン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリノン系顔料、キノフタロン系顔料、アントラキノン系顔料、チオインジゴ系顔料、ベンツイミダゾロン系顔料、アゾ系顔料等の有機顔料を使用することができる。

[0086] これらの顔料は２種類以上のものを併用することができる。また、これらの顔料が表面処理されており、水系媒体に対して自己分散能を有しているものであっても良い。

[0087] また、前記染料としては、例えばモノアゾ・ジスアゾ等のアゾ染料、金属

錯塩染料、ナフトール染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、カーボニウム染料、キノイミン染料、シアニン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、ナフタルイミド染料、ペリノン染料、フタロシアニン染料、トリアリルメタン系等を使用することができる。

[0088] また、前記添加剤としては、例えば高分子分散剤や粘度調整剤、湿潤剤、消泡剤、界面活性剤、防腐剤、pH調整剤、キレート化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤をはじめ、従来のインクジェット印刷用インクのバインダーに使用されていたアクリル樹脂等を使用することができる。

[0089] 前記高分子分散剤としては、例えばアクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂等を使用することができ、それらはランダム型、ブロック型、グラフト型のいずれのものも使用することができる。前記高分子分散剤を使用する際には、高分子分散剤を中和するために酸または塩基を併用しても良い。

[0090] 前記インクジェット印刷用インクは、例えば以下の製造方法によって調製することができる。

[0091] (1) 前記顔料または染料と前記水系媒体と前記インクジェット印刷インク用バインダーと必要に応じて前記添加剤とを、各種の分散装置を用いて一括して混合しインクを調製する方法。

[0092] (2) 前記顔料または染料と前記水系媒体と必要に応じて前記添加物とを、各種の分散装置を用いて混合することで顔料または染料の水系分散体からなるインク前駆体を調製し、次いで、前記顔料または染料の水分散体からなるインク前駆体と前記インクジェット印刷インク用バインダーと、必要に応じて水系媒体と添加物とを、各種の分散装置を用いて混合しインクを調製する方法。

[0093] 上記(2)に記載したインクの製造方法で使用する顔料を含むインク前駆体は、例えば以下の方法によって調製することができる。

(i) 顔料及び高分子分散剤等の添加剤を2本ロールやミキサー等を用いて予備混練して得られた混練物と、水系媒体とを各種の分散装置を用いて混合す

ることによって顔料を含む水系分散体からなるインク前駆体を調製する方法。

(ii) 顔料と高分子分散剤を各種の分散装置を用いて混合した後、前記高分子分散剤の溶解性をコントロールすることによって該高分子分散剤を前記顔料の表面に堆積させ、更に分散装置を用いてそれらを混合することで顔料を含む水系分散体からなるインク前駆体を調製する方法。

(iii) 顔料と前記添加物とを各種の分散装置を用いて混合し、次いで前記混合物と樹脂エマルジョンとを分散装置を用いて混合することによって顔料を含む水系分散体からなるインク前駆体を調製する方法。

[0094] 前記インクジェット印刷用インクの製造に使用可能な分散装置としては、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、サンドグラインダー、ダイノミル、ディスパーマツト、SCミル、ナノマイザーなどを、単独または、2種類以上組み合わせて使用することができる。

[0095] 前記方法で得られたインクジェット印刷用インク中には、概ね250nm以上の粒子径を有する粗大粒子が存在する場合がある。前記粗大粒子は、プリンターノズルの詰まり等を引き起こし、インク吐出特性を劣化させる場合があるため、前記顔料の水系分散体の調製後、またはインクの調製後に遠心分離又は濾過処理等の方法によって、粗大粒子を除去することが好ましい。

[0096] 前記で得たインクジェット印刷用インクは、200nm以下の体積平均粒子径を有するものを使用することが好ましく、特に写真画質のようにより一層高光沢の画像を形成する場合には、80～120nmの範囲であることがより好ましい。

[0097] また、前記インクジェット印刷用インクは、インクジェット印刷用インク全体に対して、前記ポリシロキサン(A)及び親水性基含有ポリウレタン(B)を合計0.2～10質量%、水系媒体を50～95質量%、顔料を0.5～15質量%含むことが好ましい。

[0098] 前記方法で得られた本発明のインクジェット印刷用インクは、もっぱらイ

ンクジェットプリンターを用いたインクジェット印刷に使用することができ、例えば紙やプラスチックフィルム、金属フィルムまたはシート等の基材に対するインクジェット印刷に使用することができる。インクジェットの方式は特に限定するものではないが、連続噴射型（荷電制御型、スプレー型など）、オンデマンド型（ピエゾ方式、サーマル方式、静電吸引方式など）などの公知の方式を適用することができる。

[0099] 本発明のインクジェット印刷用インクを用いて印刷された印刷物は、優れた耐擦過性を有することから顔料等の欠落に起因した印刷画像の劣化等を引き起こしにくく、かつ高発色濃度の画像を有するものであるから、例えばインクジェット印刷による写真印刷や、インクジェット印刷による高速印刷によって得られた印刷物など様々な用途に使用することができる。

実施例

[0100] 以下、本発明を実施例と比較例により、一層、具体的に説明する。

[0101] [合成例 1] 親水性基含有ポリウレタンの有機溶剤溶液（a 1-1）の調製
攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、数平均分子量 2000 のポリオキシテトラメチレングリコール（三菱化学（株）製 PTMG-2000） 376 質量部、イソホロンジイソシアネート（IPDI） 93 質量部を仕込んで 100℃まで昇温し、同温度で 1 時間反応させた。

[0102] 次いで、温度を 80℃に下げ、ジメチロールプロピオン酸（DMPA） 31 質量部、メチルエチルケトン（MEK） 269 質量部を、前記反応容器中へ投入した後、更に 80℃で 5 時間反応させ、次いで、イソプロピルアルコール（IPA） 231 質量部を前記反応容器中へ投入し希釈させ、重量平均分子量が 38000 の親水性基含有ポリウレタンの不揮発分 50 質量%の有機溶剤溶液（a 1-1）を得た。

[0103] [合成例 2] 親水性基含有ポリウレタンの有機溶剤溶液（a 1-2）の調製
攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、1, 6-ヘキサンジオール骨格を有する数平均分子量 2000 のポリ

カーボネートポリオール（宇部興産（株）製 UH-200） 376質量部、イソホロンジイソシアネート 93質量部を仕込んで100℃まで昇温し、同温度で1時間反応させた。

[0104] 次いで、温度を80℃に下げ、ジメチロールプロピオン酸（DMPA）31質量部、メチルエチルケトン（MEK）269質量部を、前記反応容器中へ投入した後、更に80℃で5時間反応させた。

[0105] 次いで、イソプロピルアルコール（IPA）231質量部を前記反応容器中へ投入し希釈させ、カルボキシル基を有する重量平均分子量が36000の親水性基含有ポリウレタンの不揮発分50質量%の有機溶剤溶液（a1-2）を得た。

[0106] [合成例3] 親水性基含有ポリウレタンの有機溶剤溶液（a1-3）の調製
攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、数平均分子量2000のポリオキシテトラメチレングリコール（三菱化学（株）製PTMG-2000） 354質量部、イソホロンジイソシアネート 102質量部を仕込んで100℃まで昇温し、同温度で1時間反応させた。

[0107] 次いで、温度を80℃に下げ、ジメチロールプロピオン酸（DMPA）29質量部、メチルエチルケトン（MEK）261質量部を、前記反応容器中へ投入した後、更に80℃で5時間反応させた。

[0108] 次いで、温度を50℃に下げ、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（APTES）15質量部、及びイソプロピルアルコール（IPA）239質量部を前記反応容器中へ投入し反応させることで、カルボキシル基と加水分解性シリル基とを有する重量平均分子量が20000の親水性基含有ポリウレタンの不揮発分50質量%の有機溶剤溶液（a1-3）を得た。

[0109]

[表1]

第1表		合成例1	合成例2	合成例3
親水性基含有ポリウレタンの 溶剤溶液の略称		a 1-1	a 1-2	a 1-3
親水性基含有 ポリウレタン の組成 (質量部)	PTMG-2000	376	-	354
	UH-200	-	376	-
	DMPA	31	31	29
	IPDI	93	93	102
	APTES	-	-	15
不揮発分(質量%)		50	50	50

[0110] 「PTMG-2000」：数平均分子量2000のポリオキシテトラメチレングリコール（三菱化学（株）製PTMG-2000）

「UH-200」：1, 6-ヘキサンジオール骨格を有するポリカーボネートポリオール

「DMPA」：ジメチロールプロピオン酸

「IPDI」：イソホロンジイソシアネート

「APTES」：3-アミノプロピルトリエトキシシラン

[0111] [合成例4] ポリシロキサン（a 2-1）（メチルトリメトキシシランの縮合物）の調製

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、メチルトリメトキシシラン（MTMS）1421質量部を仕込んで、60℃まで昇温した。

[0112] 次いで、前記反応容器中に「A-3」〔堺化学（株）製のi s o-プロピルアシッドホスフェート〕0.17質量部と脱イオン水207質量部との混合物を5分間で滴下した後、80℃の温度で4時間攪拌して加水分解縮合反応させた。

[0113] 前記加水分解縮合反応によって得られた縮合物を、温度40～60℃及び300～10mmHgの減圧下（メタノールの留去開始時の減圧条件が300mmHgで、最終的に10mmHgとなるまで減圧する条件を言う。以下、同様。）で蒸留することによって前記反応過程で生成したメタノール及び

水を除去し、数平均分子量 1000 のメチルトリメトキシシランの縮合物を含む混合液からなるポリシロキサン (a 2-1) (有効成分 70 質量%) 1000 質量部を得た。

[0114] なお、前記有効成分とは、メチルトリメトキシシラン (MTMS) 等のシランモノマーのメトキシ基が全て縮合反応した場合の理論収量 (質量部) を、縮合反応後の実収量 (質量部) で除した値 [シランモノマーのメトキシ基が全て縮合反応した場合の理論収量 (質量部) / 縮合反応後の実収量 (質量部)] により算出したものである。

[0115] [合成例 5] ポリシロキサン (a 2-2) (エチルトリメトキシシランの縮合物) の調製

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、エチルトリメトキシシラン (ETMS) 1296 質量部を仕込んで、60℃まで昇温した。

[0116] 次に、前記反応容器中に「A-3」[堺化学(株)製の i s o-プロピルアシッドホスフェート] 0.14 質量部と脱イオン水 171 質量部との混合物を 5 分間で滴下した後、80℃で 4 時間攪拌して加水分解縮合反応させた。

[0117] 前記加水分解縮合反応によって得られた縮合物を、温度 40～60℃及び 300～10 mmHg の減圧下で蒸留することによって、生成したメタノール及び水を除去し、数平均分子量が 1100 のエチルトリメトキシシランの縮合物を含む混合液からなるポリシロキサン (a 2-2) (有効成分 70 質量%) 1000 質量部を得た。

[0118] [表 2]

第 2 表		合成例 4	合成例 5
略称		a 2-1	a 2-2
シランモノマー (質量部)	MTMS	1421	—
	ETMS	—	1296
有効成分 (質量%)		70.0	70.0

[0119] 第 2 表中の略称について以下に説明する。

「MTMS」 : メチルトリメトキシシラン

「ETMS」 : エチルトリメトキシシラン

[0120] 実施例 1 [インクジェット印刷インク用バインダー (i) の調製例]

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、合成例 1 で得た親水性基含有ポリウレタンの有機溶剤溶液 (a 1-1) を 441 質量部、及びイソプロピルアルコール (IPA) 49 質量部、フェニルトリメトキシシラン (PTMS) 11 質量部及びジメチルジメトキシシラン (DMDMS) 6.6 質量部を仕込んで、80℃まで昇温した。

[0121] 次いで、「A-3」[堺化学(株)製の isopropylアシッドホスフェート] 0.1 質量部と脱イオン水 5.0 質量部との混合物を 5 分間で滴下し、更に同温度で 1 時間攪拌して加水分解縮合反応させた。

[0122] 次いで、前記メチルトリメトキシシランの縮合物 (a 2-1) 19 質量部を混合し、更に脱イオン水 4.6 質量部を添加して同温度で 16 時間攪拌し、加水分解縮合反応させることによって、親水性基含有ポリウレタンの有機溶剤溶液 (a 1-1) とポリシロキサンとの混合物からなる有機溶剤溶液 (C-1) を得た。

[0123] 次いで、前記有機溶剤溶液 (C-1) と 48 質量%の水酸化カリウム水溶液 11 質量部とを混合することで前記親水性基含有ポリウレタン中のカルボキシル基を中和した中和物を得、次いで、該中和物と脱イオン水 1120 質量部とを混合したものを、300~10mmHg の減圧下で、40~60℃の条件で 5 時間蒸留し、生成したメタノールや有機溶媒及び水を除去することで、親水性基含有ポリウレタンが形成した樹脂粒子内にポリシロキサンが内在した複合樹脂が水系媒体中に分散した、不揮発分 25.0 質量%のインクジェット印刷インク用バインダー (i) 1000 質量部を得た。

[0124] 実施例 2 [インクジェット印刷インク用バインダー (ii) の調製例]

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、合成例 1 で得た親水性基含有ポリウレタンの有機溶剤溶液 (a 1-1) を 441 質量部、及びイソプロピルアルコール (IPA) 49 質量部、フ

フェニルトリメトキシシラン 9.8 質量部及びジメチルジメトキシシラン 6.0 質量部を仕込んで、80℃まで昇温した。

[0125] 次いで、「A-3」〔堺化学(株)製のイソプロピルアシッドホスフェート〕0.1 質量部と脱イオン水 4.5 質量部との混合物を 5 分間で滴下し、更に同温度で 1 時間攪拌して加水分解縮合反応させた。

[0126] 次いで、前記エチルトリメトキシシランの縮合物 (a2-2) 2.1 質量部を混合し、脱イオン水 4.1 質量部を添加して同温度で 16 時間攪拌し、加水分解縮合反応させることによって、親水性基含有ポリウレタンの有機溶剤溶液 (a1-1) とポリシロキサンとの混合物からなる有機溶剤溶液 (C-2) を得た。

[0127] 次いで、前記有機溶剤溶液 (C-2) と 48 質量%の水酸化カリウム水溶液 1.1 質量部とを混合することで前記親水性基含有ポリウレタン中のカルボキシル基を中和した中和物を得、次いで、該中和物と脱イオン水 112.1 質量部とを混合したものを、300~10mmHg の減圧下で、40~60℃ の条件で 5 時間蒸留し、生成したメタノールや有機溶媒及び水を除去することで、親水性基含有ポリウレタンが形成した樹脂粒子内にポリシロキサンが内在した複合樹脂が水系媒体中に分散した、不揮発分 25.0 質量%のインクジェット印刷インク用バインダー (ii) 1000 質量部を得た。

[0128] 実施例 3〔インクジェット印刷インク用バインダー (iii) の調製例〕

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、合成例 2 で得た親水性基含有ポリウレタンの有機溶剤溶液 (a1-2) を 44.1 質量部、及びイソプロピルアルコール (IPA) 4.9 質量部、フェニルトリメトキシシラン 1.1 質量部及びジメチルジメトキシシラン 6.6 質量部を仕込んで、80℃まで昇温した。

[0129] 次いで、「A-3」〔堺化学(株)製のイソプロピルアシッドホスフェート〕0.1 質量部と脱イオン水 5.0 質量部との混合物を 5 分間で滴下し、更に同温度で 1 時間攪拌して加水分解縮合反応させた。

[0130] 次いで、前記メチルトリメトキシシランの縮合物 (a2-1) 1.9 質量部

を混合し、更に脱イオン水4.6質量部を添加して同温度で16時間攪拌し、加水分解縮合反応させることによって、親水性基含有ポリウレタンの有機溶剤溶液(a1-2)とポリシロキサンとの混合物からなる有機溶剤溶液(C-3)を得た。

[0131] 次いで、前記有機溶剤溶液(C-3)と48質量%の水酸化カリウム水溶液11質量部とを混合することで前記親水性基含有ポリウレタン中のカルボキシル基を中和した中和物を得、次いで、該中和物と脱イオン水1120質量部とを混合したものを、300~10mmHgの減圧下で、40~60℃の条件で5時間蒸留し、生成したメタノールや有機溶媒及び水を除去することで、親水性基含有ポリウレタンが形成した樹脂粒子内にポリシロキサンが内在した複合樹脂が水系媒体中に分散した、不揮発分25.0質量%のインクジェット印刷インク用バインダー(iii)1000質量部を得た。

[0132] 実施例4〔インクジェット印刷インク用バインダー(iv)の調製例〕

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、合成例1で得た親水性基含有ポリウレタンの有機溶剤溶液(a1-1)を392質量部、及びイソプロピルアルコール(IPA)44質量部、フェニルトリメトキシシラン22質量部及びジメチルジメトキシシラン13質量部を仕込んで、80℃まで昇温した。

[0133] 次いで、「A-3」〔堺化学(株)製のi s o -プロピルアシッドホスフェート〕0.2質量部と脱イオン水9.9質量部との混合物を5分間で滴下し、更に同温度で1時間攪拌して加水分解縮合反応させた。

[0134] 次いで、前記メチルトリメトキシシランの縮合物(a2-1)38質量部を混合し、更に脱イオン水9.2質量部を添加して同温度で16時間攪拌し、加水分解縮合反応させることによって、親水性基含有ポリウレタンの有機溶剤溶液(a1-1)とポリシロキサンの混合物からなる有機溶剤溶液(C-4)を得た。

[0135] 次いで、前記有機溶剤溶液(C-4)と48質量%の水酸化カリウム水溶液9.5質量部とを混合することで前記親水性基含有ポリウレタン中のカル

ボキシル基を中和した中和物を得、次いで、該中和物と脱イオン水 1129 質量部とを混合したものを、300～10mmHg の減圧下で、40～60℃の条件で5時間蒸留し、生成したメタノールや有機溶媒及び水を除去することで、親水性基含有ポリウレタンが形成した樹脂粒子内にポリシロキサンが内在した複合樹脂が水系媒体中に分散した、不揮発分 25.0 質量%のインクジェット印刷インク用バインダー (iv) 1000 質量部を得た。

[0136] 実施例 5 [インクジェット印刷インク用バインダー (v) の調製例]

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、合成例 1 で得た親水性基含有ポリウレタンの有機溶剤溶液 (a1-1) を 222 質量部、及びイソプロピルアルコール (IPA) 25 質量部、フェニルトリメトキシシラン 61 質量部及びジメチルジメトキシシラン 37 質量部を仕込んで、80℃まで昇温した。

[0137] 次いで、「A-3」[堺化学(株)製の i s o -プロピルアシッドホスフェート] 0.7 質量部と脱イオン水 28 質量部との混合物を5分間で滴下し、更に同温度で1時間攪拌して加水分解縮合反応させた。

[0138] 次いで、前記メチルトリメトキシシランの縮合物 (a2-1) 105 質量部を混合し、更に、脱イオン水 25 質量部を添加して同温度で16時間攪拌し、加水分解縮合反応させることによって、親水性基含有ポリウレタンの有機溶剤溶液 (a1-1) とポリシロキサンの混合物からなる有機溶剤溶液 (C-5) を得た。

[0139] 次いで、前記有機溶剤溶液 (C-5) と 48 質量%の水酸化カリウム水溶液 5.4 質量部とを混合することで前記親水性基含有ポリウレタン中のカルボキシル基を中和した中和物を得、次いで、該中和物と脱イオン水 1158 質量部とを混合したものを、300～10mmHg の減圧下で、40～60℃の条件で5時間蒸留し、生成したメタノールや有機溶媒及び水を除去することで、親水性基含有ポリウレタンが形成した樹脂粒子内にポリシロキサンが内在した複合樹脂が水系媒体中に分散した、不揮発分 25.0 質量%のインクジェット印刷インク用バインダー (v) 1000 質量部を得た。

[0140] 実施例6〔インクジェット印刷インク用バインダー(vi)の調製例〕

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、合成例3で得た親水性基含有ポリウレタンの有機溶剤溶液(a1-3)を441質量部、及びイソプロピルアルコール(IPA)49質量部、フェニルトリメトキシシラン11質量部及びジメチルジメトキシシラン6.6質量部を仕込んで、80℃まで昇温した。

[0141] 次いで、「A-3」〔堺化学(株)製のi s o -プロピルアシッドホスフェート〕0.1質量部と脱イオン水5.0質量部との混合物を5分間で滴下し、更に同温度で1時間攪拌して加水分解縮合反応させることで、前記(a1-3)中の親水性基含有ポリウレタンが有する加水分解性シリル基と、前記PTMS及びDMDMS由来のポリシロキサンとが結合した複合樹脂中間体の有機溶剤溶液を得た。

[0142] 次いで、前記複合樹脂中間体と前記メチルトリメトキシシランの縮合物(a2-1)19質量部を混合し、脱イオン水4.6質量部を添加して同温度で16時間攪拌し、加水分解縮合反応させることによって、前記複合樹脂中間体に、更にメチルトリメトキシシランの縮合物(a2-1)が結合した複合樹脂の有機溶剤溶液(C-6)を得た。

[0143] 次いで、前記複合樹脂の有機溶剤溶液(C-6)と48質量%の水酸化カリウム水溶液10質量部とを混合することで前記複合樹脂中のカルボキシル基を中和した中和物を得、次いで、該中和物と脱イオン水1120質量部とを混合したものを、300~10mmHgの減圧下で、40~60℃の条件で5時間蒸留し、生成したメタノールや有機溶媒及び水を除去することで、親水性基含有ポリウレタンとポリシロキサンとが結合した複合樹脂が水系媒体中に分散した、不揮発分25.0質量%のインクジェット印刷インク用バインダー(vi)1000質量部を得た。

[0144] 実施例7〔インクジェット印刷インク用バインダー(vii)の調製例〕

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、合成例1で得た親水性基含有ポリウレタンの有機溶剤溶液(a1-1

）を 198 質量部、及びイソプロピルアルコール（IPA）22 質量部、フェニルトリメトキシシラン 66 質量部及びジメチルジメトキシシラン 40 質量部を仕込んで、80℃まで昇温した。

[0145] 次いで、「A-3」〔堺化学(株)製の i s o - プロピルアシッドホスフェート〕0.7 質量部と脱イオン水 30 質量部との混合物を 5 分間で滴下し、更に同温度で 1 時間攪拌して加水分解縮合反応させた。

[0146] 次いで、前記メチルトリメトキシシランの縮合物（a 2-1）115 質量部を混合し、更に、脱イオン水 28 質量部を添加して同温度で 16 時間攪拌し、加水分解縮合反応させることによって、親水性基含有ポリウレタンの有機溶剤溶液（a 1-1）とポリシロキサンとの混合物からなる有機溶剤溶液（C-7）を得た。

[0147] 次いで、前記有機溶剤溶液（C-7）と 48 質量%の水酸化カリウム水溶液 4.8 質量部とを混合することで前記親水性基含有ポリウレタン中のカルボキシル基を中和した中和物を得、次いで、該中和物と脱イオン水 1163 質量部とを混合したものを、300～10mmHg の減圧下で、40～60℃の条件で 5 時間蒸留し、生成したメタノールや有機溶媒及び水を除去することで、親水性基含有ポリウレタンが形成した樹脂粒子内にポリシロキサンが内在した複合樹脂が水系媒体中に分散した、不揮発分 25.0 質量%のインクジェット印刷インク用バインダー（vii）1000 質量部を得た。

[0148]

[表3]

第3表		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
インクジェット印刷インク用 バインダーの略称		i	ii	iii	iv	v	vi	vii
シラン化合物 (質量部)	P TMS	11	9.8	11	22	61	11	66
	DMDMS	6.6	6.0	6.6	13	37	6.6	40
	a 2-1	19	—	19	38	105	19	115
	a 2-2	—	21	—	—	—	—	—
親水性基含有 ポリウレタン の有機溶剤溶 液 (質量部)	a 1-1	441	441	—	392	222	—	198
	a 1-2	—	—	441	—	—	—	—
	a 1-3	—	—	—	—	—	441	—
48質量%水酸化カリウム水溶 液 (質量部)		11	11	11	9.5	5.4	10	4.8
[ポリシロキサン構造/ポリ ウレタン樹脂] (質量比)		10/90	10/90	10/90	20/80	55/45	10/90	40/60
不揮発分(質量%)		25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0

[0149] 第3の脚注

「P TMS」 : フェニルトリメトキシシラン

「DMDMS」 : ジメチルジメトキシシラン

[0150] 比較例1〔インクジェット印刷インク用バインダー(viii)の調製例〕

攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、合成例1で得た親水性基含有ポリウレタンの有機溶剤溶液(a 1-1)を489質量部、及びイソプロピルアルコール(IPA)54質量部を仕込んで、50℃まで昇温した。

[0151] 次いで、前記の有機溶剤溶液に48質量%水酸化カリウム水溶液12質量部を混合することで前記親水性基含有ポリウレタン中のカルボキシル基を中和した中和物を得、次いで、該中和物と脱イオン水1112質量部とを混合したものを、300～10mmHgの減圧下で、40～60℃の条件で5時間蒸留し、生成したメタノールや有機溶媒及び水を除去することで、不揮発分が25.0質量%のインクジェット印刷インク用バインダー(viii)1000質量部を得た。

[0152] 比較例2〔インクジェット印刷インク用バインダー(ix)の調製例〕

攪拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、合成例

4で得たポリシロキサン（a 2-1）20質量部、乳化剤（日本乳化剤（株）社製の「ニューコール707-SF」商標）0.3質量部と、脱イオン水61質量部とを混合し、不揮発分が25.0質量%のポリシロキサンの水分散体を得た。

次いで、前記分散体81質量部と、比較例1で得た親水性基含有ポリウレタン（不揮発分が25.0質量%のインクジェット印刷インク用バインダー）（viii）731質量部を混合し、前記親水性基含有ポリウレタンとポリシロキサンとが水系媒体中でそれぞれ独立して分散した不揮発分が25.0質量%のインクジェット印刷インク用バインダー（ix）812質量部を得た。

[0153] 調製例1（キナクリドン系顔料の水系分散体）

ビニル重合体（スチレン／アクリル酸／メタクリル酸＝77／10／13（質量比）であり、重量平均分子量が11000、酸価156mg KOH/g）を1500g、キナクリドン系顔料（クロモフタールジェットマジェンタDMQ、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）を4630g、フタルイミドメチル化3,10-ジクロロキナクリドン（1分子あたりの平均フタルイミドメチル基数が1.4）を380g、ジエチレングリコールを2600g、及び34質量%水酸化カリウム水溶液688gを、容量50LのプラネタリーミキサーPLM-V-50V（株式会社井上製作所製）に仕込み、4時間、混練を継続した。

[0154] 前記混練物に、2時間で総量8000gの60℃に加温したイオン交換水を加え、不揮発分が37.9質量%の着色樹脂組成物を得た。

[0155] 前記方法で得た着色樹脂組成物の12kgに、ジエチレングリコール744gと、イオン交換水7380gとを少量ずつ添加しながら分散攪拌機で攪拌し、水系顔料分散液の前駆体（分散処理前の水系顔料分散液）を得た。

[0156] 次いで、この水系顔料分散液前駆体の18kgを、ビーズミル（浅田鉄工（株）製ナノミルNM-G2L、ビーズφ；0.3mmのジルコニアビーズ、ビーズ充填量；85%、冷却水温度；10℃、回転数；2660回転／分）を用いて処理し、前記ビーズミルの通過液を13000G×10分の遠心

処理した後、有効孔径 0.5 μm のフィルターにより濾過処理を行うことによってキナクリドン系顔料の水系顔料分散液を得た。この水系顔料分散体中のキナクリドン系顔料濃度は 14.9 質量%であった。

[0157] インクジェット印刷用インクの調製

キナクリドン系顔料の濃度が 4 質量%で、かつ前記ポリシロキサン (A) 及び親水性基含有ポリウレタン (B) からなる複合樹脂の濃度が 1 質量%となるよう、前記実施例 1 で得たインクジェット印刷インク用バインダー (i) と、調製例 1 で得たキナクリドン系顔料と、2-ピロリジノンと、トリエチレングリコールモノブチルエーテルと、グリセリンと、界面活性剤 (サーフィノール 440、エアプロダクツ社製) とイオン交換水とを、下記配合割合にしたがって混合、攪拌することによって、インクジェット印刷用インク (I) を調製した。また、前記インクジェット印刷インク用バインダー (i) の代わりに、実施例 2~7 及び比較例 1 及び 2 で得たインクジェット印刷インク用バインダー (ii) ~ (ix) をそれぞれ使用すること以外は、前記と同様の方法でインクジェット印刷用インク (II) ~ (IX) を得た。

[0158] (インクジェット印刷用インクの配合割合)

- ・ 調製例 1 で得たキナクリドン系顔料水系分散体 (顔料濃度 14.9 %) ; 26.8 g
- ・ 2-ピロリジノン ; 8.0 g
- ・ トリエチレングリコールモノブチルエーテル ; 8.0 g
- ・ グリセリン ; 3.0 g
- ・ 界面活性剤 (サーフィノール 440、エアプロダクツ社製) ; 0.5 g
- ・ イオン交換水 ; 48.7 g
- ・ 前記実施例 1~7 及び比較例 1、2 で得たインクジェット印刷インク用のバインダー (不揮発分 25 質量%) ; 4.0 g

[0159] [インクジェット印刷用インクの保存安定性の評価方法]

前記で得たインクジェット印刷用インクの粘度と、該インク中の分散粒子の粒子径を測定した。なお、前記粘度測定は東機産業 (株) 製の V I S C O

METER TV-22を使用し、前記粒子径の測定は、日機装（株）社製のマイクロトラック UPA EX150を使用した。

[0160] 前記インクをスクリー管等のガラス容器にそれぞれ密栓し、70℃の恒温器内に4週間放置（加熱試験）した後の、前記インクの粘度と、該インク中の分散粒子の粒子径を、前記と同様の方法で測定した。

[0161] 前記加熱試験前のインクの粘度及び粒子径に対する、加熱試験後の粘度及び粒子径の変化を、それぞれ下記式に基づいて算出し、インクの保存安定性を評価した。

[0162] (式I)

$$\left[\left(\text{加熱試験後のインク中の分散粒子の粒子径} \right) / \left(\text{加熱試験前のインク中の分散粒子の粒子径} \right) \right] \times 100$$

[0163] [判定基準]

○： 粒子径の変化の割合が、5%未満

△： 粒子径の変化の割合が、5%以上10%未満

×： 粒子径の変化の割合が、10%以上

[0164] (式II)

$$\left[\left(\text{加熱試験後のインクの粘度} \right) / \left(\text{加熱試験前のインクの粘度} \right) \right] \times 100$$

[0165] [判定基準]

○： 粘度の変化の割合が、2%未満

△： 粘度の変化の割合が、2%以上5%未満

×： 粘度の変化の割合が、5%以上

[0166] [インク吐出性の評価方法]

前記のインクジェット印刷用インクを黒色インクカートリッジに充填したPhotosmart D5360（ヒューレットパッカード社製）にて、診断ページを印刷しノズルの状態を確認した。1ページあたり18cm×25cmの領域の印字濃度設定100%のベタ印刷を連続で500ページ実施した後、再度診断ページを印刷しノズルの状態を確認した。連続ベタ印刷の

前後でのノズルの状態変化をインク吐出安定性として評価した。評価基準を以下に記す。

[0167] [判定基準]

◎：ノズルの状態に変化がなく、吐出異常が発生していないもの

○：ノズルへの若干のインクの付着が確認されたものの、インクの吐出方向の異常は発生していないもの

△：前記ベタ印刷を連続で500ページ実施した後に、インクの吐出方向の異常やインクの不吐出が生じたもの

×：印刷途中でインクの吐出方向の異常やインクの不吐出が生じ、連続して500ページの印刷を完了できなかったもの

[0168] [インクジェット印刷用インクの印刷性能の評価方法]

(光沢)

インクジェット印刷専用紙である写真用紙（光沢）[HPアドバンスフォト用紙 ヒューレットパッカー社製]の印刷面に、市販のサーマルジェット方式インクジェットプリンター（Photosmart D5360；ヒューレットパッカー社製）を用い、前記インクを黒色インクカートリッジに充填し、印字濃度設定100%のベタ印刷を行った。

[0169] 24時間室温にて放置後、該印刷部の任意の3箇所の光沢を、マイクロヘイズプラス（株式会社 東洋精機製作所製）を用いて20度の光沢を測定し、その平均値を算出した。

[0170] (耐擦過性の評価方法)

写真印刷用紙（光沢）[HPアドバンスフォト用紙 ヒューレットパッカー社製]の印刷面に、市販のサーマルジェット方式インクジェットプリンター（Photosmart D5360；ヒューレットパッカー社製）を用い、前記インクを黒色インクカートリッジに充填し、印字濃度設定100%のベタ印刷を行った。

[0171] 前記印刷物を常温下で10分間乾燥した後、印刷面を爪で擦過し、該印刷面の色等のこすれ具合を目視で評価した。評価基準を以下に記す。

[0172] [判定基準]

A： 印刷面に傷は全くなく、顔料等の印材の剥離等もみられなかった。

B： 印刷表面に若干の傷が発生したものの、顔料等の色材の剥離等はみられなかった。

C： 印刷表面に著しい傷が発生し、顔料等の色材の剥離がみられた。

[0173] [表4]

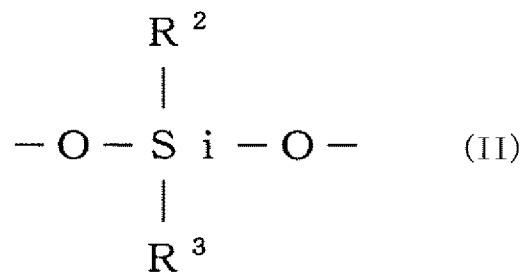
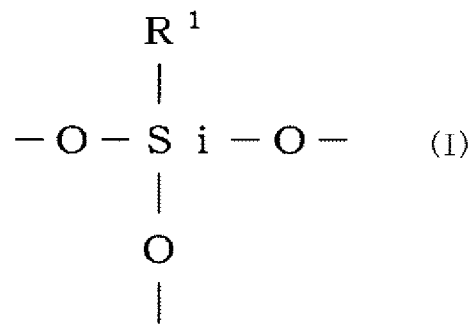
表 4	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
インクジェット 印刷用インク	I	II	III	IV	V	VI	VII
保存安定性							
粒子径変化	○	○	○	△	△	△	△
粘度変化	○	○	○	○	○	△	○
インク吐出性	◎	◎	◎	◎	○	○	○
印刷性							
光沢	7 3	7 5	7 4	7 0	5 2	6 0	5 4
耐擦過性	A	A	A	A	A	A	A

[0174] [表5]

表 5	比較例	
	1	2
インクジェット 印刷用インク	VIII	IX
保存安定性		
粒子径変化	○	△
粘度変化	○	△
インク吐出性	○	△
印刷性		
光沢	7 0	5 0
耐擦過性	C	C

請求の範囲

- [請求項1] ポリシロキサン（A）と親水性基含有ポリウレタン（B）と水系媒体（C）とを含有するインクジェット印刷インク用バインダーであって、ポリシロキサン（A）と親水性基含有ポリウレタン（B）とが複合樹脂粒子を形成し、前記ポリシロキサン（A）が親水性基含有ポリウレタン（B）によって水系媒体（C）中に分散されたものであることを特徴とするインクジェット印刷インク用バインダー。
- [請求項2] 前記ポリシロキサン（A）と前記親水性基含有ポリウレタン（B）とが化学的に結合していないものである、請求項1に記載のインクジェット印刷用インク用バインダー。
- [請求項3] 前記ポリシロキサン（A）がコア層を形成し、かつ前記親水性基含有ポリウレタン（B）がシェル層を形成した複合樹脂粒子が、水系媒体（C）中に分散したものである、請求項1に記載のインクジェット印刷用インク用バインダー。
- [請求項4] 前記ポリシロキサン（A）と前記親水性基含有ポリウレタン（B）との質量割合 $[(A)/(B)]$ が $1/99 \sim 30/70$ の範囲である、請求項1に記載のインクジェット印刷用インク用バインダー。
- [請求項5] 前記ポリシロキサン（A）が、ケイ素原子に結合した芳香族環式構造、ケイ素原子に結合した炭素原子数1～3を有するアルキル基、及びケイ素原子に結合した炭素原子数1～3を有するアルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上を有するものである、請求項1に記載のインクジェット印刷用インク用バインダー。
- [請求項6] 前記ポリシロキサン（A）が、下記一般式（I）及び（II）からなる群より選ばれる1種以上の構造を有するポリシロキサン（A-1）と、アルキル基の炭素原子数が1～3であるアルキルトリアルコキシシランの縮合物（A-2）との反応物である、請求項1に記載のインクジェット印刷用インク用バインダー。



〔一般式 (I) 及び (II) 中の R^1 はケイ素原子に結合した炭素原子数が 4 ～ 12 の有機基、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立してケイ素原子に結合したメチル基又はケイ素原子に結合したエチル基を表す。〕

[請求項7] 前記親水性基含有ポリウレタン (B) が、ポリエーテルポリオール及びポリカーボネートポリオールからなる群より選ばれる 1 種以上と、親水性基含有ポリオールとを含むポリオール (b 1) 及びポリイソシアネート (b 2) を反応させて得られる 15000 ～ 50000 の重量平均分子量を有するものである、請求項 1 に記載のインクジェット印刷用インク用バインダー。

[請求項8] 前記ポリオール (b 1) が 500 ～ 5000 の重量平均分子量を有するポリオキシテトラメチレングリコールとジメチロールプロピオン酸とを含むものである、請求項 7 に記載のインクジェット印刷用インク用バインダー。

[請求項9] 請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項に記載のインクジェット印刷用インク用バインダーと、顔料とを含有するインクジェット印刷用インク。

[請求項10] 請求項 9 に記載のインクジェット印刷用インクによって印刷の施され

た印刷物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058712

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D11/00 (2006.01) i, B41J2/01 (2006.01) i, B41M5/00 (2006.01) i

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)

C09D11/00, B41J2/01, 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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
A	JP 2009-19198 A (Ricoh Co., Ltd.), 29 January 2009 (29.01.2009), paragraphs [0181] to [0185]; examples 8 to 10 & EP 2052044 A1 & WO 2008/153203 A1 & CN 101541895 A	1-10
A	JP 60-235859 A (Bayer AG.), 22 November 1985 (22.11.1985), claims; page 5, lower left column, line 9 to page 7, upper right column, line 8 & US 4598120 A1 & EP 163085 A1 & DE 3415920 A & DE 3563450 D & DE 3415920 A1 & AT 35277 E & HU 38982 A & AT 35277 T	1-10

☒ 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
08 June, 2010 (08.06.10)

Date of mailing of the international search report
15 June, 2010 (15.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058712

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-513209 A (Videojet Systems International, Inc.), 15 December 1998 (15.12.1998), claims; page 15, line 18 to page 16, line 7 & US 5652286 A1 & EP 807148 A1 & WO 1996/023844 A1 & DE 69603256 T & DE 69603256 C & AU 4395696 A & ES 2133926 T & CA 2211113 A & MX 9705875 A	1-10
A	JP 2008-150507 A (Toda Kogyo Corp.), 03 July 2008 (03.07.2008), claims 1 to 4; paragraphs [0066], [0111] to [0130] (Family: none)	1-10
A	JP 2000-72991 A (Seiko Epson Corp.), 07 March 2000 (07.03.2000), claims 1 to 4; paragraphs [0023] to [0026], [0075] to [0084] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D11/00(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i

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. C09D11/00, B41J2/01, 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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
A	JP 2009-19198 A（株式会社リコー）2009.01.29, 段落【0181】 - 【0185】 実施例 8 - 1 0 & EP 2052044 A1 & WO 2008/153203 A1 & CN 101541895 A	1 - 1 0
A	JP 60-235859 A（バイエル・アクチエンゲゼルシャフト）1985.11.22, 特許請求の範囲, 第 5 頁左下欄第 9 行～第 7 頁右上欄第 8 行 & US 4598120 A1 & EP 163085 A1 & DE 3415920 A & DE 3563450 D & DE 3415920 A1 & AT 35277 E & HU 38982 A & AT 35277 T	1 - 1 0

☒ 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

0 8 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 6 . 2 0 1 0

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 V

4 0 7 9

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

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
A	JP 10-513209 A (ビデオジェット システムズ インターナショナル インコーポレイテッド) 1998.12.15, 特許請求の範囲, 第 1 5 頁第 1 8 行～第 1 6 頁第 7 行 & US 5652286 A1 & EP 807148 A1 & WO 1996/023844 A1 & DE 69603256 T & DE 69603256 C & AU 4395696 A & ES 2133926 T & CA 2211113 A & MX 9705875 A	1 - 1 0
A	JP 2008-150507 A (戸田工業株式会社) 2008.07.03, 【請求項 1】 - 【請求項 4】 ,段落 【0066】 【0111】 - 【0130】 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	JP 2000-72991 A (セイコーエプソン株式会社) 2000.03.07, 【請求項 1】 - 【請求項 4】 ,段落 【0023】 - 【0026】 , 【0075】 - 【0084】 (ファミリーなし)	1 - 1 0