

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6882047号
(P6882047)

(45) 発行日 令和3年6月2日 (2021. 6. 2)

(24) 登録日 令和3年5月10日 (2021. 5. 10)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 11/38 (2014. 01)

C O 9 D 11/326 (2014. 01)

B 4 1 J 2/01 (2006. 01)

B 4 1 M 5/00 (2006. 01)

C O 9 D 11/38

C O 9 D 11/326

B 4 1 J 2/01 5 O 1

B 4 1 M 5/00 1 2 O

請求項の数 12 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2017-85086 (P2017-85086)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成29年4月24日 (2017. 4. 24)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2017-210603 (P2017-210603A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成29年11月30日 (2017. 11. 30)	(74) 代理人	100098707
審査請求日	令和2年4月2日 (2020. 4. 2)		弁理士 近藤 利英子
(31) 優先権主張番号	特願2016-101647 (P2016-101647)	(74) 代理人	100168033
(32) 優先日	平成28年5月20日 (2016. 5. 20)		弁理士 竹山 圭太
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(74) 代理人	100135987
			弁理士 菅野 重慶
		(72) 発明者	袴田 慎一
			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
		(72) 発明者	合田 恵吾
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性インク、インクカートリッジ、及びインクジェット記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料、及び前記顔料を分散するための樹脂を含有するインクジェット用の水性インクであって、

前記顔料が、リポ多糖を内包することを特徴とする水性インク。

【請求項 2】

前記リポ多糖の重量平均分子量が、2万以上220万以下である請求項1に記載の水性インク。

【請求項 3】

前記顔料に内包される前記リポ多糖の量が、前記顔料の量に対する質量比率で、1ppm以上4,500ppm以下である請求項1又は2に記載の水性インク。

【請求項 4】

前記顔料に内包される前記リポ多糖の含有量 (ppm) が、前記リポ多糖のインク中の全含有量 (ppm) に対する質量比率で、90%以上である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の水性インク。

【請求項 5】

遊離した状態で存在する前記リポ多糖の含有量 (ppm) が、インク全質量を基準として、25ppm以下である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の水性インク。

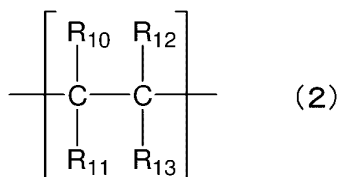
【請求項 6】

前記顔料の含有量 (質量%) が、インク全質量を基準として、0.1質量%以上15. 20

0 質量% 以下である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 7】

前記樹脂が、芳香族基を持つユニット、及び下記一般式 (2) で表されるユニットを有する請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

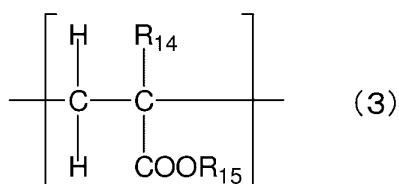


10

(前記一般式 (2) 中、 R_{10} 乃至 R_{13} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、炭素数 4 乃至 8 のシクロアルキル基、カルボン酸基、カルボン酸基が置換した炭素数 1 乃至 5 のアルキル基である。 R_{10} 乃至 R_{13} のうち、少なくとも 1 つはカルボン酸基又はカルボン酸基が置換した炭素数 1 乃至 5 のアルキル基であり、残りは水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、又は炭素数 4 乃至 8 のシクロアルキル基である)

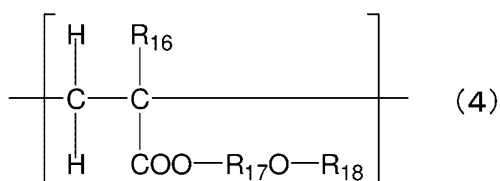
【請求項 8】

前記樹脂が、さらに、下記一般式 (3) で表されるユニット又は下記一般式 (4) で表されるユニットを有する請求項 7 に記載の水性インク。



20

(前記一般式 (3) 中、 R_{14} は、水素原子又はメチル基である。 R_{15} は、炭素数 1 乃至 16 のアルキル基、炭素数 3 乃至 10 のシクロアルキル基、1 乃至 3 級アミノ基で置換された炭素数 1 乃至 6 のアルキル基、炭素数 1 乃至 6 のアルキレン基と炭素数 1 乃至 10 のフルオロアルキル基が結合した基、又は炭素数 1 乃至 6 のアルキレン基とシロキサン構造を有する基が結合した基である)



30

(前記一般式 (4) 中、 R_{16} は、水素原子又はメチル基である。 R_{17} は、炭素数 2 乃至 6 のアルキレン基である。 R_{18} は、水素原子、炭素数 1 乃至 18 のアルキル基、又は炭素数 3 乃至 10 のシクロアルキル基である)

【請求項 9】

前記樹脂の含有量 (質量%) が、前記顔料の含有量 (質量%) に対する質量比率で、0 . 05 倍以上 0 . 50 倍以下である請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

40

【請求項 10】

前記樹脂の含有量 (質量%) が、インク全質量を基準として、0 . 1 質量% 以上 5 . 0 質量% 以下である請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 11】

インクと、前記インクを収容するインク収容部とを備えたインクカートリッジであって、

前記インクが、請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の水性インクであることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 12】

50

インクをインクジェット方式の記録ヘッドから吐出して記録媒体に画像を記録するインクジェット記録方法であって、

前記インクが、請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の水性インクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性インク、インクカートリッジ、及びインクジェット記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、普通紙などを記録媒体として用いるビジネス文書などの記録にインクジェット記録方法が利用されており、その使用頻度が格段に高まってきている。ビジネス文書の記録などの用途では、鮮明な画像を高速に記録することが重要視されている。このため、このような用途で用いられるインクには、光学濃度に優れ、歪みのない罫線を記録しうることが要求されている。

【0003】

上記のような技術課題に対して、例えば、記録媒体への付与後に増粘する、アルギン酸塩を配合したインクジェット記録用のインクが提案されている（特許文献 1 参照）。また、インクジェット記録方法における吐出性を向上するために、多糖類を添加したインクが提案されている（特許文献 2 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 8 - 283637 号公報

【特許文献 2】特開平 8 - 151544 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らの検討の結果、特許文献 1 で提案されたインクを用いることで、記録される画像の光学濃度が向上することが確認された。しかし、アルギン酸などの多糖類をインクに含有させると、インクの粘度上昇に伴う様々な課題が生ずることも確認された。例えば、インクの吐出を一定期間休止した後、回復動作を行うことなく再度インクを吐出すると、インクの吐出方向が曲がる現象、いわゆる「吐出よれ」が生ずることが確認された。また、アルギン酸などの多糖類がインク中に遊離した状態で存在すると、インク供給経路のフィルタを多糖類が詰まらせることがあり、記録ヘッドへのインクの供給不良が生じやすくなることが判明した。また、特許文献 2 で提案されたインクについても、吐出よれは抑制されていないことがわかった。すなわち、従来提案されていたインクによっては、画像の光学濃度の向上と吐出よれの抑制の両立は困難であった。

【0006】

したがって、本発明の目的は、吐出よれを抑制しながら、光学濃度が高い画像を記録することが可能な水性インクを提供することにある。また、本発明の別の目的は、前記水性インクを用いたインクカートリッジ、及びインクジェット記録方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

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、本発明によれば、顔料、及び前記顔料を分散するための樹脂を含有するインクジェット用の水性インクであって、前記顔料が、リボ多糖を内包することを特徴とする水性インクが提供される。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、吐出よれを抑制しながら、光学濃度が高い画像を記録することが可能な水性インクを提供することができる。また、本発明によれば、この水性インクを用いたインクカートリッジ、及びインクジェット記録方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明のインクカートリッジの一実施形態を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明のインクジェット記録方法に用いられるインクジェット記録装置の一例を模式的に示す図であり、(a)はインクジェット記録装置の主要部の斜視図、(b)はヘッドカートリッジの斜視図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0011】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、さらに本発明を詳細に説明する。なお、本発明においては、化合物が塩である場合は、インク中では塩はイオンに解離して存在しているが、便宜上、「塩を含有する」と表現する。また、インクジェット用の水性インクのことを、単に「インク」と記載することがある。また、樹脂に関する「ユニット」とは、樹脂を構成する最小の繰り返し単位のこと、1の単量体の(共)重合により形成される構造のことを指す。物性値は、特に断りのない限り、常温(25)における値とする。

【0012】

本発明のインクは、一般式(1)で表される少なくとも2つの構造がグリコシド結合を形成した化合物(以下、「多糖類化合物」とも記す)を内包した顔料を含有する点に重要な特徴を有する。本明細書における「顔料が化合物を内包する」とは、顔料の一次粒子の複数が集合し、その内部に細孔が存在する二次粒子(顔料の集合体)が形成され、その細孔内に化合物が存在することを意味する。このため、インク中に一次粒子及び二次粒子のいずれの形態で存在するかに関わらず、インク中に存在する形態での顔料粒子の表面に付着した状態で存在する化合物は、「顔料に内包された化合物」の概念には含まれない。以降、「顔料に内包された化合物」以外の化合物を「遊離した状態で存在する化合物」と表現することがある。

20

【0013】

本発明者らは、顔料、及びアルギン酸ナトリウムなどの多糖類化合物を含有するインクを用いることで、記録される画像の光学濃度が向上することを確認した。但し、インクの吐出を2秒程度休止した後、回復動作を行わずに罫線を記録すると、吐出よれにより罫線が歪んでしまうことが確認された。これは、多糖類化合物の添加及び吐出口からの液体成分の蒸発によって、インクが急激に増粘して正常に吐出されにくくなり、吐出方向が曲がることによって、記録媒体の意図した位置にインクを付着させることが困難になったためであると考えられる。

30

【0014】

本発明者らは、吐出よれを抑制しながら、光学濃度を向上することが可能なインクについて検討した。その結果、多糖類化合物をインク中に遊離した状態で存在させるのではなく、顔料に内包させた状態で用いることで上記課題が解決されることを見出した。インク中で遊離した状態で存在する多糖類化合物は立体的な自由度が高いため、インクを増粘させやすい。これに対して、顔料に内包させた状態で存在する多糖類化合物は、インク中において立体的な自由度が高まることがない。吐出口からの液体成分の蒸発が始まると、液体成分の移動に伴って、顔料に内包された多糖類化合物も拡散しやすくなるが、顔料からは溶出しにくい。このため、インクの急激な増粘が引き起こされることがなく、吐出よれが抑制されることが考えられる。なお、多糖類化合物が顔料に内包されておらず、インク中に遊離した状態で存在するインクにおいては、顔料の二次粒子の細孔内に多糖類化合物が取り込まれることはないと言える。これは多糖類化合物の立体障害などの影響によるものと考えられる。

40

【0015】

一方、インクが記録媒体に付与されると、吐出口からの蒸発よりもはるかに多くの液体

50

成分が蒸発するため、多糖類化合物が拡散しやすい状態になる。多糖類化合物は記録媒体を構成するセルロースなどの水素結合性を持った成分への親和性を有するため、インクが記録媒体に付与され、かつ、液体成分が減少することで顔料から引き出される。これにより、多糖類化合物が遊離した状態で存在することによってインクの粘度が急激に上昇する。このため、記録媒体への顔料の沈み込みが抑制されて、画像の光学濃度が高くなると考えられる。

【0016】

つまり、本発明においては、インク中では顔料に内包させておいた多糖類化合物を、インクが記録媒体に付与された後には顔料から溶出させることで、多糖類化合物によりインクの粘度を急激に上昇させ、顔料の沈み込みを抑制することが重要である。

【0017】

<水性インク>

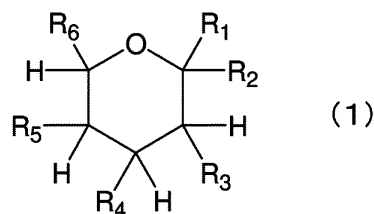
本発明のインクは、顔料、及び顔料を分散するための樹脂（樹脂分散剤）を含有するインクジェット用の水性インクである。そして、顔料が、下記一般式（1）で表される少なくとも2つの構造がグリコシド結合した化合物（多糖類化合物）を内包する。以下、本発明のインクを構成する成分やインクの物性などについて詳細に説明する。

【0018】

（多糖類化合物）

本発明のインクに用いる顔料は、下記一般式（1）で表される少なくとも2つの構造がグリコシド結合した、いわゆる多糖類化合物を内包する。この多糖類化合物は、下記一般式（1）で表される少なくとも2つの構造が、各構造のヒドロキシ基間で縮合してグリコシド結合を形成した化合物であることが好ましい。ヒドロキシ基間の縮合は脱水縮合の形態であることが好ましい。

【0019】



（前記一般式（1）中、 R_1 乃至 R_6 は、それぞれ独立に水素原子、メチル基、ホスホン酸基、 $-(CH_2)_x-OH$ 、 $-(OCH(CH_3))_y-COOH$ 、 $-NH(COCH_2)_z-H$ 、 $-OCOCH_2CH(OCOCH_2(OH)C_{11}H_{22}CH_3)C_{10}H_{20}CH_3$ 、又は $-NHCOCH_2CH(OC_{11}H_{22}CH_3)C_{10}H_{20}CH_3$ であるとともに、 R_1 及び R_2 の少なくとも一方はヒドロキシ基である。 x 、 y 、及び z は、それぞれ独立に0以上6以下の数である）

【0020】

x 、 y 、及び z は、それぞれ独立に0以上6以下の数である。 $-(CH_2)_x-OH$ で表される基としては、 $-OH$ （ヒドロキシ基）、 $-CH_2-OH$ 、 $-(CH_2)_2-OH$ 、 $-(CH_2)_3-OH$ などが好ましく； $-OH$ （ヒドロキシ基）、 $-CH_2-OH$ などがさらに好ましい。 $-(OCH(CH_3))_y-COOH$ で表される基としては、 $-OCH(CH_3)-COOH$ などが好ましい。 $-NH(COCH_2)_z-H$ で表される基としては、 $-NHCOCH_3$ などが好ましい。

【0021】

一般式（1）で表される構造の好適例としては、表1に示す構造a～kを挙げることができる。また、一般式（1）で表される構造と多糖類化合物の関係を表2に示す。例えば、表2中の「キサントガム」は、グルコース、マンノース、及びグルクロン酸のそれぞれに由来する構造が、各構造のヒドロキシ基間で脱水縮合してグリコシド結合した化合物である。勿論、本発明においては、一般式（1）の構造と化合物の定義に包含されるものであれば、以下に示す構造例や多糖類化合物に限定されない。

【 0 0 2 2 】

表1:一般式(1)で表される構造例

構造	R ₁ 及びR ₂ の 組み合わせ		R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
a	水素原子	ヒドロキシ基	ヒドロキシ基	ヒドロキシ基	ヒドロキシ基	メチル基
b	水素原子	ヒドロキシ基	ヒドロキシ基	ヒドロキシ基	ヒドロキシ基	CH ₂ OH
c	水素原子	ヒドロキシ基	ヒドロキシ基	ヒドロキシ基	ヒドロキシ基	カルボン酸基
d	水素原子	ヒドロキシ基	ヒドロキシ基	ヒドロキシ基	ヒドロキシ基	水素原子
e	水素原子	ヒドロキシ基	アミノ基	ヒドロキシ基	ヒドロキシ基	CH ₂ OH
f	水素原子	ヒドロキシ基	NHCOCH ₃	ヒドロキシ基	ヒドロキシ基	CH ₂ OH
g	水素原子	ヒドロキシ基	水素原子	ヒドロキシ基	アミノ基	OCH(CH ₃)COOH
h	水素原子	ヒドロキシ基	水素原子	ヒドロキシ基	NHCOCH ₃	OCH(CH ₃)COOH
i	水素原子	ヒドロキシ基	アミノ基	OCH(CH ₃)COOH	ヒドロキシ基	CH ₂ OH
j	水素原子	ヒドロキシ基	NHCOCH ₃	OCH(CH ₃)COOH	ヒドロキシ基	CH ₂ OH
k	水素原子	ヒドロキシ基	(*1)	(*2)	ホスホン酸基	CH ₂ OH

(*1) NHCOCH₂CH(OC₁₁H₂₂CH₃)C₁₀H₂₀CH₃(*2) OCOCH₂CH(OCOCH₂(OH)C₁₁H₂₂CH₃)C₁₀H₂₀CH₃

【 0 0 2 3 】

表2:一般式(1)で表される構造と多糖類化合物の関係

		多糖類化合物								
		デキストラン	アラビノキサン	キサンタンガム	グアーガム	ヒアルロン酸	ゲランガム	ガングリオシド(GQ1b)	ペプチドグリカン	リボ多糖
構造	a	ラムノース					○			
		グルコース	○		○		○			
	b	ガラクトース			○			○		
		マンノース			○					
	c	グルクロン酸			○	○	○			
	d	キシロース		○						
	e	グルコサミン				○				
	f	N-アセチルグルコサミン							○	○
		N-アセチルガラクトサミン						○		
	g	ノイラミン酸								
	h	N-アセチルノイラミン酸						○		
	i	ムラミン酸								
	j	N-アセチルムラミン酸							○	○
	k	リクトンA								○

【 0 0 2 4 】

多糖類化合物は、例えば、一般式(1)で表される構造を有する2以上の化合物をグリコシル化反応により重合することで合成することができる。グリコシル化反応としては、有機化学的なグリコシル化反応や、糖転移酵素を用いたグリコシル化反応などを挙げることができる。

【 0 0 2 5 】

一般式(1)で表される構造を持つ化合物(単糖類)としては、ラムノース、グルコース、ガラクトース、マンノース、グルクロン酸、キシロース、グルコサミン、N-アセチ

ルグルコサミン、N - アセチルガラクトサミン、ノイラミン酸、N - アセチルノイラミン酸、ムラミン酸、N - アセチルムラミン酸、及びリピドAからなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。そして、多糖類化合物としては、デキストラン、アラビノキシラン、キサントガム、グアーガム、ヒアルロン酸、ゲランガム、ガングリオシド、ペプチドグリカン、及びリポ多糖からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0026】

多糖類化合物は、カルボン酸基を有することが好ましい。カルボン酸基を有する多糖類化合物を用いると、記録媒体に含まれる填料や、記録媒体のインク受容層の構成成分として含まれるカチオンと、カルボン酸基とが接触して反応し、多糖類化合物がゲル化する。このため、画像の光学濃度をより高めることができる。

10

【0027】

顔料に内包される多糖類化合物の量は、顔料の量に対する質量比率で、1 ppm以上4,500 ppm以下であることが好ましい。上記の質量比率が1 ppm未満であると、記録媒体にインクが付与された後に、顔料から溶出する多糖類化合物の量が少なくなる。このため、画像の光学濃度が十分には得られない場合がある。一方、上記の質量比率が4,500 ppm超であると、インクを長期間保存した場合に多糖類化合物が顔料から溶出しやすくなる。このため、吐出よれが十分には抑制できない場合がある。

【0028】

顔料に内包される多糖類化合物の含有量 (ppm) は、多糖類化合物のインク中の全含有量 (ppm) に対する質量比率で、90%以上であることが好ましい。多糖類化合物のインク中の全含有量 (ppm) とは、顔料に内包されている多糖類化合物の量と、インク中に遊離した状態で存在する多糖類化合物の量との合計を意味する。すなわち、多糖類化合物のほとんどが、インク中に遊離せずに顔料に内包されていることが好ましい。上記の質量比率が90%未満であると、遊離した状態で存在する多糖類化合物が多くなりすぎるため、吐出よれを十分に抑制できない場合がある。上記の質量比率は、100%以下であることが好ましい。

20

【0029】

インク中に遊離した状態で存在する多糖類化合物の含有量 (ppm) は、インク全質量を基準として、25 ppm以下であることが好ましい。遊離した状態で存在する多糖類化合物の含有量が25 ppm超であると、液体成分が蒸発した際にインクの粘度が上昇し、吐出安定性が十分には得られない場合がある。遊離した状態で存在する多糖類化合物の含有量の下限は、0 ppmであればよい。

30

【0030】

多糖類化合物の重量平均分子量は、2万以上220万以下であることが好ましく、2万以上200万以下であることがさらに好ましい。多糖類化合物の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定されるポリスチレン換算の値である。多糖類化合物の重量平均分子量が2万未満であると、顔料から多糖類化合物が溶出してもインクがさほど増粘せず、画像の光学濃度があまり向上しない場合がある。一方、多糖類化合物の重量平均分子量が220万超であると、多糖類化合物が顔料から溶出する速度が低下する。このため、インクが増粘する前に記録媒体に顔料が沈み込みやすくなり、画像の光学濃度があまり向上しない場合がある。また、多糖類化合物の重量平均分子量が220万超であるとともに、インク中に遊離した状態で存在する多糖類化合物の含有量が25 ppm超であると、インク供給経路のフィルタに多糖類化合物が付着しやすくなる。このため、記録ヘッドへのインクの供給性が低下しやすくなる場合がある。多糖類化合物の重量平均分子量は、加水分解などの化学的処理や、超音波照射などの物理的処理により調整してもよい。

40

【0031】

[多糖類化合物の分析]

以下、インク中の多糖類化合物の分析方法について、一例を挙げつつ説明する。顔料が

50

多糖類化合物を内包しているか否かについては、例えば、フェノール硫酸法、比色時間分析法（トキシノメーター法：特定の物質との反応による色変化相関）、及び糖分析用カラムを用いたHPLCなどにより確認することができる。以下、簡易な方法であるトキシノメーターを利用した分析方法（トキシノメーター法）について説明する。トキシノメーター法は、多糖類などの微生物の代謝物を含む化合物全般を高感度で検出するエンドトキシン測定法である。

【0032】

まず、適当量の顔料を含有する液体Aを用意する。そして、トキシノメーターを使用して液体A中に存在する多糖類化合物の全量aを測定する。次いで、液体A中に遊離した状態で存在する多糖類化合物を除去する。具体的には、分画分子量100kDa程度の中空系膜を用いて液体Aを限外ろ過し、顔料を含有する液体B及びろ液に分離する。フェノール硫酸法によりろ液中の多糖類化合物の有無を確認し、ろ液が変色した場合には、変色しなくなるまで限外ろ過を繰り返す。その後、トキシノメーターを使用して液体B中に存在する多糖類化合物の全量bを測定する。顔料に内包されていた多糖類化合物の量が「b」に相当する。また、液体A中に遊離した状態で存在していた多糖類化合物の量が「a - b」に相当する。例えば、「a」の値がゼロ（0）より大きく、「b」の値がゼロ（0）である場合、多糖類化合物は顔料に内包されておらず、液体A中に遊離した状態で存在していることになる。

【0033】

多糖類化合物は、液体クロマトグラフィーなどにより同定することができる。顔料に内包された多糖類化合物を同定するには、まず、顔料を含有する液体のpHを12.0程度の強アルカリ性とした後、80℃程度に昇温して2時間程度保持する。これにより、多糖類化合物を顔料から溶出させることができる。次いで、限外ろ過により分取した多糖類化合物を含有するろ液について、液体クロマトグラフィーなどにより分析すれば、顔料に内包された多糖類化合物を同定することができる。顔料を含有する液体のpHは、例えば、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物の水溶液を用いて調整することができる。また、限外ろ過は、分画分子量70kDa程度の中空系膜を用いて行うことができる。

【0034】

[多糖類化合物を顔料に内包させる方法]

例えば、以下に示す工程(i)を実施することによって、多糖類化合物を顔料に内包させることができる。工程(i)の実施後、顔料に内包された多糖類化合物の量が多くなり過ぎた場合には、以下に示す工程(ii)～(v)を追加して実施することによって、顔料に内包される多糖類化合物の量を調整することができる。一方、工程(i)の実施後、遊離した状態で存在する多糖類化合物の量が多くなりすぎた場合には、以下に示す工程(iii)～(v)の少なくとも1つを追加して実施すれば、遊離した状態で存在する多糖類化合物を除去することができる。必要に応じて、工程(iii)～(v)の一部のみを実施してもよく、実施する工程の順序を適宜変更してもよい。また、最終工程後には、精製工程を追加して実施してもよい。以下、工程(i)～(v)についてそれぞれ説明する。

【0035】

- ・工程(i)：顔料に多糖類化合物を内包させる。
- ・工程(ii)：顔料から多糖類化合物を脱離させる。
- ・工程(iii)：顔料から脱離させた多糖類化合物に由来する成分のうち、顔料よりも小さいサイズの成分を除去する。
- ・工程(iv)：顔料から脱離させた多糖類化合物に由来する成分のうち、顔料よりも大きいサイズの成分を除去する。
- ・工程(v)：工程(ii)で使用したアルカリ成分又は酸成分を除去する。

【0036】

《工程(i)》

顔料に多糖類化合物を内包させるには、多糖類化合物そのものを用いることの他、代謝

10

20

30

40

50

により多糖類化合物を産生する菌類（グラム陽性菌、グラム陰性菌）を利用してもよい。例えば、顔料粗体と、多糖類化合物及び多糖類化合物を産生しうる菌類の少なくとも一方とを含む成分を混練した後、微細化処理する。これらの工程は顔料粗体を微細化させるための通常の処理で実施することができる。さらに、必要に応じて菌類を培養するための条件下に保持することで、顔料に多糖類化合物を内包させることができる。

【 0 0 3 7 】

顔料粗体と、多糖類化合物又は菌類と、液媒体（水、有機溶剤、これらの混合媒体）とを混練して混練物を得る。得られる混練物は流動性をほとんど有しない。得られる混練物の固形分の含有量が、約 80 質量 % 以上となる条件で混練することが好ましい。固形分の含有量を多くすることによって、混練中の混練物の粘度が適度に高く維持され、混練物にかかるシアが大きくなる。このため、顔料粗体の粉碎と、顔料への多糖類化合物の内包とを効率よく進行させることができる。混練物の固形分の含有量が 80 質量 % 未満であると、混練物の粘度が低いため、顔料の解砕の程度がやや不足する場合がある。また、顔料に多糖類化合物を内包させる効率もさほど高くすることができない場合がある。混練物の高い粘度を安定に維持するため、二軸押出混練機などの閉鎖型の混練機を使用することが好ましい。

【 0 0 3 8 】

多糖類化合物そのものを用いる場合、多糖類化合物を予め非結晶状態としておけば液媒体に溶解しやすくなるため、混練によってより効率的に顔料に内包させることができる。また、菌類を用いる場合、代謝物である多糖類化合物を顔料に内包させることになるため、菌類を培養するための条件下に混練物を保持することが好ましい。この場合、混練物を培養条件下に保持してもよいし、混練物をウェットケーキなどの湿潤状態としてから培養条件下に保持してもよい。保持する温度は 15 ~ 40 とすることが好ましく、相対湿度は 20 ~ 30 % とすることが好ましく、保持期間は 1 ~ 3 ヶ月とすることが好ましい。菌類を用いる場合、多糖類化合物を産生した後の菌類は不要となるので、不活性化することが好ましい。菌類を不活性化するための処理としては、例えば、熱処理；オゾン処理；ベンゾイソチアゾリン - 3 - オン、イソシアヌル酸、イマザリルなどの防黴剤による処理などを挙げることができる。工程 (i) の実施後には、顔料を分散させるための通常の分散処理を実施することができる。工程 (i i) ~ (v) は、分散処理の実施の有無にかかわらず実施することができる。工程 (i i) ~ (v) の少なくとも 1 つを実施する場合、各工程に引き続き、顔料を分散させるための通常の分散処理を実施することができる。

【 0 0 3 9 】

《 工程 (i i) 》

工程 (i i) は、顔料から多糖類化合物を脱離させる工程である。工程 (i i) は、顔料に内包された多糖類化合物の量が多すぎる場合や、遊離した状態で存在する多糖類化合物の量が多すぎる場合に実施する。工程 (i i) では、顔料から多糖類化合物を脱離させるとともに、脱離した多糖類化合物を変性又は加水分解することで、工程 (i i i) や工程 (i v) の実施を容易にする。多糖類化合物は、アルカリ処理又は酸処理することによって変性又は加水分解することができる。多糖類化合物は、通常、ヘアピンループ構造を保持した状態で存在している。変性によってヘアピンループ構造が保持されなくなった多糖類化合物は、低分子化して体積が減少する、又はゲル化して体積が増大する。また、多糖類化合物が加水分解すると、低分子化して体積が減少する。そして、顔料のサイズと、多糖類化合物の変性又は加水分解により生じた成分のサイズとの差を利用し、工程 (i i i) や工程 (i v) を実施してこのような成分を除去する。

【 0 0 4 0 】

多糖類化合物をアルカリ処理するには、例えば、顔料を含む液体にアルカリ成分を含有する液体を添加して混合すればよい。多糖類化合物の変性又は加水分解の効率を高めるため、混合後の液体の pH をできるだけ高くしておくことが好ましい。具体的には、混合後の液体の pH は 10 . 0 以上であることが好ましく、12 . 0 以上であることがさらに好ましい。また、混合後の液体の pH は 13 . 5 以下であることが好ましい。次いで、多糖

類化合物の変性又は加水分解を促進するため、混合後の液体を加熱する。温度は60以上とすることが好ましく、80以上とすることがさらに好ましい。また、温度は100以下とすることが好ましい。

【0041】

多糖類化合物の pK_a は、概ね12.0～13.0である。このため、アルカリ成分を含有する液体を添加及び混合して得た液体の pH が12.0であると、多糖類化合物の約半分が解離した状態となる。例えば、80以上に加熱すると pK_a が下がるため、多糖類化合物のほぼ全部が解離した状態となる。この状態である程度の時間保持することで、遊離した状態で存在する多糖類化合物のほぼ全部を変性又は加水分解することができる。また、上記の状態ですらに長時間保持すると、顔料に内包されている多糖類化合物を脱離させるとともに、変性又は加水分解することができる。

10

【0042】

多糖類化合物を酸処理するには、例えば、顔料を含む液体に酸成分を含有する液体を添加して混合すればよい。多糖類化合物の変性又は加水分解の効率を高めるため、混合後の液体の pH をできるだけ低くしておくことが好ましい。具体的には、混合後の液体の pH は6.0以下であることが好ましく、4.0以下であることがさらに好ましい。また、混合後の液体の pH は2.0以上であることが好ましい。次いで、多糖類化合物の変性又は加水分解を促進するため、混合後の液体を加熱する。温度は40以上とすることが好ましく、60以上とすることがさらに好ましい。また、温度は100以下とすることが好ましい。

20

【0043】

酸処理の場合、加熱によって加水分解が顕著に促進されるため、アルカリ処理の場合に比して加熱温度を低く設定することができる。但し、顔料の分散剤として用いられる一般的な樹脂はアニオン性基を有するため、酸処理すると樹脂の加水分解や酸による析出などが生ずる可能性があるため留意することが好ましい。アルカリ処理や酸処理の際の加熱時間は、顔料の使用量や攪拌装置の種類などに応じて適宜設定することができる。但し、顔料が十分に処理されるような時間とすることが好ましい。具体的には、加熱時間は5～240分とすることが好ましい。

【0044】

アルカリ成分としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物；ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物などを挙げることができる。酸成分としては、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸；フタル酸、メタンスルホン酸などの有機酸などを挙げることができる。これらのアルカリ成分や酸成分を水に溶解させて得られる水溶液を用いることができる。水溶液中のアルカリ成分又は酸成分の含有量（質量％）は、所望の pH にできる量であればよく、水溶液全質量を基準として、0.1質量％以上3.0質量％以下であることが好ましい。顔料と水溶液との混合比率は、顔料が水溶液に十分に浸漬する比率とすればよく、例えば、質量比率で、顔料：水溶液＝1：1～1：10とすることが好ましい。

30

【0045】

《工程(iii)》

工程(iii)では、工程(ii)で脱離させた多糖類化合物に由来する成分のうち、顔料よりも小さいサイズの成分を、顔料を含む液体から除去する。具体的には、限外ろ過、フィルタプレス、ディスクフィルタ、遠心分離などにより、多糖類化合物に由来する成分のうち、顔料よりも小さいサイズの成分を除去することができる。例えば、工程(ii)において多糖類化合物を30nm以下程度のサイズになるように処理した場合、ポアサイズ50nm以下の分離膜や、分画分子量が500kDa以下、好ましくは100kDa以下の分離膜を用いることができる。多糖類化合物に由来する成分とともに、分散剤として用いた樹脂が除去されるのを避けるため、分離膜のポアサイズや分画分子量はあまり大きくすぎないことが好ましい。

40

【0046】

50

《工程 (i v) 》

工程 (i v) では、工程 (i i) で顔料から脱離させた多糖類化合物に由来する成分のうち、顔料よりも大きいサイズの成分を、顔料を含む液体から除去する。具体的には、精密ろ過などにより、多糖類化合物に由来する成分のうち、顔料よりも大きいサイズの成分を除去することができる。ろ材としては、ろ紙、メンブレンフィルタ、ガラス繊維フィルタなどを用いることができる。

【 0 0 4 7 】

《工程 (v) 》

工程 (v) では、上記工程 (i i) で使用したアルカリ成分又は酸成分を、顔料を含む液体から除去する。除去方法は特に限定されず、公知の方法を利用することができる。例えば、工程 (i i i) の説明において例示した、限外ろ過、フィルタプレス、ディスクフィルタ、遠心分離など分離方法を 1 回以上実施すればよい。遠心分離の場合、遠心管に処理対象の液体を入れて処理し、顔料を沈降させて上澄みの液体を除去する。次いで、水などの液体を添加して、沈殿させた顔料と混合すればよい。また、限外ろ過の場合、アルカリ成分又は酸成分を含有するろ液を除去するとともに、除去したろ液と同等量の水を添加する。これらの処理を必要に応じて繰り返すことで、アルカリ成分又は酸成分が除去され、顔料を含む液体の pH を適宜調整することができる。上記の方法以外にも、中和による塩生成を利用する方法 (顔料及びアルカリ成分を含む液体に酸成分を添加して生成した塩を除去し、液体の pH を適宜調整する方法) や、イオン交換樹脂を用いてアルカリ成分又は酸成分を除去する方法を利用してもよい。

【 0 0 4 8 】

(顔料)

本発明のインクは、色材として顔料を含有する。顔料としては、当該技術分野で公知のカーボンブラックなどの無機顔料や有機顔料を挙げることができる。なかでも、カーボンブラックや有機顔料を用いることが好ましい。インク中の顔料の含有量 (質量 %) は、インク全質量を基準として、0 . 1 質量 % 以上 1 5 . 0 質量 % 以下であることが好ましく、1 . 0 質量 % 以上 1 0 . 0 質量 % 以下であることがさらに好ましい。

【 0 0 4 9 】

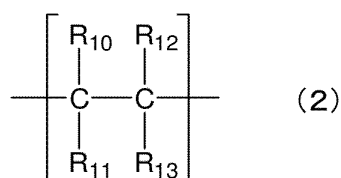
顔料は、顔料を分散するための樹脂である樹脂分散剤によってインク中に分散されている。すなわち、本発明のインクに用いる顔料は、粒子表面に物理的に吸着させた樹脂分散剤の作用によりインク中に分散させた樹脂分散顔料である。

【 0 0 5 0 】

(樹脂分散剤)

樹脂分散剤としては、アニオン性基の作用によって顔料を水性媒体中に分散させうるものを用いることが好ましい。さらに、樹脂分散剤としては、芳香族基を持つユニット、及び下記一般式 (2) で表されるユニットを有する樹脂を用いることが好ましい。

【 0 0 5 1 】



(前記一般式 (2) 中、 R_{10} 乃至 R_{13} は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、炭素数 4 乃至 8 のシクロアルキル基、カルボン酸基、カルボン酸基が置換した炭素数 1 乃至 5 のアルキル基である。 R_{10} 乃至 R_{13} のうち、少なくとも 1 つはカルボン酸基又はカルボン酸基が置換した炭素数 1 乃至 5 のアルキル基であり、残りは水素原子、炭素数 1 乃至 8 のアルキル基、又は炭素数 4 乃至 8 のシクロアルキル基である)

【 0 0 5 2 】

[芳香族基を持つユニット]

芳香族基を持つユニット（以下、「芳香族基含有ユニット」とも記す）は、樹脂分散剤の疎水性ユニットとして機能するユニットである。より具体的には、芳香族基含有ユニットは、疎水性相互作用により顔料の粒子表面に物理的に吸着する作用を示すユニットである。芳香族基含有ユニットは、芳香族基を持つ単量体を（共）重合することにより形成される。芳香族基含有ユニットにおける芳香族基としては、フェニル基、ベンジル基、トリル基、*o*-キシリル基、ナフチル基などを挙げることができる。

【 0 0 5 3 】

芳香族基を持つ単量体の具体例としては、スチレン、*p*-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸 2-フェノキシエチルなどの、*1,3*-エチレン性不飽和カルボン酸及び芳香族基含有アルキルアルコールのエステル化合物；ベンジル（メタ）アクリルアミド、2-フェノキシエチル（メタ）アクリルアミドなどの、*1,3*-エチレン性不飽和カルボン酸及び芳香族基含有アルキルアミンのアミド化合物；（メタ）アクリル酸 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル、2-（メタ）アクリロキシエチルフタル酸などのその他の化合物を挙げることができる。

【 0 0 5 4 】

樹脂分散剤中の芳香族基含有ユニットの割合（質量％）は、樹脂分散剤全質量を基準として、40 質量％以上 80 質量％以下であることが好ましい。上記の割合が 40 質量％未満であると、疎水性ユニットが少ないため、顔料の粒子表面に樹脂分散剤が吸着しにくく、インクの保存安定性が十分には得られない場合がある。一方、上記の割合が 80 質量％超であると、樹脂分散剤同士の疎水性相互作用が強くなりすぎることがある。このため、樹脂分散剤が凝集してインクが増粘しやすくなり、インクの吐出よれを抑制する性能が若干低下する場合がある。

【 0 0 5 5 】

〔一般式（2）で表されるユニット〕

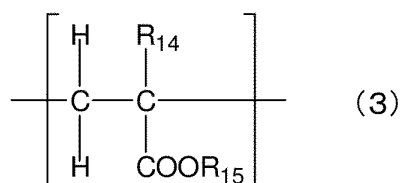
（共）重合により一般式（2）で表されるユニットとなる単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和モノ又はジカルボン酸；これらの不飽和モノ又はジカルボン酸の無水物などの誘導体；これらの不飽和モノ又はジカルボン酸の塩などを挙げることができる。なかでも、アクリル酸、メタクリル酸が好ましい。塩を形成するカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属のカチオン；アンモニウムイオン；有機アンモニウムイオンなどを挙げることができる。なかでも、ナトリウムイオン及びカリウムイオンが好ましい。

【 0 0 5 6 】

〔一般式（3）で表されるユニット、一般式（4）で表されるユニット〕

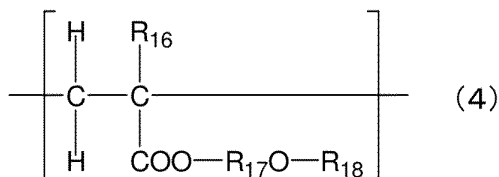
樹脂分散剤は、さらに、下記一般式（3）で表されるユニット又は下記一般式（4）で表されるユニットを有することが好ましい。

【 0 0 5 7 】



（前記一般式（3）中、 R_{14} は、水素原子又はメチル基である。 R_{15} は、炭素数 1 乃至 16 のアルキル基、炭素数 3 乃至 10 のシクロアルキル基、1 乃至 3 級アミノ基で置換された炭素数 1 乃至 6 のアルキル基、炭素数 1 乃至 6 のアルキレン基と炭素数 1 乃至 10 のフルオロアルキル基が結合した基、又は炭素数 1 乃至 6 のアルキレン基とシロキサン構造を有する基が結合した基である）

【 0 0 5 8 】



(前記一般式(4)中、 R_{16} は、水素原子又はメチル基である。 R_{17} は、炭素数2乃至6のアルキレン基である。 R_{18} は、水素原子、炭素数1乃至18のアルキル基、又は炭素数3乃至10のシクロアルキル基である。 n は、1乃至10の整数である)

【0059】

一般式(3)で表されるユニット又は一般式(4)で表されるユニットを有する樹脂分散剤を用いると、顔料の分散安定性が高まるため、吐出よれをより有効に抑制することができる。このような効果が得られる理由を、本発明者らは以下のように推測している。顔料の分散安定性を高めるには、顔料の粒子表面に吸着しやすいとともに、立体反発を生じやすい樹脂を分散剤として用いることが有利である。芳香族基含有ユニットは、芳香族基の疎水性相互作用によって顔料の粒子表面に吸着する。但し、芳香族基の疎水性相互作用だけでは、インクの組成や保存温度などの要因によって樹脂が脱離する場合がある。一方、顔料に内包された多糖類化合物は、非常に高い水素結合性を有する。また、一般式(2)で表されるユニットも水素結合性が高い。さらに、一般式(3)で表されるユニット及び一般式(4)で表されるユニットは、いずれもエステル結合を有するために水素結合性を有する。すなわち、多糖類化合物と、樹脂分散剤中の一般式(2)で表されるユニット、一般式(3)で表されるユニット、及び一般式(4)で表されるユニットと、の間で水素結合することにより、疎水性相互作用と相まって、顔料の粒子表面に樹脂が強固に吸着する。これにより、顔料の粒子表面からの樹脂の脱離が効果的に抑制され、顔料の分散安定性が高まると考えられる。

【0060】

さらに、一般式(2)で表されるユニットと、一般式(3)で表されるユニット又は一般式(4)で表されるユニットとを有する樹脂は、顔料の粒子表面に吸着しやすいだけでなく、立体反発も生じやすいために、顔料の分散安定性を高めることができる。例えば、芳香族基含有ユニット及び一般式(2)で表されるユニットのみを有する樹脂は、剛直で立体的な自由度に乏しい。これに対して、一般式(3)で表されるユニットや一般式(4)で表されるユニットをさらに有する樹脂は、立体的な自由度が高い。このため、顔料粒子間の距離が近くなるような状況であっても立体反発により顔料の凝集を抑制することができ、分散安定性を高めることができる。

【0061】

(共)重合により一般式(3)で表されるユニットとなる単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸及び炭素数1乃至16のアルカノールのエステル化合物；(メタ)アクリル酸及び炭素数3乃至10のシクロアルカノールのエステル化合物；(メタ)アクリル酸及び1乃至3級アミノ基で置換された炭素数1乃至6のアルカノールのエステル化合物；(メタ)アクリル酸及び炭素数1乃至10のフルオロアルキル基が置換した炭素数1乃至6のアルカノールのエステル化合物；(メタ)アクリル酸及びシロキサン構造を有する基が置換した炭素数1乃至6のアルカノールのエステル化合物などを挙げることができる。アルカノールのアルキル基部分は、直鎖及び分岐鎖のいずれであってもよい。また、アルカノール及びシクロアルカノールには、アルキル基などの置換基が存在していてもよい。

【0062】

(メタ)アクリル酸及び炭素数1乃至16のアルカノールのエステル化合物としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸セチル、(メタ)アクリル酸 - 2 -

10

20

30

40

50

エチルヘキシルなどを挙げることができる。

【 0 0 6 3 】

(メタ)アクリル酸及び炭素数 3 乃至 10 のシクロアルカノールのエステル化合物としては、(メタ)アクリル酸シクロプロピル、(メタ)アクリル酸シクロブチル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロオクチル、(メタ)アクリル酸シクロデシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸ノルボルニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシアルキル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸 - ブチロラクトン、(メタ)アクリル酸ピペリジン、(メタ)アクリル酸マレイミド、(メタ)アクリル酸オキサゾリンなどを挙げることができる。

10

【 0 0 6 4 】

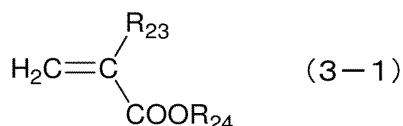
(メタ)アクリル酸及び 1 乃至 3 級アミノ基で置換された炭素数 1 乃至 6 のアルカノールのエステル化合物としては、アクリル酸 2 - (ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸 3 - (ジメチルアミノ)プロピル、メタクリル酸 2 - (ジメチルアミノ)エチル、メタクリル酸 3 - (ジメチルアミノ)プロピル、メタクリル酸 2 - (ジエチルアミノ)エチル、メタクリル酸 2 - (ジエチルアミノ)プロピルなどを挙げることができる。

【 0 0 6 5 】

(メタ)アクリル酸及び炭素数 1 乃至 10 のフルオロアルキル基が置換した炭素数 1 乃至 6 のアルカノールのエステル化合物としては、下記一般式 (3 - 1) で表される化合物などを挙げることができる。

20

【 0 0 6 6 】



【 0 0 6 7 】

一般式 (3 - 1) 中、 R_{23} は、水素原子又はメチル基である。 R_{24} は、以下に示すいずれかの式で表される基である。

(CH_2)₂(CF_2)₁₀F、(CH_2)₂(CF_2)₈F、(CH_2)₂(CF_2)₆F、 CH_2 (CF_2)₆F、 CH_2 (CF_2)₇F、 CH_2 (CF_2)₂H、 CH_2 (CF_2CF_2)₂H、 CH_2 (CF_2CF_2)₄H、 $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_3\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{F}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{10}\text{F}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

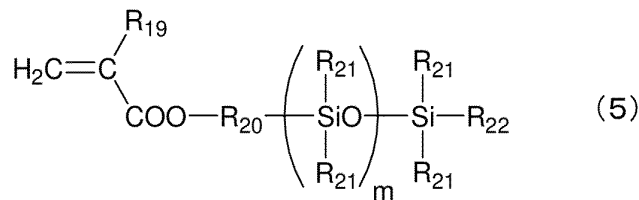
30

【 0 0 6 8 】

(メタ)アクリル酸及びシロキサン構造を有する基が置換した炭素数 1 乃至 6 のアルカノールのエステル化合物としては、下記一般式 (5) で表される化合物を挙げることができる。下記一般式 (5) で表される化合物の市販品としては、以下商品名で、サイラプレーン FM - 0 7 1 1、FM - 0 7 2 1、FM - 0 7 2 5 (以上、チッソ製)などを挙げることができる。

40

【 0 0 6 9 】



(前記一般式(5)中、 R_{19} は、水素原子又はメチル基であり、 R_{20} は、炭素数1乃至6のアルキレン基である。 R_{21} は、それぞれ独立にメチル基又はフェニル基であり、 R_{22} は、炭素数1乃至6のアルキル基炭素数6乃至10のアリール基である。 m は、1乃至150である)

10

【0070】

上記具体例のなかでも、一般式(3)で表されるユニットを構成する単量体としては、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルが好ましい。

【0071】

一般式(4)で表されるユニットを構成する単量体としては、ヒドロキシ基末端モノ(メタ)アクリル酸エステル、アルキル基末端ポリアルキレングリコールのモノ(メタ)アクリル酸エステルなどを挙げることができる。より具体的には、モノ(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール、モノ(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール、(メタ)アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ラウロキシ-ポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ステアロキシ-ポリエチレングリコールなどを挙げることができる。

20

【0072】

[樹脂の物性]

樹脂分散剤の酸価は、80mg KOH/g以上250mg KOH/g以下であることが好ましく、100mg KOH/g以上200mg KOH/g以下であることがさらに好ましい。樹脂分散剤の酸価が100mg KOH/g未満であると、樹脂同士の疎水性相互作用が強くなるため、樹脂が凝集しやすくなる。このため、インクの粘度が高くなり、吐出よれを抑制する性能が若干低下する場合がある。一方、樹脂分散剤の酸価が200mg KOH/g超であると、疎水性ユニットが少なくなり、顔料の粒子表面に樹脂が吸着しにくくなる。このため、インクの保存安定性が十分には得られない場合がある。

30

【0073】

樹脂分散剤の重量平均分子量は、1,000以上30,000以下であることが好ましく、3,000以上15,000以下であることがさらに好ましい。樹脂分散剤の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定されるポリスチレン換算の値である。樹脂分散剤の重量平均分子量が3,000未満であると、顔料の粒子表面に樹脂が吸着しにくくなり、インクの保存安定性が十分には得られない場合がある。一方、樹脂分散剤の重量平均分子量が15,000超であると、インクの粘度が高くなり、吐出よれを抑制する性能が若干低下する場合がある。

【0074】

40

インク中の樹脂分散剤の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、0.1質量%以上5.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上2.0質量%以下であることがさらに好ましい。インク中の樹脂分散剤の含有量(質量%)は、顔料の含有量(質量%)に対する質量比率で、0.05倍以上0.50倍以下であることが好ましく、0.10倍以上0.30倍以下であることがさらに好ましい。上記の質量比率が0.05倍未満であると、顔料の分散安定性が低下し、吐出よれを十分に抑制できない場合がある。一方、上記の質量比率が0.50倍超であると、樹脂の一部が顔料の粒子表面から脱離しやすくなり、画像の光学濃度が十分には得られない場合がある。これは、インクが記録媒体に付与された際に顔料から溶出した多糖類化合物が脱離した樹脂に取り込まれてしまい、液体成分が蒸発した際の粘度上昇を抑制してしまうためであると考えられる。

50

【 0 0 7 5 】

〔 樹脂分散剤の合成方法 〕

樹脂分散剤は、従来公知の種々の方法によって合成することができる。樹脂分散剤を合成するには、重合開始剤及び連鎖移動剤を用いることができる。

【 0 0 7 6 】

重合開始剤としては、過硫酸塩類；過酸化ジベンゾイルなどの有機過酸化物類；2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などのアゾ系化合物類；無機過酸化物類などを挙げることができる。重合開始剤の使用量(質量%)は、単量体の合計量を基準として、0.1質量%以上10.0質量%以下とすることが好ましい。

【 0 0 7 7 】

連鎖移動剤としては、チオール系連鎖移動剤などを用いることができる。連鎖移動剤の使用量(質量%)は、単量体の合計量を基準として、2.0質量%以上13.0質量%以下とすることが好ましい。連鎖移動剤の使用量が2.0質量%未満であると、得られる樹脂分散剤に対して硫黄原子の量が少なくなる。このため、多糖類化合物との水素結合による結着力が弱まりやすく、インクの保存安定性が十分には得られない場合がある。一方、連鎖移動剤の使用量が13.0質量%超であると、得られる樹脂分散剤に対して硫黄原子の量が多くなる。このため、多糖類化合物との水素結合による結着力が強くなってインクの粘度が高くなりやすく、インクの吐出よれを抑制する性能が若干低下する場合がある。

【 0 0 7 8 】

チオール系連鎖移動剤としては、芳香族基含有メルカプタン；直鎖アルキルメルカプタン；分岐アルキルメルカプタン；1-チオグリセロールなどの環状アルキルメルカプタン；1-チオグリセロールなどの置換アルキルメルカプタンなどを挙げることができる。

【 0 0 7 9 】

また、ジペンタエリスリトールヘキサキスチオプロピオネートのような、多価アルコールと、チオグリコール酸やチオプロピオン酸とのエステル化合物などの、3官能以上のチオール系連鎖移動剤を用いることもできる。

【 0 0 8 0 】

〔 樹脂の分析方法 〕

樹脂の組成や分子量などの物性については、従来公知の方法により分析することができる。また、樹脂を含有するインクを遠心分離して得られる沈降物と上澄み液をそれぞれ分析することによっても、樹脂の組成や分子量などの物性を確認することができる。インクの状態で分析することも可能ではあるが、抽出した樹脂を用いることで分析精度をより高めることができる。具体的には、まず、200, 000Gで30分間インクを遠心分離して得た液相から樹脂を抽出する。次いで、抽出した樹脂を熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析計(Py-GC/MS)を用いて分析することで、樹脂を構成するユニットの種類を確認することができる。また、抽出した樹脂を核磁気共鳴法(NMR)やフーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)によって定量的に分析することで、樹脂を構成する単量体の種類、分子量、及び含有量などを確認することができる。さらに、樹脂がブロック共重合体やグラフト共重合体である場合、MALDI-TOF-MSを用いることで、樹脂を構成するユニットの連続性を確認することができる。樹脂の酸価は、滴定法により測定することができる。樹脂中の酸基の中和剤の種類については、電気泳動クロマトグラフィーにより同定することができる。樹脂の重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)については、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定することができる。樹脂の体積平均粒子径は、動的光散乱法により測定することができる。

【 0 0 8 1 】

あるインクが、樹脂分散剤に加えて、この樹脂分散剤とは異なる樹脂(添加樹脂)をさらに含有する場合、以下に示す方法にしたがって樹脂分散剤と添加樹脂を分離することができる。「樹脂分散剤と添加樹脂が異なる」とは、構成ユニットの種類、構成ユニットの割合、酸価、及び重量平均分子量などの物性値の少なくとも1種が異なることを意味する。なお、水性インクの一般的なpH及び表面張力の範囲内において、インク中で樹脂分散

10

20

30

40

50

剤と添加樹脂のごく一部は交換しうるが、非常に少量であるので無視できる程度である。前提として、樹脂分散剤及び添加樹脂は、顔料への吸着量により区別することができる。すなわち、顔料により多く吸着している樹脂が樹脂分散剤であり、それ以外の樹脂が添加樹脂である。

【0082】

なお、理論上、系内に存在する複数の樹脂は相互に吸着交換する可能性がある。但し、インクジェット用の水性インクの場合、樹脂分散剤と添加樹脂が入れ替わるほど吸着交換することは実質的にない。なぜならば、添加樹脂は画像特性や信頼性などの作用を期待して用いられる成分であり、このような作用を期待する添加樹脂が樹脂分散剤と容易に吸着交換するとしたら、そもそも添加樹脂を使用する意味がないからである。

10

【0083】

顔料、樹脂分散剤、及び添加樹脂を含有するインクを、200,000Gで30分間遠心分離して、沈降物（顔料、及び顔料に吸着している樹脂を含む）を分取する。沈降物を酸で洗浄し、十分に乾燥させて乾燥物を得る。得られた乾燥物をテトラヒドロフランなどの有機溶剤中に添加して攪拌することによって、顔料に吸着していた樹脂を有機溶剤に溶出させて液体を得る。得られた液体を5,000Gで5分間遠心分離して、沈降物である顔料と、有機溶剤に溶解した状態の樹脂を含む液体成分とを分離する。分離した液体成分を乾固させることで、顔料に吸着していた樹脂、すなわち樹脂分散剤を得ることができる。一方、顔料に吸着していない樹脂は、200,000Gで30分間遠心分離して得た液相に含まれる。液相に酸などを加えて凝集させた樹脂を回収し、水で十分に洗浄した後、乾燥させることで、顔料に吸着していなかった樹脂、すなわち添加樹脂を得ることができる。このようにして得た樹脂分散剤及び添加樹脂について、上述の分析手法を適用して各種の特性を知ることができる。

20

【0084】

上記手法では、「顔料に吸着していた樹脂」及び「顔料に吸着していなかった樹脂」として、他方の樹脂の若干量が混入する場合がある。この場合、例えば「顔料に吸着していた樹脂」のうち最も質量割合が大きい樹脂を樹脂分散剤とみなすことができる。

【0085】

（水性媒体）

本発明のインクは水性媒体として少なくとも水を含有する、水性のインクである。インクには、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を含有させることができる。水としては、脱イオン水やイオン交換水を用いることが好ましい。水性インク中の水の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、50.0質量％以上95.0質量％以下であることが好ましい。

30

【0086】

水溶性有機溶剤は、水溶性であれば特に限定はなく、アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、グリコールエーテル、含窒素極性溶媒、含硫黄極性溶媒などを用いることができる。インク中の水溶性有機溶剤の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、3.0質量％以上50.0質量％以下であることが好ましい。

【0087】

（その他の添加剤）

本発明のインクには、必要に応じて、界面活性剤、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤、蒸発促進剤、及びキレート化剤などの種々の添加剤を含有させてもよい。

40

【0088】

界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性などの界面活性剤を挙げることができる。インク中の界面活性剤の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、0.1質量％以上5.0質量％以下であることが好ましく、0.1質量％以上2.0質量％以下であることがさらに好ましい。

【0089】

50

(インクの物性)

本発明のインクは、インクジェット方式に適用するインクジェット用のインクである。したがって、その物性値を適切に制御することが好ましい。具体的には、25におけるインクの表面張力は、10 mN/m以上60 mN/m以下であることが好ましく、20 mN/m以上60 mN/m以下であることがさらに好ましい。なかでも、30 mN/m以上50 mN/m以下であることが好ましく、30 mN/m以上40 mN/m以下であることが特に好ましい。また、25におけるインクの粘度は、1.0 mPa・s以上10.0 mPa・s以下であることが好ましく、1.0 mPa・s以上5.0 mPa・s以下であることがさらに好ましく、1.0 mPa・s以上3.0 mPa・s以下であることが特に好ましい。25におけるインクのpHは、5.0以上10.0以下であることが好ましい。なかでも、6.0以上8.5以下であることが好ましい。

10

【0090】

(インクの製造方法)

本発明のインクは、多糖類化合物を内包する顔料を用いること以外は、一般的なインクジェット用の水性インクの製造方法によって得ることができる。具体的には、(1)多糖類化合物を内包する顔料を準備する工程、(2)顔料を含むインク成分を混合する工程、を実施してインクを製造することができる。上記(1)の工程は、先に述べた多糖類化合物を顔料に内包させる方法にしたがって実施することができる。以降の工程は一般的なインクジェット用の水性インクの製造方法と同様に実施することができ、必要に応じて精製などの工程を追加してもよい。

20

【0091】

<インクカートリッジ>

本発明のインクカートリッジは、インクと、このインクを収容するインク収容部とを備える。そして、このインク収容部に収容されているインクが、上記で説明した本発明のインクである。図1は、本発明のインクカートリッジの一実施形態を模式的に示す断面図である。図1に示すように、インクカートリッジの底面には、記録ヘッドにインクを供給するためのインク供給口12が設けられている。インクカートリッジの内部はインクを収容するためのインク収容部となっている。インク収容部は、インク収容室14と、吸収体収容室16とで構成されており、これらは連通口18を介して連通している。また、吸収体収容室16はインク供給口12に連通している。インク収容室14には液体のインク20が収容されており、吸収体収容室16には、インクを含浸状態で保持する吸収体22及び24が収容されている。インク収容部は、液体のインクを収容するインク収容室を持たず、収容されるインク全量を吸収体により保持する形態であってもよい。また、インク収容部は、吸収体を持たず、インクの全量を液体の状態で収容する形態であってもよい。さらには、インク収容部と記録ヘッドとを有するように構成された形態のインクカートリッジとしてもよい。

30

【0092】

<インクジェット記録方法>

本発明のインクジェット記録方法は、上記で説明した本発明のインクをインクジェット方式の記録ヘッドから吐出して記録媒体に画像を記録する方法である。インクを吐出する方式としては、インクに力学的エネルギーを付与する方式や、インクに熱エネルギーを付与する方式が挙げられる。本発明においては、インクに熱エネルギーを付与してインクを吐出する方式を採用することが特に好ましい。本発明のインクを用いること以外、インクジェット記録方法の工程は公知のものとすればよい。

40

【0093】

図2は、本発明のインクジェット記録方法に用いられるインクジェット記録装置の一例を模式的に示す図であり、(a)はインクジェット記録装置の主要部の斜視図、(b)はヘッドカートリッジの斜視図である。インクジェット記録装置には、記録媒体32を搬送する搬送手段(不図示)、及びキャリッジシャフト34が設けられている。キャリッジシャフト34にはヘッドカートリッジ36が搭載可能となっている。ヘッドカートリッジ3

50

6は記録ヘッド38及び40を具備しており、インクカートリッジ42がセットされるように構成されている。ヘッドカートリッジ36がキャリッジシャフト34に沿って主走査方向に搬送される間に、記録ヘッド38及び40から記録媒体32に向かってインク（不図示）が吐出される。そして、記録媒体32が搬送手段（不図示）により副走査方向に搬送されることによって、記録媒体32に画像が記録される。

【0094】

本発明のインクを用いて記録する対象の記録媒体としては、どのようなものを用いてもよく、画像を記録した記録物の使用目的などに応じて選択することができる。例えば、普通紙や、コート層を有する記録媒体などの、浸透性を有する紙を挙げることができる。例えば、ビジネス文書などの画像を得るのに適している普通紙を用いることができる。また、写真画質の光沢感を有する画像を得るのに適している光沢紙や、絵画、写真、及びグラフィック画像などを好みに合わせて表現するために、表面の風合い（マット調、画用紙調、キャンバス地調、和紙調など）を生かしたアート紙などを用いることができる。特に、コート層を有しない普通紙などの記録媒体や、コート層を有するコート紙などの記録媒体を用いることが好ましい。

【実施例】

【0095】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、下記の実施例によって何ら限定されるものではない。なお、成分量に関して「部」及び「%」と記載しているものは特に断らない限り質量基準である。

【0096】

<樹脂の合成>

（樹脂1～12）

攪拌装置、窒素導入管、還流冷却装置、及び温度計を備えたフラスコにイソプロパノール200.0部を入れた後、窒素雰囲気下、攪拌しながら85℃まで昇温した。表3に示す単量体の混合物、重合開始剤を含む液体、及び連鎖移動剤を、それぞれ2時間かけ、80℃に維持しながらフラスコ内に滴下した。重合開始剤を含む液体としては、商品名「パーカドックスL-W75(LS)」(化薬アクゾ製、過酸化ジベンゾイル、純度75%)5.0部をイソプロパノール10.0部に溶解した溶液を用いた。内温を80℃に維持して4時間攪拌し、樹脂を合成した。樹脂の酸価に対して0.9当量の水酸化カリウム、及び適量のイオン交換水を添加した後、減圧下でイソプロパノールを除去して、樹脂(固形分)の含有量が20.0%である液体を得た。このようにして得られた樹脂を、顔料を分散するための樹脂分散剤として用いた。表3中の略称の意味を以下に示す。

St：スチレン

BzMA：メタクリル酸ベンジル

MMA：メタクリル酸メチル

nBA：アクリル酸n-ブチル

CHMA：メタクリル酸シクロヘキシル

FM-0711：サイラプレーンFM-0711(一般式(5)で表される単量体、チッソ製)

FAAC-6：アクリル酸2-(パーフルオロヘキシル)エチル(商品名、ユニマテック製)

EGDMA：ジメタクリル酸エチレン

AA：アクリル酸

MAA：メタクリル酸

連鎖移動剤1：1-チオグリセロール1.9部をイソプロパノール10.0部に溶解した溶液

連鎖移動剤2：1-ヘキサントチオール1.9部をイソプロパノール10.0部に溶解した溶液

連鎖移動剤3：ジペンタエリスリトールヘキサキスチオプロピオネート10.0部をイ

10

20

30

40

50

ソプロパノール 10 . 0 部に溶解した溶液

【 0 0 9 7 】

表3:樹脂の合成条件、特性

樹脂	単量体(部)										連鎖 移動剤 の種類	特性	
	St	BzMA	MMA	nBA	CHMA	FM- 0711	FAAC -6	EGDMA	AA	MAA		重量平均 分子量	酸価 (mgKOH/g)
1	60			22					18		—	9,000	140
2	60			18						22		9,000	140
3		60		22					18		—	9,000	140
4	70				12				18		—	9,000	140
5	60					22			18		—	9,000	140
6	60						22		18		—	9,000	140
7	60			15				7	18		—	12,000	140
8	60			22					18		1	9,000	140
9	60			22					18		2	9,000	140
10	60			22					18		3	5,000	140
11			82						18		—	9,000	140
12	82								18		—	9,000	140

【 0 0 9 8 】

< 顔料の製造 >

表 4 に示す各成分を混合し、二軸混練押出機（商品名「TEM - 2 6 S X」、東芝機械製）に入れて混練した。顔料を混練した後、洗浄によりジメチルスルホキシドを除去して顔料 1 ~ 2 6 を得た。キナクリドン固溶体は、C . I . ピグメントレッド 1 2 2 及び C . I . ピグメントバイオレット 1 9 を含む固溶体顔料である。

【 0 0 9 9 】

エンドトキシン測定システム（商品名「トキシノメーター ET 6 0 0 0、SLP 試薬セット」、和光純薬工業製）を使用して顔料 1 ~ 2 5 を分析した。その結果、多糖類化合物が顔料に内包されていることが確認された。さらに、顔料に内包されていた多糖類化合物について、糖分析用カラム（商品名「Shim-pack SCR - 1 0 1 P、島津製作所製）を搭載した HPLC により分析した。その結果、顔料の製造に使用した多糖類化合物と同一の多糖類化合物が顔料に内包されていることが確認された。一方、顔料 2 6 には多糖類化合物が内包されていないことが確認された。

【 0 1 0 0 】

10

20

30

表4: 顔料の製造条件

		顔料粗体 (部)		ジメチルスルホキシド (部)	多糖類化合物 (顔料を基準としたppm)	
顔料	1	C.I.ヒキメントブルー15:3	95.5	4.0	リポ多糖	5,000
	2	C.I.ヒキメントイエロー74	95.5	4.0	リポ多糖	5,000
	3	C.I.ヒキメントイエロー155	95.5	4.0	リポ多糖	5,000
	4	キナクリトン固溶体	95.5	4.0	リポ多糖	5,000
	5	C.I.ヒキメントレッド122	95.5	4.0	リポ多糖	5,000
	6	C.I.ヒキメントレッド149	95.5	4.0	リポ多糖	5,000
	7	C.I.ヒキメントレッド150	95.5	4.0	リポ多糖	5,000
	8	C.I.ヒキメントレッド254	95.5	4.0	リポ多糖	5,000
	9	C.I.ヒキメントバイオレット19	95.5	4.0	リポ多糖	5,000
	10	C.I.ヒキメントバイオレット23	95.5	4.0	リポ多糖	5,000
	11	C.I.ヒキメントオレンジ43	95.5	4.0	リポ多糖	5,000
	12	C.I.ヒキメントオレンジ64	95.5	4.0	リポ多糖	5,000
	13	C.I.ヒキメントグリーン7	95.5	4.0	リポ多糖	5,000
	14	C.I.ヒキメントグリーン36	95.5	4.0	リポ多糖	5,000
	15	カーボンブラック	95.5	4.0	リポ多糖	5,000
	16	C.I.ヒキメントブルー15:3	95.5	4.0	キサンタンガム	5,000
	17	C.I.ヒキメントブルー15:3	95.5	4.0	ヒアルロン酸	5,000
	18	C.I.ヒキメントブルー15:3	95.5	4.0	ゲランガム	5,000
	19	C.I.ヒキメントブルー15:3	95.5	4.0	ガングリオシド(GQ1b)	5,000
	20	C.I.ヒキメントブルー15:3	95.5	4.0	ペプチドグリカン	5,000
	21	C.I.ヒキメントブルー15:3	95.5	4.0	リポテイコ酸	5,000
	22	C.I.ヒキメントブルー15:3	95.5	4.0	グアーガム	5,000
	23	C.I.ヒキメントブルー15:3	95.5	4.0	デキストラン	5,000
	24	C.I.ヒキメントブルー15:3	96.0	4.0	リポ多糖	2
	25	C.I.ヒキメントブルー15:3	96.0	4.0	リポ多糖	1
	26	C.I.ヒキメントブルー15:3	100.0			

リポ多糖: グラム陰性菌(大腸菌)を培養して抽出したものを使用

ペプチドグリカン: Sphingomonas paucimobilisを培養して抽出したものを使用

リポテイコ酸: グラム陽性菌を培養して抽出したペプチドグリカン
にテイコ酸が結合した化合物を使用

【 0 1 0 1 】

< 顔料分散液の調製 >

(顔料分散液 I - 1 ~ I - 4 2)

以下に示す各成分を混合し、高圧ホモジナイザー(商品名「スターバースト」、スギノマシン製)を使用して処理圧力245 MPaで分散処理を行った。その後、適量のイオン交換水を添加して、各顔料分散液を得た。

・表5 - 1 及び 5 - 2 に示す種類の顔料: 20.0 部

・表5 - 1 及び 5 - 2 に示す種類の樹脂を含む液体: 表5 - 1 及び 5 - 2 に示す量(部)

・イオン交換水: 成分の合計が100.0 部となる残量

【 0 1 0 2 】

(顔料分散液 I - 43)

水 5.5 g に濃塩酸 60 mmol を溶かして得た溶液を 5 に冷却した状態とし、この状態で 4 - アミノフタル酸 8.28 mmol を加えた。この溶液の入った容器をアイスバスに入れ、攪拌して溶液の温度を 10 以下に保持しながら、5 の水 9.0 g に亜硝酸ナトリウム 21.2 mmol を溶かして得た溶液を加えた。15 分間攪拌後、6.0 g の顔料 1 を攪拌下で加え、さらに 15 分間攪拌してスラリーを得た。得られたスラリーをろ紙 (商品名「標準用濾紙 No. 2」、アドバンテック製) でろ過し、粒子を十分に水洗し、110 のオーブンで乾燥させた。適量のイオン交換水を添加して顔料の含有量を調整し、顔料の含有量が 15.0 % である顔料分散液 I - 43 を得た。

【0103】

10

(多糖類化合物の定量)

調製した顔料分散液にイオン交換水を添加して 2,500 倍 (質量基準) に希釈した。エンドトキシン測定システム (商品名「トキシノメーター ET - 6000」、SLP 試薬セット、和光純薬工業製) を使用して多糖類化合物の含有量を定量し、顔料に対する質量比率 (ppm) を算出した。また、調製した顔料分散液について、以下に示す限外ろ過膜を使用してダイアフィルトレーション方式によって限外ろ過を行い、顔料分散液中に遊離した状態で存在する多糖類化合物を除去した。

[限外ろ過膜]

- ・種類: 修飾ポリエーテルスルホン中空糸モジュール (商品名「MicroKross」、Spectrum Laboratories 製)
- ・分画分子量: 100 kDa
- ・膜面積: 1600 cm²
- ・内径: 0.5 mm

20

【0104】

遊離した状態で存在する多糖類化合物を除去後の顔料分散液にイオン交換水を添加して 2,500 倍 (質量基準) に希釈した。エンドトキシン測定システム (商品名「トキシノメーター ET - 6000」、SLP 試薬セット、和光純薬工業製) を使用して多糖類化合物の含有量を定量した。そして、限外ろ過を行っていない顔料分散液中の多糖類化合物の定量結果と、限外ろ過を行った顔料分散液中の多糖類化合物の定量結果との比較から、顔料に内包される分 (内包分)、及び遊離した状態で存在する分 (遊離分) を算出した。結果を表 5 - 1 及び 5 - 2 に示す。

30

【0105】

表5-1: 顔料分散液の調製条件、特性

		顔料の 種類	樹脂		特性		多糖類化合物の量の、 顔料の量に対する 質量比率(ppm)		
			種類	量 (部)	顔料の 含有量 (%)	樹脂の 含有量 (%)	顔料 分散液 (P+F)	内包分 (P)	遊離分 (F)
顔料 分散液 (処理前)	I-1	1	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-2	2	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-3	3	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-4	4	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-5	5	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-6	6	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-7	7	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-8	8	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-9	9	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-10	10	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-11	11	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-12	12	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-13	13	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-14	14	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-15	15	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-16	16	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-17	17	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-18	18	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-19	19	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-20	20	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-21	21	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-22	22	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-23	23	1	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50

10

20

30

【 0 1 0 6 】

表5-2: 顔料分散液の調製条件、特性

		顔料の 種類	樹脂		特性		多糖類化合物の量の、 顔料の量に対する 質量比率(ppm)		
			種類	量 (部)	顔料の 含有量 (%)	樹脂の 含有量 (%)	顔料 分散液 (P+F)	内包分 (P)	遊離分 (F)
顔料 分散液 (処理前)	I-24	24	1	37.5	15.0	7.5	2	2	0
	I-25	25	1	37.5	15.0	7.5	1	1	0
	I-26	1	2	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-27	1	3	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-28	1	4	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-29	1	5	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-30	1	6	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-31	1	7	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-32	1	8	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-33	1	9	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-34	1	10	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-35	1	11	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-36	1	12	37.5	15.0	7.5	4,600	4,550	50
	I-37	1	1	4.5	15.0	0.9	4,600	4,550	50
	I-38	1	1	5.0	15.0	1.0	4,600	4,550	50
	I-39	1	1	50.0	15.0	10.0	4,600	4,550	50
	I-40	1	1	55.0	15.0	11.0	4,600	4,550	50
	I-41	1	11	55.0	15.0	11.0	4,600	4,550	50
	I-42	26	1	22.5	15.0	4.5	0	0	0
	I-43	1	-	0	15.0	0.0	4,600	4,550	50

【 0 1 0 7 】

(顔料に内包された多糖類化合物の量の、顔料の量に対する質量比率の調整)

以下に示す手順にしたがって、顔料に内包された多糖類化合物の量の、顔料の量に対する質量比率を調整した。

【 0 1 0 8 】

(A) 顔料から多糖類化合物を脱離させる工程

容積 2 L のガラスビーカーに処理対象である顔料分散液 1 k g を入れ、スターラーで攪拌しながら適量の水酸化カリウム水溶液を加えて p H を 1 2 . 0 に調整した。表 6 に示す温度に昇温して 1 0 分程度攪拌した後、常温まで冷却した。これにより、多糖類化合物を顔料から脱離させた。

【 0 1 0 9 】

(B) 顔料から脱離させた多糖類化合物に由来する成分のうち、顔料よりも小さいサイズの成分を除去する工程

上記の工程 (A) を行った後の液体について、以下に示す限外ろ過膜を使用してダイアフィルトレーション方式によって限外ろ過を行った。

[限外ろ過膜]

・種類：修飾ポリエーテルスルホン中空糸モジュール (商品名「 M i c r o K r o s s 」、 S p e c t r u m L a b o r a t o r i e s 製)

- ・分画分子量：表 6 に示す値
- ・膜面積：1 6 0 0 c m²
- ・内径：0 . 5 m m

【 0 1 1 0 】

(C) 工程 (A) で利用したアルカリ成分を除去する工程

上記の工程 (B) を継続して実施した後、液体の p H を 9 . 0 に調整した。

【 0 1 1 1 】

(D) 顔料から脱離させた多糖類化合物に由来する成分のうち、顔料よりも大きいサイズの成分を除去する工程

上記の工程 (C) を行った後の液体について、2 2 , 0 0 0 G、1 0 分の条件で遠心分離処理し、顔料の粗大粒子、及び変性・ゲル化した多糖類化合物を除去した。

10

【 0 1 1 2 】

(E) 変性・ゲル化した多糖類化合物を除去する工程

上記の工程 (D) を行った後の液体について、ポアサイズ 0 . 4 5 μ m のろ紙 (商品名「ウルチポア G F - H V」、ボール製) を用いてろ過し、変性・ゲル化した多糖類化合物を除去した。

【 0 1 1 3 】

(F) 顔料に内包される多糖類化合物の量の、顔料の量に対する質量比率の算出

上記の工程 (E) を行った後の液体 (顔料分散液) にイオン交換水を添加して 2 , 5 0 0 倍 (質量基準) に希釈した。エンドトキシン測定システム (商品名「トキシノメーター E T - 6 0 0 0」、S L P 試薬セット、和光純薬工業製) を使用して多糖類化合物の含有量を定量し、顔料の量に対する質量比率 (内包分 P (p p m)) を算出した。

20

【 0 1 1 4 】

また、上記の工程 (E) を行った後の液体 (顔料分散液) にイオン交換水を添加して 2 , 5 0 0 倍 (質量基準) に希釈した。以下に示す限外ろ過膜を使用してダイアフィルトレーション方式によって限外ろ過を行い、顔料分散液中に遊離した状態で存在する多糖類化合物を除去した。

[限外ろ過膜]

・種類：修飾ポリエーテルスルホン中空糸モジュール (商品名「M i c r o K r o s s」、S p e c t r u m L a b o r a t o r i e s 製)

30

- ・分画分子量：7 0 k D a
- ・膜面積：1 6 0 0 c m²
- ・内径：0 . 5 m m

【 0 1 1 5 】

遊離した状態で存在する多糖類化合物を除去後の顔料分散液にイオン交換水を添加して 2 , 5 0 0 倍 (質量基準) に希釈した。エンドトキシン測定システム (商品名「トキシノメーター E T - 6 0 0 0」、S L P 試薬セット、和光純薬工業製) を使用して多糖類化合物の含有量を定量した。そして、内包分 P (p p m) との差分から、顔料分散液中に遊離した状態で存在する多糖類化合物の量、顔料の量に対する質量比率 (遊離分 F (p p m)) を算出した。さらに、以上の結果から (P / (P + F)) × 1 0 0 の値を算出した。

40

【 0 1 1 6 】

表6-1: 顔料分散液の調製条件、特性

		顔料分散液 (処理前)	調製条件		多糖類化合物の量 の、顔料の量に対 する質量比率(ppm)		(P/(P+F)) × 100の値	特性	
			温度 (°C)	分画 分子量 (kDa)	内包分 P	遊離分 F		顔料の 含有量 (%)	樹脂の 含有量 (%)
顔料 分散液 (処理後)	II-1	I-1	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-2	I-2	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-3	I-3	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-4	I-4	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-5	I-5	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-6	I-6	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-7	I-7	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-8	I-8	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-9	I-9	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-10	I-10	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-11	I-11	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-12	I-12	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-13	I-13	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-14	I-14	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-15	I-15	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-16	I-16	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-17	I-17	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-18	I-18	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-19	I-19	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-20	I-20	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-21	I-21	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-22	I-22	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-23	I-23	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5

10

20

30

表6-2: 顔料分散液の調製条件、特性

		顔料分散液 (処理前)	調製条件		多糖類化合物の量 の、顔料の量に対 する質量比率(ppm)		(P/(P+F)) ×100の値	特性	
			温度 (°C)	分画 分子量 (kDa)	内包分 P	遊離分 F		顔料の 含有量 (%)	樹脂の 含有量 (%)
顔料 分散液 (処理後)	II-24	I-24	60	70	0.9	0	100	15.0	4.5
	II-25	I-25	—	70	1.0	0	100	15.0	4.5
	II-26	I-1	60	70	4,500	0	100	15.0	4.5
	II-27	I-1	—	10	4,550	3	100	15.0	7.5
	II-28	I-1	80	30	3,000	590	84	15.0	7.5
	II-29	I-1	80	50	3,000	330	90	15.0	6.5
	II-30	I-26	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-31	I-27	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-32	I-28	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-33	I-29	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-34	I-30	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-35	I-31	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-36	I-32	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-37	I-33	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-38	I-34	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-39	I-35	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-40	I-36	80	70	3,000	0	100	15.0	4.5
	II-41	I-37	80	70	3,000	0	100	15.0	0.6
	II-42	I-38	80	70	3,000	0	100	15.0	0.8
	II-43	I-39	80	70	3,000	0	100	15.0	7.5
	II-44	I-40	80	70	3,000	0	100	15.0	8.2
	II-45	I-41	80	70	3,000	0	100	15.0	8.2
	II-46	I-42	—	—	0	0	—	15.0	4.5
	II-47	I-43	80	70	3,000	0	100	15.0	0.0

【 0 1 1 8 】

< インクの調製 >

以下に示す各成分（単位：％）を混合し、十分に攪拌した後、ポアサイズ 2 . 5 μm のミクロフィルタ（富士フイルム製）で加圧ろ過して各インクを調製した。但し、比較例 2 のインクについては、イオン交換水 3 1 . 9 ％に代えて、重量平均分子量 2 0 0 万のキサンタンガム 0 . 0 3 6 ％と、成分の合計が 1 0 0 . 0 ％となる残量のイオン交換水を用いて調製した。調製したインクの粘度を E 型粘度計（商品名「R E - 8 0 L」、東機産業製）で測定した。その結果、実施例の中で最も粘度が高かった実施例 2 8 のインクの粘度は 2 . 8 m P a ・ s であり、比較例の中で最も粘度が低かった比較例 3 のインクの粘度は 3 . 5 m P a ・ s であった。

- ・表 7 に示す種類の顔料分散液：5 3 . 0 ％
- ・グリセリン：5 . 0 ％
- ・トリエチレングリコール：1 0 . 0 ％
- ・アセチレノール E 1 0 0：0 . 1 ％

・イオン交換水：31.9%

【0119】

<評価>

調製したインクをそれぞれインクカートリッジに充填し、熱エネルギーの作用により記録ヘッドからインクを吐出するインクジェット記録装置にセットした。本実施例においては、1/600インチ×1/600インチの単位領域に28ngのインクを付与して記録したベタ画像を「記録デューティが100%である」と定義する。本発明においては、以下の各項目の評価基準で「A」及び「B」を許容できるレベル、「C」を許容できないレベルとした。評価結果を表7の右側に示す。

【0120】

10

(光学濃度)

インクジェット記録装置(商品名「PIXUS MG5230」、キヤノン製)を使用し、以下に示す条件にしたがって記録媒体(普通紙、商品名「PBPAPER GF-500」、キヤノン製)に画像を記録した。まず、記録デューティが100%である5cm×5cmのベタ画像を記録した後、2秒間の吐出休止時間を設け、その後、回復操作(予備吐出及び吸引回復)を行うことなく、幅3ドット分の罫線を記録して記録物を得た。そして、分光光度計(商品名「Spectrolino」、Gretag Macbeth製)を使用し、光源：D50、視野：2°の条件で、記録物におけるベタ画像の光学濃度を測定し、以下に示す評価基準にしたがって画像の光学濃度を評価した。

A：光学濃度が1.40以上であった。

20

B：光学濃度が1.35以上1.40未満であった。

C：光学濃度が1.35未満であった。

【0121】

(吐出よれの抑制)

上記の「光学濃度」の評価で用いた記録物における罫線を目視で確認し、以下に示す評価基準にしたがって吐出よれの抑制を評価した。

A：ドットの付着位置にずれがなく、まっすぐな罫線だった。

B：ドットの付着位置に半ドット程度のずれがあったが、罫線は歪んでいなかった。

C：ドットの付着位置に1ドット程度のずれがあったか、インクの不吐出があり、罫線が歪んだりかすれたりした箇所があった。

30

【0122】

(耐擦過性)

インクジェット記録装置を使用し、記録デューティが100%である10cm×15cmのベタ画像を記録媒体(普通紙、商品名「PBPAPER GF-500」、キヤノン製)に記録して記録物を得た。インクジェット記録装置としては、商品名「PIXUS Pro 9500」(キヤノン製)を使用した。学振形染色摩擦堅ろう度試験機(安田精機製作所製)に、上記の記録媒体を摩擦子として固定し、荷重1.96Nの条件で、得られた記録物のベタ画像の部分と摩擦子とを所定回数擦り合わせた。その後、ベタ画像を目視で確認し、以下に示す評価基準にしたがって画像の耐擦過性を評価した。

A：20往復擦った後には画像に傷があったが、10往復擦った後には画像に傷がなかった。

40

B：10往復擦った後には画像に傷があったが、5往復擦った後には傷がなかった。

C：5往復擦った後に画像に傷があった。

【0123】

表7: インクの組成、評価結果

		顔料 分散液 の種類	評価結果		
			光学 濃度	吐出よれ の抑制	耐擦 過性
実施例	1	II-1	A	A	A
	2	II-2	A	A	A
	3	II-3	A	A	A
	4	II-4	A	A	A
	5	II-5	A	A	A
	6	II-6	A	A	A
	7	II-7	A	A	A
	8	II-8	A	A	A
	9	II-9	A	A	A
	10	II-10	A	A	A
	11	II-11	A	A	A
	12	II-12	A	A	A
	13	II-13	A	A	A
	14	II-14	A	A	A
	15	II-15	A	A	A
参考例	16	II-16	A	A	A
	17	II-17	A	A	A
	18	II-18	A	A	A
	19	II-19	A	A	A
	20	II-20	A	A	A
	21	II-21	A	A	A
	22	II-22	A	B	A
	23	II-23	A	B	A
実施例	24	II-24	B	A	A

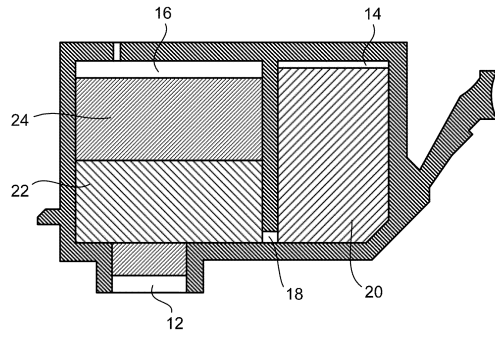
		顔料 分散液 の種類	評価結果		
			光学 濃度	吐出よれ の抑制	耐擦 過性
実施例	25	II-25	A	A	A
	26	II-26	A	A	A
	27	II-27	A	B	A
	28	II-28	A	B	A
	29	II-29	A	A	A
	30	II-30	A	A	A
	31	II-31	A	A	A
	32	II-32	A	A	A
	33	II-33	A	A	A
	34	II-34	A	A	A
	35	II-35	A	A	A
	36	II-36	A	A	A
	37	II-37	A	A	A
	38	II-38	A	A	A
	39	II-39	A	B	A
	40	II-40	A	B	A
	41	II-41	A	B	A
比較例	42	II-42	A	A	A
	43	II-43	A	A	A
	44	II-44	B	A	A
	45	II-45	B	B	A
	1	II-46	C	A	A
	2	II-46	A	C	A
	3	II-47	A	A	C

10

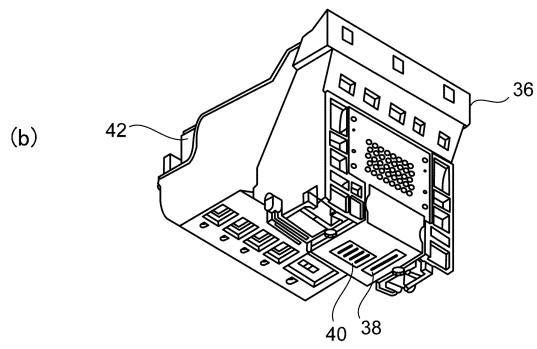
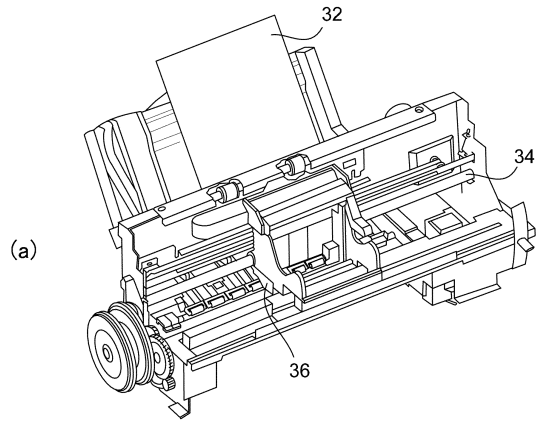
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 加茂 久男
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
- (72)発明者 永島 斉
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
- (72)発明者 岡村 大二
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
- (72)発明者 水谷 孝和
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
- (72)発明者 宮部 正仁
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
- (72)発明者 小栗 勲
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
- (72)発明者 奥村 晃一郎
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

審査官 青鹿 喜芳

- (56)参考文献 特開2011-213792(JP,A)
特開2002-030236(JP,A)
特開平08-151544(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 11/00 - 11/54
B41J 2/01
B41M 5/00