

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6344172号
(P6344172)

(45) 発行日 平成30年6月20日(2018.6.20)

(24) 登録日 平成30年6月1日(2018.6.1)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 F 220/30 (2006.01) C O 8 F 220/30
C O 8 F 220/04 (2006.01) C O 8 F 220/04
C O 9 D 11/107 (2014.01) C O 9 D 11/107
B 4 1 M 5/00 (2006.01) B 4 1 M 5/00 1 2 0

請求項の数 8 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2014-187382 (P2014-187382)
 (22) 出願日 平成26年9月16日(2014.9.16)
 (65) 公開番号 特開2016-60762 (P2016-60762A)
 (43) 公開日 平成28年4月25日(2016.4.25)
 審査請求日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(73) 特許権者 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100107515
 弁理士 廣田 浩一
 (72) 発明者 原田 成之
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 加藤 啓太
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 福岡 誠之
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

最終頁に続く

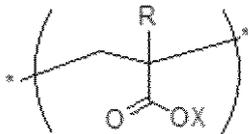
(54) 【発明の名称】 新規共重合体、水性インク、及びインクカートリッジ

(57) 【特許請求の範囲】

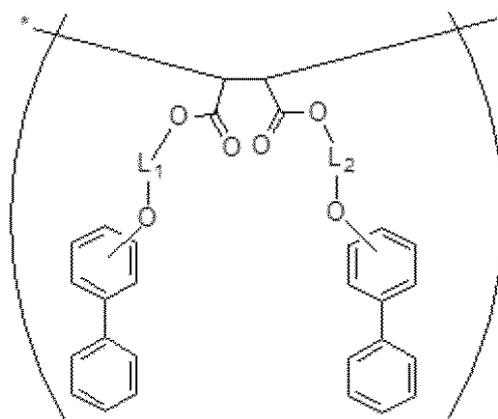
【請求項1】

一般式(1)および(2)で表される構造単位を有することを特徴とする共重合体。

【化1】



一般式(1)



一般式(2)

(式中、Rは水素原子かメチル基、Xは水素原子又は陽イオン、L1及びL2は炭素数が2～18のアルキレン基である。)

【請求項 2】

前記一般式(1)及び(2)で表される構造単位の比が、一般式(1):(2)=1:1~5:1であることを特徴とする請求項1に記載の共重合体。

【請求項 3】

前記一般式(2)で表される構造単位のL1及びL2が、炭素数2~12のアルキレン基であることを特徴とする請求項1又は2に記載の共重合体。

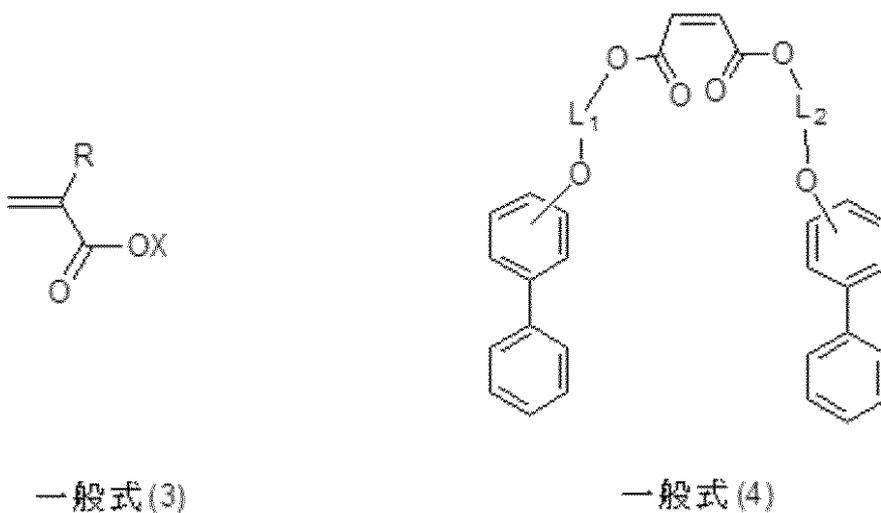
【請求項 4】

少なくとも水、色材、及び共重合体を含有する水性インクにおいて、前記共重合体が請求項1乃至3のいずれか1に記載のものであることを特徴とする水性インク。

【請求項 5】

少なくとも水、色材、及び共重合体を含有する水性インクにおいて、前記共重合体が下記一般式(3)及び(4)で表される化合物由来の構造単位を含むものであることを特徴とする請求項4に記載の水性インク。

【化 2】



(式中、Rは水素原子かメチル基、Xは水素原子又は陽イオン、L1及びL2は炭素数が2~18のアルキレン基である。)

【請求項 6】

前記色材が顔料であることを特徴とする請求項5に記載の水性インク。

【請求項 7】

少なくとも1種の水溶性有機溶剤及び/又は界面活性剤を含有することを特徴とする請求項5又は6に記載の水性インク。

【請求項 8】

請求項5乃至7のいずれかに記載の水性インクを容器中に収容したことを特徴とするインクカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性インクのバインダー樹脂や顔料分散樹脂として有用な新規共重合体、該共重合体を含む水性インク、インクカートリッジに関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方式は、他の記録方式に比べてプロセスが簡単で、かつフルカラー化が容易であり、簡略な構成の装置であっても高解像度の画像が得られるという利点があることから普及し、パーソナルからオフィス用途、商業印刷や工業印刷の分野へと広がりがあつた。このようなインクジェット記録方式では、色材として水溶性染料を用いた水系インク組成物が主に使用されているが、耐水性及び耐光性に劣るという欠点があるため、

10

20

30

40

50

水溶性染料に代わる水不溶性の顔料を用いた顔料インクの開発が進められている。

【0003】

オフィス用途のインクジェット印刷では、記録媒体として主に普通紙が使用され、高い画像濃度が要求されている。一般に、顔料インクを普通紙に印字した場合、顔料は紙表面に留まることなく紙中へ浸透するため、紙表面の顔料密度が低くなり、画像濃度が低下する。インク中の顔料濃度を高くすれば画像濃度は高くなるが、インクの粘度が増大し、吐出安定性が低下する。

【0004】

また、顔料インク滴が普通紙に着弾した直後、インク中の水により紙表面が膨潤し、表裏の伸び率差が大きくなり、カールが発生するという問題がある。このような現象は乾燥が進むにつれて解消するため、低速印字では問題とならなかった。しかし、印字速度の高速化に伴って、印字後のカールが解消されないまま記録媒体を搬送する必要があるため、紙詰まりの問題が発生するおそれがある。これを防止するために、水が速く紙へ浸透するように浸透剤を加える方法は有効であるが、インクが疎水性になるため、インクの保存安定性を確保することが困難になると同時に、顔料の記録媒体への浸透性も高くなってしまい、更に画像濃度が低下する。

【0005】

前記課題を解決するため、顔料が紙表面に留まるように様々な手法が提案されている。例えば、特許文献1では、液体ピヒクル、着色剤、及び特定のカルシウム指数値を有する少なくとも1つの官能基を有するポリマーを含有するインクジェットインクが提案されている。この提案では、前記ポリマーを構成するモノマーとして4-メタクリルアミド-1-ヒドロキシブタン-1, 1-ジホスホン酸が示されており、着色剤が紙と接触した際に、ポリマーのジホスホン酸基と紙中のCa塩とで着色剤を不安定にさせ、画像が向上すると記載されている。しかし、インクの保存安定性が低いという課題がある。

【0006】

また、特許文献2には、紙にCa塩を含む受理液を付着させ、リン含有基が結合した顔料、樹脂エマルジョン、及び界面活性剤を含むインクを印字するインクジェット記録方法が提案されている。この提案では、前記受理液のCa塩とリン含有基とが反応し、フェザリング及び定着性が向上すると記載されている。しかし、普通紙に記録した場合、画像濃度の向上効果は十分なものではない。

【0007】

また、商用印刷や工業印刷の分野では、より速い速度で、より高い解像度と鮮明度の画像を安定的に作成する技術が必要とされている。記録媒体としては、普通紙をはじめコート紙やアート紙、PETフィルム等の非浸透性フィルムなどが使用され、インクの記録媒体への高い対応性が要求されている。

【0008】

種々の記録媒体に、特に、コート紙やアート紙などの難浸透性の媒体や非浸透性フィルムに、解像度と鮮明度の優れた画像を高速に形成する場合、ビーディング(まだら)が発生し易くなる。この対策として、特許文献3には、インクの最低造膜温度が40以上で、固着剤として少なくともワックスエマルジョン、樹脂エマルジョン、ラテックス、有機超微粒子、無機超微粒子を含有するインクが提案されている。

また、特許文献4には、少なくとも水、有機溶媒、高分子化合物を含むインクジェットインクにおいて、該インク、又は該インクに含まれる水の一部を蒸発させた後のインクに含まれる高分子化合物が、0~100の範囲でUCST型相分離を示すインクジェットインクが提案されている。

【0009】

また、特許文献5には、噴射可能なピヒクル、ピヒクル中に自己分散している複数の顔料固形物、及びピヒクル中に分散しているスチレン無水マレイン酸(SMA)の半エステルを含むインクが提案されている。

更に、特許文献6には、側鎖に配置された複数の親水性セグメントと、pHの値により

10

20

30

40

50

親疎水が変わる複数のpH応答性セグメントとを有するpH応答性ポリマーを用いて、pHの変化によりインクのレオロジーを変化させる方法が提案されている。

しかし、上記従来 of インクでは、ビーディング(まだら)を発生させることなく、種々の記録媒体に高速で画像を形成することは困難であった。

【0010】

上記のインクジェット記録方式と同様に、サインペン、ボールペン、及びプロッターペン等の筆記具において、色材として顔料を用いた水性顔料インクは、染料インクに比べて、普通紙、特に白色の普通紙上における色濃度が劣るという問題がある。この課題に対し、特許文献7では、50~200nmの平均粒子径と50以上の最低造膜温度とを有する水不溶性(メタ)アクリル樹脂及び/又はスチレン-(メタ)アクリル酸共重合体のO/W型エマルジョン、尿素又はその誘導体、水、顔料、水性樹脂、及びリン酸エステル界面活性剤からなる水性顔料インクが提案されている。しかし、色濃度の向上効果は十分なものではない。

10

【0011】

また、上記のインクジェット記録方式や筆記具に使用する水性顔料インクは、染料を水に溶解して調製する水性染料インクと異なり、水に溶解しない顔料を水中に長期間安定的に分散させる必要があるため、種々の顔料分散材が開発されている。例えば、特許文献8では、側鎖に芳香環を含むグラフトポリマーが提案されている。このグラフトポリマーを顔料分散材として用いることにより、70で3日間のインク保存安定性が確保されているが、長期間の保存安定性の点では不十分である。また、インクジェット記録方式において、普通紙へ印刷する場合に発生する紙カールを防止するために、或いはコート紙やアート紙へ印刷する場合に、インクの浸透性を上げて、乾燥を速め且つビーディングを防止するために、水性インク中に親水性の有機溶媒を加える方法がある。特許文献8に記載のグラフトポリマーをこの方法に適用すると、顔料分散性は低下し、長期間の保存安定性は確保できない。また、特許文献8記載のものは、本発明の共重合体とは異なり、C2~C18でなく最短のアルキレンであるC1のメチレン基を連結基として有するものであり、かつ芳香族環含有基についても、本発明で定義するフェニル-フェノキシ基やその類似構造基の具体的な例示や実施例での記載を一切行っていない。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0012】

本発明は、上記従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、バインダー樹脂や顔料分散樹脂として有用な新規の共重合体の提供、及び該新規共重合体を含む水性インクの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

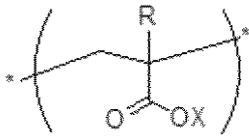
上記課題は、次の(1)の発明によって解決される。

(1)「一般式(1)および(2)で表される構造単位を有することを特徴とする共重合体。

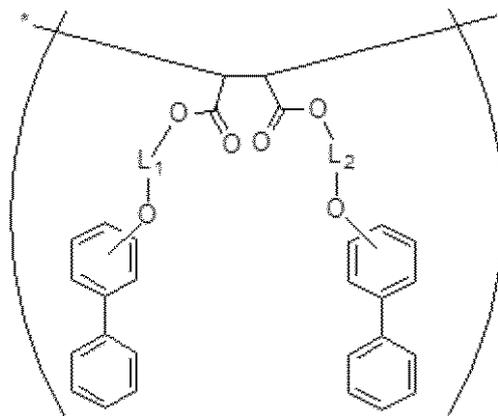
【0014】

40

【化 1】



一般式(1)



一般式(2)

(式中、Rは水素原子かメチル基、Xは水素原子又は陽イオン、L1及びL2は炭素数が2～18のアルキレン基である。)

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、水性インクのバインダー樹脂や顔料分散樹脂として有用な新規共重合体、及び、これを含む新規かつ有用な水性インクを提供されるという極めて優れた効果が発揮される。

即ち、本発明の共重合体を、水性インクのバインダー樹脂として用いると、種々の被印刷媒体に対し、印字速度が高速であっても解像度と鮮明度の高い画像が得られる。

また、本発明の共重合体を顔料の分散樹脂として用いると、安定で分散性の高い顔料分散体を得られる。

また、本発明の共重合体を用いた水性インクは、普通紙に記録した場合でも高い画像濃度が得られる。また、保存安定性に優れ、高速印字においてもピーディング(まだら)が発生しない。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明のインクカートリッジの一例を示す図である。

【図2】図1のインクカートリッジ例のケース(に外装)も含めた説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明は上記(1)に記載の新規かつ有用な「共重合体」に係るものであるが、本発明はまた、つぎの(2)～(8)に記載の「共重合体」、「水性インク」、「インクカートリッジ」をも包含するので、これらについても併せて詳細に説明する。

(2)「前記一般式(1)及び(2)で表される構造単位の比が、一般式(1):(2)=1:1～5:1であることを特徴とする前記(1)に記載の共重合体。」

(3)「前記一般式(2)で表される構造単位のL1及びL2が、炭素数2～12のアルキレン基であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の共重合体。」

(4)「少なくとも水、色材、及び共重合体を含む水性インクにおいて、前記共重合体が前記(1)乃至(3)のいずれか1に記載のものであることを特徴とする水性インク。」

(5)「少なくとも水、色材、及び共重合体を含む水性インクにおいて、前記共重合体が下記一般式(3)及び(4)で表される化合物由来の構造単位を含むものであることを特徴とする前記(4)に記載の水性インク。」

【0018】

10

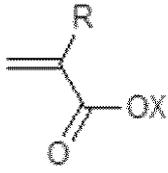
20

30

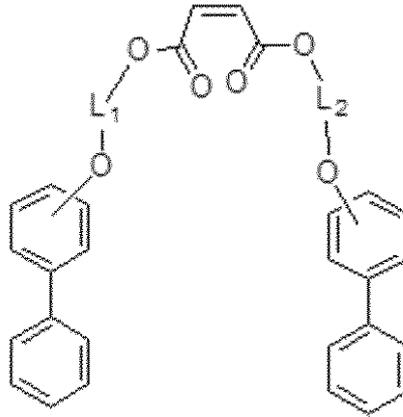
40

50

【化2】



一般式(3)



一般式(4)

(式中、Rは水素原子かメチル基、Xは水素原子又は陽イオン、L1及びL2は炭素数が2～18のアルキレン基である。)。』

【0019】

(6)「前記色材が顔料であることを特徴とする前記(5)に記載の水性インク。」

(7)「少なくとも1種の水溶性有機溶剤及び/又は界面活性剤を含有することを特徴とする前記(5)又は(6)に記載の水性インク。」

(8)「前記(5)乃至(7)のいずれかに記載の水性インクを容器中に収容したことを特徴とするインクカートリッジ。」

【0020】

本発明の水性インクに使用する共重合体は、前記一般式(1)及び(2)で表される構造単位を有する。一般式(1)において、Rは水素原子又はメチル基であり、Xは水素原子又は陽イオンであり、陽イオンの場合、陽イオンに隣接する酸素は O^- として存在する。陽イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン、テトラヘキシルアンモニウムイオン、トリエチルメチルアンモニウムイオン、トリブチルメチルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウムイオン、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムイオン、トリス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムイオン、プロピルトリメチルアンモニウムイオン、ヘキシルトリメチルアンモニウムイオン、オクチルトリメチルアンモニウムイオン、ノニルトリメチルアンモニウムイオン、デシルトリメチルアンモニウムイオン、ドデシルトリメチルアンモニウムイオン、テトラデシルトリメチルアンモニウムイオン、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオン、オクタデシルトリメチルアンモニウムイオン、ジドデシルジメチルアンモニウムイオン、ジテトラデシルジメチルアンモニウムイオン、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムイオン、ジオクタデシルジメチルアンモニウムイオン、エチルヘキサデシルジメチルアンモニウムイオン、アンモニウムイオン、ジメチルアンモニウムイオン、トリメチルアンモニウムイオン、モノエチルアンモニウムイオン、ジエチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、モノエタノールアンモニウムイオン、ジエタノールアンモニウムイオン、トリエタノールアンモニウムイオン、メチルエタノールアンモニウムイオン、メチルジエタノールアンモニウムイオン、ジメチルエタノールアンモニウムイオン、モノプロパノールアンモニウムイオン、ジプロパノールアンモニウムイオン、トリプロパノールアンモニウムイオン、イソプロパノールアンモニウムイオン、モルホリニウムイオン、N-メチルモルホリニウムイオン、N-メチル-2-ピロリドニウムイオン、2-ピロリドニウムイオンなどが挙げられる。

【0021】

10

20

30

40

50

一般式(2)において、L1及びL2は炭素数が2～18のアルキレン基であり、好ましくは炭素数が2～12のアルキレン基である。

L1、L2は同じであっても異なってもよいが、共重合体の取得(合成)を簡単確実にするためには同じであることが好ましく、また例えば、共重合体における構造の均一性を失なわせる(例えば共重合体の結晶性を喪失させ非晶質性を増す)場合には、L1、L2を違えることができる。

しかし、L1、L2が異なる場合には例えば、そのようなモノマーを最初を取得するための反応を細心の注意を払って2段階で行い、かつ途中で、一段目の反応後に残存する未反応カルボン酸及びヒドロキシ化合物の除去(これは比較的簡単)と共に、ジエステル(前記細心の注意にも拘わらず少量は生成)を2段階目の反応前に、目的物モノエステルから分離除去するという煩わしい操作が必要になる。

L1又はL2を介して末端に存在する**ビフェニル基**は、水性インク(以下、インクということもある)中の色材である顔料とのスタッキングにより、優れた顔料吸着力を有するため、印刷時に被印刷媒体上で顔料と接触させることにより、被印媒体表面で顔料が速やかに凝集し、ピーディング(まだら)を防止することができる。

上記一般式(1)、及び特に(2)から理解されるように、一般式(2)における「Lを介して垂下する末端**ビフェニル基**」、一般式(1)における「側鎖カルボキシル基」は、主鎖から垂下するペンダント(側鎖基)であってよい。しかし、当然、一部が主鎖以外の構造に含まれる場合を除外するものではない。例えば、分枝構造を生成する副次的ラジカル重合反応を完全に排除するのが困難であることはよく知られている事実である。

また、顔料を水に分散した顔料分散体を調製する際に、本発明の共重合体を用いると、共重合体の側鎖の末端に**ビフェニル基**が存在するため、顔料表面に吸着し易くなり、安定で分散性の高い分散体を得られる。ピーディング(まだら)を防止するためには、被印刷媒体表面での顔料凝集速度の点で、本発明の共重合体を添加剤として用いることが好ましいが、顔料を分散する分散材として併用することもできる。

【0022】

本発明の共重合体を構成する一般式(1)と一般式(2)で表される構造単位の間は、顔料を吸着する能力の点から、一般式(1):(2)=1:1~20:1、好ましくは1:1~10:1、より好ましくは1:1~5:1である。

【0023】

本発明の共重合体の数平均分子量、及び重量平均分子量は、それぞれポリスチレン換算で、500~10000、及び1500~30000が好ましい。

本発明の共重合体は、前記一般式(1)及び(2)で表される構造単位以外に、その他の重合性モノマーからなる構造単位を有することができる。

前記その他の重合性モノマーとしては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、重合性の疎水性モノマー、重合性の親水性モノマー、重合性界面活性剤などが挙げられる。

【0024】

前記重合性の疎水性モノマーとしては、例えば、**-メチル**スチレン、**4-t-ブチル**スチレン、**4-クロロメチル**スチレン等の芳香族環を有する不飽和エチレンモノマー；(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**n-ブチル**、**マレイン酸ジメチル**、**イタコン酸ジメチル**、**フマル酸ジメチル**、(メタ)アクリル酸**ラウリル**(C12)、(メタ)アクリル酸**トリデシル**(C13)、(メタ)アクリル酸**テトラデシル**(C14)、(メタ)アクリル酸**ペンタデシル**(C15)、(メタ)アクリル酸**ヘキサデシル**(C16)、(メタ)アクリル酸**ヘプタデシル**(C17)、(メタ)アクリル酸**ノナデシル**(C19)、(メタ)アクリル酸**エイコシル**(C20)、(メタ)アクリル酸**ヘンイコシル**(C21)、(メタ)アクリル酸**ドコシル**(C22)等の(メタ)アクリル酸**アルキル**；**1-ヘプテン**、**3,3-ジメチル-1-ペンテン**、**4,4-ジメチル-1-ペンテン**、**3-メチル-1-ヘキセン**、**4-メチル-1-ヘキセン**、**5-メチル-1-ヘキセン**、**1-オクテン**、**3,3-ジメチル-1-ヘキセン**、**3,4-ジメチル-1-**

10

20

30

40

50

ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、1-ノネン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、1-ドコセン等のアルキル基を持つ不飽和エチレンモノマー、などが挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0025】

前記重合性の親水性モノマーとしては、例えば、マレイン酸又はその塩、マレイン酸モノメチル、イタコン酸、イタコン酸モノメチル、フマル酸、4-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、又はリン酸、ホスホン酸、アレンドロン酸又はエチドロン酸を含有したアニオン性不飽和エチレンモノマー；(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-t-オクチルアクリルアミド等の非イオン性不飽和エチレンモノマーなどが挙げられる。

【0026】

前記重合性の疎水性モノマーと重合性の親水性モノマーは、1種又は2種以上を混合し、前記一般式(1)及び一般式(2)で表される構造単位を形成するモノマー(即ち例えば前記一般式(3)及び一般式(4)で表されるモノマー)の合計量に対して、5~100重量%使用すればよい。

前記重合性界面活性剤は、ラジカル重合可能な不飽和二重結合性基を分子内に少なくとも1つ以上有するアニオン性又は非イオン性の界面活性剤である。

【0027】

前記アニオン性界面活性剤としては、硫酸アンモニウム塩基(-SO₃⁻NH₄⁺)などの硫酸塩基とアリル基(-CH₂-CH=CH₂)とを有する炭化水素化合物、硫酸アンモニウム塩基(-SO₃⁻NH₄⁺)などの硫酸塩基とメタクリル基[-CO-C(CH₃)=CH₂]とを有する炭化水素化合物、又は硫酸アンモニウム塩基(-SO₃⁻NH₄⁺)などの硫酸塩基と1-プロペニル基(-CH=CH₂CH₃)とを有する芳香族炭化水素化合物が挙げられる。その具体例としては、三洋化成社製のエレミノールJS-20、及びRS-300、第一工業製薬社製のアクアロンKH-10、アクアロンKH-1025、アクアロンKH-05、アクアロンHS-10、アクアロンHS-1025、アクアロンBC-0515、アクアロンBC-10、アクアロンBC-1025、アクアロンBC-20、及びアクアロンBC-2020などが挙げられる。

【0028】

前記非イオン性界面活性剤としては、1-プロペニル基(-CH=CH₂CH₃)とポリオキシエチレン基[-(C₂H₄O)_n-H]とを有する炭化水素化合物又は芳香族炭化水素化合物が挙げられる。その具体例としては、第一工業製薬社製のアクアロンRN-20、アクアロンRN-2025、アクアロンRN-30、及びアクアロンRN-50、花王社製のラテムルPD-104、ラテムルPD-420、ラテムルPD-430、及びラテムルPD-450などが挙げられる。

【0029】

前記重合性界面活性剤は、1種又は2種以上を混合し前記一般式(1)及び一般式(2)で表される構造単位を形成するモノマーに対して、0.1~10重量%使用すればよい。

【0030】

本発明の共重合体は、下記反応式(1)、(2)及び(3)に示すように、まず、フェニルフェノール(A-1)と臭素化アルコール化合物を、炭酸カリウムの存在下で反応さ

10

20

30

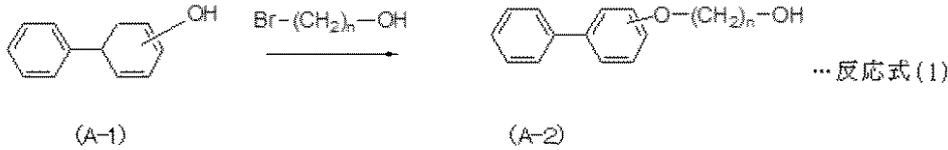
40

50

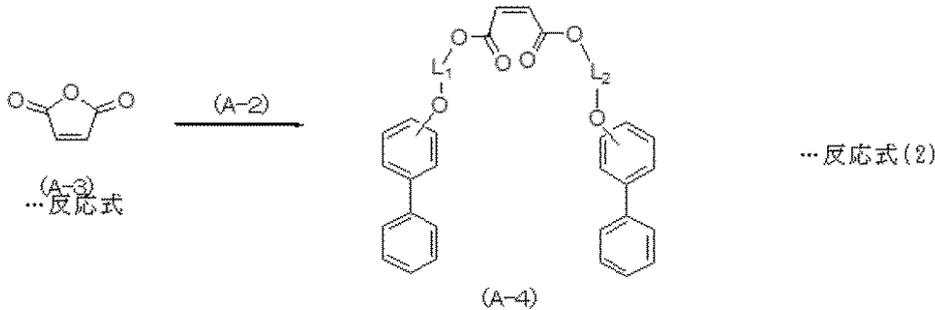
せて、エーテル化合物(A-2)を得る。次いで、マレイン酸無水物(A-3)と前記(A-2)とを反応させて、マレイン酸ジエステル体モノマー(A-4)を得た後、ラジカル重合開始剤の存在下で(メタ)アクリル酸モノマー(A-5)と共重合させれば、本発明の共重合体(A-6)が得られる。

【0031】

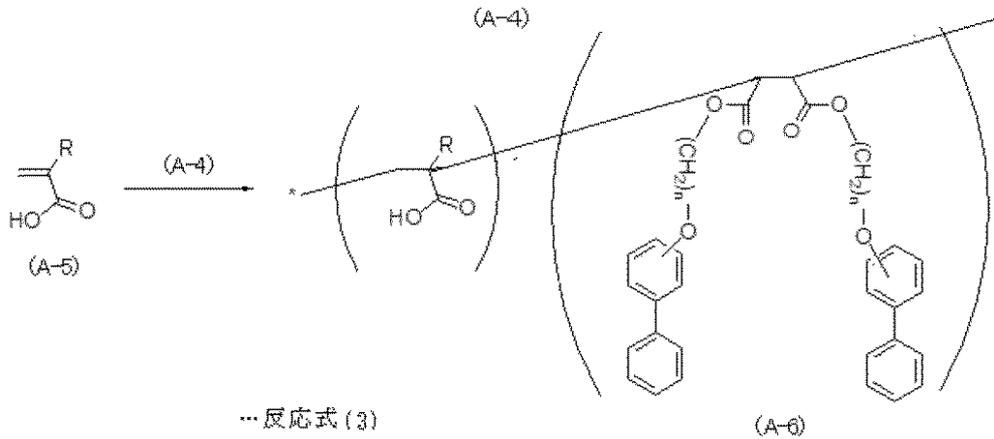
【化3】



10



20



30

【0032】

前記ラジカル重合開始剤としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。その例としては、パーオキシケタール、ヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル、シアノ系のアゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、アゾビス(2,2'-イソバレロニトリル)、非シアノ系のジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、などが挙げられる。これらの中でも、分子量の制御がしやすく分解温度が低い点から、有機過酸化物、アゾ系化合物が好ましく、アゾ系化合物が特に好ましい。

【0033】

前記ラジカル重合開始剤の含有量は特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、重合性モノマーの総量に対して、1~10質量%が好ましい。

40

【0034】

前記ポリマーの分子量を調整するために、連鎖移動剤を適量添加してもよい。

前記連鎖移動剤の例としては、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-プロパンチオール、2-メルカプトエタノール、チオフェノール、ドデシルメルカプタン、1-ドデカンチオール、チオグリセロール、などが挙げられる。

【0035】

重合温度は特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができるが、50~150が好ましく、60~100がより好ましい。重合時間も特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、3~48時間が好ましい。

50

【 0 0 3 6 】

本発明の水性インクの色材としては、顔料や染料を用いることができる。前記共重合体の色材への吸着能は染料よりも顔料の方が優れている点や、耐水性と耐光性の点から顔料が好ましい。

前記顔料には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、黒色用或いはカラー用の無機顔料や有機顔料などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 7 】

前記無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエローに加え、
10
コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを用いることができる。

黒色用の顔料としては、ファーネスブラック、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のカーボンブラック(C.I.ピグメントブラック7)類、銅、鉄(C.I.ピグメントブラック11)等の金属類、酸化チタン等の金属酸化物類、アニリンブラック(C.I.ピグメントブラック1)等の有機顔料が挙げられる。

前記カーボンブラックとしては、ファーネス法、チャンネル法で製造されたカーボンブラックで、一次粒径が15~40nm、BET法による比表面積が50~300m²/g、DBP吸油量が40~150mL/100g、揮発分が0.5~10%、pHが2~9を有するものが好ましい。
20

【 0 0 3 8 】

前記有機顔料としては、例えば、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、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など)、染料キレート(例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

これらの顔料のうち、特に、水と親和性のよいものが好ましく用いられる。

前記アゾ顔料としては、例えば、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、などが挙げられる。
30

前記多環式顔料としては、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、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料、ローダミンBレーキ顔料、などが挙げられる。

前記染料キレートとしては、例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート、などが挙げられる。

イエロー用の顔料としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。その例としては、C.I.ピグメントイエロー1、C.I.ピグメントイエロー2、C.I.ピグメントイエロー3、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー16、C.I.
40
.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー73、C.I.ピグメントイエロー74、C.I.ピグメントイエロー75、C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ピグメントイエロー93、C.I.ピグメントイエロー95、C.I.ピグメントイエロー97、C.I.ピグメントイエロー98、C.I.ピグメントイエロー114、C.I.ピグメントイエロー120、C.I.ピグメントイエロー128、C.I.ピグメントイエロー129、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー150、C.I.ピグメントイエロー151、C.I.ピグメントイエロー154、C.I.ピグメントイエロー155、C.I.ピグメントイエロー174、C.I.ピグメントイエロー180、などが挙げられる。

マゼンタ用の顔料としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。
50

その例としては、C . I . ピグメントレッド 5、C . I . ピグメントレッド 7、C . I . ピグメントレッド 1 2、C . I . ピグメントレッド 4 8 (C a)、C . I . ピグメントレッド 4 8 (M n)、C . I . ピグメントレッド 5 7 (C a)、C . I . ピグメントレッド 5 7 : 1、C . I . ピグメントレッド 1 1 2、C . I . ピグメントレッド 1 2 2、C . I . ピグメントレッド 1 2 3、C . I . ピグメントレッド 1 4 6、C . I . ピグメントレッド 1 6 8、C . I . ピグメントレッド 1 7 6、C . I . ピグメントレッド 1 8 4、C . I . ピグメントレッド 1 8 5、C . I . ピグメントレッド 2 0 2、ピグメントバイオレット 1 9、などが挙げられる。

シアン用の顔料としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

その例としては、C . I . ピグメントブルー 1、C . I . ピグメントブルー 2、C . I . ピグメントブルー 3、C . I . ピグメントブルー 1 5、C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3、C . I . ピグメントブルー 1 5 : 4、C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 4、C . I . ピグメントブルー 1 6、C . I . ピグメントブルー 2 2、C . I . ピグメントブルー 6 0、C . I . ピグメントブルー 6 3、C . I . ピグメントブルー 6 6 ; C . I . バットブルー 4、C . I . バットブルー 6 0、などが挙げられる。

なお、イエロー顔料としてC . I . ピグメントイエロー 7 4、マゼンタ顔料としてC . I . ピグメントレッド 1 2 2、C . I . ピグメントバイオレット 1 9、シアン顔料としてC . I . ピグメントブルー 1 5 : 3を用いることにより、色調、耐光性が優れ、バランスの取れたインクを得ることができる。

【 0 0 3 9 】

また、本発明のインクには、本発明のために新たに製造された色材も使用可能である。

また、得られる画像の発色性の点から、自己分散顔料を用いてもよく、アニオン性自己分散顔料が好ましい。アニオン性自己分散顔料とは、顔料表面に直接又は他の原子団を介してアニオン性官能基を導入することにより分散安定化させた顔料をいう。

分散安定化させる前の顔料としては、例えば国際公開第 2 0 0 9 / 0 1 4 2 4 2 号公報に列挙されているような、従来公知の様々な顔料を用いることができる。

なお、アニオン性官能基とは、pH 7 . 0 において半数以上の水素イオンが解離する官能基をいう。アニオン性官能基の具体例としては、カルボキシル基、スルホ基、及びホスホン酸基等を挙げることができる。中でも、得られる画像の光学濃度を高める点から、カルボキシル基又はホスホン酸基が好ましい。

顔料の表面にアニオン性官能基を導入する方法としては、例えば、カーボンブラックを酸化処理する方法が挙げられる。

酸化処理方法の具体例としては、次亜塩素酸塩、オゾン水、過酸化水素、亜塩素酸塩、又は硝酸等により処理する方法や、特許第 3 8 0 8 5 0 4 号公報、特表 2 0 0 9 - 5 1 5 0 0 7 号公報、及び特表 2 0 0 9 - 5 0 6 1 9 6 号公報に記載されているようなジアゾニウム塩を用いる表面処理方法が挙げられる。

また、表面に親水性の官能基が導入された市販の顔料としては、例えば、C W - 1、C W - 2、C W - 3 (以上、オリエント化学工業社製) ; C A B - O - J E T 2 0 0、C A B - O - J E T 3 0 0、C A B - O - J E T 4 0 0 (キャボット社製) 等が挙げられる。

顔料の水性インク中の含有量は特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0 . 5 ~ 2 0 質量% が好ましく、1 ~ 1 0 質量% がより好ましい。

【 0 0 4 0 】

前記染料としては、カラーインデックスにおいて酸性染料、直接性染料、塩基性染料、反応性染料、食用染料に分類される染料を使用することができる。

具体的には、酸性染料及び食用染料として、C . I . アシッドブラック 1、2、7、2 4、2 6、9 4、C . I . アシッドイエロー 1 7、2 3、4 2、4 4、7 9、1 4 2、C . I . アシッドブルー 9、2 9、4 5、9 2、2 4 9、C . I . アシッドレッド 1、8、1 3、1 4、1 8、2 6、2 7、3 5、3 7、4 2、5 2、8 2、8 7、8 9、9 2、9 7、1 0 6、1 1 1、1 1 4、1 1 5、1 3 4、1 8 6、2 4 9、2 5 4、2 8 9、C . I . フードブラック 1、2、C . I . フードイエロー 3、4、C . I . フードレッド 7、

9、14、直接性染料として、C.I.ダイレクトブラック19、22、32、38、51、56、71、74、75、77、154、(168)、171、C.I.ダイレクトイエロー1、12、24、26、33、44、50、86、120、132、142、144、C.I.ダイレクトブルー1、2、6、15、22、25、71、76、79、86、87、90、98、163、165、199、202、C.I.ダイレクトレッド1、4、9、13、17、20、28、31、39、80、81、83、89、225、227、C.I.ダイレクトオレンジ26、29、62、102、塩基性染料として、C.I.ベーシックブラック2、8、C.I.ベーシックイエロー1、2、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、40、41、45、49、51、53、63、64、65、67、70、73、77、87、91、C.I.ベーシックブルー1、3、5、7、9、21、22、26、35、41、45、47、54、62、65、66、67、69、75、77、78、89、92、93、105、117、120、122、124、129、137、141、147、155、C.I.ベーシックレッド2、12、13、14、15、18、22、23、24、27、29、35、36、38、39、46、49、51、52、54、59、68、69、70、73、78、82、102、104、109、112、反応性染料として、C.I.リアクティブブラック3、4、7、11、12、17、C.I.リアクティブイエロー1、5、11、13、14、20、21、22、25、40、47、51、55、65、67、C.I.リアクティブブルー1、2、7、14、15、23、32、35、38、41、63、80、95、C.I.リアクティブレッド1、14、17、25、26、32、37、44、46、55、60、66、74、79、96、97等が挙げられる。

10

20

【0041】

本発明の水溶性インクは、普通紙やコート紙などへの浸透性を高めて、更にビーディングの発生を抑制するために、また、湿潤効果を利用してインクの乾燥を防止するために、水溶性有機溶剤を使用することが好ましい。

前記水溶性有機溶剤としては特に制限はなく、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、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、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ヘキシレングリコール、グリセリン、1,2,3-ブタントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、イソプロピリデングリセロール、ペトリオール等の多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類；エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、 ϵ -カプロラクタム、 ϵ -ブチロラクトン等の含窒素複素環化合物；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド、3-プトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド等のアミド類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類；ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物類；3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、プロピレンカーボネート、炭酸エチレンなどが挙げられる。これらは1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

30

40

これらの中でも、普通紙におけるカール防止の点から、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、イソプロピリデングリセロール、N,N-ジメチル- ϵ -メトキシプロピオンアミド、N,N-ジメチル- ϵ -プトキシプロピオンアミドが好ましい。

50

また、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、グリセリンが、水分蒸発による吐出不良を防止する上で優れている。

【0042】

また、湿潤性が比較的少なく、浸透性を有する水溶性有機溶剤として、例えば、2-エチル-1,3-ヘキサジオール[溶解度：4.2%(25℃)]、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール[溶解度：2.0%(25℃)]、などが挙げられる。

上記以外の水溶性有機溶剤としては、脂肪族ジオールとして、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール、2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール、5-ヘキセン-1,2-ジオールなどを用いることができる。

【0043】

また、上記水溶性有機溶剤と併用できる水溶性有機溶剤として、例えば、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、テトラエチレングリコールクロロフェニルエーテル等の多価アルコールのアルキル及びアリールエーテル類、エタノール等の低級アルコール類などを、目的に応じて適宜選択して使用することができる。

【0044】

本発明の水溶性インクは、普通紙やコート紙などへの浸透性と濡れ性を高め、更にピーディングの発生を抑制するために、界面活性剤を使用することが好ましい。

界面活性剤としては、例えばフッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤を使用することができる。これらの界面活性剤は、1種を単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

これらの中でも、表面張力を30mN/m以下に下げることが可能な点から、フッ素系界面活性剤及びシリコーン系界面活性剤が好ましい。

【0045】

前記フッ素系界面活性剤としては、例えばノニオン系フッ素系界面活性剤、アニオン系フッ素系界面活性剤、両性フッ素系界面活性剤、オリゴマー型フッ素系界面活性剤などが挙げられる。また、フッ素置換した炭素数が2~16のものが好ましく、フッ素置換した炭素数が4~16のものがより好ましい。前記炭素数が2未満では、フッ素系界面活性剤特有の効果が得られないことがあり、16を超えると保存性などの問題が生じることがある。

前記ノニオン系フッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物などが挙げられる。これらの中でも、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物は起泡性が少ないため好ましく、下記一般式(5)で表されるフッ素系界面活性剤がより好ましい。

$$CF_3CF_2(CF_2CF_2)_m-CF_2CF_2(CF_2CF_2)_nH \cdots$$
 一般式(5)

(式中、mは0~10、nは0~40)

前記アニオン系フッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸化合物、パーフルオロアルキルカルボン酸化合物、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物などが挙げられる。

前記パーフルオロアルキルスルホン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸塩などが挙げられる。

前記パーフルオロアルキルカルボン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキル

10

20

30

40

50

カルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸塩などが挙げられる。

前記パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルリン酸エステルの塩、などが挙げられる。

前記パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物としては、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの硫酸エステル塩、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの塩などが挙げられる。

これらのフッ素系界面活性剤における塩の対イオンとしては、 Li 、 Na 、 K 、 NH_4 、 $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ などが挙げられる。

10

【0046】

フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えばサーフロンS-111、S-112、S-113、S-121、S-131、S-132、S-141、S-145（いずれも、旭硝子社製）；フルラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129、FC-135、FC-170C、FC-430、FC-431（いずれも、住友スリーエム社製）；メガファックF-470、F-1405、F-474（いずれも、大日本インキ化学工業社製）；ゾニール（Zonyl）TBS、FSP、FSA、FSN-100、FSN、FSO-100、FSO、FS-300、UR（いずれも、DuPont社製）；フタージェントFT-110、FT-250、FT-251、FT-400S、FT-150、FT-400SW（いずれも、ネオス社製）、ポリフォックスPF-136A、PF-156A、PF-151N、PF-154、PF-159（オムノバ社製）などが挙げられる。

20

これらの中でも、良好な印字品質、特に発色性、紙に対する均染性が著しく向上する点から、DuPont社製のFS-300、ネオス製のFT-110、FT-250、FT-251、FT-400S、FT-150、FT-400SW、及びオムノバ社製のポリフォックスPF-151Nが特に好ましい。

【0047】

前記シリコン系界面活性剤としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。その例としては、側鎖変性ポリジメチルシロキサン、両末端変性ポリジメチルシロキサン、片末端変性ポリジメチルシロキサン、側鎖両末端変性ポリジメチルシロキサンなどが挙げられ、変性基としてポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン基を有するポリエーテル変性シリコン系界面活性剤が水系界面活性剤として良好な性質を示すので特に好ましい。

30

シリコン系界面活性剤の市販品は、例えば、ビックケミー社、信越化学工業社、東レ・ダウコーニング・シリコン社、日本エマルジョン社、共栄社化学社などから容易に入手できる。

【0048】

前記アニオン系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酢酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートの塩などが挙げられる。

40

前記ノニオン系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、ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、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アルキルフェニルエーテル、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アルキルアミドなどが挙げられる。

【0049】

本発明の水性インクには、その他の成分として、pH調整剤、防腐防黴剤、防錆剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、酸素吸収剤、光安定化剤などを、必要に応じて適宜添加することができる。

50

前記 pH 調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに pH を 8.5 ~ 11 に調整できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。その例としては、アルコールアミン類、アルカリ金属元素の水酸化物、アンモニウム水酸化物、ホスホニウム水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、などが挙げられる。前記アルコールアミン類としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、などが挙げられる。前記アルカリ金属元素の水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、などが挙げられる。前記アンモニウム水酸化物としては、例えば、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物、などが挙げられる。前記ホスホニウム水酸化物としては、例えば、第4級ホスホニウム水酸化物、などが挙げられる。前記アルカリ金属の炭酸塩としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、などが挙げられる。

10

【0050】

前記防腐防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、などが挙げられる。

【0051】

前記防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト、などが挙げられる。

20

【0052】

前記酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤（ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む）、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、などが挙げられる。

【0053】

前記紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ニッケル錯塩系紫外線吸収剤、などが挙げられる。

【0054】

本発明の水性インクは、例えば、水、水溶性有機溶剤、顔料、前記共重合体、及び必要に応じてその他の成分を水性媒体中に分散又は溶解し、攪拌混合して製造することができる。また、前記共重合体は顔料分散体作製の際の顔料分散樹脂として用いてもよい。

30

前記分散は、例えば、サンドミル、ホモジナイザー、ボールミル、ペイントシャイカー、超音波分散機等により行うことができ、攪拌混合は通常の攪拌羽を用いた攪拌機、マグネチックスターラー、高速の分散機等で行うことができる。

【0055】

製造に際しては、必要に応じて、フィルター、遠心分離装置などで粗大粒子をろ過し、脱気することが好ましい。

【0056】

本発明の水性インクの物性には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、粘度、表面張力等が以下の範囲であることが好ましい。

40

水性インクの 25 での粘度は、3 ~ 20 mPa・s が好ましい。粘度が 3 mPa・s 以上であると、印字濃度や文字品位を向上させる効果が得られる。また、20 mPa・s 以下とすることにより、インクの吐出性を確保できる。

前記粘度は、例えば、粘度計（RE80L、東機産業社製）を用いて、25 で測定することができる。

【0057】

水性インクの表面張力は、25 で、40 mN/m 以下が好ましい。

【0058】

本発明のインクカートリッジは、前記水性インクを容器中に収容し、更に必要に応じて適宜選択したその他の部材を有する。

50

前記容器には特に制限はなく、目的に応じてその形状、構造、大きさ、材質等を適宜選択することができ、例えば、アルミニウムラミネートフィルム、樹脂フィルム等で形成されたインク袋などを少なくとも有するもの、などが好適である。

インクカートリッジについて、図1及び図2を参照して説明する。図1は、インクカートリッジの一例を示す図であり、図2は、図1のインクカートリッジのケース(外装)も含めた図である。インクカートリッジ200は、インクをインク注入口242からインク袋241内に充填し、排気した後、該インク注入口242を融着により閉じる。使用時には、ゴム部材からなるインク排出口243に装置本体の針を刺して装置に供給する。インク袋241は、透気性のないアルミニウムラミネートフィルム等の包装部材により形成されている。このインク袋241は、図2に示すように、通常、プラスチック製のカートリッジケース244内に收容され、各種インクジェット記録装置に着脱可能に装着して用いられるようになっている。

10

【実施例】

【0059】

以下、実施例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。なお、例中の「部」及び「%」は、特に断りのない限り、「重量部」及び「重量%」である。

また、実施例及び比較例で得られた共重合体の分子量は次のようにして求めた。

【0060】

< 共重合体の分子量測定 >

20

GPC (Gel Permeation Chromatography) により以下の条件で測定した。

- ・装置：GPC - 8020 (東ソー社製)
- ・カラム：TSK G2000HXL及びG4000HXL (東ソー社製)
- ・温度：40
- ・溶媒：THF (テトラヒドロフラン)
- ・流速：1.0 mL / 分

濃度0.5質量%の共重合体を1 mL注入し、上記の条件で測定した共重合体の分子量分布から単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用して共重合体の数平均分子量 M_n 、重量平均分子量 M_w を算出した。

【0061】

30

[実施例1 (合成例1) ; 共重合体1の合成]

78.5 g (461 mmol) の2-フェニルフェノール(東京化成社製)を600 mLのメチルエチルケトン(関東化学社製)に溶解し、191 g (1.38 mol)の炭酸カリウム(関東化学社製)及び100 g (553 mmol)の6-プロモ-1-ヘキサノール(東京化成社製)を加え、8時間還流した。室温まで冷却した後、ろ過し、溶媒を留去した。残留物を塩化メチレン(純正化学社製)に溶解し、水で洗浄した。単離した有機相を硫酸マグネシウム(関東化学社製)で乾燥し、溶媒を留去した。残留物を、溶離液として塩化メチレン(同上)/メタノール(関東化学社製)(体積比99/1)混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、105.3 gの6-(2-フェニル-フェノキシ)ヘキサン-1-オールを得た。

40

【0062】

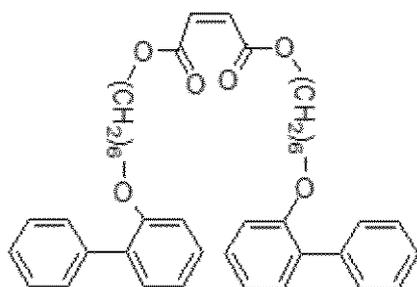
次に、3.84 g (39.2 mmol)の無水マレイン酸(東京化成社製)、及び21.70 g (80.3 mmol)の6-(2-フェニル-フェノキシ)ヘキサン-1-オールを20 mLの乾燥メチルエチルケトン(同上)にAr気流下で溶解した後、0.478 gのジメチルアミノピリジン(東京化成社製)を30 mLの脱水塩化メチレン(関東化学社製)に溶解した溶液を加えた。次いで、8.48 gのN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(東京化成社製)を20 mLの脱水塩化メチレン(同上)に溶解した溶液を加え、20時間撹拌した。得られた反応混合物を水洗した後、硫酸マグネシウム(関東化学社製)で乾燥し、溶媒を留去した。残留物を、溶離液として塩化メチレン(同上)/ヘキサン(関東化学社製)(体積比8/2)混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグ

50

ラフィーにより精製して、マレイン酸誘導体 (I) を得た。

【 0 0 6 3 】

【 化 4 】



マレイン酸誘導体(I)

10

【 0 0 6 4 】

次いで、アルゴン気流下で 6.89 g (11.1 mmol) のマレイン酸誘導体 (I) を 15 mL のメチルエチルケトン (同上) に溶解し、75 °C まで加熱した。この溶液に、0.80 g (11.1 mmol) のアクリル酸 (Aldrich 社製) を 10 mL のメチルエチルケトン (同上) に溶解した溶液を 2 時間かけて滴下した後、75 °C で 5 時間撹拌した。室温まで冷却し、得られた反応溶液をヘキサン (同上) に投下した。析出した共重合体をろ別し、減圧乾燥して、7.20 g の共重合体 1 (重量平均分子量 (Mw) : 8200、数平均分子量 (Mn) : 2700) を得た。

20

【 0 0 6 5 】

次いで、得られた 2.00 g の共重合体 1 を、共重合体の濃度が 2.38 %、且つ pH が 8.0 となるように、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (東京化成社製) に溶解して、共重合体 1 の水溶液を調製した。

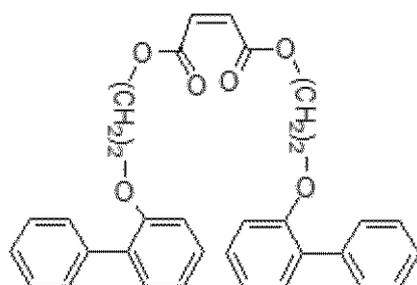
【 0 0 6 6 】

[実施例 2 (合成例 2) ; 共重合体 2 の合成]

6 - プロモ - 1 - ヘキサノールに代えて、2 - プロモエタノール (東京化成社製) を用いた点以外は、合成例 1 と同様にしてマレイン酸誘導体 (II) を得た。

【 0 0 6 7 】

【 化 5 】



マレイン酸誘導体(II)

40

【 0 0 6 8 】

次に、アクリル酸 (同上)、及び得られたマレイン酸誘導体 (II) を用いて、合成例 1 と同様にして共重合体 2 (重量平均分子量 (Mw) : 8400、数平均分子量 (Mn) : 2900) を得て、合成例 1 と同様にして共重合体 2 の水溶液を調製した。

【 0 0 6 9 】

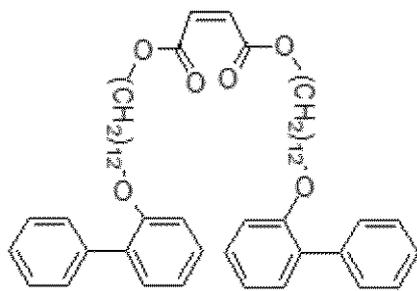
[実施例 3 (合成例 3) ; 共重合体 3 の合成]

6 - プロモ - 1 - ヘキサノールに代えて、12 - プロモ - 1 - ドデカノール (東京化成社製) を用いた点以外は、合成例 1 と同様にしてマレイン酸誘導体 (III) を得た。

【 0 0 7 0 】

50

【化6】



マレイン酸誘導体(III)

10

【0071】

次にアクリル酸（同上）、及び得られたマレイン酸誘導体（III）を用いて、合成例1と同様にして共重合体3（重量平均分子量（Mw）：9400、数平均分子量（Mn）：3800）を得て、合成例1と同様にして、共重合体3の水溶液を調製した。

【0072】

[実施例4（合成例4）；共重合体4の合成]

メタクリル酸（Aldrich社製）、及び合成例1で合成したマレイン酸誘導体（I）を用いて、合成例1と同様にして共重合体4（重量平均分子量（Mw）：8600、数平均分子量（Mn）：3100）を得て、合成例1と同様にして、共重合体4の水溶液を調製した。

20

【0073】

[実施例5（合成例5）；共重合体5の合成]

アクリル酸（同上）、及び合成例1で合成したマレイン酸誘導体（I）を用いて、合成例1と同様（但し、一般式（1）のためのアクリル酸：一般式（2）のためのマレイン酸誘導体（I）のモル比＝3：1）にして共重合体5（重量平均分子量（Mw）：7500、数平均分子量（Mn）：3000）を得て、合成例1と同様にして、共重合体5の水溶液を調製した。

【0074】

[実施例6（合成例6）；共重合体6の合成]

アクリル酸（同上）、及び合成例1で合成したマレイン酸誘導体（I）を用いて、合成例1と同様（但し、一般式（1）のためのアクリル酸：一般式（2）のためのマレイン酸誘導体（I）のモル比＝5：1）にして共重合体6（重量平均分子量（Mw）：7800、数平均分子量（Mn）：3200）を得て、合成例1と同様にして、共重合体6の水溶液を調製した。

30

【0075】

[実施例7（合成例7）；共重合体7の合成]

アクリル酸（同上）、及び合成例1で合成したマレイン酸誘導体（I）を用いて、合成例1と同様（但し、一般式（1）のためのアクリル酸：一般式（2）のためのマレイン酸誘導体（I）のモル比＝6：1）にして、共重合体7（重量平均分子量（Mw）：7600、数平均分子量（Mn）：2900）を得て、合成例1と同様にして、共重合体7の水溶液を調製した。

40

【0076】

[実施例8（合成例8）；共重合体8の合成]

合成例1で合成した共重合体1を用いて、共重合体の濃度が23.8重量%、且つpHが8.0となるように、2.00gの共重合体1を水酸化ナトリウム水溶液（関東化学社製）に溶解して、共重合体8の水溶液を調製した

【0077】

[実施例9（合成例9）；共重合体9の合成]

メタクリル酸（同上）、及び合成例3で合成したマレイン酸誘導体（III）を用いて、

50

合成例 1 と同様（但し、一般式 (1) のためのメタクリル酸：一般式 (2) のためのマレイン酸誘導体 (I) のモル比 = 10 : 1) にして、共重合体 9 (重量平均分子量 (Mw) : 7200、数平均分子量 (Mn) : 2600) を得て、合成例 8 と同様にして、共重合体 9 の水溶液を調製した。

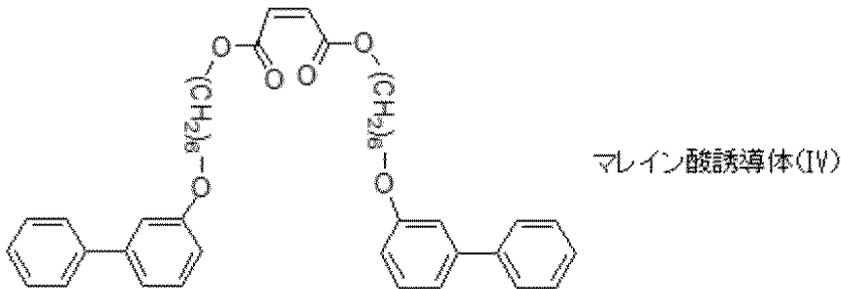
【0078】

[実施例 10 (合成例 10) ; 共重合体 10 の合成]

2-フェニルフェノール代えて、3-フェニルフェノール (東京化成社製) を用いた点以外は、合成例 1 と同様にしてマレイン酸誘導体 (IV) を得た。

【0079】

【化 7】



10

20

【0080】

次に、アクリル酸 (同上)、及び得られたマレイン酸誘導体 (IV) を用いて、合成例 1 と同様にして共重合体 10 (重量平均分子量 (Mw) : 8100、数平均分子量 (Mn) : 2800) を得て、合成例 1 と同様にして共重合体 10 の水溶液を調製した。

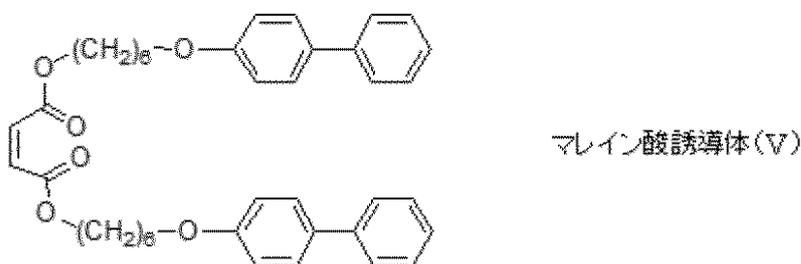
【0081】

[実施例 11 (合成例 11) ; 共重合体 11 の合成]

2-フェニルフェノール代えて、4-フェニルフェノール (東京化成社製) を用いた点以外は、合成例 1 と同様にしてマレイン酸誘導体 (V) を得た。

【0082】

【化 8】



30

40

【0083】

次に、アクリル酸 (同上)、及び得られたマレイン酸誘導体 (V) を用いて、合成例 1 と同様にして共重合体 11 (重量平均分子量 (Mw) : 8500、数平均分子量 (Mn) : 3300) を得て、合成例 1 と同様にして共重合体 11 の水溶液を調製した。

【0084】

[実施例 12 (合成例 12) ; 共重合体 12 の合成]

8.69 g (14.0 mmol) のマレイン酸誘導体 (I) を 1.01 g (14.0 mmol) のアクリル酸 (同上) に溶解し、10.0 g のイオン交換水、0.30 g のアクアロン KH-10 (第一工業製薬社製のアニオン性ラジカル反応性界面活性剤)、及び 0.10 g の過硫酸アンモニウム (東京化成社製) を加え、ホモミキサーでプレエマルジョ

50

ンを形成した。次いで、10.0 gのイオン交換水に0.2 gのアクアロンKH-10を加え、アルゴン気流下で80℃まで加熱した後、プレエマルジョンのうち10%を加え、30分間初期重合させた。次いで、残りのプレエマルジョンを2時間かけて滴下しながら重合させた後、更に80℃で2時間重合させた。冷却後、ろ過し、アンモニア水（関東化学社製）で中和して、固形分濃度30%の共重合体12（重量平均分子量（Mw）：17000、数平均分子量（Mn）：9600）を得た。

【0085】

[実施例13（合成例13）；共重合体13の合成]

9.31 g（15.0 mmol）のマレイン酸誘導体（I）を3.87 g（45.0 mmol）のメタクリル酸（同上）に溶解し、13.0 gのイオン交換水、0.40 gのアクアロンKH-10（第一工業製薬社製のアニオン性ラジカル反応性界面活性剤）、及び0.13 gの過硫酸アンモニウムを加え、ホモキサーでプレエマルジョンを形成した。次いで、10.0 gのイオン交換水に0.2 gのアクアロンKH-10（同上）を加え、アルゴン気流下で80℃まで加熱した後、プレエマルジョンのうち10%を加え、30分間初期重合させた。次いで、残りのプレエマルジョンを2時間かけて滴下しながら重合させた後、更に80℃で2時間重合させた。冷却後、ろ過し、アンモニア水（同上）で中和して、固形分濃度30重量%の共重合体13（重量平均分子量（Mw）：17000、数平均分子量（Mn）：9200）を得た。

上記合成例1～13の共重合体の構造を纏めて表1に示す。

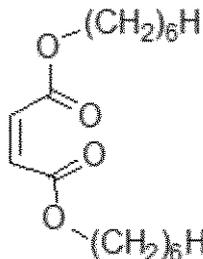
【0086】

[比較例1（比較合成例1）；比較共重合体1の合成]

5.00 g（50.0 mmol）の無水マレイン酸（東京化成社製）、及び10.7 g（105 mmol）の1-ヘキサノール（東京化成社製）を、20 mLの乾燥メチルエチルケトン（同上）に溶解し、12時間還流した後、室温まで冷却し、溶媒を留去した。残留物を20 mLの脱水塩化メチレン（同上）に溶解し、11.1 g（110 mmol）のテトラエチルアミン（東京化成社製）、及び0.610 g（5.00 mmol）の4-ジメチルアミノピリジン（東京化成社製）を加えた。得られた溶液をアルゴン気流下室温で攪拌しながら、20.6 g（60.0 mmol）の2-メチル-6-ニトロ安息香酸無水物（同上）を加え、室温で24時間攪拌した後、飽和塩化アンモニウム水溶液（同上）を加えた。塩化メチレン（同上）で抽出し、水で洗浄した後、単離した有機相を硫酸マグネシウム（同上）で乾燥し、溶媒を留去した。残留物を、溶離液として塩化メチレン（同上）/メタノール（同上）（体積比99.5/0.5～99/1）混合溶媒を用いて、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、5.80 gのマレイン酸誘導体（VI）を得た。

【0087】

【化9】



マレイン酸誘導体(VI)

【0088】

次いで、合成例1におけるマレイン酸誘導体（I）をマレイン酸誘導体（VI）に代えた点以外は同様にして6.78 gの共重合体（重量平均分子量（Mw）：7000、数平均分子量（Mn）：2400）を得て、合成例1と同様にして比較共重合体1の水溶液を調

製した。

【 0 0 8 9 】

[比較例 2 (比較合成例 2) ; 比較共重合体 2 の合成]

合成例 1 3 におけるマレイン酸誘導体 (I) をマレイン酸誘導体 (VI) に代えた点以外は同様にして固形分濃度 3 0 重量 % の比較共重合体 2 (重量平均分子量 (M w) : 1 4 0 0 0 、数平均分子量 (M n) : 9 0 0 0) を得た。

【 0 0 9 0 】

【表 1】

合成例 番号	共重合体 番号	(1):(2) (モル比)	R	X	L 1	L 2	フェニル 結合位置	重合 法	Mw	M n
合成例 1	共重合体 1	1:1	H	TEA	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₆ -	オルト	S	8200	2700
合成例 2	共重合体 2	1:1	H	TEA	-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₂ -	オルト	S	8400	2900
合成例 3	共重合体 3	1:1	H	TEA	-(CH ₂) ₁₂ -	-(CH ₂) ₁₂ -	オルト	S	9400	3800
合成例 4	共重合体 4	1:1	CH ₃	TEA	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₆ -	オルト	S	8600	3100
合成例 5	共重合体 5	3:1	H	TEA	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₆ -	オルト	S	7500	3000
合成例 6	共重合体 6	5:1	H	TEA	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₆ -	オルト	S	7800	3200
合成例 7	共重合体 7	6:1	H	TEA	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₆ -	オルト	S	7600	2900
合成例 8	共重合体 8	1:1	H	Na ⁺	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₆ -	オルト	S	8200	2700
合成例 9	共重合体 9	10:1	CH ₃	Na ⁺	-(CH ₂) ₁₂ -	-(CH ₂) ₁₂ -	オルト	S	7200	2600
合成例 10	共重合体 10	1:1	H	TEA	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₆ -	メタ	S	8100	2800
合成例 11	共重合体 11	1:1	H	TEA	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₆ -	パラ	S	8500	3300
合成例 12	共重合体 12	1:1	H	TEA	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₆ -	オルト	E	17000	9600
合成例 13	共重合体 13	3:1	CH ₃	TEA	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₆ -	オルト	E	17000	9200
比較合成例 1	比較共重合体 1	1:1	H	TEA	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₆ -	—	S	7000	2400
比較合成例 2	比較共重合体 2	3:1	H	TEA	-(CH ₂) ₆ -	-(CH ₂) ₆ -	—	E	14000	9000

註 1 : フェニル結合位置は、フェノキシ基に対するフェニル基の結合位置。

註 2 : 重合法の欄における「S」は溶液重合を、「E」は乳化重合を、それぞれ表す。

註 3 : 比較共重合体 1、比較共重合体 2 の一般式 (2) に対応するペンダントの末端基は、ビフェニルでない。

【 0 0 9 1 】

[実施例 2 1 ; 水性インク 1 の作製]

(顔料分散体 1 の調製)

合成例 1 で調製した 8 4 . 0 部の共重合体 1 の水溶液に、1 6 . 0 部のカーボンブラック (N I P E X 1 5 0 、デグサ社製) を加えて 1 2 時間攪拌した。得られた混合物をディスクタイプのビーズミル (シンマルエンタープライゼス社製、K D L 型、メディア : 直径 0 . 1 m m のジルコニアボール使用) を用いて、周速 1 0 m / s で 1 時間循環分散した後、孔径 1 . 2 μ m のメンブレンフィルターでろ過し、調整量のイオン交換水を加えて、9 5 . 0 部の顔料分散体 1 (顔料固形分濃度 : 1 6 %) を得た。

【 0 0 9 2 】

(インクの作製)

4 5 . 0 部の顔料分散体 1 の水性液、1 0 . 0 部の 1 , 3 - ブタンジオール、1 0 . 0 部のグリセリン、1 0 . 0 部の 3 - メトキシ - N , N - ジメチルプロピオンアミド、1 . 0 部のゾニール F S - 3 0 0 (D u p o n t 社製、フッ素系界面活性剤、固形分 4 0 質量

%)、及び24.0部のイオン交換水を混合し、1時間攪拌した後、孔径1.2 μ mのメンブレンフィルターでろ過して、本発明の水性インク1を得た。

【0093】

[実施例22；水性インク2の作製]

実施例21の顔料分散体1の調製における共重合体1の水溶液の代わりに、共重合体2の水溶液を用いた点以外は同様にして、顔料分散体2を得た。

次に、実施例21のインクの作製における顔料分散体1の代わりに、顔料分散体2を用いた点以外は同様にして、本発明の水性インク2を得た。

【0094】

[実施例23；水性インク3の作製]

実施例21の顔料分散体1の調製におけるカーボンブラック(NIPEX150、デグサ社製)の代わりに、ピグメントブルー15:3(大日精化社製、クロモファインブルーシアン顔料)を用い、且つ固形分濃度を20.0%にする点以外は同様にして、顔料分散体3を得た。

【0095】

次に、30.0部の顔料分散体3、15.0部の1,3-ブタンジオール、10.0部のグリセリン、20.0部の3-メトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド、1.0部のゾニールFS-300(Dupont社製、フッ素系界面活性剤、固形分40質量%)、及び24.0部のイオン交換水を混合し、1時間攪拌した後、孔径1.2 μ mのメンブレンフィルターでろ過して、本発明の水性インク3を得た。

【0096】

[実施例24；水性インク4の作製]

実施例21の顔料分散体1の調製におけるカーボンブラック(NIPEX150、デグサ社製)の代わりに、ピグメントレッド122(クラリアント社製、トナーマゼンタEO02マゼンタ顔料)を用い、且つ固形分濃度を20.0%にする点以外は同様にして、顔料分散体4を得た。

次に、実施例21のインクの作製における顔料分散体1の代わりに、顔料分散体4を用いた点以外は同様にして、本発明の水性インク4を得た。

【0097】

[実施例25；水性インク5の作製]

実施例21の顔料分散体1の調製におけるカーボンブラック(NIPEX150、デグサ社製)の代わりに、ピグメントイエロー(大日精化社製、ファーストイエロー531イエロー顔料)を用い、且つ固形分濃度を20.0%にする点以外は同様にして、顔料分散体5を得た。

次に、実施例23のインクの作製における顔料分散体3の代わりに、顔料分散体5を用いた点以外は同様にして、本発明の水性インク5を得た。

【0098】

[実施例26；水性インク6の作製]

実施例21の顔料分散体1の調製における共重合体1の水溶液の代わりに、共重合体3の水溶液を用いた点以外は同様にして、顔料分散体6を得た。

次に、実施例21のインクの作製における顔料分散体1の代わりに、顔料分散体6を用いた点以外は同様にして、本発明の水性インク6を得た。

【0099】

[実施例27；水性インク7の作製]

実施例21の顔料分散体1の調製における共重合体1の水溶液の代わりに、共重合体4の水溶液を用いた点以外は同様にして、顔料分散体7を得た。

次に、実施例21のインクの作製における顔料分散体1の代わりに、顔料分散体7を用いた点以外は同様にして、本発明の水性インク7を得た。

【0100】

[実施例28；水性インク8の作製]

10

20

30

40

50

実施例 2 1 の顔料分散体 1 の調製における共重合体 1 の水溶液の代わりに、共重合体 5 の水溶液を用いた点以外は同様にして、顔料分散体 8 を得た。

次に、実施例 2 1 のインクの作製における顔料分散体 1 の代わりに、顔料分散体 8 を用いた点以外は同様にして、本発明の水性インク 8 を得た。

【 0 1 0 1 】

[実施例 2 9 ; 水性インク 9 の作製]

実施例 2 1 の顔料分散体 1 の調製における共重合体 1 の水溶液の代わりに、共重合体 6 の水溶液を用いた点以外は同様にして、顔料分散体 9 を得た。

次に、実施例 2 1 のインクの作製における顔料分散体 1 の代わりに、顔料分散体 9 を用いた点以外は同様にして、本発明の水性インク 9 を得た。

10

【 0 1 0 2 】

[実施例 3 0 ; 水性インク 1 0 の作製]

実施例 2 1 の顔料分散体の調製における共重合体 1 の水溶液の代わりに、共重合体 7 の水溶液を用いた点以外は同様にして、顔料分散体 1 0 を得た。

次に、実施例 2 1 のインクの作製における顔料分散体 1 の代わりに、顔料分散体 1 0 を用いた点以外は同様にして、本発明の水性インク 1 0 を得た。

【 0 1 0 3 】

[実施例 3 1 ; 水性インク 1 1 の作製]

実施例 2 1 の顔料分散体の調製における共重合体 1 の水溶液の代わりに、共重合体 8 の水溶液を用いた点以外は同様にして、顔料分散体 1 1 を得た。

次に、実施例 2 1 のインクの作製における顔料分散体 1 の代わりに、顔料分散体 1 1 を用いた点以外は同様にして、本発明の水性インク 1 1 を得た。

20

【 0 1 0 4 】

[実施例 3 2 ; 水性インク 1 2 の作製]

実施例 2 1 の顔料分散体の調製における共重合体 1 の水溶液の代わりに、共重合体 9 の水溶液を用いた点以外は同様にして、顔料分散体 1 2 を得た。

次に、実施例 2 1 のインクの作製における顔料分散体 1 の代わりに、顔料分散体 1 2 を用いた点以外は同様にして、本発明の水性インク 1 2 を得た。

【 0 1 0 5 】

[実施例 3 3 ; 水性インク 1 3 の作製]

実施例 2 1 の顔料分散体の調製における共重合体 1 の水溶液の代わりに、共重合体 1 0 の水溶液を用いた点以外は同様にして、顔料分散体 1 3 を得た。

次に、実施例 2 1 のインクの作製における顔料分散体 1 の代わりに、顔料分散体 1 3 を用いた点以外は同様にして、本発明の水性インク 1 3 を得た。

30

【 0 1 0 6 】

[実施例 3 4 ; 水性インク 1 4 の作製]

実施例 2 1 の顔料分散体の調製における共重合体 1 の水溶液の代わりに、共重合体 1 1 の水溶液を用いた点以外は同様にして、顔料分散体 1 4 を得た。

次に、実施例 2 1 のインクの作製における顔料分散体 1 の代わりに、顔料分散体 1 4 を用いた点以外は同様にして、本発明の水性インク 1 4 を得た。

40

【 0 1 0 7 】

[実施例 3 5 ; 水性インク 1 5 の作製]

下記の材料を混合し、30分間攪拌して水溶液 1 を調製した。

・ 2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサンジオール	2 . 0 0 部	
・ グリセロール	1 0 . 0 0 部	
・ 3 - メトキシ - N , N - ジメチルプロパンアミド	1 5 . 0 0 部	
・ 3 - ブトキシ - N , N - ジメチルプロパンアミド	1 5 . 0 0 部	
・ 2 - (シクロヘキシルアミノ) エタンスルホン酸	0 . 0 5 部	
・ 2 , 4 , 7 , 9 - テトラメチル - 4 , 7 - デカンジオール	0 . 5 0 部	
・ ゴニール F S - 3 0 0 (D u p o n t 社製、フッ素系界面活性剤)	0 . 2 5 部	50

- ・ジエタノールアミン 0.01部
- ・イオン交換水 12.93部

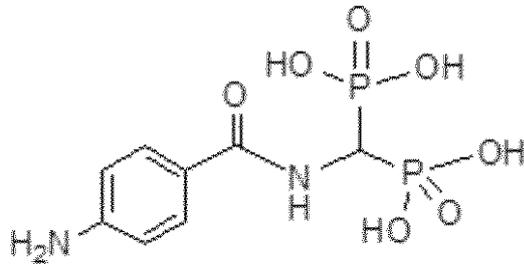
【0108】

次いで、50gの乾燥カーボンブラック、100mLのイオン交換水、及び15.5g(50mmol)の下記構造式(6)の化合物を混合し、300rpmで攪拌しながら60まで加熱した。50mmolの20%亜硝酸ナトリウム水溶液を15分間かけて加え、3時間60で攪拌した。内容物を75mLのイオン交換水で希釈し、ろ過した後、固形分濃度が20.0%となるようにイオン交換水を加えてカーボンブラックの顔料分散体15を得た。

【0109】

10

【化10】



構造式(6)

【0110】

20

次に37.50部の顔料分散体15を水溶液1に加えて30分間攪拌し、更に6.67部の共重合体12(固形分濃度:30%)を加えて30分攪拌した。次いで、孔径1.2μmのメンブレンフィルターでろ過して、本発明の水性インク15を得た。

【0111】

[実施例36:水性インク16の作製]

下記の材料を混合し、30分間攪拌して水溶液2を調製した。

- ・2-エチル-1,3-ヘキサジオール 2.00部
- ・グリセロール 10.00部
- ・3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド 20.00部
- ・3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド 20.00部
- ・2-(シクロヘキシルアミノ)エタンスルホン酸 0.05部
- ・2,4,7,9-テトラメチル-4,7-デカンジオール 0.50部
- ・ゾニールFS-300(Dupont社製、フッ素系界面活性剤) 0.25部
- ・ジエタノールアミン 0.01部
- ・イオン交換水 17.93部

30

【0112】

次いで、60に加熱した150gのイオン交換水に4.50gのp-アミノ安息香酸を加え、8000rpmで10分間混合した。この混合物に、1.80gの亜硝酸ナトリウムを15gのイオン交換水に溶解した溶液を加えた後、直ちに20gの銅フタロシアニン顔料PB15:4(Sun Chemical社製)を加え、8500rpmで1時間混合した。更に、4.5gのp-アミノ安息香酸を15gのイオン交換水に溶解した溶液を加え、8500rpm、65で3時間混合した。得られた反応混合物を200nmのメッシュでろ過し、水で洗浄した後、得られたシアン顔料を水に分散した。遠心分離により粗大粒子を除去し、固形分濃度が20.0%となるようにイオン交換水を加えて、p-アミノ安息香酸で表面処理したシアン顔料分散体16を得た

40

次に22.50部の顔料分散体16を水溶液2に加えて30分間攪拌し、更に6.67部の共重合体13(固形分濃度:30%)を加えて30分攪拌した。次いで、孔径1.2μmのメンブレンフィルターでろ過して、本発明の水性インク16を得た。

【0113】

[実施例37:水性インク17の作製]

50

実施例 35 と同様にして水溶液 1 を調製した。

次いで、60 に加熱した 150 g のイオン交換水に 4.50 g のスルファニル酸を加え、8000 rpm で 10 分間混合した。この混合物に、1.80 g の亜硝酸ナトリウムを 15 g のイオン交換水に溶解した溶液を加えた後、直ちに 20 g のマゼンタ顔料 PR 122 (Sun Chemical 社製) を加え、8500 rpm で 1 時間混合した。更に、4.5 g のスルファニル酸を 15 g のイオン交換水に溶解した溶液を加え、8500 rpm、65 で 3 時間混合した。得られた反応混合物を 200 nm のメッシュでろ過し、水で洗浄した後、得られたマゼンタ顔料を水に分散した。遠心分離により粗大粒子を除去し、固形分濃度が 20.0 % となるように水を加えて、スルファニル酸で表面処理したマゼンタ顔料分散体 17 を得た。

10

次に 37.50 部の顔料分散体 16 を水溶液 1 に加えて 30 分間攪拌し、更に 6.67 部の共重合体 13 (固形分濃度: 30%) を加えて 30 分間攪拌した。次いで、孔径 1.2 μm のメンブレンフィルターでろ過して、本発明の水溶性インク 17 を得た。

【0114】

[実施例 38: 水性インク 18 の作製]

実施例 36 と同様にして水溶液 2 を調製し、22.50 部の実施例 23 で調製したシアン顔料分散体 3 (固形分濃度: 20.0%) を加えて 30 分間攪拌した後、6.67 部の共重合体 13 (固形分濃度: 30%) を加えて 30 分間攪拌した。次いで、孔径 1.2 μm のメンブレンフィルターでろ過して、本発明の水溶性インク 18 を得た。

【0115】

20

[比較例 21: 比較水性インク 1 の作製]

実施例 21 の顔料分散体の調製における共重合体 1 の代わりに、比較共重合体 1 を用いた点以外は同様にして、比較顔料分散体 1 を得た。

次に、実施例 21 のインクの作製における顔料分散体 1 の代わりに、比較顔料分散体 1 を用いた点以外は同様にして、比較水性インク 1 を得た。

【0116】

[比較例 22: 比較水性インク 2 の作製]

実施例 23 の顔料分散体の調製における共重合体 1 の代わりに、比較共重合体 1 を用いた点以外は同様にして、比較顔料分散体 2 を得た。

次に、実施例 23 のインクの作製における顔料分散体 3 の代わりに、比較顔料分散体 2 を用いた点以外は同様にして、比較水性インク 2 を得た。

30

【0117】

[比較例 23: 比較水性インク 3 の作製]

実施例 24 の顔料分散体の調製における共重合体 1 の代わりに、比較共重合体 1 を用いた点以外は同様にして、比較顔料分散体 3 を得た。

次に、実施例 24 のインクの作製における顔料分散体 4 の代わりに、比較顔料分散体 3 を用いた点以外は同様にして、比較水性インク 3 を得た。

【0118】

[比較例 24: 比較水性インク 4 の作製]

実施例 25 の顔料分散体の調製における共重合体 1 の代わりに、比較共重合体 1 を用いた点以外は同様にして、比較顔料分散体 4 を得た。

40

次に、実施例 25 のインクの作製における顔料分散体 5 の代わりに、比較顔料分散体 4 を用いた点以外は同様にして、比較水性インク 4 を得た。

【0119】

[比較例 25: 比較水性インク 5 の作製]

実施例 36 と同様にして水溶液 2 を調製し、22.50 部の実施例 36 で調製したシアンの顔料分散体 15 (固形分濃度: 20.0%) を加えて 30 分間攪拌した後、6.67 部の比較共重合体 2 (固形分濃度: 30%) を加えて 30 分間攪拌した。次いで、孔径 1.2 μm のメンブレンフィルターでろ過して、比較水性インク 5 を得た。

【0120】

50

[比較例 26 : 比較水性インク 6 の作製]

実施例 37 と同様にして水溶液 1 を調製し、37.50 部の実施例 37 で調製したマゼンタ顔料の顔料分散体 17 (固形分 20.0%) を加えて 30 分間攪拌した後、6.67 部の比較共重合体 2 (固形分濃度 : 30%) を加えて 30 分攪拌した。次いで、孔径 1.2 μm のメンブレンフィルターでろ過して、比較水性インク 6 を得た。

【 0 1 2 1 】

[比較例 27 : 比較水性インク 7 の作製]

実施例 38 のインク調製におけるシアン顔料分散体 3 の代わりに、比較顔料分散体 2 (すなわち、比較共重合体 1 を含有する分散体) を用い、且つこれに加える共重合体として実施例 38 における共重合体 13 の代わりに、比較共重合体 2 を用いる点以外は同様にして、比較水性インク 7 を得た。

上記実施例及び比較例で作製した各水性インクの特性を下記の方法により評価した。結果を纏めて表 2 に示す。

【 0 1 2 2 】

< 画像濃度 >

23、50% RH 環境下で、インクジェットプリンター (リコー社製、I P S i O G X 5 0 0 0) に各インクを充填し、Microsoft Word 2000 (Microsoft 社製) で作成した 64 point の J I S X 0 2 0 8 (1997) , 2 2 2 3 の一般記号が記載されているチャートを、普通紙 1 (X E R O X 4 2 0 0、X E R O X 社製)、及び普通紙 2 (M y P a p e r、リコー社製) に打ち出し、印字面の前記記号部を、X - R i t e 9 3 8 (エックスライト社製) により測色し、下記の基準で評価した。

印字モードは、プリンタ添付のドライバで普通紙のユーザー設定より「普通紙 - 標準はやい」モードを「色補正なし」に改変したモードを使用した。

なお、上記 J I S X 0 2 0 8 (1997) , 2 2 2 3 は、外形が正四方形であって、記号全面がインクにより塗りつぶされている記号である。

〔 評価基準 〕

A : 1.25 以上

B : 1.20 以上、1.25 未満

C : 1.10 以上、1.20 未満

D : 1.10 未満

E : 顔料がゲル化してインク中に分散できず、印字できない。

【 0 1 2 3 】

< インクの保存安定性 >

各インクをインクカートリッジに充填して 70 で 1 週間保存し、保存前の粘度に対する保存後の粘度の変化率を下記式から求め、下記の基準で評価した。

$$\text{粘度の変化率}(\%) = (\text{保存後のインクの粘度} / \text{保存前のインクの粘度}) \times 100$$

粘度の測定には、粘度計 (R E 8 0 L、東機産業社製) を使用し、25 における粘度を、50 回転で測定した。

〔 評価基準 〕

A : 粘度の変化率が ± 5% 以内

B : 粘度の変化率が ± 5% を超え、± 8% 以内

C : 粘度の変化率が ± 8% を超え、± 10% 以内

D : 粘度の変化率が ± 10% を超え、± 30% 以内

E : 粘度の変化率が ± 30% を超える (ゲル化して評価不能)

【 0 1 2 4 】

< ビーディング >

記録媒体として、印刷用紙 L u m i A r t G l o s s 9 0 G S M (登録商標) (S t o r a E n s o 社製) を用い、印字モードを「光沢紙 - はやい」モードとする点以外は、前記画像濃度評価の場合と同様にして J I S X 0 2 0 8 (1997) , 2 2 2 3 の一般記号を印字し、下記の基準で評価した。

〔評価基準〕

- A：ピーディングが全く発生しないか、又は画像全体の10%未満にピーディングが発生する。
- B：画像全体の10%以上、20%未満にピーディングが発生する。
- C：画像全体の20%以上、40%未満にピーディングが発生する。
- D：画像全体の40%以上、90%未満にピーディングが発生する。
- E：画像全体の90%以上にピーディングが発生する。
- F：顔料がゲル化してインク中に分散できず印字できない。

【0125】

【表2】

10

	共重合体		色材	画像濃度		保存安定性	ピーディング
	種類	使用法		普通紙1	普通紙2		
実施例21	共重合体1	顔料分散	カーボンブラック	A	A	A	B
実施例22	共重合体2	顔料分散	カーボンブラック	A	A	A	B
実施例23	共重合体1	顔料分散	シアン顔料	A	A	A	C
実施例24	共重合体1	顔料分散	マゼンタ顔料	A	A	A	C
実施例25	共重合体1	顔料分散	イエロー顔料	A	A	A	B
実施例26	共重合体3	顔料分散	カーボンブラック	A	A	A	B
実施例27	共重合体4	顔料分散	カーボンブラック	A	A	A	B
実施例28	共重合体5	顔料分散	カーボンブラック	A	A	A	B
実施例29	共重合体6	顔料分散	カーボンブラック	A	A	B	B
実施例30	共重合体7	顔料分散	カーボンブラック	A	A	B	B
実施例31	共重合体8	顔料分散	カーボンブラック	A	A	C	A
実施例32	共重合体9	顔料分散	カーボンブラック	A	A	C	B
実施例33	共重合体10	顔料分散	カーボンブラック	A	A	C	A
実施例34	共重合体11	顔料分散	カーボンブラック	A	A	C	B
実施例35	共重合体12	添加	カーボンブラック	A	A	A	A
実施例36	共重合体13	添加	シアン顔料	A	A	A	B
実施例37	共重合体13	添加	マゼンタ顔料	A	A	C	B
実施例38	共重合体1, 13	顔料分散, 添加	シアン顔料	A	A	A	A
比較例21	比較共重合体1	顔料分散	カーボンブラック	C	D	D	B
比較例22	比較共重合体1	顔料分散	シアン顔料	D	D	D	D
比較例23	比較共重合体1	顔料分散	マゼンタ顔料	D	D	D	D
比較例24	比較共重合体1	顔料分散	イエロー顔料	D	D	D	D
比較例25	比較共重合体2	添加	シアン顔料	C	C	D	C
比較例26	比較共重合体2	添加	マゼンタ顔料	C	C	E	C
比較例27	比較共重合体1, 2	顔料分散, 添加	シアン顔料	E	E	E	F

20

30

【符号の説明】

【0126】

- 200 インク収容容器
- 241 インク収容部
- 242 インク注入口
- 243 インク排出口
- 244 ケース(外装)

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0127】

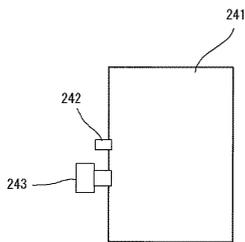
- 【特許文献1】特許第5001291号公報
- 【特許文献2】特許第4956666号公報
- 【特許文献3】特許第2867491号公報
- 【特許文献4】特許第4687110号公報
- 【特許文献5】特表2008-536963号公報
- 【特許文献6】特開2012-52027号公報

50

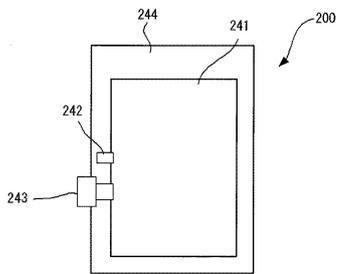
【特許文献7】特許第4722462号公報

【特許文献8】特開2011-105866号公報

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 永井 一清
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 小飯塚 祐介
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

審査官 三原 健治

- (56)参考文献 特開平06-056939(JP,A)
特表平07-507824(JP,A)
特開2010-209252(JP,A)
特開2003-026889(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C08F
 - C09D
 - B41M
 - CAplus/REGISTRY(STN)