

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6259724号
(P6259724)

(45) 発行日 平成30年1月10日 (2018. 1. 10)

(24) 登録日 平成29年12月15日 (2017. 12. 15)

(51) Int. Cl.	F I
C09D 11/30 (2014.01)	C O 9 D 11/30
B41M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 1 2 0
B41J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 2/01 5 0 1

請求項の数 9 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2014-129359 (P2014-129359)	(73) 特許権者	000000918
(22) 出願日	平成26年6月24日 (2014. 6. 24)		花王株式会社
(65) 公開番号	特開2015-28157 (P2015-28157A)		東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1
(43) 公開日	平成27年2月12日 (2015. 2. 12)		〇号
審査請求日	平成29年3月14日 (2017. 3. 14)	(74) 代理人	100078732
(31) 優先権主張番号	特願2013-132658 (P2013-132658)		弁理士 大谷 保
(32) 優先日	平成25年6月25日 (2013. 6. 25)	(74) 代理人	100089185
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 片岡 誠
		(72) 発明者	芦沢 健
			和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株
			式会社研究所内
		(72) 発明者	福田 輝幸
			和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株
			式会社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用水系インクの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

インクジェット記録用水系インクの製造方法であって、
該水系インクは、顔料を含有するポリマー粒子及び固体状のジルコニウム化合物を含み、水系インク中のジルコニウム化合物の含有量がジルコニウム濃度換算で2 ppm以上200 ppm以下であり、
該製造方法は、下記工程 (I)～(V)を有する、インクジェット記録用水系インクの製造方法。

工程 (I) : ポリマー、有機溶媒、顔料、及び水を含有する混合物を得る工程

工程 (II) : 工程 (I) で得られた混合物を、固体状のジルコニウム化合物を含む分散メディア粒子を用いて分散処理して、顔料を含有するポリマー粒子の分散体を得る工程であって、分散メディア粒子の使用履歴が、該分散メディア粒子を分散機に充填して稼働させた正味の積算動力が1500 kWh/kg以上5000 kWh/kg以下のものである工程

工程 (III) : 工程 (II) で得られた顔料を含有するポリマー粒子の分散体から有機溶媒を除去して、顔料を含有するポリマー粒子の水分散体を得る工程

工程 (IV) : 工程 (III) で得られた水分散体から、粗大粒子を除去して、インクジェット記録用水分散体を得る工程

工程 (V) : 工程 (IV) で得られた水分散体を用いて、インクジェット記録用水系インクを調製する工程

10

20

【請求項 2】

ポリマーが、25℃の水100gに溶解させたときに、その溶解量が10g以下である水不溶性ポリマーである、請求項1に記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

【請求項 3】

ジルコニウム化合物がジルコニウム、ジルコニア、ジルコン、及びこれらの化合物と希土類酸化物との固溶体から選ばれる1種以上である、請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

【請求項 4】

水系インク中の固体状のジルコニウム化合物の粒径が孔径1.2μmのフィルターを通過する粒径である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

【請求項 5】

水系インクが、プリントヘッドを有しかつ該プリントヘッド内の材質が無機材料であるインクジェットプリンターに用いられる、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

【請求項 6】

無機材料が窒化珪素を含む、請求項 5 に記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

【請求項 7】

工程 (II) において、分散機中の分散メディア粒子の充填率が50%以上95%以下である、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の製造方法で得られたインクジェット記録用水系インクを、プリントヘッドを有しかつ該プリントヘッド内の材質が無機材料であるインクジェットプリンターで用いて画像を形成する、画像形成方法。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の製造方法で得られたインクジェット記録用水系インクを、無機材料で構成される装置内に保存する、インクジェット記録用水系インクの保存方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット記録用水系インクの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方法は、微細なノズルヘッドからインクの小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う記録方法である。該記録方法は、フルカラー化が容易で、かつ安価であり、被印刷物に対して非接触であるという数多くの利点を有しており、普及が著しい記録方法である。

【0003】

インクジェット記録方法は、前記のように利点が多い反面、インクジェット記録用インクの主溶媒として水を使用する。そのためインクジェットプリンター内部、とりわけインクと接触する部分に用いられる金属製あるいはセラミックス製の部材表面が、水との接触により酸化されてインク中に金属イオンや珪素イオンが溶出し、徐々に部材の腐食が進行するという問題を有している。

例えば特許文献1には、シリコンダイス構造を有するプリントヘッドに充填するインクジェットインクとして、3価の金属イオンを含有する塩基性のインクを用いることにより、プリントヘッドを構成するシリコン表面に金属イオン-シリケート錯体が形成されて、インク中へのシリカの溶出を抑制できることが開示されている。

【0004】

また、特許文献2には、少なくとも1種の親水性ブロック、及び少なくとも1種の疎水性ブロックから成るブロックポリマーを含有し、且つ含有する金属の総含有量が顔料に対して100ppm以下の水性顔料インク組成物が知られており、印刷時の色彩度及び色濃度と色像堅牢性を両立させ得ることが開示されている。

特許文献3には、着色剤をポリマーで包含して水に分散可能にした分散体を含み、多価金属イオンの総量が200ppm以下である水性インクが知られており、普通紙上ではにじみが少なく高発色であり、専用紙上では十分な発色に加えて定着性を有し、吐出安定性にも優れることが開示されている。

【0005】

10

特許文献4には、顔料やアニオン性荷電ポリマーの濃度と比べてより低濃度の、ジルコニウム等の多価金属酸化物粒子分散体を更に含有し、インク組成物は4よりも大きいpHを有し、多価金属酸化物粒子は、インク組成物のpHにて負のゼータ電位を有するインク組成物により、より高い多価金属濃度のインク処方が得られることが開示されている。

特許文献5には、少なくともアニオン性又はカチオン性の第一の色材、及びジルコニア等の微粒子を含む一種以上の第一のインクと、該第一の色材と逆極性の第二の色材を少なくとも含む一種以上の第二のインクとからなるインクセットが、高い印字濃度を示し、ブリードを生じることがない印字品位の高い画像が得られることが開示されている。

特許文献6には、湿式媒体攪拌ミルを使用し、表面脱離数が40以下である分散用ビーズを用いるインクジェット用分散インクの製造方法が、インク中のビーズのコンタミが無く、インクジェット用インクとして出射性に優れることが開示されている。そして、分散用ビーズとしてジルコニアビーズが挙げられている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】国際公開第2009/035944号

【特許文献2】特開2007-262326号公報

【特許文献3】特開2008-69355号公報

【特許文献4】特表2013-506730号公報

【特許文献5】特開2004-217736号公報

30

【特許文献6】特開2003-138175号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、例えば特許文献1及び3に開示されたインクは、金属をイオンの状態でのみ含有するものである。このようなインクは、インクジェット記録用インクとして用いた場合、例えばプリントヘッド等の、インクと接触するプリンター内部の部材に対する、長期間にわたる腐食抑制効果が十分でない。特許文献3に開示されたインクは金属含有量が少ないことを特徴としており、また該金属をイオンの状態でのみ含有する場合には、長期間の腐食抑制効果が十分でない。

40

本発明の課題は、インクと接触するインクジェットプリンター内部の部材に対する、長期間にわたる腐食抑制効果に優れるインクジェット記録用水系インクの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、ジルコニウム化合物を含む分散メディア粒子を用いて分散機によりポリマーで顔料を分散して、インクジェット記録用水系インクに特定の形態のジルコニウム化合物を特定量含有させることにより、上記課題を解決しうることを見出した。

本発明は、次の[1]～[3]に関する。

[1] インクジェット記録用水系インクの製造方法であって、該製造方法は、ジルコニウ

50

ム化合物を含む分散メディア粒子を用いて分散機によりポリマーで顔料を分散して該水系インク中に固体状のジルコニウム化合物を導入する工程を有し、該水系インクは、顔料を含有するポリマー粒子及び固体状のジルコニウム化合物を含み、該水系インク中のジルコニウム化合物の含有量がジルコニウム濃度換算で2 ppm以上200 ppm以下である、インクジェット記録用水系インクの製造方法。

〔2〕上記〔1〕に記載の製造方法で得られたインクジェット記録用水系インクを、プリントヘッドを有しかつ該プリントヘッド内の材質が無機材料であるインクジェットプリンターで用いて画像を形成する、画像形成方法。

〔3〕上記〔1〕に記載の製造方法で得られたインクジェット記録用水系インクを、無機材料で構成される装置内に保存する、インクジェット記録用水系インクの保存方法。

10

【発明の効果】

【0009】

本発明の製造方法により得られるインクジェット記録用水系インクは、インクジェットプリンター内部のプリントヘッド等の部材に対し、長期間にわたり優れた腐食抑制効果を有するため、経済性が高く、インクジェットプリンターに好適に用いられる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明は、顔料を含有するポリマー粒子及び固体状のジルコニウム化合物を含むインクジェット記録用水系インクの製造方法、並びに該製造方法で得られたインクジェット記録用水系インクを用いた画像形成方法、水系インクの保存方法に関する。

20

【0011】

〔インクジェット記録用水系インクの製造方法〕

本発明のインクジェット記録用水系インクの製造方法（以下、「本発明の製造方法」ともいう）は、ジルコニウム化合物を含む分散メディア粒子を用いて分散機によりポリマーで顔料を分散して該水系インク中に固体状のジルコニウム化合物を導入する工程（以下、「ジルコニウム化合物導入工程」ともいう）を有し、これにより、顔料を含有するポリマー粒子及び特定量の固体状のジルコニウム化合物を含む水系インクを製造することを特徴とする。本発明の製造方法で得られるインクジェット記録用水系インクは、固体状のジルコニウム化合物を含むことにより、インクと接触するプリンター内部の部材に対し長期間にわたる腐食抑制効果に優れるものとなる。ここで、本発明の製造方法で得られるインク

30

ジェット記録用水系インクが上記効果を奏する理由は以下のように考えられる。
インクジェットプリンター内部に備えられる部材のうち、インクと接触する部材としてはプリントヘッド等が挙げられる。プリントヘッド内の材質は、通常金属やセラミックス等の無機材料である。金属やセラミックスは水系インクの主溶媒である水との接触により酸化されるため、この酸化反応が進行するとインク中に金属イオンや珪素イオンが溶出し、徐々にプリントヘッド内の腐食が進行する。

多価金属イオンであるジルコニウムイオンは、上記金属や、セラミックスに含まれる金属化合物と複合金属塩を形成することができる。このため水系インク中にジルコニウム化合物を含有させることで、水によるプリントヘッド等の部材表面の酸化が抑制され、腐食を抑えることができると考えられる。また、水系インク中にジルコニウム化合物を固体状で含有させることにより、上記複合金属塩が部材表面から剥離しても、新たにインク中にジルコニウムイオンが供給されるので、長期間にわたる腐食抑制効果を奏すると考えられる。そして、ポリマーで顔料を分散する工程において固体状のジルコニウム化合物を導入することにより、比重の重いジルコニア等のジルコニウム化合物に対しても一定の分散効果が発揮され、長期にわたる腐食抑制効果を奏すると考えられる。ジルコニウム化合物をイオン形態としてのみ含有する水系インクでは、腐食抑制効果を長期間継続して発揮することができない。

40

【0012】

金属やセラミックス等の無機材料の中でも、セラミックスは水による酸化反応が進行しやすい。中でもセラミックスが珪素含有化合物を含む場合には、水により酸化されて珪素

50

イオンが溶出しやすいため、本発明の製造方法で得られる水系インクを用いた場合に得られる腐食抑制効果が顕著である。

珪素含有化合物の中でも窒化珪素は、水による酸化反応を受けて珪素イオンが溶出するほか、副反応として発生した窒素からアンモニアが生成する。アンモニアのようなアルカリ化合物が存在すると、セラミックスの成形時に使用される焼結剤がダメージを受けるため腐食が更に促進される。このように窒化珪素を含む部材は水系インクと接触すると腐食が促進されやすいが、本発明の製造方法で得られる水系インクによれば該腐食も抑制することができる。

以上のように本発明の製造方法で得られる水系インクは、上記材質からなるプリントヘッドを有するインクジェットプリンター等に好適に用いられる。

10

【0013】

(分散メディア粒子)

本発明の製造方法では、ジルコニウム化合物を含む分散メディア粒子を用いて分散機によりポリマーで顔料を分散する工程を行うことにより、分散メディア粒子から生じた磨耗粉を固体状のジルコニウム化合物として水系インク中に導入する。

本発明に用いる分散メディア粒子は、ジルコニウム化合物を含むものであれば特に制限なく用いることができる。水系インク中に効率よくジルコニウム化合物を導入する観点からは、ジルコニウム化合物からなる分散メディア粒子が好ましい。

本発明においてジルコニウム化合物とは、ジルコニウム原子を含有する化合物をいう。ジルコニウム化合物としては、ジルコニウム、ジルコニア、ジルコン、及び、これらの化合物と酸化カルシウムや酸化マグネシウム、酸化イットリウム等の希土類酸化物との固溶体から選ばれる1種以上が挙げられる。これらのうち、分散メディア粒子の硬度の観点から、ジルコニア及びジルコンから選ばれる1種以上が好ましく、ジルコニアがより好ましい。上記ジルコニウム化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0014】

本発明に用いる分散メディア粒子としては、該分散メディア粒子を構成する材質の微粒子を造粒して造粒法により作製された分散メディア粒子、及びプラズマ熔融法で作製された分散メディア粒子等が挙げられ、固体状のジルコニウム化合物を水系インク中に所定量含有させる観点から、造粒法により作製された分散メディア粒子が好ましい。

30

分散メディア粒子の粒径は、被粉碎物の粉碎性の観点、及び固体状のジルコニウム化合物を水系インク中に所定量含有させる観点から、好ましくは10 μm 以上、500 μm 以下であり、より好ましくは10 μm 以上、200 μm 以下である。

【0015】

本発明では、固体状のジルコニウム化合物を水系インク中に所定量含有させる観点から、使用によりある程度磨耗した分散メディア粒子を用いることが好ましい。例えば磨耗した分散メディア粒子が、該分散メディア粒子を構成する材質の微粒子を造粒して造粒法により作製されたものである場合、磨耗した分散メディア粒子には、未使用のものと比較して分散メディア粒子から脱離した前記微粒子が多く含まれる。そのためこれを用いて分散を行うと、水系インク中により多くのジルコニウム化合物を固体状態で含有させることができる。

40

本発明に用いられる分散メディア粒子の好ましい磨耗度としては、分散メディア粒子の使用履歴として、分散メディア粒子を分散機に充填して稼動させた正味の積算動力が好ましくは1500 kWh/kg 以上、より好ましくは1750 kWh/kg 以上、更に好ましくは1900 kWh/kg 以上、より更に好ましくは2100 kWh/kg 以上のものである。また、顔料等の被粉碎物の粉碎性の観点から、上記正味の積算動力が、好ましくは10000 kWh/kg 以下、より好ましくは5000 kWh/kg 以下、更に好ましくは3000 kWh/kg 以下のものである。

ここで、分散メディア粒子を分散機に充填して稼動させた正味の積算動力とは、正味動力[kw]に、稼働した積算時間[h]を乗じた値をいう。また、正味動力とは分散メデ

50

ィア粒子を充填して稼動させた分散機への実負荷動力から空転動力を差し引いた動力を意味し、空転動力とは分散メディア粒子及び被分散物がない状態での分散機の稼動動力を意味する。

【0016】

(分散機)

本発明のジルコニウム化合物導入工程で用いられる分散機としては、分散メディア粒子を用いることができる分散機であれば特に制限はない。例えば、ボールミル、サンドミル、ビーズミル等のメディア分散機が挙げられ、分散処理効率の観点からビーズミルが好ましい。

【0017】

本発明の製造方法で得られるインクジェット記録用水系インク中のジルコニウム化合物の含有量は、インクと接触するプリンター内部の部材に対する長期腐食抑制の観点から、ジルコニウム濃度換算で2ppm以上であり、3ppm以上が好ましく、5ppm以上がより好ましく、10ppm以上が更に好ましく、20ppm以上がより更に好ましく、40ppm以上がより更に好ましい。また、インクのろ過工程での目詰まりを抑制し生産性を向上させる観点、及び含有量あたりの腐食抑制効果の観点から、水系インク中のジルコニウム化合物の含有量は、ジルコニウム濃度換算で200ppm以下であり、170ppm以下が好ましく、150ppm以下がより好ましく、80ppm以下が更に好ましく、60ppm以下がより更に好ましい。水系インク中のジルコニウム濃度は、ICP（誘導結合プラズマ）発光分析等を用いて測定することができ、具体的には実施例に記載の方法で測定できる。

【0018】

本発明の製造方法で得られるインクジェット記録用水系インクに含まれる固体状のジルコニウム化合物は、使用するインクジェットプリンター内部、インクタンク内部等での堆積抑制の観点から、粒径が好ましくは2.0μm以下、より好ましくは1.5μm以下、更に好ましくは1.2μm以下である。なお本発明において、水系インク中の固体状のジルコニウム化合物の粒径は、水系インクのろ過時に用いるフィルターの孔径以下であるとみなすことができる。具体的には、水系インク中の固体状のジルコニウム化合物は孔径1.2μmのフィルターを通過する粒径であることが好ましい。

【0019】

なおインクジェット記録用水系インク中の固体状のジルコニウム化合物の有無については以下の方法で判定する。

水系インクを無孔壁バスケット型遠心分離機（日立工機株式会社製「himac CR7」、半径11.2cm、容量1,000mL）に800mL充填し、20℃設定下、回転数2300rpm（1500G）で10分間遠心分離した後、遠心管上部から2cm部分の上澄み液と、遠心管底部から2cm部分の液について、それぞれICP（誘導結合プラズマ）発光分析を行う。固体状のジルコニウム化合物は遠心分離によって上澄み液よりも遠心管底部の液に多く存在し、ジルコニウムイオンは上澄み液と遠心管底部の液の両者に均一に存在すると考えられる。そこで上澄み液と遠心管底部の液の両者のジルコニウム元素量の違いが20%以上である場合に、ジルコニウム化合物を固体状で含むものと定義する。具体的には、実施例に記載の方法により判定することができる。

【0020】

(顔料)

本発明の製造方法で得られるインクジェット記録用水系インクには、印字物の耐水性、耐候性を向上させる観点から、着色剤として顔料を用いる。顔料は、無機顔料及び有機顔料のいずれであってもよい。また、必要に応じて、それらと体質顔料を併用することもできる。

無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、金属酸化物等が挙げられ、特に黒色インクにおいては、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、サーマルランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等が挙げ

られる。また、カーボンブラックとしては、自己分散カーボンブラックも用いることができる。

有機顔料の具体例としては、アゾ顔料、ジアゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、ジオキサジン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、チオインジゴ顔料、アントラキノン顔料、キノフタロン顔料等が挙げられる。

色相は特に限定されず、イエロー、マゼンタ、シアン、ブルー、レッド、オレンジ、グリーン等の有彩色顔料をいずれも用いることができる。

好ましい有機顔料の具体例としては、C. I. ピグメント・イエロー、C. I. ピグメント・レッド、C. I. ピグメント・オレンジ、C. I. ピグメント・バイオレット、C. I. ピグメント・ブルー、及びC. I. ピグメント・グリーンからなる群から選ばれる1種以上の各品番製品が挙げられる。

顔料は、水系インクの記録媒体への定着強度を向上させる観点から、顔料を含有するポリマー粒子として含有される。

【0021】

(ポリマー)

本発明では、インクジェット記録用水系インク中での顔料の分散安定性を向上させる観点から、顔料を含有するポリマー粒子を用いる。本発明において、顔料を含有するポリマー粒子を構成するポリマーとしては、水溶性ポリマー及び水不溶性ポリマーを用いることができる。顔料を含有するポリマー粒子を構成するポリマーは、インクと接触するインクジェットプリンター内部の部材の腐食抑制効果の観点から、水不溶性ポリマーが好ましい。

ここで、水溶性ポリマーとは、25℃の水100gに溶解させたときに、その溶解量が10gを超えるもの、好ましくは20g以上、より好ましくは30g以上であるポリマーをいう。また水不溶性ポリマーとは、ポリマーを105℃で2時間乾燥させ、恒量に達した後、25℃の水100gに溶解させたときに、その溶解量が好ましくは10g以下、より好ましくは5g以下、更に好ましくは1g以下であるポリマーをいう。溶解量は、ポリマーが塩生成基の種類に応じて、ポリマーの塩生成基を酢酸又は水酸化ナトリウムで100%中和した時の溶解量である。

【0022】

〔水溶性ポリマー〕

水溶性ポリマーの種類としては、ビニル系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン等が挙げられるが、ビニル単量体の付加重合により得られるビニル系ポリマーが好ましく、側鎖に水酸基又はエーテル基等の水溶性を付与する官能基を有するビニル系ポリマーがより好ましい。側鎖に水酸基又はエーテル基を有するビニル系ポリマーは、水酸基又はエーテル基を有する単量体由来の構成単位を有するポリマーであり、不飽和カルボン酸とアルキレングリコールとのエステル由来の構成単位を有するポリマー、不飽和アルコールのアルキレングリコール付加物由来の構成単位を有するポリマー等が挙げられる。これらの構成単位におけるアルキレングリコールはポリアルキレングリコールであってもよい。アルキレングリコールとしては、水溶性を向上する観点から、エチレングリコールが好ましい。構成単位に由来するビニル単量体として、ヒドロキシエチルアクリレート、アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アリルアルコールのエチレングリコール付加物等が挙げられる。なお、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート、メタクリレート又はそれらの両方を示す。

【0023】

水溶性ポリマーは、水酸基又はエーテル基を有する単量体以外の単量体を構成単量体とすることもできる。例えば、(i)(メタ)アクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸又はそれらの塩(例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキル(炭素数2~8)アンモニウム塩)もしくはそれらのエステル(例えば水酸基又はエーテル基を有する単量体を有さない(メタ)アクリレート)が挙げられる。さらに、例えば、(ii)マレイン酸、イタコン酸、フマル

酸等のジカルボン酸系単量体、又はその無水物もしくは塩（例えばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、水酸基が置換されていてもよいモノ、ジ、トリアルキル（炭素数2～8）アンモニウム塩）もしくはエステルが挙げられる。これらの中でも、好ましくは（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸から選ばれる1種以上、更に好ましくは（メタ）アクリル酸又はこれらのアルカリ金属塩である。

【0024】

水溶性ポリマーは、例えば、ポリヒドロキシエチルアクリレート、（メタ）アクリル酸とアルコキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレートとの共重合体、マレイン酸とアリルアルコールのエチレングリコール付加物等が挙げられ、ポリヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。

10

【0025】

＜水溶性ポリマーの製造＞

水溶性ポリマーは公知の重合方法で得ることができ、工業的な観点から重合濃度10質量%以上であることが好ましい。重合方法は、ラジカル重合、リビングラジカル重合、イオン重合等の方法で行うことが可能であり、好ましくはラジカル重合する方法である。重合溶媒としては、モノマーが可溶であれば限定されないが、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられ、水、メタノール、エタノール、イソプロパノールが好ましい。

【0026】

20

重合開始剤としてはアゾ系開始剤、パーオキシド系開始剤、マクロ開始剤、レドックス系開始剤等の公知の開始剤を使用してよい。水を含む重合溶媒の場合、重合開始剤としては、過硫酸のアンモニウム塩又はアルカリ金属塩あるいは過酸化水素、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミド）ジハイドレート等の水溶性アゾ化合物が挙げられる。水を含まない重合溶媒の場合、重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル等の脂肪族アゾ化合物等が挙げられる。

【0027】

さらに必要に応じて分子量調整剤等の目的で連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤としては、チオール系連鎖移動剤、ハロゲン化炭化水素系連鎖移動剤等が挙げられ、チオール系連鎖移動剤が好ましい。

30

【0028】

チオール系連鎖移動剤としては、-SH基を有するものが好ましく、特に一般式 $\text{HS}-\text{R}-\text{Eg}$ （ただし、式中Rは炭素原子数1～4の炭化水素由来の基を表し、Eは-OH、-COOM、-COOR'または $-\text{SO}_3\text{M}$ 基を表し、Mは水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム基または有機アミン基を表し、R'は炭素原子数1～10のアルキル基を表し、gは1～2の整数を表す。）で表されるものが好ましく、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル等が挙げられ、単量体1～3を含む共重合反応での連鎖移動効果の観点から、メルカプトプロピオン酸、メルカプトエタノールが好ましく、メルカプトプロピオン酸が更に好ましい。これらの1種又は2種以上を用いることができる。

40

【0029】

ハロゲン化炭化水素系連鎖移動剤としては、四塩化炭素、四臭化炭素などが挙げられる。

【0030】

その他の連鎖移動剤としては、 α -メチルスチレンダイマー、ターピノーレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテン、2-アミノプロパン-1-オールなどを挙げるができる。連鎖移動剤は、1種又は2種以上を用いることができる。

【0031】

50

重合温度については、特に限定されないが、好ましくは重合溶媒の沸点までの領域で制御すればよい。

【0032】

水溶性ポリマーの重量平均分子量は、顔料の分散安定性の観点から、5,000以上が好ましく、10,000以上がより好ましく、12,000以上が更に好ましい。また、ポリマーの重量平均分子量は、上記と同様の観点から、250,000以下が好ましく、200,000以下がより好ましく、180,000以下が更に好ましい。なお、水溶性ポリマーの重量平均分子量は、実施例で示す方法により測定される。

【0033】

〔水不溶性ポリマー〕

水不溶性ポリマーの種類としては、ビニル系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン等が挙げられるが、ビニル単量体の付加重合により得られるビニル系ポリマーが好ましく、(メタ)アクリル酸エステル由来の構成単位を有するビニル系ポリマーがより好ましい。当該(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、以下に記載する(b)～(e)成分のうち(メタ)アクリル酸エステルに相当するモノマーを挙げることができる。

【0034】

当該ビニル系ポリマーとしては、(a)塩生成基含有モノマー(以下「(a)成分」ともいう)と、(b)マクロマー(以下「(b)成分」ともいう)及び／又は(c)疎水性モノマー(以下「(c)成分」ともいう)を含むモノマー混合物(以下「モノマー混合物」ともいう)を共重合させてなる水不溶性ビニルポリマーが好ましい。この水不溶性ビニルポリマーは、(a)成分由来の構成単位と、(b)成分由来の構成単位及び／又は(c)成分由来の構成単位を有する。

【0035】

(a)塩生成基含有モノマーは、得られる分散体の分散安定性を高める観点から用いられる。塩生成基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基、アンモニウム基等が挙げられる。

塩生成基含有モノマーとしては、カチオン性モノマー、アニオン性モノマー等が挙げられる。その例として、特開平9-286939号公報段落〔0022〕等に記載されているもの等が挙げられる。

カチオン性モノマーの代表例としては、不飽和アミン含有モノマー、不飽和アンモニウム塩含有モノマー等が挙げられる。これらの中では、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-(N',N'-ジメチルアミノプロピル)(メタ)アクリルアミド及びビニルピロリドンが好ましい。なお、「(メタ)アクリルアミド」は、アクリルアミド、メタクリルアミド又はそれらの両方を示す。

【0036】

アニオン性モノマーの代表例としては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等が挙げられる。

不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられる。不飽和スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリレート、ビス-(3-スルホプロピル)-イタコン酸エステル等が挙げられる。不飽和リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス(メタクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート等が挙げられる。

上記アニオン性モノマーの中では、分散安定性等の観点から、不飽和カルボン酸モノマーが好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれる1種以上がより好ましい。

【0037】

(b)マクロマーは、特にポリマー粒子が顔料を含有した場合に、ポリマー粒子の分散

10

20

30

40

50

安定性を高める観点から用いられる。マクロマーとしては、数平均分子量500以上1000、000以下、好ましくは1,000以上10,000以下の重合可能な不飽和基を有するモノマーであるマクロマーが挙げられる。なお、(b)マクロマーの数平均分子量は、溶媒として1mmol/Lのドデシルジメチルアミンを含有するクロロホルムを用いたゲルクロマトグラフィー法により、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される。

(b)マクロマーの中では、ポリマー粒子の分散安定性等の観点から、片末端に重合性官能基を有する、スチレン系マクロマー及び芳香族基含有(メタ)アクリレート系マクロマーが好ましい。

スチレン系マクロマーとしては、スチレン系モノマー単体重合体、又はスチレン系モノマーと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。スチレン系モノマーとしては、スチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ビニルナフタレン、クロロスチレン等が挙げられる。

【0038】

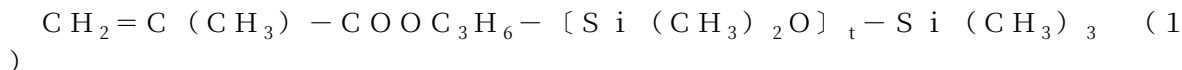
芳香族基含有(メタ)アクリレート系マクロマーとしては、芳香族基含有(メタ)アクリレートの単体重合体又はそれと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。芳香族基含有(メタ)アクリレートとしては、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数7以上22以下、好ましくは炭素数7以上18以下、より好ましくは炭素数7以上12以下のアリールアルキル基、又は、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、炭素数6以上22以下、好ましくは炭素数6以上18以下、より好ましくは炭素数6以上12以下のアリール基を有する(メタ)アクリレートであり、ヘテロ原子を含む置換基としては、ハロゲン原子、エステル基、エーテル基、ヒドロキシ基等が挙げられる。例えばベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-メタクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート等が挙げられ、ベンジル(メタ)アクリレートが好ましい。

また、それらのマクロマーの片末端に存在する重合性官能基としては、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基が好ましく、共重合される他のモノマーとしては、アクリロニトリル等が好ましい。

スチレン系マクロマー中におけるスチレン系モノマー、又は芳香族基含有(メタ)アクリレート系マクロマー中における芳香族基含有(メタ)アクリレートの含有量は、顔料との親和性を高める観点から、好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上である。

【0039】

(b)マクロマーは、オルガノポリシロキサン等の他の構成単位からなる側鎖を有するものであってもよい。この側鎖は、例えば下記式(1)で表される片末端に重合性官能基を有するシリコン系マクロマーを共重合することにより得ることができる。



(式中、tは8以上40以下の数を示す。)

(b)成分として商業的に入手しうるスチレン系マクロマーとしては、例えば、東亜合成株式会社の商品名、AS-6(S)、AN-6(S)、HS-6(S)等が挙げられる。

【0040】

(c)疎水性モノマーは、印字濃度等の観点から用いられる。疎水性モノマーとしては、アルキル(メタ)アクリレート、芳香族基含有モノマー等が挙げられる。

アルキル(メタ)アクリレートとしては、炭素数1以上22以下、好ましくは炭素数6以上18以下のアルキル基を有するものが好ましく、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(イソ)プロピル(メタ)アクリレート、(イソ又はターシャリー)ブチル(メタ)アクリレート、(イソ)アミル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(イソ)オクチル(メタ)アクリレート、(イソ)デシル(メタ)アクリレート、(イソ)ドデ

10

20

30

40

50

シル（メタ）アクリレート、（イソ）ステアリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

なお、本明細書において、「（イソ又はターシャリー）」及び「（イソ）」は、これらの基が存在する場合としない場合の双方を意味し、これらの基が存在しない場合には、ノルマルを示す。

【0041】

芳香族基含有モノマーとしては、ヘテロ原子を含む置換基を有していてもよい、好ましくは炭素数6以上22以下、より好ましくは炭素数6以上18以下、更に好ましくは炭素数6以上12以下の芳香族基を有するビニルモノマーが好ましく、スチレン系モノマー、芳香族基含有（メタ）アクリレートがより好ましい。

スチレン系モノマーとしてはスチレン、2-メチルスチレン、及びジビニルベンゼンが好ましく、スチレンがより好ましい。

また、芳香族基含有（メタ）アクリレートとしては、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等が好ましく、ベンジル（メタ）アクリレートがより好ましい。

疎水性モノマーは、前記のモノマー2種類以上を使用してもよく、スチレン系モノマーと芳香族基含有（メタ）アクリレートを併用してもよい。

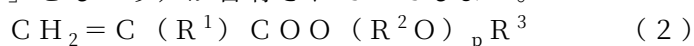
【0042】

モノマー混合物には、更に、（d）水酸基含有モノマー（以下「（d）成分」ともいう）が含有されていてもよい。（d）水酸基含有モノマーは、分散安定性を高めるという優れた効果を発現させるものである。

（d）成分としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（ $n=2$ 以上30以下、 n はオキシアルキレン基の平均付加モル数を示す。以下同じ。）（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（ $n=2$ 以上30以下）（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール（ $n=1$ 以上15以下）・プロピレングリコール（ $n=1$ 以上15以下））（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレートが好ましい。

【0043】

モノマー混合物には、更に、（e）下記式（2）で表されるモノマー（以下「（e）成分」ともいう）が含有されていてもよい。



（式中、 R^1 は、水素原子又は炭素数1以上5以下の低級アルキル基、 R^2 は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数1以上30以下の2価の炭化水素基、 R^3 は、ヘテロ原子を有していてもよい炭素数1以上30以下の1価の炭化水素基、 p は、平均付加モル数を意味し、1以上60以下の数、好ましくは1以上30以下の数を示す。）

（e）成分は、インクの印字濃度等を向上させる効果を有する。

式（2）において、ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、ハロゲン原子及び硫黄原子が挙げられる。

R^1 の好適例としては、メチル基、エチル基、（イソ）プロピル基等が挙げられる。

R^2O 基の好適例としては、オキシエチレン基、オキシ（イソ）プロピレン基、オキシテトラメチレン基、オキシヘプタメチレン基、オキシヘキサメチレン基及びこれらオキシアルキレンの2種以上の組み合わせからなる炭素数2以上7以下のオキシアルキレン基が挙げられる。

R^3 の好適例としては、炭素数1以上30以下、好ましくは炭素数1以上20以下の脂肪族アルキル基、芳香族環を有する炭素数7以上30以下のアルキル基及びヘテロ環を有する炭素数4以上30以下のアルキル基が挙げられる。

【0044】

（e）成分の具体例としては、メトキシポリエチレングリコール（1以上30以下：式（2）中の p の値を示す。以下、同じ）（メタ）アクリレート、メトキシポリテトラメチ

レングリコール（１以上３０以下）（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（１以上３０以下）（メタ）アクリレート、オクトキシポリエチレングリコール（１以上３０以下）（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（１以上３０以下）（メタ）アクリレート２－エチルヘキシルエーテル、（イソ）プロポキシポリエチレングリコール（１以上３０以下）（メタ）アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール（１以上３０以下）（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（１以上３０以下）（メタ）アクリレート、メトキシ（エチレングリコール・プロピレングリコール共重合）（１以上３０以下、その中のエチレングリコール：１以上２９以下）（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中では、オクトキシポリエチレングリコール（１以上３０以下）（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（１以上３０以下）（メタ）アクリレート２－エチルヘキシルエーテルが好ましい。

10

【００４５】

商業的に入手しうる（ｄ）、（ｅ）成分の具体例としては、新中村化学工業株式会社の多官能性アクリレートモノマー（NKエステル）M－４０G、同９０G、同２３０G、EH４E、日本油脂株式会社のブレンマーシリーズ、PE－９０、同２００、同３５０、PME－１００、同２００、同４００、同１０００、PP－５００、同８００、同１０００、AP－１５０、同４００、同５５０、同８００、５０PEP－３００、５０POEP－８００B等が挙げられる。

上記（ａ）～（ｅ）成分は、それぞれ単独で又は２種以上を混合して用いることができる。

20

【００４６】

水不溶性ポリマー製造時における、上記（ａ）～（ｅ）成分のモノマー混合物中における含有量（未中和量としての含有量。以下同じ）又は水不溶性ポリマー中における（ａ）～（ｅ）成分に由来する構成単位の含有量は、得られる分散体の分散安定性等の観点から、次のとおりである。

（ａ）成分の含有量は、好ましくは２質量％以上、より好ましくは３質量％以上であり、好ましくは４０質量％以下、より好ましくは３０質量％以下、更に好ましくは２０質量％以下である。

（ｂ）成分の含有量は、０質量％以上、好ましくは１質量％以上、より好ましくは５質量％以上であり、好ましくは２５質量％以下、より好ましくは２０質量％以下である。

30

（ｃ）成分の含有量は、好ましくは５質量％以上、より好ましくは１０質量％以上であり、好ましくは９８質量％以下、より好ましくは９５質量％以下、更に好ましくは９０質量％以下である。

（ｄ）成分の含有量は、０質量％以上、好ましくは５質量％以上、より好ましくは７質量％以上であり、好ましくは４０質量％以下、より好ましくは２０質量％以下である。

また、（ｅ）成分の含有量は、０質量％以上、好ましくは５質量％以上、より好ましくは１０質量％以上であり、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４０質量％以下である。

モノマー混合物中における〔（ａ）成分＋（ｄ）成分〕の合計含有量は、好ましくは６質量％以上、より好ましくは１０質量％以上であり、好ましくは６０質量％以下、より好ましくは５０質量％以下である。〔（ａ）成分＋（ｅ）成分〕の合計含有量は、好ましくは６質量％以上、より好ましくは１３質量％以上であり、好ましくは７５質量％以下、より好ましくは５０質量％以下である。また、〔（ａ）成分＋（ｄ）成分＋（ｅ）成分〕の合計含有量は、好ましくは６質量％以上、より好ましくは７質量％以上であり、好ましくは６０質量％以下、より好ましくは５０質量％以下である。

40

また、〔（ａ）成分／〔（ｂ）成分＋（ｃ）成分〕〕の質量比は、好ましくは０．０１以上、より好ましくは０．０２以上、更に好ましくは０．０３以上であり、好ましくは１以下、より好ましくは０．６７以下、更に好ましくは０．５０以下である。

【００４７】

<水不溶性ポリマーの製造>

50

本発明で用いられる水不溶性ポリマーは、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により、モノマー混合物を共重合させることによって製造される。これらの重合法の中では、溶液重合法が好ましい。

溶液重合法で用いる溶媒としては極性有機溶媒が好ましい。極性有機溶媒が水混和性を有する場合には、水と混合して用いることもできる。極性有機溶媒としては、例えば、炭素数1～3の脂肪族アルコール；炭素数3～8のケトン類；酢酸エチル等のエステル類等が挙げられる。これらの中では、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン又はこれらの1種以上と水との混合溶媒が好ましい。

重合の際には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物や、トープチルペルオキシオクトエート、ジベンゾイルオキシド等の有機過氧化物等の公知のラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤の量は、モノマー混合物1モルあたり、好ましくは0.001モル以上、より好ましくは0.01モル以上であり、好ましくは5モル以下、より好ましくは2モル以下である。

重合の際には、さらに、オクチルメルカプタン、2-メルカプトエタノール等のメルカプタン類、チウラムジスルフィド類等の公知の重合連鎖移動剤を添加してもよい。

【0048】

モノマー混合物の重合条件は、使用するラジカル重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるので一概には決定することができない。通常、重合温度は、好ましくは30℃以上、より好ましくは50℃以上であり、好ましくは100℃以下、より好ましくは80℃以下である。重合時間は、好ましくは1時間以上20時間以下である。また、重合雰囲気は、窒素ガス雰囲気、アルゴン等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法により、生成したポリマーを単離することができる。また、得られたポリマーは、再沈澱を繰り返したり、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去して精製することができる。

【0049】

水不溶性ポリマーの重量平均分子量は、インクの印字濃度、顔料の分散安定性の観点から、5,000以上が好ましく、1万以上がより好ましく、2万以上が更に好ましい。また、ポリマーの重量平均分子量は、上記と同様の観点から、50万以下が好ましく、40万以下がより好ましく、30万以下が更に好ましい。なお、水不溶性ポリマーの重量平均分子量は、実施例で示す方法により測定される。

前記ポリマーは、(a)塩生成基含有モノマー由来の塩生成基を有している場合は中和剤により中和して用いる。中和剤としては、ポリマー中の塩生成基の種類に応じて、酸又は塩基を使用することができる。例えば、塩酸、酢酸、プロピオン酸、リン酸、硫酸、乳酸、コハク酸、グリコール酸、グルコン酸、グリセリン酸等の酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、アルキルアミン、アルカノールアミン等の塩基が挙げられる。

【0050】

塩生成基の中和度は、塩生成基と中和剤の量比から計算して、10%以上であることが好ましく、20%以上がより好ましく、50%以上が更に好ましい。また、200%以下であることが好ましく、150%以下であることがより好ましい。

ここで中和度は、塩生成基がアニオン性基である場合、下記式によって求めることができる。

$$\left\{ \left[\frac{\text{中和剤の量 (g)}}{\text{中和剤の当量}} \right] \div \left[\frac{\text{ポリマーの酸価 (KOH mg/g)} \times \text{ポリマーの重量 (g)}}{(56 \times 1000)} \right] \right\} \times 100$$

塩生成基がカチオン性基である場合は、下記式によって求めることができる。

$$\left\{ \left[\frac{\text{中和剤の質量 (g)}}{\text{中和剤の当量}} \right] \div \left[\frac{\text{ポリマーのアミン価 (HCl mg/g)} \times \text{ポリマーの質量 (g)}}{(36.5 \times 1000)} \right] \right\} \times 100$$

酸価やアミン価は、ポリマーの構成単位から、計算で算出することができる。又は、適

10

20

30

40

50

当な溶剤（例えばメチルエチルケトン）にポリマーを溶解して、滴定する方法でも求めることができる。ポリマーの酸価又はアミン価は、50以上200以下が好ましく、50以上150以下がより好ましい。

【0051】

本発明の製造方法は、ジルコニウム化合物を含む分散メディア粒子を用いて分散機によりポリマーで顔料を分散して該水系インク中に固体状のジルコニウム化合物を導入する工程（ジルコニウム化合物導入工程）を有していれば特に制限はないが、下記工程（I）～（V）を有し、工程（II）でジルコニウム化合物導入工程を行うことが好ましい。

工程（I）：ポリマー、有機溶媒、顔料、及び水を含有する混合物を得る工程

工程（II）：工程（I）で得られた混合物を、ジルコニウム化合物を含む分散メディア粒子を用いて分散処理して、顔料を含有するポリマー粒子の分散体を得る工程

工程（III）：工程（II）で得られた顔料を含有するポリマー粒子の分散体から有機溶媒を除去して、顔料を含有するポリマー粒子の水分散体を得る工程

工程（IV）：工程（III）で得られた水分散体から、粗大粒子を除去して、インクジェット記録用水分散体を得る工程

工程（V）：工程（IV）で得られた水分散体を用いて、インクジェット記録用水系インクを調製する工程

以下、各工程について説明する。

【0052】

（顔料を含有するポリマー粒子の分散体の製造）

本発明において、ポリマー粒子は、顔料を安定に分散させるために、顔料を含有するポリマー粒子の形態で用いられる。顔料を含有するポリマー粒子の分散体の製造方法に特に制限はないが、次の工程（I）～（II）を有する方法によれば、効率的に製造することができる。

工程（I）：ポリマー、有機溶媒、顔料、及び水を含有する混合物を得る工程

工程（II）：工程（I）で得られた混合物を、ジルコニウム化合物を含む分散メディア粒子を用いて分散処理して、顔料を含有するポリマー粒子の分散体を得る工程

工程（II）において、ジルコニウム化合物を含む分散メディア粒子を用いて分散機によりポリマーで顔料を分散することにより、水系インク中に固体状のジルコニウム化合物が導入される。

【0053】

工程（I）では、まず、前記ポリマーを有機溶媒に溶解させ、次に顔料、水、及び必要に応じて中和剤、界面活性剤等を、得られた有機溶媒溶液に加えて混合し、水中油型の分散体を得る方法が好ましい。混合物中、顔料は、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、また、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましい。有機溶媒は、10質量%以上が好ましく、また、40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましい。ポリマーは、2質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、また、40質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。水は、40質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、また、80質量%以下が好ましい。

ポリマーが塩生成基を有する場合、中和剤を用いることが好ましいが、中和度には、特に限定がない。通常、最終的に得られる分散体の液性が中性、例えば、pHが4.5以上10以下であることが好ましい。前記ポリマーの望まれる中和度により、pHを決めることもできる。中和剤としては、前記のものが挙げられる。また、ポリマーを予め中和しておいてもよい。

【0054】

有機溶媒としては、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶媒及びジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒が挙げられる。有機溶媒は、水100gに対する溶解量が20℃において、5g以上が好ましく、10g以上がより好ましく、また、好ましくは80g以下、より好ましくは50

g以下のものであり、特に、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンから選ばれる1種以上が好ましい。

有機溶媒の沸点は、1気圧で、50℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましい。また、90℃以下が好ましく、80℃以下がより好ましい。

【0055】

前記工程(II)における混合物の分散方法については、特に制限はない。但し、工程(II)において水系インク中に固体状のジルコニウム化合物を導入する工程を行うために、ジルコニウム化合物を含む分散メディア粒子を用いる。従って、本分散だけでポリマー粒子の平均粒子径を所望の粒子径となるまで微粒化することもできるが、予備分散させた後、さらに剪断応力を加えて本分散を行い、ポリマー粒子の平均粒子径を所望の値とするよう制御することが好ましい。

10

本分散の剪断応力を与える手段としては、例えば、ロールミル、ニーダー、エクストルーダ等の混練機、サンドミル、ビーズミル等のメディアを用いた分散機、チャンバー式の高圧ホモジナイザー等が挙げられる。これらの中では、効率的に小粒径化する観点から、分散メディア粒子を用いた分散機により湿式粉碎する方法が好ましい。さらに必要に応じて湿式粉碎した後、高圧ホモジナイザー等を用いて高圧分散方式で分散する方法を採用することもできる。

分散メディア粒子の材質は、水系インク中に固体状のジルコニウム化合物を導入する観点から、ジルコニウム化合物を含むものであり、前述したジルコニウム化合物を含む分散メディア粒子が好ましい。固体状のジルコニウム化合物を水系インク中に導入する際に用いられる分散メディア粒子は、使用によりある程度磨耗したものが好ましく、好ましい磨耗度は前記と同様である。分散メディア粒子の粒径は、効率よく小粒径化する観点から、好ましくは10μm以上、500μm以下であり、より好ましくは10μm以上、200μm以下である。

20

湿式粉碎分散における、分散メディア粒子／分散液(顔料、ポリマー、水、有機溶媒等の、分散液を構成する全成分を含む)の質量比は、好ましくは0.3以上、より好ましくは1.0以上、更に好ましくは3.0以上であり、そして、好ましくは15以下、より好ましくは12以下である。また分散機中の分散メディア粒子の充填率は、効率的に小粒径化する観点、及び水系インク中に固体状のジルコニウム化合物を導入する観点から、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上であり、好ましくは95%以下、より好ましくは90%以下である。

30

【0056】

分散メディア粒子を使用する分散機の周速については、攪拌羽根を有する場合は、攪拌羽根の外周の速度であり、本発明においては、好ましくは3m/sec以上、より好ましくは5m/sec以上であり、好ましくは30m/sec以下、より好ましくは25m/sec以下である。攪拌羽根を有しない場合は、容器の回転速度であり、本発明においては、好ましくは0.1m/sec以上、1m/sec以下の速度である。

また、分散時間は、1時間以上が好ましく、1.5時間以上がより好ましく、また、15時間以下が好ましく、10時間以下がより好ましい。分散時の温度は、同様の観点から、0℃以上が好ましく、5℃以上がより好ましく、また、60℃以下が好ましく、30℃以下がより好ましい。

40

上記の工程(II)で、顔料を含有するポリマー粒子の分散体(原液分散体)を得ることができる。分散体中の固形分濃度は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上であり、好ましくは25質量%未満、より好ましくは20質量%以下である。

【0057】

(インクジェット記録用水分散体の製造)

上記のようにして得られた原液分散体を、好ましくは下記工程(III)～(IV)に付すことにより、水系インクに用いられるインクジェット記録用水分散体を得ることができる。

工程(III)：工程(II)で得られた顔料を含有するポリマー粒子の分散体から有機溶

50

媒を除去して、顔料を含有するポリマー粒子の水分散体を得る工程

工程（IV）：工程（III）で得られた水分散体から、粗大粒子を除去して、インクジェット記録用水分散体を得る工程

【0058】

工程（III）では、工程（II）で得られた顔料を含有するポリマー粒子の分散体（原液分散体）から前記有機溶媒を除去して、顔料を含有するポリマー粒子の水分散体を得る。有機溶媒の除去方法に特に制限はない。例えば、加熱ないし減圧下で有機溶媒や水を留去して濃縮する方法、遠心分離によって顔料を含有するポリマー粒子を沈降させて濃縮する方法、真空乾燥法、凍結乾燥法又はこれらの組み合わせ等が挙げられる。

また、不良粒子を除去する観点から、有機溶媒だけでなく、一部の水を除くことが、効率的に不良粒子を除去できるため好ましい。例えば、まず、有機溶媒を除去した後、得られた顔料を含有するポリマー粒子の水分散体を更に濃縮してもよい。

除去する水の量は、工程（III）で得られる顔料を含有するポリマー粒子の水分散体を100質量部とすると、10質量部以上が好ましく、50質量部以上がより好ましく、また、500質量部以下が好ましく、400質量部以下がより好ましい。

【0059】

濃縮する際の温度は特に制限はないが、好ましくは50℃以上、より好ましくは55℃以上であり、好ましくは90℃以下、より好ましくは85℃以下である。温度は、有機溶媒を留去する観点から有機溶媒の沸点以上が好ましい。濃縮時の圧力は特に制限はなく、常圧、減圧又は加圧下で行うことができ、有機溶媒を留去する観点から減圧下が好ましい。処理時間は、温度、圧力により異なるが、好ましくは0.5時間以上、より好ましくは1時間以上であり、好ましくは10時間以下である。

濃縮は、不良粒子を除去する観点から、原液分散体の固形分濃度が、好ましくは10質量%以上、より好ましくは12質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下の水分散体になるように行う。この濃縮操作によって、不安定な粒子が凝集して粗大粒子になると考えられる。

また、不良粒子を除去する観点から、原液分散体の固形分濃度と工程（III）で得られる顔料を含有するポリマー粒子の水分散体の固形分濃度との差は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは7質量%以上であり、好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは15質量%以下である。

【0060】

なお、粗大粒子を除去しやすくする観点から、工程（IV）の前に、上記のようにして得られた濃縮された水分散体に水系媒体を添加して希釈し、固形分濃度を調整してもよい。水系媒体とは、水を主成分とするものであり、水であることがより好ましい。

【0061】

工程（IV）では、工程（III）で得られた水分散体から、粗大粒子を除去して、インクジェット記録用水分散体を得る。

粗大粒子を除去する方法として、例えば、透析、限外濾過等の膜処理、遠心分離処理、ゲル濾過処理等の方法があり、これらの方法の中では、効率と費用の観点から、遠心分離処理が好ましい。なお、いずれの方法においても固体状のジルコニア化合物を水分散体中に残留させる条件で行う。

遠心分離する場合は、水分散体を希釈後、得られた水分散体を遠心分離し、上澄み液と固形分とに分離し、上澄み液を水分散体として取り出し、インクジェット記録用水分散体とする。

これによって、顔料粒子や顔料にポリマーが十分に吸着せず顔料の大部分が露出している不安定なポリマー微粒子が凝集して形成された粗大粒子が除去され、その結果、得られる水分散体のフィルター濾過性を大幅に改善することができる。

遠心分離の際の遠心加速度は、原液分散体に含有されているフィルター濾過性や分散安定性を阻害する成分、例えば、顔料を含有する粒径の大きいポリマー粒子や、ポリマー中に含有されていない小粒径の顔料粒子や、顔料に吸着せずに浮遊しているポリマー微粒子

等の含有量を低減させる観点から、好ましくは500G以上、より好ましくは1000G以上である。また、遠心加速度は、固形分の損失を抑制して歩留りを高めるとともに、遠心分離機の耐久性を高める観点から、好ましくは5000G以下、より好ましくは3000G以下である。

ここで、遠心加速度は、下記式により定義され、相対遠心加速度で表記されることが多い。

$$\text{遠心加速度} [\text{m} / \text{s}^2] = N^2 \pi^2 r / 900$$

(式中、Nは回転数 (rpm)、rは回転半径 (m)、 π は円周率を示す。)

$$\text{相対遠心加速度} [G] = N^2 \pi^2 r / 900 / 9.8$$

【0062】

10

遠心分離の際の遠心加速度と遠心分離時間との積は、固形分を十分に分離し、遠心分離を停止した後に固形分と上澄み液とが再混合するのを防止する観点から、好ましくは200G・h以上、より好ましくは300G・h以上であり、また処理時間の短縮及び遠心分離機の耐久性の観点、並びに固体状のジルコニア化合物を水分散体中に残留させる観点から、好ましくは2000G・h以下、より好ましくは1000G・h以下である。

遠心分離の時間については特に制限はないが、効率よく粒子径の大きい粒子を除くという観点から、10分以上が好ましく、15分以上がより好ましく、また、固体状のジルコニア化合物を水分散体中に残留させる観点から、60分以下が好ましく、30分以下がより好ましい。

【0063】

20

用いることができる遠心分離機に特に制限はないが、特開2003-93811号公報、特開2005-194325号公報等に記載のバスケット型遠心分離機が好ましい。

バスケット型遠心分離機のバスケットのタイプにも特に制限はない。一般に、遠心沈降機や遠心濾過・脱水機が知られているが、遠心沈降機が好ましい〔例えば、化学工学会編「化学装置便覧」、改訂二版第2刷、丸善(株)、平成8年4月5日、798頁参照〕。

遠心沈降機としては、例えば、遠心沈降管型、円筒型、分離板型、バスケット型、スクリデカンター型等の遠心沈降機が挙げられるが、それらの中では、洗浄等の操作性の観点から、バスケット型遠心沈降機が好ましい。その中では、上澄み液を効率的に取り出す観点から、スキミング機能を備えているものが好ましい。

かかる無孔壁バスケット型遠心分離機としては、例えば、株式会社関西遠心分離機械製作所製のKBS型、タナベウィルテック株式会社製のS型の遠心分離機等が挙げられる。

30

遠心分離機の運転方法にも特に制限はない。(i)原液分散体を供給しながら分離液層を取り出す連続式、及び(ii)原液分散体を供給した後、分離液層が形成されたところで該液層を取り出すバッチ式のいずれの運転方法であってもよい。

【0064】

遠心分離後、取り出した上澄み液をそのままインクジェット記録用水分散体として用いてもよく、必要に応じ、更に水を添加してもよい。

上記水分散体の表面張力(20℃)は、好ましくは30N/m以上、より好ましくは35mN/m以上であり、好ましくは65mN/m以下、より好ましくは60mN/m以下である。

40

また、上記水分散体の10質量%の粘度(20℃)は、水系インクとした際に好ましい粘度とするために、2mPa・s以上が好ましく、また、6mPa・s以下が好ましく、5mPa・s以下がより好ましい。

【0065】

上記の水分散体中の水の含有量は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上であり、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下である。

また、上記の水分散体における、顔料を含有するポリマー粒子の平均粒径は、分散安定性及び画質の観点から、好ましくは40nm以上、より好ましくは50nm以上、更に好ましくは60nm以上であり、好ましくは300nm以下、より好ましくは200nm以下、更に好ましくは150nm以下である。

50

【0066】

(インクジェット記録用水系インクの製造)

工程(V)は、工程(IV)で得られた水分散体を用いて、インクジェット記録用水系インクを調製する工程である。

本発明の製造方法で得られるインクジェット記録用水系インクは、上記のようにして得られたインクジェット記録用水分散体を含むものである。インクジェット記録用水系インクを調製する方法としては、このインクジェット記録用水分散体に、更に、インクに通常用いられる湿潤剤、浸透剤、分散剤、粘度調整剤、消泡剤、防黴剤、防錆剤等を添加する方法、及び、更にフィルター等によるろ過を行う方法が挙げられる。

水系インクは、上記添加剤を添加した後に、更にフィルター等によるろ過を行うことが好ましい。フィルターの孔径は、粒径の大きいジルコニウム化合物等の混入を防止する観点から、好ましくは $2.0\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1.2\mu\text{m}$ 以下であり、ろ過性の観点から、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上である。なお前述したように、本発明において、水系インク中に含まれる固体状のジルコニウム化合物の粒径は、該水系インクのろ過時に用いたフィルターの孔径以下であるとみなすことができる。具体的には、ジルコニウム化合物は孔径 $1.2\mu\text{m}$ のフィルターを通過する粒径であることが好ましい。

10

【0067】

本発明の製造方法で得られるインクジェット記録用水系インク中の好ましい水の含有量、及び顔料を含有するポリマー粒子の好ましい平均粒径は、前記水分散体と同様である。また、本発明の製造方法で得られるインクジェット記録用水系インクは固体のジルコニウム化合物を含有し、該インク中のジルコニウム濃度は前述のとおりである。

20

本発明の製造方法で得られる水系インクの表面張力(25°C)は、インクノズルからの良好な吐出性を確保する観点から、好ましくは 20mN/m 以上、より好ましくは 25mN/m 以上であり、好ましくは 35mN/m 以下である。

また、本発明の製造方法で得られる水系インクの粘度(20°C)は、良好な吐出性を維持するために、好ましくは $2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上、より好ましくは $2.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上であり、好ましくは $12\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下、より好ましくは $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0068】

(画像形成方法、インクジェット記録用水系インクの保存方法、腐食防止方法)

30

本発明の製造方法で得られるインクジェット記録用水系インクは、プリントヘッドを有しかつ該プリントヘッド内の材質が無機材料であるインクジェットプリンターで用いて画像を形成することができる。プリントヘッド内の材質である無機材料としては、腐食抑制効果を発揮する点から、好ましくはセラミックス、より好ましくは珪素含有化合物を含むセラミックスであり、更に好ましくは窒化珪素を含むセラミックスである。

また、プリントヘッド内に限らず、貯蔵容器やインクジェットプリンターのインクと接触する部位にセラミックス等の無機材料が用いられる場合には、本発明の製造方法で得られるインクジェット記録用水系インクにより腐食防止効果が発揮される。本発明の製造方法で得られるインクジェット記録用水系インクは分散安定性にも優れ、保存にも適するものである。したがって本発明の製造方法で得られた水系インクは、無機材料、好ましくは窒化珪素を含む無機材料で構成される装置内に保存するインクジェット記録用水系インクの保存方法、並びに、該無機材料の腐食防止方法に用いることができる。

40

【0069】

上述の実施形態に関し、本発明は以下のインクジェット記録用水系インクの製造方法、画像形成方法、及び保存方法を開示する。

<1>

インクジェット記録用水系インクの製造方法であって、該製造方法は、ジルコニウム化合物を含む分散メディア粒子を用いて分散機によりポリマーで顔料を分散して該水系インク中に固体状のジルコニウム化合物を導入する工程を有し、該水系インクは、顔料を含有するポリマー粒子及び固体状のジルコニウム化合物を含み、該水系インク中のジルコニウ

50

ム化合物の含有量がジルコニウム濃度換算で2 ppm以上、好ましくは3 ppm以上、より好ましくは5 ppm以上、更に好ましくは10 ppm以上、より更に好ましくは20 ppm以上、より更に好ましくは40 ppm以上であり、200 ppm以下、好ましくは170 ppm以下、より好ましくは150 ppm以下、更に好ましくは80 ppm以下、より更に好ましくは60 ppm以下である、インクジェット記録用水系インクの製造方法。
< 2 >

下記工程(I)～(V)を有し、工程(II)で前記水系インク中に固体状のジルコニウム化合物を導入する工程を行う、上記< 1 >に記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

工程(I)：ポリマー、有機溶媒、顔料、及び水を含有する混合物を得る工程

10

工程(II)：工程(I)で得られた混合物を、ジルコニウム化合物を含む分散メディア粒子を用いて分散処理して、顔料を含有するポリマー粒子の分散体を得る工程

工程(III)：工程(II)で得られた顔料を含有するポリマー粒子の分散体から有機溶媒を除去して、顔料を含有するポリマー粒子の水分散体を得る工程

工程(IV)：工程(III)で得られた水分散体から、粗大粒子を除去して、インクジェット記録用水分散体を得る工程

工程(V)：工程(IV)で得られた水分散体を用いて、インクジェット記録用水系インクを調製する工程

< 3 >

ポリマーが25℃の水100gに溶解させたときに、その溶解量が10g以下、好ましくは5g以下、より好ましくは1g以下である水不溶性ポリマーである、上記< 1 >又は< 2 >に記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

20

< 4 >

水不溶性ポリマーが、ビニル系ポリマー、ポリエステル、及びポリウレタンから選ばれる1種以上、好ましくはビニル単量体の付加重合により得られるビニル系ポリマーである、上記< 3 >に記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

< 5 >

水不溶性ポリマーが、(メタ)アクリル酸エステル由来の構成単位を有するビニル系ポリマーである、上記< 3 >又は< 4 >に記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

30

【0070】

< 6 >

水不溶性ポリマーの重量平均分子量が5,000以上、好ましくは1万以上、より好ましくは2万以上であり、50万以下、好ましくは40万以下、より好ましくは30万以下である、上記< 3 >～< 5 >のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

< 7 >

有機溶媒の沸点が、1気圧で、50℃以上、好ましくは60℃以上であり、90℃以下、好ましくは80℃以下である、上記< 2 >～< 6 >のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

40

< 8 >

ジルコニウム化合物がジルコニウム、ジルコニア、ジルコン、及びこれらの化合物と希土類酸化物との固溶体から選ばれる1種以上、好ましくはジルコニア及びジルコンから選ばれる1種以上、より好ましくはジルコニアである、上記< 1 >～< 7 >のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

< 9 >

工程(II)において、分散メディア粒子／分散液(顔料、ポリマー、水、有機溶媒等の、分散液を構成する全成分を含む)の質量比が、0.3以上、好ましくは1.0以上、より好ましくは3.0以上であり、15以下、好ましくは12以下である、上記< 2 >～< 8 >のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

50

< 1 0 >

工程 (IV) において、粗大粒子を除去する方法が、膜処理、遠心分離処理、又はゲル濾過処理であり、好ましくは遠心分離処理である、上記< 2 >～< 9 >のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

【 0 0 7 1 】

< 1 1 >

水系インク中の固体状のジルコニウム化合物の粒径が孔径 1 . 2 μm のフィルターを通過する粒径である、上記< 1 >～< 1 0 >のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

< 1 2 >

10

水系インクが、プリントヘッドを有しかつ該プリントヘッド内の材質が無機材料、好ましくはセラミックス、より好ましくは珪素含有化合物を含むセラミックスであるインクジェットプリンターに用いられる、上記< 1 >～< 1 1 >のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

< 1 3 >

無機材料が窒化珪素を含み、好ましくは窒化珪素を含むセラミックスである、上記< 1 2 >に記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

< 1 4 >

顔料を含有するポリマー粒子の平均粒径が、4 0 nm 以上、好ましくは 5 0 nm 以上、より好ましくは 6 0 nm 以上であり、3 0 0 nm 以下、好ましくは 2 0 0 nm 以下、より好ましくは 1 5 0 nm 以下である、上記< 1 >～< 1 3 >のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

20

< 1 5 >

分散メディア粒子の使用履歴が、分散メディア粒子を分散機に充填して稼動させた正味の積算動力が 1 5 0 0 kwh / kg 以上、好ましくは 1 7 5 0 kwh / kg 以上、より好ましくは 1 9 0 0 kwh / kg 以上、更に好ましくは 2 1 0 0 kwh / kg 以上のものであり、1 0 0 0 0 kwh / kg 以下、好ましくは 5 0 0 0 kwh / kg 以下、より好ましくは 3 0 0 0 kwh / kg 以下のものである、上記< 1 >～< 1 4 >のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

【 0 0 7 2 】

30

< 1 6 >

工程 (II) において、分散機中の分散メディア粒子の充填率が 5 0 % 以上、好ましくは 7 0 % 以上であり、9 5 % 以下、好ましくは 9 0 % 以下である、上記< 2 >～< 1 5 >のいずれかに記載のインクジェット記録用水系インクの製造方法。

< 1 7 >

上記< 1 >～< 1 6 >のいずれかに記載の製造方法で得られたインクジェット記録用水系インクを、プリントヘッドを有しかつ該プリントヘッド内の材質が無機材料、好ましくはセラミックス、より好ましくは珪素含有化合物を含むセラミックスであるインクジェットプリンターで用いて画像を形成する、画像形成方法。

< 1 8 >

40

上記< 1 >～< 1 6 >のいずれかに記載の製造方法で得られたインクジェット記録用水系インクを、無機材料、好ましくはセラミックス、より好ましくは珪素含有化合物を含むセラミックスで構成される装置内に保存する、インクジェット記録用水系インクの保存方法。

< 1 9 >

上記< 1 >～< 1 6 >のいずれかに記載の製造方法で得られたインクジェット記録用水系インクを用いる、無機材料、好ましくはセラミックス、より好ましくは珪素含有化合物を含むセラミックスの腐食防止方法。

< 2 0 >

無機材料が窒化珪素を含み、好ましくは窒化珪素を含むセラミックスである、上記< 1

50

7>～<19>のいずれかに記載の方法。

<21>

上記<1>～<16>のいずれかに記載の製造方法で得られたインクジェット記録用水系インクの、インクジェット方式による画像形成への使用。

【実施例】

【0073】

以下の製造例、実施例及び比較例において、「部」及び「%」は特記しない限り「質量部」及び「質量%」である。なお、ポリマーの重量平均分子量、ポリマー粒子の平均粒径、固形分濃度の測定方法、及びインクの評価方法は以下のとおりである。

【0074】

10

(1) ポリマーの重量平均分子量の測定

(1-1) 水不溶性ポリマー

水不溶性ポリマーの重量平均分子量の測定では、溶媒として、60mmol/Lのリン酸と50mmol/LのリチウムブROMイドを含有するN,N-ジメチルホルムアミドを用いたゲルクロマトグラフィー法により、標準物質として、重量平均分子量が既知の単分散ポリスチレンを用いて測定した。使用カラム：東ソー株式会社製「TSK-GEL α-M」×2本、本体：東ソー株式会社製「HLC-8120GPC」、流速：1mL/minを用いた。

(1-2) 水溶性ポリマー

水溶性ポリマーの重量平均分子量の測定では、溶媒として、1mmol/Lのジメチルラウリルアミンを含有する塩化メチルを用いたゲルクロマトグラフィー法により、標準物質として、重量平均分子量が既知の単分散ポリスチレンを用いて測定した。使用カラム：Shodex「K-804L」×2本、流速：1mL/minを用いた。

20

【0075】

(2) 顔料を含有するポリマー粒子の水分散体の固形分濃度の測定

30mLのプラスチック容器（株式会社中島勉作商店、プラ壺3-30）にデシケーター中で恒量化した硫酸ナトリウム10.0gを量り取り、そこへサンプル約1.0gを添加して、混合させた後、正確に秤量し、105℃で2時間維持して、揮発分を除去し、更にデシケーター内で15分間放置し、質量を測定した。揮発分除去後のサンプルの質量を固形分として、添加したサンプルの質量で除して固形分濃度とした。

30

【0076】

(3) 顔料を含有するポリマー粒子の平均粒径の測定

レーザー粒子解析システム（大塚電子株式会社、型番：ELS-8000、キュムラント解析）を用いて測定した。測定する粒子の濃度を、約 5×10^{-3} 質量%になるよう水で希釈した分散液を用いた。測定条件は、温度25℃、入射光と検出器との角度90°、積算回数100回であり、分散溶媒の屈折率として水の屈折率（1.333）を入力した。

【0077】

(4) インクジェット記録用水系インク中のジルコニウム化合物含有量の測定

各実施例、比較例で得られた水系インク中のジルコニウム濃度をICP（誘導結合プラズマ）発光分析（（株）堀場製作所製「ULTRAC JY238」、検出下限値：1mg/kg）によって測定し、水系インク1kg当たりの、ジルコニウム濃度換算の含有量を算出した。

40

【0078】

(5) 水系インク中の固体状のジルコニウム化合物の有無の判定

各実施例、比較例で得られた水系インクを、無孔壁バスケット型遠心分離機（日立工機株式会社製「himac CR7」、半径11.2cm、容量1,000mL）に800mL充填し、20℃設定下、回転数2300rpm（1500G）で10分間、遠心分離を行った。遠心分離後の、遠心管上部から2cm部分の上澄み液と、遠心管底部から2cm部分の液について、それぞれ上記（4）と同様にICP測定を行い、両者のジルコニウム濃度の違いが20%以上である場合に、インク中に固体状のジルコニウム化合物が含有

50

されていると判定した。

【0079】

(6) 腐食性の評価

各実施例、比較例で得られた水系インクを容量30mLのプラスチック容器（株式会社 中島勉作商店、プラ壺3-30）に20mL充填した。ここに2cm×2cmのSiO₂基板に窒化珪素膜をコーティングした試験片を70℃の環境下で浸漬させた。浸漬2日後に試験片を取り出し、付着したインクを水で洗い流した後、エリブソメータにて窒化珪素膜の膜厚を測定し、腐食により減少した窒化珪素膜の膜厚を算出した。膜厚測定後、すぐに試験片を水系インク中に再度浸漬させ、浸漬7日後に取り出し、同様の操作で減少した窒化珪素膜の膜厚を算出した。

10

窒化珪素膜の膜厚減少量が小さいほど、腐食が少なく、良好な結果であることを示す。

【0080】

(7) 分散安定性の評価

各実施例、比較例で得られた水系インクを密閉容器内で、60℃恒温下で保存試験を行った。2週間後に取り出し、平均粒径を測定することで、初期からの粒径変化性を観察し、下記式により平均粒径変化率を算出（小数点以下は切り捨て）し、分散安定性を評価した。値が100%に近いほど分散安定性が優れることを示す。

[評価基準]

平均粒径変化率(%) = [(保存前の平均粒径) / (保存後の平均粒径)] × 100

【0081】

20

製造例1～3（水不溶性ポリマーA～Cの製造）

2つの滴下ルート1及び2を備えた反応容器内に、表1の「初期仕込みモノマー溶液」欄に示すモノマー、溶媒、重合開始剤、重合連鎖移動剤を入れて混合し、窒素ガス置換を行い、初期仕込みモノマー溶液を得た。

一方、表1の「滴下モノマー溶液1」欄及び「滴下モノマー溶液2」欄に示すモノマー、溶媒、重合開始剤、重合連鎖移動剤を混合して、滴下モノマー溶液1と滴下モノマー溶液2を得、それぞれ滴下ルート1及び滴下ルート2中に入れて、窒素ガス置換を行った。

窒素雰囲気下、反応容器内の初期仕込みモノマー溶液を攪拌しながら75℃に維持し、滴下ルート1中の滴下モノマー溶液1を3時間かけて徐々に反応容器内に滴下し、次いで滴下ルート2中の滴下モノマー溶液2を2時間かけて徐々に反応容器内に滴下した。滴下終了後、反応容器内の混合溶液を75℃で2時間攪拌した。次いで前記の重合開始剤（V-65）1.5部をMEK10部に溶解した重合開始剤溶液を調製し、該混合溶液に加え、80℃で1時間攪拌することで熟成を行った。前記重合開始剤溶液の調製、添加及び熟成を更に2回行った。次いで反応容器内の反応溶液を85℃に2時間維持し、ポリマーA～Cのポリマー溶液を得た。

30

ポリマーA～Cは、100%中和したポリマーを105℃で2時間乾燥させ、恒量に達した後、25℃での水100gに溶解させたときの溶解量がいずれも1g以下であった。

【0082】

製造例4（水溶性ポリマーDの製造）

反応容器の4つ口フラスコにイオン交換水224.5gを仕込み、脱気後窒素雰囲気にした。ペルオキソ二硫酸アンモニウム4.4gをイオン交換水90gに溶解し開始剤水溶液（1）を調製した。3-メルカプトプロピオン酸10.2gをイオン交換水80gに溶解した連鎖移動剤水溶液を調製した。反応容器を80℃にしてヒドロキシエチルアクリレート（HEA）280gの単量体液、開始剤水溶液（1）及び連鎖移動剤水溶液を同時に90分かけて滴下した。その後、ペルオキソ二硫酸アンモニウム0.6gをイオン交換水10gに溶解した開始剤水溶液（2）を30分かけて滴下し、更に80℃で60分間反応させた。反応終了後に常温にして、48%水酸化ナトリウム水溶液で攪拌しながら中和して、固形分濃度41質量%のpH5のポリマーD（重量平均分子量：14,200）のポリマー溶液を得た。

40

【0083】

50

【表 1】

表 1		製造例1(ポリマーA)			製造例2(ポリマーB)			製造例3(ポリマーC)		
		反応容器	滴下ロー ト1	滴下ロー ト2	反応容器	滴下ロー ト1	滴下ロー ト2	反応容器	滴下ロー ト1	滴下ロー ト2
		初期 仕込み モノマー 溶液	滴下 モノマー 溶液 1	滴下 モノマー 溶液 2	初期 仕込み モノマー 溶液	滴下 モノマー 溶液 1	滴下 モノマー 溶液 2	初期 仕込み モノマー 溶液	滴下 モノマー 溶液 1	滴下 モノマー 溶液 2
モノマー組成 (有効分) (部)	(c) ベンジルアクリレート	24	129.6	86.4	13	70.2	46.8	10	80	10
	(b) スチレンマクロマー *1	0	0	0	0	0	0	5	60	7.5
	(a) メタクリル酸	0	0	0	0	0	0	0	40	10
	(a) アクリル酸	6	32.4	21.6	5.2	28.08	18.72	0	0	0
	(e) NKエステルEH4E *2	0	0	0	7.8	42.12	28.08	5	45	0
有機溶媒 (部)	MEK	36.9	199.26	132.84	24.18	130.56	87.04	26.875	55.625	55
重合開始剤 (部)	V-65 *3	0	1.8	1.2	0	1.56	1.04	0	2	0.5
重合連鎖移動剤(部)	2-メルカプトエタノール	0.105	0.57	0.38	0.091	0.492	0.328	0.075	0.525	0.15
得られた水不溶性ポリマーの重量平均分子量		72,000			75,000			62,000		

*1: 東亜合成株式会社製、商品名: AS-6S、数平均分子量: 6000

セグメント: スチレン-アクリロニトリル、トルエン溶液、固形分51%

*2: 2-エチルヘキシルポリエチレングリコールモノメタクリレート、新中村化学株式会社製、商品名: EH4E
(エチレンオキッド平均付加モル数-4、末端: 2-エチルヘキシル基)

*3: 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)
和光純薬工業株式会社製、商品名: V-65

【0084】

実施例 1

<顔料を含有するポリマー粒子の水分散体の調製>

〔工程 (I)〕

製造例 1 で得られた乾燥後のポリマー 43 部をメチルエチルケトン 150 部に溶かし、その中に中和剤として 5 N 水酸化ナトリウム水溶液 23.6 部、及びイオン交換水 663 部を加え、更にジアゾ顔料 (山陽色素株式会社製「C. I. ピグメント・イエロー 74」) 100 部を加え、ポリマー、メチルエチルケトン、顔料及び水を含有する混合物を得た。中和度は 100 モル%であった。

〔工程 (II)〕

上記混合物をディスパー翼を用いて 8000 rpm、20℃の条件下で 1 時間混合した。得られた分散液をメディア分散機 (寿工業株式会社製「ウルトラ・アペックス・ミル」、形式: UAM-1) を用いて、分散メディア粒子として粒径 0.05 mm のジルコニアビーズ (株式会社ニッカトー製「YTZ ボール」、造粒法により作製された分散メディア粒子) を充填し (ビーズ充填率 80%)、攪拌翼周速 12 m/s、循環流量 500 mL/min の条件で 2 時間、循環方式による分散処理を行った。使用したジルコニアビーズは使用履歴のあるものであり、その磨耗度 (分散メディア粒子を分散機に充填して稼動させた正味の積算動力) は表 2 に示す値である。

次に、更に分散安定性を図るために、マイクロフルタイザー (Microfluidics 社製、高圧分散機) を用いて、150 MPa の圧力で 5 パスの、高圧分散方式での分散処理を行い、顔料を含有するポリマー粒子の分散体の混合物を得た。

〔工程 (III)〕

得られた分散体の混合物 (固形分濃度: 15%) をエバポレーターにて、減圧下、60℃でメチルエチルケトンを除去し、更に一部の水を除去して、固形分濃度が 25% になるまで濃縮し、顔料を含有するポリマー粒子の水分散体を得た。

〔工程 (IV)〕

次いで上記水分散体を無孔壁バスケット型遠心分離機 (日立工機株式会社製「himac CR7」、半径 11.2 cm) を用いて、20℃設定下、回転数 2300 rpm (1500 G) で 20 分間、遠心分離を行って粗大粒子を除去し、更に水を加えることにより固形分濃度 20% の顔料含有ビニルポリマー粒子のインクジェット記録用水分散体を得た。水分散体中の顔料含有ビニルポリマー粒子の平均粒径は 98 nm であった。

【0085】

<水系インクの製造>

〔工程(V)〕

上記で作成した、顔料含有ビニルポリマー粒子のインクジェット記録用水分散体（固形分20質量%）28.6部、グリセリン15部、サーフィノール465（日信化学工業株式会社製）1部、及び全量が100部となるようにイオン交換水を添加、混合した。得られた混合液をフィルター（ザルトリウス社製「ミニザルトシリンジフィルター」、孔径：1.2 μm 、材質：酢酸セルロース）で濾過し、インクジェット記録用水系インクを得た。

得られた水系インクについて、上記評価を行った。結果を表2に示す。

【0086】

実施例2～5及び7

顔料を含有するポリマー粒子の水分散体の調製において、分散メディア粒子として、正味の積算動力が表2に示す値である、使用履歴のある磨耗したジルコニアビーズを用いたこと以外は、実施例1と同様の方法で水系インクを得た。なお、顔料を含有するポリマー粒子の水分散体中の顔料含有ビニルポリマー粒子の平均粒径を表2に示した。

得られた水系インクについて、上記評価を行った。結果を表2に示す。

【0087】

実施例6

顔料を含有するポリマー粒子の水分散体の調製において、分散メディア粒子として、正味の積算動力が表2に示す値である、使用履歴のある磨耗したジルコニアビーズを用いたこと、及び、実施例2の分散工程において、メディア分散機による分散工程後の高圧分散機での分散を行わなかったこと以外は、実施例2と同様の方法で水系インクを得た。なお、顔料を含有するポリマー粒子の水分散体中の顔料含有ビニルポリマー粒子の平均粒径は101 nmであった。

得られた水系インクについて、上記評価を行った。結果を表2に示す。

【0088】

比較例1

実施例1の分散工程において、メディア分散機の代わりにマイクロフルタイザー（Microfluidics社製、高圧分散機）を用いて、150 MPaの圧力で15パスの高圧分散方式での分散処理を行い、顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体を得た。得られた水分散体中の顔料含有ビニルポリマー粒子の平均粒径は120 nmであった。

上記で作成した、顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体（固形分20質量%）28.6部、グリセリン15部、サーフィノール465（日信化学工業株式会社製）1部、炭酸ジルコニウム（Sigma-Aldrich社製）0.005部、及び全量が100部となるようにイオン交換水を添加、混合した。得られた混合液をフィルター（ザルトリウス社製、商品名：ミニザルトシリンジフィルター、孔径：1.2 μm 、材質：酢酸セルロース）で濾過し、水系インクを得た。

得られた水系インクについて、上記評価を行った。結果を表2に示す。

【0089】

比較例2

比較例1において、顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体に炭酸ジルコニウムを添加しなかったこと以外は、比較例1と同様の方法で水系インクを得た。

得られた水系インクについて、上記評価を行った。結果を表2に示す。

【0090】

比較例3

比較例1において、炭酸ジルコニウム（Sigma-Aldrich社製）の代わりに、酸化ジルコニウム（Sigma-Aldrich株式会社「Zirconium(IV) oxide, 粒径100 nm」）を0.006部添加した以外は、比較例1と同様の方法で水系インクを得た。

得られた水系インクについて、上記評価を行った。結果を表2に示す。

10

20

30

40

50

【0091】

【表2】

表2

	ジルコニア の導入方法	顔料含有ポリ マー粒子 の 平均粒径 (nm)	使用した分散メディア粒子 (ジルコニアビーズ)の磨耗度			高圧分散機 での分散	インク中の Zr濃度 (ppm)	固体状の ジルコニウ ム化合物の 有無	腐食性評価 (窒化珪素膜の減少量)	
			正味動力 (kw/kg)	積算時間 (h)	積算動力 (kwh/kg)				2日後 (A)	7日後 (A)
実施例1	工程(II)	98	0.6	3250	1950	あり	52	あり	420	1112
実施例2	工程(II)	94	0.6	2700	1620	あり	8	あり	497	1245
実施例3	工程(II)	95	0.6	3000	1800	あり	20	あり	426	1189
実施例4	工程(II)	98	0.6	4050	2430	あり	167	あり	415	1198
実施例5	工程(II)	99	0.6	3800	2280	あり	101	あり	451	1210
実施例6	工程(II)	101	0.6	3260	1956	なし	54	あり	433	1099
実施例7	工程(II)	95	0.6	2000	1200	あり	3	あり	515	1897
比較例1	工程(V)	120	-	-	-	あり	50	なし	444	2512
比較例2	-	114	-	-	-	あり	0	-	1218	4048
比較例3	工程(V)	116	-	-	-	あり	61	あり	485	2254

10

【0092】

表2から、実施例1～7の水系インクは、比較例1～3の水系インクに比べて、窒化珪素に対する長期間の腐食抑制に優れていることがわかる。

【0093】

実施例8～10

20

顔料を含有するポリマー粒子の水分散体の作製において、顔料をカーボンブラック（エボニックデグサジャパン株式会社製「NIPEX160IQ」）に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で水系インクを得た。なお、顔料を含有するポリマー粒子の水分散体中の顔料含有ビニルポリマー粒子の平均粒径を表3に示した。

得られた水系インクについて、上記評価を行った。結果を表3に示す。

【0094】

実施例11

顔料分散体として自己分散顔料であるカーボンブラック（シェイシェント株式会社製「SDP-100」、固形分濃度13.6%）22.5部と、製造例4で製造したポリマーDを2.4部混合し、得られた分散液をメディア分散機（寿工業株式会社「ウルトラ・アペックス・ミル」、形式：UAM-0.5）を用いて、分散メディア粒子として粒径0.05mmのジルコニアビーズ（株式会社ニッカトー製「YTZボール」、造粒法により作製された分散メディア粒子）を充填し（ビーズ充填率80%）、攪拌翼周速12m/s、循環流量250mL/minの条件で1時間、循環方式による分散処理を行った。

30

その後、得られた処理液全量にグリセリン15部、サーフィノール465（日信化学工業株式会社製）1部を添加し、インク溶液がpH9となるように水酸化ナトリウムを用いて適宜調整後、イオン交換水を加え全量が100部となるように混合した。得られた混合液をフィルター（ザルトリウス社製、商品名：ミニザルトシリンジフィルター、孔径：1.2μm、材質：酢酸セルロース）で濾過し、水系インクを得た。

得られた水系インクについて、上記評価を行った。結果を表3に示す。

40

【0095】

比較例4

実施例11のインク作製工程において、ポリマーDを添加しなかった以外は、実施例11と同様の方法で水系インクを得た。

得られた水系インクについて、上記評価を行った。結果を表3に示す。

【0096】

【表 3】

表3

	ジルコニア の導入方法	顔料含有ポリマー粒子				インク中の Zr濃度 (ppm)	腐食性評価 (窒化珪素膜の減少量)		分散安定性 (平均粒径 変化率: %)
		ポリマー		顔料	平均粒径 (nm)		2日後 (Å)	7日後 (Å)	
実施例1	工程 (II)	ポリマーA	水不溶性	Yellow	98	52	420	1112	109
実施例8	工程 (II)	ポリマーA	水不溶性	カーボンブラック	79	49	512	1356	102
実施例9	工程 (II)	ポリマーB	水不溶性	カーボンブラック	83	71	425	1456	100
実施例10	工程 (II)	ポリマーC	水不溶性	カーボンブラック	81	58	427	1385	105
実施例11	工程 (II)	ポリマーD	水溶性	自己分散カーボンブラック	125	49	444	1816	125
比較例4	工程 (II)	-	-	自己分散カーボンブラック	123	56	897	3489	138

10

【0097】

表 3 から、実施例 1 及び 8 ～ 11 の水系インクは、比較例 4 の水系インクに比べて、窒化珪素に対する長期間の腐食抑制効果及び分散安定性に優れていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0098】

本発明の製造方法で得られるインクジェット記録用水系インクは、インクジェットプリンター内部のプリントヘッド等の部材に対し、長期間にわたり優れた腐食抑制効果を有するため、経済性が高く、インクジェットプリンターに好適に用いられる。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 聡
和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所内

審査官 ▲吉▼澤 英一

(56)参考文献 特開2003-138175 (JP, A)
特開2011-063777 (JP, A)
特開2012-251047 (JP, A)
特開2007-092059 (JP, A)
特開2011-201063 (JP, A)
特開2003-039812 (JP, A)
特開2012-067265 (JP, A)
特開2011-245670 (JP, A)
特開2012-167222 (JP, A)
特開平09-255904 (JP, A)
特開2010-144095 (JP, A)

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