

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6108901号  
(P6108901)

(45) 発行日 平成29年4月5日(2017.4.5)

(24) 登録日 平成29年3月17日(2017.3.17)

(51) Int.Cl.

F 1

**B 4 1 M** 5/00 (2006.01)  
**B 4 1 J** 2/01 (2006.01)  
**C 0 9 D** 11/00 (2014.01)

B 4 1 M	5/00	1 0 0
B 4 1 M	5/00	1 3 2
B 4 1 M	5/00	1 2 0
B 4 1 J	2/01	1 2 3
B 4 1 J	2/01	5 0 1

請求項の数 12 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-62947 (P2013-62947)  
(22) 出願日 平成25年3月25日 (2013.3.25)  
(65) 公開番号 特開2013-226822 (P2013-226822A)  
(43) 公開日 平成25年11月7日 (2013.11.7)  
審査請求日 平成28年3月22日 (2016.3.22)  
(31) 優先権主張番号 特願2012-70105 (P2012-70105)  
(32) 優先日 平成24年3月26日 (2012.3.26)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(74) 代理人 100126240  
弁理士 阿部 琢磨  
(74) 代理人 100124442  
弁理士 黒岩 創吾  
(72) 発明者 下村 直史  
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 倉林 豊  
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 野田 定文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像記録方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

インクを中間転写体に付与して中間画像を記録する工程、及び、前記中間画像を加熱して記録媒体に転写する工程を有する画像記録方法であって、

前記インクが、色材、並びに、結晶性樹脂で構成されるコア部分及び非晶性樹脂で構成されるシェル部分を有する樹脂微粒子を含有し、

前記転写工程において、前記中間画像を加熱する温度が、前記コア部分を構成する前記結晶性樹脂の融点以上であり、かつ、前記シェル部分を構成する前記非晶性樹脂のガラス転移点以上であることを特徴とする画像記録方法。

## 【請求項 2】

前記インク中の前記樹脂微粒子に占める、前記シェル部分の割合(質量%)が、前記コア部分の割合(質量%)に対して、質量比率で0.12倍以上9.00倍以下である請求項1に記載の画像記録方法。

## 【請求項 3】

前記インク全質量を基準とした、前記樹脂微粒子の含有量(質量%)が、前記色材の含有量(質量%)に対して、質量比率で0.5倍以上20.0倍以下である請求項1又は2に記載の画像記録方法。

## 【請求項 4】

前記コア部分を構成する前記結晶性樹脂が、アルキル鎖の炭素数が12以上である(メタ)アクリル酸アルキルエステルの重合体である請求項1乃至3の何れか1項に記載の画

像記録方法。

**【請求項 5】**

前記シェル部分を構成する前記非晶性樹脂が、アルキル鎖の炭素数が 1 以上 11 以下である（メタ）アクリル酸アルキルエステルの重合体である請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の画像記録方法。

**【請求項 6】**

前記インクは、インクジェット方式で前記中間転写体に付与される請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の画像記録方法。

**【請求項 7】**

前記結晶性樹脂は、アルキル鎖の炭素数が 12 以上である（メタ）アクリル酸アルキルエステルの重合体、オレフィンの重合体、オレフィンと酢酸ビニルの共重合体、及びオレフィンと（メタ）アクリル酸の共重合体から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 乃至 6 の何れか 1 項に記載の画像記録方法。 10

**【請求項 8】**

前記非晶性樹脂は、アルキル鎖の炭素数が 1 以上 11 以下である（メタ）アクリル酸アルキルエステルの重合体、環状構造を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルの重合体、芳香族ビニル化合物の重合体、及びポリウレタン樹脂から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 乃至 7 の何れか 1 項に記載の画像記録方法。

**【請求項 9】**

前記中間画像を加熱する温度が 25 以上 200 以下である請求項 1 乃至 8 の何れか 1 項に記載の画像記録方法。 20

**【請求項 10】**

前記中間画像を加熱することによって、前記結晶性樹脂が液体状態に変化し、前記非晶性樹脂がゴム状態に変化する請求項 1 乃至 9 の何れか 1 項に記載の画像記録方法。

**【請求項 11】**

前記画像記録方法が、さらに液体組成物を中間転写体に付与する工程を有し、前記インクを中間転写体に付与して中間画像を記録する工程は、前記液体組成物が付与された中間転写体に、前記インクを付与して中間画像を記録する工程である請求項 1 乃至 10 の何れか 1 項に記載の画像記録方法。

**【請求項 12】**

前記液体組成物は、インクの成分を析出または凝集する反応剤を含有する請求項 11 に記載の画像記録方法。 30

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は画像記録方法に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

中間転写体に、インクを付与して中間画像を記録し、この中間画像を記録媒体に転写して画像を記録する方法（以下、「中間転写型画像記録方法」ともいう）が知られている。近年では、高速記録への需要の高まりに伴い、速い転写速度においても高いレベルの画質の画像が得られるような中間転写型画像記録方法が検討されている。中間転写型画像記録方法において、得られる画像の画質に大きく影響するのが、中間転写体から記録媒体への中間画像の転写効率である。従来、この転写効率を改善するために、樹脂微粒子を含有するインクを用いる方法が検討されている（特許文献 1）。特許文献 1 には、最低造膜温度が 50 以上の樹脂微粒子を含有するインクを用い、転写する際に、前記最低造膜温度以上に加熱することで、転写効率が改善することが開示されている。 40

**【先行技術文献】**

**【特許文献】**

**【0003】**

【特許文献 1】特開平 7 - 32721 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、本発明者らの検討によると、特許文献 1 に記載の樹脂微粒子を含有するインクを用い、速い転写速度で記録した場合、近年求められるような高いレベルの画質の画像が得られなかつた。したがつて、本発明の目的は、速い転写速度で記録しても得られる画像の画質が高いような、転写効率の高い画像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】

【0005】

上記の目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明にかかる画像記録方法は、インクを中間転写体に付与して中間画像を記録する工程、及び、前記中間画像を加熱して記録媒体に転写する工程を有し、前記インクが、色材、並びに、結晶性樹脂で構成されるコア部分及び非晶性樹脂で構成されるシェル部分を有する樹脂微粒子を含有し、前記転写工程において、前記中間画像を加熱する温度が、前記コア部分を構成する前記結晶性樹脂の融点以上であり、かつ、前記シェル部分を構成する前記非晶性樹脂のガラス転移点以上であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、転写効率の高い画像記録方法を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図 1】示唆走査熱量測定から得られた温度 - 熱流曲線におけるガラス転移点及び融点を示した図である。

20

【図 2】本発明に用いられる記録装置の構成の一例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、好適な実施の形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。本発明者らは先ず、中間転写型画像記録方法において、高い転写効率を得るために必要な特性を検討した。その結果、(1) 中間画像が強固であること、及び、(2) 中間画像の記録媒体に対する接着力が高すこと、の 2 つの性質を併せ持つことが必要であることが分かった。上記(1)の性質により、中間転写体から記録媒体に転写される際に、中間画像の一部のみが転写されるような現象が起きにくくなる。また、上記(2)の性質により、記録媒体への中間画像の転写が容易になる。本発明者らが、これらの(1)及び(2)の性質を達成するためにインクに使用する樹脂微粒子に必要な条件を種々検討したところ、転写工程において前記中間画像を加熱する温度(以下、「転写温度」ともいう)における樹脂微粒子の状態が非常に重要であるとの結論に至つた。これを以下に詳述する。

30

【0009】

先ず、加熱された際の樹脂の状態の変化について説明する。樹脂は、分子が規則正しく配列する状態(結晶状態)と、分子が規則正しく配列せず、球状になつたり絡まつたりして存在する状態(非晶状態)の 2 つの状態に大別される。一般的に、この結晶状態の部分と非晶状態の部分が混在しているものを「結晶性樹脂」といい、結晶状態の部分が少ないもの、又は、結晶状態の部分を持たないものを「非晶性樹脂」という。尚、非晶状態の部分を持たず、結晶状態の部分のみを有するような樹脂を合成することは非常に難しく、樹脂は上記結晶性樹脂及び上記非晶性樹脂の何れかに分類される。

40

【0010】

結晶性樹脂と非晶性樹脂では、温度変化に伴う状態変化が大きく異なつてゐる。結晶性樹脂は、温度の上昇に伴い、ガラス状態～ゴム状態～液体状態と明確に変化する。それぞれの状態の変化点が、ガラス転移点( $T_g$ )、融点( $T_m$ )である。一方、非晶性樹脂は、 $T_g$ を境に、ガラス状態からゴム状態に変化した後、更に加熱していくと、徐々に液体

50

状態となっていくか、分子状態に分解していくため、ゴム状態から液体状態への明確な変化点 ( $T_m$ ) を有さない。このように結晶性樹脂と非晶性樹脂とで、温度変化に伴う状態変化が大きく異なる理由は以下の通りである。結晶性樹脂及び非晶性樹脂の何れにおいても、ガラス状態からゴム状態への状態変化は、樹脂の有する非結晶状態の部分の運動性が変化することによって起きる。その後、更に加熱していくと、結晶性樹脂及び非晶性樹脂共に、ゴム状態から液体状態への変化が起きるが、結晶性樹脂は、固く結び付いた結晶格子を破るのに一定以上の熱エネルギー（これが、 $T_m$ に相当する）が必要なのに対し、非晶性樹脂は結晶格子が存在せず、加熱により熱運動が大きくなるにつれて、球状になつたり絡まつたりしていた分子が徐々に解けていくことで液体状態となるため、明確な  $T_m$  を有さない。また、一般的に、非晶性樹脂の  $T_g$  は、結晶性樹脂の  $T_g$  より高い。これは、  
10 非晶性樹脂は、非晶状態の部分の運動性を変化させるために必要な熱エネルギー（これが、 $T_g$  に相当する）が、結晶性樹脂と比べて相対的に大きいからである。尚、樹脂の  $T_g$  や  $T_m$  は、示唆走査熱量測定装置 (DSC) を用いて測定することができる。具体的に、図 1 に示したような、DSC 測定から得られた温度 - 熱流曲線において、(a) のようにベースラインが段差となる温度をガラス転移点 ( $T_g$ ) とし、(b) のように吸熱ピーク（谷のピーク）が現れる温度を融点 ( $T_m$ ) と判断する。DSC 測定の詳細な測定条件は後述する。

#### 【0011】

本発明者らは、様々な結晶性の樹脂微粒子や非晶性の樹脂微粒子について、温度変化に伴う状態変化と、その性質の関係について検討を行ったところ、以下の知見を得た。結晶性の樹脂微粒子を含有するインクを用いて中間転写体に中間画像を記録し、樹脂微粒子の  $T_m$  以上の転写温度に加熱して転写したとき、即ち、液体状態の結晶性の樹脂微粒子を転写したとき、画像の転写効率は低かった。そこで、転写後の中間転写体の状態を観察したところ、中間転写体に中間画像の一部が残留していた。しかしながら、転写された一部の画像と記録媒体との接着力は非常に高かった。これは、上記(1)の性質が弱く、上記(2)  
20 の性質が強いためと考えられる。

#### 【0012】

一方、非晶性の樹脂微粒子を含有するインクを用いて中間転写体に中間画像を記録し、樹脂微粒子の  $T_g$  以上の転写温度に加熱して転写したとき、即ち、ゴム状態の非晶性の樹脂微粒子を転写したとき、記録媒体に転写する場合と転写しない場合があり、平均値としての画像の転写効率は低かった。しかし、転写しない場合は、中間転写体に中間画像の一部が残留するのではなく、中間画像全体が残留することが多かった。また、転写された画像と記録媒体の接着力は低かった。これは、上記(1)の性質が強く、上記(2)の性質が弱いためと考えられる。  
30

#### 【0013】

以上より、上記(1)及び(2)の性質は互いにトレードオフの関係にあることが分かった。そこで、本発明者らは、結晶性の樹脂微粒子及び非晶性の樹脂微粒子の 2 種の樹脂微粒子を共に含有するインクを用いて中間転写体に中間画像を記録し、結晶性の樹脂微粒子の  $T_m$  以上、かつ、非晶性の樹脂微粒子の  $T_g$  以上の転写温度に加熱して転写すれば、それぞれの樹脂微粒子の好ましい性質を両立することができると考え、検討を行った。しかしながら、上記 2 種の樹脂微粒子を共に含有するインクを用いた場合とそれぞれの樹脂微粒子を単独に含有するインクを用いた場合とを比較したところ、転写効率は改善したものの、十分なレベルには達しておらず、高いレベルの画質の画像は得られなかった。本発明者らの検討によると、上記 2 種の樹脂微粒子を含有するインクを用いて中間画像を記録した場合、それぞれの樹脂微粒子は均一に分散しておらず、好ましい性質が両立しない部分が存在することが原因であると分かった。そこで、本発明者らが、樹脂微粒子の構成に着目し、種々の検討を行ったところ、本発明に至った。  
40

#### 【0014】

本発明において、インクに使用する樹脂微粒子は結晶性樹脂で構成されるコア部分及び非晶性樹脂で構成されるシェル部分を有するコアシェル構造を有し、かつ、中間画像を記  
50

録媒体に転写する際の転写温度が、前記コア部分を構成する前記結晶性樹脂の融点及び前記シェル部分を構成する前記非晶性樹脂のガラス転移点以上である。このような構成により、中間画像が記録媒体に転写される際に、樹脂微粒子のコア部分の結晶性樹脂が液体状態となり、シェル部分の非晶性樹脂がゴム状態となるため、上記(1)及び(2)の性質を両立することができる。これは、コアシェル構造として1つの樹脂微粒子内に2つの状態（液体状態及びゴム状態）の樹脂を共存させることで、中間画像内で均一に上記(1)及び(2)の性質を発現することができるためである。本発明者らの検討によると、コア部分の樹脂が液体状態となり、シェル部分の樹脂がゴム状態となるような本発明の構成が、非常に重要であることが分かった。これは、樹脂微粒子のうち、色材と接するシェル部分の樹脂がゴム状態であることで、中間画像において、色材に相互作用し、色材同士をつなぎとめる作用が働く。次いで、樹脂微粒子のコア部分の液体状態の樹脂によって、記録媒体との接着力が高まる作用が働く。これらの2つの作用によって、中間画像が一体となって記録媒体に転写されるため、転写効率が非常に高くなる。一方、コア部分とシェル部分の樹脂の状態が逆の場合（コア部分の樹脂がゴム状態であり、シェル部分の樹脂が液体状態）では、本発明の効果が得られないことが分かった。これは、転写温度に加熱された際に、液体状態のシェル部分が流出してしまい、樹脂微粒子の形状を保てなくなることが原因であると考えられる。

#### 【0015】

本発明者らが更に検討したところ、シェル部分の非晶性樹脂のT<sub>g</sub>が、コア部分の結晶性樹脂のT<sub>m</sub>より高いと、更に転写効率が向上し、好ましいことが分かった。シェル部分の樹脂のT<sub>g</sub>が、コア部分の樹脂のT<sub>m</sub>以下であると、シェル部分の樹脂が先に流動性をもつことで、樹脂微粒子の形状が保てなくなり、転写効率の向上効果が十分に得られない場合がある。

#### 【0016】

また、本発明において、樹脂微粒子に占める、シェル部分の非晶性樹脂の割合（質量%）は、コア部分の結晶性樹脂の割合（質量%）に対して、質量比率で0.12倍以上9.00倍以下であることが好ましい。0.12倍より小さいと、シェル部分の樹脂が相対的に少なく、上記色材同士をつなぎとめる作用が弱くなるため、転写効率の向上効果が十分に得られない場合がある。また、9.00倍より大きいと、コア部分の樹脂が相対的に少なく、上記記録媒体との接着力を高める作用が弱くなるため、転写効率の向上効果が十分に得られない場合がある。

#### 【0017】

上述のメカニズムをふまえると、特許文献1に記載の樹脂微粒子を含有するインクを用いた場合に高いレベルの画質の画像が得られなかつた理由は以下の通りであると考えられる。特許文献1において、樹脂微粒子は最低造膜温度（MFT）によって規定されている。MFTは、樹脂微粒子同士が融着し造膜するのに必要な最低温度であり、一般的にT<sub>g</sub>に近い値を示す。つまり、特許文献1において、MFT以上の転写温度に加熱した場合は、樹脂微粒子は液体状態で転写されるか（T<sub>m</sub> 転写温度の場合）、ゴム状態で転写されるか（T<sub>m</sub> > 転写温度の場合）の何れかである。したがって、上記(1)及び(2)の何れかの性質が十分でなく、高いレベルの画質の画像が得られなかつた。

#### 【0018】

##### 【画像記録方法】

本発明の画像記録方法は、インクを中間転写体に付与して中間画像を記録する工程（A）、及び、中間画像を加熱して記録媒体に転写する工程（B）を有する。前記工程（A）における、インクの中間転写体への付与手段としては、インクジェット方式を用いることが好ましい。特に、インクに熱エネルギーを作用させて記録ヘッドの吐出口からインクを吐出させる方がより好ましい。

#### 【0019】

前記工程（B）においては、中間転写体に記録された中間画像に記録媒体を接触させ、中間画像を転写温度に加熱して、中間転写体から記録媒体へと転写する。これにより、記

10

20

30

40

50

録媒体に画像を記録することができる。本発明において、記録媒体としては、一般的な印刷に用いられる紙だけでなく、布、プラスチック、フィルムなども広く包含される。また、本発明の画像記録方法に用いる記録媒体は、所望のサイズに予めカットされたものであっても、また、ロール状に巻かれたシートを用い、画像記録後に所望のサイズにカットされるものであってもよい。中間画像を転写温度に加熱する方法としては、ローラーを所定の転写温度に加熱しておく方法や、別途ヒーターを設ける方法が挙げられる。転写温度は、用いる樹脂微粒子に応じて設定することが好ましいが、25以上200以下であることが好ましい。中間画像を記録媒体に転写する際には、例えば加圧ローラーなどを使用し、中間転写体と記録媒体の両側から加圧することが好ましい。加圧することで、転写効率を向上することができる。このとき、多段階に加圧してもよい。また、上述の通り、近年では、高速記録への需要の高まりに伴い、速い転写速度においても高い転写効率を達成することができる求められる。したがって、本発明において、転写速度は1.0m/秒以上であることが好ましい。更に好ましくは、転写速度は2.0m/秒以上であることが更に好ましい。10

#### 【0020】

前記工程(A)の前又は後に、液体組成物を中間転写体に付与する工程を有してもよい。液体組成物には、インクの成分(色材や樹脂など)を析出・凝集させるような反応剤を含有させることができる。液体組成物の中間転写体への付与手段としては、インクジェット方式や、ローラーコーティング法、バーコーティング法、スプレーコーティング法などの塗布方式などが挙げられる。特に、塗布方式を用いることが好ましい。反応剤としては、具体的には、多価金属イオンや有機酸などが挙げられる。20

#### 【0021】

前記工程(B)の前に、記録した中間画像に含まれる過剰な液体成分を減少させる工程を有してもよい。液体成分を減少させる方法としては、従来用いられている方法を何れも使用することができる。具体的には、加熱する方法、低湿の空気を送風する方法、減圧する方法、吸収体を接触させる方法、及び、これらの方法を複数組み合わせた方法などが挙げられる。

#### 【0022】

前記工程(B)の後に、画像が転写された記録媒体を、ローラーなどで加圧する工程を有してもよい。加圧することで、画像の平滑性を高めることができる。また、画像が転写された記録媒体をローラーで加圧する際に、更に、ローラーを加熱しておくことが好ましい。加熱したローラーで加圧することで、画像の堅牢性を高めることができる。30

#### 【0023】

前記工程(B)の後に、中間転写体の表面を洗浄する工程を有してもよい。中間転写体を洗浄する方法としては、従来用いられている方法を何れも使用することができる。具体的には、洗浄液をシャワー状にして中間転写体に付与する方法、濡らしたモルトンローラーを中間転写体に当接させて払拭する方法、洗浄液面に中間転写体を接触させる方法、ワイパープレードで中間転写体の残留物を払拭する方法、各種エネルギーを中間転写体に付与する方法、及び、これらの方法を複数組み合わせた方法などが挙げられる。

#### 【0024】

図2は、本発明の画像記録方法に用いられる画像記録装置の一例を示す模式図である。図2に示す画像記録装置において、中間転写体10は、回転可能なドラム形状の支持部材12と、支持部材12の外周面上に配設された表層部材11とを備える。表層部材11は、例えば、シリコーンゴムとPETシートを構成材料として有する層状の部材である。この表層部材11は、両面粘着テープなどにより支持部材12の外周面上に固定されている。中間転写体10(支持部材12)は、回転軸13を中心として矢印方向(図の反時計回り)に回転駆動する。そして、中間転写体10の回転と同期して、中間転写体10の周囲に配置された各構成が作動するように構成されている。液体組成物を中間転写体に付与する工程を有する場合は、塗布ローラー14などによって、液体組成物を中間転写体10に塗布してもよい。インクは、インクジェット方式の記録ヘッド15から付与され、所望の4050

画像がミラー反転した中間画像が中間転写体10に記録される。この中間画像に含まれる過剰な液体成分を減少させる工程として、送風装置16や加熱ヒーター17を有してもよい。次いで、転写温度に加熱した加圧ローラー19を用いて、記録媒体18と中間転写体10を接触させることで、記録媒体18に中間画像が転写される。中間転写体の表面を洗浄する工程として、クリーニングユニット20を有してもよい。

#### 【0025】

##### 【インク】

本発明の画像記録方法に用いられるインクは、コア部分とシェル部分から構成されるコアシェル構造を有する樹脂微粒子を含有する。尚、以下「(メタ)アクリル酸」、「(メタ)アクリレート」と記載した場合は、それぞれ「アクリル酸、メタクリル酸」、「アクリレート、メタクリレート」を示すものとする。10

#### 【0026】

##### <コアシェル構造を有する樹脂微粒子>

本発明において、「樹脂微粒子」とは、粒径を有する状態でインク中に分散して存在する樹脂を意味する。本発明において、樹脂微粒子の50%累積体積平均粒径( $D_{50}$ )は、30nm以上500nm以下であることが好ましい。また、150nm以上300nm以下であることがより好ましい。後述する実施例においては、樹脂微粒子の $D_{50}$ は、以下の方法で測定する。樹脂微粒子分散体を純水で50倍(体積基準)に希釈し、UPA-EX150(日機装製)を使用して、SetZero:30s、測定回数:3回、測定時間:180秒、屈折率:1.5の測定条件で測定する。20

#### 【0027】

また、本発明において、「コアシェル構造を有する」とは、互いに異なる樹脂を構成成分として含むコア部分とシェル部分を有することを意味する。「異なる樹脂」とは、例えば、コア部分とシェル部分で、樹脂の平均分子量やガラス転移点や融点などの樹脂の物性値が異なっていてもよいし、樹脂を構成する単量体が異なっていてもよい。尚、コアシェル構造を有する樹脂微粒子が、2層の場合は、内側の層がコア部分、外側の層がシェル部分となるが、3層以上の場合は、最外層がシェル部分、それ以外の層がコア部分となる。このとき、コア部分の少なくとも1つの層が本発明の構成を満たす必要があるが、コア部分の全ての層が本発明の構成を満たすことが好ましい。

#### 【0028】

本発明において、インク中の樹脂微粒子の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として1.0質量%以上であることが好ましい。1.0質量%より小さいと、転写効率の向上効果が十分に得られない場合がある。また、インク中の樹脂微粒子の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として20.0質量%以下であることが好ましい。20.0質量%より大きいと樹脂微粒子が析出してしまう場合がある。30

#### 【0029】

また、インク中の樹脂微粒子の含有量(質量%)は、後述する色材のインク全質量を基準とした含有量(質量%)に対して、質量比率で0.5倍以上20.0倍以下であることが好ましい。上記の質量比率で0.5倍より小さいと、上記色材同士をつなぎとめる作用が十分に働かなくなるため、転写効率の向上効果が十分に得られない場合がある。また、上記の質量比率で20.0倍より大きいと、色材に対して樹脂微粒子の量が多いため、画像の鮮明性が十分に得られない場合がある。40

#### 【0030】

コアシェル構造を有する樹脂微粒子の合成方法は、従来用いられている合成方法を何れも使用することができる。具体的には、乳化剤の存在下でコア部分の単量体を重合することで、核となるコア粒子を合成した後、さらにシェル部分の単量体を重合するシード重合法や、シェル部分の樹脂を先に合成し、その存在下でコア部分の単量体を重合するソープフリー重合法などが挙げられる。以下、コアシェル構造を有する樹脂微粒子が有する、コア部分の結晶性樹脂とシェル部分の非晶性樹脂について以下に説明する。

#### 【0031】

10

20

30

40

50

(コア部分の結晶性樹脂)

本発明において、「結晶性樹脂」とは、上述の通り、 $T_g$  及び  $T_m$  を共に有する樹脂を意味する。本発明において、結晶性樹脂は、転写温度の好ましい範囲である 25 以上 200 以下に、少なくとも  $T_m$  を有することが好ましい。また、本発明において、コア部分の結晶性樹脂は、転写温度より低い  $T_m$  であることが必要であるが、その  $T_m$  は好ましくは 150 以下である。コア部分の結晶性樹脂の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により得られるポリスチレン換算の重量平均分子量は、5,000 以上 3,500,000 以下であることが好ましい。また、100,000 以上 2,000,000 以下であることがより好ましい。

【0032】

10

本発明において、上記の結晶性樹脂の定義を満たすのであれば、どのような樹脂でも樹脂微粒子のコア部分として用いることができるが、特に以下の樹脂を用いることが好ましい。具体的には、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、イコシル(メタ)アクリレート、ヘニコシル(メタ)アクリレート、テトラコシル(メタ)アクリレートなどのアルキル鎖の炭素数が 12 以上である(メタ)アクリル酸アルキルエステルの重合体；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィンの重合体；エチレンと酢酸ビニルの共重合体などのオレフィンと酢酸ビニルの共重合体；エチレンとメタクリル酸の共重合体などのオレフィンと(メタ)アクリル酸の共重合体などが挙げられる。これらは、必要に応じて 1 種又は 2 種以上を用いることができる。これらの中でも、アルキル鎖の炭素数が 12 以上である(メタ)アクリル酸アルキルエステルの重合体から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。更には、ポリラウリル(メタ)アクリレート、ポリヘキサデシル(メタ)アクリレート、及びポリオクタデシル(メタ)アクリレートから選択される少なくとも 1 種であることがより好ましい。

【0033】

20

(シェル部分の非晶性樹脂)

本発明において、「非晶性樹脂」とは、上述の通り、 $T_g$  を有するが  $T_m$  を有さない樹脂を意味する。本発明において、非晶性樹脂は、転写温度の好ましい範囲である 25 以上 200 以下に、少なくとも  $T_g$  を有し、 $T_m$  を有さないことが好ましい。また、本発明において、シェル部分の非晶性樹脂は、転写温度より低い  $T_g$  であることが必要であるが、その  $T_g$  は好ましくは 20 以上 150 以下である。シェル部分の非晶性樹脂の、GPC により得られるポリスチレン換算の重量平均分子量は、5,000 以上 3,500,000 以下であることが好ましい。また、100,000 以上 2,000,000,000 以下であることがより好ましい。

30

【0034】

40

本発明において、上記の非晶性樹脂の定義を満たすのであれば、どのような樹脂でも樹脂微粒子のシェル部分として用いることができるが、特に以下の樹脂を用いることが好ましい。具体的には、メチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、などのアルキル鎖の炭素数が 1 以上 11 以下である(メタ)アクリル酸アルキルエステルの重合体；フェニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどの環状構造を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの重合体；スチレン、-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物の重合体；ポリイソシアネート、ポリオール、酸基を有するジオールなどを用いて重合したポリウレタン樹脂などが挙げられる。これらの中でも、アルキル鎖の炭素数が 1 以上 11 以下である(メタ)アクリル酸アルキルエステルの重合体から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。更には、ポリプロピル(メタ)アクリレート、ポリ n - ブチル(メタ)アクリレート、及びポリ tert - ブチル(メタ)アクリレートから選択される少なくとも 1 種であることがより好ましい。

【0035】

50

(樹脂微粒子の分析方法)

得られたコアシェル構造を有する樹脂微粒子の組成及び物性に関しては、従来公知の方法により分析を行うことができる。尚、樹脂微粒子分散体や樹脂微粒子を含有するインクの状態でも分析は行うことができるが、樹脂微粒子を分離しておくと、精度がより高まる。具体的な手法としては、樹脂微粒子分散体やインクを $10,000\text{ rpm}$ で30分間遠心分離し、その上澄み液から樹脂微粒子を得ることができる。

【0036】

得られた樹脂微粒子が、コアシェル構造を有するか否かは、以下の方法により確認することができる。即ち、得られた樹脂微粒子の断面をミクロトームによって切り出し、透過型電子顕微鏡(TEM)で観察した際に、コア部とシェル部を有する複層構造になつていれば、コアシェル構造を有する樹脂微粒子である。また、得られたコアシェル樹脂微粒子をテトラヒドロフラン(THF)などの有機溶剤に溶解させたサンプルを、示差屈折率検出器を備えたGPCにより、コア部分とシェル部分の樹脂を分離することができる。このとき、溶離液として使用する有機溶剤の種類や、分離に使用するカラムの種類や本数を適宜変更することが好ましい。前記検出器を通った溶離液を分取し、乾燥させることで、コア部分の樹脂とシェル部分の樹脂が得られる。得られた樹脂の質量を測定することで、樹脂微粒子におけるシェル部分の樹脂とコア部分の樹脂の質量比率を算出することができる。更に、分離した樹脂を、熱分解ガスクロマトグラフィー/質量分析計(GC/MS)、核磁気共鳴法(NMR)やフーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)などで分析することによって、コア部分及びセル部分の樹脂を構成する化合物種やそれぞれの含有量を分析することができる。

【0037】

また、分離した樹脂のTm及びTgは、上述の通り、DSCを用いて測定することができる。具体的な測定方法は、以下の通りである。先ず、分離した樹脂を、60で乾固させ、2mgをアルミ容器に封管した。そして、測定装置:DSC Q1000(TAI instruments製)を用いて、温度プログラム(200まで10/分で加熱した後、200から-50まで5/分で降温させる。次に、-50から200まで10/分で昇温させながら、熱分析を行う。)にて測定を行った。

【0038】

また、分離した樹脂の重量平均分子量及び数平均分子量はGPC測定により得られる。本発明の実施例におけるGPC測定の手順は以下の通りである。GPC測定用の試料は、上記の方法で分離した樹脂を、THFに入れて数時間静置して溶解し、その後、ポアサイズ $0.45\mu\text{m}$ の耐溶剤性メンブランフィルター(商品名: TITAN 2 Syringe Filter、PTFE; SUN-SRI製)でろ過して得る。このとき、試料中の樹脂微粒子の含有量は、0.1質量%以上0.5質量%以下になるように調製する。得られた試料を用いて、装置: Alliance GPC 2695(Waters製)、カラム: Shodex KF-806Mの4連カラム(昭和電工製)、検出器: RI(屈折率)によりGPC測定を行い、ポリスチレン標準試料として、PS-1及びPS-2(Polymer Laboratories製)を用いて平均分子量を算出した。

【0039】

<色材>

本発明において、色材としては顔料及び染料が挙げられる。顔料及び染料は従来公知のものを何れも使用することができる。本発明においては、画像の耐水性の観点から、顔料を用いることが好ましい。色材の含有量(質量%)としては、インク全質量を基準として、0.1質量%以上15.0質量%以下が好ましく、更には1.0質量%以上10.0質量%以下とするのがより好ましい。

【0040】

本発明において、色材として顔料を用いる場合、顔料の分散方法としては、分散剤として樹脂を用いる樹脂分散タイプの顔料(樹脂分散剤を使用した樹脂分散顔料、顔料粒子の表面を樹脂で被覆したマイクロカプセル顔料、顔料粒子の表面に樹脂を含む有機基が化学

10

20

30

40

50

的に結合した樹脂結合顔料)や顔料粒子の表面に親水性基を導入した自己分散タイプの顔料(自己分散顔料)が挙げられる。無論、分散方法の異なる顔料を併用することも可能である。具体的な顔料としては、カーボンブラックや有機顔料を用いることが好ましい。また、顔料は1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。また、インクに使用する顔料が前記樹脂分散タイプの顔料であるときは、樹脂を分散剤として用いる。分散剤として用いる樹脂は親水性部位と疎水性部位を共に有することが好ましい。具体的には、アクリル酸やメタクリル酸などカルボキシル基を有するモノマーを用いて重合したアクリル樹脂;ジメチロールプロピオン酸などアニオン性基を有するジオールを用いて重合したウレタン樹脂などが挙げられる。また、分散剤として用いる樹脂の酸価は50mgKOH/g以上300mgKOH/g以下であることが好ましい。また、分散剤として用いる樹脂のGPCにより得られるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、1,000以上15,000以下であることが好ましい。また、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10.0質量%以下、更には、0.2質量%以上4.0質量%以下であることが好ましい。また、樹脂分散剤の含有量(質量%)が、顔料の含有量(質量%)に対して、質量比率で0.1倍以上1.0倍以下であることが好ましい。

## 【0041】

## &lt;水性媒体&gt;

本発明のインクは、水、又は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体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。水溶性有機溶剤としては、従来、一般的に用いられているものを何れも用いることができる。例えば、アルコール類、グリコール類、アルキレン基の炭素原子数が2乃至6のアルキレングリコール類、ポリエチレングリコール類、含窒素化合物類、含硫黄化合物類などが挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。水は脱イオン水(イオン交換水)を用いることが好ましい。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。

## 【0042】

## &lt;その他の成分&gt;

本発明のインクは、上記の成分以外にも必要に応じて、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの多価アルコール類や、尿素、エチレン尿素などの尿素誘導体など、常温で固体の水溶性有機化合物を含有してもよい。更に、本発明のインクは、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、キレート化剤、及び上記樹脂微粒子以外の樹脂などの種々の添加剤を含有してもよい。

## 【実施例】

## 【0043】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明する。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。尚、以下の実施例の記載において、「部」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

## 【0044】

## [インクの調製]

## &lt;樹脂微粒子分散体の調製&gt;

以下の方法で樹脂微粒子分散体を調製した。また、得られた樹脂微粒子分散体が含有する樹脂微粒子の特性(コア部分及びシェル部分の樹脂のTg及びTm、シェル部分の樹脂とコア部分の樹脂の比率、50%累積体積平均粒径D<sub>50</sub>)を上述の方法で測定した。結果を表1及び表2に示す。

## 【0045】

## (樹脂微粒子分散体1の調製)

10

20

30

40

50

ラウリルアクリレート 20.0 部、n-ヘキサデカン 2.0 部、及び 2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル) 2.0 部を混合し、30 分間攪拌した。この混合溶液を、界面活性剤 N i k k o l B C 15 (日光ケミカルズ製) の 5.0 質量% 水溶液 76.0 部に滴下し、30 分間攪拌した。次いで、超音波照射機 S-150D デジタルソニファイアー (プランソン製) を用い、400W、20kHz、3 時間の条件で分散した後、窒素雰囲気下、80°で 4 時間重合反応を行い、コア部分となる樹脂微粒子の分散体 (樹脂の含有量が 20.0 質量%)を得た。

## 【0046】

次いで、上記で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体 50 部を、窒素雰囲気下、70°に加熱し、ここに n-ブチルメタクリレート 15.0 部、N i k k o l B C 15 の 3.0 質量% 水溶液 20.0 部、過硫酸カリウムの 7.0 質量% 水溶液 15.0 部をそれぞれ 2 時間かけて滴下し、更に、8 時間重合反応を行った。その後、室温まで冷却してイオン交換水を添加し、樹脂の含有量が 40.0 質量% である樹脂微粒子分散体 1 を得た。

## 【0047】

## (樹脂微粒子分散体 2 の調製)

上記 (樹脂微粒子分散体 1 の調製) で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体 40 部を、窒素雰囲気下、70°に加熱し、ここに n-ブチルメタクリレート 20.0 部、N i k k o l B C 15 の 5.0 質量% 水溶液 20.0 部、過硫酸カリウムの 7.5 質量% 水溶液 20.0 部をそれぞれ 2 時間かけて滴下し、更に、9 時間重合反応を行った。その後、室温まで冷却してイオン交換水を添加し、樹脂の含有量が 40.0 質量% である樹脂微粒子分散体 2 を得た。

## 【0048】

## (樹脂微粒子分散体 3 の調製)

上記 (樹脂微粒子分散体 1 の調製) で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体 30 部を、窒素雰囲気下、70°に加熱し、ここに n-ブチルメタクリレート 30.0 部、N i k k o l B C 15 の 10.0 質量% 水溶液 15.0 部、過硫酸カリウムの 15.0 質量% 水溶液 15.0 部をそれぞれ 2 時間かけて滴下し、更に、12 時間重合反応を行った。その後、室温まで冷却してイオン交換水を添加し、樹脂の含有量が 40.0 質量% である樹脂微粒子分散体 3 を得た。

## 【0049】

## (樹脂微粒子分散体 4 の調製)

上記 (樹脂微粒子分散体 1 の調製) で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体 70 部を、窒素雰囲気下、70°に加熱し、ここに n-ブチルメタクリレート 5.0 部、N i k k o l B C 15 の 2.0 質量% 水溶液 10.0 部、過硫酸カリウムの 2.0 質量% 水溶液 15.0 部をそれぞれ 2 時間かけて滴下し、更に、8 時間重合反応を行った。その後、室温まで冷却してイオン交換水を添加し、樹脂の含有量が 40.0 質量% である樹脂微粒子分散体 4 を得た。

## 【0050】

## (樹脂微粒子分散体 5 の調製)

上記 (樹脂微粒子分散体 1 の調製) で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体 100.0 部を、窒素雰囲気下、70°に加熱し、ここに n-ブチルメタクリレート 2.0 部、N i k k o l B C 15 の 3.0 質量% 水溶液 18.0 部、過硫酸カリウムの 10.0 質量% 水溶液 10.0 部をそれぞれ 2 時間かけて滴下し、更に、10 時間重合反応を行った。その後、室温まで冷却してイオン交換水を添加し、樹脂の含有量が 40.0 質量% である樹脂微粒子分散体 5 を得た。

## 【0051】

## (樹脂微粒子分散体 6 の調製)

上記 (樹脂微粒子分散体 1 の調製) で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体 100.0 部を、窒素雰囲気下、70°に加熱し、ここに n-ブチルメタクリレート 2.4 部、N i k k o l B C 15 の 3.0 質量% 水溶液 18.0 部、過硫酸カリウムの 10.0 質量%

10

20

30

40

50

%水溶液10.0部をそれぞれ2時間かけて滴下し、更に、10時間重合反応を行った。その後、室温まで冷却してイオン交換水を添加し、樹脂の含有量が40.0質量%である樹脂微粒子分散体6を得た。

#### 【0052】

(樹脂微粒子分散体7の調製)

上記(樹脂微粒子分散体1の調製)で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体30.0部を、窒素雰囲気下、70に加熱し、ここにn-ブチルメタクリレート54.0部、Nikkol BC15の10.0質量%水溶液15.0部、過硫酸カリウムの15.0質量%水溶液15.0部をそれぞれ2時間かけて滴下し、更に、15時間重合反応を行った。  
その後、室温まで冷却してイオン交換水を添加し、樹脂の含有量が40.0質量%である樹脂微粒子分散体7を得た。 10

#### 【0053】

(樹脂微粒子分散体8の調製)

上記(樹脂微粒子分散体1の調製)で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体30.0部を、窒素雰囲気下、70に加熱し、ここにn-ブチルメタクリレート55.0部、Nikkol BC15の10.0質量%水溶液15.0部、過硫酸カリウムの15.0質量%水溶液15.0部をそれぞれ2時間かけて滴下し、更に、15時間重合反応を行った。  
その後、室温まで冷却してイオン交換水を添加し、樹脂の含有量が40.0質量%である樹脂微粒子分散体6を得た。 20

#### 【0054】

(樹脂微粒子分散体9の調製)

オクタデシルメタクリレート20.0部、n-ヘキサデカン2.0部、及び2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)2.0部を混合し、30分間攪拌した。この混合溶液を、Nikkol BC15(日光ケミカルズ製)の7.0質量%水溶液76.0部に滴下し、30分間攪拌した。次いで、超音波照射機S-150Dデジタルソニファイアー(プランソン製)を用い、400W、20kHz、3時間の条件で分散した後、窒素雰囲気下、80で4時間重合反応を行い、コア部分となる樹脂微粒子の分散体(樹脂の含有量が20.0質量%)を得た。

#### 【0055】

次いで、上記で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体50.0部を、窒素雰囲気下、70に加熱し、ここにn-ブチルメタクリレート15.0部、Nikkol BC15の3.0質量%水溶液20.0部、過硫酸カリウムの7.0質量%水溶液15.0部をそれぞれ2時間かけて滴下し、更に、8時間重合反応を行った。その後、室温まで冷却してイオン交換水を添加し、樹脂の含有量が40.0質量%である樹脂微粒子分散体9を得た。  
30

#### 【0056】

(樹脂微粒子分散体10の調製)

ヘキサデシルメタクリレート20.0部、n-ヘキサデカン2.0部、及び2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)2.0部を混合し、30分間攪拌した。この混合溶液を、Nikkol BC15(日光ケミカルズ製)の5.0質量%水溶液76.0部に滴下し、30分間攪拌した。次いで、超音波照射機S-150Dデジタルソニファイアー(プランソン製)を用い、400W、20kHz 3時間の条件で分散した後、窒素雰囲気下、80で4時間重合反応を行い、コア部分となる樹脂微粒子の分散体(樹脂の含有量が20.0質量%)を得た。 40

#### 【0057】

次いで、上記で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体40.0部を、窒素雰囲気下、70に加熱し、ここにn-ブチルメタクリレート17.7部、Nikkol BC15の3.0質量%水溶液20.0部、過硫酸カリウムの7.0質量%水溶液15.0部をそれぞれ2時間かけて滴下し、更に、12時間重合反応を行った。その後、室温まで冷却してイオン交換水を添加し、樹脂の含有量が40.0質量%である樹脂微粒子分散体10を得た。 50

得た。

**【0058】**

(樹脂微粒子分散体11の調製)

上記(樹脂微粒子分散体1の調製)で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体50.0部を、窒素雰囲気下、70に加熱し、ここにプロピルメタクリレート15.0部、Nikkol BC15の3.0質量%水溶液20.0部、過硫酸カリウムの7.0質量%水溶液15.0部をそれぞれ2時間かけて滴下し、更に、8時間重合反応を行った。その後、室温まで冷却してイオン交換水を添加し、樹脂の含有量が40.0質量%である樹脂微粒子分散体11を得た。

**【0059】**

10

(樹脂微粒子分散体12の調製)

オクタデシルアクリレート20.0部、n-ヘキサデカン2.0部、及び2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)2.0部を混合し、30分間攪拌した。この混合溶液を、Nikkol BC15(日光ケミカルズ製)の7.0質量%水溶液76.0部に滴下し、30分間攪拌した。次いで、超音波照射機S-150Dデジタルソニファイア-(プランソン製)を用い、400W、20kHz、3時間の条件で分散した後、窒素雰囲気下、80で4時間重合反応を行い、コア部分となる樹脂微粒子の分散体(樹脂の含有量が20.0質量%)を得た。

**【0060】**

20

次いで、上記で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体50.0部を、窒素雰囲気下、70に加熱し、ここにエチルメタクリレート15.0部、Nikkol BC15の3.0質量%水溶液20.0部、過硫酸カリウムの7.0質量%水溶液15.0部をそれぞれ2時間かけて滴下し、更に、8時間重合反応を行った。その後、室温まで冷却してイオン交換水を添加し、樹脂の含有量が40.0質量%である樹脂微粒子分散体12を得た。

**【0061】**

(樹脂微粒子分散体13の調製)

上記(樹脂微粒子分散体1の調製)で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体50.0部を、窒素雰囲気下、70に加熱し、ここにエチルメタクリレート15.0部、Nikkol BC15の3.0質量%水溶液20.0部、過硫酸カリウムの7.0質量%水溶液15.0部をそれぞれ2時間かけて滴下し、更に、8時間重合反応を行った。その後、室温まで冷却してイオン交換水を添加し、樹脂の含有量が40.0質量%である樹脂微粒子分散体13を得た。

30

**【0062】**

(樹脂微粒子分散体14の調製)

上記(樹脂微粒子分散体12の調製)で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体50.0部を、窒素雰囲気下、70に加熱し、ここにn-ブチルメタクリレート15.0部、Nikkol BC15の3.0質量%水溶液20.0部、過硫酸カリウムの7.0質量%水溶液15.0部をそれぞれ2時間かけて滴下し、更に、8時間重合反応を行った。その後、室温まで冷却してイオン交換水を添加し、樹脂の含有量が40.0質量%である樹脂微粒子分散体14を得た。

40

**【0063】**

(樹脂微粒子分散体15の調製)

n-ブチルメタクリレート20.0部、n-ヘキサデカン2.0部、及び2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)2.0部を混合し、30分間攪拌した。この混合溶液を、Nikkol BC15(日光ケミカルズ製)の7.0質量%水溶液76.0部に滴下し、30分間攪拌した。次いで、超音波照射機S-150Dデジタルソニファイア-(プランソン製)を用い、400W、20kHz、3時間の条件で分散した後、窒素雰囲気下、80で4時間重合反応を行い、コア部分となる樹脂微粒子の分散体(樹脂の含有量が20.0質量%)を得た。

**【0064】**

50

次いで、上記で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体 50.0 部を、窒素雰囲気下、70に加熱し、ここにオクタデシルメタクリレート 15.0 部、Nikkol BC15 の 3.0 質量% 水溶液 20.0 部、過硫酸カリウムの 7.0 質量% 水溶液 15.0 部をそれぞれ 2 時間かけて滴下し、更に、8 時間重合反応を行った。その後、室温まで冷却してイオン交換水を添加し、樹脂の含有量が 40.0 質量% である樹脂微粒子分散体 15 を得た。

#### 【0065】

##### (樹脂微粒子分散体 16 の調製)

上記(樹脂微粒子分散体 1 の調製)で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体 50.0 部を、窒素雰囲気下、70 に加熱し、ここにオクタデシルメタクリレート 15.0 部、Nikkol BC15 の 3.0 質量% 水溶液 20.0 部、過硫酸カリウムの 7.0 質量% 水溶液 15.0 部をそれぞれ 2 時間かけて滴下し、更に、8 時間重合反応を行った。その後、室温まで冷却してイオン交換水を添加し、樹脂の含有量が 40.0 質量% である樹脂微粒子分散体 16 を得た。10

#### 【0066】

##### (樹脂微粒子分散体 17 の調製)

上記(樹脂微粒子分散体 15 の調製)で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体 50.0 部を、窒素雰囲気下、70 に加熱し、ここにエチルメタクリレート 15.0 部、Nikkol BC15 の 3.0 質量% 水溶液 20.0 部、過硫酸カリウムの 7.0 質量% 水溶液 15.0 部をそれぞれ 2 時間かけて滴下し、更に、8 時間重合反応を行った。その後、室温まで冷却してイオン交換水を添加し、樹脂の含有量が 40.0 質量% である樹脂微粒子分散体 17 を得た。20

#### 【0067】

##### 【表 1】

樹脂微粒子分散体の特性

樹脂微粒子分散体 No.	コア部分の樹脂			シェル部分の樹脂			シェル部分の樹脂の割合 / コア部分の樹脂の割合 (倍)	体積平均粒径 D <sub>50</sub> (nm)
	単量体の種類	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	単量体の種類	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)		
樹脂微粒子分散体1	LA	-	12	nBMA	20	-	1.50	161
樹脂微粒子分散体2	LA	-	12	nBMA	20	-	2.50	183
樹脂微粒子分散体3	LA	-	12	nBMA	20	-	5.00	213
樹脂微粒子分散体4	LA	-	12	nBMA	20	-	0.36	131
樹脂微粒子分散体5	LA	-	12	nBMA	20	-	0.10	162
樹脂微粒子分散体6	LA	-	12	nBMA	20	-	0.12	173
樹脂微粒子分散体7	LA	-	12	nBMA	20	-	9.00	235
樹脂微粒子分散体8	LA	-	12	nBMA	20	-	9.17	241
樹脂微粒子分散体9	ODMA	-	33	nBMA	20	-	1.50	180
樹脂微粒子分散体10	HDMA	-	22	nBMA	20	-	2.21	182
樹脂微粒子分散体11	LA	-	12	PMA	35	-	1.50	155
樹脂微粒子分散体12	ODA	-	56	EMA	65	-	1.50	192
樹脂微粒子分散体13	LA	-	12	EMA	65	-	1.50	181
樹脂微粒子分散体14	ODA	-	56	nBMA	20	-	1.50	190
樹脂微粒子分散体15	nBMA	20	-	ODMA	-	33	1.50	160
樹脂微粒子分散体16	LA	-	12	ODMA	-	33	1.50	166
樹脂微粒子分散体17	nBMA	20	-	EMA	65	-	1.50	172

LA: ラウリルアクリレート

ODMA: オクタデシルメタクリレート

ODA: オクタデシルアクリレート

HDMA: ヘキサデシルメタクリレート

nBMA: n-ブチルメタクリレート

PMA: プロピルメタクリレート

EMA: エチルメタクリレート

#### 【0068】

##### (樹脂微粒子分散体 18 の調製)

上記(樹脂微粒子分散体 1 の調製)で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体を用い、樹脂の含有量が 20.0 質量% である樹脂微粒子分散体 18 を得た。

#### 【0069】

##### (樹脂微粒子分散体 19 の調製)

エチルメタクリレート 20.0 部、n-ヘキサデカン 2.0 部、及び 2,2'-アゾビ50

ス - ( 2 - メチルブチロニトリル ) 2 . 0 部を混合し、30分間攪拌した。この混合溶液を、Nikkol BC15 ( 日光ケミカルズ製 ) の 7 . 0 質量 % 水溶液 76 . 0 部に滴下し、30分間攪拌した。次いで、超音波照射機 S - 150D デジタルソニファイアー ( ブランソン製 ) を用い、400W、20kHz、3時間の条件で分散した後、窒素雰囲気下、80°で4時間重合反応を行い、樹脂微粒子分散体 19 ( 樹脂の含有量が 20 . 0 質量 % )を得た。

#### 【 0070 】

( 樹脂微粒子分散体 20 の調製 )

上記 ( 樹脂微粒子分散体 1 の調製 ) で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体 50 . 0 部と、上記 ( 樹脂微粒子分散体 15 の調製 ) で得られたコア部分の樹脂微粒子の分散体 50 . 0 部を混合し、樹脂微粒子分散体 20 ( 樹脂の含有量が 20 . 0 質量 % )を得た。  
10

#### 【 0071 】

##### 【表 2】

樹脂微粒子分散体の特性

樹脂微粒子分散体No.	単量体の種類	Tg (°C)	Tm (°C)	体積平均粒径D <sub>50</sub> (nm)
樹脂微粒子分散体18	LA	-	12	121
樹脂微粒子分散体19	EMA	65	-	142
樹脂微粒子分散体20	LA nBMA	- 20	12 -	121 122

LA: ラウリルアクリレート

EMA: エチルメタクリレート

nBMA: n-ブチルメタクリレート

20

#### 【 0072 】

< 顔料分散体の調製 >

( 顔料分散体 A の調製 )

酸価が 150 mg KOH / g で重量平均分子量が 8 , 000 のスチレン - エチルアクリレート - アクリル酸共重合体を 10 質量 % 水酸化カリウム水溶液で中和し、樹脂の含有量が 20 . 0 質量 % の樹脂水溶液を得た。そして、樹脂水溶液 15 部、カーボンブラックモナク 1100 ( キャボット製 ) 10 部、及びイオン交換水 75 部を混合した。この混合物を、粒径 0 . 3 mm のジルコニアビーズ 200 部を充填したバッチ式縦型サンドミル ( アイメックス製 ) を用いて、5 時間分散した後、遠心分離処理を行って粗大粒子を除去し、ポアサイズ 3 . 0 μm のミクロフィルター ( 富士フィルム製 ) にて加圧ろ過を行った。上記の方法により、カーボンブラックが樹脂によって水中に分散された状態の顔料分散体 A ( 顔料の含有量が 10 . 0 質量 % 、樹脂の含有量が 3 . 0 質量 % )を得た。  
30

#### 【 0073 】

( 顔料分散体 B の調製 )

カーボンブラックの表面にスルホフェニル基が結合した自己分散カーボンブラックである Cab-O-Jet 200 ( キャボット製 ) を水で希釈し、十分攪拌して顔料分散体 B ( 顔料の含有量は 10 . 0 質量 % )を得た。

#### 【 0074 】

< 染料水溶液の調製 >

C . I . ダイレクトブラック 195 を用いて、染料の含有量が 10 . 0 質量 % である染料水溶液を調製した。  
40

#### 【 0075 】

< インクの調製 >

上記で得られた樹脂微粒子分散体、及び、顔料分散体又は染料水溶液を下記各成分と混合した。尚、イオン交換水の残部は、インクを構成する全成分の合計が 100 . 0 質量 % となる量のことである。

- ・ 顔料分散体・染料水溶液 ( 色材の含有量は 10 . 0 質量 % )
- ・ 樹脂微粒子分散体

表 3 の X 質量 %

表 3 の Y 質量 %

50

・グリセリン	10 . 0 質量 %
・ジエチレングリコール	4 . 0 質量 %
・アセチレノール E 100 (界面活性剤:川研ファインケミカル製)	1 . 0 質量 %
・イオン交換水	残部

これを十分攪拌して分散した後、ポアサイズ 3 . 0  $\mu\text{m}$  のミクロフィルター (富士フィルム製) にて加圧ろ過を行い、各インクを調製した。

#### 【 0076 】

##### [ 液体組成物の調製 ]

グルタル酸 10 部、ジエチレングリコール 10 部、及びアセチレノール E 100 (界面活性剤:川研ファインケミカル製) 1 部、イオン交換水 79 部を混合し、十分攪拌した。  
その後、ポアサイズ 3 . 0  $\mu\text{m}$  のミクロフィルター (富士フィルム製) にて加圧ろ過を行い、液体組成物を調製した。

#### 【 0077 】

##### [ 転写効率の評価 ]

上記で得られた各インクをインクカートリッジに充填し、図 2 に示す構成を有する画像記録装置に装着した。先ず、上記で得られた液体組成物を、塗布ローラーを用いて、中間転写体に塗布した。そして、液体組成物を塗布した中間転写体に、インクジェット方式の記録ヘッドから、インクを吐出し、記録デューティが 100 % の中間画像 (2 cm × 2 cm のベタ画像) を記録した。尚、上記画像記録装置では、解像度 600 dpi × 600 dpi で 1 / 600 インチ × 1 / 600 インチの単位領域に 3 . 5 ng (ナノグラム) のインク滴を 8 ドット付与する条件を、記録デューティが 100 % であると定義される。次いで、中間画像を表 3 に示した所定の転写温度 (35 又は 90 ) に加熱した加圧ローラーを用いて、転写速度 1 . 0 m / 秒で記録媒体に中間画像を転写した。この一連の工程を 25 回繰り返した後、中間転写体に残存した中間画像の割合、即ち、転写残存率 (%) を算出した。具体的に、転写残存率は、中間転写体を支持部材から外し、表面を画像で取り込み、中間画像が記録された面積に占める、転写されずに中間転写体に残存した中間画像の面積の割合を算出することで得た。そして、この転写残存率から、転写効率を評価した。評価基準は以下の通りである。本発明においては下記の評価基準において、A ~ B が許容できるレベルとし、C は許容できないレベルとした。評価結果を表 3 に示す。

A : 転写残存率が 10 % 以下であり、転写効率が高かった

30

B : 転写残存率が 10 % より大きく 15 % 以下であり、転写効率がある程度高かった

C : 転写残存率が 15 % より大きく、転写効率が低かった。

#### 【 0078 】

【表3】

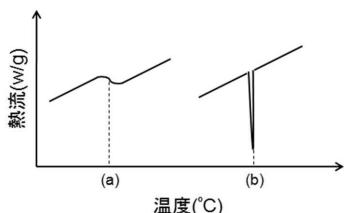
インクの組成と評価結果

実施例No.	転写 温度 (°C)	インクNo.	顔料分散体・染料水溶液 (色材の含有量は100質量%)			樹脂微粒子分散体			樹脂の含有量 /色材の含有量 (倍)	評価結果
			種類	インク中の 顔料分散体・ 染料水溶液の 含有量 X(質量%)	インク中の 色材 (固形分) の含有量 (質量%)	種類	インク中の 樹脂微粒子 分散体の 含有量 Y(質量%)	インク中の 樹脂 (固形分) の含有量 (質量%)		
実施例1	35	インク1	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体1	25.0	100	5.0	A
実施例2	35	インク2	顔料分散体B	200	2.0	樹脂微粒子分散体1	25.0	100	5.0	A
実施例3	35	インク3	染料水溶液	200	2.0	樹脂微粒子分散体1	25.0	100	5.0	A
実施例4	35	インク4	顔料分散体A	400	4.0	樹脂微粒子分散体1	4.0	1.6	0.4	B
実施例5	35	インク5	顔料分散体A	400	4.0	樹脂微粒子分散体1	5.0	2.0	0.5	A
実施例6	35	インク6	顔料分散体A	100	1.0	樹脂微粒子分散体1	50.0	200	200	A
実施例7	35	インク7	顔料分散体A	100	1.0	樹脂微粒子分散体1	50.3	201	201	A
実施例8	35	インク8	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体2	25.0	100	5.0	A
実施例9	35	インク9	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体3	25.0	100	5.0	A
実施例10	35	インク10	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体4	25.0	100	5.0	A
実施例11	35	インク11	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体5	25.0	100	5.0	B
実施例12	35	インク12	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体6	25.0	100	5.0	A
実施例13	35	インク13	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体7	25.0	100	5.0	A
実施例14	35	インク14	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体8	25.0	100	5.0	B
実施例15	35	インク15	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体9	25.0	100	5.0	A
実施例16	35	インク16	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体10	25.0	100	5.0	A
実施例17	90	インク17	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体11	25.0	100	5.0	A
実施例18	90	インク1	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体1	25.0	100	5.0	A
実施例19	90	インク18	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体12	25.0	100	5.0	A
比較例1	35	インク18	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体12	25.0	100	5.0	C
比較例2	35	インク19	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体13	25.0	100	5.0	C
比較例3	35	インク20	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体14	25.0	100	5.0	C
比較例4	35	インク21	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体15	25.0	100	5.0	C
比較例5	90	インク21	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体15	25.0	100	5.0	C
比較例6	35	インク22	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体16	25.0	100	5.0	C
比較例7	90	インク23	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体17	25.0	100	5.0	C
比較例8	35	インク24	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体18	50.0	100	5.0	C
比較例9	90	インク25	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体19	50.0	100	5.0	C
比較例10	35	インク26	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体20	500	100	5.0	C
比較例11	90	インク26	顔料分散体A	200	2.0	樹脂微粒子分散体20	500	100	5.0	C

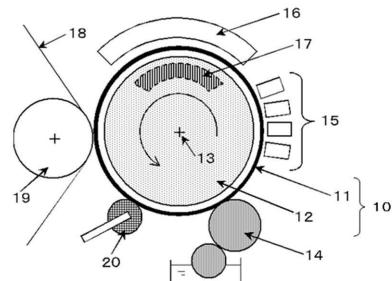
## 【0079】

尚、実施例7（インク7）は、実施例1（インク1）や実施例6（インク6）と比較して、得られる画像の鮮明度が低かった。

## 【図1】



## 【図2】



10

20

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 D 11/00

(56)参考文献 特開2008-019286(JP,A)  
特開2003-096348(JP,A)  
特開2013-060565(JP,A)  
国際公開第94/01283(WO,A1)  
特開2009-096175(JP,A)  
特開2005-307028(JP,A)  
特開2012-072361(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 4 1 M	5 / 0 0	-	5 / 5 2
B 4 1 J	2 / 0 1	-	2 / 2 1 5
C 0 9 D	1 1 / 0 0	-	1 1 / 5 4
B 4 1 M	1 / 0 0	-	1 / 2 4