

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7618136号
(P7618136)

(45)発行日 令和7年1月21日(2025.1.21)

(24)登録日 令和7年1月10日(2025.1.10)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 D 11/30 (2014.01)

C 0 9 D 11/30

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 5 0 1

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 1 2 0

請求項の数 11 (全15頁)

(21)出願番号	特願2020-205085(P2020-205085)	(73)特許権者	000002369
(22)出願日	令和2年12月10日(2020.12.10)		セイコーエプソン株式会社
(65)公開番号	特開2022-92326(P2022-92326A)		東京都新宿区新宿四丁目1番6号
(43)公開日	令和4年6月22日(2022.6.22)	(74)代理人	100079108
審査請求日	令和5年11月30日(2023.11.30)		弁理士 稲葉 良幸
		(74)代理人	100080953
			弁理士 田中 克郎
		(72)発明者	柿下 元
			長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイ
			コーエブソン株式会社内
		(72)発明者	戸治野 真美
			長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイ
			コーエブソン株式会社内
		(72)発明者	大竹 俊裕
			長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 分散液、インクジェット記録用インク組成物、及び分散樹脂

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

水と、色材と、該色材を分散する分散樹脂と、スルホン酸基と重合性基とを有する化合物と、を含み、

前記分散樹脂が、疎水性単量体を含む構成単位Aと、スルホン酸基を有する単量体を含む構成単位Bと、を有し、

前記分散樹脂の重量平均分子量が、5000～100000であり、

前記化合物の分子量が、300以下であり、

前記化合物の含有量が、分散液の総量に対して、100～50000ppmである、分散液。

【請求項2】

前記分散樹脂の分子量分布が、1.05～2.00である、

請求項1に記載の分散液。

【請求項3】

前記スルホン酸基を有する単量体が、スルホン酸基を有するビニル単量体、スルホン酸基を有するアクリルアミド単量体、及びスルホン酸基を有するアクリル単量体からなる群より選ばれる少なくとも一種以上を含む、

請求項1又は2に記載の分散液。

【請求項4】

前記スルホン酸基を有する単量体が、ビニルスルホン酸又はその塩、アリルスルホン酸

又はその塩、メタリルスルホン酸又はその塩、メタクリルスルホン酸又はその塩、及び２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸又はその塩からなる群より選ばれる少なくとも一種以上を含む、

請求項１～３のいずれか一項に記載の分散液。

【請求項５】

前記疎水性単量体が、芳香族基を有するビニルモノマー、炭化水素基を有するアクリル酸エステルモノマーを含む、

請求項１～４のいずれか一項に記載の分散液。

【請求項６】

前記構成単位Ａの含有量が、前記分散樹脂の総量に対して、１０～９０質量％である、

請求項１～５のいずれか一項に記載の分散液。

【請求項７】

前記構成単位Ｂの含有量が、前記分散樹脂の総量に対して、３～７０質量％である、

請求項１～６のいずれか一項に記載の分散液。

【請求項８】

前記分散樹脂が、親水性単量体を含む構成単位Ｃをさらに有する、

請求項１～７のいずれか一項に記載の分散液。

【請求項９】

前記親水性単量体が、アクリル酸、メタクリル酸、及びアクリル酸２－ヒドロキシエチルからなる群より選ばれる少なくとも一種以上を含む、

請求項１～８のいずれか一項に記載の分散液。

【請求項１０】

前記色材が、分散染料である、

請求項１～９のいずれか一項に記載の分散液。

【請求項１１】

請求項１～１０のいずれか一項に記載の分散液と、界面活性剤と、水溶性有機溶剤と、を含む、

インクジェット記録用インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、分散液、インクジェット記録用インク組成物、及び分散樹脂に関する。

【背景技術】

【０００２】

インクジェット記録方法は、比較的単純な装置で、高精細な画像の記録が可能であり、各方面で急速な発展を遂げている。その中で、記録ヘッドのミスト汚染を抑制しつつ、高画質の画像を得ることについて種々の検討がなされている。例えば、特許文献１には、顔料粒子を、スチレン－アクリル系樹脂で分散した顔料インクジェット記録用インクが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【文献】特開２０１７－００２０９６号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

しかしながら、特許文献１に記載のスチレン－アクリル系樹脂など従来の分散剤を含むインク組成物は、インクが乾燥して色材が固化すると、その後、再分散し難く、乾燥後に再吐出したときの不具合を発生させやすいという問題がある。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0005】

本発明は、水と、色材と、該色材を分散する分散樹脂と、スルホン酸基と重合性基とを有する化合物と、を含み、前記分散樹脂が、疎水性単量体を含む構成単位Aと、スルホン酸基を有する単量体を含む構成単位Bと、を有し、前記分散樹脂の重量平均分子量が、5000～100000であり、前記化合物の分子量が、300以下分散液である。

【0006】

また、本発明は、上記分散液と、界面活性剤と、水溶性有機溶剤と、を含む、インクジェット記録用インク組成物である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

以下、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【0008】

1. 分散液

本実施形態の分散液は、水と、色材と、該色材を分散する分散樹脂と、スルホン酸基と重合性基とを有する化合物と、を含み、分散樹脂が、疎水性単量体を含む構成単位Aと、スルホン酸基を有する単量体を含む構成単位Bと、を有し、分散樹脂の重量平均分子量が、5000～100000であり、上記化合物の分子量が、300以下である。

【0009】

従来の分散樹脂を用いた分散液又はインク組成物は、一度色材が固化すると、再分散し難いという問題がある。これに対して、本実施形態においては、上記構成を有する分散樹脂と所定の化合物を用いることにより、固化した色材が容易に再分散することが可能となる。また、通常の状態の吐出安定性や、ノズル内のインクが乾燥したときにもその再吐出性（以下、「乾燥時吐出特性」ともいう。）をより向上し、濡れ性や粘性を改善することが可能となる。以下、各成分について詳説する。

【0010】

1. 1. 分散樹脂

本実施形態の分散樹脂は、疎水性単量体を含む構成単位Aと、スルホン酸基を有する単量体を含む構成単位Bと、を有する共重合体である。本実施形態において「単量体」とは、重合前の重合性不飽和結合を有するモノマーをいい、「構成単位」とは、重合後に分散樹脂の一部を構成する繰り返し単位をいう。また、本実施形態において「疎水性」とは、25℃の水と相溶しない性質をいい、「親水性」とは、25℃の水と相溶する性質をいう。

【0011】

分散樹脂は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。ブロック共重合体としては、構成単位Aから構成されるブロックAと、構成単位Bから構成されるブロックBとを有するジブロック共重合体の他、構成単位Aから構成されるブロックAと、構成単位B及び他の構成単位Cから構成されるランダムブロックB／Cとを有するジブロック共重合体などが挙げられる。このような分散樹脂を用いることにより、固化した後の再分散性がより向上し、吐出安定性及び乾燥時吐出特性もより向上する傾向にある。

【0012】

分散樹脂の含有量は、分散液の総量に対して、好ましくは2.0～14質量%であり、より好ましくは4.0～12質量%であり、さらに好ましくは6.0～10質量%である。分散樹脂の含有量が上記範囲内であることにより、固化した後の再分散性がより向上し、吐出安定性及び乾燥時吐出特性がより向上する傾向にある。

【0013】

また、分散樹脂の含有量は、色材100質量部に対して、好ましくは20～100質量部であり、より好ましくは30～80質量部であり、さらに好ましくは40～70質量部である。分散樹脂の含有量が上記範囲内であることにより、固化した後の再分散性がより向上し、吐出安定性及び乾燥時吐出特性がより向上する傾向にある。

10

20

30

40

50

【0014】

1. 1. 1. 構成単位 A

構成単位 A は、疎水性単量体を含む構成単位であり、分散樹脂に部分的に疎水性を付与する。特に制限されないが、構成単位 A は、色材の表面に疎水性相互作用等により配向し、分散樹脂の色材への吸着に寄与し得る。

【0015】

構成単位 A を構成する疎水性単量体としては、特に制限されないが、例えば、スチレン、メチルスチレン、その他のスチレン誘導体等の芳香族基を有するビニルモノマー；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等の炭化水素基を有するアクリル酸エステルモノマーが挙げられる。なお、本実施形態において「（メタ）アクリレート」には、アクリレート及びメタアクリレートが含まれる。疎水性単量体は、一種単独で用いても、二種以上を併用してもよい。

【0016】

なお、本実施形態において「（メタ）アクリレート」には、アクリレート及びメタアクリレートが含まれ、「（メタ）アクリルアミド」には、アクリルアミド及びメタアクリルアミドが含まれる。

【0017】

このなかでも、スチレンなどの芳香族基を有するビニルモノマー、及びブチルアクリレートなどの炭化水素基を有するアクリル酸エステルモノマーの少なくともいずれかを含むことがより好ましい。このような疎水性単量体を用いることにより、色材への分散樹脂の吸着性がより向上し、固化した後の再分散性がより向上し、吐出安定性及び乾燥時吐出特性がより向上する傾向にある。

【0018】

構成単位 A の含有量は、分散樹脂の総量に対して、好ましくは 10～90 質量%であり、より好ましくは 15～80 質量%であり、さらに好ましくは 20～70 質量%であり、よりさらに好ましくは 25～60 質量%である。構成単位 A の含有量が上記範囲内であることにより、色材への分散樹脂の吸着性がより向上し、固化した後の再分散性がより向上し、吐出安定性及び乾燥時吐出特性がより向上する傾向にある。

【0019】

1. 1. 2. 構成単位 B

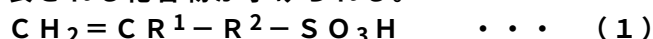
構成単位 B は、スルホン酸基を有する単量体であり、分散樹脂に部分的に親水性を付与する。特に制限されないが、構成単位 B は、色材の表面とは反対側に配向し、分散性の向上に寄与し得る。スルホン酸基を有する単量体は、一種単独で用いても、二種以上を併用してもよい。

【0020】

スルホン酸基を有する単量体としては、特に制限されないが、例えば、スルホン酸基を有するビニル単量体、スルホン酸基を有する（メタ）アクリルアミド単量体、スルホン酸基を有する（メタ）アクリル単量体が挙げられ、スルホン酸基を有するビニル単量体、スルホン酸基を有するアクリルアミド単量体、及びスルホン酸基を有するアクリル単量体からなる群より選ばれる少なくとも一種以上がより好ましい。このようなスルホン酸基を有する単量体を用いることにより、固化した後の再分散性がより向上し、吐出安定性及び乾燥時吐出特性がより向上する傾向にある。

【0021】

スルホン酸基を有するビニル単量体としては、特に制限されないが、例えば、下記式（1）で表される化合物が挙げられる。

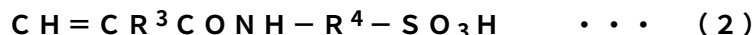


（式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は、炭素数 1～6 の、直鎖状、分岐状

、又は環状のアルキル基を示す。)

【0022】

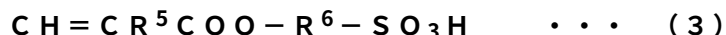
スルホン酸基を有する(メタ)アクリルアミド単量体としては、特に制限されないが、例えば、下記式(2)で表される化合物が挙げられる。



(式中、 R^3 は、水素原子又はメチル基を示し、 R^4 は、炭素数1～6の、直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を示す。)

【0023】

スルホン酸基を有する(メタ)アクリレート単量体としては、特に制限されないが、例えば、下記式(3)で表される化合物が挙げられる。



(式中、 R^5 は、水素原子又はメチル基を示し、 R^6 は、炭素数1～6の、直鎖状、分岐状、又は環状のアルキル基を示す。)

【0024】

スルホン酸基を有する単量体におけるスルホン酸基は、塩を形成していてもよい。塩は、特に制限されないが、例えば、カリウム等によるアルカリ金属塩；カルシウム、マグネシウム等によるアルカリ土類金属塩；アンモニウム塩；アルキルアミン塩が挙げられる。

【0025】

このなかでも、ビニルスルホン酸又はその塩、アリルスルホン酸又はその塩、メタリルスルホン酸又はその塩、メタクリルスルホン酸又はその塩、及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸又はその塩からなる群より選ばれる少なくとも一種以上が好ましい。このようなスルホン酸基を有する単量体を用いることにより、固化した後の再分散性がより向上し、吐出安定性及び乾燥時吐出特性がより向上する傾向にある。

【0026】

構成単位Bの含有量は、分散樹脂の総量に対して、好ましくは3～70質量%であり、より好ましくは5～60質量%であり、さらに好ましくは10～55質量%であり、さらに好ましくは15～50質量%である。構成単位Bの含有量が上記範囲内であることにより、分散樹脂の親水性がより向上し、固化した後の再分散性がより向上し、粘度がより低くなる傾向にある。

【0027】

1. 1. 3. 構成単位C

分散樹脂は、親水性単量体を含む構成単位Cをさらに有していてもよい。構成単位Cを有することにより、色材との親和性がより向上し、再分散性や、乾燥時吐出性及び吐出安定性がより向上する傾向にある。

【0028】

構成単位Cを構成する親水性単量体としては、特に制限されないが、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基を有するアクリル酸単量体；(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのアクリル酸エステル単量体が挙げられる。親水性アクリル酸単量体は、一種単独で用いても、二種以上を併用してもよい。なお、本実施形態において「(メタ)アクリル酸」には、アクリル酸及びメタクリル酸が含まれる。

【0029】

このなかでも、アクリル酸、メタクリル酸、及びアクリル酸2-ヒドロキシエチルからなる群より選ばれる少なくとも一種以上を含むことが好ましい。このような親水性アクリル酸単量体を用いることにより、色材への分散樹脂の吸着性がより向上し、固化した後の再分散性がより向上し、吐出安定性及び乾燥時吐出特性がより向上する傾向にある。

【0030】

構成単位Cの含有量は、分散樹脂の総量に対して、好ましくは3～70質量%であり、より好ましくは5～60質量%であり、さらに好ましくは10～55質量%であり、さらに好ましくは15～50質量%である。構成単位Cの含有量が上記範囲内であることにより、分散樹脂の親水性がより向上し、固化した後の再分散性がより向上し、吐出安定

10

20

30

40

50

性及び乾燥時吐出特性がより向上する傾向にある。

【0031】

1. 1. 4. 重量平均分子量及び分子量分布

分散樹脂の重量平均分子量は、5000～100000であり、好ましくは6000～80000であり、より好ましくは7000～60000である。分散樹脂の重量平均分子量が上記範囲内であることにより、固化した後の再分散性がより向上し、吐出安定性及び乾燥時吐出特性がより向上する傾向にある。

【0032】

また、分散樹脂の分子量分布 (M_w/M_n) は、好ましくは1.05～3.00であり、より好ましくは1.05～2.00であり、さらに好ましくは1.10～1.80であり、特に好ましくは1.20～1.60である。分散樹脂の分子量分布が上記範囲内であることにより、分子の大きさがより均一となり、固化した後の再分散性がより向上するほか、吐出安定性及び乾燥時吐出特性がより向上する傾向にある。なお、このように比較的狭い分子量分布は、後述するリビングラジカル重合などにより達成することができる。

10

【0033】

重量平均分子量及び分子量分布は、公知の方法により、クロマトグラフィー法により測定することができる。より具体的には、実施例に記載の方法により測定することができる。

【0034】

1. 1. 5. 製造方法

本実施形態の分散樹脂は、疎水性単量体とスルホン酸基を有する単量体と、必要に応じて親水性単量体とを、共重合させることにより得ることができる。重合反応は、特に制限されないが、例えば、ラジカル重合、特にリビングラジカル重合を用いることができる。

20

【0035】

1. 2. スルホン酸基と重合性基とを有する化合物

スルホン酸基と重合性基とを有する化合物を含むことにより、得られるインク組成物の濡れ性及び吐出安定性がより向上し、粘性がより低下する。

【0036】

スルホン酸基と重合性基とを有する化合物としては、特に制限されないが、例えば、スルホン酸基を有するビニル化合物、スルホン酸基を有する(メタ)アクリルアミド化合物、スルホン酸基を有する(メタ)アクリル化合物が挙げられる。これら化合物としては、特に制限されないが、例えば、上記式(1)～(3)で示されるものが挙げられる。スルホン酸基を有する化合物は、一種単独で用いても、二種以上を併用してもよい。

30

【0037】

分散樹脂の構成単位Bを構成する単量体と、分散液中に独立して含まれる上記スルホン酸基と重合性基とを有する化合物の種類は、一致していても相違していてもよい。

【0038】

スルホン酸基と重合性基とを有する化合物の分子量は、300以下であり、好ましくは100～300であり、より好ましくは100～250である。スルホン酸基と重合性基とを有する化合物の分子量が上記範囲内であることにより、得られるインク組成物の濡れ性及び吐出安定性がより向上し、粘性がより低下する。

40

【0039】

スルホン酸基と重合性基とを有する化合物の含有量は、分散液の総量に対して、好ましくは100～50000ppmであり、より好ましくは200～10000ppmであり、さらに好ましくは300～5000ppmである。スルホン酸基と重合性基とを有する化合物の含有量が上記範囲内であることにより、得られるインク組成物の濡れ性及び吐出安定性がより向上し、粘性がより低下する傾向にある。

【0040】

1. 3. 水

水の含有量は、分散液の総量に対して、好ましくは60～90質量%であり、より好ましくは65～90質量%であり、さらに好ましくは70～85質量%である。

50

【0041】

1. 4. 色材

色材としては、特に制限されないが、例えば、分散染料や顔料が挙げられる。このなかでも分散染料が好ましい。分散染料を用いることにより、固化した後の再分散性がより向上するほか、吐出安定性及び乾燥時吐出特性がより向上する傾向にある。色材は、一種単独で用いても、二種以上を併用してもよい。

【0042】

分散染料としては、特に制限されず、C. I. ディスパースイエロー、C. I. ディスパーソレンジ、C. I. ディスパーズブルー、C. I. ディスパーズバイオレット、C. I. ディスパーズブラックなど公知のものを用いることができる。

10

【0043】

無機顔料としては、特に限定されないが、例えば、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、酸化鉄、酸化チタンが挙げられる。

【0044】

有機顔料としては、特に限定されないが、例えば、キナクリドン系顔料、キナクリドンキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラピリミジン系顔料、アンサンスロン系顔料、インダンスロン系顔料、フラバンスロン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、ペリノン系顔料、キノフタロン系顔料、アントラキノ系顔料、チオインジゴ系顔料、ベンツイミダゾロン系顔料、イソインドリノン系顔料、アゾメチン系顔料、及びアゾ系顔料等が挙げられる。

20

【0045】

色材の含有量は、分散液の総量に対して、好ましくは7.5～30質量%であり、より好ましくは7.5～25質量%であり、さらに好ましくは8.5～20質量%である。

【0046】

1. 4. pH調整剤

分散液は、pH調整剤をさらに含んでもよい。pH調整剤としては、特に限定されないが、例えば、無機酸（例えば、硫酸、塩酸、硝酸等）、無機塩基（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、アンモニア等）、有機塩基（トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、トリプロパノールアミン）、有機酸（例えば、アジピン酸、クエン酸、コハク酸等）等が挙げられる。pH調整剤は、一種単独で用いてもよいし、二種以上混合して用いてもよい。

30

【0047】

2. インクジェット記録用インク組成物

本実施形態のインクジェット記録用インク組成物（単に、「インク組成物」ともいう。）は、上記分散液と、界面活性剤と、水溶性有機溶剤と、を含み、必要に応じて、その他の成分を含んでもよい。なお、「インクジェット記録用」とは、インクジェットヘッドのノズルからインク滴を吐出するインクジェット法により用いることを意味する。

【0048】

2. 1. 分散液

分散液については上記のとおりである。分散液とともにインク組成物に添加される上記分散樹脂の含有量は、インク組成物の総量に対して、好ましくは0.1～3.5質量%であり、より好ましくは0.3～3.0質量%であり、さらに好ましくは0.5～2.5質量%である。分散樹脂の含有量が上記範囲内であることにより、固化した後の再分散性がより向上し、吐出安定性及び乾燥時吐出特性がより向上する傾向にある。

40

【0049】

また、分散液とともにインク組成物に添加される上記色材の含有量は、インク組成物の総量に対して、好ましくは0.5～7.0質量%であり、より好ましくは1.0～6.0質量%であり、さらに好ましくは1.5～4.5質量%である。色材の含有量が上記範囲内であることにより、固化した後の再分散性がより向上し、吐出安定性及び乾燥時吐出特

50

性がより向上する傾向にある。

【0050】

インク組成物中において、分散樹脂の含有量は、色材100質量部に対して、好ましくは10～80質量部であり、より好ましくは15～70質量部であり、さらに好ましくは25～60質量部である。分散樹脂の含有量が上記範囲内であることにより、固化した後の再分散性がより向上し、吐出安定性及び乾燥時吐出特性がより向上する傾向にある。

【0051】

2.2. 界面活性剤

界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、アセチレングリコール系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、及びシリコン系界面活性剤が挙げられる。

10

【0052】

アセチレングリコール系界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、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-ジオールのアルキレンオキサイド付加物、並びに2, 4-ジメチル-5-デシン-4-オール及び2, 4-ジメチル-5-デシン-4-オールのアルキレンオキサイド付加物から選択される一種以上が好ましい。

【0053】

フッ素系界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル、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ベタイン、パーフルオロアルキルアミノオキサイド化合物が挙げられる。

20

【0054】

シリコン系界面活性剤としては、ポリシロキサン系化合物、ポリエーテル変性オルガノシロキサン等が挙げられる。

【0055】

界面活性剤の含有量は、インク組成物の総量に対し、好ましくは0.1～3.0質量%であり、より好ましくは0.1～1.0質量%である。

【0056】

2.3. 水溶性有機溶剤

水溶性有機溶剤としては、特に制限されないが、例えば、グリセリン；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等のグリコール類；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、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールモノエーテル類；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン等の含窒素溶剤；メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i s o-プロピルアルコール、n-ブタノール、2-ブタノール、t e r t-ブタノール、i s o-ブタノール、n-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、及びt e r t-ペンタノール等のアルコール類が挙げられる。このなかでも、グリセリン、グリコール類やグリコールモノエーテル類が好ましく、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコールモノブチルエーテル及びグリセリンがより好ましい。水溶性有機溶剤は、一種単独で用いても、二種以上を併用してもよい。

30

40

【0057】

水溶性有機溶剤の含有量は、インク組成物の総量に対し、好ましくは5.0～30質量%であり、より好ましくは10～20質量%である。水溶性有機溶剤の含有量が上記範囲

50

内であることにより、固化した後の再分散性がより向上し、吐出安定性及び乾燥時吐出特性がより向上する傾向にある。

【0058】

2. 4. 水

水の含有量は、インク組成物の総量に対し、好ましくは60～90質量%であり、より好ましくは70～85質量%である。水の含有量が上記範囲内であることにより、固化した後の再分散性がより向上し、吐出安定性及び乾燥時吐出特性がより向上する傾向にある。

【0059】

2. 5. pH調整剤

インク組成物は、pH調整剤をさらに含んでいてもよい。pH調整剤としては、特に限定されないが、分散液で例示したものを上げることができる。インク組成物におけるpH調整剤は、分散液に由来して混合されるものであってもよいし、インク組成物の調整時に別途添加されるものであってもよい。

【0060】

pH調整剤の含有量は、インク組成物の総量に対し、好ましくは0.1～2.0質量%であり、より好ましくは0.5～1.5質量%である。

【0061】

2. 6. その他の樹脂

インク組成物は、分散樹脂以外のその他の樹脂をさらに含んでいてもよい。その他の樹脂としては、特に制限されないが、例えば、アニオン系樹脂、カチオン系樹脂、又はノニオン系樹脂が挙げられる。このような樹脂を含むことにより、色材を記録媒体に固着させることができる。

【0062】

カチオン系樹脂としては、特に制限されないが、例えば、カチオンでんぷんなどのでんぷん誘導体、カチオン系のウレタン系樹脂、カチオン系のオレフィン系樹脂、及びカチオン系のアリルアミン系樹脂が挙げられる。

【0063】

アニオン系樹脂の例としては、カルボキシメチルセルロース塩、ビスコースなどのセルロース誘導体、アルギン酸塩、アラビアゴム、トラガントゴム、リグニンスルホン酸塩等の天然樹脂類が挙げられる。

【0064】

ノニオン系樹脂としては、特に制限されないが、例えば、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、エステル系樹脂、オレフィン系樹脂、及び酢酸ビニル系樹脂が挙げられる。

【0065】

その他の樹脂の含有量は、インク組成物の総量に対し、好ましくは0.1～2.0質量%であり、より好ましくは0.5～1.5質量%である。

【実施例】

【0066】

以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより具体的に説明する。本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【0067】

1. 共重合体の合成

1. 1. 合成例1

攪拌子とジムロート冷却管をセットした三口フラスコに、80質量部のブチルアクリレートと、10質量部のアクリル酸と、10質量部のメタリルスルホン酸ナトリウムとを入れ、イソプロピルアルコールで溶解させた。また、別のガラス瓶に1質量部のアゾビスイソブチロニトリルと、10質量部のイソプロピルアルコールを入れ開始剤溶液を調製した。

【0068】

三口フラスコ内の溶液に対して20分間の窒素バブリングを行った後、開始剤溶液を滴

10

20

30

40

50

下した。そして、窒素雰囲気下で、還流温度に加熱し、8時間重合反応を行った。反応終了後、反応物を水中へ滴下して白色の固体を析出させた。析出した固体を吸引ろ過により回収し、50℃にて10時間真空乾燥して、分散樹脂Aを得た。

【0069】

1. 2. 合成例2

攪拌子とジムロート冷却管をセットした三口フラスコに、90質量部のブチルアクリレートと、5質量部のアクリル酸と、5質量部のメタリルスルホン酸ナトリウムと、1質量部の4-クロロ-3,5-ジメチルピラゾール-1-カルボジチオ酸2'-シアノブタン-2'-イルと、を入れ、イソプロピルアルコールで溶解させた。また、別のガラス瓶に1質量部のアゾビスイソブチロニトリルと、10質量部のイソプロピルアルコールを入れ開始剤溶液を調製した。

【0070】

三口フラスコ内の溶液に対して20分間の窒素バブリングを行った後、開始剤溶液を滴下した。そして、窒素雰囲気下で、還流温度に加熱し、8時間重合反応を行った。反応終了後、反応物を水中へ滴下して白色の固体を析出させた。析出した固体を吸引ろ過により回収し、50℃にて10時間真空乾燥して、分散樹脂Bを得た。

【0071】

1. 3. 合成例3～10

用いた単量体の種類と量を、下記表1の分散樹脂が得られるように変更したこと以外は、合成例2と同様の方法により、分散樹脂C～Zを合成した。

【0072】

1. 4. 重量平均分子量及び分子量分布

クロマトグラフィー法により、上記のようにして得られた各分散樹脂の重量平均分子量及び、各分散樹脂の分子量分布(Mw/Mn)を測定した。条件を以下に示す。

(測定条件)

装置名 : HLC8320GPC (東ソー)

ガードカラム : TSKgel guard column Super AWM-H

カラム : TSKgel Super AWM-H

カラム温度 : 25℃

溶出液 : 10mmol/L臭化リチウム ジメチルアセトアミド溶液

流速 : 0.6 mL/min

検出器 : RI

【0073】

【表1】

共重合体		構成単位A (質量%)		構成単位B (質量%)				構成単位C (質量%)			Mn	Mw	Mw/Mn
		BA	St	MSA	ASA	VSA	ATBS	AA	MAA	HEA			
合成例1	A	80		10				10			11010	27525	2.5
合成例2	B	90		5				5			17049	25573	1.5
合成例3	C	70			20					10	5742	7465	1.3
合成例4	D		30	10				60			28569	51425	1.8
合成例5	E	35			50				15		15378	23666	1.5
合成例6	F		20	30					50		13264	22549	1.7
合成例7	G		10		60					30	14893	21281	1.4
合成例8	H		40			20			40		35189	45746	1.3
合成例9	I		50				30	20			21689	32534	1.5
合成例10	Z		60					40			20464	71624	3.5

B A : ブチルアクリレート
 S t : スチレン
 A A : アクリル酸
 M A A : メタクリル酸
 H E A : アクリル酸 2-ヒドロキシエチル
 M S A : メタリルスルホン酸ナトリウム
 A S A : アリルスルホン酸ナトリウム
 V S H : ビニルスルホン酸
 A T B S : 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸
 【0074】

10

2. ワニス液の調製

攪拌子、ジムロート冷却管をセットした1 Lナス型フラスコに、10質量部の共重合体と、70質量部の純水とを加え、80℃に加熱して攪拌した。ここに、トリエタノールアミンをpH8.0となるまで加え、下記表2に示すスルホン酸基と重合性基とを有する化合物を添加し、さらに純水を加えて、全体が100質量部となるようにした。その後、25℃に冷却して、共重合体10質量%を含むワニス液を得た。

【0075】

【表2】

		ワニス液										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	A	B
分散樹脂	共重合体A	10										
	共重合体B		10									
	共重合体C			10								10
	共重合体D				10							
	共重合体E					10						
	共重合体F						10					
	共重合体G							10				
	共重合体H								10			
	共重合体I									10		
	共重合体Z										10	
アルカリ剤	トリエタノールアミン	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
添加化合物	MSA	0.075		0.038	0.489		0.375	0.084				
	ASA		0.075			0.381						
	VSA								0.300			
	ATBS									0.265		
水		残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

20

30

【0076】

3. 分散液の調製

100質量部のワニス液と、20質量部のDISPERSE YELLOW 232と、を加えて直径0.3 mmのジルコニアビーズを加えたビーズミルにて分散処理を行うことにより十分に混合し、共重合体8.3質量%と色材16.7質量%を含む分散液を得た。

【0077】

40

50

【表 3】

		分散液										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	A	B
色材(DY232)		16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
分散樹脂	共重合体A	8.3										
	共重合体B		8.3									
	共重合体C			8.3								8.3
	共重合体D				8.3							
	共重合体E					8.3						
	共重合体F						8.3					
	共重合体G							8.3				
	共重合体H								8.3			
	共重合体I									8.3		
	共重合体Z										8.3	
アルカリ剤	トリエタノールアミン	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
添加化合物	MSA	0.063		0.032	0.407		0.313	0.070				
	ASA		0.063			0.318						
	VSA								0.250			
	ATBS									0.221		
水		残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【0078】

4. インク組成物の調製

下記表4に記載の組成となるように、分散液とその他の成分を混合し、各インク組成物を得た。また、後述する再分散性で用いたインク水の組成についても表4に示す。

【0079】

5. 評価

5.1. 濡れ性

上記のようにして調製したインク組成物の表面張力を、表面張力計（協和界面科学（株）製、表面張力計CBVP-Z等）を用いて、ウィルヘルミー法で液温25℃にて測定した。得られた表面張力の値に基づいて、濡れ性を評価した。

（評価基準）

A：表面張力が30mN/m以下

B：表面張力が30mN/m超過45mN/m以下

C：表面張力が45mN/m超過

【0080】

5.2. 粘性

上記のようにして調製したインク組成物の粘度を、アントンパール社のレオメーターPHYSSICA MCR300を用いて測定し、せん断速度が10s⁻¹の時の粘度η₁と1000s⁻¹の時の粘度η₂の比であるη₁/η₂によって評価した。

（評価基準）

A：上記粘度比が1.3以下

B：上記粘度比が1.3超過1.5以下

C：上記粘度比が1.5超過

【0081】

5.3. 再分散性

上記のように調製したインク組成物をスライドガラス上に滴下し、40℃の乾燥機で16時間乾燥させて固化させた。そして、インク水を入れたサンプル瓶内に、スライドガラスを浸漬し、固形物の再分散の挙動を目視にて確認した。なお、インク水が攪拌等されないように注意して操作を行った。なお、インク水とは、上記表2において色材と分散樹脂

を含まないものをいう。再分散性の評価基準を以下に示す。

(評価基準)

- A：固形物が消失し、再分散した。
- B：固形物が一部残存したが、再分散が認められた。
- C：固形物が残存し、再分散は認められなかった。

【0082】

5.4. 吐出安定性

インクジェット方式のプリンターEM-930C（商品名、セイコーエプソン株式会社製）にインクジェット記録用インク組成物を充填し、印刷を連続で2時間行った。印刷前後で、印刷で使用したノズルのノズルチェックパターンを印刷して、着弾位置ずれが悪化したノズルを確認した。なお、ノズル数は180個とした。評価基準は以下の通りである。評価結果がA又はBであれば良好と判断できる。

(評価基準)

- A：着弾位置ずれの悪化したノズル数が1%以下
- B：着弾位置ずれの悪化したノズル数が1%超、5%以下
- C：着弾位置ずれの悪化したノズル数が5%超

【0083】

5.5. 乾燥時吐出特性

インクジェット方式のプリンターEM-930C（商品名、セイコーエプソン株式会社製）にインクジェット記録用インク組成物を充填し、吐出ヘッドを吸引キャップから外して1日放置した。そして、放置後にクリーニング1回行って、全ノズルを吐出しながら20頁連続印刷して、印刷抜け、曲がりのノズル本数を以下の基準に基づいて判定した。評価結果がA又はBであれば良好と判断できる。

(評価基準)

- A：抜け、曲がりが0ノズル
- B：抜け、曲がりが1～5ノズル
- C：抜け、曲がりが6ノズル以上

【0084】

10

20

30

40

50

【表 4】

		実施例									比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
ワニス液	分散液1	20										
	分散液2		20									
	分散液3			20								
	分散液4				20							
	分散液5					20						
	分散液6						20					
	分散液7							20				
	分散液8								20			
	分散液9									20		
	分散液A										20	
	分散液B											20
界面活性剤	BYK348	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	オルフィンE1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水溶性 有機溶剤	プロピレングリコール	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	グリセリン	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	ジエチレングリコール	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
水		残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分	残分
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価	濡れ性	B	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C
	粘性	B	B	A	A	A	A	B	A	A	C	B
	再分散性	A	B	A	B	B	A	A	A	A	C	A
	吐出安定性	B	A	B	A	A	A	B	A	A	C	B
	乾燥時吐出特性	B	B	A	B	A	B	A	B	A	C	B

BYK-348：シリコーン系界面活性剤、ビックケミー社製
オルフィンE1010：アセチレングリコール系界面活性剤、日信化学工業社製
【0085】

以上のとおり、本発明の分散液を用いた実施例のインク組成物は、比較例と比較して、濡れ性、再分散性に優れ、乾燥時吐出特性がより向上し、吐出安定性にも優れていることがわかる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- コーエブソン株式会社内
(72)発明者 寺尾 幸一
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエブソン株式会社内
(72)発明者 伊藤 弘
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエブソン株式会社内
(72)発明者 堀場 幸治
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエブソン株式会社内
審査官 井上 莉子
(56)参考文献 特開2020-180210 (JP, A)
特開2000-273373 (JP, A)
特開2005-298826 (JP, A)
特開2009-102480 (JP, A)
特開2001-181549 (JP, A)
特開2009-286847 (JP, A)
特開平10-087754 (JP, A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C09D
B41J
B41M