

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-206623

(P2017-206623A)

(43) 公開日 平成29年11月24日(2017.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/037 (2014.01)	C09D 11/037	2C056
C09D 11/102 (2014.01)	C09D 11/102	2H186
C09D 11/32 (2014.01)	C09D 11/32	4J039
B41J 2/01 (2006.01)	B41J 2/01 501	
B41J 2/21 (2006.01)	B41J 2/21	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-100215 (P2016-100215)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成28年5月19日 (2016.5.19)	(74) 代理人	100116713 弁理士 酒井 正己
		(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄
		(72) 発明者	嶋田 義仁 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(72) 発明者	朝比奈 大輔 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微粒子分散体、インク、インク入り容器、画像形成装置、及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】微粒子分散体中の微粒子が沈降しにくく、或いは沈降したとしても、再度攪拌することによって容易に元の分散状態に戻ることができる水性顔料分散体を提供すること。

【解決手段】無機粒子およびポリウレタン樹脂を含む複合粒子と、溶媒と、を含み、動的光散乱法による前記複合粒子の平均粒子径が50～400nmであり、室温環境下で48時間静置した後の再分散エネルギーが20J/g以下であることを特徴とする微粒子分散体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機粒子およびポリウレタン樹脂を含む複合粒子と、溶媒と、を含み、動的光散乱法による前記複合粒子の平均粒子径が 50 ~ 400 nm であり、室温環境下で 48 時間静置した後の再分散エネルギーが 20 J / g 以下である、ことを特徴とする微粒子分散体。

【請求項 2】

48 時間静置後の透過率が 70 % 以下であるか、または 48 時間静置後の透過率が 70 % 超 80 % 以下で、かつ 47 時間静置時から 48 時間静置時までの 1 時間あたりの透過率の変化量が 5 % 以下である、請求項 1 に記載の微粒子分散体。

10

【請求項 3】

前記無機粒子が、金属粒子もしくは金属酸化物粒子である、請求項 1 又は 2 に記載の微粒子分散体。

【請求項 4】

前記ポリウレタン樹脂が、親水基と疎水基とを分子内に有する、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の微粒子分散体。

【請求項 5】

前記ポリウレタン樹脂がカルボキシル基を有し、酸価が 10 ~ 40 mg / KOH である請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の微粒子分散体。

20

【請求項 6】

前記カルボキシル基の中和度が 100 ~ 300 % の範囲にある、請求項 5 に記載の微粒子分散体。

【請求項 7】

前記無機粒子と前記ポリウレタン樹脂の質量比率が 30 : 70 ~ 60 : 40 の範囲にある、請求項 1 ~ 6 の何れかに記載の微粒子分散体。

【請求項 8】

無機粒子とポリウレタン樹脂とを含む複合粒子と、溶媒と、を含むインクであって、60 分で 1 時間乾燥させて得られる 6 μm 厚のインク塗膜の 60 度 L* の値が 50 以上であり、

30

48 時間静置後の透過率が 70 % 以下であるか、または 48 時間静置後の透過率が 70 % 超 80 % 以下で、かつ 47 時間静置時から 48 時間静置時までの 1 時間あたりの透過率の変化量が 5 % 以下であり、

室温環境下で 48 時間静置した後の再分散エネルギーが 20 J / g 以下であることを特徴とするインク。

【請求項 9】

前記複合粒子の動的光散乱法による平均粒子径が 50 ~ 400 nm である、請求項 8 に記載のインク。

【請求項 10】

インクジェット用である、請求項 8 又は 9 に記載のインク。

40

【請求項 11】

請求項 8 ~ 10 の何れかに記載のインクを収容してなるインク入り容器。

【請求項 12】

請求項 11 に記載のインク入り容器を備える画像形成装置。

【請求項 13】

請求項 8 ~ 10 の何れかに記載のインクを用いて画像を形成する画像形成方法。

【請求項 14】

請求項 8 ~ 10 の何れかに記載のインクが白色インクであり、該白色インクを記録媒体の所定領域に付与した後に、有彩色インクを付与して画像を形成する請求項 13 に記載の画像形成方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微粒子分散体、インク、インク入り容器、画像形成装置、画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境への負荷を低減した環境対応の印刷方法として、有機溶剤を使用しない、水性インクや、紫外線硬化型或いは電子線硬化型のインクを使用する方法が開発されており、その印刷方式も、安価な製造設備で、版を必要とせず、様々な部位や様々な媒体に印刷が可能なインクジェット印刷方式が採用されるようになってきている。

10

【0003】

特に、水性のインクを用いて行うインクジェット印刷は、その環境への負荷が小さいことおよびその印画の容易性から、パーソナル、オフィス、各種ビジネス用途、サインディスプレイ等の印刷に使用されている。このような広範な用途展開に対応して、インクジェット印刷の方法は、従来のシリアル型の吐出方法から、ラインヘッドなどの高速印刷へと移行している。そして、使用する水性インクに対しては、顔料微分散性、高保存安定性、高吐出安定性、再溶解性・再分散性（インクがヘッドで乾燥しても液媒体によって再度分散して、ヘッドのつまりを修復する）などの性能が求められている。

【0004】

20

一方、水性インクを用いて印刷する媒体（メディア）としては、紙やプラスチックフィルムなどがある。この場合、紙への印刷では、紙自体の白色が画像の白を表現するのに対し、プラスチックフィルムでは、そのプラスチックフィルムが透明なため、白を表現することができず、別途白のインクが必要となる。また、紙に対しても、より高い白度を表現するため、白色のインクが必要とされている。これに対し、現在、これらの場合に好適な白色インクの開発が進められているが、使用される白の着色剤としては、隠ぺい力の高い白色顔料である酸化チタンが使用される。

【0005】

しかしながら、白色顔料として酸化チタンを用いた白色インクは、二酸化チタンの高い比重のため、その沈降を生じ易い。特にヘッドからインクを吐出して印刷する方式のインクジェット記録用のインクはグラビア印刷用のインクに比べてはるかに低粘度であるため、比重の高い二酸化チタンの分散状態を長期にわたって安定的に保持するのは困難であり、一般的に水性白色インクは顔料の沈降を生じる。しかも一度沈降した二酸化チタンはさらに自重で押し固まってしまうため、ハードケーキを形成してしまいやすく、一度形成したハードケーキを再度均一に分散させるのは困難である。

30

【0006】

これに対して、水性白色インクを使用する印刷機では沈降による濃度ムラやハードケーキ発生を防止するため白色ユニットには通常カラーユニットにはない攪拌機構や循環機構などを導入することで沈降およびハードケーキ形成を抑制し、良好な白色画像を提供している。一方で上記機構は沈降性には十分な効果が得られるものの、印刷装置の大型化やインクカートリッジ交換作業の複雑化によるユーザービリティが低下するため、再分散性に優れた白色インクが求められる。

40

【0007】

このような問題は比重の大きな金属粒子や金属酸化物粒子に共通した課題であり、白色顔料以外にも見られる。たとえば金色や銀色などの金属光沢、いわゆるメタリック系顔料分散体である。この場合も白色顔料と同じく、粒径が大きいほど光学特性（光沢性）は高く、沈降性も速い。一方で粒径を小さくすると沈降性を遅くすることはできるが、所望の光学特性を満足させることは難しく、高隠蔽率、低沈降性、高再分散性に優れた顔料分散体の開発期待されている。

【0008】

50

白色や金属光沢インクの低沈降性、再分散性についてはさまざまな開発がなされており、特に用途が多岐にわたる白色インクの開発が活発である。例えば、二酸化チタンを用いる場合に、低比重の白色顔料であるシリカと併用させるとした提案がある（特許文献1）。また、中空の樹脂粒子（プラスチックビーズ）をインク組成物中に分散して、乾燥時に中空樹脂粒子の内部に形成される空気層とポリマー層の屈折率の差から白を表現している技術が開発されており、このような中空の樹脂粒子と、二酸化チタンやアルミナ等の金属酸化物と特定の重合体を含有させることで、耐擦性に優れ、特にインクジェット記録方式に好適な白色のインク組成物が提供されるとした提案がある（特許文献2）。またブロックコポリマー型分散剤による立体障害で再分散性が提供されるとした提案がある（特許文献3）。このように比重の高い金属および金属酸化物粒子の分散体を製造するのに適した樹脂として、カルボキシル基に基づく酸価が30～120の範囲にある樹脂（A）を用いることが提案されている（特許文献4）。

10

20

30

40

50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

しかしながら、本発明者らの検討によれば、低比重シリカや中空樹脂を使って低沈降性を付与した白色顔料の場合、確かに沈降速度を小さくすることはできるが、再分散性への効果は極めて小さい。また一方で低沈降性、再分散性と白色度、隠蔽度を同時に両立させることは難しい。さらに加えて中空樹脂については沈降時の自重や分散時の力学的なエネルギーによって中空構造を維持することが難しく、仮に再分散が可能な場合においても再分散後の低沈降速度を維持していない場合が多い。そのため沈降や再分散によって顔料の分散状態を維持し、インクジェットヘッドへの粒子の目詰まりを防止するには恒久的な分散エネルギーを供給する必要がある。

【0010】

このような現状下、本発明者らは、隠ぺい力に優れ、プラスチックメディアである透明フィルムへの印刷に有用な酸化チタン等の白色顔料の再分散性が良好で、攪拌することで元の分散状態に容易に戻すことができる技術を開発することが必要であると認識するに至った。特に、インクジェット記録用白色インクに好適に利用でき、酸化チタンを良好な状態に分散し、沈降したとしても容易に元の分散状態に戻る白色の顔料分散液を提供することが、インクジェット印刷の更なる進展を図るためには急務であると認識するに至った。

【0011】

本発明の目的は、顔料分散液中の顔料粒子が沈降しにくく、或いは沈降したとしても、再度攪拌することによって容易に元の分散状態に戻ることができ、特に、高速印刷のインクジェット印刷機、プラスチックメディアである透明フィルムへのインクジェット印刷に好適に利用できる微粒子分散体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0012】**

前記課題を解決する手段としての本発明の微粒子分散体は、無機粒子およびポリウレタン樹脂を含む複合粒子と、溶媒と、を含み、動的光散乱法による前記複合粒子の平均粒子径が50～400nmであり、室温環境下で48時間静置した後の再分散エネルギーが20J/g以下であることを特徴とする微粒子分散体、である。

【発明の効果】**【0013】**

本発明の微粒子分散体をインク成分として用いることにより、低沈降でかつ、再分散性に優れた水性インクおよびインクジェット式画像形成装置が提供できる。

【図面の簡単な説明】**【0014】**

【図1】本発明のインクを用いる記録装置の一例を示す図である。

【図2】本発明のインクを収容するメインタンクの斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の微粒子分散体は、無機粒子およびポリウレタン樹脂を含む複合粒子と、溶媒と、を含み、動的光散乱法による前記複合粒子の平均粒子径が50～400nmであり、室温環境下で48時間静置した後の再分散エネルギーが20J/g以下であることを特徴とする。

【0016】

本発明において無機粒子およびポリウレタン樹脂を含む複合粒子とは所望の色彩特性を發揮するための拡散反射特性を有する粒子であって、その粒子の材質、粒子径、粒度分布、粒子形状は特に限定はないが、比重が2.0g/cm³以上の場合、高光学特性が得られると同時に沈降性、再分散性が課題になり、本発明による効果が得られやすい。

10

【0017】

前記複合粒子は、前記無機粒子が前記ポリウレタン樹脂で被覆されたものである。「被覆」とは、樹脂が、無機粒子（以下「コア粒子」ともいう）の表面に膜状に存在している状態を意味し、完全に覆われていなくてもよい。ここでコア粒子は一個の無機粒子の表面が樹脂で被覆された状態であっても良いし、複数個の無機粒子の集合体が樹脂で被覆された状態であってもよい。

複合粒子の120、50分保持後の質量をM1とし、500、30分保持後の質量をM2としたとき、 $(M2/M1) \times 100$ で表される被覆率(%)は、再分散性の観点から、15%以上が好ましく、20%以上がより好ましく、30%以上が特に好ましい。

【0018】

本発明においては自己乳化性ポリウレタンプレポリマーとコア粒子を均一に混合、分散させた後、水を加えることで転相と同時に沈殿させて、コア粒子表面に自己乳化性ウレタン樹脂を析出、固着させることができる。結果として自己乳化性ウレタン樹脂によって被覆されたコア粒子は水系媒体中に長期に渡って安定して分散でき、また沈殿を生じたとしてもその高い被覆効率、ウレタン樹脂自体の伸縮性、柔軟性によって容易に再分散することができる。このときコア粒子と自己乳化性ポリウレタンプレポリマーの付着力としては疎水性相互作用が支配的であるため、コア粒子の表面は疎水処理されたものが好ましい。

20

【0019】

自己乳化性ポリウレタン樹脂とは親水基と疎水基を分子内に有しており、ポリオール部分に由来するソフトセグメントと、ポリアミンや短鎖多価アルコール部分に由来するハードセグメントを有しているが、ソフトセグメントはソフトセグメント部分同士で、ハードセグメントはハードセグメント部分同士で相互作用するような構造とすることにより、保存安定性を確保しつつ、水性溶媒中での分子鎖の広がりによって立体障害をコントロールし、沈降性や再分散性を担保することが可能になる。

30

【0020】

ウレタン被覆微粒子分散体の粒度分布としては、その動的光散乱法による平均粒子径が50～400nmの範囲にあることが必要である。動的光散乱法で得られる平均粒子径は凝集した二次粒子の平均粒子径であり、50nm未満の場合はそもそも沈降がほとんど発生しないため、ウレタン被覆による効果が小さいことに加えて、50nm未満の場合は白色、金属光沢いずれの用途においても可視光領域の電磁波の拡散反射が弱く、所望の光学、色彩特性を満足できないことが多い。また400nmを超える場合、沈降速度の上昇と再分散性の低下が起こり、本発明の効果を十分に發揮することができない。

40

【0021】

本発明におけるインクの再分散性は、インクを一定時間以上静止させて、インク容器上下部で固形分濃度差を発生させた後、上下方向に振動させるタッピングによって沈降した物質が拡散し、上下の固形分濃度差が小さくなるまでに行ったタッピング回数で評価する。この回数が少ないほど、実際の印刷機内において静止されたインクカートリッジ内での凝集体を速やかに分散できる。この回数がおよそ10回を超えても分散しない場合は、振動エネルギーだけでは分散しないハードケーキを形成しているため、印刷機内での再分散

50

が著しく困難である。そのため攪拌ユニットや循環ユニットによって恒久的に液を流動させる必要がある。一方でこの回数が5回以下の場合、一時的に攪拌や循環を行わずに沈殿を発生させたとしても、後から力学的なエネルギーを加えることで容易に再分散させることができ、恒久的にインクにエネルギーを加え続ける必要がない。そのため印刷時に必要に応じてインクにエネルギーを与えるだけで印刷ができ、オンディマンドでの対応が可能になる。

【0022】

一方で一般的に分散安定性や再分散性に優れた微粒子分散体は電解質、イオン、表面吸着物質等によって高い表面電荷による電氣的反発、もしくは嵩高い骨格を有した樹脂による立体障害によって分散安定性を発揮している。そのため高温環境下では電解質の解離度の変化やガラス転移、可塑化による立体障害の変化を招くため、低沈降性、再分散性に加えて、耐熱保存性も同時に成立できるような分散体が求められている。特に自己乳化性ポリマーであって、親水性にイオン性の官能基を有する場合、特にカルボキシル基やスルホン酸などをアミンや水酸化ナトリウムなどで中和した塩の状態で使用される場合は、ノニオン系に比べて温度の影響を受けやすいため、酸価や中和度についてはバランスよく設計する必要がある。我々は鋭意検討の結果、酸価は10~40mg KOH/gの範囲が好ましい。酸価が10mg KOH/g未満の場合は乳化力が乏しく、転相時に粒径を400nm以下に制御することが難しい。一方で酸価が40mg KOH/gを超える場合は、水や親水性溶媒に対する親和性が高まりすぎるため、耐熱安定性の低下や、印刷画像の耐溶剤性を低下させる。

【0023】

一方で中和度については、中和度はウレタンポリマー内のカルボキシル基を中和し、乳化剤としての効果を高めることに加えて、100%以上の範囲では二酸化チタン表面の酸点と中和や溶液のpHを上げる効果があり、転相時の粒子径を下げる効果がある。そのため中和度が100%以上であると、分子内のカルボキシル基が十分に乳化剤として作用し、転相時の粒径を400nm以下に制御すること容易となり、中和度が100%以上300%以下の場合には平均粒子径を50~400nmの範囲に制御でき、耐熱保存性も良好である。さらに中和度が300%以下であると、耐熱保存性が低下することがない。また本発明における中和度とは樹脂の酸価に対して投入する中和剤の量を意味し、100%で酸価を同じモル量の中和剤を入れることを意味するものである。

【0024】

本発明において前記コア粒子と前記自己乳化性ポリウレタン樹脂の質量比率を適切な数値範囲とすることが好ましい。一般的に顔料などにおいて分散剤として使われるアクリル系樹脂は樹脂単体としての機械的特性が硬く、もろい。そのため分散剤であるアクリル樹脂比率を高めることは顔料分散性を高めると同時に、印刷画像すなわち塗膜中のアクリル樹脂比率を高めることになり、塗膜の伸びやひっかきに対する機械的強度を低下させるため、好ましくない。一方で本発明におけるポリウレタン樹脂は樹脂単体としてアクリル樹脂に比べて延伸性、柔軟性に優れるため、伸度や破断エネルギーが高いという特徴がある。その特性を活かして近年では水性インクの樹脂エマルジョンとしても広く使用されている。本発明では分散剤として自己乳化性ポリウレタン樹脂を使用することで、コア粒子の分散性、特に沈降性、再分散性を高めるだけでなく、塗膜の伸度や強度を高め、擦過やひっかきに対して強い印刷画像を提供することができる。

【0025】

本発明においてコア粒子と自己乳化性ポリウレタン樹脂の質量比率は30:70~60:40が好ましい。通常インクは微粒子分散体(顔料分散体)および樹脂エマルジョンの両方を含むのが一般的である。本発明では前記の質量比率範囲において、微粒子分散体単体において十分な樹脂量を有しているだけでなく、その自己乳化性ポリウレタン樹脂の優れた特性によって樹脂エマルジョンを添加することなく、印字後に得られる塗膜の機械的強度は十分に満足できるものである。したがって前記質量比率範囲において本発明の微粒子分散体を使ってインク化するにあたって、塗膜を目的とした樹脂エマルジョンを添加す

ることなく、微粒子分散体のみで塗膜機能を担うことができる、この効果は微粒子分散体および樹脂エマルジョンの製造コストおよびインク製造プロセスの簡易化が期待できる。

コア粒子の質量比率が30%以上である場合、PETやPPなどの透明フィルムへの印刷に対して十分な隠蔽率を得ることができる。一方でコア粒子の質量比率が60%以下の場合、すなわち自己乳化性ポリウレタン樹脂の樹脂比率が40%以上である場合、高再分散性、高耐擦過性が得られる。

【0026】

本発明のコア粒子としては各種さまざまな粒子を使用することができる、特に白色顔料用途として二酸化チタン、光沢顔料用途としてアルミニウムが有望である。これらが有望な理由としてはコア粒子が既に十分な光学特性を有しており、自己乳化性ウレタン樹脂被覆を行うことでその特性が劣化することなく、最終的な印刷物としても十分にその効果を発揮するためである。

10

【0027】

以下具体的な製造方法について説明をする。

本発明におけるウレタンポリマーはポリマーポリオール部分に由来するソフトセグメントと、ポリアミンや短鎖多価アルコール部分に由来するハードセグメントを有しているが、ソフトセグメントはソフトセグメント部分同士で、ハードセグメントはハードセグメント部分同士で相互作用するような構造とすることにより、耐熱性および立体障害性を高め、再分散に優れた微粒子分散体の提供が可能になる。またコア粒子をウレタンプレポリマーで被覆した後にハードセグメントの形成することによって、従来技術とは異なり、コア粒子とウレタンプレポリマーの密着力を高め、再分散性や耐熱性に優れた微粒子分散体の提供が可能になる。

20

【0028】

そのようなセグメントを有するウレタンプレポリマーは公知のさまざまな方法で合成することができる。たとえば、無溶剤下又は有機溶剤存在下で、ポリマーポリオール(A)と、短鎖多価アルコール(B)と、アニオン性基を有する多価アルコール(C)と、ポリイソシアネート(D)とを反応させて、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーを製造し次いで、前記イソシアネート末端ウレタンプレポリマー中のアニオン性基を必要に応じて前記中和剤により中和し、その後コア粒子を加え、有機溶剤中で分散させ、油性微粒子分散体を得る。前記油性微粒子分散体に水を入れて転相させたのち、ポリアミンと反応させて鎖伸長反応を行い、最後に必要に応じて系内の有機溶剤を除去することによって微粒子分散体を得ることができる。

30

【0029】

この際、使用可能な有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；アセトニトリル等のニトリル類；ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、1-エチル-2-ピロリドン等のアミド類、C1~4のグリコールジエーテルもしくはジグリコールジエーテル、トリグリコールジエーテルなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

【0030】

前記ポリマーポリオール(A)としては、例えば、ポリカーボネート系ポリマーポリオール、ポリエーテル系ポリマーポリオール、ポリエステル系ポリマーポリオール、ポリカプロラクトン系ポリマーポリオールなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0031】

前記ポリマーポリオールの重量平均分子量は300~3,000が好ましい。該範囲とすることで、優れた再分散性、耐熱安定性を有するウレタン樹脂粒子を得ることができ、またウレタン樹脂粒子が好適なガラス転移温度(Tg)を有し、定着性を有することができる。

50

【0032】

前記短鎖多価アルコール(B)としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン等の炭素数2~15の多価アルコール類などが挙げられる。

【0033】

前記アニオン性基を有する多価アルコール(C)としては特に限定はないが、2つ以上のヒドロキシル基を有し、アニオン性基としてカルボン酸、スルホン酸などの官能基を有する材料を使用することができる。例えばジメチロールプロパン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、トリメチロールプロパン酸、トリメチロールブタン酸などカルボン酸基類や、1,4-ブタンジオール-2-スルホン酸等のスルホン酸基類が挙げられる。

10

【0034】

前記ポリイソシアネート(D)としては、例えば、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート(TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナトビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-4'-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート、p-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート化合物；エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート等の脂肪族ポリイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート(IPDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水素添加MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水素添加TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-ジクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、2,5-ノルボルナンジイソシアネート、2,6-ノルボルナンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート化合物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

30

これらの中でも、脂肪族ポリイソシアネート化合物、脂環式ポリイソシアネート化合物が好ましく、脂環式ポリイソシアネート化合物がより好ましく、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートが特に好ましい。

【0035】

中和剤としては各種塩基性物質を使用することができる。たとえばモノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミンなどの有機性塩基や水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウムなどの無機性塩基が使用できる。特にポリウレタンの反応を阻害しない塩基性物質が好ましく、トリエチルアミンなどの3級アミンが反応速度の低下や着色、黄変を招くことが少なくより好ましい。

40

【0036】

前記コア粒子としては比重が2.0以上で水や空気中で安定であり、水や有機溶剤に不溶な全ての各種金属粒子および金属酸化物粒子を使用することができる。金属粒子としては金、銀、銅、白金、バナジウム、タングステン、モリブデン、チタン、亜鉛、真鍮、鉄、クロム、アルミニウム、シリコンなどが挙げられる。金属酸化物としては二酸化チタン、アルミナ、ジルコニア、酸化マグネシウム、二酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化バリウム、酸化銅などが挙げられる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

50

もよい。組み合わせ方としては2種以上の粉末を単純に混合してもよいし、合金や各ドメインを有したコンポジットとして使用してもよい。特に合金としてはステンレスや真鍮、クロム化合物が挙げられる。また各粒子に顔料や染料を吸着させたものを使用してもよい。

特にインク用途で求められる色味では白色顔料として二酸化チタンや酸化亜鉛、金属光沢顔料としてはアルミニウムやステンレスが挙げられる。

【0037】

前記ポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、ピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、イソホロンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン等のジアミン類；ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントトラミン等のポリアミン類；ヒドラジン、N,N'-ジメチルヒドラジン、1,6-ヘキサメチレンビスヒドラジン等のヒドラジン類；コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等のジヒドラジド類などが挙げられる。

10

【0038】

前記ウレタン樹脂粒子は、元来の特色の一つである水素結合に加えて、その分子構造内に、共有結合に由来する化学架橋を有することが特に好ましい。前記プレポリマーが前記コア粒子上に付着した状態で架橋構造を形成することによって、表面のプレポリマーの収縮によりコア粒子のとの接着が強固になることで、より強固な被覆型微粒子分散体を形成し、再分散性や耐熱安定性を高めるのに有用である。

20

【0039】

前記化学架橋を導入する方法としては、例えば、ポリマーポリオール官能基数を2より大きくすること、3官能以上の短鎖多価アルコール、ポリイソシアネート、ポリアミンを用いることなどが挙げられる。前記の化学架橋を導入する方法は、何れか一つを単独で用いてもよいし、複数を組み合わせて用いてもよい。前記の化学架橋を導入する方法は、何れも好適に用いることができるが、架橋密度の観点からポリマーポリオール官能基数を2より大きくする方法が特に好ましい。

【0040】

<インク>

以下、インクに用いる有機溶剤、水、色材、樹脂、添加剤等について説明する。

30

【0041】

<有機溶剤>

本発明に使用する有機溶剤としては特に制限されず、水溶性有機溶剤を用いることができる。例えば、多価アルコール類、多価アルコールアルキルエーテル類や多価アルコールアリールエーテル類などのエーテル類、含窒素複素環化合物、アミド類、アミン類、含硫黄化合物類が挙げられる。

水溶性有機溶剤の具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、1,3-ヘキサジオール、2,5-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、エチル-1,2,4-ブタントリオール、1,2,3-ブタントリオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ペトリオール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエ

40

50

チレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類、2 - ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - ヒドロキシエチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、 ϵ - カプロラクタム、 γ - ブチロラクトン等の含窒素複素環化合物、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、3 - メトキシ - N, N - ジメチルプロピオンアミド、3 - ブトキシ - N, N - ジメチルプロピオンアミド等のアミド類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン等が挙げられる。

湿潤剤として機能するだけでなく、良好な乾燥性を得られることから、沸点が250以下の有機溶剤を用いることが好ましい。

【0042】

炭素数8以上のポリオール化合物、及びグリコールエーテル化合物も好適に使用される。炭素数8以上のポリオール化合物の具体例としては、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタジオールなどが挙げられる。

グリコールエーテル化合物の具体例としては、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類；エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類などが挙げられる。

【0043】

炭素数8以上のポリオール化合物、及びグリコールエーテル化合物は、記録媒体として紙を用いた場合に、インクの浸透性を向上させることができる。

【0044】

有機溶剤のインク中における含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、インクの乾燥性及び吐出信頼性の点から、10質量%以上60質量%以下が好ましく、20質量%以上60質量%以下がより好ましい。

【0045】

<水>

インクにおける水の含有量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、インクの乾燥性及び吐出信頼性の点から、10質量%以上90質量%以下が好ましく、20質量%～60質量%がより好ましい。

【0046】

<樹脂>

インク中に含有する樹脂の種類としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン - ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリルスチレン系樹脂、アクリルシリコン系樹脂などが挙げられる。

これらの樹脂からなる樹脂粒子を用いても良い。樹脂粒子を、水を分散媒として分散した樹脂エマルジョンの状態、色材や有機溶剤などの材料と混合してインクを得ることが可能である。前記樹脂粒子としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。また、これらは、1種を単独で用いても、2種類以上の樹脂粒子を組み合わせ用いてもよい。

【0047】

樹脂粒子の体積平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、良好な定着性、高い画像硬度を得る点から、10nm以上1,000nm以下が好ましく、10nm以上200nm以下がより好ましく、10nm以上100nm以下

10

20

30

40

50

が特に好ましい。

前記体積平均粒径は、例えば、粒度分析装置（ナノトラック Wave - UT151、マイクロトラック・ベル株式会社製）を用いて測定することができる。

【0048】

樹脂の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、定着性、インクの保存安定性の点から、インク全量に対して、1質量%以上30質量%以下が好ましく、5質量%以上20質量%以下がより好ましい。

【0049】

インク中の固形分の粒径については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、吐出安定性、画像濃度などの画像品質を高くする点から、最大個数換算で最大頻度が20nm以上1000nm以下が好ましく、20nm以上150nm以下がより好ましい。固形分は樹脂粒子や顔料の粒子等が含まれる。粒径は、粒度分析装置（ナノトラック Wave - UT151、マイクロトラック・ベル株式会社製）を用いて測定することができる。

10

【0050】

<添加剤>

インクには、必要に応じて、界面活性剤、消泡剤、防腐防黴剤、防錆剤、pH調整剤等を加えても良い。

【0051】

<界面活性剤>

20

界面活性剤としては、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤のいずれも使用可能である。

シリコーン系界面活性剤には特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができる。中でも高pHでも分解しないものが好ましく、例えば、側鎖変性ポリジメチルシロキサン、両末端変性ポリジメチルシロキサン、片末端変性ポリジメチルシロキサン、側鎖両末端変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられ、変性基としてポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン基を有するものが、水系界面活性剤として良好な性質を示すので特に好ましい。また、前記シリコーン系界面活性剤として、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤を用いることもでき、例えば、ポリアルキレンオキシド構造をジメチルシロキサンのSi部側鎖に導入した化合物等が挙げられる。

30

フッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸化合物、パーフルオロアルキルカルボン酸化合物、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物及びパーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物が、起泡性が小さいので特に好ましい。前記パーフルオロアルキルスルホン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルスルホン酸塩等が挙げられる。前記パーフルオロアルキルカルボン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。前記パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物としては、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの硫酸エステル塩、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの塩等が挙げられる。これらフッ素系界面活性剤における塩の対イオンとしては、Li、Na、K、NH₄、NH₃CH₂CH₂OH、NH₂(CH₂CH₂OH)₂、NH(CH₂CH₂OH)₃等が挙げられる。

40

両性界面活性剤としては、例えばラウリルアミノプロピオン酸塩、ラウリルジメチルベタイン、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタインなどが挙げられる。

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンプロピレンブロックポリマー、ソルビ

50

タン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、アセチレンアルコールのエチレンオキサイド付加物などが挙げられる。

アニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートの塩、などが挙げられる。

これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0052】

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

10

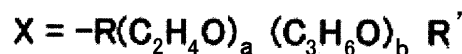
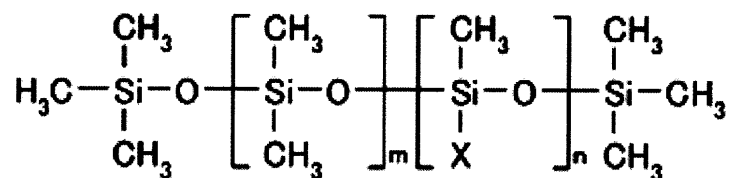
このような界面活性剤としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、ビックケミー株式会社、信越化学工業株式会社、東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社、日本エマルジョン株式会社、共栄社化学などから入手できる。

上記のポリエーテル変性シリコン系界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、一般式(S-1)式で表わされる、ポリアルキレンオキシド構造をジメチルポリシロキサンのSi部側鎖に導入したものが挙げられる。

20

【化1】

一般式(S-1)



30

(但し、一般式(S-1)式中、m、n、a、及びbは整数を表わす。R及びR'はアルキル基、アルキレン基を表わす。)

上記のポリエーテル変性シリコン系界面活性剤としては、市販品を用いることができ、例えば、KF-618、KF-642、KF-643(信越化学工業株式会社)、EMALLEX-SS-5602、SS-1906EX(日本エマルジョン株式会社)、FZ-2105、FZ-2118、FZ-2154、FZ-2161、FZ-2162、FZ-2163、FZ-2164(東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社)、BYK-33、BYK-387(ビックケミー株式会社)、TSF4440、TSF4452、TSF4453(東芝シリコン株式会社)などが挙げられる。

40

【0053】

前記フッ素系界面活性剤としては、フッ素置換した炭素数が2~16の化合物が好ましく、フッ素置換した炭素数が4~16である化合物がより好ましい。

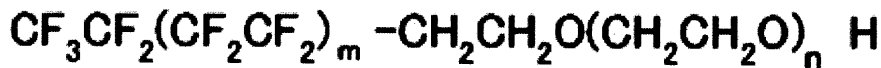
フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、及びパーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物などが挙げられる。これらの中でも、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物は起泡性が少ないため好ましく、特に一般式(F-1)及び一般式(F-2)

50

で表わされるフッ素系界面活性剤が好ましい。

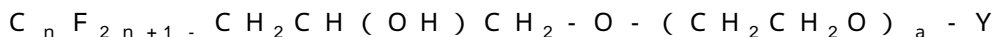
【化2】

一般式 (F-1)



上記一般式 (F-1) で表される化合物において、水溶性を付与するために m は 0 ~ 10
0 の整数が好ましく、 n は 0 ~ 40 の整数が好ましい。

一般式 (F-2)



上記一般式 (F-2) で表される化合物において、 Y は H 、又は $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ で n は 1
~ 6 の整数、又は $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 - \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ で n は 4 ~ 6 の整数、又は C
 pH_{2p+1} で p は 1 ~ 19 の整数である。 a は 4 ~ 14 の整数である。

上記のフッ素系界面活性剤としては市販品を使用してもよい。この市販品としては、
例えば、サーフロン S-111、S-112、S-113、S-121、S-131、S-
132、S-141、S-145 (いずれも、旭硝子株式会社製)；フルード FC-
93、FC-95、FC-98、FC-129、FC-135、FC-170C、FC-
430、FC-431 (いずれも、住友スリーエム株式会社製)；メガファック F-47
0、F-1405、F-474 (いずれも、大日本インキ化学工業株式会社製)；ゾニ-
ル (Zonyl) TBS、FSP、FSA、FSN-100、FSN、FSO-100、
FSO、FS-300、UR (いずれも、DuPont 社製)；FT-110、FT-2
50、FT-251、FT-400S、FT-150、FT-400SW (いずれも、株
式会社ネオス社製)、ポリフォックス PF-136A、PF-156A、PF-151N
、PF-154、PF-159 (オムノバ社製)、ユニダイン DSN-403N (ダイキ
ン工業株式会社製) などが挙げられ、これらの中でも、良好な印字品質、特に発色性、紙
に対する浸透性、濡れ性、均染性が著しく向上する点から、DuPont 社製の FS-
300、株式会社ネオス製の FT-110、FT-250、FT-251、FT-400
S、FT-150、FT-400SW、オムノバ社製のポリフォックス PF-151N 及
びダイキン工業株式会社製のユニダイン DSN-403N が特に好ましい。

【0054】

インク中における界面活性剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選
択することができるが、濡れ性、吐出安定性に優れ、画像品質が向上する点から、0.0
01 質量% 以上 5 質量% 以下が好ましく、0.05 質量% 以上 5 質量% 以下がより好まし
い。

【0055】

< 消泡剤 >

消泡剤としては、特に制限はなく、例えば、シリコン系消泡剤、ポリエーテル系消泡
剤、脂肪酸エステル系消泡剤などが挙げられる。これらは、1 種を単独で用いても、2 種
以上を併用してもよい。これらの中でも、破泡効果に優れる点から、シリコン系消泡剤
が好ましい。

【0056】

< 防腐防黴剤 >

防腐防黴剤としては、特に制限はなく、例えば、1, 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 -
オンなどが挙げられる。

【0057】

< 防錆剤 >

防錆剤としては、特に制限はなく、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウムなどが
50

挙げられる。

【0058】

< pH調整剤 >

pH調整剤としては、pHを7以上に調整することが可能であれば、特に制限はなく、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミンなどが挙げられる。

【0059】

インクの物性としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、粘度、表面張力、pH等が以下の範囲であることが好ましい。

インクの25℃での粘度は、印字濃度や文字品位が向上し、また、良好な吐出性が得られる点から、5 mPa・s以上30 mPa・s以下が好ましく、5 mPa・s以上25 mPa・s以下がより好ましい。ここで、粘度は、例えば回転式粘度計（東機産業社製RE-80L）を使用することができる。測定条件としては、25℃で、標準コーンローター（1°34'×R24）、サンプル液量1.2 mL、回転数50 rpm、3分間で測定可能である。

インクの表面張力としては、記録媒体上で好適にインクがレベリングされ、インクの乾燥時間が短縮される点から、25℃で、35 mN/m以下が好ましく、32 mN/m以下がより好ましい。

インクのpHとしては、接液する金属部材の腐食防止の観点から、7～12が好ましく、8～11がより好ましい。

【0060】

< 前処理液 >

前処理液は、凝集剤、有機溶剤、水を含み、必要に応じて界面活性剤、消泡剤、pH調整剤、防腐防黴剤、防錆剤等を含みても良い。

有機溶剤、界面活性剤、消泡剤、pH調整剤、防腐防黴剤、防錆剤は、インクに用いる材料と同様の材料を使用でき、その他、公知の処理液に用いられる材料を使用できる。

凝集剤の種類は特に限定されず、水溶性カチオンポリマー、酸、多価金属塩等が挙げられる。

【0061】

< 後処理液 >

後処理液は、透明な層を形成することが可能であれば、特に限定されない。後処理液は、有機溶剤、水、樹脂、界面活性剤、消泡剤、pH調整剤、防腐防黴剤、防錆剤等、必要に応じて選択し、混合して得られる。また、後処理液は、記録媒体に形成された記録領域の全域に塗布しても良いし、インク像が形成された領域のみに塗布しても良い。

【0062】

< 記録媒体 >

記録媒体としては特に制限はなく、普通紙、光沢紙、特殊紙、布などを用いることもできるが、非浸透性基材を用いても良好な画像形成が可能である。

前記非浸透性基材とは、水透過性、吸収性が低い表面を有する基材であり、内部に多数の空洞があっても外部に開口していない材質も含まれ、より定量的には、ブリストー（Bristow）法において接触開始から30 msec^{1/2}までの水吸収量が10 mL/m²以下である基材をいう。

前記非浸透性基材としては、例えば、塩化ビニル樹脂フィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリカーボネートフィルムなどのプラスチックフィルムを、好適に使用することができる。

【0063】

< 記録物 >

本発明のインク記録物は、記録媒体上に、本発明のインクを用いて形成された画像を有してなる。

インクジェット記録装置及びインクジェット記録方法により記録して記録物とすることができる。

10

20

30

40

50

【0064】

<記録装置、記録方法>

本発明のインクは、インクジェット記録方式による各種記録装置、例えば、プリンタ、ファクシミリ装置、複写装置、プリンタ/ファックス/コピー複合機、立体造形装置などに好適に使用することができる。

本発明において、記録装置、記録方法とは、記録媒体に対してインクや各種処理液等を吐出することが可能な装置、当該装置を用いて記録を行う方法である。記録媒体とは、インクや各種処理液が一時的にでも付着可能なものを意味する。

この記録装置には、インクを吐出するヘッド部分だけでなく、記録媒体の給送、搬送、排紙に係わる手段、その他、前処理装置、後処理装置と称される装置などを含むことができる。

10

記録装置、記録方法は、加熱工程に用いる加熱手段、乾燥工程に用いる乾燥手段を有しても良い。加熱手段、乾燥手段には、例えば、記録媒体の印字面や裏面を加熱、乾燥する手段が含まれる。加熱手段、乾燥手段としては、特に限定されないが、例えば、温風ヒーター、赤外線ヒーターを用いることができる。加熱、乾燥は、印字前、印字中、印字後などに行うことができる。

また、記録装置、記録方法は、インクによって文字、図形等の有意な画像が可視化されるものに限定されるものではない。例えば、幾何学模様などのパターン等を形成するもの、3次元像を造形するものも含まれる。

また、記録装置には、特に限定しない限り、吐出ヘッドを移動させるシリアル型装置、吐出ヘッドを移動させないライン型装置のいずれも含まれる。

20

更に、この記録装置には、卓上型だけでなく、A0サイズの記録媒体への印刷も可能とする広幅の記録装置や、例えばロール状に巻き取られた連続用紙を記録媒体として用いることが可能な連帳プリンタも含まれる。

記録装置の一例について図1乃至図2を参照して説明する。図1は同装置の斜視説明図である。図2はメインタンクの斜視説明図である。記録装置の一例としての画像形成装置400は、シリアル型画像形成装置である。画像形成装置400の外装401内に機構部420が設けられている。ブラック(K)、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)の各色用のメインタンク410(410k、410c、410m、410y)の各インク収容部411は、例えばアルミニウムラミネートフィルム等の包装部材により形成されている。インク収容部411は、例えば、プラスチック製の収容容器ケース414内に収容される。これによりメインタンク410は、各色のインクカートリッジとして用いられる。

30

一方、装置本体のカバー401cを開いたときの開口の奥側にはカートリッジホルダ404が設けられている。カートリッジホルダ404には、メインタンク410が着脱自在に装着される。これにより、各色用の供給チューブ436を介して、メインタンク410の各インク排出口413と各色用の吐出ヘッド434とが連通し、吐出ヘッド434から記録媒体へインクを吐出可能となる。

【0065】

この記録装置には、インクを吐出する部分だけでなく、前処理装置、後処理装置と称される装置などを含むことができる。

40

前処理装置、後処理装置の一態様として、ブラック(K)、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)などのインクの場合と同様に、前処理液や、後処理液を有する液体収容部と液体吐出ヘッドを追加し、前処理液や、後処理液をインクジェット記録方式で吐出する態様がある。

前処理装置、後処理装置の他の態様として、インクジェット記録方式以外の、例えば、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法による前処理装置、後処理装置を設ける態様がある。

【0066】

なお、インクの使用方法としては、インクジェット記録方法に制限されず、広く使用す

50

ることが可能である。インクジェット記録方法以外にも、例えば、ブレードコート法、グラビアコート法、パーコート法、ロールコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スライドコート法、ダイコート法、スプレーコート法などが挙げられる。

【0067】

本発明のインクの用途は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、印刷物、塗料、コーティング材、下地用などに応用することが可能である。さらに、インクとして用いて2次元の文字や画像を形成するだけでなく、3次元の立体像（立体造形物）を形成するための立体造形用材料としても用いることができる。

立体造形物を造形するための立体造形装置は、公知のものを使用することができ、特に限定されないが、例えば、インクの収容手段、供給手段、吐出手段や乾燥手段等を備えるものを使用することができる。立体造形物には、インクを重ね塗りするなどして得られる立体造形物が含まれる。また、記録媒体等の基材上にインクを付与した構造体を加工してなる成形加工品も含まれる。前記成形加工品は、例えば、シート状、フィルム状に形成された記録物や構造体に対して、加熱延伸や打ち抜き加工等の成形加工を施したものであり、例えば、自動車、OA機器、電気・電子機器、カメラ等のメーターや操作部のパネルなど、表面を加飾後に成形する用途に好適に使用される。

【実施例】

【0068】

以下に実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は下記実施例に何ら限定されるものではない。

また、以下の記載においては特に明記しない限り、「部」は「質量部」を示し、「%」は「質量%」を示す。

【0069】

< 微粒子分散体の調製 >

(実施例1)

まず、攪拌機、温度計、及び還流管を備えたセパラブルフラスコに、ポリマーポリオールとしてT-5650E（旭化成ケミカルズ社製）180部とPCL-309（ダイセル社製）20部、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸（以下DMPA、東京化成工業社製）38部、ポリイソシナートとしてイソホロンジイソシアネート（以下IPDI、東京化成工業社製）152部、トリエチルアミン100部（以下TEA、東京化成工業社製）、有機溶剤としてアセトン327部を、窒素を導入しながら仕込み、触媒（ジ（2-エチルヘキサン酸）スズ（II）（シグマアルドリッチ社製）を1滴加え、その後昇温して4時間還流し、ウレタンプレポリマーを得た。ウレタンプレポリマーにコア粒子として二酸化チタンP25（日本アエロジル社製）126部、トリエチレングリコールモノメチルエーテル87部を加えて1時間攪拌し、二酸化チタンを完全に溶媒に濡らした後、メディア型分散機ラボスター（アシザワファインテック社製、ジルコニアビーズ = 0.1mm）で10パス分散させたのち、超音波分散機UP400S（ヒルシャー社製）で30分間分散をかけたのち、300rpmの速度で攪拌しながら水1144部をゆっくり加えて微粒子化し、30分間加熱攪拌した後、伸長剤のポリアミンとしてジエチレントリアミン（東京化成工業社製）10部を加え、2時間加熱攪拌した。最後に有機溶剤を除去し、目開き5μmのメンブレンフィルターで粗大粒子を除去し、[微粒子分散体1]を得た。

【0070】

上記の微粒子分散体の調製に使用した原料を示すと以下の通りである。

- ・ポリマーポリオール（T-5650E：旭化成ケミカルズ社製） 180部
- ・PCL-30（ポリカプロラクトントリオール：ダイセル社製） 20部
- ・DMPA： 38部
（2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸、東京化成工業社製）
- ・IPDI（イソホロンジイソシアネート：東京化成工業社製）： 152部
- ・TEA（トリエチルアミン：東京化成工業社製） 100部

・アセトン：	3 2 7 部	
・二酸化チタン [P 2 5 (日本アエロジル社製)]：	1 2 6 部	
・トリエチレングリコールモノメチルエーテル：	8 7 部	
・水：	1 1 4 4 部	

【 0 0 7 1 】

(実施例 2)

実施例 1 において、以下を変更した以外実施例 1 と同じ方法で [微粒子分散体 2] を得た。

・ D M P A：	1 7 部	
・ I P D I：	1 0 8 部	10
・ T E A：	1 2 部	
・アセトン：	2 2 5 部	
・二酸化チタン [S J R - 4 0 0 S (テイカ社製)]：	8 5 部	
・水：	7 9 0 部	

【 0 0 7 2 】

(実施例 3)

実施例 1 において、以下を変更した以外は実施例 1 と同じ方法で [微粒子分散体 3] を得た。

・ポリマーポリオール (T - 5 6 5 0 J：旭化成ケミカルズ社製)：	3 6 部	
・ P C L - 3 0 9：	4 部	20
・ D M P A：	0 . 8 部	
・ I P D I：	1 6 部	
・ T E A：	0 . 5 部	
・アセトン：	2 3 8 部	
・二酸化チタン [S J R - 4 0 0 S (テイカ社製)]	4 3 3 部	
・トリエチレングリコールモノメチルエーテル：	8 8 部	
・水：	9 1 2 部	

メディア型分散機：分散時間 0 . 5 時間

超音波分散機：分散処理なし

【 0 0 7 3 】

(実施例 4)

実施例 1 において、以下を変更した以外は実施例 1 と同じ方法で [微粒子分散体 4] を得た。

・ポリマーポリオール (T - 5 6 5 0 J：旭化成ケミカルズ社製)：	4 5 部	
・ P C L - 3 0 9：	5 部	
・ D M P A：	4 部	
・ I P D I：	3 3 部	
・ T E A：	9 . 5 部	
・アセトン：	2 6 4 部	
・二酸化チタン (S J R - 4 0 0 S (テイカ社製))：	3 5 3 部	40
・トリエチレングリコールモノメチルエーテル：	3 5 部	
・水：	8 4 5 部	

【 0 0 7 4 】

(実施例 5)

実施例 1 において、以下を変更した以外は実施例 1 と同じ方法で [微粒子分散体 5] を得た。

・ポリマーポリオール (T - 5 6 5 0 J：旭化成ケミカルズ社製)：	1 6 2 部	
・ P C L - 3 0 9：	1 8 部	
・ D M P A：	3 4 部	
・ I P D I：	1 1 0 部	50

・ T E A :	7 7 部
・ アセトン :	2 6 7 部
・ 二酸化チタン [S J R - 4 0 0 S (テイカ社製)] :	1 0 2 部
・ トリエチレングリコールモノメチルエーテル :	6 8 部
・ 水 :	9 3 5 部

【 0 0 7 5 】

(実施例 6)

実施例 1 において、以下を変更した以外は実施例 1 と同じ方法で [微粒子分散体 6] を得た。

・ ポリマーポリオール (T - 5 6 5 0 J (旭化成ケミカルズ社製)) :	3 6 部	10
・ P C L - 3 0 9 :	4 部	
・ D M P A :	7 . 6 部	
・ I P D I :	3 0 部	
・ T E A :	7 部	
・ アセトン :	2 0 6 部	
・ アルミナ粒子 [アルペースト 2 1 7 2 (東洋アルミニウム社製)] :	3 0 6 部	
・ トリエチレングリコールモノメチルエーテル :	5 1 部	
・ 水 :	7 2 6 部	

ビーズミル分散機 : パス回数 1 5 0 パス

超音波分散機 : 1 時間

20

超音波分散機の後再度ビーズミル分散機にて 2 0 パス追加分散を行った。

【 0 0 7 6 】

(比較例 1)

特許文献 3 に従って、還流管、ガス導入装置、温度計および攪拌装置を取り付けた 5 0 0 m l セパラブルフラスコに、ジエチレングリコールモノブチルエーテル (以下「 B C 」と略記) を 1 9 8 部、ヨウ素を 1 部、 2 , 2 ' - アゾビス (4 - メトキシ - 2 , 4 - ジメチルパレロニトリル) (以下「 V - 7 0 」と略記) を 3 . 7 部、トリシクロデシルメタクリレート (商品名 : F M - 5 1 3 M、日立化成社製、ホモポリマー T g = 1 7 3 、以下「 T C D M A 」と略記) を 6 6 部、さらに触媒としてジフェニルメタンを 0 . 1 7 部仕込んだ。窒素を流しながら 4 5 で 5 時間重合し、A ポリマーブロックの溶液を得た。次いで、重合の温度を 4 0 に低下させ、上記で得た A ポリマーブロックの溶液に、T C D M A を 4 4 . 0 部、メタクリル酸 (以下「 M A A 」と略記) を 1 7 . 2 部、V - 7 0 を 1 . 2 部添加した。そして 4 時間重合し、次いで 7 0 に加温して 1 時間重合することで B ポリマーブロックを形成して、A - B ブロックコポリマーの溶液を得た。得られた A - B ブロックコポリマーの溶液の固形分は 4 1 . 2 % であり、その固形分から算出した B ポリマーブロックの重合率はほぼ 1 0 0 % であった。また、A - B ブロックコポリマーの M n は 9 , 5 0 0 であった。

30

【 0 0 7 7 】

上記で得た [A - B ブロックコポリマー] を 1 3 6 . 4 部、ブチルカルビトールを 1 6 3 . 6 部、白色顔料である酸化チタンからなる C . I . ピグメントホワイト 6 (商品名 : J R - 4 0 5、テイカ社製) を 4 5 0 部、配合し、攪拌翼で 1 時間攪拌した。次いで、ラポスター (アシザワファインテック社製) にて十分顔料を分散させ、油性顔料分散液を得た。このときの油性顔料分散液中に分散されている顔料の平均粒子径は 2 8 0 n m であった。次いで、上記で得た油性顔料分散液 7 0 0 部をディスパーにて攪拌しながら、水酸化カリウムが 4 . 0 部、水が 3 4 1 部からなる混合液を徐々に添加して、中和を行い、相転換した。次いで、再度ラポスターにて十分顔料を分散させ、水性顔料分散液を得、次いで、目開き 5 μ m フィルターにて粗大粒子を除去し [微粒子分散体 7] を得た。

40

【 0 0 7 8 】

(比較例 2)

実施例 1 において、以下を変更した以外は実施例 1 と同じ方法で [微粒子分散体 8] を

50

得た。

・ポリマーポリオール [T - 5 6 5 0 J (旭化成ケミカルズ社製)] :	3 6 部	
・ P C L - 3 0 9 :	4 部	
・ D M P A :	7 . 6 部	
・ I P D I :	3 0 部	
・ T E A :	5 部	
・アセトン:	2 0 6 部	
・二酸化チタン: S J R - 4 0 0 S :	2 9 9 部	
・トリエチレングリコールモノメチルエーテル:	5 1 部	
・水:	1 4 0 2 部	10

ビーズミル分散機: 処理なし

超音波分散機: 処理なし

【 0 0 7 9 】

(比較例 3)

比較例 2 において、以下を変更した以外は実施例 1 と同じ方法で [微粒子分散体 9] を得た。

・二酸化チタン (P 2 5) : 2 9 9 部

ビーズミル分散機: 1 0 0 パス

超音波分散機: 2 時間

超音波分散の後にビーズミル分散機で 2 0 パス追加処理を行った。

20

【 0 0 8 0 】

[評価]

< 動的光散乱法による平均粒子径測定 >

本発明における平均粒子径は動的光散乱法 (E L S Z - 1 0 0 0 、大塚電子社製) によって測定した平均粒子径である。

【 0 0 8 1 】

< 酸価 >

本発明における酸価は得られた樹脂またはプレポリマーを T H F / D M F 溶媒に完全溶解させた後、0 . 1 M 水酸化カリウムエタノール溶液との適定から求めた。指示薬としてフェノールフタレインを使用した。また計算には 1 5 0 で 2 時間乾燥させた樹脂分散液の固形分濃度を使用した。

30

【 0 0 8 2 】

< 中和度 >

本発明における中和度とは酸価に対して処方する中和剤のモル比である。中和度 1 0 0 % とは酸価に対して同じモル量の中和剤を加えることを意味し、3 0 0 % とは 3 倍モル量の中和剤を加えることを意味する。

【 0 0 8 3 】

< インク化 >

前記で得られた微粒子分散体 1 ~ 9 を用いて下記の処方によりインク 1 ~ 9 を調製した。

40

・コア粒子	8 . 0 0 部	
(微粒子分散体換算で 1 6 6 部、固形分濃度: 4 8 %、P : R = 1 0 : 9 0)		
・ 1 , 2 プロパンジオール (和光純薬)	8 . 8 2 部	
・ 1 , 3 プロパンジオール (和光純薬)	0 . 5 7 部	
・ 3 - メトキシ - 3 - メチル - 1 - ブチルアセテート (東京化成工業社製)	1 . 6 2 部	
・トリプロピレングリコールモノメチルエーテル (東京化成工業社製)	6 . 0 7 部	
・ W E T - 2 7 0 (エポニック社製)	0 . 4 7 部	
・エンバイロジェム A D 0 1 (エアープロダクツ社製)	0 . 2 4 部	
・防腐剤防カビ剤 P r o x e l L V (ロンザ社製)	0 . 0 2 部	
・ベンゾトリアゾール	0 . 0 1 部	50

- ・ 2 - シクロヘキシルアミノエタンスルホン酸 (CHES) 0.01部
- ・ 2 - アミノ - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール (AEPD) 0.05部
- ・ イオン交換水 58部

【0084】

なお、微粒子分散体における「固形分濃度」は、微粒子分散体 2 g をアルミカップに採取し、150 2時間乾燥させたときの重量変化から算出した。

また、P : R は、TGA (熱重量測定装置) を用いて下記の測定条件により樹脂および顔料量を測定した。

(測定条件)

室温 ~ 120 : 50 / min、50分保持後の重量 : M1

120 ~ 500 : 50 / min、30分保持後の重量 : M2

P : R = M2 : (M2 - M1)

10

【0085】

インク 1 ~ 9 について、下記の評価項目について評価を行った。

評価結果を表 1 に示す。

なお、表中「P」は「コア粒子」を表し、Rは「ポリウレタン樹脂」を表し、「P : R」は複合粒子を 100部とした場合の「コア粒子」と「ポリウレタン樹脂」との質量部比を示す。

【0086】

< 隠蔽性 >

20

隠蔽性はインクをバーコーダーで塗布し、60 で 1 分間乾燥させた塗膜を分光測色計を使い、60度L*の値で評価した。バーコーダーはNo. 3 (膜厚 6 μm)、分光測色計CM-2500c (コニカミノルタ社製)、基盤にはPETフィルムを使用した。測定は黒紙の上に塗膜フィルムを置いて測定を行った。

(評価基準)

: 65 以上

: 50 以上 65 未満

x : 50 未満

【0087】

< 沈降性 >

30

沈降性は分光光度計 (日本分光社製) にて評価した。密閉式光学セル (光路長 1 cm) にインクを完全に充填し、透過率の変化を観察した。48時間後の透過率および、47時間静置時から48時間静置時までの1時間あたりの透過率の変化から以下の要領で評価した。

: 透過率が70%以下、かつ1時間あたりの変化量が0~5%のもの

: 透過率が70%超80%以下でかつ1時間あたりの変化量が0~5%のもの
もしくは透過率が70%以下で1時間あたりの変化率が5%を超えるもの

x : 透過率が80%を超えているもの

もしくは透過率が80%以下で1時間あたりの変化量が5%を超えるもの

【0088】

40

< 再分散性 >

再分散性は静止後のサンプルをタッピングし、液上部の固形分濃度が静止前の固形分濃度に等しくなるまでのタッピング回数で評価した。

なお、本発明における再分散エネルギーとはタッピング5回での衝撃エネルギーを意味する。

ガラス容器としてラボランサンプル管瓶 (ラボラン社製 No. 7) に50gのインクを測り入れ、2日間室温環境下で静止させた。静止後のサンプルをタッピング試験機にて10cmの高さから5回タッピングを行い、液上部の固形分濃度を測定した。

固形分濃度は静止前の固形分濃度に対して±2%に達するまでのタッピング回数を5回単位で評価した。

50

液上部の固形分濃度は、液表面の0～2mmから上澄み液2gを測り取り、150で2時間乾燥させたときの質量変化量から下記の計算式により算出した。

$$\text{固形分濃度} = \text{乾燥後質量} / \text{乾燥前質量}$$

またガラス容器の質量が少なからず変動するため、容器質量を50gになるように容器上部に重りを貼り付け重さを調整し、50gとした。したがってサンプルおよび容器の合計質量は100gに相当する。タッピングによる位置エネルギーがすべて衝撃エネルギーとして分散に使われると仮定すると、タッピング5回での衝撃エネルギーはおよそ10J/gに相当する。

(評価基準)

: 10J/g以下(5回以下)

: 10J/g超20J/g以下(6回以上10回以下)

x: 20J/g超(11回以上)

10

【0089】

<耐熱保存性>

耐熱保存性は60で2週間保管後の粘度変化率で評価した。保管前の粘度に対する保管後の粘度の比を以下の要領で評価した。

$$\text{粘度変化率}(\%) = (\text{保管後粘度} / \text{保管前粘度}) \times 100$$

(評価基準)

: 90%以上110%以下

: 80%以上～90%未満、もしくは、110%超120%以下

x: 80%未満、もしくは120%超

20

【0090】

<耐擦過性>

擦過性は隠蔽性と同様の方法で塗膜、乾燥させた塗膜をクロックメーター(大栄科学精器製作所製)を用いて綿布で画像部を10回擦ったときのL*の変化量で評価した。

$$L^* = L^*(\text{擦過前}) - L^*(\text{擦過後})$$

(評価基準)

: L* = 0以上、5未満

: L* = 5以上、10未満

x: L* = 10以上

30

【0091】

【表 1】

実施例 No.	微粒子分散体							インク					
	微粒子分散体 No.	被覆樹脂	コア粒子 種類	動的光散乱 粒子径 (nm)	酸価 (mgKOH/g)	中和度 (%)	P : R	インク No.	隠蔽性	沈降性	再分散性	耐熱 保存性	耐擦過性
実施例1	微粒子分散体1	ウレタン樹脂	P25	50	60	350	10:90	インク1	○	◎	◎	○	◎
実施例2	微粒子分散体2	ウレタン樹脂	400M	220	20	100	50:50	インク2	◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	微粒子分散体3	ウレタン樹脂	大粒径チタン	400	5	80	70:30	インク3	◎	○	○	◎	○
実施例4	微粒子分散体4	ウレタン樹脂	400M	220	20	300	60:40	インク4	◎	◎	◎	◎	◎
実施例5	微粒子分散体5	ウレタン樹脂	400M	240	40	100	30:70	インク5	◎	◎	◎	◎	◎
実施例6	微粒子分散体6	ウレタン樹脂	アルミナ	300	40	120	60:40	インク6	◎	◎	◎	◎	◎
比較例1	微粒子分散体7	アクリル樹脂	400M	220	90	100	77:23	インク7	◎	○	×	○	×
比較例2	微粒子分散体8	ウレタン樹脂	400M	500	40	90	90:10	インク8	◎	×	○	○	○
比較例3	微粒子分散体9	ウレタン樹脂	P25	40	40	90	20:80	インク9	×	◎	○	○	○

【符号の説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 9 2 】

- 4 0 0 画像形成装置
- 4 0 1 画像形成装置の外装
- 4 0 1 c 装置本体のカバー
- 4 0 4 カートリッジホルダ
- 4 1 0 メインタンク
- 4 1 0 k、4 1 0 c、4 1 0 m、4 1 0 y ブラック (K)、シアン (C)、マゼンタ (M)、イエロー (Y) の各色用のメインタンク
- 4 1 1 インク収容部
- 4 1 3 インク排出口
- 4 1 4 収容容器ケース
- 4 2 0 機構部
- 4 3 4 吐出ヘッド
- 4 3 6 供給チューブ

10

【 先行技術文献 】

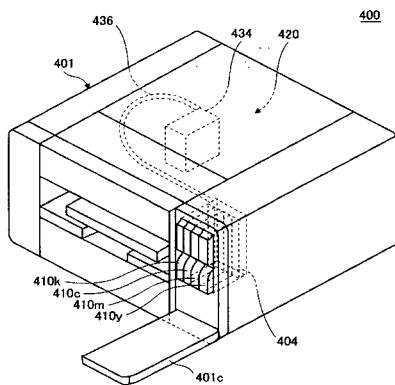
【 特許文献 】

【 0 0 9 3 】

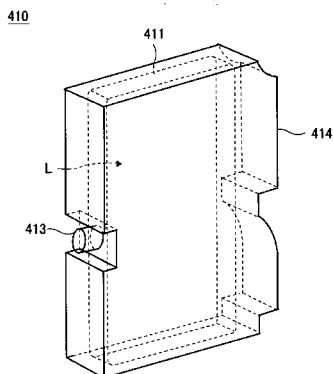
- 【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 0 - 1 7 4 1 0 0 号 公 報
- 【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 1 - 7 9 8 9 5 号 公 報
- 【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 4 - 4 0 5 5 3 号 公 報
- 【 特許文献 4 】 特開 平 1 1 - 1 9 9 7 8 3 号 公 報

20

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 4 1 M 5/00 (2006.01) B 4 1 M 5/00 E

(72)発明者 関口 聖之
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 藤田 勇祐
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 2C056 EA14 EE18 FB02 FC01
2H186 BA08 DA09 FB15 FB16 FB17 FB18 FB25 FB29 FB30 FB31
FB48 FB56
4J039 AE04 BA00 BA06 BA13 BE12 EA44 EA46 FA02 GA24