

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年1月5日 (05.01.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/001513 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09D 11/00, B41J 2/01, B41M 5/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/012157

(22) 国際出願日: 2005年6月24日 (24.06.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-189033 2004年6月25日 (25.06.2004) JP  
特願2004-190287 2004年6月28日 (28.06.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): キヤノン  
株式会社 (CANON KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒  
1468501 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 Tokyo  
(JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 金子 敏明  
(KANEKO, Toshiaki) [JP/JP]; 〒1468501 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

Tokyo (JP). 須釜 定之 (SUGAMA, Sadayuki) [JP/JP]; 〒  
1468501 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 Tokyo (JP). 宮川 昌士 (MIYAGAWA,  
Masashi) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP). 酒井  
淳一 (SAKAI, Junichi) [JP/JP]; 〒1468501 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  
Tokyo (JP). 一之瀬 洋子 (ICHINOSE, Yoko) [JP/JP]; 〒  
1468501 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 Tokyo (JP). 中島 義夫 (NAKAJIMA,  
Yoshio) [JP/JP]; 〒1468501 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 Tokyo (JP).

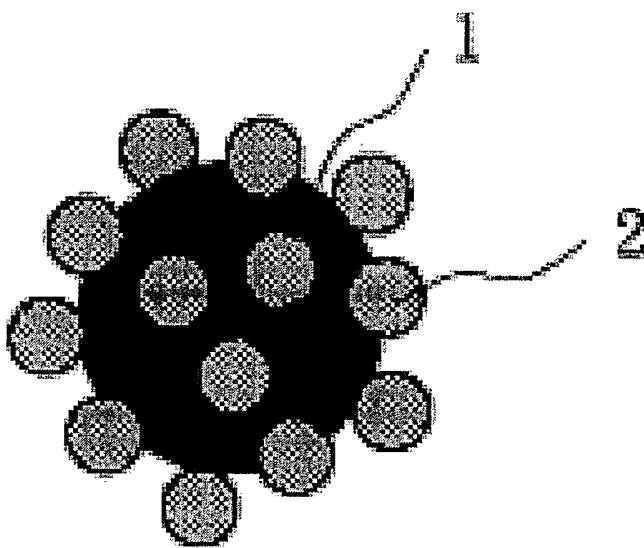
(74) 代理人: 岡部 正夫, 外 (OKABE, Masao et al.); 〒  
1000005 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 富士  
ビル602号室 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護  
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,

/続葉有

(54) Title: AQUEOUS INK, INK TANK, INKJET RECORDER, INKJET RECORDING METHOD, AND INKJET RECORDED IMAGE

(54) 発明の名称: 水性インク、インクタンク、インクジェット記録装置、インクジェット記録方法、及びインク  
ジェット記録画像



(57) Abstract: Disclosed is an aqueous ink characterized by containing a dispersible colorant comprising a colorant (1) and chargeable resin pseudo fine particles (2) having a smaller size than the colorant, which colorant and chargeable resin pseudo fine particles are fixed to each other, and at least one of a water-soluble nonionic resin (15-1) and emulsion particles (16-1). Consequently, there can be obtained an aqueous ink having high dispersion stability and excellent long-term dispersion stability which is suitable for inkjet recording and enables to obtain an image having excellent fastness such as abrasion resistance, in particular an image having excellent glossiness. Also disclosed are an ink tank, inkjet recorder, inkjet recording method and inkjet recorded image using such an aqueous ink.

(57) 要約: 色材(1)と該色材より小  
さい荷電性樹脂擬似微粒子(2)とを  
有する分散性色材であって、上記色材

WO 2006/001513 A1

と上記荷電性樹脂擬似微粒子とが固着している分散性色材と、水溶性ノニオン性樹脂(15-1)及びエマルジョ  
ン粒子(16-1)の少なくとも一方とを含んでいることを特徴とする水性インクが提供される。これにより、分  
散安定性が高く、長期分散安定性に優れた、耐擦過性等の堅牢性に優れた画像が得られ、特に、光沢性の高い画像  
が得られるインクジェット記録用として好適な水性インクの提供が可能になる。また、かかる水性インクを利用し  
たインクタンク、インクジェット記録装置、インクジェット記録方法、インクジェット記録画像も提供される。



HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

## 明細書

水性インク、インクタンク、インクジェット記録装置、  
インクジェット記録方法、及びインクジェット記録画像

5

### 技術分野

本発明は、分散性色材と水溶性ノニオン性樹脂或いはエマルジョン粒子を用いた水性インク、インクジェット記録装置、インクジェット記録方法、及びインクジェット記録画像に関する。

10

### 背景技術

15 インクジェット方式は、種々の作動原理によりノズルからインクの微小液滴を飛翔させて被記録媒体（紙等）に到達させ、画像や文字等を記録する方法であるが、高速化、低騒音化、多色化が容易であり、記録パターンの融通性が高く、現像及び定着操作が不要である等の特徴があり、様々な用途において急速に普及している。特に、近年はフルカラーの水性インクジェット記録方式技術がめざましい発達を遂げており、従来の製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印画と比較しても遜色のない多色画像を形成することも可能となつておる、作成部数が少ない場合には、通常の多色印刷や印画よりも安価に20 印刷物が得られることから、フルカラー画像記録分野まで広く応用されつつある。

そして、更なる記録の高速化、高精細化、フルカラー化等の記録特性向上の要求に伴つて、水性インクジェット記録装置及び記録方法の改良が行われてきている。一般的に、インクジェット記録装置に用いられる水性インクに要求される性能としては、（1）紙上で、滲みや、かぶりのない、高解像度、高濃度で均一な画像が得られること、（2）ノズル先端でのインクの乾燥による目詰

まりが発生せず、常に吐出応答性、吐出安定性が良好であること、(3) 紙上においてインクの定着性がよいこと、(4) 画像の耐候性がよいこと、(5) 長期保存安定性がよいこと、等が挙げられる。特に、近年における印字速度の高速化に伴って、インクの乾燥及び定着が速く、且つ高画質な記録が得られるインクが要求されている。

水性インクジェット記録方式に用いられる色材としては、主に染料と顔料があり、従来から水性インクとしての扱いやすさ、発色性の高さによって水溶性染料が主として用いられてきたが、近年、より高い画像の耐候性を実現できる水性インクジェット記録インクの色材として、本質的に水に不溶な色材、特に顔料を用いたインクの開発が精力的に進められている。水に不溶な色材、特に顔料を水性インクジェット記録インクとして用いるためには、水中に色材を安定に分散させることが必要となる。

この場合、一般的に界面活性剤若しくは高分子分散剤（以下、分散樹脂とも呼ぶ）を用いて分散安定化する方法が用いられてきた。また、水不溶性色材の表面を化学的に修飾する手法が提案されている（例えば特開平10-195360号公報参照）。また、顔料を樹脂で被覆するマイクロカプセル型顔料が提案されている（例えば特開平8-183920号公報及び特開2003-34770号公報参照）。特に、前記特開2003-34770号公報では、「水不溶性着色剤を含有する水系着色微粒子分散物において、該着色微粒子分散物が水不溶性着色剤を分散剤の存在下で水系媒体中に分散させた後にビニルモノマーを添加して重合したものであり、該分散剤が水不溶性着色剤を分散した場合には分散安定性を示し、且つ、該分散剤のみの存在下で該ビニルモノマーを重合した場合には生じるラテックスの安定性が乏しいことを特徴とする水系着色微粒子分散物」が開示されており、「水不溶性着色剤分散物に乳化重合した場合に、ビニルモノマーや生じたポリマーに対する分散剤の親和性がそれほど高くないために、顔料表面からの分散剤の脱着が起こりにくく、分散剤が吸着し

た顔料表面で重合が進行したため」、「顔料表面が被覆された微粒子分散物を凝集することなく、高い収率で得られる」としており、該着色微粒子分散物を用いることで、分散安定性、印字適性に優れ、紙種依存性がなく、金属光沢が少なく、耐水性、耐光性、耐擦過性に優れた画像を与える水性インクを得たとし  
5 ている。

### 発明の開示

しかしながら、上記した技術では、色材の分散安定性と、記録画像の光沢性が充分でない場合があった。本発明者らの検討によれば、分散安定性を高めるためには色材の表面官能基密度を高くする必要があるが、従来の高分子分散剤を用いた手法、及び特開平8-183920号公報に示される樹脂によって被覆された顔料とする手法においては、分散安定性を高くするために樹脂の酸価を高くすると、樹脂の親水性も高くなるために、経時と共に樹脂が色材から外れやすくなり、長期保存安定性を保てなくなる場合があった。一方、特開平1  
10 0-195360号公報に示される方法によって水不溶性色材の表面を化学的に修飾する手法においては、修飾できる官能基やその密度には限界があり、また、色材が特に有機顔料である場合において直接化学修飾を行うと、本来、水に不溶となって結晶化している顔料分子が、親水基の結合によって水溶化されて顔料粒子から溶け出す、いわゆる「顔料剥離」が起こって色調が著しく変  
15 化するという問題が生じる等（図6A及び6B参照）、十分に満足できる技術  
20 レベルではなかった。

本発明の目的は、これら従来技術の課題を解決し、充分に分散安定性が高く、且つ樹脂成分の色材からの脱離がない分散性色材からなる、光沢性をもった高画質な記録が可能な水性インクを提供することにある。更に、本発明の別の目的は、斯かる水性インクを用いた、インクタンク、インクジェット記録装置、  
25 インクジェット記録方法、及びインクジェット記録画像を提供することにある。

これに関連して、本発明者らは、上記課題を解決する手段について鋭意検討した結果、新規な形状の分散性色材とすることで、高い分散安定性を保ち、且つ樹脂成分が色材から脱離することなく長期的に保存安定性である新規な分散性色材の開発を達成した。また、かかる分散性色材を用いることで、インク 5 ジェット記録用途として十分な吐出安定性や分散安定性を有し、更に、水溶性ノニオン性樹脂及びエマルジョン粒子の少なくとも一方を含有させることで高い画像品位に優れた印字物を与える水性インクを得た。本発明の目的は、以下のようないくつかの具体的な手段によって達成される。

即ち、本発明は、色材と該色材より小さい荷電性樹脂擬似微粒子とを有する分散性色材であって、該色材と該荷電性樹脂擬似微粒子とが固着している分散性色材と、水溶性ノニオン性樹脂及びエマルジョン粒子の少なくとも一方とを含んでいることを特徴とする水性インクである。

また、本発明は、上記水性インクを含んでなることを特徴とするインクタンクである。

15 また、本発明は、上記水性インクを用いて、インクジェット記録画像を形成することを特徴とするインクジェット記録装置である。

また、本発明は、上記水性インクを用いて、インクジェット記録装置により画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法である。

また、本発明は、上記水性インクを用いて、インクジェット記録装置により形成されることを特徴とするインクジェット記録画像である。

20 本発明によれば、光沢性記録媒体に記録した記録画像の光沢性に優れ、且つ分散安定性にも優れる水性インクが提供される。また、本発明の別の効果として、光沢性に優れた画像を与える水性インクを使用したインクタンク、インクジェット記録装置、インクジェット記録方法、及びインクジェット記録画像が 25 提供される。

### 図面の簡単な説明

図 1 A 及び 1 B は、本発明による、扁平状荷電性樹脂擬似微粒子を融着している分散性色材の基本的構造を示す模式図である。

図 2 A、2 B、2 C、及び 2 D は、本発明の製造方法における代表的な工程 5 の模式図である。

図 3 は、本発明の製造方法における扁平状荷電性樹脂擬似微粒子の精製と色材への融着過程を説明する模式図である。

図 4 は、本発明の荷電性樹脂擬似微粒子を、色材と融着する界面側から見た拡大模式図である。

10 図 5 は、本発明の荷電性樹脂擬似微粒子と色材とが融着している界面を拡大した模式図である。

図 6 A 及び 6 B は、前記の特開平 10-195360 号公報に代表的に開示される、有機顔料を親水性基で直接修飾する手法において生じる顔料剥離現象を説明する模式図である。

15 図 7 A 及び 7 B は、記録媒体上の分散性色材の隙間で水溶性のノニオン樹脂が造膜する様子を示す模式図である。

図 8 A、8 B、8 C、及び 8 D は、記録媒体上の分散性色材の隙間でエマルジョン粒子が造膜する様子を示す模式図である。

図面中、符号 1 は色材、1 a は色材分子、2 は荷電性樹脂擬似微粒子、3 は分散樹脂、4 はモノマー、5 は重合開始剤水溶液、6 は分散性色材、7 はモノマーが重合して形成されたオリゴマー、8 はオリゴマーが水に不溶化した析出物、9-1 は扁平状荷電性樹脂擬似微粒子中の親水性モノマーユニット部分、9-2 は扁平状荷電性樹脂擬似微粒子中の疎水性モノマーユニット部分、10 は色材との結合部位、11 は扁平状荷電性樹脂擬似微粒子の色材との界面部分、25 12 は色材に直接修飾された親水性基、13 は親水化された色材分子、14 は記録媒体、15-1 は水溶性ノニオン樹脂、15-4 は水溶性ノニオン樹脂に

より形成された膜、16-1は粒子状のエマルジョン、16-2は粒子が潰れたエマルジョン、16-3は流動性を得たエマルジョン、16-4はエマルジョンにより形成された膜をそれぞれ表す。

## 5 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の最良と思われる実施の形態を挙げて、本発明を具体的に説明する。本明細書及び請求の範囲で用いる「分散性色材」の用語の意味するところは、本質的に、界面活性剤や高分子分散剤の添加を必要とすることなく、水又は水性インク媒体中に分散可能である色材、即ち、自己分散性を有する色材である。

先ず、本発明に係るインクに使用される分散性色材は、色材と、該色材よりも小さい荷電性樹脂擬似微粒子とを有する分散性色材であって、上記色材と上記荷電性樹脂擬似微粒子とが固着していることを特徴とする。特に、該色材は、上記荷電性樹脂擬似微粒子が複数点在して上記色材に固着されているもので

15 あることが好ましい。

本発明において使用する分散性色材の第一の特徴は、色材と、荷電性樹脂擬似微粒子とからなる分散性色材であって、上記色材が、上記荷電性樹脂擬似微粒子を固着している点にある。図1A及び1Bに、本発明の特徴を説明する、色材1に、荷電性樹脂擬似微粒子2が固着している分散性色材の模式図を示した。図1Bの2'の部分は、色材1の表面に固着した荷電性樹脂擬似微粒子2の一部が融着している状態を模式的に示した部分である。

色材が荷電性樹脂擬似微粒子を固着していることで、色材の表面に荷電性樹脂擬似微粒子による電荷が付与され、水又は水性インク媒体へ分散可能な分散性色材となる。また、同時に該分散性色材は、表面に固着している樹脂成分が存在することによって記録媒体への優れた接着性を有するものとなる。このとき、樹脂成分の単純な物理吸着の状態ではなく、本発明において使用する分散

性色材の特徴である、荷電性樹脂擬似微粒子が色材に固着された状態としており、荷電性樹脂擬似微粒子が色材表面から脱離することがないため、本発明で使用する分散性色材は長期保存安定性にも優れている。

ここで、本発明における荷電性樹脂擬似微粒子とは、樹脂成分が強く凝集状態にある樹脂集合体であり、好ましくはその内部に物理的架橋が多く形成されているものである（樹脂集合体とは、樹脂成分が微粒子形態或いはそれに近い微小凝集体として安定な形態を有しているものである）。この荷電性樹脂擬似微粒子についての詳細は後述する。

本発明における荷電性樹脂擬似微粒子が色材に固着した状態は、色材表面と荷電性樹脂擬似微粒子との強い相互作用によりもたらされるるものであり、次のような状態で達成されていると考えられる。図4に、荷電性樹脂擬似微粒子の色材と接する界面を拡大した模式図を示した。先ず、荷電性樹脂擬似微粒子2は様々なモノマーユニット組成（図中に9-1及び9-2で示した）で構成されるポリマーが絡み合って形成されている。色材1との界面において、ポリマーは局的に多様な構造をとっているため、その局的な表面エネルギーも多様な状態が分布している。色材の、化学構造及び表面構造から生じる表面エネルギーと、ポリマーの化学構造及び表面構造から生じる表面エネルギーとが、局的によく一致する点において、色材とポリマーは強固に結合することとなる（図中に黒丸で示した部分）。更に、一つの荷電性樹脂擬似微粒子が色材1と接する界面には、図4に示したように、符号10により示される、両者の表面エネルギーが局的に一致する点が複数ある。この複数個所の強固な相互作用によって本願の固着状態は成り立っていると予想される。尚、本発明においては、図1B中の2'により示されるような、荷電性擬似微粒子の表面積の例えば30%以上が色材1と接するような状態を便宜上「融着」と称するが、これは固着の一形態であり、荷電性擬似微粒子と色材とが界面で溶け合っている必要はない。

特に、荷電性樹脂擬似微粒子の内部では、構成するポリマー間に強い相互作用が働いており、場合によっては構成するポリマーは互いに絡まりあって物理架橋を形成している。このため、荷電性樹脂擬似微粒子が多くの親水性基を有する場合にあっても、固着した前記荷電性樹脂擬似微粒子が色材から脱離したり、前記荷電性樹脂擬似微粒子から親水性基を有する樹脂成分が溶出し続けたりすることがない。これに対し、前記した特開平8-183920号公報のようなカプセル化方法においては、親水性の高い樹脂は色材と強く結合できないために、樹脂が色材から脱離し、結果として長期保存安定性が充分に得られない場合がある。

また、本発明において使用する分散性色材が、色材に荷電性樹脂擬似微粒子を固着していることによるメリットとして、そのような形態によって分散性色材の比表面積が増大し、色材表面の多くの部分に荷電性樹脂擬似微粒子が表面に有する電荷を分布させることができることが挙げられる。この結果、分散性色材が高い比表面積を有することによって、荷電性樹脂擬似微粒子の有する電荷を極めて高い効率で分散性色材の表面電荷とすることができます。即ち、本発明において使用する分散性色材の形態は、より多くの表面電荷をより効率的に分散性色材の表面に配する形態であり、前記した特開平8-183920号公報に代表的に示されるような、色材を樹脂で被覆する形態に比して、樹脂成分の実質酸価又はアミン価がより小さい場合においても高い分散安定性を付与できる。

一般的に、有機顔料は、発色性の色材分子が強い相互作用によって結晶化することによって不溶化（顔料化）したものである。本発明において使用する色材を有機顔料とした分散性色材の場合は、前述したように、荷電性樹脂擬似微粒子と色材との界面に複数の相互作用点が分布しているので、荷電性樹脂擬似微粒子11は、顔料粒子中のいくつかの色材分子1aにまたがって固着する（図5参照）。従って、図6A及び6Bで説明される、局所的に色材分子1a

が、親水性基 1 2 によって親水化されることによる「顔料剥離」は、本発明において起こることはない。好ましくは、有機顔料を色材として用いる場合においては、前記荷電性樹脂擬似微粒子の大きさを、顔料の分散粒径よりは小さく、且つ色材分子よりは大きい範囲内に制御することによって、顔料の結晶構造を 5 壊さずに、高い分散性を付与した有機顔料の分散性色材を得ることができる。本発明において、色材が荷電性樹脂擬似微粒子を「固着」している状態は、簡易的には次のような三段階の分離を伴う手法で確認することができる。先ず、第一の分離により、確認する対象の色材と、インク又は水分散体中に含まれる 10 その他の水溶性成分（水溶性樹脂成分も含む）とを分離し、次に、第二の分離により、第一の分離における沈殿物中に含まれる色材と水不溶性樹脂成分とを分離する。更に第三の分離により、弱く吸着されている樹脂成分と、荷電性樹脂擬似微粒子を固着している分散性色材とを分離し、第三の分離で得られる上澄みに含まれる樹脂成分の定量、及び第二の分離で得られる沈殿物と第三の分離で得られる沈殿物との比較、を行うことによって色材と荷電性樹脂擬似微粒子との固着を確認する。

具体的には、例えば、次のような条件で確認できる。色材が分散しているインク又は水分散体 20 g をとり、全固形分質量が約 10 % 程度となるように調整し、遠心分離装置を用いて、12, 000 回転、60 分の条件で第一の分離を行う。分離物のうちの、色材を含んでいる下層の沈降物を、該沈降物のほぼ 20 3 倍量の純水に再分散し、続いて、80, 000 回転、90 分の条件で第二の分離を行う。色材を含んでいる下層の沈降物を 3 倍量の純水に再分散したものを、再び 80, 000 回転、90 分の条件で第三の分離を行い、色材を含んでいる下層の沈降物を取り出す。第二の分離における沈降物と、第三の分離における沈降物をそれぞれ固形分で 0.5 g 程度となるようにとり、30 °C、18 25 時間にて減圧乾燥させたものを、走査型電子顕微鏡にて 5 万倍で観察する。そして、観察された分散性色材が、その表面に微粒子様物質又はそれに準ずる微

小集合体を複数付着している様子が確認され、且つ第二の分離と第三の分離からのそれぞれの沈降物が同様の形態を有していれば、この色材は樹脂擬似微粒子を固着していると判断される。更に、第三の分離における上層の上澄み分を上から静かに体積で半分程度となるようにとり、60°C、8時間にて乾燥させた場合の加熱前後の質量変化から固体分率質量を算出し、その変化が1%未満であれば、分散性色材からの樹脂擬似微粒子の脱離がないと考えられ、分散性色材は樹脂擬似微粒子を固着していると判断できる。

上記した各分離条件は単なる好ましい例であり、その他のどのような分離方法又は分離条件にあっても、上述した第一の分離及び第二、第三の分離の目的を達する手法であれば、本発明で使用する分散性色材であるか否かの判定方法として適用することができる。即ち、第一の分離は、インク及び水分散体中に含まれる色材及びそれに吸着している樹脂成分と、水溶性成分とを分離することが目的であり、第二の分離は、色材及び色材に固着している樹脂成分と、色材に吸着しているその他の樹脂成分とを分離することが目的である。更に、第三の分離は、色材に固着している樹脂成分が脱離しないことを確認することが目的である。勿論、第一、第二及び第三の分離のそれぞれの目的を達する分離手法であれば、その他の公知の、或いは新しく開発されるどのような分離手法でもよく、その手順も三段階よりも多くても、また、少なくとも適用できる。

本発明において使用する分散性色材の第二の特徴は、水不溶性色材1が荷電性樹脂擬似微粒子2を固着した状態で、単独で水性媒体中に分散し得る分散性色材である点にある。前述したように、本発明において使用する分散性色材は、本質的に、他の界面活性剤や高分子分散剤等の助けがなくとも、安定に水及び水性インク中に分散できる、自己分散性色材である。この定義及び判定方法については後に詳細に述べる。従って、本発明において使用する分散性色材の場合は、長期的に脱離する可能性がある高分子分散剤やその他の樹脂成分、或いは界面活性剤成分を色材の分散安定化を目的として添加する必要がない。その

結果、本発明において使用する分散性色材を水性インクとして用いた場合には、分散性色材以外の成分に関する設計の自由度が大きくなり、例えば、普通紙のようなインクの浸透性が高い記録媒体上においても充分に高い印字濃度を得られる水性インクとすることも可能である。

- 5 本発明において使用する分散性色材の自己分散性については、例えば、次のように確認することができる。色材が分散しているインク又は水分散体を純水で10倍に希釈し、分画分子量50,000の限外ろ過フィルターを用いて元の濃度になるまで濃縮する。この濃縮液を遠心分離装置を用いて12,000回転、2時間の条件で分離し、沈降物を取り出して純水に再分散させる。この  
10 とき、沈降物が良好に再分散し得るものが、自己分散性を有すると判断される。良好に再分散しているかどうかは、目で見て均一に分散していること、1~2時間静置している間に目立った沈降物が発生しないか、あっても軽く震蕩すれば元に戻ること、動的光散乱法にて分散粒径を測定した際に、平均粒径が操作前の粒径の2倍以内であること、等から総合的に判断することができる。
- 15 前述したように、本発明において使用する分散性色材は、色材が荷電性樹脂擬似微粒子を固着することによって高い比表面積を有する形態をとり、その広大な表面に多くの電荷を有することで、優れた保存安定性を実現する。従って、荷電性樹脂擬似微粒子は、色材に対して多数、且つ点在して固着することにより更に好ましい結果が得られる。特に、固着している荷電性樹脂擬似微粒子間に一定の距離があり、好ましくは均一に分布していることが望ましい。更に好ましくは、荷電性樹脂擬似微粒子間に色材の粒子表面が一部露出していることが望ましい。このような形態は、本発明に係る水性インクを透過型電子顕微鏡或いは走査型電子顕微鏡で観察することにより確認される。即ち、色材表面に固着している荷電性樹脂擬似微粒子が、一定の距離をおいて複数固着しているか、或いは固着している荷電性樹脂擬似微粒子間に、色材表面が露出している状態が観察できる。尚、荷電性樹脂擬似微粒子は、時に部分的に近接し、  
20  
25

場合によっては融着しているものも観察され得るが、この場合であっても、全体として荷電性樹脂擬似微粒子間に距離があり、または色材表面が露出している部分があり、尚且つ、これらの状態が分布している場合には、荷電性樹脂擬似微粒子が色材に対して点在して固着していると見なされることは、当業者に  
5 は明白である。

更に、本発明において使用する上記した特徴を有する分散性色材を含む水性インクは、記録媒体上で優れた速乾性を示すことが明らかとなった。この理由は定かではないが、次のようなメカニズムに基づくものと考えられる。前記分散性色材は上述したように、色材表面に荷電性樹脂擬似微粒子を固着した形態  
10 でインク中に分散している。このインクが記録媒体上に到達したとき、インク中の水性溶媒（以下、インク溶媒という）は、毛細管現象により記録媒体上の細孔（普通紙の場合はセルロース繊維間の空隙であり、コート紙や光沢紙の場合は受容層の細孔である）へ吸収される。このとき、本発明において使用する分散性色材の場合は、その形態的特徴から、色材同士が接した部分に荷電性樹  
15 脂擬似微粒子が点在して細かい隙間を多く形成する。このため、色材間に存在するインク溶媒に毛細管現象が働いて、速やかに記録媒体中に吸収される。本発明に係る水性インクにおいて、荷電性樹脂擬似微粒子が表面に点在した形態の分散性色材を使用しているものが、より好ましい速乾性を示すことからも、上述したメカニズムによって速乾性が達成されていることが予想される。  
20 本発明にかかる分散性色材の表面官能基密度は、 $250 \mu\text{mol/g}$ 以上1,  
 $000 \mu\text{mol/g}$ 未満であることが好ましく、 $290 \mu\text{mol/g}$ 以上90  
 $0 \mu\text{mol/g}$ 未満であることが更に好ましい。 $250 \mu\text{mol/g}$ より小さな表面官能基密度を有する場合、分散性色材の長期保存安定性が悪くなることがある。また、 $1,000 \mu\text{mol/g}$ よりかなり大きな表面官能基密度を有する場合には、分散安定性が高くなりすぎて、記録媒体上で浸透し易くなり、高い印字濃度を確保することが難しくなる場合がある。  
25

上記表面官能基密度は、例えば、次のようにして求める。先ず、測定対象の分散性色材を含む水分散体又はインクに大過剰量の塩酸（H C 1）水溶液を加え、遠心分離装置を用いて 20, 000 r p m、1 時間の条件で沈降させる。沈降物を回収し、純水に再分散させた後、乾燥法にて固形分率を測定する。再 5 分散させた沈降物を秤量し、既知量の炭酸水素ナトリウムを加えて攪拌した分散液を、更に遠心分離装置を用いて 80, 000 r p m、2 時間の条件で沈降させる。上澄みを秤量し、0. 1 規定の塩酸による中和滴定より求めた中和量から、炭酸水素ナトリウムの既知量を差し引くことで、色材 1 gあたりの m o l 数として、表面官能基密度が求められる。

10 次に、本発明で使用する分散性色材を構成する各成分について説明する。

#### [色材]

本発明において使用する分散性色材の構成成分である色材について以下に説明する。本発明において用いられる色材としては公知の色材又は新規に開発された色材のうち、水に不溶な色材で、分散剤とともに水中にて安定に分散できるものを使用することが望ましい。このようなものとしては、疎水性染料、無機顔料、有機顔料、金属コロイド、着色樹脂粒子等が挙げられる。好ましくは、分散粒径が 0. 01 ~ 0. 5  $\mu\text{m}$  (10 ~ 500 nm) の範囲内、特に好ましくは 0. 03 ~ 0. 3  $\mu\text{m}$  (30 ~ 300 nm) の範囲内にある色材を使用する。この範囲内の分散粒径を有する色材を用いた分散性色材は、水性インクとして用いた場合に、高い着色力と高い耐候性を有する画像を与える好ましい分散性色材となる。尚、斯かる分散粒径は、動的光散乱法によって測定された粒径のキュムラント平均値とする。

本発明において、色材に有効に用いることのできる無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、酸化チタン、亜鉛華、酸化亜鉛、トリポン、酸化鉄、25 カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムバーミリオン、モリブデートオレンジ、黄鉛、クロムイエロー、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタンイ

エロー、酸化クロム、ピリジアン、コバルトグリーン、チタンコバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、群青、ウルトラマリンブルー、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、マンガンバイオレット、コバルトバイオレット、マイカ等が挙げられる。

- 5 本発明において有効に用いることのできる有機顔料としては、例えば、アゾ系、アゾメチニ系、ポリアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アンスラキノン系、インジゴ系、チオインジゴ系、キノフタロン系、ベンツイミダゾロン系、イソインドリン系、イソインドリノン系等の各種顔料が挙げられる。その他、本発明において用いることのできる有機性の不溶性色材としては、例  
10 えば、アゾ系、アントラキノン系、インジゴ系、フタロシアニン系、カルボニル系、キノンイミン系、メチニ系、キノリン系、ニトロ系等の疎水性染料が挙げられる。これらの中でも分散染料が特に好ましい。

#### [荷電性樹脂擬似微粒子]

- 本発明において使用する分散性色材のもう一つの構成成分である荷電性樹脂擬似微粒子は、水に対し実質的に不溶であり、固着する対象である色材の水中（或いはインク中）での分散単位（分散粒径）は小さく、充分に重合度の高い樹脂成分が集合してなる微小体と定義される。微小体の形態としては擬似的に球体に近いか、または複数の微小体（荷電性樹脂擬似微粒子）の大きさが一定範囲内で揃っているものである。好ましくは荷電性樹脂擬似微粒子を構成する樹脂成分は、互いに物理的に又は化学的に架橋されていることが望ましい。荷電性樹脂擬似微粒子を構成する樹脂成分が互いに架橋されているかどうかについては、例えば、以下のような手法を用いることで確かめられる。荷電性樹脂擬似微粒子を構成する樹脂成分を予め公知の分析方法にて推定し、同じ化学構造となる（または同じモノマーユニット組成となる）直鎖型ポリマーを溶液重合により合成し、そのポリマーに対して良溶媒である有機溶媒に荷電性樹脂擬似微粒子及びポリマーをそれぞれ浸漬させてその溶解性を比較したとき、

荷電性樹脂擬似微粒子の溶解性がポリマーの溶解性よりも低い場合に、荷電性樹脂擬似微粒子の内部が架橋されていることが確かめられる。

また、別の好ましい様態としては、荷電性樹脂擬似微粒子の水中での分散粒径が、例えば、動的光散乱法にて測定可能な場合においては、好ましくはその  
5 キュムラント分散粒径の平均値が 10 nm 以上 200 nm 以下の範囲にある  
ことが望ましい。更に、分散性色材の長期保存安定性の観点からは、分散粒径  
の多分散度指数が 0.2 未満に抑えられることが更に好ましい。分散粒径の中  
心値が 200 nm より大きい場合又は多分散度指数が 0.2 より大きい場合に  
は、色材を微細に分散安定化するという本来の目的が充分達成されない場合が  
10 ある。また、分散粒径の平均値が 10 nm より小さい場合には、荷電性樹脂擬  
似微粒子としての形態を充分に維持できず、樹脂が水に溶解し易くなるために、  
本発明のメリットが得られない場合がある。一方、10 nm 以上 200 nm 以  
下の範囲にある場合、更にその粒子径が色材粒子そのものよりも小さいことによ  
って、本発明における荷電性樹脂擬似微粒子の固着による色材の分散安定化  
15 が効果的に発現される。上記の好ましい様態は、荷電性樹脂擬似微粒子の分散  
粒径が測定不可能な場合においても同様であり、その場合は、例えば、電子顕  
微鏡観察における前記荷電性樹脂擬似微粒子の平均径が、上記した好ましい範  
囲内にあるか又はそれに準ずる範囲内にあると考えられる。

また、色材が有機顔料である場合においては、上記の範囲に加えて、前述し  
20 たように荷電性樹脂擬似微粒子が顔料の分散粒径よりは小さく、且つ色材分子  
より大きい範囲内にあるようにとすることによって、構造的に極めて安定で且  
つ高い分散性を有する分散性色材が得られるので、特に望ましい。

本発明における荷電性とは、水性媒体中においてそのもの自身が何らかのか  
たちでイオン化した官能基を保持しており、好ましくはその荷電性によって自  
25 己分散可能である状態をいう。従って、荷電性樹脂擬似微粒子であるかどうか  
については、公知且つ任意の手法、例えば、荷電性樹脂擬似微粒子の表面ゼー

タ電位を測定する方法、後述するような手法により電位差滴定を行い、官能基密度として算出する方法、荷電性樹脂擬似微粒子の水系分散体中に電解質を添加して分散安定性の電解質濃度依存性を確かめる方法、または、荷電性樹脂擬似微粒子の化学構造分析を公知の手法により行い、イオン性官能基の有無を調べる方法、のいずれかの方法で確認することができる。  
5

荷電性樹脂擬似微粒子を構成する樹脂成分としては、一般的に用いられるあらゆる天然又は合成高分子、或いは本発明のために新規に開発された高分子等、いかなる樹脂成分であっても制限なく使用できる。使用できる樹脂成分としては、例えば、アクリル樹脂、スチレン／アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、多糖類、ポリペプチド類等が挙げられる。  
10 特に、一般的に使用でき、荷電性樹脂擬似微粒子の機能設計を簡便に行えるという観点から、アクリル樹脂やスチレン／アクリル樹脂に代表される、ラジカル重合性不飽和結合を有するモノマー成分の重合体或いは共重合体が、好ましく使用できる。

15 具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマール酸等の如きカルボキシル基を有するモノマー及びこれらの塩、スチレンスルホン酸、スルホン酸-2-プロピルアクリルアミド、アクリル酸-2-スルホン酸エチル、メタクリル酸-2-スルホン酸エチル、ブチルアクリルアミドスルホン酸等の如きスルホン酸基を有するアニオン性親水性モノマーとこれらの塩、メタクリル酸-2-ホスホン酸エチル、アクリル酸-2-ホスホン酸エチル等の如きホスホン酸基を有するアニオン性親水性モノマー等が挙げられる。  
20

25 本発明において好適に用いられる荷電性樹脂擬似微粒子としては、樹脂のガラス転移温度が-40℃～60℃であるものが好ましい。この範囲内にあることによって、荷電性樹脂擬似微粒子に高い造膜性（膜形成能）が付与され、記録紙上で隣り合った色材同士が造膜し、強固な着色膜を形成し得る。従って、

このような構成を有する分散性色材を用いることによって、得られる印字物に、高い耐擦過性を付与することができる。

荷電性樹脂擬似微粒子のガラス転移温度は、以下の手順により測定することができる。分散性色材を塩酸などにより酸析を行って析出分を回収する。さらに、析出分をTHT（テトラヒドロフラン）等の有機溶剤を用いてソックスレー抽出し、有機溶剤を留去することで色材に固着した荷電性樹脂擬似微粒子を得ることができる。得られた荷電性樹脂擬似微粒子成分を示差走査熱分析することでガラス転移温度を測定することができる。例えば、METTLER社製のDSC822e（商品名）等の装置を用いるとよい。分散性色材と水溶性ノニオン性樹脂とが共存する水分散液の場合には、遠心分離装置を用いて分離することができる。たとえば、12000 rpmの遠心分離条件で分離をおこなうと、分散性色材を沈降分として得ることができる。

上記した条件を満たした上で、更に荷電性樹脂擬似微粒子を構成する樹脂成分のラジカル重合性不飽和結合を有するモノマー種や共重合比率を適宜選択することにより、本発明の分散性色材、及び色材に固着している荷電性樹脂擬似微粒子にさらなる機能を付与することができる。モノマー種としては、具体的には、疎水性モノマー、上述したようなアニオン性親水性モノマー、ノニオン性親水性モノマーが挙げられる。

疎水性モノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-n-プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-t-ブチル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル等の如き（メタ）アクリル酸エステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等の如

きスチレン系モノマー；イタコン酸ベンジル等の如きイタコン酸エステル；マレイン酸ジメチル等の如きマレイン酸エステル；フマール酸ジメチル等の如きフマール酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられる。

- 5 また、アニオン性基を有する親水性モノマーとしては、上述したものが挙げられる。

また、前記ノニオン性親水性モノマーとしては、具体的には、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシルプロピル等の構造内にラジカル重合性の不飽和結合と強い親水性を示すヒドロキシル基を同時に有するモノマー類、更に、メトキシポリエチレングリコール(メタ) アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ) アクリレート等のアルキレンオキサイド基を含むモノマー類、この他、公知又は新規の各種オリゴマー、マクロモノマー等についても制限なく使用できる。

15 特に前記アルキレンオキサイド基含有モノマーは、前記疎水性モノマー成分との共重合性に優れ、荷電性樹脂擬似微粒子の表面性質の均一性、及び色材への均一な固着性、融着性を与えるという観点から好ましい結果を与える。

荷電性樹脂擬似微粒子を構成するモノマーの種類や共重合比率、作製する際に使用する重合開始剤の種類や濃度等の多くの制御因子によって、分散性色材及び荷電性樹脂擬似微粒子の種々の特性を、適宜に制御することが可能である。特に、荷電性樹脂擬似微粒子を、上記に列挙したモノマーのうち、少なくとも1種類の疎水性モノマーと、少なくとも1種類の親水性モノマーとを含むモノマー成分の共重合体からなる構成とすることは望ましい様態である。このとき、少なくとも1種類の疎水性モノマーを用いて構成することで、色材への良好な25 固着性と熱安定性を、少なくとも1種類の親水性モノマーを用いて構成することで良好な形態制御と分散安定性を、それぞれ付与することができる。従って、

これらのモノマーを同時に用いることで、常に良好に色材に固着し、且つ良好な分散安定性を付与し得る荷電性樹脂擬似微粒子を得ることができる。

[荷電性樹脂擬似微粒子の合成及び色材への固着]

荷電性樹脂擬似微粒子の合成、及び色材への固着は、公知である荷電性樹脂擬似微粒子の合成方法や、荷電性樹脂擬似微粒子と色材の複合化方法の手順に従うことによって実施し得る。これに関連して、本発明者らは、銳意検討の結果、本発明の特徴である、色材と、該色材より小さい荷電性樹脂擬似微粒子とを有する分散性色材であって、該色材に、該荷電性樹脂擬似微粒子が固着している状態の散性色材を簡便に得ることができる製造方法を発明するに至った。以下、  
10 本発明において使用する分散性色材が容易に得られる、分散性色材の好適な製造方法について説明する。

本発明者らの検討の結果、上述したような特性を有する、本発明において使用する分散性色材は、下記の条件で水系析出重合法を適用することによって、極めて簡便に製造できることが明らかとなった。斯かる製造方法では、先ず、  
15 分散剤を用いて水不溶性色材を分散することによって該水不溶性色材の分散水溶液を調製する。次いで、この分散水溶液中において、水性ラジカル重合開始剤を用いてラジカル重合性モノマーを水系析出重合する工程によって、色材に荷電性樹脂擬似微粒子を固着させる。この水系析出重合する工程を経て得られた分散性色材は、水系析出重合過程で合成された荷電性樹脂擬似微粒子が、  
20 均一且つ点在した状態で色材に強力に固着した水不溶性色材となり、単独での分散安定性に優れたものとなる。また、上記した水系析出重合過程において、荷電性樹脂擬似微粒子の特性を、これまで述べたような好ましい形態に簡便に制御することができるが、その際にも、本発明の特徴である色材と荷電性樹脂擬似微粒子との固着状態が良好に達成される。以下、上記製造方法における好ましい実施形態を更に詳しく述べる。

(水不溶性色材の分散)

先ず、前述したような本発明において好ましく用いられる水不溶性色材を分散剤によって分散して、水分散体とする。色材を水溶液に分散させるための分散剤としては、イオン性、ノニオン性等、いずれのものも使用できるが、その後の重合工程での分散安定性を保つ観点から、高分子分散剤又は水溶性高分子を用いることが望ましい。特に、充分な水溶性を示し、色材微粒子表面及び重合工程で加えられるラジカル重合性モノマー、特に疎水性モノマーの油滴界面への吸着サイトとなる、疎水部分を有しているものが好ましく用いられる。更に望ましくは、その後の重合工程で用いる疎水性モノマーのうちの少なくとも1種類が、分散剤を構成するユニットとして存在しているようにすることが、  
10 その後の重合工程において荷電性樹脂擬似微粒子の色材への固着を誘起し易い観点から、好ましい。

本発明において使用することができる分散剤として機能する、高分子分散剤及び水溶性高分子の製造方法は、特に限定されず、例えば、イオン性基を有するモノマーと、他の重合し得るモノマーとを、非反応性溶媒中で、触媒の存在  
15 下又は不存在下で反応させることにより製造できる。特に、前述したようなイオン性基を有するモノマーと、スチレンモノマーとを必須成分として重合させることによって得られるスチレン／アクリル系高分子化合物、またはイオン性基を有するモノマーと、炭素原子の個数が5以上の（メタ）アクリル酸エステルモノマーとを必須成分として重合させることによって得られるイオン性基  
20 含有アクリル系高分子化合物から、選ばれる分散剤を用いると良好な結果となることが明らかとなっている。この際、得られる分散性色材が特にアニオン性基を有することを目的としている場合には、アニオン性の分散剤を、一方、得られる分散性色材が特にカチオン性基を有することを目的としている場合には、カチオン性基を有するか或いはノニオン性の分散剤を、それぞれ選択することが望ましい。  
25

後続の水系析出重合の過程で、荷電性樹脂擬似微粒子の色材への固着を促進

することと、重合過程での色材の分散安定性を保持することとを両立する観点から、アニオン性分散剤を用いる場合には酸価 100 以上 250 以下のもの、カチオン性分散剤を用いる場合にはアミン価 150 以上 300 以下のもの、をそれぞれ用いることも望ましい形態である。酸価及びアミン価がこれら下限値より小さい場合には、水系析出重合の際に、疎水性モノマーと分散剤との親和性が、色材と分散剤との親和性より高くなり、荷電性樹脂擬似微粒子が色材に固着するより前に分散剤が色材表面から脱離して、分散状態を保てなくなる場合がある。また、酸価及びアミン価がこれら上限値より大きい場合には、色材表面での分散剤の排除体積効果及び静電反発力が強くなり過ぎるために、色材への荷電性樹脂擬似微粒子の固着が阻害される場合がある。アニオン性分散剤を用いる場合には、色材への樹脂微粒子の固着を阻害しない観点から、アニオン性基としてカルボキシル基を有する分散剤を選択することが好ましい。

水不溶性色材を分散剤を用いて分散水溶液とする過程において、色材は、好ましくは分散粒径が 0.01 μm 以上 0.5 μm 以下 (10 nm 以上 500 nm 以下) の範囲内、特に好ましくは 0.03 μm 以上 0.3 μm 以下 (30 nm 以上 300 nm 以下) の範囲内に分散させる。この過程での分散粒径が、得られる分散性色材の分散粒径に大きく反映し、前述した着色力や画像の耐候性の観点、及び分散安定性の観点から、上記の範囲が好ましい。

また、本発明において使用する水不溶性色材の分散粒径分布は、なるべく単分散であることが好ましい。一般的には、帶電樹脂擬似微粒子が固着して得られる分散性色材の粒径分布は、図 2B に示した重合工程よりも前の、分散水溶液の粒径分布よりも狭くなる傾向にあるが、基本的には、上記した分散水溶液の粒径分布に依存する。また、色材と帶電樹脂擬似微粒子とのヘテロ凝集による固着を確実に誘起するためにも、色材の粒径分布を狭くすることは重要である。本発明者らの検討によれば、色材の多分散度指数が 0.25 以下の範囲にあるものを使用したときに、得られる分散性色材の分散安定性が優れたものと

なる。

ここで、分散状態にある色材の粒径は各種測定方式で異なり、特に、有機顔料は球形粒子である場合は極めて少ないが、本発明においては、大塚電子工業社製 E L S - 8 0 0 0 (商品名) によって動的光散乱法を原理として測定し、  
5 キュムラント解析することによって求められた平均粒径と多分散度指数を用いた。

水不溶性色材を水に分散させる方法は、前記したような条件で色材が水に安定に分散できる方法のうち、前記したような分散剤を用いた方法であればいずれでもよく、従来知られているいずれの方法にも限定されない。或いは本発明  
10 のために新規に開発された分散方法であってもよい。使用する高分子分散剤の添加量としては、一般的には、例えば、水不溶性色材が顔料である場合は、顔料に対し 10 質量%以上 130 質量%以下とすることが適している。

本発明で用いられる色材の分散方法としては、例えば、ペイントシェイカー、サンドミル、アジテーターミル、3 本ロールミル等の分散機やマイクロフルイ  
15 ダイザー、ナノマイザー、アルチマイザー等の高圧ホモジナイザー、超音波分散機等、それぞれの色材に一般的に用いられる分散方法であれば、どのような手法でも制限されない。

#### (水系析出重合)

続いて、本発明の特徴である荷電性樹脂擬似微粒子を合成し、色材に固着させる工程である、水系析出重合の好ましい実施形態について述べる。尚、本発明は以下に述べる実施形態によって何ら制限されるものではない。図 2 A、2 B、2 C 及び 2 D は、上記製造方法の工程フローを模式的に説明した工程図である。本工程によって分散性色材を得るまでの過程は、次のように考えられる。先ず、図 2 A に示したように、水溶液中に色材 1 を分散剤 3 によって分散した分散水溶液を用意する。このとき、色材 1 は、分散剤 3 の吸着によって分散安定化されており、この吸着は熱的に平衡状態にある。次に、図 2 A に示すよう

に用意した分散水溶液を攪拌しながら昇温し、この中に、モノマー成分4を、  
例えば、水性ラジカル重合開始剤5と共に添加する(図2B参照)。添加された水性ラジカル重合開始剤5は、昇温することにより解裂してラジカルを発生し、分散水溶液中に添加されたモノマー成分のうち、微量に水相に溶解した疎水性モノマーと、水相中の水溶性モノマーとの反応に寄与する。

図3は、図2Cに示す、モノマー4が重合し、分散性色材を生成するまでの過程を段階的に説明した模式図である。前記したようなモノマー4の反応が進行すると、モノマー成分の重合反応によって生成したオリゴマー7は水に不溶性となり、水相より析出して析出物8となる。しかし、この析出物8としてのオリゴマー7は、十分な分散安定性を有していないため、合一して荷電性樹脂擬似微粒子2を形成する。荷電性樹脂擬似微粒子2は更に、分散水溶液中の色材1の有する疎水性表面を核としてヘテロ凝集を起こし、色材1の表面と荷電性樹脂擬似微粒子2を構成する樹脂成分が疎水性相互作用によって強く吸着する。このとき、荷電性樹脂擬似微粒子2の内部では重合反応が進行し続けており、色材1との吸着点を増やしながら、よりエネルギー的に安定する形態へ変化する。同時に、荷電性樹脂擬似微粒子2の内部では高度に物理架橋が形成されるため、色材1と最も安定に吸着する形態を固定して固着状態となる。一方、色材1は、複数の荷電性樹脂擬似微粒子2が固着していくことによって安定化され、平衡状態にあった分散剤3は、色材1の表面から脱離する。

図4に、上記のようにして得られた荷電性樹脂擬似微粒子2の、色材1との固着界面側の模式図を示した。図4に示すように、樹脂成分の集合体である荷電性樹脂擬似微粒子は、親水性モノマーユニット9-1、疎水性モノマーユニット9-2等が任意に分布して存在するため、その局所的な表面エネルギーには分布があり、色材の表面エネルギーと一致する吸着点10が多数存在する。図5に、荷電性樹脂擬似微粒子11の一部と色材粒子の一部の分子1aとの固着界面部分の拡大模式図を示す。図に示すように、荷電性樹脂擬似微粒子の界

面11は、図4に示した吸着点10を吸着しながら、色材の一部の分子1aの表面形状に応じた形態をとて安定に固着する。前述したようにこの過程においても荷電性樹脂擬似微粒子内の重合反応が進行しているため、吸着が安定化した形態で固定化されることで色材への固着を達成する。以上のような過程により、前記した構成の分散性色材が、容易に形成される（図2D参照）。このとき、荷電性樹脂擬似微粒子が充分な表面電荷を有して自己分散性を達成している系においては、ヘテロ凝集による色材への吸着及び固着過程において、荷電性樹脂擬似微粒子間に相互に静電斥力が働くことによって、荷電性樹脂擬似微粒子は、色材に対して点在して固着し、前述した好ましい形態となる。

10 重合反応条件は、使用する重合開始剤及び分散剤、モノマーの性質によっても異なるが、例えば、反応温度は100°C以下とし、好ましくは40°C以上80°C以下の範囲である。また、反応時間は、1時間以上、好ましくは6時間以上30時間以下である。反応中の攪拌速度は、50 rpm以上500 rpm以下、好ましくは150 rpm以上400 rpm以下とするのが望ましい。

15 前述した工程において、特に、少なくとも1種類の疎水性モノマーと、少なくとも1種類の親水性モノマーとを含むモノマー成分を重合させて荷電性樹脂擬似微粒子を得る際には、好ましくは前記モノマー成分を、水性ラジカル重合開始剤をあらかじめ含んだ水不溶性色材の分散水溶液中に滴下することが望ましい。または、水不溶性色材の分散水溶液中に、水性ラジカル重合開始剤と同時又は別々に滴下して加えることも望ましい形態である。疎水性モノマーと親水性モノマーのように性質の異なるモノマーの混合物から、所望の荷電性樹脂擬似微粒子を均一に得るために、前記性質の異なるモノマーの共重合比率を常に一定に保つことが望ましい。前記モノマーの混合物を一定時間内に重合反応で消費されるモノマー量に比して過剰に重合系内に添加した場合、特定のモノマーラー種のみが先行して重合し、残りのモノマーは先行で重合したモノマーが消費されてから重合する傾向があり、この場合には、生成される荷電性樹

脂擬似微粒子の性質に大きな不均一が生じる。こうして生成した荷電性樹脂擬似微粒子のうち、特に親水性モノマー成分の含有量の大きいものは、色材の表面に固着できない場合がある。

更に、親水性モノマー成分の含有量の大きい樹脂成分に至っては、その高い親水性によって析出できず、荷電性樹脂擬似微粒子が形成されずに水溶性樹脂成分として系内に残存してしまう場合がある。一方、モノマー成分を、水性ラジカル重合開始剤を含んだ水不溶性色材の分散水溶液中に滴下することによって、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合比率が常に一定に保たれた、所望の共重合比率で構成される荷電性樹脂擬似微粒子を均一に得ることがで  
10 きる。

また、親水性モノマーとして、特に、アクリル酸、メタクリル酸等のアニオ  
ン性モノマーを重合系内に添加する際に、色材を分散している高分子分散剤の特性によっては部分的に不安定化し、凝集を引き起こす場合もある。これを防  
ぐために、アニオン性モノマーを予め中和し、ナトリウム塩やカリウム塩の状  
態で添加することも好適な実施形態である。  
15

上述した工程により得た、本発明に係る、荷電性樹脂擬似微粒子が色材に固着した水不溶性色材を用いて水性インクを調製する際には、上記の工程に加えて、更に精製処理を行うことが望ましい。特に、上記において、未反応の重合開始剤、モノマー成分、分散剤、固着に至らなかった水溶性樹脂成分及び荷電  
20 性樹脂擬似微粒子等について精製処理を行うことは、分散性色材の保存安定性を高く維持する点で重要である。使用する精製方法としては、通常一般的に用いられている精製方法から最適なものを見つけて用いればよい。例えば、遠心分離法や、限外ろ過法を用いて精製することも好ましい実施形態である。

上述した工程を経れば、多くの制御因子をコントロールすることによって、  
25 色材の表面に所望の共重合体からなる荷電性樹脂擬似微粒子が固着されてなる分散性色材を得ることができる。特に、高い分散安定性を目的としてアニオ

ン性モノマーを使用する場合には、本発明の工程を経た分散性色材は、上記の工程で用いるアニオン性モノマーが比較的少ない量であっても大きな表面官能基密度を得ることができ、高い分散安定性を付与することができる。この結果、長期保存安定性を損なうことなく、荷電性樹脂擬似微粒子の分散安定性を  
5 高くすることが可能となる。

この理由は明らかでないが、本発明者らは次のように考えている。水中で発生したラジカルにより重合が開始され、オリゴマーが析出して荷電性樹脂擬似微粒子を形成する際、アニオン性モノマー由来成分の多い部分が優先的に水相側、即ち、荷電性樹脂擬似微粒子の表面付近に配向する。この状態は、前記荷  
10 電性樹脂擬似微粒子が色材に固着した後にも維持され、構造的に大きな比表面積を有する本発明で使用する分散性色材では、更に、アニオン性モノマー成分由来のアニオン性基が多く存在し、結果として、上記した製造方法によって得られる分散性色材は、より少ないアニオン性モノマー成分で安定化されると予想される。

#### 15 [水溶性ノニオン性樹脂]

本発明にかかるインクのもう1つの特徴である、インク中に添加する水溶性ノニオン性樹脂について説明する。本発明で使用する水溶性ノニオン性樹脂としては、上に挙げたようなノニオン性疎水性モノマーと、ノニオン性親水性モノマーとの共重合体であることが望ましい。即ち、ノニオン性疎水性モノマーを樹脂の構成成分として、前記した分散性色材の記録紙上への高い定着性が得られ、一方、ノニオン性親水性モノマーを樹脂の構成成分にすることで、樹脂の性質を水溶性にし、記録紙上において色材と色材との間に水溶性ノニオン性樹脂 15-1 を良好に浸透させ（図 7 A 参照）、色材間の隙間を埋め、色材と色材との間に浸透した水溶性ノニオン性樹脂は、樹脂膜 15-2 を形成し  
20 （図 7 B 参照）、記録画像に平滑性を与えることを可能とする。即ち、インク中に含有させた、このような構成の水溶性ノニオン性樹脂を記録紙上の色材の

隙間を埋めて、造膜させ、記録画像面を平滑にすることで、画像の光沢性の向上を図ることができる。

- 本発明において好適に利用できる水溶性ノニオン性樹脂としては、例えば、アルキレンオキサイド基を含むモノマー類の重合体、或いは、アルキレンオキ  
5 サイド基を含むモノマー類或いはビニルアルコールと、スチレンまたはメタク  
リル酸メチルとの共重合体等が挙げられる。特には、下記の共重合体が好適で  
ある。スチレン／ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_2$ の40～70／60～30共重合  
体が挙げられる。但し式中の、 $\text{R}_1=\text{H}$ または $\text{CH}_3$ 、 $\text{R}_2=-\text{(CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$   
 $\text{R}_3$  ( $n=1 \sim 30$ )、 $\text{R}_3=\text{H}$ または $\text{CH}_3$ である。  
10 これに対し、ノニオン性親水性モノマーの代わりにアニオン性又はカチオン  
性モノマーを用いて共重合させた水溶性荷電性樹脂をインクに含有させた場  
合においては、下記の点から好ましくない。分散性色材の荷電性樹脂擬似微粒  
子と該水溶性荷電性樹脂とが電気的に相反する場合、すなわち、荷電性微粒子  
がアニオン性でありかつ水溶性荷電性樹脂がカチオン性である場合や、荷電性  
15 微粒子がカチオン性でありかつ水溶性荷電性樹脂がアニオン性である場合、分  
散性色材のイオンと水溶性荷電性樹脂のイオンがイオン結合し凝集してしま  
い、分散性を失うことがある。一方、分散性色材の荷電性樹脂擬似微粒子と水  
溶性荷電性樹脂とが電気的に同質であった場合は、分散性色材と分散性色材の  
隙間に水溶性荷電性樹脂がとどまることが難しくなり、記録画像の光沢性向上  
20 の効果が小さくなることがあるため、ノニオン性親水性モノマーを使用する方  
がより好ましい。

本発明において使用する水溶性ノニオン性樹脂は、重量平均分子量 $M_w$ が1,  
000～100,000であることが好ましく、特には、2,000～30,000であることが  
25 好ましい。更には、2,000～10,000であることが好ましい。この範囲であれば、記録画像に平滑性を与えるための流動性を得  
ることができる。更に、水溶性ノニオン性樹脂の含有量としては、インク中に

1 質量%以上添加することで記録画像に平滑性を与えることができる。更には、特に制限は無いが、インクの粘度が高くなり、記録画像に平滑性を与えるための流動性を失う可能性があることから、インク中 10 質量%以下の含有量とすることが好ましい。

5 [エマルジョン粒子]

本発明のもう 1 つの特徴であるエマルジョン粒子に関しては、公知の方法で合成したものや上記の方法で色材を除いて合成したものが問題なく使用できるが、分散性色材の荷電性微粒子と電気的に同質であるか、又はノニオン性であることが好ましい。即ち、荷電性微粒子がアニオン性であれば、エマルジョン粒子もアニオン性、荷電性微粒子がカチオン性であれば、エマルジョン粒子もカチオン性であることが好ましい。電気的性質が相反すると、分散性色材のイオンとエマルジョン粒子のイオンとがイオン結合して凝集してしまい、分散性を失うことがある。よって、エマルジョン粒子が分散性色材の荷電性微粒子と電気的に同質であるか又はノニオン性であることが必要である。

15 また、エマルジョン粒子は、水性インク中で 10 nm～80 nm の平均粒径をもつことが望ましい。平均粒径が 10 nm より大きければ、記録媒体に浸透することなく、記録媒体上に留まり、分散性色材と分散性色材の隙間を埋めることで画像に平滑性を与えることができ、光沢性の向上が得られる。一方、エマルジョン粒子の平均粒径が 80 nm を超えると、分散性色材と分散性色材の隙間を埋める効果よりも、分散性色材に積み重なることで、更なる隙間をつくり出し平滑性が失われることがある。

更に、エマルジョン粒子のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が -40 °C 以上 60 °C 以下であることが望ましい。この範囲内にあることによって、分散性色材と分散性色材の隙間で造膜を行い、記録画像面に平滑性及び膜強度を与え、記録画像の光沢性及び擦過性の何れか一方の向上を得ることができる。この際、エマルジョン粒子のガラス転移温度 ( $T_g$ ) の違いにより、代表的な下記の 3 つの効

果があげられる。ただし、これらの効果の複合系も  $T_g$  の異なるエマルジョン粒子を加えることにより選択できる。

まず、水性インク中において粒子状で分散していたエマルジョン粒子 1 6 – 1 が、記録画像形成時に粒子の状態を維持したまま積み重なり、分散性色材と分散性色材の隙間を埋め造膜する第一の効果（図 8 A 参照）；水性インク中において粒子状で分散していたエマルジョン粒子が記録画像形成時に潰れて、粒子 1 6 – 2 の状態を維持したまま積み重なっているエマルジョン粒子とエマルジョン粒子の隙間を埋めて造膜する第二の効果（図 8 B 参照）；及び、水性インク中において粒子状で分散していたエマルジョン粒子が記録画像形成時に粒子の状態を失い、流動性を得たエマルジョン 1 6 – 3 が、残った隙間へ流れ込み、隙間を埋め尽くし、膜 1 6 – 4 を形成する第三の効果をそれぞれ得ることができる（図 8 C 及び 8 D 参照）。これら第一、第二及び第三の効果のいずれかによれば、 $T_g$  を選択することにより単独で記録画像面に平滑性を与えることもできる。加えてそれぞれの効果を複合して期待する場合は、同様に  $T_g$  範囲を選定するか、前述したように異なる  $T_g$  のエマルジョン粒子を混合することによって、相乗的に記録画像面に平滑性を与えることもできる。上記のようなエマルジョン粒子の作用により、記録画像の光沢性の向上を得ることができる。

このようなエマルジョン粒子は、産業的には水系接着剤組成物あるいは印刷物等の光沢性改善に使用される艶剤（つや消し剤）として上市されている。例えば日本特許第 3 3 5 0 5 1 8 号公報、同第 3 3 3 9 6 2 9 号公報ではウレタン樹脂から構成される水系エマルジョンに関する記載が成されている。これら水系エマルジョンは、水に所定量の溶解性を示す（最も好適にはメチルエチルケトン等）溶剤中でウレタン樹脂を合成し、水系で中和後に、攪拌しながら有機溶剤を留去することにより作製することができる。また、特開平 1 0 – 2 7 9 8 7 9 号公報では 2 種以上のモノマー成分を水系に一括或いは連続的に供

給して水系エマルジョンを得る方法が開示されている。

これら水系エマルジョンの場合、水系で安定に分散する為にヒドロキシル基やスルホン基等のイオン性官能基を有するモノマーを樹脂中に含有せしめる必要がある。従って一般的な乳化重合や懸濁重合法では、これらイオン性官能基を有するモノマーが十分にエマルジョン粒子に含有できない場合がある。これらの問題を回避する為に、予めイオン性官能基を有するポリマーを重合し、次いで重合溶剤を留去したり、水相系でイオン性官能基を有するモノマーと疎水性モノマーとを水系析出重合して、水系エマルジョンを作製する手法が採用される。本発明に好適なエマルジョンとしては、前記した2つの手法の何れの方法で作製したものでも良く、また、エマルジョンを構成するポリマーも何れの樹脂であっても良い。

エマルジョン粒子の含有量としては、インク中に0.1質量%以上添加することで記録画像に平滑性与えることができる。また、特に制限は無いが、インク中10質量%以下の含有量とすることがより好ましい。10質量%より大きい含有量とすると、インクの粘度が高くなり、記録画像に平滑性を与えるための流動性を失う可能性があるためである。

#### [水性インク]

本発明に係る水性インクは、以上説明した分散性色材と、水溶性ノニオン性樹脂及びエマルジョン粒子の少なくとも一方とを含むことを特徴とする。使用する色材が顔料である場合には、一般的には顔料含有量がインクの全質量に対して0.1質量%以上20質量%以下、好ましくは0.3質量%以上15質量%以下とする。更に、水性媒体としては、水、またはこれに水溶性の有機溶媒を必要に応じて含む混合媒体も好ましい。また、記録媒体への浸透性を助けるための浸透剤、防腐剤、防黴剤等をさらに含んでもよい。

本発明において使用する分散性色材は、図1A及び1Bに示すように、色材1の表面に、荷電性樹脂擬似微粒子2を固着した状態でインク中に存在してい

品名) によって測定、算出した値とする。即ち、本発明では、本発明に係る、水溶性ノニオン性樹脂と分散性色材を含有する水性インクジェット記録用インクの場合には、該インクを 80, 000 回転、2 時間の条件で遠心分離した沈降物を乾燥、秤量し、窒素雰囲気、或いは大気中において昇温を行ったときの、顔料及び樹脂成分のそれぞれの分解温度前後での質量変化を求め、B/P を算出した。一方、エマルジョンと分散性色材を含有する水性インクジェット記録用インクの場合には、該インクを 25, 000 回転、3 時間の条件にて遠心分離した沈降物を乾燥、秤量し、窒素雰囲気、或いは大気中において昇温を行ったときの、顔料及び樹脂成分のそれぞれの分解温度前後での質量変化を求め、B/P を算出した。

#### [記録画像]

本発明に係るインクは、後述するようなインクジェット記録装置を用いた記録の際に好適に用いることができる。この際に使用する記録媒体としては、インクジェット記録可能などのような媒体でも制限なく用いることができる。

#### [画像記録方法及び記録装置]

本発明において使用する分散性色材、及び該色材を含有する水性インクは、インクジェット吐出方式のヘッドに用いられ、また、そのインクを収納したインクタンクとしても、或いは、その充填用のインクとしても有効に利用することができる。特に、本発明は、インクジェット記録方式の中でもバブルジェット方式の記録ヘッド、記録装置において、優れた効果をもたらす。

その代表的な構成や原理については、例えば、米国特許第 4, 723, 129 号明細書、同第 4, 740, 796 号明細書に開示されている基本的な原理を用いて行うものが好ましい。この方式は、所謂オンデマンド型、コンティニュアス型のいずれにも適用可能であるが、特に、オンデマンド型の場合には、インクが保持されているシートや液路に対応して配置された電気熱変換体に、記録情報に対応していて核沸騰を超える急速な温度上昇を与える少なくとも一

る。従って、色材1は、表面に固着している荷電性樹脂擬似微粒子2を介して、記録媒体上で、記録媒体及び隣り合った色材と相互に接着する。従って、本発明の水性インクを用いて得られる印字物は、優れた耐擦過性を有するものとなる。

- 5 更に、色材として顔料を用いる場合において、顔料と荷電性樹脂擬似微粒子との割合（樹脂質量／顔料質量=B／Pと表す）を、0.3以上4.0以下の範囲内となるようにすることも、色材によって形成される印字物の耐擦過性を高める上で、本発明の望ましい実施形態であると言える。B／P比を0.3以上とすることで、色材間、及び色材と記録媒体間との接着性を高め、印字物に優れた耐擦過性を付与し得る。特に、ガラス転移温度が-40℃以上60℃以下となる樹脂成分を含んで構成される荷電性樹脂擬似微粒子を固着してなる分散性色材を用いた水性インクにおいては、その造膜性をより効果的に発現することができ、光沢紙における耐擦過性をより高める結果をもたらす。B／Pが4.0より著しく大きい場合には、全体として粘性の高いインクとなり、特にインクジェット記録装置に用いる場合には、吐出安定性を損なう場合がある。  
10 また、色材に対して樹脂量が極端に多いために、記録媒体上で色材の発色性を妨げ、印字濃度が充分に得られない場合がある。B／Pの値を上述した0.3以上4.0以下の範囲内に制御することによって、優れた耐擦過性を有し、インクジェット記録装置においては吐出安定性を両立した水性インクとするこ  
15 とができる。
- 20

ここでいう樹脂質量とは、本発明に係るインク中に含まれる荷電性樹脂擬似微粒子の全質量のことであり、その他に明らかに顔料表面に強く吸着している樹脂成分についても含まれる場合がある。ただし、顔料と容易に分離可能な水溶性樹脂成分については含まれないものとする。

- 25 上述したB／Pの値は、一般的には、示差熱重量分析法によって求めることができるが、本発明では、METTLER社製のTGA／SDTA851（商

つの駆動信号を印加することによって、電気熱変換体に熱エネルギーを発生せしめ、記録ヘッドの熱作用面に膜沸騰させ、結果的にこの駆動信号に一対一に対応してインク内の気泡を形成できるので有効である。この気泡の成長、収縮により吐出用開口を介してインクを吐出させて、少なくとも一つのインク滴を  
5 形成する。この駆動信号をパルス形状とすると、即時適切に気泡の成長収縮が行われるので、特に応答性に優れたインクの吐出が達成でき、より好ましい。このパルス形状の駆動信号としては、米国特許第4,463,359号明細書、同第4,345,262号明細書に記載されているようなものが適している。  
尚、上記熱作用面の温度上昇率に関する発明である米国特許第4,313,1  
10 24号明細書に記載されている条件を採用すると、更に優れた記録を行うことができる。

記録ヘッドの構成としては、上述の各特許明細書に開示されているような吐出口、液路、電気熱変換体の組み合わせ構成（直線状液流路又は直角液流路）の他に、熱作用部が屈曲する領域に配置されている構成を開示する米国特許第  
15 4,558,333号明細書、米国特許第4,459,600号明細書を用いた構成にも本発明は有効である。加えて、複数の電気熱変換体に対して、共通する吐出孔を電気熱変換体の吐出部とする構成（特開昭59-123670号公報等）に対しても、本発明は有効である。更に、記録装置が記録できる最大記録媒体の幅に対応した長さを有するフルラインタイプの記録ヘッドとしては、上述した特許明細書に開示されているような複数記録ヘッドの組み合わせによって、その長さを満たす構成や、一体的に形成された一個の記録ヘッドとしての構成のいずれも適用できるが、本発明は、上述した効果を一層有効に發揮することができる。

加えて、装置本体に装着されることで、装置本体との電気的な接続や装置本  
25 体からのインクの供給が可能になる交換自在のチップタイプの記録ヘッド、或いは記録ヘッド自体に一体的に設けられたカートリッジタイプの記録ヘッド

を用いた場合にも、本発明は有効である。また、本発明が適用される記録装置の構成として、通常設けられる、記録ヘッドに対しての回復手段、予備的な補助手段等を付加することは、本発明の効果を一層安定できるので好ましいものである。これらを具体的に挙げれば、記録ヘッドに対してのキャピング手段、  
5 クリーニング手段、加圧或いは吸引手段、電気熱変換体、或いはこれとは別の加熱素子或いはこれらの組み合わせによる予備加熱手段、記録とは別の吐出を行う予備吐出モードである。

#### [実施例]

次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。なお、下記  
10 実施例は単なる例示のためのものであり、本発明はこれら実施例により何ら限  
定されるものではない。また、文中「部」又は「%」とあるのは特に断りのな  
い限り質量基準である。

#### [実施例 1 - 1]

本実施例 1 - 1 にかかる記録インク 1 - 1 を下記の要領で作製した。先ず、  
15 カーボンブラック 10 部、グリセリン 6 部、スチレンーアクリル酸系樹脂分散  
剤 10 部、及び水 74 部からなる組成の混合液を、金田理化工業社製のサンド  
ミルにて、1, 500 rpm で 5 時間分散し、顔料分散液 1 を得た。サンドミ  
ルでは 0.6 mm 径のジルコニアビーズを使用し、ポット内の充填率は 70 %  
とした。本実施例で使用したカーボンブラックは、米国 Cabot 社より上市  
20 されている Black Pearls 880 (商品名; 以下、BP880 と  
略記する) であり、スチレンーアクリル酸系樹脂分散剤には、共重合比 70 :  
30、Mw = 8,000、酸価 170 のものを使用した。かかるスチレンーア  
クリル酸系樹脂分散剤は、予め、水及び、上記の酸価と当量の水酸化カリウム  
を加えて 80 °C にて攪拌し、水溶液としたものを使用した。得られた顔料分散  
25 液 1 - 1 は、平均分散粒径 98 nm で安定に分散されており、多分散度指数は  
0.16 であった。

次に、上記で得た顔料分散液1－1を100部として、窒素雰囲気下、70℃に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の3つの液を夫々に滴下装置に充填し6時間で滴下して加え重合を行った。該液は、(1)メタクリル酸メチル5.5部、(2)アクリル酸0.5部、水酸化カリウム0.25部と水2.5部、(3)過硫酸カリウム0.05部と水20部からなる。

得られた分散液を水にて10倍に希釈し、5,000 rpmにて10分間遠心分離を行って凝集成分を除去した。その後、更に12,500 rpm、2時間の条件で遠心分離することにより精製して、沈降物である分散性色材1－1を得た。

この分散性色材1－1を水に分散し、12,000回転、60分間の遠心分離を行って沈降物を水に再分散させたものを乾燥させ、走査型電子顕微鏡JSM－6700（商品名；日本電子ハイテック（株）製）にて5万倍で観察したところ、色材であるカーボンブラックより小さい荷電性樹脂擬似微粒子がカーボンブラックの表面に固着している状態が観察された。尚、本実施例において後述する他の色材についても、上記と同様の手法で、分散性色材の形態を確認した。

上記のようにして得た分散性色材1－1が、インク中に4%濃度で含まれるようにして、これに、下記の成分組成を混合し、更に、ポアサイズが2.5ミクロンのメンブレンフィルターにて加圧ろ過し、本実施例の記録用インク1－1を調製した。尚、インクの全量が100部となるように水で調整した。

・グリセリン	7部
・ジエチレングリコール	5部
・トリメチロールプロパン	5部
・アセチレノールEH（商品名：川研ファインケミカル社製）	0.25部
25 　・スチレン／CH <sub>2</sub> =C(R <sub>1</sub> )COOR <sub>2</sub> の40/60共重合体（星光ポリマー社製、重量平均分子量Mw=6,898）	4部

[上記式中、 $R_1=CH_3$ 、 $R_2=-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-_{23}-R_3$ 、 $R_3=CH_3$ ]

・イオン交換水 残部

[実施例 1-2]

- 実施例 1-1 で得た顔料分散液 1-1 を 100 部用い、窒素雰囲気下、7  
 5 0 °C に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の 3 つの液を夫々滴下装置に充填し 6 時間で滴下して加え、重合を行った。該液は、(1) メタクリル酸ベンジル 4.5、アクリル酸ブチル 1.2 部、(2) アクリル酸 0.3 部、水酸化カリウム 0.15 部及び水 20 部、(3) 過硫酸カリウム 0.05 部と水 20 部からなる。
- 10 得られた分散液を水で 10 倍に希釈し、5,000 rpm で 10 分間遠心分離を行って凝集成分を除去した後、更に、12,500 rpm、2 時間の条件で遠心分離することにより精製し、沈降物である分散性色材 1-2 を得た。上記で得た分散性色材 1-2 が、インク中に 4 % 濃度で含まれるようにして、これに、下記の成分組成を混合し、更に、ポアサイズが 2.5 ミクロンのメン  
 15 ブレンフィルターで加圧ろ過し、本実施例の記録用インク 1-2 を調製した。尚、インクの全量が 100 部となるように水で調整した。

・グリセリン 7 部

・ジエチレングリコール 5 部

・トリメチロールプロパン 5 部

20 ・アセチレノール EH (商品名: 川研ファインケミカル社製) 0.25 部

・スチレン/ $CH_2=C(R_1)COOR_2$  の 60/40 共重合体 (星光ポリマー  
 社製、重量平均分子量 Mw = 7,213) 1 部

[上記式中、 $R_1=CH_3$ 、 $R_2=-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-_{23}-R_3$ 、 $R_3=CH_3$ ]

・イオン交換水 残部

25 [実施例 1-3]

本実施例にかかる記録インク 1-3 を下記の要領で作製した。先ず、色材と

- してピグメントレッド（PR）122（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製 CROMOPHTAL MAZENTA DMQ（商品名））を10部、  
グリセリン6部、スチレンーアクリル酸系分散剤10部、水74部からなる組成を有する混合液を、金田理化工業社製のサンドミルで1, 500 rpm、5  
5 時間分散し、顔料分散液5を得た。サンドミルでは0. 6 mm径のジルコニアビーズを使用し、ポット内の充填率は70%とした。分散剤としてのスチレンーアクリル樹脂は、共重合比70:30、Mw=8, 000、酸価170のものを使用した。得られた顔料分散液1-3は平均分散粒径88 nmで安定に分散されており、多分散度指数は0. 13であった。
- 10 次に、上記顔料分散液1-3を100部用い、窒素雰囲気下、70℃に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の3つの液を夫々滴下装置に充填し6時間で滴下して加え、重合を行った。該液は、(1)スチレン5. 7部、(2)アクリル酸0. 3部、水酸化カリウム0. 15部及び水20部(3)VA05  
15 7（商品名、和光純薬（株）製、2, 2'-アゾビス(N-(2-カルボキシエチル)アミジノプロパン)）を0. 05部と水20部からなる。  
得られた分散液を水で10倍に希釈し、5, 000 rpmで10分間遠心分離を行って凝集成分を除去した後、更に、12, 500 rpm、2時間の条件で遠心分離することにより、沈降物である分散性色材1-3を得た。
- 上記で得た分散性色材1-3が、インク中に4%濃度で含まれるようにして、  
20 これに、下記の成分組成を混合し、更に、ポアサイズが2. 5ミクロンのメンブレンフィルターにて加圧ろ過し、本実施例の記録用インク1-3を調製した。  
尚、インクの全量が100部となるように水で調整した。
- |                              |        |
|------------------------------|--------|
| ・グリセリン                       | 7部     |
| ・ジエチレングリコール                  | 5部     |
| 25 ・トリメチロールプロパン              | 5部     |
| ・アセチレノールEH（商品名：川研ファインケミカル社製） | 0. 25部 |

・スチレン／ビニルアルコール60／40共重合体の（星光ポリマー社製、重量平均分子量Mw=4,030） 3.0部

・イオン交換水 残部

[実施例1-4]

5 本実施例にかかる記録インク1-4を下記の要領で作製した。先ず、色材としてFAST YELLOW7413（商品名）（ピグメントイエロー74；山陽色素社製）を10部、グリセリン6部、スチレンーアクリル酸ジメチルアミノエチル系分散剤10部、水74部からなる組成を有する混合液を、金田理化工業社製のサンドミルで1,500rpm、5時間分散し、顔料分散液1-4を得た。サンドミルでは0.6mm径のジルコニアビーズを使用し、ポット内の充填率は70%とした。分散剤としてのスチレンーアクリル樹脂ジメチルアミノエチル共重合力チオニ性分散樹脂は、共重合比70:30、Mw=8,000、アミン価170のものを使用した。該分散樹脂は、予め、水及びアミン価よりもやや過剰な酢酸を加えて80℃にて攪拌し、水溶液としたものを使用した。得られた顔料分散液1-4は平均分散粒径111nmで安定に分散されており、多分散度指数は0.16であった。

次に、上記顔料分散液1-4を100部用い、窒素雰囲気下、70℃に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の3つの液を夫々に滴下装置に充填し6時間で滴下して加え、重合を行った。該液は、(1)メタクリル酸ベンジル4.2部、(2)アクリル酸ジメチルアミノエチル1.8部及び水20部、(3)過硫酸カリウム0.05部と水20部からなる。

得られた分散液を水にて10倍に希釈し、5,000rpmにて10分間遠心分離を行って凝集成分を除去した後、更に、12,500rpm、2時間の条件で遠心分離することにより、沈降物である分散性色材1-4を得た。

25 上記で得た分散性色材1-4が、インク中に4%濃度で含まれるようにして、これに、下記の成分組成を混合し、更に、ポアサイズが2.5ミクロンのメン

ブレンフィルターにて加圧ろ過し、本実施例の記録用インク1-4を調製した。

尚、インクの全量が100部となるように水で調整した。

- ・グリセリン 7部
  - ・ジエチレングリコール 5部
  - 5 5. トライメチロールプロパン 5部
  - ・アセチレノールEH（商品名：川研ファインケミカル社製） 0.25部
  - ・メタクリル酸メチル／ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)\text{COOR}_2$ の70／30共重合体（星光ポリマー製、重量平均分子量Mw=7,398） 4部
  - [上記式中、 $\text{R}_1=\text{CH}_3$ 、 $\text{R}_2=-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_9-\text{R}_3$ 、 $\text{R}_3=\text{CH}_3$ ]
  - 10 10. イオン交換水 残部

上記で得た分散性色材1-1が、インク中に4%濃度で含まれるようにして、これに、下記の成分組成を混合し、更に、ポアサイズが2.5ミクロンのメンブレンフィルターにて加圧ろ過し、本比較例の記録用インク1-1を調製した。

15 尚、インクの全量が100部となるように水で調整した。

- |                              |         |
|------------------------------|---------|
| ・グリセリン                       | 7 部     |
| ・ジエチレングリコール                  | 5 部     |
| ・トリメチロールプロパン                 | 5 部     |
| ・アセチレノールEH（商品名：川研ファインケミカル社製） | 0. 25 部 |
| ・イオン交換水                      | 残り      |

### [比較例 1 = 2]

上記で得た分散性色材 1-2 が、インク中に 4% 濃度で含まれるようにして、これに、下記の成分組成を混合し、更に、ポアサイズが 2.5 ミクロンのメンブレンフィルターにて加圧ろ過し、水溶性アニオン性樹脂を含有した本比較例 5 の記録用インク 1-2 を調製した。尚、インクの全量が 100 部となるように水で調整した。

	・グリセリン	7部
	・ジエチレングリコール	5部
	・トリメチロールプロパン	5部
	・アセチレノールEH（商品名：川研ファインケミカル社製）	0.25部
5	・スチレン／アクリル酸70／30共重合体（星光ポリマー社製、重量平均分子量Mw=9,053）	5部
	・イオン交換水	残部

[比較例1-3]

上記で得た分散性色材1-3が、インク中に4%濃度で含まれるようにして、  
10 これに、下記の成分組成を混合し、更に、ポアサイズが2.5ミクロンのメンブレンフィルターにて加圧ろ過し、本比較例の記録用インク1-3を調製した。尚、インクの全量が100部となるように水で調整した。

	・グリセリン	7部
	・ジエチレングリコール	5部
15	・トリメチロールプロパン	5部
	・アセチレノールEH（商品名：川研ファインケミカル社製）	0.25部
	・スチレン／アクリル酸ジメチルアミノエチル70／30共重合体（星光ポリマー社製、重量平均分子量Mw=7,690）	4部
	・イオン交換水	残部

20 [分散性色材の特性]

上記の各実施例1-1～1-4で得た各分散性色材について、それぞれ下記に説明した方法で観察、及び各種の物性を測定した。なお、荷電性樹脂擬似微粒子のガラス転移温度(Tg)は、以下の手順により測定した。分散性色材を塩酸により酸析させ、酸析した固形分をTHF(テトラヒドロフラン)を用いてソックスレー抽出し、THFを留去することで荷電性樹脂擬似微粒子成分を得た。更に、得られた荷電性樹脂擬似微粒子成分のTgを示差走査熱分析(ME

T T L E R 社製、D S C 8 2 2 e ) 装置により測定した。分散性色材と水溶性ノニオン性樹脂やエマルジョンが共存する水分散液の場合には、遠心分離装置を用いて分離することができる。得られた結果を表 1 - 1 に示した。

＜樹脂微粒子の固着性＞

- 5 各分散性色材を水に分散して乾燥させ、走査型電子顕微鏡 J S M - 6 7 0 0 (商品名 ; 日本電子ハイテック (株) 製) を用いて 5 万倍で観察し、色材に樹脂微粒子が固着している状態、及び固着している樹脂微粒子の性状を下記のように評価した。

○ : 樹脂微粒子が固着している様子が確認できた。

- 10 × : 樹脂微粒子が固着している様子が確認できなかつた。

＜分散安定性＞

- 各分散性色材の 5 % 水分散液を純水で 10 倍に希釈し、分画分子量 5 0 , 0 0 0 の限外ろ過フィルターを用いて元の濃度になるまで濃縮し、濃縮液を遠心分離装置を用いて 1 2 , 0 0 0 回転、 2 時間の条件で分離した。分離された沈降物を取り出して純水に再分散させ、目で見て均一に分散していること、及び後述する動的光散乱法にて測定した平均粒径が操作前の粒径の 2 倍以内であることという条件を満たすか否かを確認し、下記のように評価した。

○ : 条件を満たしたもの。

× : 条件を満たさなかつたもの。

- 20 <長期保存安定性>

長期保存安定性は、ガラス製のサンプル瓶中に各分散性色材を分散水溶液の状態で入れ、密閉状態で 60 ℃ において 1 ヶ月放置した後における分散状態を目視で判断した。評価基準は以下の通りである。

○ : 固形分の凝集・沈降がみられない。

- 25 △ : 固形分の沈降がややみられるが、軽く振ると元の均一な分散状態に戻る。

× : 固形分の凝集・沈降がみられ、軽く振っても均一にならない。

## &lt;平均粒子径&gt;

各分散性色材を、大塚電子（株）製、E L S - 8 0 0 0 （商品名）を用いて動的光散乱法にて測定し、キュムラント平均値を平均粒径とした。

## &lt;表面官能基密度&gt;

5 各分散性色材の表面官能基密度を次のように求めた。色材の水分散液に大過剰量の塩酸（H C 1）を加え、遠心分離装置を用いて 2 0, 0 0 0 r p m、1 時間の条件で沈降したものを純水に再分散させ、固形分率を求めて沈降物を秤量し、既知量の炭酸水素ナトリウムを加えて攪拌した分散液を、更に遠心分離装置を用いて 8 0, 0 0 0 r p m、2 時間の条件で沈降させた。上澄みを秤量  
10 し、0.1 規定の H C 1 水溶液にて中和滴定より求めた中和量から、炭酸水素ナトリウムの既知量及び純水を測定したブランク値を差し引き、表面官能基密度を算出した。

表1-1：分散性色材の特性

	分散性色材 1-1	分散性色材 1-2	分散性色材 1-3	分散性色材 1-4
荷電性微粒子のTg (°C)	105	30	110	115
固着状態	○	○	○	○
分散安定性	○	○	○	○
長期保存安定性	○	○	○	○
粒径 (nm)	125	125	115	120
表面官能基密度 ( $\mu\text{mole/g}$ )	420	260	255	250

## [水性インクジェット記録用インクの評価方法及び評価結果]

上述した方法で得た各記録用インクを用いてインクジェット記録装置による光沢性記録媒体への印字を行って、得られた画像について評価した。インクジェット記録装置としては、キヤノン(株)から上市されるBJ-S600(商品名)を使用し、記録媒体としてはキヤノン(株)から上市されるインクジェット記録用光沢紙PR-101(商品名)を使用した。この光沢紙上に、5cm角のベタパッチを印字し、光沢性、耐擦過性(定着性)について評価を行い、  
 5 その結果を表1-2に示した。  
 10

## &lt;光沢性&gt;

印字物の光沢性は、maicrohazemeter(商品名；BYK Gardner 社)を用いて測定し、下記の基準で評価した。

- A : GLOSS 値 (20° 光沢性) が、 50 以上  
 5 B : GLOSS 値 (20° 光沢性) が、 40 以上 50 未満  
 C : GLOSS 値 (20° 光沢性) が、 30 以上 40 未満  
 D : GLOSS 値 (20° 光沢性) が、 20 以上 30 未満

## &lt;耐擦過性(定着性)&gt;

印字物の耐擦過性は、印字部分を 40 g/cm<sup>2</sup> の重さをかけたシルボン紙 10 で 3 回擦り、画像部分の削れ度合いを目視で観察し、下記の基準で評価した。

- A : 画像の削れがあるが、印字部分の 90 % 以上は残存している。  
 B : 画像の削れがあるが、印字部分の 70 % 以上は残存している。  
 C : 画像が大きく削れてしまう。

表 1-2 : 各インクの主組成と形成画像の評価結果

	記録インク			画像の評価結果	
	添加樹脂			光沢性	耐擦過性
	種類	添加量 (%)	平均分子量		
実施例 1-1	水溶性ノニオン性	4.0	6896	A	A
実施例 1-2	水溶性ノニオン性	1.0	7213	B	A
実施例 1-3	水溶性ノニオン性	3.0	4030	A	B
実施例 1-4	水溶性ノニオン性	4.0	7398	A	A
比較例 1-1	-	0	-	C	B
比較例 1-2	水溶性ノニオン性	4.0	9053	C	B
比較例 1-3	水溶性ノニオン性	4.0	7690	C	B

次に、エマルジョン粒子を用いた場合の実施例を挙げる。

＜分散性色材の調整＞

[分散性色材 2-1]

- 先ず、ピグメントブルー（P B）15：3（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製 I R I G A L I T E B L U E 8700（商品名））、グリセリン  
5 部、スチレンーアクリル酸系樹脂分散剤10部、及び水74部からなる組成  
の混合液を、金田理化工業社製のサンドミルを用いて、1, 500 rpmで5  
時間分散し、顔料分散液2-1を得た。サンドミルでは0. 6 mm径のジルコ  
ニアビーズを使用し、ポット内の充填率は70%とした。スチレンーアクリル  
10 酸系樹脂分散剤には、共重合比70：30、Mw=8, 000、酸価170の  
ものを使用した。かかるスチレンーアクリル酸系樹脂分散剤は、予め、水及び、  
上記の酸価と当量の水酸化カリウムを加えて80℃にて攪拌し、水溶液とした  
ものを使用した。得られた顔料分散液2-1は、平均分散粒径110 nmで安  
定に分散されており、多分散度指数は0. 16であった。
- 15 次に、上記で得た顔料分散液2-1を100部として、窒素雰囲気下、70℃  
に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の3つの液を夫々に滴下装置  
に充填し6時間で滴下して加え重合を行った。該液は、（1）メタクリル酸メ  
チル5. 5部、（2）アクリル酸0. 5部、水酸化カリウム0. 25部と水2  
0部、（3）過硫酸カリウム0. 05部と水20部からなる。
- 20 得られた分散液を水で10倍に希釀し、5, 000 rpmにおいて10分間遠  
心分離を行って凝集成分を除去した。その後、更に12, 500 rpm、2時  
間の条件で遠心分離することにより精製して、沈降物である分散性色材2-1  
を得た。

- この分散性色材2-1を水に分散し、12, 000回転、60分間の遠心分  
25 离を行って沈降物を水に再分散させたものを乾燥させ、走査型電子顕微鏡J S  
M-6700（商品名；日本電子ハイテック（株）製）を用いて5万倍で観察

したところ、色材であるカーボンブラックよりも小さい荷電性樹脂擬似微粒子がカーボンブラックの表面に固着している状態が観察された。尚、本実施例において後述する他の色材についても、上記と同様の手法で、色材の形態を確認した。

5 [分散性色材 2-2]

上記で得た顔料分散液2-1を100部用い、窒素雰囲気下、70℃に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の3つの液を夫々滴下装置に充填し6時間で滴下して加え、重合を行った。該液は、(1) メタクリル酸ベンジル4.5、アクリル酸ブチル1.2部、(2) アクリル酸0.3部、水酸化カリウム0.15部及び水20部、(3) 過硫酸カリウム0.05部と水20部からなる。

得られた分散液を水で10倍に希釈し、5,000 rpmにおいて10分間遠心分離を行って凝集成分を除去した後、更に、12,500 rpm、2時間の条件で遠心分離することにより、沈降物である分散性色材2-2を得た。

15 [分散性色材 2-3]

上記で得た顔料分散液2-1を100部用い、窒素雰囲気下、70℃に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の3つの液を夫々滴下装置に充填し6時間で滴下して加え、重合を行った。該液は、(1) メタクリル酸ベンジル5.0部、アクリル酸ブチル0.7部、(2) アクリル酸0.3部、水酸化カリウム0.15部及び水20部(3) 過硫酸カリウム0.05部と水20部からなる。

得られた分散液を水で10倍に希釈し、5,000 rpmにおいて10分間遠心分離を行って凝集成分を除去した後、更に、12,500 rpm、2時間の条件で遠心分離することにより、沈降物である分散性色材2-3を得た。

25 [分散性色材 2-4]

上記で得た顔料分散液2-1を100部用い、窒素雰囲気下、70℃に加熱

した状態で、モーターで攪拌しながら下記の3つの液を夫々に滴下装置に充填し6時間で滴下して加え、重合を行った。該液は、(1)アクリル酸ブチル5.0部、メタクリル酸ベンジル0.7部、(2)アクリル酸ジメチルアミノエチル1.8部及び水20部、(3)過硫酸カリウム0.05部と水20部からなる。

得られた分散液を水で10倍に希釈し、5,000 rpmにおいて10分間遠心分離を行って凝集成分を除去した後、更に、12,500 rpm、2時間の条件で遠心分離することにより、沈降物である分散性色材2-4を得た。

#### [分散性色材2-5]

10 上記で得た顔料分散液2-1を100部用い、窒素雰囲気下、70℃に加熱した状態で、モーターで攪拌しながら下記の3つの液を夫々に滴下装置に充填し6時間で滴下して加え、重合を行った。該液は、(1)アクリル酸ブチル5.7部、(2)アクリル酸ジメチルアミノエチル1.8部及び水20部、(3)過硫酸カリウム0.05部と水20部からなる。

15 得られた分散液を水で10倍に希釈し、5,000 rpmにおいて10分間遠心分離を行って凝集成分を除去した後、更に、12,500 rpm、2時間の条件で遠心分離することにより、沈降物である分散性色材2-5を得た。

#### <エマルジョン粒子の調整>

##### [エマルジョン粒子1]

20 エマルジョン粒子1を下記の要領で作成した。窒素雰囲気下で前記したスチレンーアクリル酸系樹脂分散剤2%水溶液を100部として、70℃に加熱した状態において、モーターで攪拌しながら下記の3つの液を夫々に滴下装置に充填し、6時間で滴下して加え重合を行った。該液は、(1)メタクリル酸メチル5.5部、(2)アクリル酸0.5部、水酸化カリウム0.25部及び水20部、(3)過硫酸カリウム0.05部及び水20部からなる。

得られた分散液を80,000 rpm、2時間の条件で遠心分離することに

より精製して、沈降物であるエマルジョン粒子1を得た。エマルジョン粒子1は、平均分散粒径20nmであった。

[エマルジョン粒子2]

メタクリル酸メチル5.5部に代えて、メタクリル酸ベンジル4.5部、アクリル酸ブチル1.0部を用いた以外はエマルジョン粒子1の調製と同様に行い、エマルジョン粒子2を得た。

[エマルジョン粒子3]

メタクリル酸メチル5.5部に代えて、メタクリル酸ベンジル0.7部、アクリル酸ブチル4.8部を用いた以外はエマルジョン1の調製と同様に行い、エマルジョン粒子3を得た。

[エマルジョン粒子4]

メタクリル酸メチル5.5部に代えて、メタクリル酸ベンジル5.0部、アクリル酸ブチル0.5部を用いた以外はエマルジョン1の調製と同様に行い、エマルジョン粒子4を得た。

15 [エマルジョン粒子5]

メタクリル酸メチル5.5部に代えて、アクリル酸ブチル5.5部を用いた以外はエマルジョン1の調製と同様に行い、エマルジョン粒子5を得た。

[エマルジョン粒子6及び7]

窒素雰囲気下で純水100部を70℃に加熱した状態において、モーターで攪拌しながら下記の3つの液を夫々に滴下装置に充填し6時間で滴下して加え重合を行った。該液は、(1) メタクリル酸ベンジル4.5部、アクリル酸ブチル1部、(2) アクリル酸0.5部、水酸化カリウム0.25部及び水20部、(3) 過硫酸カリウム0.05部及び水20部からなる。

得られた分散液を遠心分離により分級し、エマルジョン粒子6、エマルジョン粒子7を得た。エマルジョン粒子6の平均分散粒径は80nm、エマルジョン粒子7の平均粒径は120nmであった。

## [エマルジョン粒子8]

エマルジョン粒子8を下記の要領で作成した。窒素雰囲気下で前記したスチレンーアクリル酸ジメチルアミノエチル酸系樹脂分散剤2%水溶液を100部として、70℃に加熱した状態において、モーターで攪拌しながら下記の3つの液を夫々に滴下装置に充填し6時間で滴下して加え重合を行った。該液は、(1)アクリル酸ブチル、4.5部、メタクリル酸ベンジル1.2部、(2)アクリル酸ジメチルアミノエチル1.8部及び水20部、(3)過硫酸カリウム0.05部と水20部からなる

得られた分散液を80,000 rpm、2時間の条件で遠心分離することにより精製して、沈降物であるエマルジョン粒子8を得た。エマルジョン粒子8は、平均分散粒径60 nmであった。

## [実施例2-1]

実施例2-1にかかる記録インク2-1を下記の要領で作製した。分散性色材2-2がインク中に4%濃度で含まれるようにして、これに、下記の成分組成を混合し、更に、ポアサイズが2.5ミクロンのメンブレンフィルターにて加圧ろ過し、本実施例の記録インク2-1を調製した。

・グリセリン	7部
・ジエチレングリコール	5部
・トリメチロールプロパン	5部
20  ・アセチレノールEH（商品名：川研ファインケミカル社製）	0.25部
・エマルジョン粒子1	4部
・イオン交換水	残部（全体が100部になる量）

## [実施例2-2]

エマルジョン粒子1に代えて、エマルジョン粒子2を用いた以外は、実施例1と同様を行い、記録インク2-2を調整した。

## [実施例2-3]

エマルジョン粒子1に代えて、エマルジョン粒子3を用いた以外は、実施例1と同様に行い、記録インク2-3を調整した。

[実施例2-4]

エマルジョン粒子1に代えて、エマルジョン粒子4を用いた以外は、実施例5と同様に行い、記録インク2-4を調整した。

[実施例2-5]

エマルジョン粒子1に代えて、エマルジョン粒子5を用いた以外は、実施例1と同様に行い、記録インク2-5を調整した。

[実施例2-6]

10 4部のエマルジョン粒子1に代えて、エマルジョン粒子2を0.2部用いた以外は、実施例1と同様に行い、記録インク2-6を調整した。

[実施例2-7]

4部のエマルジョン粒子1に代えて、エマルジョン粒子6を0.2部用いた以外は、実施例1と同様に行い、記録インク2-7を調整した。

15 [実施例2-8]

4部のエマルジョン粒子1に代えて、エマルジョン粒子7を0.2部用いた以外は、実施例1と同様に行い、記録インク2-8を得た。

[実施例2-9]

分散性色材2-2に代えて色材2-5を用い、エマルジョン粒子1に代えて、  
20 エマルジョン粒子8を用いた以外は、実施例1と同様に行い、記録インク2-9を得た。

[実施例2-10]

分散性色材2-2に代えて、分散性色材2-1を用いた以外は、実施例2-6と同様に行い、記録インク2-10を調整した。

25 [実施例2-11]

分散性色材2-2に代えて、分散性色材2-3を用いた以外は、実施例2-

6と同様に行い、記録インク2-11を調整した。

[実施例2-12]

分散性色材2-2に代えて、分散性色材2-4を用いた以外は、実施例2-6と同様に行い、記録インク2-12を調整した。

5 [比較例2-1]

分散性色材2-1が、インク中に4%濃度で含まれるようにして、これに、下記の成分組成を混合し、更に、ポアサイズが2.5ミクロンのメンブレンフィルターにて加圧ろ過し、本比較例の記録インクを調製した。

10	・グリセリン	7部
10	・ジエチレングリコール	5部
	・トリメチロールプロパン	5部
	・アセチレノールEH（商品名：川研ファインケミカル社製）	0.25部
	・イオン交換水	残部（全体が100部になる量）、

《分散性色材の特性》

15 各分散性色材について、それぞれ下記に説明した方法で観察を行い、さらに各種の物性を測定し、荷電性樹脂擬似微粒子のガラス転移温度（Tg）については、以下の手順により測定した。分散性色材を塩酸により酸析させ、酸析した固形分をTHF（テトラヒドロフラン）を用いてソックスレー抽出し、THFを留去することで荷電性樹脂擬似微粒子成分を得た。更に、得られた荷電性樹脂擬似微粒子成分のTgを示差走査熱分析（METTLER社製、DSC822e）装置により測定した。分散性色材と水溶性ノニオン性樹脂やエマルジョンが共存する水分散液の場合には、遠心分離装置を用いて分離することができる。得られた結果を表2-1に示す。

＜樹脂微粒子の固着性＞

25 各分散性色材を水に分散して乾燥させ、走査型電子顕微鏡JSM-6700（商品名；日本電子ハイテック（株）製）を用いて5万倍で観察し、色材に樹

脂微粒子が固着している状態、及び固着している樹脂微粒子の性状を下記のように評価した。

(樹脂微粒子の固着状態)

○：樹脂微粒子が固着している様子が確認できた。

5 ×：樹脂微粒子が固着している様子が確認できなかった。

<分散安定性>

各分散性色材の 5 %水分散液を純水で 10 倍に希釈し、分画分子量 50, 000 の限外ろ過フィルターを用いて元の濃度になるまで濃縮し、濃縮液を遠心分離装置を用いて 12, 000 回転、2 時間の条件で分離した。分離された沈降物を取り出して純水に再分散させ、目で見て均一に分散していること、及び後述する動的光散乱法にて測定した平均粒径が操作前の粒径の 2 倍以内であることという条件を満たすか否かを確認し、下記のように評価した。

○：条件を満たしたもの。

×：条件を満たさなかったもの。

15 <長期保存安定性>

長期保存安定性は、ガラス製のサンプル瓶中に各分散性色材を分散水溶液の状態で入れ、密閉状態で 60 °C において 1 ヶ月放置した後における分散状態を目視で判断した。評価基準は以下のとおりである。

○：固体分の凝集・沈降がみられない。

20 △：固体分の沈降がややみられるが、軽く振ると元の均一な分散状態に戻る。

×：固体分の凝集・沈降がみられ、軽く振っても均一にならない。

<平均粒子径>

各分散性色材及びエマルジョン粒子を、大塚電子（株）製、ELS-8000（商品名）を用いて動的光散乱法にて測定し、キュムラント平均値を平均粒径とした。

<表面官能基密度>

各分散性色材の表面官能基密度を次のように求めた。色材の水分散液に大過剰量の塩酸（HCl）を加え、遠心分離装置を用いて20,000 rpm、1時間の条件で沈降したものを純水に再分散させ、固形分率を求めて沈降物を秤量し、既知量の炭酸水素ナトリウムを加えて攪拌した分散液を、更に遠心分離装置を用いて80,000 rpm、2時間の条件で沈降させた。上澄みを秤量し、0.1規定の塩酸水溶液を用いた中和滴定より求めた中和量から、炭酸水素ナトリウムの既知量及び純水を測定したブランク値を差し引き、表面官能基密度を算出した。アミン価を有する場合は、炭酸水素ナトリウム及び0.1N塩酸水溶液の代わりに、既知量の塩酸水溶液及び0.1N水酸化カリウム水溶液を用いて算出できる。

表2-1：分散性色材の特性

	分散性色材 2-1	分散性色材 2-2	分散性色材 2-3	分散性色材 2-4	分散性色材 2-5
荷電性微粒子のTg (°C)	105	30	60	-58	-35
固着状態	○	○	○	○	○
分散安定性	○	○	○	○	○
長期保存安定性	○	○	○	○	○
粒径(nm)	125	125	130	135	140
表面官能基密度 (μmol/g)	420	260	255	290	260

### 《エマルジョン粒子の特性》

上記で得られた各エマルジョン粒子について、粒度測定器（大塚電子社製 FPAR 1000（商品名））により、平均粒径を測定した。また、エマルジョン粒子のガラス転移温度は、得られたエマルジョン水分散液を蒸発乾固したもの 5 を示差走査熱分析（METTLER社製 DSC 822e（商品名））により測定した。その結果を表2-2に示す。

表2-2：エマルジョンの特性

エマルジョン No	ガラス転移温度 (Tg) (°C)	粒径 (nm)
1	105	35
2	30	30
3	-35	30
4	60	40
5	-55	45
6	30	80
7	32	120
8	35	60

### [水性インクジェット記録インクの評価方法及び評価結果]

10 上述した方法で得た各実施例及び比較例の各記録インクを用い、インクジェット記録装置による光沢性記録媒体への印字を行って、得られた画像について評価した。使用したインクジェット記録装置としては、キヤノン（株）から上市されるBJ-S600（商品名）を使用し、記録媒体としてはキヤノン（株）から上市されるインクジェット記録用光沢紙PR-101（商品名）を使用した。光沢紙上に、5cm角のベタパッチを印字し、光沢性、耐擦過性（定着性） 15 について評価を行い、その結果を表2-3～2-5に示した。

## &lt;光沢性&gt;

印字物の光沢性は、maicrohazemater(商品名；BYK Gardner 社)を用いて測定し、下記の基準で評価した。

A : GLOSS 値 (20° 光沢性) が、50以上。

5 B : GLOSS 値 (20° 光沢性) が、40以上50未満。

C : GLOSS 値 (20° 光沢性) が、30以上40未満。

D : GLOSS 値 (20° 光沢性) が、20以上30未満。

## &lt;耐擦過性(定着性)&gt;

印字物の耐擦過性は、印字部分を 40 g / cm<sup>2</sup> の重さをかけたシルボン紙で  
10 3回擦り、画像部分の削れ度合いを目視で観察し、下記の基準で評価した。

A : 画像の削れがあるが、印字部分の 90 % 以上は残存している。

B : 画像の削れがあるが、印字部分の 70 % 以上 90 % 未満は残存している。

C : 画像が大きく削れてしまう。(70 % 未満残存)

15 表 2-3

	実施例 2 - 1	実施例 2 - 2	実施例 2 - 3	実施例 2 - 4	実施例 2 - 5
色材 No	2-2	2-2	2-2	2-2	2-2
エマルジョン 粒子 No	1	2	3	4	5
量 (部)	4	4	4	4	4
粒径 (nm)	35	30	30	40	45
Tg (°C)	105	30	-35	60	-55
光沢	B	A	A	A	A
耐擦過性	A	A	A	A	B

表 2-4

	実施例 2 - 6	実施例 2 - 7	実施例 2 - 8	実施例 2 - 9	実施例 2 - 10
色材 No	2-2	2-2	2-2	2-5	2-1
エマルジョン粒子 No	2	6	7	8	2
量 (部)	0.2	0.2	0.2	4	0.2
平均粒径 (nm)	30	80	120	60	30
Tg (°C)	30	32	35	35	30
光沢	A	A	B	A	B
耐擦過性	A	A	A	A	A

表 2-5

	実施例 2-1-1	実施例 2-1-2	比較例 2-1
色材 No	2-3	2-4	2-1
エマルジョン粒子 No	2	2	—
量 (部)	0.2	0.2	0
粒径 (nm)	30	30	—
Tg (°C)	30	30	—
光沢	A	A	C
耐擦過性	A	B	B

5 上記の結果から明らかなように、エマルジョンを分散性色材に添加した水性インクを用いることで、光沢性や擦過性が向上した。さらには、ガラス転移温度が-40°C~60°Cの範囲内にあるエマルジョン、あるいは平均粒径

が10nm～80nmの範囲内にあるエマルジョン粒子を用いることで、光沢性及び擦過性の少なくとも一方がさらに向上した。

#### 産業上の利用可能性

- 5 本発明によれば、分散安定性が高く、長期分散安定性に優れた、耐擦過性等の堅牢性に優れた画像が得られ、特に、光沢性の高い画像が得られるインクジェット記録用として好適な水性インクが提供される。また、本発明によれば、斯かる優れた水性インクを利用したインクタンク、インクジェット記録装置、インクジェット記録方法、インクジェット記録画像が提供される。

10

- この出願は2004年6月25日に出願された日本国特許出願番号第2004-189033、及び2004年6月28日に出願された日本国特許出願番号第2004-190287からの優先権を主張するものであり、その内容を  
15 引用してこの出願の一部とするものである。

## 請求の範囲

1. 色材と該色材より小さい荷電性樹脂擬似微粒子とを有する分散性色材であって、該色材と該荷電性樹脂擬似微粒子とが固着している分散性色材と、水溶性ノニオン性樹脂及びエマルジョン粒子の少なくとも一方とを含んでいることを特徴とする水性インク。
2. 前記分散性色材が、 $250 \mu\text{m}\text{o l/g}$ 以上 $1000 \mu\text{m}\text{o l/g}$ 未満の表面官能基密度を有する請求項1に記載の水性インク。
3. 前記荷電性樹脂擬似微粒子が、 $-40^\circ\text{C}$ 以上 $60^\circ\text{C}$ 以下のガラス転移温度を有する樹脂成分を含んでいる請求項1又は2に記載の水性インク。
4. 前記分散性色材が、水不溶性色材を分散させた水溶液中における、水性ラジカル重合開始剤を用いた、ラジカル重合性モノマーの水系析出重合で生成する荷電性樹脂擬似微粒子と該水不溶性色材とが一体化することにより製造されたものである請求項1～3の何れか一項に記載の水性インク。
5. 前記水溶性ノニオン性樹脂が、 $2,000 \sim 10,000$ の重量平均分子量M<sub>w</sub>を有する請求項1～4の何れか一項に記載の水性インク。
6. 前記水溶性ノニオン性樹脂を1質量%以上含有している請求項1～5の何れか一項に記載の水性インク。
7. 前記エマルジョン粒子が、前記荷電性樹脂擬似微粒子と電気的に同質であるか、又はノニオン性である請求項1～4の何れか一項に記載の水性インク。
8. 前記エマルジョン粒子が、 $10 \sim 80 \text{ nm}$ の平均粒径を有する請求項1～4及び7のいずれか一項に記載の水性インク。
9. 前記エマルジョン粒子を0.1質量%以上含有している請求項1～4、7及び8の何れか一項に記載の水性インク
10. 前記エマルジョン粒子が、 $-40^\circ\text{C}$ 以上 $60^\circ\text{C}$ 以下のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)を有する請求項1～4及び7～9の何れか一項に記載の水性インク。

11. インクジェット記録用である請求項1～10の何れか一項に記載の水性インク。
12. 請求項11に記載の水性インクを含んでなることを特徴とするインクタンク。
- 5 13. 請求項11に記載の水性インクを用いて、インクジェット記録画像を形成することを特徴とするインクジェット記録装置。
14. 請求項11に記載の水性インクを用いて、インクジェット記録装置により画像を形成することを特徴とするインクジェット記録方法。
15. 請求項11に記載の水性インクを用いて、インクジェット記録装置により形成されることを特徴とするインクジェット記録画像。

1 / 7

FIG. 1A

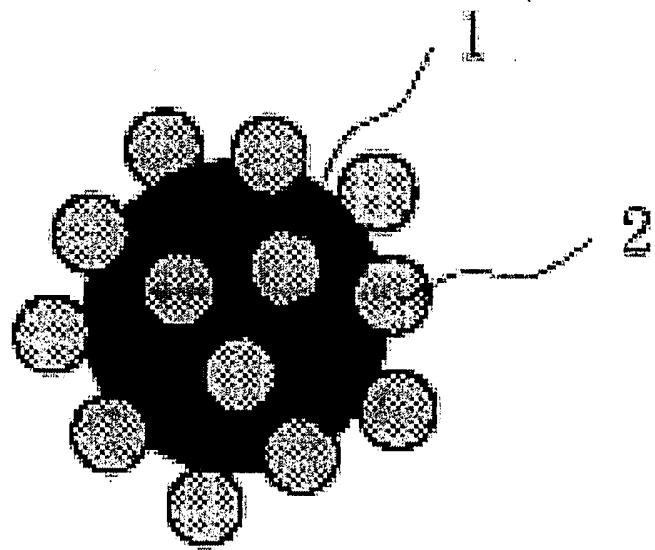
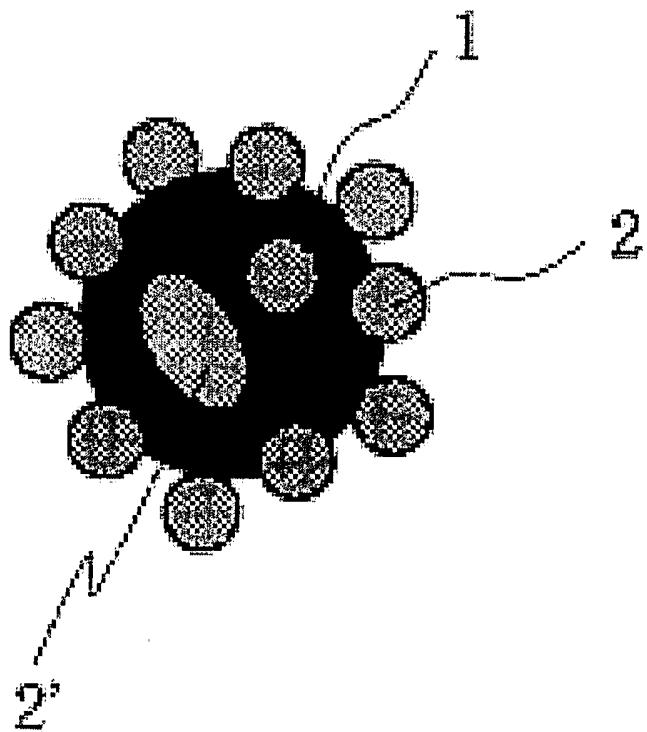


FIG. 1B



2 / 7

FIG. 2A 色材分散

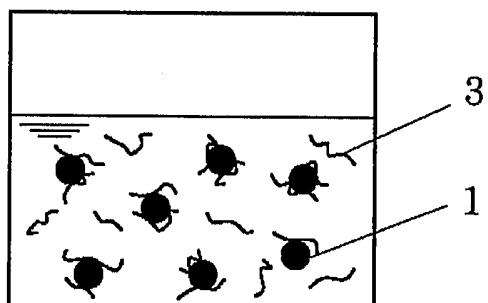


FIG. 2B 開始剤・モノマー滴下、重合開始

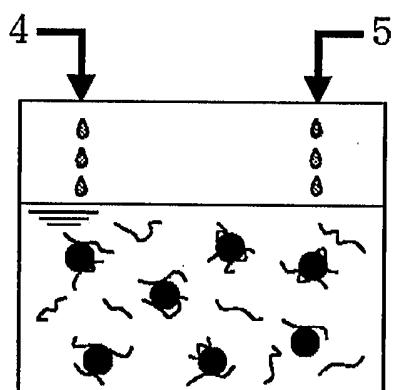


FIG. 2C 分散性色材生成

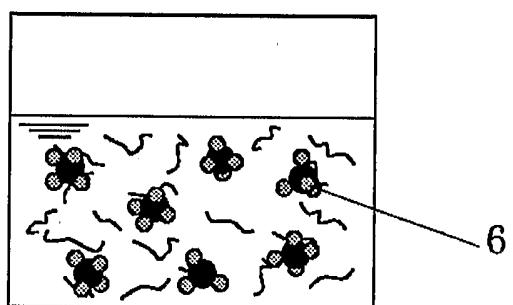
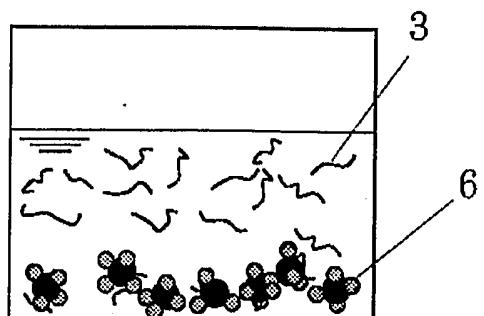
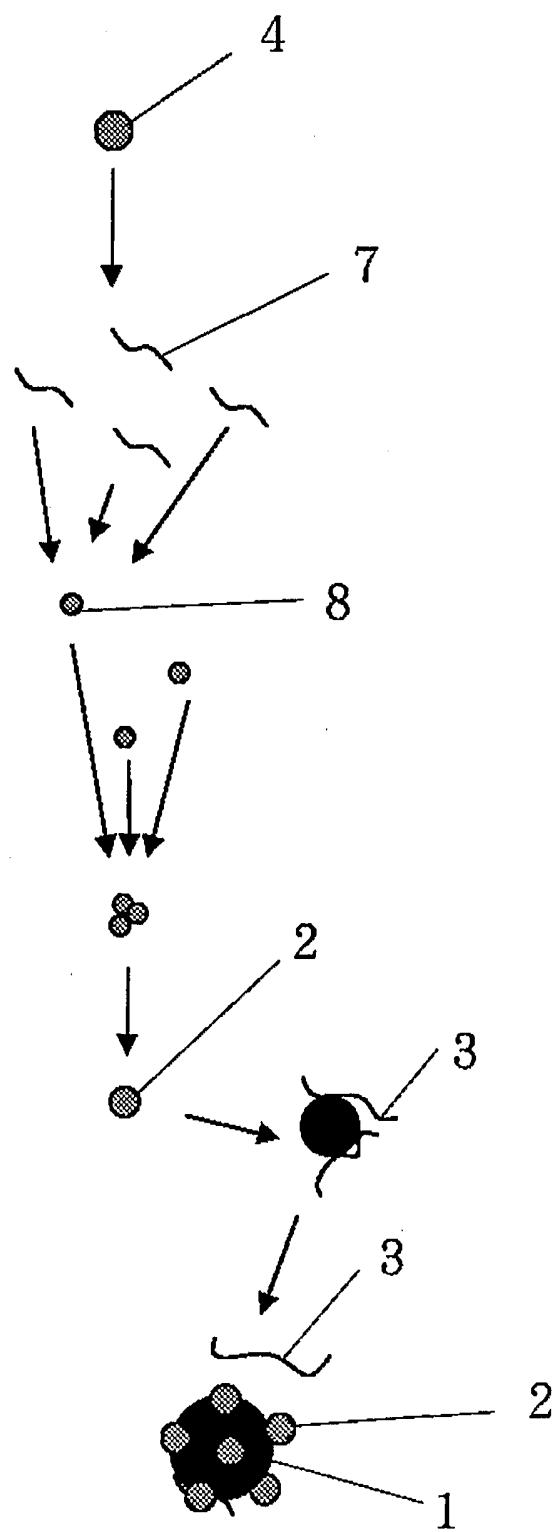


FIG. 2D 精製・生成物回収



3 / 7

FIG. 3



4 / 7

FIG. 4

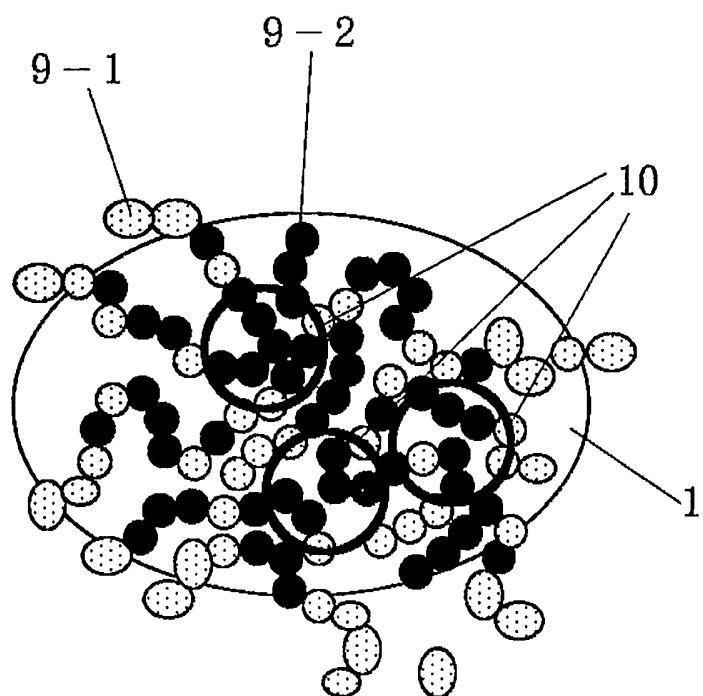
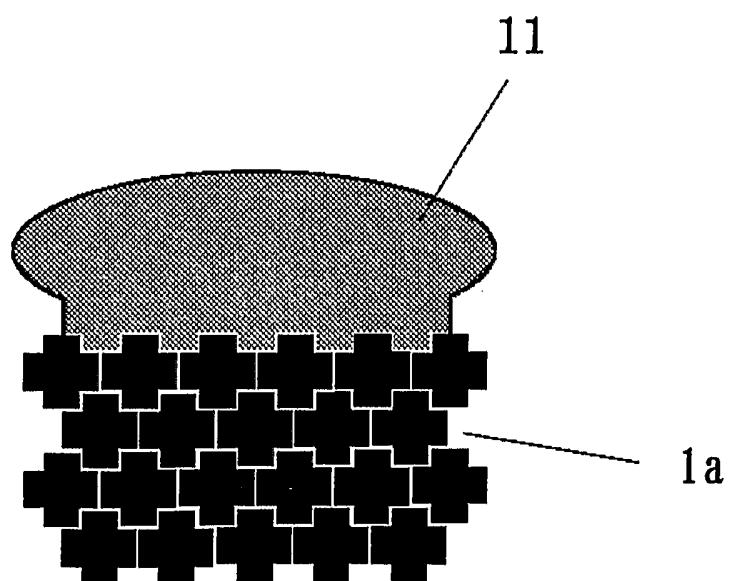


FIG. 5



5 / 7

FIG. 6A

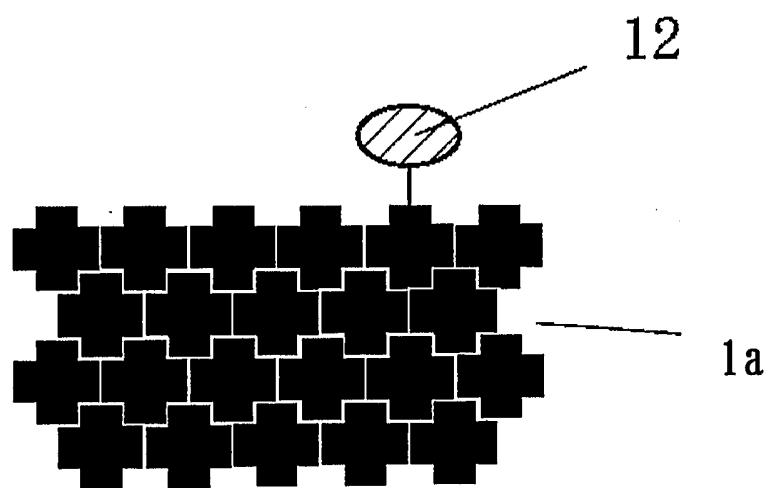
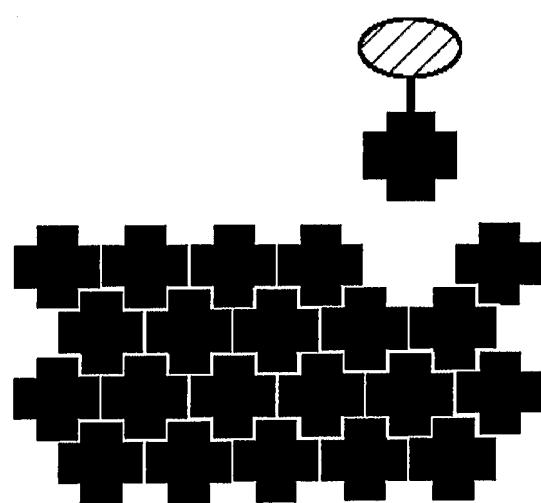


FIG. 6B



6 / 7

FIG. 7A

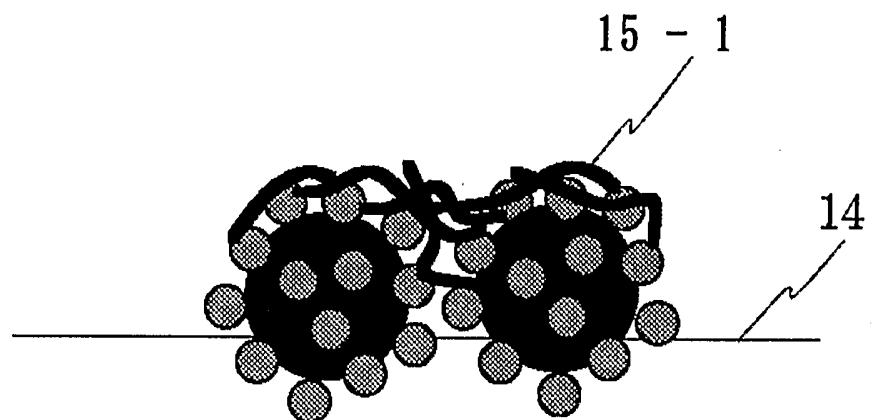
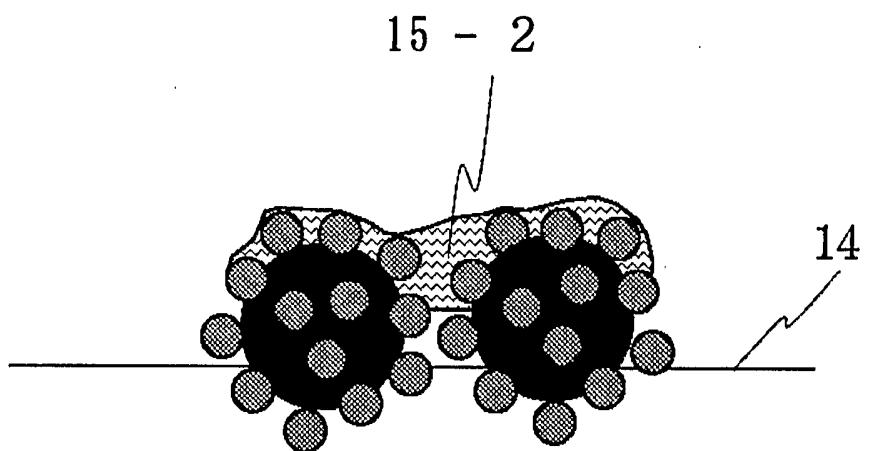
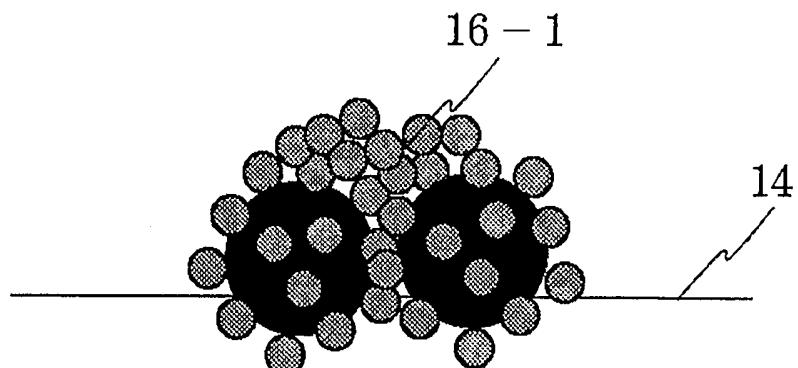
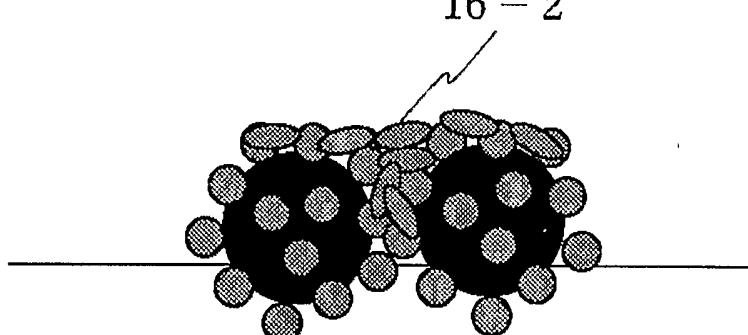
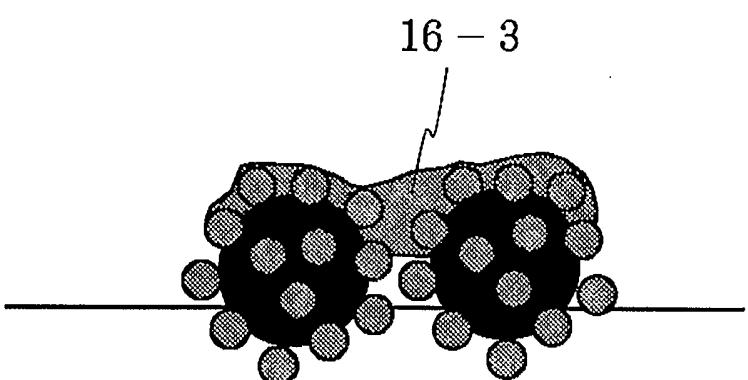
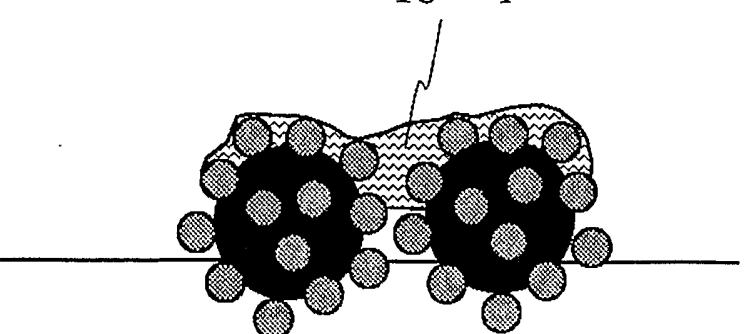


FIG. 7B



7 / 7

**FIG. 8A****FIG. 8B****FIG. 8C****FIG. 8D**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012157

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09D11/00-11/20, B41J2/01-2/21, B41M5/00, C09C1/00-3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2004-331946 A (Canon Inc.), 25 November, 2004 (25.11.04), Claims; Par. No. [0108]; examples & WO 2004/061016 A1	1-15
X	JP 2003-96358 A (Konica Corp.), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims; Par. Nos. [0073] to [0077], [0117] to [0121]; examples 1, 22, 23 (Family: none)	1-15

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 September, 2005 (16.09.05)Date of mailing of the international search report  
11 October, 2005 (11.10.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/012157

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> C09D11/00, B41J2/01, B41M5/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> C09D11/00-11/20, B41J2/01-2/21, B41M5/00, C09C1/00-3/12

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2004-331946 A (キヤノン株式会社) 2004.11.25, 【特許請求の範囲】、【0108】、【実施例】 & WO 2004/061016 A1	1-15
X	JP 2003-96358 A (コニカ株式会社) 2003.04.03, 【特許請求の範囲】、【0073】-【0077】、【0117】-【0121】、実施例 1, 22, 23 (ファミリーなし)	1-15

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 16.09.2005	国際調査報告の発送日 11.10.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 菅原 洋平 電話番号 03-3581-1101 内線 3483 4V 3133