

(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
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/104294 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 11/38 (2014.01) *B41M 5/00* (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085262
- (22) 国際出願日: 2015年12月16日(16.12.2015)
- (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 2014-266627 2014年12月26日(26.12.2014) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 光吉 要 (MITSUYOSHI, Kaname); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 竹野 泰陽 (TAKENO, Hirotaka); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 鈴木 啓之 (SUZUKI, Takayuki); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP). 吉川 貴裕 (YOSHIKAWA, Takahiro); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 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, 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: WATER-BASED INK

(54) 発明の名称: 水系インク

(57) Abstract: The present invention relates to: a water-based ink having excellent discharge properties, whereby contraction of ink dot diameter over the course of drying thereof is suppressed, and an image having excellent uniformity is obtained even when the ink is printed on a recording medium having low water absorbance; and an inkjet recording method using the water-based ink. This water-based ink contains a pigment, a water-insoluble polymer, an acetylene glycol-based non-ionic surfactant (A) having an HLB of 0 to 5, a non-ionic surfactant (B) having an HLB of 6 to 20, a polyether-modified silicone (C) having a dynamic viscosity at 25°C of 30 mm²/s to 190 mm²/s, and an inorganic solvent (D), the weighted average value of the boiling point of the organic solvent (D) being 150°C to 230°C.

(57) 要約: 吐出性に優れ、低吸水性の記録媒体に印刷した場合でも、乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像が得られる水系インク、及び該水系インクを用いるインクジェット記録方法に関する。この水系インクは、顔料と、水不溶性ポリマーと、HLBが0以上5以下のアセチレングリコール系の非イオン界面活性剤(A)と、HLBが6以上20以下の非イオン界面活性剤(B)と、25°Cにおける動粘度が30mm²/s以上190mm²/s以下のポリエーテル変性シリコーン(C)と、有機溶媒(D)とを含有し、有機溶媒(D)の沸点の加重平均値が150°C以上230°C以下である。



WO 2016/104294 A1

明 細 書

発明の名称：水系インク

技術分野

[0001] 本発明は、水系インク、及びその水系インクを用いるインクジェット記録方法に関する。

背景技術

[0002] 水系インクは、フレキソ印刷用、グラビア印刷用、インクジェット記録用のインクとして広く用いられている。

インクジェット記録方式は、非常に微細なノズルからインク液滴を記録媒体に直接吐出し、付着させて、文字や画像を得る記録方式である。この方式は、フルカラー化が容易で、かつ安価であり、記録媒体として普通紙が使用可能、被印刷物に対して非接触、という数多くの利点があるため普及が著しい。

最近では、印刷物に耐候性や耐水性を付与するために、インクジェット記録方式において、着色剤として顔料を用い、バインダーとして樹脂微粒子を用いるインクジェット記録用インクが用いられている。

また、インクジェット記録用水系インクにはノズルヘッドへの適性化、更には印刷物の高品質を得るために界面活性剤や有機溶剤が使用されている。

[0003] 例えば、特表2006-524269号（特許文献1）には、特定のバルク密度と特定の表面誘電率を有するラテックス微粒子、該ラテックス微粒子の表面に吸着している界面活性剤を有効量含有するインクジェットインクが開示されており、分散安定性、印刷適性に優れることが示されている。

特開2009-155568号（特許文献2）には、着色剤、ポリマー粒子にノニオン性有機化合物、水溶性界面活性剤、及び水を含有する混合物を、40℃以上で加熱処理する、インクジェット用記録用水分散体の製造方法が開示されており、その水分散体を含有するインクジェット用記録用水系インクが、吐出性に優れることが示されている。

特開2006-282759号(特許文献3)には、顔料を包含し、かつ該顔料をインク組成物中に分散可能とする水不溶性ビニルポリマー粒子と、界面活性剤と、水を含んでなり、該界面活性剤がアセチレングリコールと、アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物とを特定の重量比で含むインク組成物が開示されており、普通紙に対する発色性と、光沢紙に対する光沢性に優れ、かつ、吐出安定性等にも優れることが示されている。

特開2011-195763号(特許文献4)には、少なくとも水不溶性の着色剤と、HLB値が4.2~8.0のグリコールエーテル類と、炭素数が4~8の1,2-アルキルジオール類と、樹脂粒子と、水、さらにシリコーン系界面活性剤及び/又はアセチレングリコール系界面活性剤を含んでなる水性インク組成物が開示されており、インク非吸収性又は低吸収性記録媒体に対して優れた印刷品質と耐擦性とを有する画像を形成できることが示されている。

[0004] 特開2006-206688号(特許文献5)には、顔料と、水溶性有機溶剤と、浸透剤とを含有するインクジェット記録用インク組成物であって、水溶性有機溶剤として、1,2-アルカンジオール及びグリコールの炭素数が3以上のアルキルエーテル誘導体を含有し、浸透剤として、特定のポリシロキサン系界面活性剤及び特定のアセチレングリコール系界面活性剤を含有する組成物が開示されており、記録画像における虹ムラの発生を抑制できると記載されている。

特開2006-282810号(特許文献6)には、2種以上のキナクリドン系化合物からなる固溶体顔料と、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン化合物と、水とを含むインク組成物が開示されており、高発色画像を実現できるとともに、吐出安定性等に優れると記載されている。

特開2015-124238号(特許文献7)には、アセチレングリコール系界面活性剤3種以上と色材と水を含有するインク組成物であって、アセチレングリコール系界面活性剤の含有量の合計がインク組成物の全質量に対して0.1~3質量%である、インクジェット記録用インク組成物が開示さ

れており、優れた画質、定着性を備えた画像を高速で記録できると記載されている。

一方で、上記従来の普通紙、コピー紙と呼ばれる高吸水性記録媒体への印刷に加えて、オフセットコート紙のような低吸水性のコート紙、又はポリ塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂等の低吸水性の合成樹脂フィルムで表面処理した商業印刷向けの記録媒体への印刷が求められてきている。

発明の概要

[0005] 本発明は、顔料と、水不溶性ポリマーと、HLBが0以上5以下のアセチレングリコール系の非イオン界面活性剤(A)と、HLBが6以上20以下の非イオン界面活性剤(B)と、25℃における動粘度が30mm²/s以上190mm²/s以下のポリエーテル変性シリコーン(C)と、特定の沸点を有する有機溶媒(D)を含有する、水系インクに関する。

発明を実施するための形態

[0006] 上記特許文献1～7に記載された水系インクでは、記録媒体、特にインク非吸収性又は低吸水性の記録媒体に対して、インクの乾燥過程でインクのドット径が縮小する場合があります、乾燥後の画像の均一性の点で充分満足できるものではない。

本発明は、吐出性に優れ、低吸水性の記録媒体に印刷した場合でも、乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像が得られる水系インク、及び該水系インクを用いるインクジェット記録方法に関する。

[0007] 本発明者らは、顔料と、水不溶性ポリマーと、HLB値が異なる2種類の非イオン界面活性剤(A)、(B)と、特定の動粘度を有するポリエーテル変性シリコーン(C)と、特定の沸点を有する有機溶媒(D)を含有する水系インクが、上記課題を解決し得ることを見出した。

すなわち、本発明は、次の〔1〕及び〔2〕に関する。

〔1〕顔料と、水不溶性ポリマーと、HLBが0以上5以下のアセチレングリコール系の非イオン界面活性剤(A)と、HLBが6以上20以下の非イ

オン界面活性剤（B）と、25℃における動粘度が $30\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $190\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下のポリエーテル変性シリコーン（C）と、有機溶媒（D）とを含有し、有機溶媒（D）の沸点の加重平均値が 150°C 以上 230°C 以下である、水系インク。

〔2〕前記〔1〕の水系インクを用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法であって、該記録媒体と純水との接触時間 100 m 秒における該記録媒体の吸水量が、 $0\text{ g}/\text{m}^2$ 以上 $10\text{ g}/\text{m}^2$ 以下である、インクジェット記録方法。

[0008] 本発明によれば、吐出性に優れ、記録媒体、特に低吸水性の記録媒体に印刷した際でも乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像が得られる水系インク、及び該水系インクを用いるインクジェット記録方法を提供することができる。

なお、本発明において、「低吸水性」とは、水及び／又はインクの低吸水性及び非吸水性を含む概念であり、より具体的には、記録媒体と純水との接触時間 100 m 秒における該記録媒体の吸水量が、 $0\text{ g}/\text{m}^2$ 以上 $10\text{ g}/\text{m}^2$ 以下であることを意味する。

[0009] [水系インク]

本発明の水系インクは、顔料と、水不溶性ポリマーと、HLBが0以上5以下のアセチレングリコール系の非イオン界面活性剤（A）（以下、単に「非イオン界面活性剤（A）」ともいう）と、HLBが6以上20以下の非イオン界面活性剤（B）（以下、単に「非イオン界面活性剤（B）」ともいう）と、25℃における動粘度が $30\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $190\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下のポリエーテル変性シリコーン（C）（以下、単に「ポリエーテル変性シリコーン（C）」ともいう）と、有機溶媒（D）とを含有し、有機溶媒（D）の沸点の加重平均値が 150°C 以上 230°C 以下であることを特徴とする。

本発明の水系インクによれば、吐出性に優れ、低吸水性の記録媒体に印刷した場合でも、乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像を得ることができるため、インクジェット記録用の水系インクとし

て用いることが好ましいが、フレキシ印刷用、グラビア印刷用として使用することもできる。

なお、「水系」とは、インクに含有される媒体中で、水が最大割合を占めていることを意味するものであり、媒体が水の場合もあり、水と一種以上の有機溶媒との混合溶媒の場合も含まれる。

[0010] 本発明の水系インクが、吐出性に優れ、低吸水性の記録媒体に印刷した際でも乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像が得られるという効果を奏する理由は定かではないが、以下のように考えられる。

低吸水性の記録媒体にインクジェット記録（印刷）すると、水系インクは記録媒体中に吸収されず液滴となって記録媒体上に滞留する。そして、HLBが0以上5以下のアセチレングリコール系の非イオン界面活性剤（A）は、水系インクの表面張力を低下させ記録媒体上の液滴の拡がりを促進し、イオン液滴中のポリエーテル変性シリコーン（C）は、濡れ広がった後の液滴の表面に配向することで、乾燥過程での液滴のドット径の収縮を抑制すると推定される。ポリエーテル変性シリコーン（C）の動粘度は、濡れ広がり、乾燥過程での液滴表面への配向の指標になると考えられる。そして、HLBが6以上20以下の非イオン界面活性剤（B）は、非イオン界面活性剤（A）とポリエーテル変性シリコーン（C）を水系インク中に安定に分散させると推定される。また、特定のHLBを有する非イオン界面活性剤（A）、（B）と特定の動粘度を有するポリエーテル変性シリコーン（C）を含有することで、ノズル表面への界面活性剤の濃縮が起こり、水系インクの乾燥を抑制することができるため吐出性が優れると考えられる。

さらに、有機溶媒（D）を含有することにより、インクジェット記録方法で低吸水性の記録媒体に印刷した場合のドットの拡がりによる画像均一性が向上し、インクジェットノズル中でのインクの乾燥を防止して、吐出性が向上すると考えられる。

[0011] <水系インク>

本発明の水系インクは、顔料と、水不溶性ポリマーと、非イオン界面活性剤（A）と、非イオン界面活性剤（B）と、ポリエーテル変性シリコーン（C）と、有機溶媒（D）とを含有する。

以下、本発明に用いられる各成分について説明する。

[0012] <顔料>

本発明の水系インクにおいては、印字物の耐水性、耐候性を向上させる観点から、着色剤として、顔料を用いる。顔料に特に制限はなく、(i) 自己分散型顔料、(ii) 水溶性ポリマーで分散された顔料、(iii) 顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子等の形態で用いることができる。これらの中では、顔料を (iii) 顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子として用いることが好ましい。また、顔料として (i) 自己分散型顔料又は (ii) 水溶性ポリマーで分散された顔料、を用いる場合には、本発明のインクに用いられる水不溶性ポリマーとして、後述する水不溶性ポリマー粒子Qを用いることができる。

本発明に用いられる顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよい。また、必要に応じて、それらと体質顔料を併用することもできる。

無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、金属酸化物、金属硫化物、金属塩化物等が挙げられる。これらの中では、特に黒色水系インクにおいては、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、サーマルランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げられる。

有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、ジアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アントラキノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。色相は特に限定されず、イエロー、マゼンタ、シアン、ブルー、レッド、オレンジ、グリーン等の有彩色顔料をいずれも用いることができる。

好ましい有機顔料の具体例としては、C. I. ピグメント・イエロー、C. I. ピグメント・レッド、C. I. ピグメント・オレンジ、C. I. ピグ

メント・バイオレット、C. 1. ピグメント・ブルー、及びC. 1. ピグメント・グリーンから選ばれる1種以上の各品番製品が挙げられる。

体質顔料としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク等が挙げられる。

上記の顔料は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0013] 水系インク中の顔料の含有量は、高吸水性の媒体に印字した際に印字濃度を向上させる観点、及び低吸水性の記録媒体に印字した際の紙面上での乾燥性を早め、印字濃度を向上させる観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは3質量%以上である。また、溶媒揮発時のインク粘度を低くし、低吸水性の記録媒体に印字した際の乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像を得る観点、印字濃度を向上させる観点、水系インクの保存安定性及び吐出性を向上させる観点から、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは6質量%以下である。顔料は水分散体として用いることができ、顔料水分散体を水系インクに配合する際の配合量は、顔料の含有量が前記範囲となるように決定することができる。

[0014] (i) 自己分散型顔料

本発明において用いることができる自己分散型顔料とは、親水性官能基（カルボキシ基やスルホン酸基等のアニオン性親水基、又は第4級アンモニウム基等のカチオン性親水基）の1種以上を直接、又は炭素数1～12のアルカンジイル基等の他の原子団を介して顔料の表面に結合することで、界面活性剤や樹脂を用いることなく水系媒体に分散可能である顔料を意味する。顔料を自己分散型顔料とするには、例えば、親水性官能基の必要量を、常法により顔料表面に化学結合させればよい。自己分散型顔料の市販品としては、CAB-O-JET 200、同300、同352K、同250C、同260M、同270Y、同450C、同465M、同470Y、同480V（キャボット社製）やBONJET CW-1、同CW-2（オリエント化学工業株式会社製）、Aqua-Black 162（東海カーボン株式会社製）、SDP-100、SDP-1000、SDP-2000（SENSIE

N T社製)等が挙げられる。自己分散型顔料は、水に分散された水分散体として用いることが好ましい。

[0015] (ii) 水溶性ポリマーで分散された顔料

水溶性ポリマーで分散された顔料は、前記顔料を水溶性ポリマーで分散した水分散体であることが好ましい。水溶性ポリマーは、例えば、アクリル酸又はメタクリル酸を含む、カルボキシル基を有する共重合体が挙げられる。用いられる水溶性ポリマーの市販品としては、JONCRYL 67、同678、同683、同60J等が挙げられる。

水溶性ポリマーで分散された顔料は、水溶性ポリマーを溶解した水に顔料を添加し、剪断応力を与えて分散させた顔料を含む水分散体として用いることが好ましい。剪断応力を与える手段としては、例えば、ロールミル、ニーダー等の混練機、マイクロフルイダイザー (Microfluidics社製) 等の高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ビーズミル等のメディア式分散機が挙げられる。市販のメディア式分散機としては、ウルトラ・アベックス・ミル (寿工業株式会社製)、ピコミル (浅田鉄工株式会社製) 等が挙げられる。これらの装置は複数を組み合わせることもできる。

[0016] (iii) 顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子

本発明の水系インクは、低吸水性の記録媒体に印字する際の定着性の観点から、水不溶性ポリマー粒子を含有することが好ましい。本発明のインクに含有される非イオン界面活性剤 (A) と非イオン界面活性剤 (B) とポリエーテル変性シリコーン (C) により、不溶性ポリマー粒子の水系インク中での分散安定性が向上し吐出性に優れるものとなる。水不溶性ポリマー粒子の好適な一態様として、低吸水性の記録媒体に印字する際の定着性の観点から、顔料と水不溶性ポリマーは、顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子 (以下、「顔料含有ポリマー粒子P」ともいう) の形態として用いることがより好ましい。

顔料含有ポリマー粒子Pの形態は特に制限はなく、少なくとも顔料と水不溶性ポリマーpにより粒子が形成されていればよい。例えば、該水不溶性ポ

リマー p に顔料が内包された粒子形態、該水不溶性ポリマー p 中に顔料が均一に分散された粒子形態、該水不溶性ポリマー粒子 p の表面に顔料が露出された粒子形態、及びこれらの混合物の形態も含まれる。

[0017] (水不溶性ポリマー p)

顔料含有ポリマー粒子 P を構成する水不溶性ポリマー p は、顔料を水系媒体中に分散させ、分散を安定に維持するための分散剤としての機能と、記録媒体に対する定着剤としての機能を有する。

ここで、水不溶性ポリマーとは、105℃で2時間乾燥させ、恒量に達したポリマーを、水に溶解させたときに、水に溶解せず沈降する、又は粒子径が検出されるポリマーをいい、好ましくは20nm以上、より好ましくは50nm以上の粒径が観測されるポリマーである。水不溶性ポリマーがアニオン性ポリマーの場合、その溶解性の判断は、ポリマーのアニオン性基を水酸化ナトリウムで100%中和した状態で行う。

用いられるポリマーとしては、ポリエステル、ポリウレタン、ビニル系ポリマー等が挙げられるが、インクの保存安定性を向上させる観点から、ビニルモノマー（ビニル化合物、ビニリデン化合物、ビニレン化合物）の付加重合により得られるビニル系ポリマーが好ましい。

水不溶性ポリマー p は、イオン性モノマー (p-1) 由来の構成単位、芳香族環を有する疎水性モノマー (p-2) 由来の構成単位、及び後述する式 (1) で表される親水性ノニオン性モノマー (p-3) 由来の構成単位から選ばれる1種以上を含有するビニル系ポリマーであることが好ましく、これらの構成単位の内2種以上を含有することがより好ましく、前記3種を含有することが更に好ましい。

水不溶性ポリマー p は、例えば、イオン性モノマー (p-1)、芳香族環を有する疎水性モノマー (p-2)、及び後述する式 (1) で表される親水性ノニオン性モノマー (p-3) を、公知の方法により付加重合して得ることができる。

[0018] [イオン性モノマー (p-1)]

イオン性モノマー（ $p-1$ ）は、後述する「顔料含有ポリマー粒子Pの水分散体」（以下、「顔料水分散体」ともいう）の製造の際に、顔料水分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定性を向上させる観点から、水不溶性ポリマーpのモノマー成分として用いられる。

イオン性モノマー（ $p-1$ ）としては、アニオン性モノマー及びカチオン性モノマーが挙げられるが、顔料水分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定性を向上させる観点、及び吐出性を向上させる観点から、アニオン性モノマーが好ましい。なお、イオン性モノマーには、酸、アミン化合物等の中性ではイオンではないモノマーであっても、酸性やアルカリ性の条件でイオンとなるモノマーも含まれる。

アニオン性モノマーとしては、カルボン酸モノマー、スルホン酸モノマー、リン酸モノマー等から選ばれる1種以上が挙げられる。

カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられる。

スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス（メタクリロキシエチル）ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート等が挙げられる。

上記アニオン性モノマーの中では、顔料水分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定性を向上させる観点から、カルボン酸モノマーが好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸がより好ましく、メタクリル酸が更に好ましい。

なお、（メタ）アクリレートとは、メタクリレート及びアクリレートから選ばれる1種以上を意味する。以下においても同様である。

[0019] カチオン性モノマーとしては、不飽和3級アミン含有ビニルモノマー及び不飽和アンモニウム塩含有ビニルモノマーから選ばれる1種以上が挙げられる。

不飽和3級アミン含有モノマーとしては、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアリアルアミン、ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-6-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン等が挙げられる。

不飽和アンモニウム塩含有モノマーとしては、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート四級化物、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート四級化物、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート四級化物等が挙げられる。

カチオン性モノマーの中では、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド及びビニルピロリドンが好ましい。

[0020] [芳香族環を有する疎水性モノマー（p-2）]

芳香族環を有する疎水性モノマー（p-2）は、顔料水分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定性を向上させる観点、水系インクの乾燥時の増粘を抑制することで吐出性を向上させる観点から用いられる。

芳香族環を有する疎水性モノマー（p-2）としては、スチレン系モノマー、芳香族基含有（メタ）アクリレート、及びスチレン系マクロモノマーから選ばれる1種以上が挙げられる。

スチレン系モノマーとしては、上記と同様の観点から、スチレン、2-メチルスチレンが好ましく、スチレンがより好ましい。

芳香族基含有（メタ）アクリレートとしては、上記と同様の観点から、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレートが好

ましく、ベンジル（メタ）アクリレートがより好ましい。

スチレン系マクロモノマーは、片末端に重合性官能基を有する数平均分子量500以上100,000以下の化合物であり、上記と同様の観点から、数平均分子量は好ましくは1,000以上、より好ましくは2,000以上、更に好ましくは3,000以上であり、そして、好ましくは10,000以下、より好ましくは9,000以下、更に好ましくは8,000以下である。なお、数平均分子量は、溶媒として1mmol/Lのドデシルジメチルアミンを含有するクロロホルムを用いたゲル浸透クロマトグラフィー法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される値である。

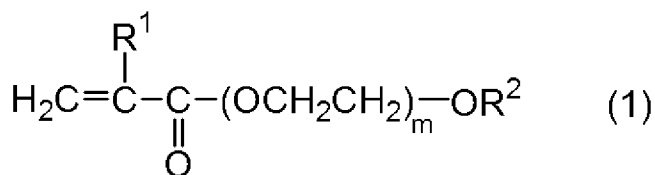
商業的に入手しうるスチレン系マクロモノマーとしては、AS-6(S)、AN-6(S)、HS-6(S)（東亜合成株式会社の商品名）等が挙げられる。

芳香族環を有する疎水性モノマー（p-2）としては、上記と同様の観点から、スチレン系モノマー、芳香族基含有（メタ）アクリレート、及びスチレン系マクロモノマーから選ばれる2種以上を併用することがより好ましく、スチレン又はベンジル（メタ）アクリレートと、スチレン系マクロモノマーとを併用することが更に好ましい。

[0021] [式(1)で表される親水性ノニオン性モノマー（p-3）]

式(1)で表される親水性ノニオン性モノマー（p-3）は、顔料水分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定性を向上させる観点、水系インクの乾燥時の増粘を抑制することで吐出性を向上させる観点から用いられる。

[0022] [化1]



（式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は水素原子、炭素数1以上20以下のアルキル基、又は水素原子が炭素数1以上9以下のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を示し、mは平均付加モル数を示し、2以

上100以下の数である。)

[0023] 上記式(1)において、 R^1 は、水素原子又はメチル基であるが、顔料水分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定性を向上させる観点から、メチル基が好ましい。

R^2 は、顔料水分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定性を向上させる観点から、水素原子、炭素数1以上20以下のアルキル基が好ましく、炭素数1以上10以下のアルキル基がより好ましく、炭素数1以上3以下のアルキル基が更に好ましく、メチル基がより更に好ましい。

上記式(1)において、 m は、水系インクの保存安定性及び吐出性を向上させる観点から、好ましくは2以上、より好ましくは3以上、更に好ましくは4以上であり、そして、 m は、好ましくは50以下、より好ましくは20以下、更に好ましくは10以下である。

上記式(1)で表されるモノマー($p-3$)としては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、及びステアロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等から選ばれる1種以上が挙げられるが、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートがより好ましい。

商業的に入手しうる式(1)で表されるモノマーの具体例としては、NKエステルM-20G、同M-23G、同M-40G、同M-60G、同M-90G、同M-230G、同M-450G、同M-900G(以上、新中村化学工業株式会社製)、ブレンマーPME-200(日油株式会社製)、ライトエステルMTG、ライトエステルO41MA(以上、共栄社化学株式会社製)等が挙げられる。

前記モノマー($p-1$)、($p-2$)及び($p-3$)は、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0024] 本発明に用いられる水不溶性ポリマー p は、本発明の目的を損なわない範囲において、前記のモノマー($p-1$)、($p-2$)及び($p-3$)以外の

モノマー由来の構成単位を含有することができる。

他のモノマーとしては、メチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等の炭素数1~22のアルキル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート及び片末端に重合性官能基を有するオルガノポリシロキサン等のシリコーン系マクロモノマー等が挙げられる。

[0025] 水不溶性ポリマーp製造時における、前記モノマー（p-1）、（p-2）及び（p-3）のモノマー混合物（以下、単に「モノマー混合物」ともいう）中における含有量（未中和量としての含有量。以下同じ）、又は水不溶性ポリマーp中における前記モノマー（p-1）、（p-2）及び（p-3）成分に由来する構成単位の含有量は、顔料水分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定性を向上させる観点、水系インクの乾燥時の増粘を抑制することで吐出性を向上させる観点から、次のとおりである。

イオン性モノマー（p-1）を含有する場合、その含有量は、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは8質量%以上、より更に好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下、より更に好ましくは20質量%以下である。

芳香族環を有する疎水性モノマー（p-2）を含有する場合、その含有量は、好ましくは15質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは37質量%以上、より更に好ましくは45質量%以上であり、そして、好ましくは84質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは74質量%以下、より更に好ましくは70質量%以下である。

また、モノマー（p-2）としてスチレン系マクロモノマーを含む場合、スチレン系マクロモノマーは、スチレン系モノマー及び/又は芳香族基含有（メタ）アクリレート等のモノマー（p-2）の他のモノマーと併用することが好ましい。スチレン系マクロモノマーの含有量は、好ましくは5質量%

以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。

[0026] 親水性ノニオン性モノマー (p-3) を含有する場合、その含有量は、好ましくは13質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは18質量%以上、より更に好ましくは20質量%以上であり、そして、好ましくは45質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは38質量%以下、より更に好ましくは35質量%以下である。

また、モノマー (p-1)、(p-2) 及び (p-3) を含有する場合、 $[(p-1) \text{ 成分} / [(p-2) \text{ 成分} + (p-3) \text{ 成分}]]$ の質量比は、顔料水分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定性を向上させる観点から、好ましくは0.03以上、より好ましくは0.05以上、更に好ましくは0.10以上であり、そして、好ましくは0.50以下、より好ましくは0.40以下、更に好ましくは0.30以下である。

[0027] (水不溶性ポリマー p の製造)

水不溶性ポリマー p は、前記モノマー混合物を公知の重合法により共重合させることによって製造される。重合法としては溶液重合法が好ましい。

溶液重合法で用いる有機溶媒 a に制限はないが、後述する顔料水分散体の生産性を向上させる観点から、炭素数4以上8以下のケトン、アルコール、エーテル及びエステルから選ばれる1種以上の化合物が好ましく、炭素数4以上8以下のケトンがより好ましく、メチルエチルケトンが更に好ましい。

重合の際には、重合開始剤や重合連鎖移動剤を用いることができる。重合開始剤としては、アゾ化合物がより好ましく、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等がより好ましい。重合連鎖移動剤としては、メルカプタン類が好ましく、2-メルカプトエタノール等がより好ましい。

[0028] 好ましい重合条件は、重合開始剤の種類等によって異なるが、重合温度は50℃以上90℃以下が好ましく、重合時間は1時間以上20時間以下であることが好ましい。また、重合雰囲気は、窒素ガス雰囲気、アルゴン等の不

活性ガス雰囲気であることが好ましい。

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法により、生成したポリマーを単離することができる。また、得られたポリマーは、再沈澱、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去することができる。

水不溶性ポリマー p は、顔料水分散体の生産性を向上させる観点から、重合反応に用いた溶剤を除去せずに、含有する有機溶媒 a を後述する有機溶媒 b として用いるために、そのままポリマー溶液として用いることが好ましい。

水不溶性ポリマー p 溶液の固形分濃度は、顔料水分散体の生産性を向上させる観点から、好ましくは 25 質量%以上、より好ましくは 30 質量%以上であり、そして、好ましくは 60 質量%以下、より好ましくは 50 質量%以下、更により好ましくは 45 質量%以下である。

[0029] 本発明で用いられる水不溶性ポリマー p の重量平均分子量は、顔料水分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定性を向上させる観点から、好ましくは 10,000 以上、より好ましくは 15,000 以上、更に好ましくは 20,000 以上、より更に好ましくは 30,000 以上である。また、顔料水分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定性を向上させる観点、水系インクの乾燥時の増粘を抑制することで吐出性を向上させる観点から、好ましくは 150,000 以下、より好ましくは 100,000 以下である。なお、水不溶性ポリマー p の重量平均分子量は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0030] [顔料含有ポリマー粒子 P の製造]

顔料含有ポリマー粒子 P は、水系インクを生産性を向上させる観点から、顔料含有ポリマー粒子 P の水分散体（顔料水分散体）として製造することが好ましい。

顔料水分散体は、以下の工程（1）及び工程（2）を有する方法により得ることができる。

工程（１）：水不溶性ポリマー p、有機溶媒 b、顔料、及び水を含有する混合物（以下、「顔料混合物」ともいう）を分散処理して、分散処理物を得る工程

工程（２）：工程（１）で得られた分散処理物から前記有機溶媒 b を除去して、顔料水分散体を得る工程

[0031] <工程（１）>

工程（１）は、水不溶性ポリマー p、有機溶媒 b、顔料、及び水を含有する混合物（顔料混合物）を分散処理して、分散処理物を得る工程である。

工程（１）では、まず、水不溶性ポリマー p、有機溶媒 b、顔料、水、及び必要に応じて、中和剤、界面活性剤等を混合し、顔料混合物を得ることが好ましい。加える順序に制限はないが、水不溶性ポリマー p、有機溶媒 b、中和剤、水、及び顔料はこの順に加えることが好ましい。

[0032] （有機溶媒 b）

工程（１）で用いる有機溶媒 b に特に制限はないが、炭素数 1 以上 3 以下の脂肪族アルコール、炭素数 4 以上 8 以下のケトン類、エーテル類、エステル類等が好ましく、顔料への濡れ性、水不溶性ポリマー p の溶解性、及び水不溶性ポリマー p の顔料への吸着性を向上させる観点から、炭素数 4 以上 8 以下のケトンがより好ましく、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが更に好ましく、メチルエチルケトンがより更に好ましい。

水不溶性ポリマー p を溶液重合法で合成した場合は、重合で用いた溶媒をそのまま用いることもできる。

有機溶媒 b に対する水不溶性ポリマー p の質量比 [水不溶性ポリマー p / 有機溶媒 b] は、顔料への濡れ性、及び水不溶性ポリマー p の顔料への吸着性を向上させる観点から、0.10 以上が好ましく、0.15 以上がより好ましく、0.20 以上が更に好ましく、そして、0.70 以下が好ましく、0.60 以下がより好ましく、0.50 以下が更に好ましい。

[0033] （中和剤）

本発明においては、顔料水分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定

性、吐出性を向上させる観点から、中和剤を用いることができる。中和剤を用いる場合、顔料水分散体のpHが好ましくは7以上、より好ましくは7.5以上になるように、そして、pHが好ましくは11以下、より好ましくは9.5以下になるように中和することが好ましい。

中和剤としては、アルカリ金属の水酸化物、アンモニア、有機アミン等が挙げられる。

アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムが挙げられるが、水酸化ナトリウムが好ましい。

有機アミンとしては、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

中和剤は、顔料水分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定性、吐出性を向上させる観点から、アルカリ金属の水酸化物、アンモニアが好ましく、水酸化ナトリウムとアンモニアを併用することがより好ましい。また、水不溶性ポリマーpを予め中和しておいてもよい。

中和剤は、十分かつ均一に中和を促進させる観点から、中和剤水溶液として用いることが好ましい。中和剤水溶液の濃度は、上記の観点から、3質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上が更に好ましく、そして、30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましい。

[0034] 有機溶媒bに対する中和剤水溶液の質量比〔中和剤水溶液／有機溶媒b〕は、水不溶性ポリマーpの顔料への吸着性とポリマーの中和を促進して顔料分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定性、粗大粒子の低減、水系インクの吐出性を向上させる観点から、0.01以上が好ましく、0.05以上がより好ましく、0.10以上が更に好ましく、そして、0.50以下が好ましく、0.30以下がより好ましく、0.20以下が更に好ましい。

中和剤及び中和剤水溶液は、単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

水不溶性ポリマー p の中和度は、顔料水分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定性、粗大粒子の低減、水系インクの吐出性を向上させる観点から、30モル%以上が好ましく、40モル%以上がより好ましく、50モル%以上が更に好ましく、そして、300モル%以下が好ましく、200モル%以下がより好ましく、150モル%以下が更に好ましい。

また、水不溶性ポリマー p の水への分散性を向上する観点から、このうちアルカリ金属の水酸化物による中和度が30モル%以上であることが好ましく、40モル%以上がより好ましく、50モル%以上であることが更に好ましく、そして、150モル%以下であることが好ましく、125モル%以下がより好ましく、100モル%以下であることが更に好ましい。

ここで中和度とは、中和剤のモル当量を水不溶性ポリマー p のアニオン性基のモル量で除したものである。

[0035] (顔料混合物中の各成分の含有量等)

顔料の含有量は、顔料水分散体の分散安定性及び系インクの保存安定性、吐出性を向上させる観点、顔料水分散体の生産性を向上させる観点から、顔料混合物中、10質量%以上が好ましく、12質量%以上がより好ましく、14質量%以上が更に好ましく、そして、30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましく、20質量%以下が更に好ましい。

水不溶性ポリマー p の含有量は、顔料水分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定性、吐出性を向上させる観点から、顔料混合物中、2.0質量%以上が好ましく、4.0質量%以上がより好ましく、5.0質量%以上が更に好ましく、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、8.0質量%以下が更に好ましい。

有機溶媒 b の含有量は、顔料への濡れ性及び水不溶性ポリマー p の顔料への吸着性を向上させる観点から、顔料混合物中、10質量%以上が好ましく、12質量%以上がより好ましく、15質量%以上が更に好ましく、そして、35質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、25質量%以下が更に好ましい。

水の含有量は、顔料水分散体の分散安定性を向上させる観点及び顔料水分散体の生産性を向上させる観点から、顔料混合物中、40質量%以上が好ましく、45質量%以上がより好ましく、50質量%以上が更に好ましく、そして、75質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、65質量%以下が更に好ましい。

[0036] 水不溶性ポリマー p に対する顔料の質量比〔顔料／水不溶性ポリマー p〕は、溶媒揮発時のインク粘度を低くし、水系インクの保存安定性及び吐出性を向上させる観点から、0.4以上が好ましく、1以上がより好ましく、1.5以上が更に好ましく、そして、9以下が好ましく、6以下がより好ましく、4以下が更に好ましい。

[0037] (顔料混合物の分散)

工程(1)において、更に顔料混合物を分散して分散処理物を得る。分散処理物を得る分散方法に特に制限はない。本分散だけで顔料粒子の平均粒径を所望の粒径となるまで微粒化することもできるが、好ましくは顔料混合物を予備分散させた後、更に剪断応力を加えて本分散を行い、顔料粒子の平均粒径を所望の粒径とするよう制御することが好ましい。

工程(1)の予備分散における温度は、0℃以上が好ましく、そして、40℃以下が好ましく、30℃以下がより好ましく、20℃以下が更に好ましく、分散時間は0.5時間以上が好ましく、1時間以上がより好ましく、そして、30時間以下が好ましく、10時間以下がより好ましく、5時間以下が更に好ましい。

顔料混合物を予備分散させる際には、アンカー翼、ディスパー翼等の一般に用いられている混合攪拌装置を用いることができる。混合攪拌装置の中でも高速攪拌混合装置が好ましい。

[0038] 工程(1)の本分散における温度は、0℃以上が好ましく、そして、40℃以下が好ましく、30℃以下がより好ましく、20℃以下が更に好ましい。

本分散の剪断応力を与える手段としては、例えば、ロールミル、ニーダー

等の混練機、マイクロフルイダイザー（Microfluidics社製）等の高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカー、ビーズミル等のメディア式分散機が挙げられる。市販のメディア式分散機としては、ウルトラ・アペックス・ミル（寿工業株式会社製）、ピコミル（浅田鉄工株式会社製）等が挙げられる。これらの装置は複数を組み合わせることもできる。これらの中では、顔料を小粒子径化する観点から、高圧ホモジナイザーを用いることが好ましい。

高圧ホモジナイザーを用いて本分散を行う場合、処理圧力やパス回数の制御により、顔料を所望の粒径になるように制御することができる。

処理圧力は、生産性及び経済性の観点から、60MPa以上が好ましく、100MPa以上がより好ましく、130MPa以上が更に好ましく、そして、200MPa以下が好ましく、180MPa以下がより好ましく、170MPa以下が更に好ましい。

また、パス回数は、好ましくは3回以上、より好ましくは5回以上、更に好ましくは7以上であり、そして、好ましくは30回以下、より好ましくは25回以下、更に好ましくは15回以下である。

[0039] <工程（2）>

工程（2）は、工程（1）で得られた分散処理物から前記有機溶媒bを除去して、顔料水分散体を得る工程である。有機溶媒bの除去は、公知の方法で行うことができる。

有機溶媒bを除去する過程で凝集物が発生することを抑制し、顔料水分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定性、吐出性を向上させる観点から、有機溶媒bを除去する前に、工程（1）で得られた分散処理物に水を添加して、水に対する有機溶媒bの質量比（有機溶媒b／水）を調整することが好ましい。

（有機溶媒b／水）の質量比は、好ましくは0.08以上、より好ましくは0.10以上であり、そして、好ましくは0.40以下、より好ましくは0.20以下である。

また、質量比（有機溶媒b／水）を調整した後の顔料水分散体の不揮発成

分濃度（固形分濃度）は、有機溶媒 b を除去する過程で凝集物の発生を抑制する観点、及び顔料水分散体の生産性を向上させる観点から、5 質量%以上が好ましく、8 質量%以上がより好ましく、10 質量%以上が更に好ましく、そして、30 質量%以下が好ましく、25 質量%以下がより好ましく、20 質量%以下が更に好ましい。なお、上記顔料水分散体に含有される水の一部が有機溶媒 b と同時に除去されてもよい。

[0040] 工程（2）において用いられる有機溶媒 b の除去装置としては、回分単蒸留装置、減圧蒸留装置、フラッシュエバポレーター等の薄膜式蒸留装置、回転式蒸留装置、攪拌式蒸発装置等が挙げられるが、効率よく有機溶媒 b を除去する観点から、回転式蒸留装置及び攪拌式蒸発装置が好ましい。回転式蒸留装置の中では、ロータリーエバポレーター等の回転式減圧蒸留装置が好ましく、攪拌式蒸発装置の中では、攪拌槽薄膜式蒸発装置等が好ましい。

有機溶媒 b を除去する際の分散処理物の温度は、用いる有機溶媒 b の種類によって適宜選択できるが、減圧下、20℃以上が好ましく、25℃以上がより好ましく、30℃以上が更に好ましく、そして、80℃以下が好ましく、70℃以下がより好ましく、65℃以下が更に好ましい。

このときの圧力は、0.01 MPa 以上が好ましく、0.02 MPa 以上がより好ましく、0.05 MPa 以上が更に好ましく、そして、0.5 MPa 以下が好ましく、0.2 MPa 以下がより好ましく、0.1 MPa 以下が更に好ましい。

有機溶媒 b を除去するための時間は、1 時間以上が好ましく、2 時間以上がより好ましく、5 時間以上が更に好ましく、24 時間以下が好ましく、12 時間以下がより好ましく、10 時間以下が更に好ましい。

有機溶媒 b の除去は、固形分濃度が、好ましく 10 質量%以上、より好ましくは 20 質量%以上になるまで行うことが好ましく、そして、好ましくは 35 質量%以下、より好ましくは 30 質量%以下になるまで行うことが好ましい。

[0041] 得られた濃縮物は、好ましくは、遠心分離処理を行い、液層部分と固形部

分とに分離し、液層部分を回収する。回収された液層部分は、主として、顔料含有ポリマー粒子Pが水中に分散した分散体であり、固形部分は、主として、分散不良や凝集により生成した粗大粒子からなる固形分である。従って、この液層部分から顔料水分散体を得ることができる。

得られた顔料水分散体は、乾燥を防止する観点及び腐敗を防止する観点から、グリセリン等の保湿剤や防腐剤、防黴剤等を添加することが好ましい。

得られた顔料水分散体中の有機溶媒bは実質的に除去されていることが好ましいが、本発明の目的を損なわない限り、残存していてもよい。残留有機溶媒bの量は0.1質量%以下が好ましく、0.01質量%以下がより好ましい。

得られた顔料含有ポリマー粒子Pの顔料水分散体の不揮発成分濃度（固形分濃度）は、顔料水分散体の分散安定性を向上させる観点及び水系インクの調製を容易にする観点から、10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましく、そして、30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましい。

[0042] 得られた顔料含有ポリマー粒子Pの顔料水分散体は、顔料と水不溶性ポリマーpの固体分が水を主媒体とする中に分散しているものである。

顔料水分散体中の顔料含有ポリマー粒子Pの平均粒径は、顔料水分散体の分散安定性及び水系インクの保存安定性を向上させる観点、水系インクの乾燥時の増粘を抑制することで吐出性を向上させる観点から、40nm以上が好ましく、60nm以上がより好ましく、80nm以上が更に好ましく、そして、150nm以下が好ましく140nm以下がより更に好ましい。

なお、顔料含有ポリマー粒子Pの平均粒径は、実施例に記載の方法により測定される。

また、顔料含有ポリマー粒子Pを用いた水系インク中の顔料含有ポリマー粒子Pの平均粒径は、顔料水分散体中の平均粒径と同じであり、好ましい平均粒径の態様は、顔料水分散体中の平均粒径の好ましい態様と同じである。

[0043] （顔料含有ポリマー粒子Pの含有量）

顔料として顔料含有ポリマー粒子Pを用いる場合、顔料含有ポリマー粒子Pの水系インク中の含有量は、低吸水性の記録媒体に印字した際の紙面上での乾燥性を早め、乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像を得る観点、及び印字濃度を向上させる観点から、好ましくは1.4質量%以上、より好ましくは2.8質量%以上、更に好ましくは4.2質量%以上である。また、溶媒揮発時のインク粘度を低くし、低吸水性の記録媒体に印字した際の乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像を得る観点、印字濃度を向上させる観点、水系インクの保存安定性及び吐出性を向上させる観点から、好ましくは2.1質量%以下、より好ましくは1.4質量%以下、更に好ましくは8.4質量%以下である。

[0044] (水不溶性ポリマーpの含有量)

顔料含有ポリマー粒子Pを用いる場合、水不溶性ポリマーpの水系インク中の含有量は、水系インクの保存安定性及び吐出性を向上させ、低吸水性の記録媒体に印字した際の乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像を得る観点から、好ましくは0.4質量%以上、より好ましくは0.8質量%以上、更に好ましくは1.2質量%以上である。また、溶媒揮発時のインク粘度を低くし、低吸水性の記録媒体に印字した際のドット径を大きくし、印字濃度を向上させる観点、水系インクの保存安定性及び吐出性を向上させる観点から、好ましくは6質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは2.4質量%以下である。

[0045] [界面活性剤]

本発明に用いられる界面活性剤は、HLBが0以上5以下のアセチレングリコール系の非イオン界面活性剤(A)と、HLBが6以上20以下の非イオン界面活性剤(B)の少なくとも2種である。

[0046] <界面活性剤(A)>

本発明で用いられる界面活性剤(A)は、HLBが0以上5以下のアセチレングリコール系の非イオン界面活性剤である。

界面活性剤(A)は、水系インクの濡れ広がり性を向上させ、低吸水性の

記録媒体に印字した際の乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像を得るために用いられる。その観点から、界面活性剤（A）のHLBは、好ましくは5.0以下、より好ましくは4.9以下、更に好ましくは4.8以下である。また、界面活性剤（A）のHLBは、水系インクへの溶解性の観点から、好ましくは2.0以上、より好ましくは2.5以上、更に好ましくは2.8以上である。

ここで、HLB（親水性親油性バランス；Hydrophilic-Lipophile Balance）値は、界面活性剤の水及び油への親和性を示す値であり、グリフィン法により次式から求めることができる。

$$HLB = 20 \times [(\text{界面活性剤中に含まれる親水基の分子量}) / (\text{界面活性剤の分子量})]$$

界面活性剤中に含まれる親水基としては、例えば、水酸基及びエチレンオキシ基が挙げられる。

[0047] 界面活性剤（A）のエチレンオキシドの平均付加モル数（以下、「EO平均付加モル数」ともいう）は、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.5以下、更に好ましくは2.0以下、より更に好ましくは1.5以下である。

[0048] 界面活性剤（A）の好適例としては、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールから選ばれる1種以上のアセチレングリコール、及び前記アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物が挙げられる。これらの中では、水系インクの濡れ広がり性を向上させ、低吸水性の記録媒体に印字した際の隠蔽性の観点から、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、及び2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールのエチレンオキシド付加物から選ばれる1種以上が好ましく、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオールがより好ましい。

2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、3,6

ージメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、及び2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオールは、アセチレンと、目的とするアセチレングリコールに対応するケトン又はアルデヒドとを反応させることにより合成することができ、例えば藤本武彦著、全訂版「新・界面活性剤入門」（三洋化成工業株式会社出版、1992年）94頁～107頁等に記載の方法で得ることができる。

[0049] また、(A)成分の市販品としては、日信化学工業株式会社及びAir Products & Chemicals社のサーフィノール104（2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、EO平均付加モル数：0、HLB：3.0）、同104E（2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのエチレングリコール50%希釈品）、同104PG-50（2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのプロピレングリコール50%希釈品）、サーフィノール420（2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのEO平均1.3モル付加物、HLB：4.7、）、川研ファインケミカル株式会社製のアセチレノールE13T（EO平均付加モル数：1.3、HLB：4.7）等が挙げられる。

[0050] (A)成分の含有量は、水系インクの濡れ広がり性を向上させ、低吸水性の記録媒体に印字した際の隠蔽性の観点から、水系インク中、好ましくは0.4質量%以上、より好ましくは0.6質量%以上、更に好ましくは0.8質量%以上である。

また、(A)成分の含有量は、水系インクの吐出性を向上させ、低吸水性の記録媒体に印字した際の隠蔽性の観点、及びインクの保存安定性を向上させる観点から、好ましくは4.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下、更に好ましくは2.8質量%以下、より更に好ましくは2.0質量%以下である。

[0051] <界面活性剤(B)>

本発明で用いられる界面活性剤(B)は、HLBが6以上20以下の非イオン界面活性剤である。

界面活性剤（B）は、（A）成分の水系インクへの溶解性を向上させ、インクの濁りを抑制するために用いられる。その観点から、界面活性剤（B）のHLBは、好ましくは8以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは12以上、より更に好ましくは13以上であり、そして、吐出性の観点から、好ましくは19以下、より好ましくは18.5以下、更に好ましくは17.5以下、より更に好ましくは17以下、より更に好ましくは16.5以下、より更に好ましくは16以下である。

界面活性剤（B）の具体例としては、アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物、アルコールのアルキレンオキシド付加物、脂肪酸アルカノールアミド等が挙げられるが、アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物、及びアルコールのアルキレンオキシド付加物から選ばれる1種以上が好ましい。

[0052] アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物としては、EO平均付加モル数が、好ましくは5.0以上、より好ましくは6.0以上、更に好ましくは7.0以上、より更に好ましくは8.0以上であり、そして、好ましくは40.0以下、より好ましくは38.0以下、更に好ましくは36.0以下、より更に好ましくは34.0以下、より更に好ましくは32.0以下であるエチレンオキシド付加物が好ましい。

界面活性剤（B）は、界面活性剤（A）と同様の方法で得られたアセチレングリコールにエチレンオキシドを所望付加数となるように付加反応を行うことにより得ることができる。

界面活性剤（B）であるアセチレングリコールのエチレンオキシド付加物の市販品としては、日信化学工業株式会社及びAir Products & Chemicals社のサーフィノール465（2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのEO平均9.7モル付加物、HLB：13.1）、同485（2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのEO平均33モル付加物、HLB：17.3）、川研ファインケミカル株式会社製のアセチレノールE81（2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-

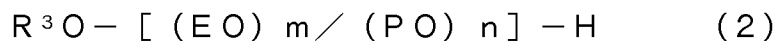
4, 7-ジオールのEO平均8.1モル付加物、HLB:13.0)、同E100(2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのEO平均10モル付加物、HLB:13.9)、同E200(2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのEO平均20モル付加物、HLB:16.4)等が挙げられる。

[0053] アルコールのアルキレンオキシド付加物としては、(A)成分の水系インクへの溶解性を向上させ、インクの濁りを抑制する観点から、炭素数が6以上30以下のアルコールのアルキレンオキシド付加物が好ましい。

アルコールの炭素数は、上記と同様の観点から、好ましくは8以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは12以上であり、また、好ましくは24以下、より好ましくは22以下、更に好ましくは20以下である。

アルキレンオキシド付加物としては、上記と同様の観点から、エチレンオキシド付加物、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの付加物が好ましく、エチレンオキシドの付加物が好ましい。

[0054] アルコールのアルキレンオキシド付加物としては、下記式(2)で示される化合物が更に好ましい。



(R³は炭素数6以上30以下の炭化水素基を示し、EOはエチレンオキシ基を示し、POはプロピレンオキシ基を示す。m及びnは平均付加モル数を示し、mは4以上100以下、nは0以上50以下であり、mとnの合計は4以上120以下である。“/”はEOとPOがランダムでもブロックでもよいことを示し、EOとPOの付加順序は問わない。)

[0055] R³である炭化水素基の炭素数は、(A)成分の水系インクへの溶解性を向上させ、インクの濁りを抑制する観点から、好ましくは8以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは12以上であり、また、水系インクの吐出性を向上させ、低吸水性の記録媒体に印字した際の隠蔽性の観点、及びインクの保存安定性を向上させる観点から好ましくは24以下、より好ましくは22以下、更に好ましくは20以下、より更に好ましくは18以下、より更に

好ましくは14以下である。

前記の炭化水素基は、上記と同様の観点から、直鎖又は分岐のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、直鎖のアルキル基又はアルケニル基が好ましい。

炭素数6以上30以下の炭化水素基としては、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、2-プロピルヘプチル基、ラウリル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基、オレイル基、2-オクチルデシル基、ベヘニル基等が挙げられ、ラウリル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基、オレイル基、2-オクチルデシル基、ベヘニル基が好ましく、ラウリル基がより好ましい。

[0056] エチレンオキシ基の平均付加モル数 *m* は4以上100以下であり、(A)成分の水系インクへの溶解性を向上させ、インクの濁りを抑制する観点、及びインクの保存安定性を向上させる観点から、好ましくは6以上、より好ましくは8以上、更に好ましくは10以上であり、吐出性の観点から、好ましくは80以下、より好ましくは70以下、更に好ましくは60以下、より更に好ましくは50以下、より更に好ましくは30以下である。

プロピレンオキシ基の平均付加モル数 *n* は0以上50以下であり、*n* は、上記と同様の観点から、好ましくは40以下であり、より好ましくは30以下であり、更に好ましくは20以下、より更に好ましくは5以下、より更に好ましくは0である。

m と *n* の合計量は4以上120以下であり、上記と同様の観点から、好ましくは6以上、より好ましくは8以上、更に好ましくは10以上であり、好ましくは80以下、より好ましくは70以下、更に好ましくは60以下、より更に好ましくは50以下、より更に好ましくは30以下である。

n が2以上の場合、式(1)の化合物は、ブロック体でもランダム体でもよい。ブロック体の場合、ヒドロキシ基側がオキシエチレン鎖、すなわち、 $\text{RO}-(\text{PO})(\text{EO})-\text{H}$ であることが好ましい。

また、ブロック体の場合、 $RO-(EO)(PO)(EO)-H$ のトリブロック体であってもよい。

[0057] アルコールのアルキレンオキシド付加物の市販品としては、ラウリルアルコールのエチレンオキシド付加物として、花王株式会社製のエマルゲン108 (HLB: 12.1、EO平均付加モル数: 6)、同109P (HLB: 13.6、EO平均付加モル数8)、同120 (HLB: 15.3、EO平均付加モル数: 13)、同147 (HLB: 16.3、EO平均付加モル数: 17)、同150 (HLB: 18.4、EO平均付加モル数: 44) が挙げられる。その他、花王株式会社製のエマルゲン707 (炭素数11~15の第2級アルコールのエチレンオキシド付加物、HLB: 12.1、EO平均付加モル数: 6)、同220 (炭素数16~18の直鎖1級アルコールのエチレンオキシド付加物、HLB: 14.2、EO平均付加モル数: 13) 等が挙げられる。

[0058] (B) 成分の含有量は、(A) 成分の水系インクへの溶解性を向上させ、インクの濁りを抑制する観点、及び低吸水性の記録媒体に印字した際の色むらを抑制し、均一性に優れた画像を得る観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1.0質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上、より更に好ましくは1.8質量%以上である。また、(B) 成分の含有量は、水系インクの吐出性を向上させ、低吸水性の記録媒体に印字した際の色むらを抑制し、均一性に優れた画像を得る観点、及びインクの保存安定性を向上させる観点から、好ましくは9.0質量%以下、より好ましくは6.0質量%以下、更に好ましくは5.0質量%以下、より更に好ましくは4.5質量%以下、より更に好ましくは3.0質量%以下である。

[0059] (界面活性剤 (A) 及び (B) の合計含有量)

水系インク中の界面活性剤 (A) 及び (B) の合計含有量は、水系インクの泡立ちを抑制する観点、及びインク粘度の上昇を抑えて駆動周波数応答性を向上させる観点から、好ましくは1.5質量%以上、より好ましくは1.8質量%以上、更に好ましくは2.0質量%以上であり、そして、好ましく

は9.0質量%以下、より好ましくは6.0質量%以下、更に好ましくは5.0質量%以下、より更に好ましくは4.0質量%以下である。

本発明においては、界面活性剤(A)及び(B)をインクに配合して本発明の水系インクを調製する際に、予め界面活性剤(A)及び(B)を混合して用いることができる。その場合、界面活性剤(A)及び(B)の配合量が、それぞれの含有量となる。そして、界面活性剤として界面活性剤(A)及び(B)とが混合されてなる水系インクである。

[0060] ([界面活性剤(A) / 界面活性剤(B)] の質量比)

界面活性剤(B)に対する界面活性剤(A)の質量比[界面活性剤(A) / 界面活性剤(B)]は、水系インクの泡立ち抑制と駆動周波数応答性の観点から、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.2以上であり、更に好ましくは0.3以上であり、そして、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.0以下、更に好ましくは1.0以下である。

本発明の水系インクは、本発明の効果が損なわれない範囲において、界面活性剤(A)及び(B)以外のその他の界面活性剤が含有されていてもよい。

水系インク中の界面活性剤(A)、界面活性剤(B)及びその他の界面活性剤の合計含有量は、好ましくは1.5質量%以上、より好ましくは1.8質量%以上、更に好ましくは2.0質量%以上であり、そして、好ましくは10.0質量%以下、より好ましくは7.0質量%以下、更に好ましくは5.5質量%以下、より更に好ましくは4.0質量%以下である。

[0061] <ポリエーテル変性シリコーン(C)>

本発明に用いられるポリエーテル変性シリコーン(C)は、25℃における動粘度が30mm²/s以上190mm²/s以下である。

変性シリコーン化合物(C)は、水系インクが記録媒体上に濡れ広がった後、乾燥過程でのインク液滴のドット径の収縮を抑制するため、及びノズル表面へ界面活性剤を濃縮し、水系インクの乾燥を抑制させ吐出性を改善するために用いられる。その観点から、変性シリコーン化合物(C)の25℃に

おける動粘度は、好ましくは40 mm²/s以上、より好ましくは50 mm²/s以上、更に好ましくは60 mm²/s以上であり、そして、好ましくは185 mm²/s以下、より好ましくは180 mm²/s以下、更に好ましくは175 mm²/s以下、より更に好ましくは160 mm²/s以下、より更に好ましくは140 mm²/s以下である。

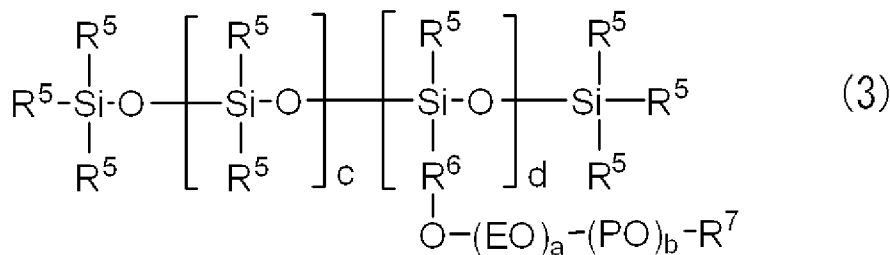
なお、25℃における動粘度はウベローデ型粘度計で求めることができる。

[0062] ポリエーテル変性シリコーン（C）は、シリコーンオイルの側鎖及び／又は末端の炭化水素基を、ポリエーテル基で置換された構造を有するものである。

ポリエーテル変性シリコーン化合物（C）のポリエーテル基としては、ポリエチレンオキシ基、ポリプロピレンオキシ基、エチレンオキシ基（EO）とプロピレンオキシ基（トリメチレンオキシ基又はプロパン-1, 2-ジイルオキシ基；PO）がブロック状又はランダムに付加したポリアルキレンオキシ基が好適であり、シリコーン主鎖にポリエーテル基がグラフトした化合物、シリコーンとポリエーテル基がブロック状に結合した化合物等を用いることができる。

ポリエーテル変性シリコーン化合物（C）の好適例としては、下記一般式（3）又は（4）で表される化合物が挙げられる。

[0063] [化2]



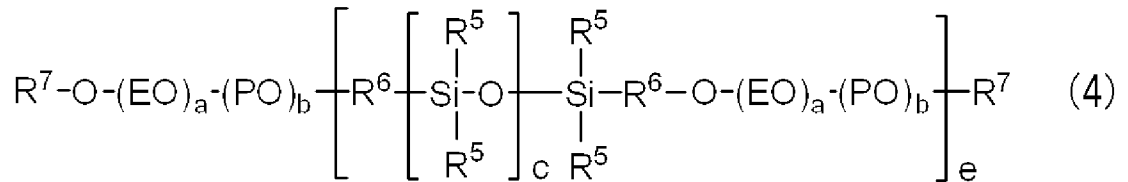
[0064] （式中、R⁵は炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシ基を示し、R⁶は炭素数2～5のアルカンジイル基を示し、R⁷は水素原子、炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシ基を示し、EOはエチレンオキシ基、POはプロピレンオキシ基（トリメチレンオキシ基又はプロパン-1, 2-ジイルオキシ

基)を示す。a、b、c、及びdは、各ユニットの平均付加モル数を示し、aは1～50、bは0～10、cは1～500、及びdは1～50である。(複数のR⁵は同一でも異なってもよい。)

[0065] 一般式(3)において、aは、好ましくは1～30、より好ましくは1～20であり、bは、好ましくは0～5、より好ましくは0～3であり、cは、好ましくは3～400、より好ましくは5～300であり、dは好ましくは1～40、より好ましくは1～30である。a個、b個、c個又はd個の各ユニットは同じでも異なってもよい。

平均付加モル数a～dは、一般式(3)で表される化合物の25℃における動粘度が30mm²/s以上190mm²/s以下の範囲になるように選択されることが好ましい。

[0066] [化3]



[0067] (式中、R⁵、R⁶、R⁷、EO、PO、a、b及びcは前記と同じである。eは、各ユニットの平均付加モル数を示し、1～50である。複数のR⁵、R⁶及びR⁷は同一でも異なってもよい。)

[0068] 一般式(4)において、aは、好ましくは1～30、更に好ましくは1～20であり、bは、好ましくは0～5、更に好ましくは0～3であり、cは、好ましくは1～400、更に好ましくは1～300であり、eは好ましくは1～40、更に好ましくは1～30である。a個、b個、c個又はe個の各ユニットは同じでも異なってもよい。

平均付加モル数a、b、c及びeは、一般式(4)で表される化合物の25℃における動粘度が30mm²/s以上190mm²/s以下の範囲になるように選択されることが好ましい。

[0069] ポリエーテル変性シリコーン(C)の具体例としては、信越化学工業株式会社製のKFシリーズ；KF-351(25℃における動粘度：70mm²/s)

s、以下同じ)、KF-355A(動粘度:150mm²/s)、KF-642(動粘度:50mm²/s)、KF-945(動粘度:130mm²/s)、KF-6011(動粘度:130mm²/s)、KF-6015(動粘度:130mm²/s)、KF-6204(動粘度:70mm²/s)、日信化学工業株式会社製のシルフェイスSAGシリーズ;シルフェイスSAG005(動粘度:170mm²/s)、同SAG503A(動粘度:80mm²/s)、旧日本ユニカー株式会社製の商品名:FZ-2110(動粘度:128mm²/s)、FZ-2123(動粘度:90mm²/s)が挙げられる。

ポリエーテル変性シリコーン(C)は、上記の中から選ばれる1種又は2種以上を組み合わせて用いることが好ましい。

[0070] ポリエーテル変性シリコーン(C)の水系インク中の含有量は、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.02質量%以上、更に好ましくは0.03質量%以上であり、そして、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下、より更に好ましくは0.8質量%以下、より更に好ましくは0.3質量%以下、より更に好ましくは0.2質量%以下、より更に好ましくは0.1質量%以下である。

ポリエーテル変性シリコーン(C)の量に対する界面活性剤(A)と界面活性剤(B)との合計量の質量比{[(A)+(B)]/(C)}は、水系インクの濡れ広がり性を向上させ、低吸水性の記録媒体に印字した際の乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像を得る観点、及び水系インクの泡立ち抑制と駆動周波数応答性の観点から、好ましくは0.5以上、より好ましくは1以上、更に好ましくは2.5以上、より更に好ましくは5以上、より更に好ましくは10以上、より更に好ましくは20以上であり、そして、好ましくは400以下、より好ましくは300以下、更に好ましくは200以下、より更に好ましくは100以下、より更に好ましくは80以下である。

[0071] [水不溶性ポリマー粒子Q]

本発明の水系インクは、低吸水性の記録媒体に印字した印字物の定着性の

観点から、水不溶性ポリマー粒子を含有することが好ましい。本発明のインクに含有される非イオン界面活性剤（A）と非イオン界面活性剤（B）とポリエーテル変性シリコーン（C）により、不溶性ポリマー粒子の水系インク中での分散安定性が向上し吐出性に優れる。水不溶性ポリマー粒子の一態様として、顔料を含有しない水不溶性ポリマー粒子が挙げられる。すなわち、本発明で用いられる水系インクは、低吸水性の記録媒体に印字した印字物の定着性の観点から、水不溶性ポリマー粒子Q（以下、「ポリマー粒子Q」ともいう）を含有することが好ましい。

ポリマー粒子Qは、水系インクの保存安定性及び吐出性を向上させる観点から、着色剤を含有しないことが好ましい。顔料として顔料含有ポリマー粒子Pを用いる場合、水系インクの保存安定性及び吐出性を向上させる観点から、ポリマー粒子Qを併用することが好ましい。また、ポリマー粒子Qは、水系インクの生産性を向上させる観点から、ポリマー粒子Qを含む分散体として用いることが好ましい。

[0072] 本発明の水不溶性ポリマー粒子Qは、（メタ）アクリル酸（ $q-1$ ）由来の構成単位及び（メタ）アクリル酸エステル（ $q-2$ ）由来の構成単位を含有する、水系インクに含有される水不溶性ポリマー粒子であって、

該水不溶性ポリマー粒子のガラス転移温度が 10°C 以上 90°C 以下であり、

該（メタ）アクリル酸（ $q-1$ ）由来の構成単位が、該水不溶性ポリマー粒子の全構成単位中、 1.0 質量%以上 6.0 質量%以下であり、

該水不溶性ポリマー粒子の製造時に反応系に導入される（メタ）アクリル酸（ $q-1$ ）と（メタ）アクリル酸エステル（ $q-2$ ）とのモル比 $[(q-1)/(q-2)]$ を、反応途中において少なくとも1回増大して製造された、水不溶性ポリマー粒子である。

[0073] （メタ）アクリル酸（ $q-1$ ）由来の構成単位を与えるモノマーとしては、アクリル酸、及びメタクリル酸が挙げられ、メタクリル酸が好ましい。

（メタ）アクリル酸（ $q-1$ ）由来の構成単位の含有量は、水不溶性ポリ

マー粒子Qの分散安定性及びインクの保存安定性、吐出性を向上させる観点から、ポリマー粒子Qの全構成単位中、1.0質量%以上であり、好ましくは1.5質量%以上、より好ましくは2.0質量%以上、更に好ましくは1.8質量%以上であり、そして、6.0質量%以下であり、好ましくは5.8質量%以下、より好ましくは5.5質量%以下、更に好ましくは5.3質量%以下である。

なお、構成単位中の含有量は、ポリマー粒子Qを製造する際のモノマーの仕込み量から計算することができる。

[0074] (メタ)アクリル酸エステル(q-2)由来の構成単位を与えるモノマーとしては、アルキル基を含有する(メタ)アクリル酸エステル及び芳香族基を含有する(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

アルキル基を含有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、炭素数1~22のアルキル基を有するものが好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸(イソ)プロピル、(メタ)アクリル酸(イソ又はターシャリー)ブチル、(メタ)アクリル酸(イソ)アミル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸(イソ)オクチル、(メタ)アクリル酸(イソ)デシル、(メタ)アクリル酸(イソ)ドデシル、(メタ)アクリル酸(イソ)ステアシル等が挙げられる。

なお、「(イソ又はターシャリー)」及び「(イソ)」は、これらの基が存在する場合としない場合の双方を意味し、これらの基が存在しない場合には、ノルマルを表す。

また、芳香族基を含有する(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル等が挙げられる。

上記(メタ)アクリル酸エステル(q-2)由来の構成単位を与えるモノマーの中では、好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、メタクリル酸

メチル及びアクリル酸 2-エチルヘキシルがより好ましい。

[0075] (メタ)アクリル酸エステル (q-2) 由来の構成単位の含有量は、乾燥後のインク膜の定着性の観点から、及び乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像を得る観点から、ポリマー粒子 Q の全構成単位中、好ましくは 94.0 質量%以上、より好ましくは 94.5 質量%以上であり、そして、99.0 質量%以下であり、好ましくは 98.0 質量%以下である。

(メタ)アクリル酸 (q-1) 由来の構成単位と (メタ)アクリル酸エステル (q-2) 由来の構成単位の合計の含有量は、上記と同様の観点から、ポリマー粒子 Q の全構成単位中、好ましくは 95.0 質量%以上、より好ましくは 96.0 質量%以上、更に好ましくは 98.0 質量%以上であり、そして、100.0 質量%以下である。

(メタ)アクリル酸エステル (q-2) 由来の構成単位に対する (メタ)アクリル酸 (q-1) 由来の構成単位の質量比 $[(q-1)/(q-2)]$ は、上記と同様の観点から、好ましくは 0.02 以上、より好ましくは 0.03 以上、更に好ましくは 0.04 以上であり、そして、好ましくは 0.20 以下、より好ましくは 0.15 以下、更に好ましくは 0.10 以下である。

[0076] ポリマー粒子 Q のガラス転移温度は、画像の定着性の観点から、好ましくは 10°C 以上であり、より好ましくは 20°C 以上、更に好ましくは 30°C 以上、より更に好ましくは 40°C 以上、より更に好ましくは 45°C 以上であり、そして、好ましくは 90°C 以下であり、より好ましくは 85°C 以下、更に好ましくは 80°C 以下、より更に好ましくは 78°C 以下である。ポリマー粒子 Q のガラス転移温度は、(メタ)アクリル酸 (q-1) 以外のモノマー、例えば (q-2) の種類や構成の比率を調整することにより所望の値に調整することができる。

ポリマー粒子 Q は、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。

[0077] (ポリマー粒子Qの合成)

ポリマー粒子Qは、(メタ)アクリル酸(q-1)及び(メタ)アクリル酸エステル(q-2)の混合物を公知の重合法により共重合させることによって製造される。例えば、重合法としては、好ましくは乳化重合法や懸濁重合法等が挙げられ、より好ましくは乳化重合法である。

重合の際には、重合開始剤を用いることができる。重合開始剤としては、過硫酸塩や水溶性アゾ重合開始剤等が挙げられ、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩が好ましい。

重合の際には、界面活性剤を用いることができる。界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤等が挙げられ、樹脂粒子の分散安定性を向上させる観点から、ノニオン性界面活性剤が好ましい。ノニオン性界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、オキシエチレン/オキシプロピレンブロックコポリマー等が挙げられ、樹脂粒子の分散安定性を向上させる観点から、ポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましい。

好ましい重合条件は、重合開始剤の種類等によって異なるが、重合温度は50℃以上90℃以下が好ましく、重合時間は1時間以上20時間以下であることが好ましい。また、重合雰囲気は、窒素ガス雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

[0078] 重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法により、生成したポリマーを単離することができる。また、得られたポリマーは、再沈澱、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去することができる。

ポリマー粒子Qは、インクへの配合性の観点から、重合反応に用いた溶剤を除去せずに、水を分散媒とするポリマー分散体として用いることが好ましい。

ポリマー粒子Qの分散体の固形分濃度は、顔料含有ポリマー粒子Pとイン

クに配合する観点から、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下である。

[0079] (ポリマー粒子Qの重量平均分子量)

本発明で用いられるポリマー粒子Qの重量平均分子量は、定着性の観点から、及び、低吸水性の媒体に印字した際に乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像を得る観点から、好ましくは100,000以上、より好ましくは200,000以上、更に好ましくは500,000以上であり、好ましくは2,500,000以下、より好ましくは1,000,000以下である。

(ポリマー粒子Qの平均粒径)

また、ポリマー粒子Qを含有する分散体中又は水系インク中のポリマー粒子Qの平均粒径は、水系インクの保存安定性、低吸水性の記録媒体に印字した際の印字濃度を向上させる観点から、好ましくは10nm以上、より好ましくは30nm以上、更に好ましくは50nm以上であり、そして、好ましくは300nm以下、より好ましくは200nm以下、更に好ましくは150nm以下、より更に好ましくは130nm以下である。

なお、ポリマー粒子Qの重量平均分子量と平均粒径は、実施例記載の方法により測定される。

[0080] (ポリマー粒子Qの市販の分散体)

市販のポリマー粒子Qの分散体としては、例えば、「Neocryl A1127」(DS M NeoResins社製、アニオン性自己架橋水系アクリル樹脂)、「ジョンクリル390」(BASFジャパン株式会社製)等のアクリル樹脂、「WBR-2018」「WBR-2000U」(大成ファインケミカル株式会社製)等のウレタン樹脂、「SR-100」、「SR102」(以上、日本エイアンドエル株式会社製)等のスチレン-ブタジエン樹脂、「ジョンクリル7100」、「ジョンクリル734」、「ジョンクリル538」(以上、BASFジャパン株式会社製)等のスチレン-アクリル樹脂及び「ビニブラン701」

(日信化学工業株式会社製)等の塩化ビニル系樹脂等が挙げられる。

ポリマー粒子Qの形態としては、ポリマー粒子Qを水中に分散した分散体が挙げられ、必要に応じて界面活性剤のような分散剤を含有していてもよい。ポリマー粒子Qの分散体は、インクジェットノズルから吐出されたインク液滴を記録媒体に定着させ、乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像を得るための、定着エマルジョンとしても作用する。

ポリマー粒子Qを含有する分散体中のポリマー粒子Qの含有量は、ポリマー粒子Qの分散安定性、インク配合時の利便性の観点から、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上が更に好ましく、そして、70質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましく、55質量%以下が更に好ましい。

[0081] 水不溶性ポリマー粒子Qを用いる場合、水系インク中のポリマー粒子Qの含有量は、定着性の観点、及び低吸水性の記録媒体に印字した際の乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像を得る観点から、1.0質量%以上であり、好ましくは1.2質量%以上、より好ましくは1.4質量%以上、更に好ましくは1.6質量%以上、より更に好ましくは1.8質量%以上であり、そして、好ましくは4.0質量%以下、より好ましくは3.8質量%以下、更に好ましくは3.6質量%以下、より更に好ましくは3.2質量%以下、より更に好ましくは3.0質量%以下である。

[0082] 水不溶性ポリマー粒子Qに対する顔料の質量比〔顔料／水不溶性ポリマー粒子Q〕は、低吸水性の記録媒体に印字した印字物の乾燥性を早め、乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像を得る観点、印字濃度を向上させる観点、及び乾燥インクの紙面上での定着性を向上させる観点から、好ましくは0.3以上、より好ましくは0.5以上、更に好ましくは0.7以上であり、そして、好ましくは4.0以下、より好ましくは3.0以下、更に好ましくは2.5以下である。

[0083] <有機溶媒(D)>

本発明の水系インクは、低吸水性の記録媒体に印刷した場合のドットの拡

がりによる画像均一性を向上させる観点から、有機溶媒（D）を含有する。

[0084] 有機溶媒（D）の水系インク中の含有量は、インクの吐出性を向上させる観点から、好ましくは20質量%以上、より好ましくは25質量%以上、更により好ましくは28質量%以上である。また、水系インクの保存安定性を向上させる観点、低吸水性の記録媒体に印字した印字物の乾燥性を早め、乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像を得る観点から、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更により好ましくは45質量%以下である。

[0085] 有機溶媒（D）は、低吸水性の記録媒体に印刷した場合の乾燥性を向上する観点から、沸点90℃以上の1種以上の有機溶媒を含有し、有機溶媒（D）の沸点は、各有機溶媒の含有量（質量%）で重み付けした加重平均値で150℃以上230℃以下である。有機溶媒（D）として、2種以上の有機溶媒を用いる場合は、沸点の異なる複数の有機溶媒を用いることが好ましい。

[0086] 有機溶媒（D）の沸点の加重平均値は、インクジェットノズル中でのインクの乾燥を防止する観点から、150℃以上であり、好ましくは160℃以上、より好ましくは180℃以上であり、そして、低吸水性の記録媒体に印字した印字物の乾燥性を早め、乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像を得る観点から、230℃以下であり、好ましくは225℃以下、より好ましくは215℃以下、更に好ましくは210℃以下、より更に好ましくは200℃以下である。

沸点の低い有機溶媒ほど、特定の温度における飽和蒸気圧が高く、蒸発速度も速くなる。また、特定の温度における蒸発速度が速い有機溶媒の割合が多いほど、特定の温度における混合有機溶媒の蒸発速度は速くなる。したがって、有機溶媒（D）の沸点の加重平均値は、混合溶媒の蒸発速度の指標となる。

[0087] 有機溶媒（D）として使用する化合物は、例えば、多価アルコール、多価アルコールアルキルエーテル、含窒素複素環化合物、アミド、アミン、含硫黄化合物等が挙げられ、水系インクの保存安定性及び吐出性を向上させる観

点から、多価アルコール及び多価アルコールアルキルエーテルから選ばれる1種以上が好ましく、多価アルコールがより好ましい。多価アルコールは多価アルコールの概念に含まれる複数を混合して用いることができ、多価アルコールアルキルエーテルも同様に複数を混合して用いることができる。

有機溶媒(D)中の、多価アルコール及び多価アルコールアルキルエーテルから選ばれる1種以上の含有量は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が更に好ましく、実質的に100質量%が更に好ましく、100質量%がより更に好ましい。

[0088] 多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール(沸点197℃)、ジエチレングリコール(沸点244℃)、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール(沸点188℃)、ジプロピレングリコール(沸点232℃)、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール(沸点210℃)、1,3-ブタンジオール(沸点208℃)、1,4-ブタンジオール(沸点230℃)、3-メチル-1,3-ブタンジオール(沸点203℃)、1,5-ペンタンジオール(沸点242℃)、1,6-ヘキサジオール(沸点250℃)、2-メチル-2,4-ペンタンジオール(沸点196℃)、1,2,6-ヘキサントリオール(沸点178℃)、1,2,4-ブタントリオール(沸点190℃)、1,2,3-ブタントリオール(沸点175℃)、ペトリオール(沸点216℃)等が挙げられる。また、トリエチレングリコール(沸点285℃)、トリプロピレングリコール(沸点273℃)、グリセリン(沸点290℃)等を沸点が250℃未満の化合物、好ましくは沸点が230℃未満の化合物と組み合わせて用いることができる。これらの中では、低吸水性の記録媒体に印字する際に、吐出性、紙面上での乾燥性の観点から、エチレングリコール、プロピレングリコール及びジエチレングリコールが好ましく、エチレングリコール及びプロピレングリコールがより好ましい。

[0089] 多価アルコールアルキルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル(沸点135℃)、エチレングリコールモノブチルエー

テル（沸点171℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点194℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（沸点202℃）、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル（沸点207℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点230℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点122℃）、トリエチレングリコールモノイソブチルエーテル（沸点160℃）、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点158℃）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（沸点133℃）、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル（沸点227℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点90℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点100℃）、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。また、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点276℃）等を沸点が250℃未満の化合物、好ましくは沸点が230℃未満の化合物と組み合わせて用いることができる。これらの中では、低吸水性の記録媒体に印字する際に、吐出性、乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像を得る観点から、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましく、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテルがより好ましい。

[0090] 含窒素複素環化合物としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（沸点202℃）、2-ピロリドン（沸点245℃）、1,3-ジメチルイミダゾリジノン（沸点220℃）、ε-カプロラクタム（沸点136℃）等が挙げられる。

アミドとしては、例えば、ホルムアミド（沸点210℃）、N-メチルホルムアミド（沸点199℃）、N,N-ジメチルホルムアミド（沸点153℃）等が挙げられる。

アミンとしては、例えば、モノエタノールアミン（沸点170℃）、ジエタノールアミン（沸点217℃）、トリエタノールアミン（沸点208℃）トリエチルアミン（沸点90℃）等が挙げられる。

含硫黄化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド（沸点189℃）等が挙げられる。また、スルホラン（沸点285℃）及びチオジグリコール（沸点282℃）等を沸点が250℃未満の化合物、好ましくは沸点が230℃未満の化合物と組み合わせて用いることができる。

[0091] これらの中でも、低吸水性の記録媒体に印字する際に、吐出性、紙面上でのインクの乾燥性の観点から、エチレングリコール、プロピレングリコール及びジエチレングリコールモノイソプロピルエーテルから選ばれる1種以上を含有することが好ましく、エチレングリコール及びプロピレングリコールから選ばれる1種以上を含有することがより好ましい。

エチレングリコール、プロピレングリコール及びジエチレングリコールモノイソプロピルエーテルの合計の水系インク中の含有量は、低吸水性の記録媒体に印字した際に、吐出性、紙面上でのインクの乾燥性の観点から、15質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、23質量%以上が更に好ましく、また、同様の観点から、55質量%以下が好ましく、45質量%以下がより好ましく、40質量%以下が更に好ましい。

また、低吸水性の記録媒体に印字する際に、吐出性、紙面上でのインクの乾燥性の観点から、多価アルコール2種以上の併用、多価アルコールアルキルエーテル2種以上の併用、及び多価アルコール1種以上と多価アルコールアルキルエーテル1種以上の併用が好ましく、多価アルコール類種以上の併用、及び多価アルコール1種以上と多価アルコールアルキルエーテル1種以上の併用がより好ましく、多価アルコール2種以上の併用が更に好ましく、プロピレングリコールとジエチレングリコールとの併用がより更に好ましい。

プロピレングリコール及びジエチレングリコールの合計の水系インク中の含有量は、低吸水性の記録媒体に印字した際に、吐出性、紙面上でのインクの乾燥性の観点から、15質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、23質量%以上が更に好ましく、また、同様の観点から、55質量%以下が好ましく、45質量%以下がより好ましく、40質量%以下が更に

好ましい。

プロピレングリコールの水系インク中の含有量は、上記と同様の観点から、10質量%以上が好ましく、13質量%以上がより好ましく、17質量%以上が更に好ましく、また、55質量%以下が好ましく、45質量%以下がより好ましく、40質量%以下が更に好ましい。

[0092] <その他の成分>

本発明の水系インクには、通常用いられる湿潤剤、浸透剤、分散剤、界面活性剤、粘度調整剤、消泡剤、防腐剤、防黴剤、防錆剤等を添加することができる。

[0093] [水系インクの製造方法]

本発明の水系インクは、顔料水分散体、非イオン界面活性剤(A)、非イオン界面活性剤(B)、ポリエーテル変性シリコーン(C)、有機溶媒(D)、水、及び必要に応じて、ポリマー粒子Q等を混合し、攪拌することによって得ることができる。

[0094] (水の含有量)

水の含有量は、低吸水性の記録媒体に印字する際に、印字濃度、吐出性等の観点、及び水系インクの保存安定性を向上させる観点から、水系インク中、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは40質量%以上である。また、インクの吐出性を向上させる観点から、好ましくは75質量%以下である。顔料、ポリマー粒子Q、有機溶媒(D)及び水以外の他の成分をインク中に含有する場合は、水の含有量の一部を他の成分に置き換えて含有することができる。

[0095] [インク物性]

水系インクの32℃の粘度は、水系インクの吐出性を向上させる観点から、好ましくは2.0 mPa·s以上、より好ましくは3.0 mPa·s以上、更により好ましくは5.0 mPa·s以上である。また、水系インクの保存安定性及び吐出性を向上させる観点から、好ましくは12 mPa·s以下、より好ましくは9.0 mPa·s以下、更に好ましくは7.0 mPa·s

以下である。

水系インクのpHは、水系インクの保存安定性及び吐出性を向上させる観点及び低吸水性の記録媒体に印字した際に、ドット径の広がり、印字濃度、耐擦過性を向上させる観点から、好ましくは7.0以上、より好ましくは8.0以上、更により好ましくは8.5以上である。また、部材耐性、皮膚刺激性の観点から、pHは好ましくは11.0以下、より好ましくは10.0以下、更により好ましくは9.5以下である。

[0096] [インクジェット記録方法]

本発明のインクジェット記録方法は、上記で得られた水系インクを用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法であって、該記録媒体と純水との接触時間100m秒における該記録媒体の吸水量が、 0 g/m^2 以上 10 g/m^2 以下であることを特徴とする。

インクジェット記録装置としては、サーマル式及びピエゾ式があるが、本発明においては、ピエゾ式がより好ましい。

本発明で用いる記録媒体の吸水量は、該記録媒体と純水との接触時間100m秒における該記録媒体の吸水量として 0 g/m^2 以上 10 g/m^2 以下、好ましくは 0 g/m^2 以上 6 g/m^2 以下である。

なお、前記の吸水量は、実施例に記載の方法により測定される。

[0097] 本発明で用いる記録媒体としては、低吸水性のコート紙及びフィルムが挙げられる。

コート紙としては、例えば、汎用光沢紙「OKトップコートプラス」（王子製紙株式会社製、坪量 104.7 g/m^2 、接触時間100m秒における吸水量（以下の吸水量は同じ） 4.9 g/m^2 ）、多色フォームグロス紙（王子製紙株式会社製、 104.7 g/m^2 、吸水量 5.2 g/m^2 ）、UPM Finesse Gloss（UPM社製、 115 g/m^2 、吸水量 3.1 g/m^2 ）、UPM Finesse Matt（UPM社製、 115 g/m^2 、吸水量 4.4 g/m^2 ）、TerraPress Silk（Stora Enso社製、 80 g/m^2 、吸水量 4.1 g/m^2 ）、LumiArt（Stora Enso社製、 90 g/m^2 ）等が挙げられる。

フィルムとしては、例えば、ポリエステルフィルム、塩化ビニルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム等が挙げられる。これらのフィルムは、必要に応じてコロナ処理等の表面処理を行っていてもよい。

一般的に入手できるフィルムとしては、例えば、ルミラーT60（東レ株式会社製、ポリエチレンテレフタレート、厚み125 μm 、吸水量2.3g/m²）、PVC80B P（リンテック株式会社製、塩化ビニル、吸水量1.4g/m²）、カィナスKEE70CA（リンテック株式会社製、ポリエチレン）、ユポSG90 PAT1（リンテック株式会社製、ポリプロピレン）、ボニールRX（興人フィルム&ケミカルズ株式会社製、ナイロン）等が挙げられる。

[0098] 上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の水系インク、及びインクジェット記録方法を開示する。

<1> 顔料と、水不溶性ポリマーと、HLBが0以上5以下のアセチレングリコール系の非イオン界面活性剤（A）と、HLBが6以上20以下の非イオン界面活性剤（B）と、25 $^{\circ}\text{C}$ における動粘度が30mm²/s以上190mm²/s以下のポリエーテル変性シリコーン（C）と、有機溶媒（D）とを含有し、有機溶媒（D）の沸点の加重平均値が150 $^{\circ}\text{C}$ 以上230 $^{\circ}\text{C}$ 以下である、水系インク。

[0099] <2> 水系インク中の顔料の含有量が、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、更に好ましくは3質量%以上であり、そして、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは6質量%以下である、前記<1>に記載の水系インク。

<3> 顔料と水不溶性ポリマーpが、顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子Pの形態である、前記<1>又は<2>に記載の水系インク。

<4> 水不溶性ポリマーpが、イオン性モノマー（p-1）由来の構成単位、芳香族環を有する疎水性モノマー（p-2）由来の構成単位、及び前記式（1）で表される親水性ノニオン性モノマー（p-3）由来の構成単位か

ら選ばれる1種以上を含有するビニル系ポリマーである、前記<1>~<3>のいずれかに記載の水系インク。

<5> 水不溶性ポリマーp中のイオン性モノマー(p-1)由来の構成単位の含有量が、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは8質量%以上、より更に好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下、より更に好ましくは20質量%以下である、前記<4>に記載の水系インク。

<6> 水不溶性ポリマーp中の芳香族環を有する疎水性モノマー(p-2)由来の構成単位の含有量が、好ましくは15質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは37質量%以上、より更に好ましくは45質量%以上であり、そして、好ましくは84質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは74質量%以下、より更に好ましくは70質量%以下である、前記<4>又は<5>に記載の水系インク。

<7> 水不溶性ポリマーp中のスチレン系マクロモノマー由来の構成単位の含有量が、好ましくは5質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは20質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である、前記<4>~<6>のいずれかに記載の水系インク。

<8> 水不溶性ポリマーp中の親水性ノニオン性モノマー(p-3)由来の構成単位の含有量が、好ましくは13質量%以上、より好ましくは15質量%以上、更に好ましくは18質量%以上、より更に好ましくは20質量%以上であり、そして、好ましくは45質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは38質量%以下、より更に好ましくは35質量%以下である、前記<4>~<7>のいずれかに記載の水系インク。

[0100] <9> 水不溶性ポリマーpが、モノマー(p-1)、(p-2)及び(p-3)を含有し、[(p-1)成分/[(p-2)成分+(p-3)成分]]の質量比が、好ましくは0.03以上、より好ましくは0.05以上、更

に好ましくは0.10以上であり、そして、好ましくは0.50以下、より好ましくは0.40以下、更に好ましくは0.30以下である、前記<4>~<8>のいずれかに記載の水系インク。

<10> 顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子Pの水系インク中の含有量が、好ましくは1.4質量%以上、より好ましくは2.8質量%以上、更に好ましくは4.2質量%以上であり、そして、好ましくは2.1質量%以下、より好ましくは1.4質量%以下、更に好ましくは8.4質量%以下である、前記<3>~<9>のいずれかに記載の水系インク。

<11> 水不溶性ポリマーpの水系インク中の含有量が、好ましくは0.4質量%以上、より好ましくは0.8質量%以上、更に好ましくは1.2質量%以上であり、そして、好ましくは6質量%以下、より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは2.4質量%以下である、前記<3>~<10>のいずれかに記載の水系インク。

[0101] <12> 界面活性剤(A)のHLBが、好ましくは5.0以下、より好ましくは4.9以下、更に好ましくは4.8以下であり、そして、好ましくは2.0以上、より好ましくは2.5以上、更に好ましくは2.8以上である、前記<1>~<11>のいずれかに記載の水系インク。

<13> 界面活性剤(A)のエチレンオキシドの平均付加モル数が、好ましくは0以上であり、そして、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.5以下、更に好ましくは2.0以下、より更に好ましくは1.5以下である、前記<1>~<12>のいずれかに記載の水系インク。

<14> 界面活性剤(A)が、エチレンオキシドの平均付加モル数が0以上3.0以下のアセチレングリコールである、前記<1>~<13>のいずれかに記載の水系インク。

<15> 界面活性剤(A)が、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール、及び2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオールから選ばれる1種以上のアセチレングリコール、及び前記アセチレングリコールのエチレ

ンオキシド付加物から選ばれる1種以上であり、好ましくは2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、及び2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのエチレンオキシド付加物から選ばれる1種以上であり、より好ましくは2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールである、前記<1>~<14>のいずれかに記載の水系インク。

<16> 界面活性剤(A)の含有量が、水系インク中、好ましくは0.4質量%以上、より好ましくは0.6質量%以上、更に好ましくは0.8質量%以上であり、そして、好ましくは4.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下、更に好ましくは2.8質量%以下、より更に好ましくは2.0質量%以下である、前記<1>~<15>のいずれかに記載の水系インク。

[0102] <17> 界面活性剤(B)のHLBが、好ましくは8以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは12以上、より更に好ましくは13以上であり、そして、好ましくは19以下、より好ましくは18.5以下、更に好ましくは17.5以下、より更に好ましくは17以下、より更に好ましくは16.5以下、より更に好ましくは16以下である、前記<1>~<16>のいずれかに記載の水系インク。

<18> 界面活性剤(B)が、アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物、アルコールのアルキレンオキシド付加物、及び脂肪酸アルカノールアミドから選ばれる1種以上であり、好ましくはアセチレングリコールのエチレンオキシド付加物、及びアルコールのアルキレンオキシド付加物から選ばれる1種以上である、前記<1>~<17>のいずれかに記載の水系インク。

<19> 界面活性剤(B)が、エチレンオキシドの平均付加モル数が5.0以上40.0以下であるアセチレングリコールのエチレンオキシド付加物、及び炭素数6以上30以下のアルコールのアルキレンオキシド付加物から選ばれる1種以上である、前記<1>~<18>のいずれかに記載の水系イ

ンク。

<20> 界面活性剤 (B) が、エチレンオキシドの平均付加モル数が、好ましくは5.0以上、より好ましくは6.0以上、更に好ましくは7.0以上、より更に好ましくは8.0以上であり、そして、好ましくは40.0以下、より好ましくは38.0以下、更に好ましくは36.0以下、より更に好ましくは34.0以下、より更に好ましくは32.0以下であるアセチレングリコールのエチレンオキシド付加物である、前記<1>~<19>のいずれかに記載の水系インク。

<21> 界面活性剤 (B) が、炭素数が6以上、好ましくは8以上、より好ましくは10以上、更に好ましくは12以上であり、そして、炭素数が30以下、好ましくは24以下、より好ましくは22以下、更に好ましくは20以下であるアルコールのアルキレンオキシド付加物である、前記<1>~<20>のいずれかに記載の水系インク。

[0103] <22> 界面活性剤 (B) の含有量が、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1.0質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上、より更に好ましくは1.8質量%以上であり、そして、好ましくは9.0質量%以下、より好ましくは6.0質量%以下、更に好ましくは5.0質量%以下、より更に好ましくは4.5質量%以下、より更に好ましくは3.0質量%以下である、前記<1>~<21>のいずれかに記載の水系インク。

<23> 水系インク中の界面活性剤 (A) 及び (B) の合計含有量が、好ましくは1.5質量%以上、より好ましくは1.8質量%以上、更に好ましくは2.0質量%以上であり、そして、好ましくは9.0質量%以下、より好ましくは6.0質量%以下、更に好ましくは5.0質量%以下、より更に好ましくは4.0質量%以下である、前記<1>~<22>のいずれかに記載の水系インク。

<24> 界面活性剤 (B) に対する界面活性剤 (A) の質量比 [界面活性剤 (A) / 界面活性剤 (B)] が、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.2以上であり、更に好ましくは0.3以上であり、そして、好ましくは

3. 0以下、より好ましくは2. 0以下、更に好ましくは1. 0以下である、前記<1>~<23>のいずれかに記載の水系インク。

<25> 水系インク中の界面活性剤(A)、界面活性剤(B)及びその他の界面活性剤の合計含有量が、好ましくは1. 5質量%以上、より好ましくは1. 8質量%以上、更に好ましくは2. 0質量%以上であり、そして、好ましくは10. 0質量%以下、より好ましくは7. 0質量%以下、更に好ましくは5. 5質量%以下、より更に好ましくは4. 0質量%以下である、前記<1>~<24>のいずれかに記載の水系インク。

[0104] <26> ポリエーテル変性シリコーン(C)の25℃における動粘度が、好ましくは40 mm²/s以上、より好ましくは50 mm²/s以上、更に好ましくは60 mm²/s以上であり、そして、好ましくは185 mm²/s以下、より好ましくは180 mm²/s以下、更に好ましくは175 mm²/s以下、より更に好ましくは160 mm²/s以下、より更に好ましくは140 mm²/s以下である、前記<1>~<25>のいずれかに記載の水系インク。

<27> ポリエーテル変性シリコーン(C)の水系インク中の含有量は、好ましくは0. 01質量%以上、より好ましくは0. 02質量%以上、更に好ましくは0. 03質量%以上であり、そして、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下、より更に好ましくは0. 8質量%以下、より更に好ましくは0. 3質量%以下、より更に好ましくは0. 2質量%以下、より更に好ましくは0. 1質量%以下である、前記<1>~<26>のいずれかに記載の水系インク。

<28> ポリエーテル変性シリコーン(C)の量に対する界面活性剤(A)と界面活性剤(B)との合計量の質量比{[(A)+(B)]/(C)}が、好ましくは0. 5以上、より好ましくは1以上、更に好ましくは2. 5以上、より更に好ましくは5以上、より更に好ましくは10以上、より更に好ましくは20以上であり、そして、好ましくは400以下、より好ましくは300以下、更に好ましくは200以下、より更に好ましくは100以下

、より更に好ましくは80以下である、前記<1>~<27>のいずれかに記載の水系インク。

<29> 更に、水不溶性ポリマー粒子を含有する、前記<1>~<28>のいずれかに記載の水系インク。

[0105] <30> 有機溶媒(D)の沸点の加重平均値が、好ましくは160℃以上、より好ましくは180℃以上であり、そして、好ましくは225℃以下、より好ましくは215℃以下、更に好ましくは210℃以下、より更に好ましくは200℃以下である、前記<1>~<29>のいずれかに記載の水系インク。

<31> 好ましくはエチレングリコール、プロピレングリコール及びジエチレングリコールモノイソプロピルエーテルから選ばれる1種以上、より好ましくはエチレングリコール及びプロピレングリコールから選ばれる1種以上を含有する、前記<1>~<30>のいずれかに記載の水系インク。

<32> エチレングリコール、プロピレングリコール及びジエチレングリコールモノイソプロピルエーテルの合計の水系インク中の含有量が、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは23質量%以上であり、そして、好ましくは55質量%以下、より好ましくは45質量%以下、更に好ましくは40質量%以下である、前記<30>に記載の水系インク。

<33> 有機溶媒(D)として、プロピレングリコールを水系インク中に10質量%以上、好ましくは13質量%以上、より好ましくは17質量%以上であり、そして、好ましくは55質量%以下、より好ましくは45質量%以下、更に好ましくは40質量%以下含有する、前記<1>~<32>のいずれかに記載の水系インク。

<34> 前記<1>~<33>のいずれかに記載の水系インクのインクジェット印刷用の水系インクとしての使用。

<35> 前記<1>~<33>のいずれかに記載の水系インクを用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法であって、該記録媒体と純水との

接触時間100m秒における該記録媒体の吸水量が、 0 g/m^2 以上 10 g/m^2 以下、好ましくは 0 g/m^2 以上 6 g/m^2 以下である、インクジェット記録方法。

実施例

[0106] 以下の製造例、実施例及び比較例において、「部」及び「%」は特記しない限り「質量部」及び「質量%」である。なお、水不溶性ポリマーの重量平均分子量、顔料含有ポリマー粒子の平均粒径、顔料水分散体の固形分濃度、及び記録媒体の吸水量の測定方法は、以下のとおりである。

[0107] (1) 水不溶性ポリマーの重量平均分子量の測定

N, N-ジメチルホルムアミドに、リン酸及びリチウムブロマイドをそれぞれ 60 mmol/L と 50 mmol/L の濃度となるように溶解した液を溶離液として、ゲル浸透クロマトグラフィー法〔東ソー株式会社製GPC装置(HLC-8120GPC)、東ソー株式会社製カラム(TSK-GEL、 α -M \times 2本)、流速： 1 mL/min]により、標準物質として、予め分子量が既知の単分散ポリスチレンを用いて測定した。

[0108] (2) 顔料含有ポリマー粒子P及びポリマー粒子Qの平均粒径の測定

レーザー粒子解析システム「ELS-8000」(大塚電子株式会社製)を用いてキュムラント解析を行い測定した。測定条件は、温度 25°C 、入射光と検出器との角度 90° 、積算回数100回であり、分散溶媒の屈折率として水の屈折率(1.333)を入力した。測定濃度は、 5×10^{-3} 質量%(固形分濃度換算)で行った。

(3) 顔料水分散体の固形分濃度の測定

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

[0109] (4) 記録媒体と純水との接触時間100m秒における記録媒体の吸水量
自動走査吸液計（熊谷理機工業株式会社製、KM500win）を用いて、23℃、相対湿度50%の条件下にて、純水の接触時間100msにおける転移量を測定し、100m秒の吸水量とした。測定条件を以下に示す。

「Spiral Method」

Contact Time : 0.010~1.0(sec)

Pitch (mm) : 7

Length Per Sampling (degree) : 86.29

Start Radius (mm) : 20

End Radius (mm) : 60

Min Contact Time (ms) : 10

Max Contact Time (ms) : 1000

Sampling Pattern (1-50) : 50

Number of Sampling Points (> 0) : 19

「Square Head」

Slit Span (mm) : 1

Slit Width (mm) : 5

[0110] 製造例1（水不溶性ポリマーp溶液の製造）

2つの滴下ルート1及び2を備えた反応容器内に、表1の「初期仕込みモノマー溶液」に示すモノマー、溶媒（メチルエチルケトン）、重合連鎖移動剤（2-メルカプトエタノール）を入れて混合し、窒素ガス置換を行い、初期仕込みモノマー溶液を得た。

一方、表1の「滴下モノマー溶液1」に示すモノマー、溶媒、重合開始剤（2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、和光純薬工業株式会社製、商品名：V-65）、重合連鎖移動剤を混合して、滴下モノマー溶液1を得、滴下ルート1中に入れて、窒素ガス置換を行った。

また、表1の「滴下モノマー溶液2」に示すモノマー、溶媒、重合開始剤、重合連鎖移動剤を混合して、滴下モノマー溶液2を得、滴下ルート2中に入れて、窒素ガス置換を行った。

窒素雰囲気下、反応容器内の初期仕込みモノマー溶液を攪拌しながら77℃に維持し、滴下ルート1中の滴下モノマー溶液1を3時間かけて徐々に反

応容器内に滴下した。次いで滴下ポート 2 中の滴下モノマー溶液 2 を 2 時間かけて徐々に反応容器内に滴下した。滴下終了後、反応容器内の混合溶液を 77℃で 0.5 時間攪拌した。

次いで前記の重合開始剤 (V-65) 0.6 部をメチルエチルケトン 27.0 部に溶解した重合開始剤溶液を調製し、該混合溶液に加え、77℃1 時間攪拌することで熟成を行った。前記重合開始剤溶液の調製、添加及び熟成を更に 5 回行った。次いで反応容器内の反応溶液を 80℃に 1 時間維持し、メチルエチルケトンを加えて水不溶性ポリマー p の溶液 (固形分濃度: 40.8%) を得た。

得られた水不溶性ポリマー p の重量平均分子量は 52,700 であった。また、得られた水不溶性ポリマー p を 105℃で 2 時間乾燥させ、恒量に達したポリマーを、水に 5×10^{-3} 質量% (固形分濃度換算) で溶解させたときの、平均粒径は 89 nm であった。

[0111] なお、表 1 中のモノマーの詳細は下記のとおりである。

スチレンマクロマー: 東亜合成株式会社製「AS-6(S)」、(有効分濃度 50 質量%、数平均分子量 6000)

M-40G: メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、新中村化学工業株式会社製、NK エステル M-40G (エチレンオキシド平均付加モル数: 4、末端: メトキシ基)

[0112] [表1]

表 1

		初期仕込み モノマー溶液 (部)	滴下 モノマー溶液1 (部)	滴下 モノマー溶液2 (部)
(p-1) イオン性モノマー	メタクリル酸	—	51.2	12.8
(p-2) 疎水性モノマー	スチレン	17.6	140.8	17.6
	スチレンマクロマー	12.0	108.0	—
(p-3) 親水性モノマー	NK エステル M-40G	10.0	80.0	10.0
溶媒	メチルエチルケトン	6.0	66.0	48.0
重合開始剤	V-65	—	3.2	0.8
重合連鎖移動剤	2-メルカプトエタノール	0.08	0.56	0.16

[0113] 製造例 2 (カーボンブラックを含有する水不溶性ポリマー粒子の水分散体の製造)

(1) 製造例 1 で得られた水不溶性ポリマー p 溶液 (固形分濃度 40.8%) 157.6 g を、メチルエチルケトン (MEK) 60.4 g と混合し、水不溶性ポリマー p の MEK 溶液を得た。容積が 2 L のディスパーに該水不溶性ポリマー p の MEK 溶液を投入し、1400 rpm の条件で攪拌しながら、イオン交換水 448.3 g、5 N 水酸化ナトリウム水溶液 19.5 g、及び 25% アンモニア水溶液 1.5 g を添加して、水酸化ナトリウムによる中和度が 85%、アンモニアによる中和度が 40% となるように調整し、0°C の水浴で冷却しながら、1400 rpm で 15 分間攪拌した。次いで顔料 (カーボンブラック、キャボット社製「Monarch 717」) 150 g を加え、7000 rpm で 3 時間攪拌した。得られた顔料混合物をマイクロフルイダイザー「M-110EH-30XP」(Microfluidics 社製) を用いて 150 MPa の圧力で 20 パス分散処理し、得られた分散処理物を得た。固形分濃度は 21.0 質量% であった。

(2) 前記工程で得られた分散処理物 1000 g を 2 L ナスフラスコに入れ、イオン交換水 400 g を加え (固形分濃度 15.0 質量%)、回転式蒸留装置「ロータリーエバポレーター N-1000S」(東京理化器械株式会社製) を用いて、回転数 50 rpm で、32°C に調整した温浴中、0.09 MPa の圧力で 3 時間保持して、有機溶媒を除去した。更に、温浴を 62°C に調整し、圧力を 0.07 MPa に下げて固形分濃度 25.0 質量% になるまで濃縮した。

(3) 得られた濃縮物を 500 ml アングルローターに投入し、高速冷却遠心機「himac CR22G」(日立工機株式会社製、設定温度 20°C) を用いて 7000 rpm で 20 分間遠心分離した後、液層部分を 5 μm のメンブランフィルター「Minisart」(Sartorius 社製) で濾過した。

ろ液 400 g (カーボンブラック 68.6 g、水不溶性ポリマー p 29.4 g) にイオン交換水 44.56 g を添加し、更にプロキセル LVS (アー

チケミカルズジャパン株式会社製：防黴剤、有効分20%) 0.89gを添加し、70℃で1時間攪拌した。25℃に冷却後、前記5 μ mフィルターでろ過し、更に固形分濃度は22.0質量%になるようにイオン交換水を加えて、顔料を含有する水不溶性ポリマーpの水分散体を得た。

得られた水分散体中の顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子Pの平均粒径は90nmであった。

[0114] 製造例3 (水不溶性ポリマー粒子Qの製造)

滴下ロートを備えた反応容器内に、メタクリル酸0.5g、メタクリル酸メチル14.5g、アクリル酸2-エチルヘキシル5.0g、ラテムルE-118B (ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム11.1g、花王株式会社製、界面活性剤)、重合開始剤である過硫酸カリウム (和光純薬工業株式会社製) 0.2g、イオン交換水282.8gを入れて混合し、窒素ガス置換を行い、初期仕込みモノマー溶液を得た。また、メタクリル酸9.5g、メタクリル酸メチル275.5g、アクリル酸2-エチルヘキシル95.0g、ラテムルE-118B 35.1g、過硫酸カリウム0.6g、イオン交換水183.0を混合して、滴下モノマー溶液を得、滴下ポート内に入れて、窒素ガス置換を行った。

窒素雰囲気下、反応容器内の初期仕込みモノマー溶液を攪拌しながら室温から80℃に30分かけて昇温し、80度に維持したまま、滴下ポート中のモノマーを3時間かけて徐々に反応容器内に滴下した。滴下終了後、反応容器内の温度を維持したまま、1時間攪拌した。次いで200メッシュでろ過し、水不溶性ポリマー粒子Q (平均粒径100nm) を得た。

[0115] 実施例1 (水系インクの製造)

製造例2で得られたカーボンブラックを含有する水不溶性ポリマー粒子の水分散体及び製造例3で得られた水不溶性ポリマー粒子Qを用いて、インク中に顔料4質量%、水不溶性ポリマー粒子Qが2.0質量%となるように以下の組成Aにて配合し、得られた混合液を前記5 μ mフィルターで濾過して水系インクを得た。結果を表2に示す。

[0116] [組成A]

カーボンブラックを含有する水分散体（固形分22質量%） 26.00g

水不溶性ポリマー粒子Q（メタクリル酸メチル／2-エチルヘキシルアクリレート／メタクリル酸の共重合体（以下、MMA／2-EHA／MAAという）、固形分40.0質量%、平均粒径100nm） 5.00g

サーフィノール104PG-50（日信化学工業株式会社製、オキシエチレンの平均付加モル数が0のアセチレングリコール（50%）、プロピレングリコール（50%）、有効分50%） 2.0g

非イオン界面活性剤（A） 1.0g

非イオン界面活性剤（B） 2.0g

ポリエーテル変性シリコーン（C） 0.05g

有機溶媒（D）：プロピレングリコール（和光純薬工業株式会社製） 30.00g

合計量が100gとなるようイオン交換水（残部：34.95g）を添加した。

[0117] 表2に示す非イオン界面活性剤（A）、（B）、及びポリエーテル変性シリコーン（C）、有機溶媒（D）の詳細は、以下のとおりである。

[非イオン界面活性剤（A）]

・S104：サーフィノール104；2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール

・S420：サーフィノール420；サーフィノール104のエチレンオキシド（20%）付加物、エチレンオキシド平均付加モル数：1.3

[0118] [非イオン界面活性剤（B）]

・S465：サーフィノール465；サーフィノール104のエチレンオキシド（65%）付加物、エチレンオキシド平均付加モル数：10

・S485：サーフィノール485；サーフィノール104のエチレンオキシド（85%）付加物、エチレンオキシド平均付加モル数：33

・ E 1 2 0 : エマルゲン 1 2 0、ラウリルアルコールのエチレンオキシド付加物、HLB : 1 5 . 3

・ E 1 4 7 : エマルゲン 1 4 7、ラウリルアルコールのエチレンオキシド付加物、HLB : 1 6 . 3

・ E 1 5 0 : エマルゲン 1 5 0、ラウリルアルコールのエチレンオキシド付加物、HLB : 1 8 . 4

なお、「サーフィノール」シリーズは日信化学工業株式会社及びAir Products & Chemicals社であり、「エマルゲン」シリーズは花王株式会社製である。

[0119] [ポリエーテル変性シリコーン (C)]

・ KF - 6 2 0 4 : 動粘度 : $70 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、HLB : 1 0

・ KF - 3 5 1 A : 動粘度 : $70 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、HLB : 1 2

・ KF - 6 4 2 : 動粘度 : $50 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、HLB : 1 2

・ KF - 6 0 1 1 : 動粘度 : $130 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、HLB : 1 2

・ KF - 3 5 5 A : 動粘度 : $150 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、HLB : 1 2

・ SAG 0 0 5 : 日信化学工業株式会社製、シルフェイス SAG 0 0 5、動粘度 : $170 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、HLB : 7

・ KF - 3 5 4 L : 動粘度 : $200 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、HLB : 1 6

・ KF - 6 4 0 : 動粘度 : $20 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、HLB : 1 2

・ KF - 6 4 3 : 動粘度 : $19 \text{ mm}^2 / \text{s}$ 、HLB : 1 4

なお、「KF」シリーズは信越化学工業株式会社製のポリエーテル変性シリコーンである。

[0120] [有機溶媒 (D)]

・ PG (和光純薬工業株式会社製、プロピレングリコール)

・ i PDG (日本乳化剤株式会社製、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル)

・ 1, 3 PDO : 和光純薬工業株式会社製、1, 3-プロパンジオール

・ EG : 和光純薬工業株式会社製、エチレングリコール

・ B T G : 日本乳化剤株式会社製、トリエチレングリコールモノブチルエーテル

・ D E G : 和光純薬工業株式会社製、ジエチレングリコール

・ G L Y : 花王株式会社製、化粧品用濃グリセリン

[0121] 実施例 2 ~ 6

実施例 1 において、ポリエーテル変性シリコーン (C) の K F - 6 2 0 4 を K F - 3 5 1 A、K F - 6 4 2、K F - 6 0 1 1、K F - 3 5 5 A、S A G 0 0 5 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、水系インクを得た。

[0122] 実施例 7

実施例 1 において、非イオン界面活性剤 (A) の S 1 0 4 を S 4 2 0 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、水系インクを得た。

実施例 8 ~ 1 1

実施例 1 において、非イオン界面活性剤 (B) の S 4 6 5 を E 1 2 0、E 1 4 7、S 4 8 5、E 1 5 0 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、水系インクを得た。

実施例 1 2

実施例 1 において、非イオン界面活性剤 (B) の S 4 6 5 を E 1 4 7 に変更し、保湿剤を P G 3 0 質量%から P G 1 5 質量%と i P D G 1 5 質量%に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、水系インクを得た。

[0123] 実施例 1 3

実施例 1 において、保湿剤を P G 3 0 質量%から i P D G 3 0 質量%に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、水系インクを得た。

実施例 1 4 ~ 1 7

実施例 1 において、K F - 6 2 0 4 の配合量を 0. 0 5 質量%から 0. 0 1 質量%、0. 5 質量%、1 質量%、3 質量%に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、水系インクを得た。

[0124] 比較例 1 ~ 5

実施例 1 において、表 2 に示すようにポリエーテル変性シリコーン (C)

の種類を変更、ポリエーテル変性シリコーン（C）を未添加、非イオン界面活性剤（A）を未添加に変更し、水系インクを得た。

[0125] 実施例 18～22、及び比較例 6～8

実施例 1 において、有機溶媒（D）を表 2 に示すものに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、水系インクを得た。

[0126] <初期ドットのドット径、乾燥後ドットのドット径、画像均一性、吐出性の評価>

上記で得られた水系インクの結果を表 2 に示す。

[0127] (1) 初期ドットのドット径、乾燥後ドットのドット径

汎用光沢紙「OK トップコートプラス」（王子製紙株式会社製、坪量 104.7 g/m²、吸水量 4.9 g/m²）紙に、水系インクを用いて、以下のインクジェット記録方式により画像を形成した。

（インクジェット記録方式）

温度 25 ± 1 °C、相対湿度 30 ± 5 % の環境で、インクジェットヘッド（京セラ株式会社製、「KJ4B-HD06MHG-STDV」、ピエゾ式）を装備した印刷評価装置（株式会社トライテック製）に水系インク A を充填した。

ヘッド電圧 26 V、周波数 20 kHz、吐出液適量 18 pl、ヘッド温度 32 °C、解像度 600 dpi、吐出前フラッシング回数 200 発、負圧 -4.0 kPa を設定し、記録媒体の長手方向と搬送方向が同じになる向きに、記録媒体を搬送台に減圧で固定した。

前記印刷評価装置に印刷命令を転送し、Duty を 0%～100% の画像を印刷し、Duty 30% 部のドットをクオリティ・エンジニアリング・アソシエイツ（QEA）社製のハンディ型画像評価システム「PIAS（登録商標）-11」を使用して測定した。

着弾直後の初期ドット径として、閾値 70% 設定時のドット径を使用した。これはドットの乾燥に伴うドット径の縮小が生じる前のドット径を示していると考えられる。乾燥後の縮小した乾燥後ドットを見積もるために閾値 4

0%設定時のドット径値を使用した。ドット径が大きいほどベタを印字での画質が良好である。

(2) 画質の均一性

前記(1)で測定した初期ドット径に対する乾燥後ドット径の比が1.0に近いほど、画質の均一性が高いことが分かったため、乾燥後ドット径/初期ドット径の比を指標とした。この比が1.0に近いほど画質の均一性が良好である。

(3) 吐出性

前記(1)と同じインクジェットプリンターにて印字後30分間、ノズル面を保護することなく放置し、全てのノズルから吐出したかどうか判別できる印刷チェックパターンを紙上に印字した際のノズル欠け(正常に吐出していないノズル)数をカウントし、以下の評価基準により吐出性を評価した。閉塞数が少ないほど吐出性が良好である。

(評価基準)

- 5 : ノズル欠けなし
- 4 : ノズル欠け1~2
- 3 : ノズル欠け3~5
- 2 : ノズル欠け6~10
- 1 : ノズル欠け11以上

[0128]

出性に優れ、記録媒体、特に低吸水性の記録媒体（コート紙）に印字した際でも乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像が得られることが分かる。

産業上の利用可能性

[0130] 本発明によれば、吐出性に優れ、記録媒体、特に低吸水性の記録媒体に印刷した際でも乾燥過程でのインクのドット径の縮小を抑制し、均一性に優れた画像が得られる水系インク、及び該水系インクを用いるインクジェット記録方法を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 顔料と、水不溶性ポリマーと、HLBが0以上5以下のアセチレングリコール系の非イオン界面活性剤(A)と、HLBが6以上20以下の非イオン界面活性剤(B)と、25℃における動粘度が30mm²/s以上190mm²/s以下のポリエーテル変性シリコーン(C)と、有機溶媒(D)とを含有し、有機溶媒(D)の沸点の加重平均値が150℃以上230℃以下である、水系インク。
- [請求項2] 顔料と水不溶性ポリマーが、顔料を含有する水不溶性ポリマー粒子の形態である、請求項1に記載の水系インク。
- [請求項3] 非イオン界面活性剤(A)が、エチレンオキシドの平均付加モル数が0以上3.0以下のアセチレングリコールである、請求項1又は2に記載の水系インク。
- [請求項4] 非イオン界面活性剤(B)が、エチレンオキシドの平均付加モル数が5.0以上40.0以下であるアセチレングリコールのエチレンオキシド付加物、及び炭素数6以上30以下のアルコールのアルキレンオキシド付加物から選ばれる1種以上である、請求項1～3のいずれかに記載の水系インク。
- [請求項5] 有機溶媒(D)としてプロピレングリコールを水系インク中に10質量%以上含有する、請求項1～4のいずれかに記載の水系インク。
- [請求項6] ポリエーテル変性シリコーン(C)を水系インク中に0.01質量%以上5質量%以下含有する、請求項1～5のいずれかに記載の水系インク。
- [請求項7] ポリエーテル変性シリコーン(C)の量に対する非イオン界面活性剤(A)と非イオン界面活性剤(B)との合計量の質量比{[(A)+(B)]/(C)}が0.5以上400以下である、請求項1～6のいずれかに記載の水系インク。
- [請求項8] ポリエーテル変性シリコーン(C)の量に対する非イオン界面活性剤(A)と非イオン界面活性剤(B)との合計量の質量比{[(A)

+ (B)] / (C) } が 2.5 以上 400 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の水系インク。

[請求項9] 更に、水不溶性ポリマー粒子を含有する、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の水系インク。

[請求項10] 界面活性剤 (A) の含有量が、水系インク中、0.4 質量%以上 4.0 質量%以下である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の水系インク。

[請求項11] 界面活性剤 (B) の含有量が、水系インク中、0.5 質量%以上 9.0 質量%以下である、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の水系インク。

[請求項12] 水の含有量が、水系インク中、20 質量%以上 75 質量%以下である、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の水系インク。

[請求項13] 請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の水系インクを用いて記録媒体に記録するインクジェット記録方法であって、該記録媒体と純水との接触時間 100 m秒における該記録媒体の吸水量が、 $0 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上 $10 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下である、インクジェット記録方法。

[請求項14] 請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の水系インクのインクジェット記録への使用。

[請求項15] 請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の水系インクの、記録媒体と純水との接触時間 100 m秒における該記録媒体の吸水量が $0 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上 $10 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下である記録媒体へのインクジェット記録への使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/085262

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D11/38(2014.01)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-C09D11/54, B41J2/00-B41J2/525, B41M5/00-B41M5/52

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2005-97597 A (Seiko Epson Corp.), 14 April 2005 (14.04.2005), & US 2005/0124728 A1	1-15
A	JP 2006-282810 A (Seiko Epson Corp.), 19 October 2006 (19.10.2006), (Family: none)	1-15
A	JP 2006-206688 A (Seiko Epson Corp.), 10 August 2006 (10.08.2006), (Family: none)	1-15
A	JP 2006-282759 A (Seiko Epson Corp.), 19 October 2006 (19.10.2006), (Family: none)	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 04 March 2016 (04.03.16)	Date of mailing of the international search report 15 March 2016 (15.03.16)
---	--

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/JP2015/085262

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 2011-195763 A (Seiko Epson Corp.), 06 October 2011 (06.10.2011), & JP 2011-195766 A & JP 2011-194818 A & US 2011/0234682 A1 & EP 2368948 A1 & CN 102199383 A	1-15
A	JP 2009-155568 A (Kao Corp.), 16 July 2009 (16.07.2009), (Family: none)	1-15
A	JP 2010-174141 A (Ricoh Co., Ltd.), 12 August 2010 (12.08.2010), (Family: none)	1-15
A	JP 2010-138332 A (Fujifilm Corp.), 24 June 2010 (24.06.2010), (Family: none)	1-15
A	JP 2006-524269 A (Hewlett-Packard Development Co., L.P.), 26 October 2006 (26.10.2006), & WO 2004/072193 A2 & US 2004/0157957 A1 & EP 1590411 A2	1-15
P,A	JP 2015-124238 A (Seiko Epson Corp.), 06 July 2015 (06.07.2015), & US 2015/0175825 A1 & EP 2889344 A1 & CN 104745004 A & KR 2015075359 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C09D11/38(2014.01)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（IPC））
 Int.Cl. C09D11/00～C09D11/54, B41J2/00～B41J2/525, B41M5/00～B41M5/52

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2016年
 日本国実用新案登録公報 1996-2016年
 日本国登録実用新案公報 1994-2016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	J P 2005-97597 A (セイコーエプソン株式会社) 2005.04.14 & US 2005/0124728 A1	1～15
A	J P 2006-282810 A (セイコーエプソン株式会社) 2006.10.19 (ファミリーなし)	1～15

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
 04.03.2016

国際調査報告の発送日
 15.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁（ISA/J P）
 郵便番号100-8915
 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） 安藤 達也	4Z	9285
電話番号 03-3581-1101 内線 3480		

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 2006-206688 A (セイコーエプソン株式会社) 2006.08.10 (ファミリーなし)	1~15
A	JP 2006-282759 A (セイコーエプソン株式会社) 2006.10.19 (ファミリーなし)	1~15
A	JP 2011-195763 A (セイコーエプソン株式会社) 2011.10.06 & JP 2011-195766 A & JP 2011-194818 A & US 2011/0234682 A1 & EP 2368948 A1 & CN 102199383 A	1~15
A	JP 2009-155568 A (花王株式会社) 2009.07.16 (ファミリーなし)	1~15
A	JP 2010-174141 A (株式会社リコー) 2010.08.12 (ファミリーなし)	1~15
A	JP 2010-138332 A (富士フイルム株式会社) 2010.06.24 (ファミリーなし)	1~15
A	JP 2006-524269 A (ヒューレット・パッカート デベロップメント カンパニー エル.ピー.) 2006.10.26 & WO 2004/072193 A2 & US 2004/0157957 A1 & EP 1590411 A2	1~15

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
P, A	JP 2015-124238 A (セイコーエプソン株式会社) 2015.07.06 & US 2015/0175825 A1 & EP 2889344 A1 & CN 104745004 A & KR 2015075359 A	1~15