

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5398136号  
(P5398136)

(45) 発行日 平成26年1月29日(2014.1.29)

(24) 登録日 平成25年11月1日(2013.11.1)

(51) Int. Cl. F I  
**C09D 11/00 (2014.01)** C O 9 D 11/00  
**B 4 1 M 5/00 (2006.01)** B 4 1 M 5/00 E  
**B 4 1 J 2/01 (2006.01)** B 4 1 J 3/04 I O 1 Y

請求項の数 8 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2007-323014 (P2007-323014)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成19年12月14日(2007.12.14)	(74) 代理人	100098707 弁理士 近藤 利英子
(65) 公開番号	特開2008-169385 (P2008-169385A)	(74) 代理人	100135987 弁理士 菅野 重慶
(43) 公開日	平成20年7月24日(2008.7.24)	(72) 発明者	西脇 裕子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
審査請求日	平成22年12月9日(2010.12.9)	(72) 発明者	西口 憲治 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2006-336584 (P2006-336584)	審査官	増永 淳司
(32) 優先日	平成18年12月14日(2006.12.14)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
前置審査			

(54) 【発明の名称】 インクジェット用顔料インク

(57) 【特許請求の範囲】

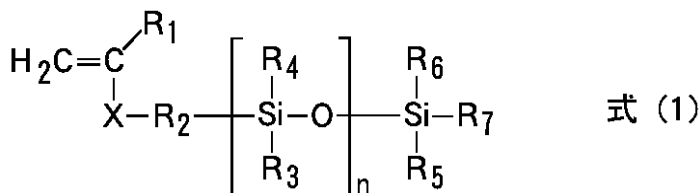
【請求項1】

水、顔料、水溶性有機溶剤及びコポリマーを含むインクジェット用顔料インクであって、

該コポリマーが、下記式(1)で示されるビニル基を有するシリコーン系マクロマーと、下記式(2)で示される炭素数1乃至8の炭化水素基を有するビニルモノマーと、アニオン性官能基を有するモノマーとを共重合することによって得られるものであり、

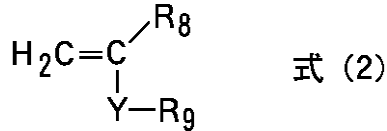
該式(1)で示されるビニル基を有するシリコーン系マクロマーと、該式(2)で示される炭素数1乃至8の炭化水素基を有するビニルモノマーの共重合比(シリコーン系マクロマー：ビニルモノマー)が、質量比で1：1乃至1：10であり、

該コポリマーの酸価が、86mg KOH/g以上220mg KOH/g以下であることを特徴とするインクジェット用顔料インク。



[式中、Xは単結合又はエステル基、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基、R<sub>2</sub>は単結合又は炭素数1乃至4のアルキレン基、R<sub>3</sub>乃至R<sub>6</sub>はそれぞれ独立して炭素数1乃至4のアルキル基

、 $R_7$ はヘテロ原子を含有していてもよい炭化水素基、 $n$ は8以上の整数を表す。]



[式中、 $Y$ は単結合又はエステル基又はアミド基、 $R_8$ は水素原子又はメチル基、 $R_9$ は炭素数1乃至8の炭化水素基を表す。]

【請求項2】

前記式(1)で示されるビニル基を有するシリコン系マクロマーの数平均分子量が6,000以下である請求項1に記載のインクジェット用顔料インク。

10

【請求項3】

前記アニオン性官能基を有するモノマーが、アクリル酸モノマーである請求項1又は2に記載のインクジェット用顔料インク。

【請求項4】

前記コポリマーを構成するためのモノマーにおける、前記式(1)で示されるビニル基を有するシリコン系マクロマーの含有量が5質量%乃至40質量%である請求項1乃至3のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【請求項5】

前記顔料が、カーボンブラックである請求項1乃至4のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

20

【請求項6】

前記アクリル酸モノマーがアクリル酸マクロマーとして共重合されている請求項3に記載のインクジェット用顔料インク。

【請求項7】

前記コポリマーが、前記顔料の分散樹脂として含有されている請求項1乃至6のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

【請求項8】

前記式(2)で示されるビニルモノマーが有する炭化水素基の炭素数が1乃至7である請求項1乃至7のいずれか1項に記載のインクジェット用顔料インク。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分散安定性と保存安定性に優れ、吐出エネルギーとして熱エネルギーを用いてインクを吐出させる方式のインクジェット記録方法に用いても、高い吐出安定性を実現できるインクジェット用顔料インクに関する。また、本発明は、インクジェット用記録媒体として汎用されている光沢紙に印字した場合に、十分な耐擦過性を有する画像を与え、しかも画像が形成された光沢紙を重ねた場合にも裏写りなどを生じにくい顔料インクに関する。

【背景技術】

40

【0002】

インクジェット記録方法に用いられているインクジェット記録用のインクとしては、従来は、水を主成分とし、該主成分の水に溶解する染料を着色剤に用いた染料インクが主流であった。染料インクは、長期保存性に優れ、吐出時にノズル目詰まりを起こしにくく、また、彩度及び透明性に優れる印字物が得られるという利点がある。しかしながら、その一方で、印字物の耐候性や耐水性に欠けるという問題点がある。

【0003】

このため、近年、印字物の耐候性の向上を目的として、着色剤に顔料を用いた顔料インクが注目されており、使われるようになってきている。顔料は水に溶解しないために、インクとして用いるには、顔料をインク溶媒中に分散する必要がある。しかしながら、凝集

50

や沈降させずに顔料の良好な分散状態を長期に渡って保つことは困難であり、安定した吐出特性が得られない場合がある。特に、前述した吐出エネルギーの供給手段に電気熱変換体を用いた場合は、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を吐出させるため、発泡時の熱エネルギーによりインク物性に急激な変化が起こることが予想される。このため、分散安定性の低い顔料インクを上記インクジェット記録方式で吐出させた場合には、ノズル内に堆積物が発生するなどして安定した吐出特性が得られないことがあった。

#### 【0004】

一方、顔料インクを適用する場合には、インクジェット用記録媒体に関しても下記のような課題がある。高画質な記録を可能とするために、従来より、多数の空隙を有するインク受容層を設けることでインク吸収性を高めたインクジェット用記録媒体が用いられている。このようなインクジェット用記録媒体に画像形成を行った場合、染料インクでは、染料分子がインク中に溶解しているために、インクが速やかにインク受容層に吸収され、高画質な記録物を得ることができる。しかしながら、このような記録媒体に顔料インクで印字した場合には、インク中に分散している顔料粒子の多くは上記記録媒体のインク受容層の空隙よりも大きいため、これらの顔料粒子が記録媒体表面に定着する。その結果、顔料インクで形成された記録物は、染料インクを用いた場合に比して耐擦過性に劣るという問題があった。さらに、上記のような記録媒体に連続して複数枚の印字を行った場合、印字された記録物が排紙トレイ上で重なると、重なった記録媒体の裏面に記録物が裏写りしてしまうなどの問題を生じることもあった。本発明者らは、記録物と記録媒体の裏面との剥離性を高めることで、この課題を解決できないかと考え、従来技術についての検討を行った。

#### 【0005】

剥離性を高める技術としては、これまで、様々な分野においてシリコン系材料を用いることが行われている。例えば、剥離性を高めたシートを用いた製品として、粘着力や接着力を有する各種機能性シートやフィルムに対する剥離シートが挙げられる。剥離シートとは、粘着力や接着力を有する各種機能性フィルムなどの粘着層や接着層などの保護に用いるものである。すなわち、これらの各種機能性フィルムを被着物に貼り付けるまでの間、粘着層や接着層が他のものに接触して貼り付いたり、ゴミが付いて粘着力や接着力が低下することを防ぐことを目的として用いられるものである。よって、剥離シートは、機能性フィルムの粘着力や接着力を保護するために、前記フィルムなどにしっかりと接着する必要がある。その一方で、前記フィルムなどを被接着物に貼り付ける際に、機能性フィルムから剥離シートを剥がさなくてはならず、剥離性も重要な要素となる。この剥離性は、一般的に基材表面にシリコン系材料を塗布することによって得られており、シリコン系材料によって剥離性を付与することが行われている。

#### 【0006】

ここで、シリコン系材料とは、アルキル基などが結合した珪素原子と酸素原子によるシロキサン結合が多数連なった構造をしている材料のことである。シリコン系材料の特徴としては、珪素と酸素の結合が強いために、熱的・化学的な安定性が高く、電気絶縁性も高いことが挙げられる。また、分子間の相互作用が小さく、界面張力（表面張力）が低いことから、剥離性や離型性に優れ、撥水性も高い材料として、様々な分野で様々な応用がなされている。このようなシリコン系材料をインクジェット用インクに利用することに着目すると、従来より、下記の2種類のインクが知られている。すなわち、シリコン系の界面活性剤を添加したインクと、シリコン系ポリマーを添加したインクである。

#### 【0007】

上記のうち、シリコン系界面活性剤を添加した提案は多数存在するが、それらはいずれもインクの液物性である表面張力を変化させる目的で用いられている。このため、いずれの場合も、インクの紙への浸透性を高めるための浸透剤や、インクの泡立ちを防ぐ消泡剤としての利用に限られている（特許文献1及び特許文献2参照）。界面活性剤を多量に添加することは、インク物性の表面張力を極端に低くすることを意味する。このため、界

10

20

30

40

50

面活性剤を多量に添加すると、インクジェット記録ヘッドからのインクの吐出ができなくなったり、また、インクが紙に浸透し過ぎて、印字濃度が低下するなどの問題が発生するおそれがある。つまり、上記したインクジェットインクでは、吐出可能な範囲でシリコーン系界面活性剤をインクに添加しているに過ぎず、本発明が目的とするような記録物に特別な効果が発生するには至っていないと考えられる。

【 0 0 0 8 】

これに対し、シリコーン系ポリマーをインクに添加した技術としては、水不溶性のシリコーン系ビニルポリマーを添加することで、画像の耐水性の向上を図ることについての提案がある（特許文献3参照）。かかる公報では、シリコーンマクロマーと、炭素数が12以上の長鎖アルキル基を有するモノマーやスチレンマクロマーなどと共重合することで、水に不溶性としたシリコーン系ビニルポリマーを用いるとされている。そして、このようなポリマーをインクジェット記録用の水系インクに用いると、画像の耐水性及び保存安定性が向上し、高印字濃度を付与し得るとしている。さらに、上記したビニルポリマーは親水性が低いために、コピー用紙に浸透しにくく、用紙表面にビニルポリマーが残るために、記録物の耐水性が増し、また、色材のコピー用紙への浸透を阻害し、印刷した印字濃度を高くできるとされている。

10

【 0 0 0 9 】

【特許文献1】特開平8 - 193177号公報

【特許文献2】特開2003 - 105236公報

【特許文献3】特開2004 - 346173公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

しかしながら、本発明者らの検討によれば、上記したような水不溶性のビニルポリマーを含むインクは、特に、前述した吐出エネルギーの供給手段に電気熱変換体を用いたインクジェット記録方法で印字した場合に、下記のような問題が生じる。すなわち、このようなインクジェット記録方式の場合は、発泡時にインクに熱エネルギーが加わるため、インク物性に急激な変化が起こり、水に不溶性の成分がノズル内に堆積するなどして、安定した吐出特性が得られにくいことがわかった。

【 0 0 1 1 】

30

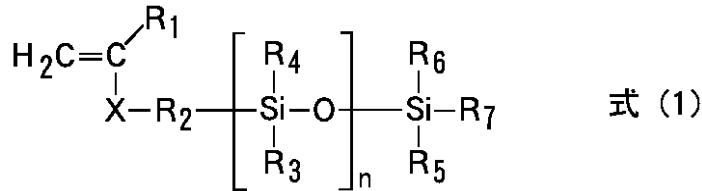
したがって、本発明の目的は、極めて優れた分散安定性を有するインクジェット用顔料インクを提供することにある。特に、吐出エネルギーとして熱エネルギーをインクに加えてインクを吐出させるサーマルインクジェット方式のインクジェット記録方法を用いた場合にも、高い吐出安定性を有するインクジェット用顔料インクを提供することである。さらに、本発明の目的は、上記に加えて、インクジェット用記録媒体として用いられている光沢紙に印字した場合に、印字直後の光沢紙を複数枚重ねても裏写りをしない記録物を得ることができるインクジェット用顔料インクを提供することである。

【課題を解決するための手段】

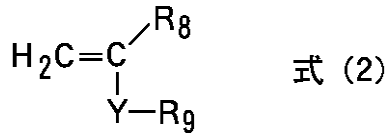
【 0 0 1 2 】

上記の目的は、以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明のインクジェット用顔料インクは、水、顔料、水溶性有機溶剤及びコポリマーを含むインクジェット用顔料インクであって、該コポリマーが、下記式(1)で示されるビニル基を有するシリコーン系マクロマーと、下記式(2)で示される炭素数1乃至8の炭化水素基を有するビニルモノマーと、アニオン性官能基を有するモノマーとを共重合することによって得られるものであり、該式(1)で示されるビニル基を有するシリコーン系マクロマーと、該式(2)で示される炭素数1乃至8の炭化水素基を有するビニルモノマーの共重合比(シリコーン系マクロマー：ビニルモノマー)が、質量比で1：1乃至1：10であり、該コポリマーの酸価が、86mg KOH/g以上220mg KOH/g以下であることを特徴とする。

40



[ 式中、X は単結合又はエステル基、R<sub>1</sub> は水素原子又はメチル基、R<sub>2</sub> は単結合又は炭素数 1 乃至 4 のアルキレン基、R<sub>3</sub> 乃至 R<sub>6</sub> はそれぞれ独立して炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、R<sub>7</sub> はヘテロ原子を含有していてもよい炭化水素基、n は 8 以上の整数を表す。]



[ 式中、Y は単結合又はエステル基又はアミド基、R<sub>8</sub> は水素原子又はメチル基、R<sub>9</sub> は炭素数 1 乃至 8 の炭化水素基を表す。]

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、極めて優れた分散安定性を有し、吐出エネルギーとして熱エネルギーをインクに加えて吐出させる方式のインクジェット記録方法に用いても、高い吐出安定性を有するインクジェット用顔料インクが提供される。加えて、本発明によれば、インクジェット用記録媒体である光沢紙に印字直後に、光沢紙を複数枚重ねても記録物が裏写りすることのない、優れた剥離性が付与された記録物が得られるインクジェット用顔料インクが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明のインクについてさらに詳細に説明する。本発明のインクジェット用顔料インクは、本発明を特徴づける下記のコポリマーと、水と、顔料と、水溶性有機溶剤とを少なくとも含むことを特徴とする。本発明を特徴づけるコポリマーは、前記式(1)で示されるビニル基を有するシリコン系マクロマーと、前記式(2)で示される炭素数 1 乃至 8 の炭化水素基を有するビニルモノマーと、アニオン性官能基を有するモノマーとを共重合することによって得られる。

【0015】

本発明は、前記したように、印字直後の光沢紙を複数枚重ねても裏写りしない記録物を得るためには、記録物と光沢紙裏面との剥離性を高めることが重要であるという考えに基づく検討の結果、達成されたものである。すなわち、本発明では、特定のシリコン系マクロマーを用いた共重合体を、インクジェット用顔料インクの構成成分とすることで、該インクによって形成された記録物に優れた剥離性を付与する。まず、本発明を特徴づけるシリコン系マクロマーについて説明する。

【0016】

本発明においては、顔料インク中に、下記式(1)に示されるビニル基を有するシリコン系マクロマーを共重合させたコポリマーを含有させることで、印字した記録物に記録媒体の裏面との高い剥離性を付与することができた。シリコン系マクロマーとは、炭素数が 1 乃至 4 のアルキル基が結合した珪素原子と、酸素原子によるシロキサン結合が多数連なったシリコン構造に、マクロマーとするために重合性の官能基であるビニル基や(メタ)アクリロイル基が導入されたものである。本発明では、下記式(1)で示される構造のシリコン系マクロマーを使用する。

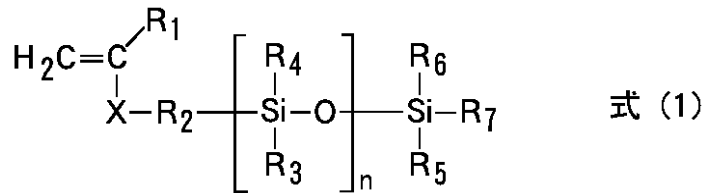
【0017】

10

20

30

40



[ 式中、X は単結合又はエステル基、 $\text{R}_1$  は水素原子又はメチル基、 $\text{R}_2$  は単結合又は炭素数 1 乃至 4 のアルキレン基、 $\text{R}_3$  乃至  $\text{R}_6$  はそれぞれ独立して炭素数 1 乃至 4 のアルキル基、 $\text{R}_7$  はヘテロ原子を含有していてもよい炭化水素基、 $n$  は 8 以上の整数を表す。]

【 0 0 1 8 】

10

シリコン系材料は、前述した剥離性を始めとして様々な特異的な性質を有している。このような性質は、無機物である珪素原子に有機物であるアルキル基が結合していることと、そのような珪素原子と酸素原子とがシロキサン結合となって多数連なっていることに起因する。そこで、本発明では、シロキサン結合が 8 以上連なった構造を有するシリコン系マクロマーを使用する。本発明の顔料インクを、前記したサーマルインクジェット記録方式におけるインクの吐出安定性を維持し得るものとするためには、インク中に含有させるコポリマーが水溶性を有するものであることが好ましい。したがって、コポリマーの水溶性を高めるために、上記式 (1) で示されるシリコン系マクロマーの数平均分子量は 6,000 以下であることが好ましい。

【 0 0 1 9 】

20

さらに、本発明では、コポリマーとして、このようなシリコン系マクロマーと、後述する式 (2) で示される炭素数 1 乃至 8 の炭化水素基を有するビニルモノマーと、アニオン性官能基を有するモノマーとを少なくとも共重合してなるものを使用する。以下、本発明で使用するこれらのモノマーについて詳細に説明する。先ず、上記式 (1) で示されるシリコン系マクロマーについて詳しく説明する。

【 0 0 2 0 】

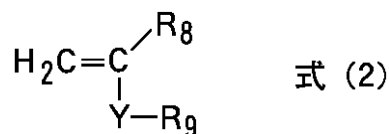
前記式 (1) において、重合性の結合基とシリコンとの間の X は、単結合又はエステル基を含み、 $\text{R}_1$  は水素原子又はメチル基であり、 $\text{R}_2$  は、単結合又は炭素数が 1 乃至 4 のアルキレン基である。式 (1) における、エステル基とは  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$  基を指す。また、珪素原子に結合している  $\text{R}_3$  から  $\text{R}_6$  までのアルキル基は、それぞれ独立に、炭素数が 1 乃至 4 のアルキル基である。これら炭素数が 1 乃至 4 のアルキル基は、直鎖状や分岐鎖状、環状のアルキル基のいずれでもよい。中でも特に好ましいのは、直鎖状や分岐鎖状のアルキル基である。上記において、アルキル基が炭素数 4 よりも多い場合には嵩高くなる。このため、このような構造のシリコン系マクロマーを用いて合成した場合には、コポリマーの水溶性を低下させることとなり、不適である。一方、シリコン系マクロマーの末端  $\text{R}_7$  は、シリコン及びシリコン系マクロマーを合成する方法により変化する。このため、式 (1) における末端  $\text{R}_7$  は、ヘテロ原子を含有していてもよい炭化水素基であれば、いずれも好ましく用いることができる。

30

【 0 0 2 1 】

次に、本発明で使用するコポリマーの形成に用いられる、下記式 (2) で示される炭素数 1 乃至 8 の炭化水素基を有するビニルモノマーについて説明する。

40



[ 式中、Y は単結合又はエステル基又はアミド基、 $\text{R}_8$  は水素原子又はメチル基、 $\text{R}_9$  は炭素数 1 乃至 8 の炭化水素基を表す。]

【 0 0 2 2 】

上記式 (2) で示される構造の炭素数 1 乃至 8 の炭化水素基を有するビニルモノマーは

50

、種々のモノマーとの共重合性を調整する機能を有する。このため、本発明で使用するコポリマーを合成する材料の一つとして用い、共重合させることが好ましい。

【0023】

上記式(2)における、エステル基とは -C(=O)O-基を指し、アミド基とは -C(=O)N(R<sub>10</sub>)-基を指す。ここでR<sub>10</sub>は、水素原子又はメチル基又はエチル基である。また、R<sub>9</sub>で表される炭素数1乃至8の炭化水素基は、直鎖状や分岐状、環状のアルキル基又は、ベンゼン環を有する炭化水素である。具体例としては、下記のもの挙げられる。例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、スチレンなどのビニル化合物。メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート。N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-(1-エチル-1-メチルプロピル)アクリルアミド、N-ベンジル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミドなど。

10

【0024】

先に述べたように、本発明で使用するコポリマーは水溶性であることが好ましい。したがって、本発明では、上記の炭素数1乃至8の炭化水素基を有するビニルモノマーを使用する。これに対し、炭素数が9以上の炭化水素基を有するビニルモノマーを用いた場合には、形成されるコポリマーの水溶性が低下し、インク中に溶解しなくなるため適当ではない。

20

【0025】

前記式(1)で示されるビニル基を有するシリコーン系マクロマーと、上記式(2)で示される炭素数1乃至8の炭化水素基を有するビニルモノマーの共重合比は特に限定されないが、下記の場合に、より優れた効果が得られる。すなわち、質量比で、シリコーン系マクロマー：ビニルモノマーが、1：1乃至1：10であることが好ましい。また、コポリマー中におけるシリコーン系マクロマーの含有量も特に限定されないが、5質量%乃至40質量%であることが好ましい。シリコーン系マクロマーの比率が1：1よりも多い場合や、シリコーン系マクロマーのコポリマー中における含有量が40質量%よりも多い場合には、コポリマーの水溶性が低下することとなるため、好ましくない。一方、シリコーン系マクロマーの比率が1：10よりも少ない場合や、シリコーン系マクロマーのコポリマー中における含有量が5質量%未満の場合には、本発明が目的とする記録物への剥離性付与が十分でないため、好ましくない。

30

【0026】

次に、本発明で使用するアニオン性官能基を有するモノマーについて説明する。アニオン性官能基を有するモノマーは、本発明で使用するコポリマーに水溶性を付与する目的で使用する共重合成分である。アニオン性官能基を有するモノマーとしては、下記のもの挙げられる。アクリル酸、メタクリル酸、(無水)マレイン酸、イタコン酸、フマル酸など、カルボキシル基を有するモノマーや、ビニルスルホン酸、p-ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルホスホン酸などのスルホ基やホスホ基を有するモノマー材料である。ポリマーに水溶性を付与できるモノマー成分としては、本発明で使用するアニオン性官能基を有するモノマーの他にも、下記のようなものがある。例えば、ヒドロキシアルキルエステル(メタ)アクリレート、エチレングリコールなどの多価アルコールのモノエステル(メタ)アクリレートのような水酸基を有するモノマー。例えば、エチレンオキシドやプロピレンオキシドのエステル(メタ)アクリレートのようなオキシアルキレン基を有するモノマー。しかし、これらのモノマーを共重合してなるコポリマーの場合には、インクに含有させた場合に、インクが紙に定着する際の定着性が悪くなるので好ましくない。

40

【0027】

アニオン性官能基を有するモノマーとしては、カルボキシル基を有するモノマーが好ま

50

しく、最も好適なものはアクリル酸である。アクリル酸を用いた場合には、コポリマーの水溶性が高まるため、該コポリマーのインク中での安定性が増し、サーマルインクジェット方式でのインクの吐出安定性も増すため、好ましい。また、アクリル酸モノマーをマクロマーとして共重合したコポリマーならば、添加するコポリマーが立体障害斥力による反発力も付与される。このため、インクに添加するコポリマーの量を増やしても、表面張力や粘度などのインク物性が変化しにくく、サーマルインクジェット方式でのインクの吐出安定性を維持できるため、好ましい。

【0028】

その他、本発明で使用するコポリマーを得る際に使用できる共重合可能なモノマーとしては、下記のモノマーが挙げられる。これらは、該コポリマーの親水性を妨げない程度に含有させることができる。例えば、ヒドロキシアルキルエステル(メタ)アクリレート、エチレングリコールなどの多価アルコールのモノエステル(メタ)アクリレートなどの親水性モノマー。炭素数が9以上の炭化水素基を有するビニルモノマーや(メタ)アクリルエステルモノマーや(メタ)アクリルアミドモノマー、4-ビニル安息香酸、ビニル安息香酸エステル、N-ビニルカルバゾールなど、芳香族官能基を有するビニル系モノマー。シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどのエステル(メタ)アクリレートや(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,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどのアクリルアミド系モノマー。N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、酢酸ビニルなど、ビニル系モノマーや、それらのエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド変性化合物などが挙げられる。

【0029】

本発明で使用する上記で説明したようなポリマーを共重合してなるコポリマーは、その酸価が、50mg KOH/g以上、250mg KOH/g以下の範囲内にあることが好ましい。コポリマーの酸価が50mg KOH/g未満の場合は、インク溶媒に対する該コポリマーの溶解性が低下し、インク中に分散している顔料の安定性が保たれなくなる場合があるため、好ましくない。また、該コポリマーの酸価が250mg KOH/gを超える場合は、インクの粘度が高くなって吐出を悪化させる場合があるため、好ましくない。本発明で使用するコポリマーの重量平均分子量は、2,000乃至15,000の範囲であるものが好ましい。該コポリマーの分子量が15,000よりも大きい場合には、該コポリマーの水溶性が低下するため、好ましくない。

【0030】

本発明で使用する上記した構成のコポリマーは、インクに添加剤として添加する水溶性ポリマーとして用いても、後述する、顔料を分散させるための分散ポリマー(分散樹脂)として用いてもよい。本発明者らの検討によれば、分散ポリマーとして用いるよりも、添加剤として水溶性ポリマーに用いる方が機能の発現に効果的である。該コポリマーは、顔料インクの全質量に対して0.1質量%乃至15質量%の範囲で含有させるのが好ましい。これらコポリマーは、必要に応じて複数のコポリマーを組み合わせ用いても、用いる顔料により異なるものを用いてもよい。

【0031】

本発明の顔料インクに使用できる分散ポリマーは、先に説明した本発明で規定するコポリマーであってもよいが、その他、下記に挙げるようなものが使用できる。例えば、ビニル系(共)重合ポリマー、多糖類、ポリペプチド、ポリアミド、ポリエステル、ポリエーテル、ポリオレフィンなど、いずれのポリマーでもよいが、水溶性ポリマーを用いることが好ましい。また、分散ポリマーの形態は、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー又はグラフトコポリマーなどいずれであってもよい。中でも、疎水性セグメントと親水性セグメントを有するブロックコポリマーやグラフトコポリマーを用いると、インク中における顔料の分散安定性が増すため好ましい。この理由は、下記のとおりであると考えられる。まず、これらのコポリマーを構成する疎水性セグメントが、疎水性の顔料粒子の表面に疎水性相互作用により吸着する機能を果たす。一方、これらのコポリマーを構成する親水性セグメントがインク溶媒である水中へ広がり、親水性セグメント同士の立体障害斥力によ

10

20

30

40

50



り、顔料粒子に反発力を付与する機能を果たす。そして、疎水性セグメントと親水性セグメントが明確に分離しているブロックコポリマーやグラフトコポリマーでは、それらの機能が効率的に発現するため、水性インクジェット用顔料インクにおいて、最も好ましいポリマー形態である。

**【 0 0 3 2 】**

本発明の顔料インクに含有させるコポリマーを重合する際の重合機構は、付加重合ならいずれでもよく、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などの公知の重合機構により重合することが可能である。また、該コポリマーは、塊状重合、溶液重合、懸濁重合及び乳化重合などの公知の重合法により、ビニル基を有するモノマーから重合することができる。

10

**【 0 0 3 3 】**

なお、本発明の顔料インク中には、上記したコポリマーをインクの、水と水溶性有機溶剤とからなる水性溶媒に良好に溶解させるために、塩基を添加してもよい。この際の塩基類としては、下記に挙げるものから適宜に選択して使用できる。例えば、アンモニア、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、アミンメチルプロパノール、N, N - ジメチルエタノールアミンなどの有機アミンである。また、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物である。

**【 0 0 3 4 】**

また、必要に応じて、上記した本発明で必須とするコポリマー以外に水溶性ポリマーを添加してもよい。水溶性ポリマーとしては、(メタ)アクリルポリマー、ポリアミドポリマー、ポリエステルポリマー、ポリペプチド、セルロース及びその変性体、ポリビニルアルコール、ポリオレフィンなどが挙げられる。これらポリマーは、顔料インクに対して、本発明で必須とするコポリマーと等量程度かそれ以下の割合で添加するのがよい。さらに、前記水溶性ポリマーの溶解性を向上させるために、前述したような塩基を添加してもよい。

20

**【 0 0 3 5 】**

本発明のインクジェット用顔料インクで使用される顔料としては、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよい。顔料は、インク的全質量に対して、質量比で1質量%乃至20質量%、好ましくは2質量%乃至12質量%の範囲で用いる。本発明において使用できる顔料としては、具体的には下記のようなものが挙げられる。黒色の顔料としては、例えば、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が挙げられる。中でも、DBP吸油量が40乃至200ml/100g、一次粒子径が11乃至40nm、BET法による比表面積が50乃至400m<sup>2</sup>/g、揮発分が0.5乃至10%などの特性を有するものが好ましい。このような特性を有する市販品としては、下記のもものが挙げられ、いずれも好ましく使用することができる。例えば、No. 2300、No. 900、No. 950、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B(以上、三菱化成製)。RAVEN1255(以上、コロンビア製)。REGAL400R、REGAL330R、REGAL660R、MOGULL(以上キャボット製)。Color Black FW1、Color Black FW285、Color Black FW18、Color Black S170、Color Black S160。HIBLACK 900、HIBLACK 890、Printex 35、Printex U(以上、デグサ製)など。

30

40

**【 0 0 3 6 】**

また、イエローの顔料としては、下記のもものが挙げられる。例えば、C.I. Pigment Yellow 1、C.I. Pigment Yellow 2、C.I. Pigment Yellow 3、C.I. Pigment Yellow 13、C.I. Pigment Yellow 16。また、C.I. Pigment Yellow 74、C.I. Pigment Yellow 83、C.I. Pigment Yellow 110、C.I. Pigment Yellow 128など。

**【 0 0 3 7 】**

50

マゼンタの顔料としては、下記のものが挙げられる。例えば、C.I. Pigment Red 5、C.I. Pigment Red 7、C.I. Pigment Red 12。C.I. Pigment Red 48 (Ca)、C.I. Pigment Red 48 (Mn)、C.I. Pigment Red 57 (Ca)。C.I. Pigment Red 112、C.I. Pigment Red 122、C.I. Pigment Red 166、C.I. Pigment Red 206などが挙げられる。

**【0038】**

シアン顔料としては、例えば、C.I. Pigment Blue 1、C.I. Pigment Blue 2、C.I. Pigment Blue 3。C.I. Pigment Blue 15:3、C.I. Pigment Blue 15:4、C.I. Pigment Blue 15:6。C.I. Pigment Blue 16、C.I. Pigment Blue 22、C.I. Pigment Blue 25、C.I. Pigment Blue 60、C.I. Pigment Blue 66。C.I. Vat Blue 4、C.I. Vat Blue 6などが挙げられる。

**【0039】**

また、他の顔料としては下記のものが挙げられる。例えば、C.I. Pigment Orange 5、C.I. Pigment Orange 13、C.I. Pigment Orange 16、C.I. Pigment Orange 22、C.I. Pigment Orange 36。C.I. Pigment Brown 25。C.I. Pigment Green 7、C.I. Pigment Green 8、C.I. Pigment Green 36、。C.I. Pigment Violet 19、C.I. Pigment Violet 29、C.I. Pigment Violet 37などである。勿論、本発明は、これらに限られるものではない。また、以上の他、新たに製造された顔料も、勿論、使用することが可能である。

**【0040】**

本発明のインクジェット用顔料インクは、上記した顔料とコポリマーの他、これらを分散或いは溶解するための、水及び水溶性有機溶剤とからなる混合溶媒とを少なくとも含んでなる。この際に使用する水としては、種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。水と混合して使用される水溶性有機溶剤の好ましい例を下記に挙げる。例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどの炭素数1乃至4のアルキルアルコール類。ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類。アセトン、ジアセトンアルコールなどのケトン又はケトアルコール類。テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類。エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルキレン基が2乃至6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類。グリセリン。エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類。N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどが挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコールなどの多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテルを使用することが好ましい。

**【0041】**

上記したような水溶性有機溶剤の顔料インク中の含有量は、一般的には、顔料インク全質量の3質量%乃至50質量%の範囲、より好ましくは3質量%乃至40質量%の範囲で使用する。また、使用される水の含有量としては、顔料インク全質量の10質量%乃至

10

20

30

40

50

90質量%、好ましくは30質量%乃至80質量%の範囲とする。

【0042】

また、本発明のインクジェット用顔料インクは、顔料インク全体が中性又はアルカリ性に調整されていることが好ましい。このようなものとすれば、顔料微粒子間に静電斥力が働き、分散安定性を高めることができ、長期保存性に一層優れた顔料インクとすることができるので好ましい。ただし、この場合、インクジェット記録装置に使われている種々の部材の腐食の原因となる場合があるので、好ましくは、7乃至10のpH範囲とするのが好ましい。

【0043】

本発明における顔料インクとしては、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つ顔料インクとするために、界面活性剤、消泡剤、防腐剤などを適宜に添加することができる。特に、浸透促進剤として機能する界面活性剤は、記録媒体に顔料インクの液体成分を速やかに浸透させる役割を担うため、適量を添加させることが好ましい。界面活性剤の添加量の例としては、0.05質量%乃至10質量%、好ましくは、0.5質量%乃至5質量%が好適である。

【0044】

上記したような組成からなる本発明の顔料インクを作製する方法について、以下に述べる。始めに、分散ポリマーと、水とが少なくとも混合された水性溶媒に顔料を添加し、混合攪拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理など、粗大粒子を取り除くための分級処理を行って所望の分散液を得る。次に、この分散液に、サイズ剤、及び、上記で挙げたような適宜に選択された添加剤成分を加え、攪拌して本発明の顔料インクとする。

【0045】

なお、分散ポリマーが、アルカリ水溶液に完全に溶解しない場合は、分散媒に対する親和性を高めるために塩基を添加してもよい。この際の塩基類としては、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、アミンメチルプロパノール、アンモニアなどの有機アミン、或いは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどの無機塩基が好ましく使用される。また、分散ポリマーを分散媒に溶解させるために、前記分散ポリマーを溶解させるための水溶性有機溶剤を分散媒に添加してもよい。この際、用いることのできる水溶性有機溶剤は、前記分散ポリマーを溶解するものであればいずれでもよいが、下記に挙げるようなものを使用できる。例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールなどの低級アルコール類。ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのグリコール類。エチレングリコールモノメチルエーテル、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、プロピ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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類。メチルエチルケトンなどのケトン類。テトラヒドロフランなどの環状エーテル類などである。これらの水溶性有機溶剤は、予めイオン交換水などを含む溶媒と混合した後、分散ポリマーを溶解してもよく、また、これら水溶性有機溶剤に予め分散ポリマーを溶解した後、イオン交換水などを含む溶媒と混合してもよい。

【0046】

また、顔料が含有されている顔料インクの作製方法においては、顔料を含む水性溶媒を攪拌し、分散処理する前に、プレミキシングを30分以上行うのが効果的である。すなわち、このようなプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への分散剤の吸着を促進することができるため、好ましい。

【0047】

上記した顔料の分散処理の際に使用される分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでもよいが、例えば、ボールミル、ロールミル、サンドミル、及びナノマイザー（商品名）などが挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく使用される

10

20

30

40

50

。このようなものとしては、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル及びコボールミル（いずれも商品名）などが挙げられる。

【0048】

また、インクジェット記録方法に用いる顔料インクは、耐目詰り性などの要請から、最適な粒度分布を有する顔料を用いることが好ましい。所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、下記のような方法が挙げられる。分散機の粉碎メディアのサイズを小さくする方法、粉碎メディアの充填率を大きくする方法、処理時間を長くする方法、粉碎後フィルタや遠心分離機などで分級する方法、及びこれらの手法の組合せなどがある。

【0049】

本発明の顔料インクは、一般的なインクジェット記録方法に用いることができるが、特に、吐出エネルギーとして熱エネルギーを用いるインクジェット記録方法に適用した場合に、顕著な効果が得られる。

【実施例】

【0050】

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明がこれらのみ限定されるものではない。なお、文中の部の表示は指定のない限り質量基準を意味する。

【0051】

[参考例1]

(コポリマーP1の合成)

下記の各原料を用い、下記の方法及び条件で重合反応を行った。シリコーン系マクロマー（略記：SiM）として、チッソ社製のFM0725（略記：FM25）を使用した。該FM25は、数平均分子量が約10,000であり、前記式（1）中の、Xがエステル基で、R<sub>1</sub>がメチル基で、R<sub>2</sub>がプロピレン基で、R<sub>3</sub>乃至R<sub>6</sub>がメチル基で、R<sub>7</sub>が炭化水素基である構造を有する化合物である。また、炭素数1乃至8の炭化水素基を有するビニルモノマーとしてベンジルアクリレート（略記：BzA）を用いた。また、アニオン性官能基を有するモノマーとしてメタクリル酸（略記：MAA）を用いた。そして、これらの材料を、攪拌機、温度計、窒素導入管を備えたフラスコに、表1に示した質量%比率で仕込み、下記の条件で重合反応を行った。すなわち、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを4部、溶媒として1-メトキシ-2-プロパノールを500部用い、N<sub>2</sub>還流下、温度110で4時間、反応させた。その後、室温まで冷却し、冷却した反応物をヘキサン1,000部中に展開して未反応物を沈殿精製により取り除き、減圧乾燥して、表1に示した特性のコポリマーP1（合成物）を得た。

【0052】

表1：コポリマーP1の原料組成比と特性

	原料組成比 [質量%]			合成物の特性			
	FM25 (a)	BzA (b)	MAA	共重合比 (a) : (b) [質量比]	SiMの含有量 [質量%]	酸価 [mgKOH/g]	重量平均分子量
P1	20	38	42	1 : 2	20	272	16,000

【0053】

(顔料分散液D1の調製)

- ・分散剤1 15部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテル 50部

10

20

30

40

50

- ・イオン交換水 200部
- ・水酸化カリウム 1部

分散ポリマー（分散剤1）を完全に溶解させた後、着色剤としてカーボンブラック（Nipex 180 IQ、デグサ製）を15部加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。上記で使用した分散剤1は、スチレン-アクリル酸共重合体（酸価200mg KOH/g、重量平均分子量10,000）である。

## 【0054】

- ・分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）
- ・粉碎メディア：ジルコニアビーズ（1mm径）
- ・粉碎メディアの充填率：75%（体積）
- ・粉碎時間：3時間

10

それぞれ固形分と溶剤分を酸析して分離し、固形分に固形分濃度が15質量%となるように1質量% KOH水溶液を加えて顔料分散液D1を得た。

## 【0055】

（顔料インクI1の調製）

上記で調製した顔料分散液D1と、先に調製したコポリマーP1とを用い、下記の成分組成を混合し、顔料インクI1を得た。

- ・顔料分散液D1 30部
- ・コポリマーP1 5部
- ・グリセリン 5部
- ・ジエチレングリコール 5部
- ・イソプロピルアルコール 5部
- ・アセチレノールEH（川研ファインケミカル製） 1部
- ・イオン交換水 49部

20

## 【0056】

## [参考例2]

本参考例では、数平均分子量が6,000以下のシリコン系マクロマーを用いた顔料インクの例について述べる。

## 【0057】

（コポリマーP2の合成）

30

下記の各原料を表2の組成で用い、コポリマーP1の合成と同様の方法及び条件で重合反応を行って、表2のコポリマーP2（合成物）を得た。シリコン系マクロマー（略記：SiM）として、チッソ社製のFM0721（略記：FM21）を用いた。該FM21は、数平均分子量が約5,000であり、式（1）中の、Xがエステル基で、R<sub>1</sub>がメチル基で、R<sub>2</sub>がプロピレン基で、R<sub>3</sub>乃至R<sub>6</sub>がメチル基で、R<sub>7</sub>が炭化水素基である構造を有する化合物である。また、炭素数1乃至8の炭化水素基を有するビニルモノマーとして、N,N-ジメチルアクリルアミド（略記：MMAm）を用いた。また、アニオン性官能基を有するモノマーとして、マレイン酸（略記：Mal）を用いた。

## 【0058】

40

表2：コポリマーP2の原料組成比と特性

	原料組成比 [質量%]			合成物の特性			
	FM21 (a)	MMAm (b)	Mal	共重合比 (a) : (b) [質量比]	SiMの 含有量 [質量%]	酸価 [mgKOH/g]	重量平均 分子量
P2	12	60	28	1 : 5	14	265	14,200

50

## 【 0 0 5 9 】

( 顔料インク I 2 の調製 )

参考例 1 の顔料インク I 1 の調製において、コポリマー P 1 の代わりに、上記で得たコポリマー P 2 を用いた以外は、参考例 1 と同様にして、顔料インク I 2 を得た。

## 【 0 0 6 0 】

[ 実施例 3 ]

本実施例では、アニオン性官能基を有するモノマーとしてアクリル酸を用いた顔料インクの例について述べる。

## 【 0 0 6 1 】

( コポリマー P 3 の合成 )

下記の各原料を表 3 の組成で使い、コポリマー P 1 の合成と同様の方法及び条件で重合反応を行って、表 3 のコポリマー P 3 ( 合成物 ) を得た。シリコン系マクロマー ( 略記 : SiM ) として、チッソ社製の FM0721 ( 略記 : FM21 ) を用いた。該 FM21 は、数平均分子量が約 5,000 であり、式 ( 1 ) 中の、X がエステル基で、R<sub>1</sub> がメチル基で、R<sub>2</sub> がプロピレン基で、R<sub>3</sub> 乃至 R<sub>6</sub> がメチル基で、R<sub>7</sub> が炭化水素基である構造を有する化合物である。また、炭素数 1 乃至 8 の炭化水素基を有するビニルモノマーとして N, N - ジメチルアクリルアミド ( 略記 : MMAm ) を用いた。また、アニオン性官能基を有するモノマーとしてアクリル酸 ( 略記 : AA ) を用いた。

## 【 0 0 6 2 】

表 3 : コポリマー P 3 の原料組成と特性

	原料組成比 [質量%]			合成物の特性			
	FM21 (a)	MMAm (b)	AA	共重合比 (a) : (b) [質量比]	SiM の 含有量 [質量%]	酸価 [mgKOH/g]	重量平均 分子量
P3	18	48	34	1 : 3	17	163	13,900

## 【 0 0 6 3 】

[ 実施例 4 ~ 7、参考例 8 ]

実施例 4 ~ 7、参考例 8 では、シリコン系マクロマーと、炭素数 1 乃至 8 の炭化水素基を有するビニルモノマーとの比率、及びシリコン系マクロマーの含有量を変化させたコポリマー P 4 ~ P 8 を含有してなる実施例 4 ~ 7、参考例 8 の顔料インクの例について述べる。

## 【 0 0 6 4 】

( コポリマー P 4 ~ P 8 の合成 )

シリコン系マクロマー ( 略記 : SiM ) として、信越シリコン社製の X - 24 - 8201 ( 略記 : X24 ) を用いた。該 X24 は、数平均分子量が約 2,500 であり、式 ( 1 ) 中の、X がエステル基で、R<sub>1</sub> がメチル基で、R<sub>2</sub> がプロピレン基で、R<sub>3</sub> 乃至 R<sub>6</sub> がメチル基で、R<sub>7</sub> が炭化水素基である構造を有する化合物である。また、炭素数 1 乃至 8 の炭化水素基を有するビニルモノマーとして n - ブチルメタクリレート ( 略記 : BMA ) を用いた。また、アニオン性官能基を有するモノマーとしてアクリル酸 ( 略記 : AA ) を用いた。また、その他のモノマーとして、2 - ヒドロキシヘキシルメタクリレート ( 略記 : HEMA ) を用いた。そして、溶媒とモノマーの比率を適宜調節させて、コポリマー P 1 の合成と同様の方法で、表 4 に示した組成及び特性のコポリマー P 4 ~ P 8 ( 合成物 ) を得た。

## 【 0 0 6 5 】

10

20

30

40

表4：コポリマーP4～P8の原料組成と特性

	原料組成比 [質量%]				合成物の特性			
	X24 (a)	BMA (b)	HEMA	AA	共重合比 (a) : (b) [質量比]	SiMの 含有量 [質量%]	酸価 [mgKOH/g]	重量平均 分子量
P4	44	28	4	24	1 : 1	42	182	12,300
P5	22	48	6	24	1 : 3	21	185	12,200
P6	12	58	6	24	1 : 5	12	188	11,800
P7	7	60	7	26	1 : 8	7	205	12,500
P8	4	58	10	28	1 : 12	3	222	12,000

## 【0066】

(顔料インクI4～I8の調製)

参考例1の顔料インクI1の調製において、コポリマーP1の代わりに、上記で得たコポリマーP4～P8をそれぞれ用いた以外は参考例1と同様にして、顔料インクI4～I8を得た。

## 【0067】

[実施例10～12、参考例9、13]

(コポリマーP9～P13の合成)

下記の各原料を表5の組成で使い、コポリマーP1の合成と同様の方法及び条件で重合反応を行って、酸価の異なる表5のコポリマーP9～P13(合成物)を得た。シリコン系マクロマー(略記: SiM)として、チッソ社製のFM0711(略記: FM11)を用いた。該FM11は、数平均分子量が約1,000であり、式(1)中の、Xがエステル基で、R<sub>1</sub>がメチル基で、R<sub>2</sub>がプロピレン基で、R<sub>3</sub>乃至R<sub>6</sub>がメチル基で、R<sub>7</sub>が炭化水素基である構造を有する化合物である。また、炭素数1乃至8の炭化水素基を有するビニルモノマーとしてスチレン(略記: Sty)を用いた。また、アニオン性官能基を有するモノマーとしてアクリル酸(略記: AA)を用いた。この際、溶媒とモノマーの比率を適宜調節させた。

## 【0068】

10

20

30

表5：コポリマーP9～P13の原料組成と特性

	原料組成比 [質量%]			合成物の特性			
	FM11 (a)	Sty (b)	AA	共重合比 (a) : (b) [質量比]	SiMの 含有量 [質量%]	酸価 [mgKOH/g]	重量平均 分子量
P9	20	75	5	1 : 3	20	32	9,800
P10	25	65	10	1 : 3	22	86	10,000
P11	25	55	20	1 : 2	24	147	9,900
P12	22	50	28	1 : 3	20	220	9,800
P13	25	40	35	1 : 2	25	281	10,000

## 【0069】

(顔料インクI9～I13の調製)

参考例1の顔料インクI1の調製において、コポリマーP1の代わりに、上記で得たコポリマーP9～P13をそれぞれ用いた以外は、参考例1と同様にして、着色顔料インクI9～I13を得た。

## 【0070】

[実施例14]

本実施例では、着色剤としてカーボンブラックに代えて、シアン顔料を用いた顔料インクの例について述べる。

## 【0071】

(顔料分散液D2の調製)

参考例1の顔料分散液D1の調製において、着色剤としてカーボンブラック(Nipex 180IQ、デグサ製)に代えて、下記のシアン顔料を用いた以外は、参考例1と同様にして、顔料分散液D2を得た。シアン顔料として、FASTOGEN Blue 5380SD(大日本インキ化学工業製)を用いた。

## 【0072】

(顔料インクI11Cの調製)

参考例1の顔料インクI1の調製において、顔料分散液D1の代わりに顔料分散液D2を用い、コポリマーP1の代わりにコポリマーP11をそれぞれ用いた以外は、参考例1と同様にして、顔料インクI11Cを得た。

## 【0073】

[実施例15]

本実施例では、着色剤としてカーボンブラックに代えて、マゼンタ顔料を用いた顔料インクの例について述べる。

## 【0074】

(顔料分散液D3の調製)

参考例1の顔料分散液D1の調製において、着色剤としてカーボンブラック(Nipex 180IQ、デグサ製)に代えて、マゼンタ顔料を用いた以外は、参考例1と同様にして、顔料分散液D3を得た。マゼンタ顔料には、CROMOPHTAL MAGENTA ST(チバスペシャルティケミカルズ製)を用いた。

## 【0075】

(顔料インクI11Mの調製)

実施例14の顔料インクI11Cの調製において、顔料分散液D2の代わりに上記で調

10

20

30

40

50



製した顔料分散液 D 3 を用いた以外は、実施例 1 4 と同様にして、顔料インク I 1 1 M を得た。

【 0 0 7 6 】

[ 実施例 1 6 ]

本実施例では、着色剤としてカーボンブラックに代えて、イエロー顔料を用いた顔料インクの例について述べる。

【 0 0 7 7 】

( 顔料分散液 D 4 の調製 )

参考例 1 の顔料分散液 D 1 の調製において、着色剤としてカーボンブラック ( N i p e x 1 8 0 I Q 、 デグサ製 ) に代えて、イエロー顔料を用いた以外は、参考例 1 と同様にして、顔料分散液 D 4 を得た。イエロー顔料には、Hansa Brilliant Yellow 5 G X B ( クラリアントジャパン製 ) を用いた。

【 0 0 7 8 】

( 顔料インク I 1 1 Y の調製 )

実施例 1 4 の顔料インク I 1 1 C の調製において、顔料分散液 D 2 の代わりに顔料分散液 D 4 を用いた以外は、実施例 1 4 と同様にして、顔料インク I 1 1 Y を得た。

【 0 0 7 9 】

[ 実施例 1 7 ]

本実施例では、インク中のコポリマーを構成するアニオン性官能基を有するモノマーとして、アクリル酸のマクロマー A A を用いた場合の顔料インクの例について述べる。

【 0 0 8 0 】

( アクリル酸マクロマー A A ( M ) の合成 )

マクロマーの構成材料として、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー 1 0 部、アクリル酸 4 0 部を用い、プロピレングリコールモノメチルエーテル 5 0 0 部中で、 $N_2$  気流下 7 5  $^{\circ}C$  にてラジカル重合を行った。未反応物を沈澱精製により取り除き、減圧乾燥してアクリル酸マクロマー A A ( M ) を得た。このマクロマー A A ( M ) の重量平均分子量は、7 7 0 であった。

【 0 0 8 1 】

( コポリマー P 1 4 の合成 )

シリコン系マクロマー ( 略記 : S i M ) として、信越シリコン社製の X - 2 4 - 8 2 0 1 ( 略記 : X 2 4 ) を用いた。該 X 2 4 は、数平均分子量が約 2 , 5 0 0 であり、式 ( 1 ) 中の、X がエステル基で、 $R_1$  がメチル基で、 $R_2$  がプロピレン基で、 $R_3$  乃至  $R_6$  がメチル基で、 $R_7$  が炭化水素基である構造を有する化合物である。また、炭素数 1 乃至 8 の炭化水素基を有するビニルモノマーとしてシクロヘキシルアクリルアミド ( 略記 : c H A m ) を用いた。また、アニオン性官能基を有するモノマーとして、上記で得たアクリル酸マクロマー A A ( M ) を用いた。そして、コポリマー P 1 の合成と同様にして、表 6 のコポリマー P 1 4 ( 合成物 ) を得た。

【 0 0 8 2 】

表 6 : コポリマー P 1 4 の原料組成と特性

	原料組成比 [質量%]			合成物の特性			
	X24 (a)	cHAm (b)	AA (M)	共重合比 (a) : (b) [質量比]	SiM の 含有量 [質量%]	酸価 [mgKOH/g]	重量平均 分子量
P14	16	70	14	1 : 4	13	114	11,000

【 0 0 8 3 】

( 顔料インク I 1 4 の調製 )

参考例 1 の顔料インク I 1 の調製において、コポリマー P 1 の代わりに、コポリマー P 1 4 を用いた以外は、参考例 1 と同様にして、顔料インク I 1 4 を得た。

【 0 0 8 4 】

[ 実施例 1 8 ]

本実施例では、該コポリマーを分散剤として用いた顔料インクの例について述べる。

【 0 0 8 5 】

( 顔料分散液 D 5 の調製 )

参考例 1 の顔料分散液 D 1 の調製において、分散剤 1 に代えて、実施例 1 2 で使用したコポリマー P 1 2 を分散剤として用いた以外は、参考例 1 と同様にして顔料分散液 D 5 を得た。

10

【 0 0 8 6 】

( 顔料インク I 1 5 の調製 )

参考例 1 の顔料インク I 1 の調製において、顔料分散液 D 1 の代わりに、顔料分散液 D 5 を用いた以外は、参考例 1 と同様にして、顔料インク I 1 5 を得た。

【 0 0 8 7 】

[ 比較例 1 ]

本比較例では、顔料インク調製時に、コポリマーを用いない系について述べる。

【 0 0 8 8 】

( 顔料インク I 1 6 の調製 )

参考例 1 の顔料インク I 1 の調製において、コポリマー P 1 の代わりに、イオン交換水を同量用いた以外は参考例 1 と同様にして、比較例の顔料インク I 1 6 を得た。すなわち、本比較例の顔料インクは、コポリマーを含まない。

20

【 0 0 8 9 】

[ 比較例 2 ]

本比較例では、インクに添加するコポリマーの共重合性成分のうち、炭素数 1 乃至 8 の炭化水素基を有するビニルモノマーに代えて、炭素数 1 2 以上の長鎖アルキル基を有するビニルモノマーを用いた例について述べる。

【 0 0 9 0 】

( コポリマー P 1 5 の合成 )

下記の各原料を表 7 の組成で用い、コポリマー P 1 の合成と同様の方法及び条件で重合反応を行って、表 7 のコポリマー P 1 5 ( 合成物 ) を得た。シリコン系マクロマー ( 略記 : S i M ) として、信越シリコン社製の X - 2 4 - 8 2 0 1 ( 略記 : X 2 4 ) を用いた。該 X 2 4 は、数平均分子量が約 2 , 5 0 0 であり、式 ( 1 ) 中の、X がエステル基で、R<sub>1</sub> がメチル基で、R<sub>2</sub> がプロピレン基で、R<sub>3</sub> 乃至 R<sub>6</sub> がメチル基で、R<sub>7</sub> が炭化水素基である構造を有する化合物である。また、アニオン性官能基を有するモノマーとしてアクリル酸 ( 略記 : A A ) を用いた。炭素数 1 乃至 8 の炭化水素基を有するビニルモノマーに代えて、炭素数 1 8 のオクタデシルメタクリレート ( 略記 : O D M A ) を用いた。

30

【 0 0 9 1 】

表 7 : コポリマー P 1 5 の原料組成と特性

40

	原料組成比 [質量%]			合成物の特性		
	X24 (a)	ODMA	AA	SiM の含有量 [質量%]	酸価 [mgKOH/g]	重量平均分子量
P15	10	65	25	11	164	25,000

50

## 【 0 0 9 2 】

( 顔料インク I 1 7 の調製 )

参考例 1 の顔料インク I 1 の調製において、コポリマー P 1 の代わりに、コポリマー P 1 5 を用いた以外は、参考例 1 と同様にして、顔料インク I 1 7 を得た。

## 【 0 0 9 3 】

以下に、上記で得られた実施例、参考例及び比較例の各顔料インクについて、下記の方法で特性の評価をした。以下、これについて述べる。

## 【 0 0 9 4 】

( 保存安定性の評価 )

保存安定性の評価は、各顔料インクをそれぞれを 5 0 m l ずつ、内容積 1 0 0 m l のポリエチレン製の容器に入れ、6 0 で 3 ヶ月保存前後の粒径と粘度を測定し、それぞれの変化率を下記の基準にて評価した。そして、評価結果を表 8 にまとめて示した。

< 評価基準 >

：変化率が 5 % 未満

：変化率が 5 % 以上 1 0 % 未満

x : 変化率が 1 0 % 以上

## 【 0 0 9 5 】

( 吐出安定性の評価 )

インクの吐出安定性は、下記の方法で画像を形成し、得られた記録物について下記の方法で評価した。各顔料インクをインクジェットカートリッジに詰め、インクジェットプリンタ P I X U S 8 5 0 i ( キヤノン製 ) に搭載されているヘッドを用いて、下記のようにして印字物を得た。すなわち、高速印字の印字モードである普通紙標準モードで、インクジェット普通紙である L C - 3 0 1 ( キヤノン製 ) に 1 , 0 0 0 枚連続記録を行った。着色剤にカーボンブラックを用いたインクに関しては、1 枚目と 1 , 0 0 0 枚目の印字物の光学濃度を、反射濃度計 R D - 1 9 I ( G r e t a g M a c b e t h 製 ) を用いて測定した。そして、下記のようにして変化率を算出して、得られた変化率を用いて下記の基準で評価した。評価結果を表 8 にまとめて示した。

## 【 0 0 9 6 】

$$\text{光学濃度変化率 (\%)} = \frac{1, 0 0 0 \text{ 枚目の光学濃度}}{1 \text{ 枚目の光学濃度}} \times 100$$

< 評価基準 >

：光学濃度変化率が 9 0 % 以上

：光学濃度変化率が 6 0 % 以上 9 0 % 未満

x : 光学濃度変化率が 6 0 % 未満

## 【 0 0 9 7 】

また、インクの着色剤にカーボンブラック以外を用いたインクについては、下記のような測定を行った。前記と同様にして印字した 1 枚目と 1 , 0 0 0 枚目の印字物の彩度<sup>\*</sup>を、反射濃度計 R D - 1 9 I ( G r e t a g M a c b e t h 製 ) を用いて、C I E で規定されている色差表示法の L<sup>\*</sup> a<sup>\*</sup> b<sup>\*</sup> により測定した。そして、下記のようにして変化率を算出して、得られた変化率を用いて下記の基準で評価した。評価結果を表 8 に示した。

## 【 0 0 9 8 】

$$\text{彩度}^* = \{ (a^*)^2 + (b^*)^2 \}^{1/2}$$

$$\text{彩度変化率 (\%)} = \frac{1, 0 0 0 \text{ 枚目の彩度}}{1 \text{ 枚目の彩度}} \times 100$$

< 評価基準 >

：彩度変化率が 9 0 % 以上

：彩度変化率が 6 0 % 以上 9 0 % 未満

×：彩度変化率が60%未満

【0099】

(画像耐擦過性の評価)

印字物の耐擦過性の評価は、下記のようにして評価サンプルを作成し、この評価サンプルを用いて下記の方法で行った。各インクをインクジェットカートリッジに詰め、インクジェットプリンタPIXUS950i(キヤノン製)に搭載されているヘッドを用い、印字して評価サンプルを作成した。評価サンプルは、市販の光沢紙プロフェッショナルフォトペーパーPR101のL判(キヤノン製)にベタパターンを印字して作成した。得られた評価サンプルの印字部にスコッチテープを貼り、上から500gの錘を30秒間乗せ、その後スコッチテープを剥がした。この時、スコッチテープを貼る前と、剥がした後における印字部の光学濃度を、反射濃度計RD-19I(Gretag Macbeth製)を用いて測定した。そして、得られた光学濃度を用いて下記のようにして変化率を算出して、下記の基準で評価した。評価結果を表8に示した。

10

【0100】

$$\text{色素残存率 (\%)} = \frac{\text{耐擦過性試験後の光学濃度}}{\text{耐擦過性試験前の光学濃度}} \times 100$$

< 評価基準 >

- ：色素残存率が80%以上
- ：色素残存率が70%以上80%未満
- ：色素残存率が60%以上70%未満
- ×：色素残存率が60%未満

20

【0101】

表8：評価結果

	インク	保存安定性		吐出安定性	画像耐擦過性
		粒径変化	粘度変化		
参考例1	I1	○	○	○	○
参考例2	I2	○	○	○	○
実施例3	I3	○	○	○	○
実施例4	I4	○	○	○	○
実施例5	I5	○	○	○	◎
実施例6	I6	○	○	○	◎
実施例7	I7	○	○	○	◎
参考例8	I8	○	○	○	○
参考例9	I9	○	○	○	○
実施例10	I10	◎	◎	○	◎
実施例11	I11	◎	◎	○	◎
実施例12	I12	◎	◎	○	◎
参考例13	I13	○	○	○	○
実施例14	I11C	◎	◎	○	◎
実施例15	I11M	◎	◎	○	◎
実施例16	I11Y	◎	◎	○	◎
実施例17	I14	○	○	○	○
実施例18	I15	○	○	○	○
比較例1	I16	×	×	×	×
比較例2	I17	×	×	×	○

10

20

30

40

## 【0102】

表8に示したように、本発明によれば、吐出エネルギーとして熱エネルギーをインクに加えて吐出させるインクジェット記録方法に用いた場合にも高い吐出安定性を有する顔料インクが提供される。加えて、本発明によれば、インクジェット用記録媒体である光沢紙に印字直後に、光沢紙を複数枚重ねても、裏写りをしない記録物が得られるインクジェット用顔料インクが提供される。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第00/039226(WO,A1)  
特開2005-042011(JP,A)  
特開2005-133089(JP,A)  
特開2004-346173(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
C09D 11/00  
B41J 2/01  
B41M 5/00