

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6579357号
(P6579357)

(45) 発行日 令和1年9月25日(2019.9.25)

(24) 登録日 令和1年9月6日(2019.9.6)

(51) Int.Cl.		F I	
C09D 11/322	(2014.01)	C O 9 D	11/322
C09D 17/00	(2006.01)	C O 9 D	17/00
C09B 67/46	(2006.01)	C O 9 B	67/46 B
B41J 2/01	(2006.01)	B 4 1 J	2/01 5 O 1
B41M 5/00	(2006.01)	B 4 1 M	5/00 1 2 O

請求項の数 3 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2015-49465 (P2015-49465)
 (22) 出願日 平成27年3月12日 (2015.3.12)
 (65) 公開番号 特開2016-169286 (P2016-169286A)
 (43) 公開日 平成28年9月23日 (2016.9.23)
 審査請求日 平成30年3月6日 (2018.3.6)

(73) 特許権者 000002886
 D I C株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100177471
 弁理士 小川 眞治
 (74) 代理人 100163290
 弁理士 岩本 明洋
 (74) 代理人 100149445
 弁理士 大野 孝幸
 (72) 発明者 川原田 雪彦
 埼玉県北足立郡伊奈町大字小室4472番
 地1 D I C株式会社 埼玉工場内

審査官 仁科 努

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性顔料分散体および水性インク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、顔料(A)と、スチレン-(メタ)アクリル酸系共重合体(B)と、(メタ)アクリル酸と末端に炭素原子数18~22の直鎖または分岐型のアルキル基を有するポリオキシエチレン基を有するアクリレートとの共重合体(C)とを含んでなり、前記共重合体(C)と顔料(A)との質量比が、1/1000~7/100の範囲であることを特徴とするインクジェット記録用水性インク用水性顔料分散体。

【請求項2】

前記スチレン-(メタ)アクリル酸系共重合体(B)の重量平均分子量が5500~15000であり、かつ、酸価が60~200mg KOH/gの範囲である請求項1に記載のインクジェット記録用水性インク用水性顔料分散体。

【請求項3】

前記共重合体(C)と前記スチレン-(メタ)アクリル酸系共重合体(B)との質量比が、1/100~40/100の範囲である請求項1または2に記載のインクジェット記録用水性インク用水性顔料分散体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は特定構造を有する重合体を含有する水性顔料分散体および水性インクに関する。

【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。

10

【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）と保存安定性との両立がある。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、架橋性官能基部分を有するABブロックコポリマーを顔料分散剤として用いることにより保存安定性、光学濃度および彩度に優れた水性インクジェットインク組成物が知られている（例えば、特許文献4）。しかしながら、このABブロックコポリマーの製造工程は煩雑であり、その配合量は最も典型的には対顔料質量比40%と多い。更に、顔料の安定な分散体を得るために、所定の反応条件におけるポリマー架橋が必須である。このため、生産性向上が困難という問題点があった。

20

【0005】

また、水性インクにレオロジーコントロール剤を添加して所望物性を得る試みも検討されている。例えば、特許文献5では、ボールペン用水性インキにレオロジーコントロール剤としてアクリル酸アルキル-メタクリル酸アルキル-ポリオキシエチレン（20）ステアリルエーテル共重合体をインクに対し4質量%配合することにより、手脂の付着した紙面などの疎水性の紙面にもかすれずに筆記できるボールペン用水性インキを開示している。

しかしながら、特許文献5では、発色性（光学濃度）についてはなんら言及されておらず、かつ、共重合体の配合量はインクに対し1～10質量%と多く、インク設計の配合自由度が制限されるという問題点があった。

30

【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】特表2012-533651号公報

【特許文献5】特開2008-163199号公報

40

【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、微粒子径で分散安定性に優れ、かつ、得られる画像の光学濃度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、アニオン性基含有有機高分子化合物と、（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリレートと末端に炭素原子数18～22の直鎖または分岐型のアルキ

50

ル基を有するポリオキシエチレン基を有するアクリレートとの共重合体との併用により、保存安定性等の主な要求物性を損なうことなく、微粒子径で分散安定性に優れ、かつ、得られる画像の光学濃度に優れる水性顔料分散体及び水性インクが得られることを見出した。

【0009】

即ち本発明は、少なくとも、顔料(A)と、アニオン性基含有有機高分子化合物(B)と、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリレートと末端に炭素原子数18~22の直鎖または分岐型のアルキル基を有するポリオキシエチレン基を有するアクリレートとの共重合体(C)とを含んでなり、前記共重合体(C)と顔料(A)との質量比が、1/1000~7/100の範囲である水性顔料分散体を提供する。

10

【0010】

また本発明は、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。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、微粒子径で分散安定性に優れ、かつ、得られる画像の光学濃度に優れる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(A))

本発明で使用する顔料(A)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。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、ブラックインク等が使用される。これらの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

20

30

【0013】

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、コロムビア社製のRaven5750、Raven5250、Raven5000、Raven3500、Raven1255、Raven700等が、キャボット社製のRegal400R、Regal330R、Regal660R、MogulL、Mogul700、Monarch800、Monarch880、Monarch900、Monarch1000、Monarch1100、Monarch1300、Monarch1400等が、デグサ社製のColorBlackFW1、同FW2、同FW2V、同FW18、同FW200、同S150、同S160、同S170、Printex35、同U、同V、同1400U、SpecialBlack6、同5、同4、同4A、NIPEX150、NIPEX160、NIPEX170、NIPEX180等が挙げられる。

40

【0014】

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、1

50

54、155、174、180、185等が挙げられる。

【0015】

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。

【0016】

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。

【0017】

水性インク、中でもインクジェット向けとする場合、顔料(A)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。

【0018】

また、顔料(A)の粒径は1μm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。

【0019】

(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た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。

【0020】

(アニオン性基含有有機高分子化合物 (B))

本発明で使用するアニオン性基含有有機高分子化合物 (B) は、例えば、カルボキシ基、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 (B) 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。

10

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。

【0021】

(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。

20

【0022】

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、*n*-メチルスチレン、*i*-メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*n*-エチルスチレン、*n*-ブチルスチレン、*n*-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、*n*-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。

30

【0023】

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。

【0024】

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-*n*-*n*-(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

40

50

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。

【0025】

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み線状（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。

10

【0026】

このよう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。

20

【0027】

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。

【0028】

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 - （メタ）アクリル酸共重合体、スチレン - （メタ）アクリル酸エステル - （メタ）アクリル酸共重合体、（メタ）アクリル酸エステル - （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 - 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 - 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）

30

【0029】

前記スチレン - 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。

40

前記スチレン - 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。

【0030】

前記スチレン - 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

50

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シド、ジブチルパーオキシド、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。

【0031】

また、前記スチレン-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よい。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-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。

10

【0032】

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-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5000~20000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。

【0033】

本発明で使用するアニオン性基含有有機高分子化合物(B)がスチレン-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ル基を有するが、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。

20

【0034】

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。

30

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。

【0035】

(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。

40

【0036】

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-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

50

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。

【0037】

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、テトラメチルキシリ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。

10

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。

【0038】

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。

20

【0039】

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(-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。

30

【0040】

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。

【0041】

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。

40

【0042】

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。

【0043】

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。

50

【 0 0 4 4 】

また、前記ポリウレタン系樹脂としては、2 ~ 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 ~ 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。

【 0 0 4 5 】

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。

【 0 0 4 6 】

(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 - プ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。

【 0 0 4 7 】

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 (B) 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。

【 0 0 4 8 】

【数 1】

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

【 0 0 4 9 】

本発明で使用するアニオン性基含有有機高分子化合物 (B) 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 % 未満の含有量では顔料分散性が不足し、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。

【 0 0 5 0 】

前記アニオン性基含有有機高分子化合物 (B) 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。

【 0 0 5 1 】

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B

10

20

30

40

50

YK - 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。

【0052】

((メタ)アクリル酸と(メタ)アクリレートと末端に炭素原子数18~22の直鎖または分岐型のアルキル基を有するポリオキシエチレン基を有するアクリレートとの共重合体(C))

本発明に用いる(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリレートと末端に炭素原子数18~22の直鎖または分岐型のアルキル基を有するポリオキシエチレン基を有するアクリレートとの共重合体(C) (以下共重合体(C)と称する場合がある)とは、INCI名(米国化粧品工業会(PCPC: The Personal Care Products Council)の国際命名法委員会(INC: International Nomenclature Committee)において化粧品原料国際命名法(INCI: International Nomenclature of Cosmetic Ingredient)に従って作成された化粧品成分の国際的表示名称)がACRYLATES/BEHENETH-25 METHACRYLATE COPOLYMERである。該当する日本国の官報公示整理番号は7-3208であり、(アクリル酸・アルキル(C=18~22、直鎖型及び分枝型))- (メタクリロイルオキシ)ポリ(n=20~30)(オキシエチレン)・メタクリル酸・メチル=アクリレート共重合体である。

10

【0053】

すなわち、(メタ)アクリル酸と末端に炭素原子数18~22の直鎖または分岐型のアルキル基を有するポリオキシエチレン基を有するアクリレートとを必須成分とする共重合体である。該共重合体はアルカリ金属塩又はアンモニウム塩であってもよい。

20

【0054】

前記末端に炭素原子数18~22の直鎖または分岐型のアルキル基を有するポリオキシエチレン基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、アクリル酸とポリオキシエチレン(20)ステアリルエーテルとのエステル、メタクリル酸とポリオキシエチレン(20)ステアリルエーテルとのエステル、アクリル酸とポリオキシエチレン(25)ベヘニルエーテルとのエステル、メタクリル酸とポリオキシエチレン(25)ベヘニルエーテルとのエステルなどを挙げることができる。

【0055】

前記共重合体(C)は、(メタ)アクリル酸と末端に炭素原子数18~22の直鎖または分岐型のアルキル基を有するポリオキシエチレン基を有するアクリレートとを必須とする以外はとくに限定なく、本発明の効果を損なわない範囲内で公知の(メタ)アクリレートやビニル系モノマーを共重合させることができる。またモノマーの組み合わせや比率は特に限定されることなく、また本発明の範囲内における共重合体(C)は1種のみを用いてもよく2種以上を併用してもよい。

30

【0056】

前記共重合体(C)は、公知の重合法{乳化重合、溶液重合、懸濁重合及び塊状重合等(たとえば、特開2009-114348号公報)};これらのうち、乳化重合及び溶液重合が好ましく、さらに好ましくは溶液重合である}により得ることができる。

40

【0057】

前記共重合体(C)は、共重合体2.5%水溶液の粘度(JIS Z 8803準拠、ブルックフィールドRV7, No. 6スピンドル, スピード20、25)が5000 mPa・s以上7000 mPa・s以下であることが好ましく、8000 mPa・s以上6000 mPa・s以下であることがより好ましく、10000 mPa・s以上5000 mPa・s以下であることが更により好ましい。

【0058】

前記共重合体(C)は、水分散性に優れ、かつ、微量添加で本発明の効果を発現するため、本発明において好適に使用できる。

【0059】

50

このような共重合体としては、市販品を利用することができ、例えば商品名「VOLARESTR FL (ボラレストR FL)」(クロージャパン株式会社製)や商品名「TinovisR GTC (チノビスR GTC)」(BASFジャパン株式会社製)などを挙げることができる。

【0060】

本発明に用いられる共重合体(C)の配合量は、対顔料(A)質量比(共重合体(C)/顔料(A))として、 $1/1000 \sim 7/100$ である。中でも $4/1000 \sim 6/100$ であることがより好ましく、 $5/1000 \sim 5/100$ であることが更により好ましい。この範囲ならば、微粒子径で分散安定性に優れ、かつ、得られる画像の光学濃度が所望レベルに到達するからである。

10

【0061】

本発明に用いられる共重合体(C)の配合量は、前記アニオン性基含有有機高分子化合物(B)との質量比(共重合体(C)/前記アニオン性基含有有機高分子化合物(B))が、 $1/100 \sim 40/100$ であることが好ましく、 $2/100 \sim 30/100$ であることがより好ましく、 $5/100 \sim 20/100$ であることが更により好ましい。この範囲ならば、微粒子径で分散安定性に優れ、かつ、得られる画像の光学濃度が所望レベルに到達するからである。

【0062】

水性インク、中でもインクジェット向けとする場合は、インク中の顔料濃度を1質量%~10質量%とし、インク粘度を $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満(Viscometer TV-20 (東機産業社製)によるインク温度 25 における測定値)となるように共重合体(C)の配合量を調整して使用するのが好ましい。

20

【0063】

例えば、共重合体(C)として、商品名「VOLARESTR FL (ボラレストR FL)」(クロージャパン株式会社製)を用いる場合は、当該商品由来のポリマー含有量がインク全体に対して $0.01 \sim 0.3$ 質量%であることが好ましい。すなわち、商品名「VOLARESTR FL (ボラレストR FL)」(クロージャパン株式会社製)由来のポリマー含有量が、インク全体に対して、 0.01 質量%未満である場合には、十分な光学濃度を得ることができないおそれがあり、 0.3 質量%を超える場合には、インク粘度が高すぎてインクジェット向けインクの吐出性が悪くなるおそれがある。

30

【0064】

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、微粒子径で分散安定性に優れ、かつ、得られる画像の光学濃度が所望レベルに到達するからである。

【0065】

このように、水性顔料分散体あるいは水性インクにおける共重合体(C)の含有量を特定量とすることにより、当該水性顔料分散体等により形成される画像の発色性(光学濃度)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、以下のように考えている。

【0066】

水性媒体中において、共重合体(C)の疎水性部分(アクリル酸、メタクリル酸およびそれらのエステル)を覆いつつ、親水性部分(ジカルボン酸やポリオキシエチレン部分)が水和層を構成している。ただし、ポリオキシエチレン末端に長鎖アルキル基が存在するので、一定の疎水性が付与されていると考えられる。このため、当該重合体は、互いに凝集することなく、ポリマー鎖と水平方向には親水性が、垂直方向には疎水性が発揮されているものと考えられる。このため、水性顔料分散体等においては、顔料(A)粒子/アニオン性基含有有機高分子化合物(B)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(A)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ことが可能な3次元の水素結合ネットワークといった、微細な顔料(A)粒子の安定分散に必須な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(A)粒子が被印刷物たる紙に不必要に浸透

40

50

せず固定化できるため、高い光学濃度を発現する。

【0067】

(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、共重合体(C)は、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(A)と共重合体(C)と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(A)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共重合体(C)、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。

10

【0068】

(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。

【0069】

(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。

20

【0070】

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)顔料分散剤としてアニオン性基含有有機高分子化合物(B)及び水を含有する水性媒体に、顔料(A)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(A)、及び顔料分散剤としてアニオン性基含有有機高分子化合物(B)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としてアニオン性基含有有機高分子化合物(B)を溶解して得られた溶液に顔料(A)を添加した後、攪拌・分散装置を用いて顔料(A)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。

30

【0071】

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、バンパリーミキサー、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、サンドグラインダー、ダイノールミル、ディスパーマツト、SCミル、ナノマイザー等を挙げられる。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。

40

【0072】

前記顔料ペーストに占める顔料(A)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(A)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。

【0073】

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

50

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。

【0074】

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。

【0075】

（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。

【0076】

（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。

【0077】

（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。

【0078】

（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。

【0079】

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

10

20

30

40

50

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、モノブチルピ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事ができる。

【0080】

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、等を挙げる事ができ、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。

【0081】

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。

【0082】

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。

【0083】

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。

【0084】

(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】

【0085】

以下、本発明の実施例を示して詳しく説明する。
なお、特に断りが無い限り、「部」は「質量部」、「%」は「質量%」である。

【0086】

<共重合体(C)>

共重合体(C)としては、以下の重合体を使用した。

ボラレスト FL (クローダジャパン株式会社製、水分散液、ポリマー含有量30%、INCI名: ACRYLATES / STEARETH - 20 ITACONATE COPOLYMER、ブルックフィールド粘度(2.5%、25、RV T / 6 / 20) 11000 mPa・s)

チノビス GTC (BASFジャパン株式会社製、水分散液、ポリマー含有量30%、INCI名: ACRYLATES / STEARETH - 20 ITACONATE COPOLYMER、ブルックフィールド粘度(2.5%、25、RV T / 6 / 20) 31000 mPa・s)

【0087】

また、比較例用の重合体としては、以下の重合体を使用した。

「ストラクチャ CEL500HM (アグゾノーベル株式会社製、粉体、INCI名: C12-16 Alkyl PEG-2 Hydroxypropyl Hydroxyethyl Ethylcellulose)

【0088】

<製造例: アニオン性基含有有機高分子化合物(B)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、質量平均分子量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A50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22g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含有有機高分子化合物(B)の溶液(SA-1)とした。

【0089】

(調整例1: ブラックの水性顔料分散体(MK-1)の製造方法)

下記組成の混合物をプラネタリーミキサー(愛工舎製作所ACM04LV TJ-B)に仕込み、ジャケット温度60、攪拌羽根回転数25 rpm(公転数80 rpm)にて60分間混練を行なった。

カーボンブラック(三菱化学社#960): 50部

アニオン性基含有有機高分子化合物(B)(樹脂A): 10部

塩基性化合物(34%水酸化カリウム水溶液): 4.4部

水性媒体(トリエチレングリコール): 50部

【0090】

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218.6部を加え密栓し20分間攪拌溶解し、顔料濃度15%とした水性ブラック顔料分散体ベース(BK-1)を333部得た。

【0091】

前記水性ブラック顔料分散体ベース(BK-1)24部と、共重合体(C)として「ボラレスト FL」0.31部及び純水65.7部を添加し、マグネチックスターラーで攪拌して、水性ブラック顔料分散体(MK-1)を得た。

【0092】

水性ブラック顔料分散体(MK-2)等は、後述の表上段記載の組成として水性ブラック顔料分散体(MK-1)と同様に調製した。水性ブラック顔料分散体の物性測定結果を後述の表下段に記載した。

【0093】

(調整例2: 水性ブラックインク(K-1)の製造方法)

【0094】

前記水性顔料分散体ベース(BK-1)50部と、別途調製したビヒクル50部(ビヒクル組成: 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)および共重合体(C)として「ボラレスト FL」0.3部を、マグネチックスターラーで攪拌混合して、水性ブラッ

10

20

30

40

50

クインク (K - 1) を得た。

【 0 0 9 5 】

水性ブラックインク (K - 2) 等は、後述の表上段記載の組成として水性ブラックインク (K - 1) と同様に調製した。水性ブラックインクの物性測定結果を後述の表下段に記載した。

【 0 0 9 6 】

< 物性測定方法 >

(pH 測定方法)

MM - 6 0 R (東亜ディーケーケー (株) 製) を用いて測定 (供試サンプル温度 2 5) した。

10

【 0 0 9 7 】

(粘度測定方法)

Viscometer TV - 2 0 (東機産業社製) を用いて、測定 (供試サンプル温度 2 5) した。

【 0 0 9 8 】

(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 U P A - 1 5 0 E X (日機装株式会社製) を用いて、測定 (供試サンプル温度 2 5) した。粒子径の値として、体積平均粒子径 (M v) 、 5 0 % 粒子径 (D 5 0) 、 9 0 % 粒子径 (D 9 0) 及び 9 5 % 粒子径 (D 9 5) を用いた。

20

【 0 0 9 9 】

(保存安定性)

供試サンプルをポリエチレン容器に密封、6 0 雰囲気下に 3 0 日間保存し、保存前と保存後の平均粒子径 (D 5 0) を、前記の平均粒子径測定方法に従って測定した。また同様に、保存前と保存後の水性インクの粘度を、前記の粘度測定方法に従って測定した。保存前後の変動比 (= (保存後の測定値) / (保存前の測定) × 1 0 0 (%)) を算出し、以下のように評価した。

G : 保存前後の平均粒子径 (D 5 0) および粘度の変化が、両方とも 1 0 % 未満

N : 保存前後の平均粒子径 (D 5 0) および粘度の変化が、少なくとも一方が 1 0 % 以上

【 0 1 0 0 】

< 印刷物の評価 >

(光学濃度 (O . D .) 値の測定)

調製した前記供試サンプルを、ワイヤーバー # 3 にて P P C 用紙に塗布した。2 4 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」(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。

【 0 1 0 1 】

【 数 2 】

(供試サンプルの光学濃度 (O . D .)) / (対照サンプルの光学濃度 (O . D .)) × 1 0 0 (%)

40

【 0 1 0 2 】

(判定基準)

G : 5 % 以上の光学濃度の向上があった。

N : 5 % 以上の光学濃度の向上がなかった。

【 0 1 0 3 】

< インクジェット (I J) 用適性試験 >

(I J 印刷方法)

50

吐出性、及び印字性能について、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 ENVY 4500）に、インクを装填し、被記録材として PPC 用紙上への印刷を行った。

【0104】

(1) IJ 吐出性能

連続 20 枚印刷による吐出性能を評価した。

G：ノズルの目詰り無く、20 枚連続で印刷できる。

M：ノズルの目詰り無く、10 枚連続で印刷できるが、20 枚連続で印刷することが出来ない。

N：ノズルの目詰りが有り、10 枚連続で印刷することが出来ない。

【0105】

(2) IJ 印字性能

連続 20 枚印刷（ドット画像形成）し、ルーペ観察により、印字の乱れを評価した。

G：印刷開始から 20 枚印刷終了まで印字の乱れが無かった。

M：印刷開始から 10 枚印刷終了まで印字の乱れが無かったが、それ以降 20 枚印刷終了までに印字の乱れがあった。

N：印刷開始から 10 枚印刷終了まで印字の乱れがあった。

【0106】

【表 1】

表 1 水性ブラック顔料分散体		実施例	実施例	実施例	
		1	2	3	
		MK-1	MK-2	MK-3	
分散体組成	ブラック顔料 (部) (P)	4	4	4	
	アニオン性基含有有機高分子化合物 (R)	(名称)	SA-1	SA-1	SA-1
		(部) (固形分換算)	0.8	0.8	0.8
	一般式 (1) で示される構造単位を有する重合体 (S)	(製品名)	ボラレスト FL	ボラレスト FL	ボラレスト FL
		(部) (固形分換算)	0.1	0.2	0.02
		(R)/(S) (%)	12.5%	25%	2.5%
		(P)/(S) (%)	2.5%	5.0%	0.5%
	トリエチレングリコール (部)	4	4	4	
	純水	残量	残量	残量	
	合計 (部)	100	100	100	
分散体物性値	初期粘度 η_0 (mPa·s)	6.6	9.1	4.1	
	体積平均粒子径 M_v / nm	142	149	142	
	50% 粒子径 D_{50} / nm	152	143	146	
	90% 粒子径 D_{90} / nm	227	223	224	
	95% 粒子径 D_{95} / nm	262	265	261	
	光学濃度 (O.D.)	1.38	1.36	1.31	
	光学濃度向上率 (%)		110%	109%	105%
		G	G	G	

10

20

30

40

50

【 0 1 0 7 】

【 表 2 】

表 2 水性ブラック顔料分散体		実施例	実施例	実施例	
		4	5	6	
		MK-4	MK-5	MK-6	
分散体組成	ブラック顔料 (部) (P)		4	4	4
	アニオン性基含有有機高分子化合物 (R)	(名称)	SA-1	SA-1	SA-1
		(部) (固形分換算)	0.8	0.8	0.8
	一般式 (1) で示される構造単位を有する重合体 (S)	(製品名)	チノビス GTC	チノビス GTC	チノビス GTC
		(部) (固形分換算)	0.1	0.2	0.05
		(R)/(S) (%)	12.5%	25.0%	6.3%
		(P)/(S) (%)	2.5%	5.0%	1.3%
	トリエチレングリコール (部)		4	4	4
	純水		残量	残量	残量
	合計 (部)		100	100	100
分散体物性値	初期粘度 η_0 (mPa·s)		6.6	9.2	5.5
	体積平均粒子径 M_v / nm		146	147	141
	50%粒子径 D_{50} / nm		146	154	152
	90%粒子径 D_{90} / nm		229	221	224
	95%粒子径 D_{95} / nm		260	265	258
	光学濃度 (O.D.)		1.34	1.40	1.32
	光学濃度向上率 (%)		108%	112%	105%
		G	G	G	

10

20

30

【 0 1 0 8 】

【表 3】

表 3 水性ブラック顔料分散体		比較例	比較例	比較例	
		1	2	3	
		HMK-1	HMK-2	HMK-3	
分散体組成	ブラック顔料 (部) (P)	4	4	4	
	アニオン性基含有有機高分子化合物 (R)	(名称)	SA-1	SA-1	SA-1
		(部) (固形分換算)	0.8	0.8	0.8
	一般式 (1) で示される構造単位を有する重合体等 (S)	(製品名)	—	ボラレスト FL	ストラクチャ CEL500HM
		(部) (固形分換算)	—	0.8	0.1
		(R)/(S) (%)	—	50.0%	12.5%
		(P)/(S) (%)	—	10.0%	2.5%
	トリエチレングリコール (部)	4	4	4	
	純水	残量	残量	残量	
	合計 (部)	100	100	100	
分散体物性値	初期粘度 η_0 (mPa·s)	3.5	増粘ゲル化	分散不良	
	体積平均粒子径 M_v / nm	150	—	—	
	50%粒子径 D_{50} / nm	145	—	—	
	90%粒子径 D_{90} / nm	254	—	—	
	95%粒子径 D_{95} / nm	293	—	—	
	光学濃度 (O.D.)	1.25	—	—	
	光学濃度向上率 (%)	100%	—	—	
(対照)		—	—		

10

20

30

【 0 1 0 9 】

【表4】

表4 水性ブラックインク		実施例	実施例	実施例	
		7	8	9	
		K-1	K-2	K-3	
インク組成	ブラック顔料 (部) (P)	4	4	4	
	アニオン性基含有有機高分子化合物 (R)	(名称)	SA-1	SA-1	SA-1
		(部) (固形分換算)	0.8	0.8	0.8
	一般式(1)で示される構造単位を有する重合体 (S)	(製品名)	ボラレスト FL	ボラレスト FL	ボラレスト FL
		(部) (固形分換算)	0.1	0.2	0.02
		(R)/(S) (%)	12.5%	25.0%	2.5%
		(P)/(S) (%)	2.5%	5.0%	0.5%
	2-ピロリドン (部)	8	8	8	
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル (部)	8	8	8	
	グリセリン (部)	3	3	3	
	トリエチレングリコール (部)	4	4	4	
	サーフィノール440 (部)	0.5	0.5	0.5	
	純水	残量	残量	残量	
	合計 (部)	100	100	100	
インク物性値	初期粘度 η_0 (mPa·s)	5.7	7.8	3.2	
	pH	9.0	9.1	9.1	
	体積平均粒子径 M_v / nm	153	159	155	
	50%粒子径 D_{50} / nm	162	159	166	
	90%粒子径 D_{90} / nm	248	249	249	
	95%粒子径 D_{95} / nm	287	289	289	
	光学濃度 (O.D.)	1.34	1.31	1.28	
	光学濃度向上率 (%)	110%	107%	105%	
		G	G	G	
	IJ吐出性能	G	G	G	
IJ印字性能	G	G	G		

10

20

30

40

【0110】

【表 5】

表 5 水性ブラックインク		実施例	実施例	実施例	
		10	11	12	
		K-4	K-5	K-6	
インク組成	ブラック顔料 (部) (P)	4	4	4	
	アニオン性基含有有機高分子化合物 (R)	(名称)	SA-1	SA-1	SA-1
		(部) (固形分換算)	0.8	0.8	0.8
	一般式 (1) で示される構造単位を有する重合体 (S)	(製品名)	チノピス GTC	チノピス GTC	チノピス GTC
		(部) (固形分換算)	0.1	0.2	0.05
		(R)/(S) (%)	12.5%	25.0%	6.3%
		(P)/(S) (%)	2.5%	5.0%	1.3%
	2-ピロリドン (部)	8	8	8	
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル (部)	8	8	8	
	グリセリン (部)	3	3	3	
	トリエチレングリコール (部)	4	4	4	
	サーフィノール440 (部)	0.5	0.5	0.5	
	純水	残量	残量	残量	
	合計 (部)	100	100	100	
インク物性値	初期粘度 η_0 (mPa·s)	5.9	7.9	4.8	
	pH	9.0	9.1	9.2	
	体積平均粒子径 M_v / nm	162	159	158	
	50%粒子径 D_{50} / nm	164	160	162	
	90%粒子径 D_{90} / nm	249	248	252	
	95%粒子径 D_{95} / nm	290	291	287	
	光学濃度 (O.D.)	1.31	1.30	1.29	
	光学濃度向上率 (%)	107%	106%	106%	
		G	G	G	
	IJ吐出性能	G	G	G	
IJ印字性能	G	G	G		

10

20

30

40

【0111】

【表6】

表6 水性ブラックインク		比較例	比較例	比較例	
		4	5	6	
		HK-1	HK-2	HK-3	
インク組成	ブラック顔料 (部) (P)	4	4	4	
	アニオン性基含有有機高分子化合物 (R)	(名称)	SA-1	SA-1	SA-1
		(部) (固形分換算)	0.8	0.8	0.8
	一般式(1)で示される構造単位を有する重合体等 (S)	(製品名)	—	ボラレスト FL	ストラクチャ CEL500HM
		(部) (固形分換算)	—	0.8	0.1
		(R)/(S) (%)	—	50.0%	12.5%
		(P)/(S) (%)	—	10.0%	2.5%
	2-ピロリドン (部)	8	8	8	
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル (部)	8	8	8	
	グリセリン (部)	3	3	3	
	トリエチレングリコール (部)	4	4	4	
	サーフィノール440 (部)	0.5	0.5	0.5	
	純水	残量	残量	残量	
合計 (部)	100	100	100		
インク物性値	初期粘度 η_0 (mPa·s)	2.6	増粘ゲル化	分散不良	
	pH	9.1	—	—	
	体積平均粒子径 M_v/nm	174	—	—	
	50%粒子径 D_{50}/nm	162	—	—	
	90%粒子径 D_{90}/nm	289	—	—	
	95%粒子径 D_{95}/nm	335	—	—	
	光学濃度 (O.D.)	1.22	—	—	
	光学濃度向上率 (%)	100%	—	—	
		(対照)	—	—	
	IJ吐出性能	G	N	N	
IJ印字性能	G	N	N		

10

20

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭55-108411(JP,A)
特開2012-000570(JP,A)
特開2009-091571(JP,A)
欧州特許出願公開第00013836(EP,A1)
特開2002-080760(JP,A)
特開2008-013778(JP,A)
特開2009-235378(JP,A)
特開2008-163199(JP,A)
特開2011-006621(JP,A)
国際公開第2012/160933(WO,A1)
特開2005-002207(JP,A)
特開2016-155949(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/322
C09D 17/00
C09B 67/46