

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-87649
(P2023-87649A)

(43)公開日 令和5年6月23日(2023.6.23)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 11/326 (2014.01)	C 0 9 D 11/326	2 H 1 8 6
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 1 0 0	4 J 0 3 9
	B 4 1 M 5/00 1 2 0	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全23頁)

(21)出願番号 特願2022-178322(P2022-178322)	(71)出願人 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日 令和4年11月7日(2022.11.7)	
(31)優先権主張番号 特願2021-201440(P2021-201440)	(74)代理人 100098707 弁理士 近藤 利英子
(32)優先日 令和3年12月13日(2021.12.13)	(74)代理人 100135987 弁理士 菅野 重慶
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(74)代理人 100168033 弁理士 竹山 圭太
	(72)発明者 古瀬 剛史 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
	(72)発明者 林 克洋 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

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

(57)【要約】

【課題】写像性に優れた画像を記録可能であるとともに、吐出よれが抑制され、かつ、保存安定性に優れたインクジェット用の水性インク、この水性インクを用いたインクカートリッジ、及びインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】顔料及び顔料を分散させる樹脂粒子を含有するインクジェット用の水性インクである。樹脂粒子の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径が、10nm以下であり、樹脂粒子が、架橋構造を有し、顔料の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径が、樹脂粒子の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径に対する比率で、3.0倍以上8.0倍以下である。また、この水性インクを用いたインクカートリッジ、及びインクジェット記録方法である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料及び前記顔料を分散させる樹脂粒子を含有するインクジェット用の水性インクであって、

前記樹脂粒子の体積基準の粒度分布の累積 50% 粒子径が、10 nm 以下であり、

前記樹脂粒子が、架橋構造を有し、

前記顔料の体積基準の粒度分布の累積 50% 粒子径が、前記樹脂粒子の体積基準の粒度分布の累積 50% 粒子径に対する比率で、3.0 倍以上 8.0 倍以下であることを特徴とする水性インク。

【請求項 2】

前記樹脂粒子の含有量（質量%）が、前記顔料の含有量（質量%）に対する質量比率で、0.06 倍以上 1.00 倍以下である請求項 1 に記載の水性インク。

【請求項 3】

前記樹脂粒子が、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、及びウレタン系樹脂からなる群より選択される少なくとも 1 種のカルボン酸基を有する樹脂で形成されている請求項 1 に記載の水性インク。

【請求項 4】

前記樹脂粒子が、アクリル系樹脂で形成されている請求項 1 に記載の水性インク。

【請求項 5】

前記架橋構造が、アルキレンオキサイド基を含む請求項 1 に記載の水性インク。

【請求項 6】

前記架橋構造における、前記アルキレンオキサイド基の繰り返し数が、9 以下である請求項 5 に記載の水性インク。

【請求項 7】

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

前記インクが、請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の水性インクであることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 8】

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

前記インクが、請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の水性インクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

近年、インクジェット記録装置により、銀塩写真やオフセット印刷で実現されているような高精細で高い光沢性を示す画像を家庭においても比較的容易かつ安価に記録することが可能となっている。

【0003】

光沢性に優れた画像を記録可能なインクの一つとして、色材として染料を含有する染料インクがある。染料インクを用いれば、粒状性が低減された、高品位な画像を記録することができる。但し、染料インクで記録した画像は、耐光性、耐水性、及び耐ガス性などの堅牢性に劣るといった課題があった。このため、近年、色材として顔料を含有する顔料インクが用いられるようになっている。

【0004】

顔料インクを使用すると、記録される画像の堅牢性は向上する一方で、粒状性及び光沢

10

20

30

40

50

性については染料インクで記録した画像に及ばないといったトレードオフの関係がある。顔料インクで記録する画像の光沢を向上させるには、顔料の粒子表面での光散乱を抑えることが重要であり、より微細化した顔料を用いる必要がある。

【0005】

インク中に顔料を分散させるには、通常、界面活性剤や水溶性樹脂などの分散剤が用いられている。しかし、界面活性剤を分散剤として含有するインクは泡立ちやすくとともに、顔料の分散状態が不安定になりやすい場合があり、記録される画像の耐水性が劣ることもある。また、水溶性樹脂を分散剤として用いる場合、顔料の微細化、すなわち比表面積の増大に伴い、多量の水溶性樹脂が必要となる。このため、インクの粘度が上昇しやすく、吐出安定性などのインクジェット適性が低下するといった課題が生ずることがある。

10

【0006】

これらの課題に対して、例えば、顔料を界面活性剤で分散させた後、水可溶性樹脂や自己乳化性樹脂を架橋剤と反応させて得られる水性顔料分散液が提案されている（特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2002-294133号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0008】

本発明者らは、特許文献1で提案された水性顔料分散液を用いた水性インクについて検討したところ、経時的に粘度が上昇しやすく、保存安定性が不十分であることがわかった。さらに、インクの吐出を一定期間休止した後、回復動作を行うことなく再度インクを吐出すると、インクの吐出方向が曲がる現象、いわゆる「吐出よれ」が生ずることが確認された。また、上記の水性インクで記録した画像の写像性が必ずしも良好であるとは言えず、改良の余地があることがわかった。

【0009】

したがって、本発明の目的は、写像性に優れた画像を記録可能であるとともに、吐出よれが抑制され、かつ、保存安定性に優れたインクジェット用の水性インクを提供することにある。また、本発明の別の目的は、この水性インクを用いたインクカートリッジ、及びインクジェット記録方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

すなわち、本発明によれば、顔料及び前記顔料を分散させる樹脂粒子を含有するインクジェット用の水性インクであって、前記樹脂粒子の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径が、10nm以下であり、前記樹脂粒子が、架橋構造を有し、前記顔料の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径が、前記樹脂粒子の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径に対する比率で、3.0倍以上8.0倍以下であることを特徴とする水性インクが提供される。

40

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、写像性に優れた画像を記録可能であるとともに、吐出よれが抑制され、かつ、保存安定性に優れたインクジェット用の水性インクを提供することができる。また、本発明によれば、この水性インクを用いたインクカートリッジ、及びインクジェット記録方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明のインクカートリッジの一実施形態を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明のインクジェット記録方法に用いられるインクジェット記録装置の一例を

50

模式的に示す図であり、(a)はインクジェット記録装置の主要部の斜視図、(b)はヘッドカートリッジの斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、さらに本発明を詳細に説明する。本発明においては、化合物が塩である場合は、インク中では塩はイオンに解離して存在しているが、便宜上、「塩を含有する」と表現する。また、インクジェット用の水性インクのことを、単に「インク」と記載することがある。物性値は、特に断りのない限り、常温(25)、常圧(1気圧=101,325Pa)、常湿(相対湿度50%)における値である。また、「ユニット」とは、特に断りのない限り、1の単量体に対応する単位構造を意味する。「(メタ)アクリル酸」、「(メタ)アクリレート」と記載した場合は、それぞれ「アクリル酸、メタクリル酸」、「アクリレート、メタクリレート」を表すものとする。

10

【0014】

本発明者らは、水性インク中における顔料の分散状態を安定に維持させるべく、顔料を分散させるために用いる樹脂粒子について検討した。顔料を微細化すると、粒子径に反比例して比表面積が増大するとともに、顔料の粒子同士の表面間距離が減少する。インク中の顔料の質量分率を「c」、顔料の密度を「 ρ 」、顔料の粒子径を「D」とした場合、顔料粒子間の平均距離「h」は下記式(1)で表される。

$$h = D \left(\left(\frac{1 - c}{\rho} + c \right) / 3 \left(\frac{1}{\rho} + 5/6 \right)^{0.5} - 1 \right) \dots (1)$$

(神谷秀博、飯島志行、粉碎(2012)、55巻、p.12-18参照)

20

【0015】

一般的に用いられる有機顔料の密度及びインク中の顔料の含有量(質量分率)を上記式(1)に代入してみると、顔料粒子間の平均距離が、顔料の粒子径以下となりやすいことがわかる。顔料を安定的に分散させるには、電荷による静電反発と分散剤による立体反発が利用される。しかし、吐出特性の向上などのために、インクには、通常、水溶性有機溶剤が添加される。このため、インクの比誘電率は水に比して大きく低下し、静電反発の寄与は限られたものとなる。したがって、顔料をインク中で安定的に分散させるには、分散剤による立体反発を有効に利用する必要がある。

【0016】

本発明者らは、顔料を分散させるための分散剤として樹脂粒子を用いることについて検討した。その結果、以下の(i)及び(ii)の要件を満たすことで、写像性を低下させることなく、顔料の分散状態を安定に保ち、インクの保存安定性を向上させうることを見出した。

30

(i)樹脂粒子の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径が、10nm以下である。

(ii)顔料の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径が、樹脂粒子の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径に対する比率で、3.0倍以上8.0倍以下である。

【0017】

樹脂粒子の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径 D_{50} が10nm超であると、樹脂粒子が顔料に吸着しにくくなり、顔料の分散状態が安定に維持されづらく、インクの保存安定性が低下する。顔料の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径 D_{50} が、樹脂粒子の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径に対する比率で、3.0倍未満であると、顔料の分散に寄与する樹脂粒子の数が、例えば、平均被覆率が30%の場合には10個以下となる。このため、十分な立体反発効果を得ることができず、顔料の分散状態が安定に維持されづらく、インクの保存安定性が低下する。一方、上記の比率が8.0倍超であると、顔料の粒子径も大きくなるので、記録される画像の写像性が低下する。平均被覆率は、顔料の粒子表面に吸着した樹脂粒子の断面積の総和を、顔料粒子の総表面積で除して得た値である。

40

【0018】

さらなる検討の結果、本発明者らは、架橋構造を有する樹脂粒子を用いることで、インクの粘度を低下させることが可能となり、インクの吐出よれを抑制することができること

50

を見出した。架橋構造を有することによって、樹脂粒子間で、溶解した樹脂鎖による絡まりが抑制され、インクの粘度が高まりづらくなるため、インクの吐出精度が維持され、吐出よれが抑制されると考えられる。

【 0 0 1 9 】

< インク >

本発明のインクは、顔料及び顔料を分散させる樹脂粒子を含有する、インクジェット用の水性インクである。以下、本発明のインクを構成する成分やインクの物性について詳細に説明する。

【 0 0 2 0 】

(顔料)

色材としては、インク中に粒子状に分散しうる顔料を用いる。インク中の顔料の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として0.10質量%以上15.00質量%以下であることが好ましく、1.00質量%以上10.00質量%以下であることがさらに好ましい。

【 0 0 2 1 】

顔料の具体例としては、カーボンブラック、酸化チタンなどの無機顔料；アゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、ジケトピロロピロール顔料、キノフタロン顔料、イソインドリノン顔料、イミダゾロン顔料などの有機顔料；を挙げることができる。

【 0 0 2 2 】

顔料は、有機顔料及びカーボンブラックの少なくとも一方であることが好ましい。そして、有機顔料は、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、ジケトピロロピロール顔料、及びキノフタロン顔料からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

顔料が樹脂粒子によって分散されているか否かについては、以下に示す方法にしたがって判断することができる。ここでは、インクから樹脂粒子を抽出して分析する方法について説明するが、顔料分散液などから抽出した顔料及び樹脂粒子についても同様に分析することができる。まず、インクから、顔料及び分散剤(樹脂粒子など)と、分散に寄与していないその他の成分(水溶性の成分)を分離するため、十分な透過量が得られるまで限外ろ過を行い、顔料を含む成分を液体として分取する。得られた液体について、超遠心処理を行い、分散剤(樹脂粒子など)と一体となっていた顔料から、密度勾配遠心法により樹脂粒子を分離する。密度勾配沈降速度法では成分の沈降係数の差によって、また、密度勾配沈降平衡法では成分の密度の差によって、樹脂粒子を分離し、抽出することができる。このような手法によって樹脂粒子が分取されれば、樹脂粒子が顔料を分散させるための分散剤であったと判断することができる。

【 0 0 2 4 】

[顔料粒子の物性]

[顔料と樹脂粒子との質量比率]

インク中の樹脂粒子の含有量(質量%)は、顔料の含有量(質量%)に対する質量比率で、0.06倍以上1.00倍以下であることが好ましい。上記の質量比率が0.06倍未満であると、顔料に比して樹脂粒子の含有量が少ないため、保存安定性の向上効果が低下する場合がある。一方、上記の質量比率が1.00倍超であると、顔料に比して樹脂粒子の含有量が多いため、インクの粘度が上昇しやすく、インクの吐出よれを抑制する効果が低下する場合がある。上記の質量比率は、0.06倍以上0.50倍以下であることがさらに好ましく、0.10倍以上0.20倍以下であることが特に好ましい。

【 0 0 2 5 】

[顔料の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径]

顔料の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径は、1nm以上80nm以下であることが好ましく、10nm以上70nm以下であることがさらに好ましい。体積基準の累積5

10

20

30

40

50

0%粒子径は、粒子径積算曲線において、測定された粒子の総体積を基準として小粒子径側から積算して50%となった粒子の直径を指す。体積基準の粒度分布の累積50%は、動的光散乱法により測定することができ、その条件は、後述する樹脂についての樹脂粒子であるか否かの判断方法と同様とすることができる。

【0026】

(樹脂粒子)

インク中の樹脂粒子の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、0.01質量%以上10.00質量%以下であることが好ましく、0.02質量%以上5.00質量%以下であることがさらに好ましい。樹脂粒子は、インク中に分散された状態、すなわち、樹脂エマルジョンの形態でインク中に存在する。樹脂粒子は色材を内包するものである必要はない。

10

【0027】

本発明において「樹脂粒子」とは、インクを構成する水性媒体に溶解しない状態で存在する樹脂を意味する。より具体的には、動的光散乱法により粒子径を測定可能な粒子を形成した状態で水性媒体中に存在しうる樹脂を意味する。一方、「水溶性樹脂」とは、インクを構成する水性媒体に溶解した状態で存在する樹脂を意味する。より具体的には、動的光散乱法により粒子径を測定可能な粒子を形成しない状態で水性媒体中に存在しうる樹脂を意味する。樹脂粒子を「水溶性樹脂」の対となるように表現すると、「水分散性樹脂(水不溶性樹脂)」となる。

【0028】

ある樹脂が「樹脂粒子」に該当するか否かについては、以下に示す方法にしたがって判断することができる。まず、判断対象の樹脂を含む液体(樹脂の含有量:10質量%)を用意する。次いで、この液体を純水で希釈して樹脂の含有量を約1.0%にした試料を調製する。そして、試料中の樹脂の粒子径を動的光散乱法により測定した場合に、粒子径を有する粒子が測定されれば、その樹脂は「樹脂粒子」である(すなわち「水分散性樹脂」である)と判断する。一方、粒子径を有する粒子が測定されなければ、その樹脂は「樹脂粒子」ではない(すなわち「水溶性樹脂」である)と判断する。この際の測定条件は、例えば、SetZero:30秒、測定回数:10回、測定時間:120秒、形状:真球形、屈折率:1.5、密度:1.0、のようにすることができる。

20

【0029】

粒度分布測定装置としては、動的光散乱法による粒度分析計(例えば、商品名「ナノトラックWAVEII-Q」、マイクロトラック・ベル製)などを使用することができる。勿論、使用する粒度分布測定装置や測定条件などは上記に限られるものではない。

30

【0030】

樹脂粒子以外に用いる、樹脂分散剤などのその他の樹脂についても、上記と同様に樹脂粒子であるか否かを定義する。その他の樹脂についても、上記と同様の方法により樹脂粒子であるか水溶性樹脂であるかを判断することができる。但し、簡便に判断を行うため、その他の樹脂については、その酸価相当のアルカリ(水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)により中和された樹脂を含む液体(樹脂の含有量:10質量%)を用いて判断してもよい。

40

【0031】

樹脂粒子の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径は、10nm以下であることを要し、1nm以上であることが好ましく、4nm以上であることがさらに好ましい。樹脂粒子の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径は、上述の樹脂粒子であるか否かの判断方法と同様の条件で測定することができる。顔料の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径は、樹脂粒子の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径に対する比率で、3.0倍以上8.0倍以下であることを要し、4.0倍以上7.0倍以下であることが好ましい。

【0032】

樹脂粒子を形成する樹脂としては、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、及びポリスチレン系樹脂などを挙げることができる。なかでも、アクリル系樹脂、

50

ポリエステル系樹脂、及びウレタン系樹脂が好ましい。これらの樹脂は顔料に安定に吸着しやすいため、インクの保存安定性を向上することができる。特に、上記樹脂がカルボン酸基を有すると、インクの保存安定性をより向上しやすい。イオン解離したカルボン酸基によるイオン反発が生ずることに加え、複数の樹脂粒子間に生ずる水素結合により樹脂粒子の形状が安定に保たれることで、樹脂粒子が顔料の粒子表面に安定に吸着しやすいためである。また、アクリル樹脂で形成された樹脂粒子は、記録ヘッドのインク流路に付着しにくく、吐出よれを有効に抑制しやすいために特に好ましい。樹脂粒子は、1種又は2種以上の樹脂で形成されていてもよいが、1種の樹脂で形成された樹脂粒子が好ましい。

【0033】

〔樹脂粒子の構成材料：アクリル系樹脂〕

樹脂粒子を形成するアクリル系樹脂は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、及びグラフト共重合体のいずれであってもよい。アクリル系樹脂としては、親水性ユニット及び疎水性ユニットを構成ユニットとして有するアクリル系樹脂が好ましい。なかでも、(メタ)アクリル酸に由来する親水性ユニットと、脂肪族基又は芳香族基を有するモノマーに由来する疎水性ユニットとを有するアクリル系樹脂が好ましい。

【0034】

親水性ユニットは、アニオン性基、ヒドロキシ基、エチレンオキシド基などの親水性基を有するユニットである。親水性ユニットは、例えば、親水性基を有するモノマーを重合することで形成することができる。親水性基を有するモノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸などのカルボン酸基を有する酸性モノマー；これらの酸性モノマーの無水物や塩などのアニオン性モノマー；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシ基を有するモノマー；メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどのエチレンオキシド基を有するモノマー；などを挙げることができる。酸性モノマーの塩を構成するカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、有機アンモニウムなどのイオンを挙げることができる。

【0035】

疎水性ユニットは、アニオン性基、ヒドロキシ基、エチレンオキシド基などの親水性基を有しないユニットである。疎水性ユニットは、例えば、親水性基を有しない疎水性モノマーを重合することで形成することができる。疎水性モノマーの具体例としては、スチレン、*p*-メチルスチレン、ベンジル(メタ)アクリレートなどの芳香族基を有するモノマー；エチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、(i s o -)プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどの脂肪族基を有するモノマー；などを挙げることができる。

【0036】

〔樹脂粒子の構成材料：ポリエステル系樹脂〕

樹脂粒子を形成するポリエステル系樹脂は、カルボン酸基を有することが好ましい。ポリエステル系樹脂の末端には、通常、未反応のヒドロキシ基又はカルボン酸基が存在する。ポリエステル樹脂の末端にカルボン酸基が存在しない場合には、末端以外の部分にカルボン酸基が存在する。ポリエステル系樹脂は、通常、多価アルコールに由来するユニット及び多価カルボン酸に由来するユニットで構成される。多価アルコールに由来するユニットと、多価カルボン酸に由来するユニットとで構成されるエステル結合(-COO-)を含む構造を「エステルユニット」とも記す。

【0037】

〔多価アルコール〕

反応によりポリエステル系樹脂を構成する、多価アルコールに由来するユニットとなる多価アルコールとしては、2乃至4価の多価アルコールを挙げることができる。多価アルコールとしては、脂肪族基を有する多価アルコール類、芳香族基を有する多価アルコール類、及び糖アルコール類などを挙げることができる。ポリエステル系樹脂の重量平均分子量の調整が容易であることから、2価又は3価の多価アルコール類を用いることが好ましい。なかでも、直鎖状の脂肪族基を有する多価アルコール類を用いると、ポリエステル系

10

20

30

40

50

樹脂の結晶性が向上し、耐薬剤性に優れた画像を記録することができるために好ましい。

【0038】

[多価カルボン酸]

反応によりポリエステル系樹脂を構成する、多価カルボン酸に由来するユニットとなる多価カルボン酸としては、2乃至4価の多価カルボン酸を挙げることができる。多価カルボン酸の構造としては、脂肪族基を有する多価カルボン酸類、芳香族基を有する多価カルボン酸類、含窒素多価カルボン酸類などを挙げることができる。ポリエステル系樹脂の重量平均分子量や酸価の調整が容易であることから、2価又は3価の多価カルボン酸類を用いることが好ましい。なかでも、直鎖状の脂肪族基を有する多価カルボン酸類を用いると、ポリエステル系樹脂の結晶性が向上し、耐薬剤性に優れた画像を記録することができるために好ましい。

10

【0039】

[樹脂粒子の構成材料：ウレタン系樹脂]

樹脂粒子を形成するウレタン系樹脂は、カルボン酸基を有することが好ましい。ウレタン系樹脂は、ポリイソシアネートに由来するユニット、酸基を有しないポリオールに由来するユニット、及び酸基を有するポリオールに由来するユニットを有する。

【0040】

[ポリイソシアネート]

ポリイソシアネートは、分子中に2以上のイソシアネート基を有する化合物である。ポリイソシアネートとしては、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、及び芳香脂肪族ポリイソシアネートを挙げることができる。

20

【0041】

[ポリオール]

ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオールなどの酸基を有しないポリオール；酸基を有するポリオール；などを挙げることができる。ポリカーボネートポリオールとしては、1,6-ヘキサジオールを基本骨格として有するものの他、公知の方法で製造されるポリカーボネートジオールを用いることができる。ポリエーテルポリオールとしては、アルキレンオキサイド及び多価アルコール類の付加重合物、(ポリ)アルキレングリコールなどを挙げることができる。ポリアミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヒドラジン、ポリエチレンポリアミンなどの多価アミン類を挙げることができる。酸基を有するポリオールとしては、その酸基がカルボン酸基であるものが好ましい。カルボン酸基を有するポリオールとしては、ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸などを挙げることができる。

30

【0042】

[中和剤、鎖延長剤]

ウレタン系樹脂の製造時に用いられる中和剤としては、トリエタノールアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの有機塩基；水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、アンモニアなどの無機塩基；などを挙げることができる。なかでも、一価の無機塩基を用いることが好ましく、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化リチウムの少なくともいずれかを用いることが好ましい。また、ポリウレタン系樹脂の製造に用いることができる鎖延長剤としては、分子中に2以上のヒドロキシ基やアミノ基を有する化合物を挙げることができる。

40

【0043】

[架橋剤]

樹脂粒子は、架橋構造を有する。架橋構造を有する樹脂粒子は、架橋剤を用いることによって製造することができる。架橋剤としては、重合性官能基を分子内に2以上有する化合物などを用いることが好ましい。具体的には、2以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物、2以上のグリシジル基を有する化合物などを用いることができる。さらに、カルボン酸基と反応する架橋剤として、カルボジイミド、アジリジン、オキサゾリン、ヒドラ

50

ジドなどを用いることができる。

【0044】

重合により架橋剤に由来するユニットとなる架橋剤としては、2以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物を挙げることができる。このような架橋剤としては、ブタジエン、イソブレンなどのジエン化合物；1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、(モノ-、ジ-、トリ-、ポリ-)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(モノ-、ジ-、トリ-、ポリ-)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(モノ-、ジ-、トリ-、ポリ-)テトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメタクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、9,9-ビス(4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル)フルオレン、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレートなどの2官能性(メタ)アクリレート；トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化グリセリルトリ(メタ)アクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートなどの3官能性(メタ)アクリレート；ジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどの4官能性(メタ)アクリレート；ジビニルベンゼンなどを挙げることができる。エチレン性不飽和結合を分子内に2つ有する化合物のなかでも、ジビニルベンゼン、(モノ-、ジ-、トリ-、ポリ-)エチレングリコールジ(メタ)アクリレートがさらに好ましい。架橋剤としての、2以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物は、アクリル系樹脂の架橋剤として特に好適である。

10

20

30

【0045】

2以上のグリシジル基を有する化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルなどを挙げることができる。なかでも、高密度の架橋構造を形成可能である点で、エチレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。架橋剤としての、2以上のグリシジル基を有する化合物は、樹脂の種類にかかわらずに適用可能である。

40

【0046】

重合により架橋剤に由来するユニットとなる架橋剤としては、分子量が200以上のものが好ましく、分子量が300以上のものがさらに好ましく、分子量が400以上のものが特に好ましい。また、架橋剤としては、2つのエチレン性不飽和結合を有する化合物が好ましい。2つのエチレン性不飽和結合を有する化合物を架橋剤として用いることで、過度の架橋によって生じうる樹脂粒子の凝集が有効に抑制され、より均一な粒子径の樹脂粒子を得ることができる。

50

【 0 0 4 7 】

アルキレンオキサイド基を含む架橋構造を有する樹脂で形成された樹脂粒子が好ましい。アルキレンオキサイド基としては、エチレンオキサイド基、プロピレンオキサイド基などを挙げることができ、エチレンオキサイド基が好ましい。架橋構造にアルキレンオキサイド基が含まれる樹脂で形成された樹脂粒子は、インクが置かれる環境の変化に起因して、樹脂の溶解や樹脂粒子への液体成分の浸透が生じたとしても、樹脂粒子の粒子径の変化が生じにくい。このため、顔料の粒子表面に樹脂粒子が安定に吸着した状態が保たれやすく、インクの保存安定性を向上することができる。また、ひとつの架橋構造に含まれるアルキレンオキサイド基の繰り返し数は9以下であることが好ましい。この場合、樹脂粒子を形成する樹脂における架橋構造が小さく、架橋により形成される網目構造が密になる。このため、インクが置かれる環境の変化に起因して、樹脂の溶解が起きたとしても、溶解の程度が低く抑えられ、記録ヘッドのインク流路に付着しにくく、吐出よれを有効に抑制しやすいために好ましい。ひとつの架橋構造に含まれるアルキレンオキサイド基の繰り返し数は1以上であることが好ましい。

10

【 0 0 4 8 】

〔樹脂の酸価〕

樹脂粒子を形成する樹脂の酸価は、10 mg KOH / g 以上150 mg KOH / g 以下であることが好ましい。樹脂の酸価が10 mg KOH / g 未満であると、カルボン酸基の量が少ないために樹脂粒子が凝集しやすく、樹脂粒子の粒径を制御しにくくなる場合がある。一方、樹脂の酸価が150 mg KOH / g 超であると、カルボン酸基の量が多いため、樹脂粒子の親水性が高くなりすぎることがあり、樹脂粒子の粒径を制御しにくくなる場合がある。樹脂の酸価は、10 mg KOH / g 以上130 mg KOH / g 以下であることがさらに好ましい。樹脂の酸価は、電位差を利用した中和滴定により測定することができる。

20

【 0 0 4 9 】

〔樹脂の重量平均分子量〕

樹脂粒子を形成する樹脂の重量平均分子量は、5,000以上70,000以下であることが好ましい。樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の値である。

【 0 0 5 0 】

〔樹脂の製造方法〕

アクリル系樹脂は、以下のようにして合成することができる。重合方法としては、工業的に使用されている、溶液重合、塊状重合、懸濁重合、及び乳化重合のいずれの方法を用いてもよい。溶液重合の場合、例えば、以下のようにしてアクリル系樹脂を合成することができる。攪拌装置、温度計、不活性ガス導入管、コンデンサー、モノマー滴下装置を備えた重合容器に、トルエンなどの重合溶媒及びモノマーを仕込み、所定の重合温度に昇温する。所定の重合温度に達すれば、モノマーのモル数に対し0.02~1.00モルに相当する重合開始剤の溶液を所定時間で重合容器内に滴下する。滴下終了後、所望の重合率に達するまで重合反応することで、アクリル系樹脂を製造することができる。重合開始剤としては、過酸化ベンゾイルなどの有機過氧化物類；2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)などのアゾ系重合開始剤；を挙げることができる。

30

40

【 0 0 5 1 】

ポリエステル系樹脂は、多価アルコール及び多価カルボン酸を反応(エステル化反応)させて合成することができる。エステル化反応時には、エステル化触媒を用いることが好ましい。必要に応じて、多価アルコール及び多価カルボン酸のいずれかを反応系に添加し、エステル結合の一部を切断するエステル交換反応を行うことで、得られるポリエステル系樹脂の分子量を調整することができる。エステル化反応の際に、多価アルコールのヒドロキシ基のモル数よりも、多価カルボン酸のカルボン酸基のモル数が多くなるように、原料の使用量を調整することで、カルボン酸基を有するポリエステル系樹脂を得ることができる。また、エステル交換反応の際に多価カルボン酸を用いることでも、カルボン酸基を

50

有するポリエステル系樹脂を得ることができる。

【0052】

ウレタン系樹脂は、以下のようにして合成することができる。攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、及び還流管を備えた反応容器に、ポリイソシアネート及びポリオールを入れ、窒素ガス雰囲気下、加熱して反応させる。次いで、鎖延長剤、酸基を有するジオール、及び溶剤などを添加し、FT-IRによりイソシアネート基の残存率を確認し、所望の残存率になるまで反応させることで、ウレタン系樹脂を製造することができる。

【0053】

〔樹脂粒子の製造方法〕

合成した樹脂は、加圧及び粉碎などにより適切な形態にした後、粒子化する次工程で用いることが好ましい。樹脂で形成される樹脂粒子は、水性インクの構成成分として用いるため、水性の液媒体に分散させた分散液の状態とすることが好ましい。水性の液媒体は、脱イオン水、イオン交換水、及び蒸留水などの水を主成分とし、必要に応じて水溶性有機溶剤を含有してもよい。水性の液媒体中の水の含有量(質量%)は、50質量%以上であることが好ましく、水溶性有機溶剤を実質的に含有しない液媒体(すなわち、水)を用いることも好ましい。

【0054】

樹脂を粒子化して樹脂粒子を形成する方法としては、例えば、分散法や転相(乳化)法などを挙げることができる。分散法には、以下に示す(1)及び(2)の方法などがある。

(1)樹脂を有機溶剤に溶解させて得た溶液を水性の液媒体に添加して、樹脂を分散させる方法

(2)樹脂を有機溶剤に添加し、さらに水性の液媒体を添加して混合し、樹脂を分散させる方法

【0055】

転相(乳化)法としては、樹脂を有機溶剤に溶解させて得た溶液に水性の液媒体を添加して溶剤系から水系に転相する過程で、樹脂を粒子の形態として析出させる方法などがある。いずれの方法においても、公知の分散機を利用し、適度な剪断力をかけながら粒子化して、得られる樹脂粒子の粒子径を調整することが好ましい。

【0056】

得られる樹脂粒子の粒子径を精度よく調整することができるため、転相(乳化)法により樹脂粒子を製造することが好ましい。以下、転相(乳化)法による樹脂粒子の製造方法について説明する。

【0057】

まず、樹脂を有機溶剤に溶解させて樹脂溶液を得る。有機溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテルなどのエーテル類;アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類;イソプロパノールなどのアルコール類;を挙げることができる。水溶解度が低く、任意の割合で水と混和しにくい有機溶剤(メチルエチルケトンなど)のみを用いると、粒子径を精度良く調整することが困難となる場合がある。このため、有機溶剤としては、水と任意の割合で混和しうるテトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることが好ましい。

【0058】

樹脂を均一に溶解させるため、加温しながら樹脂を有機溶剤に溶解させることが好ましい。但し、溶解させる有機溶媒の沸点よりも低い温度に加温することが好ましい。樹脂溶液中の樹脂の濃度が希薄であると、粒度分布の制御が困難となる場合がある。このため、樹脂溶液中の樹脂の含有量(質量%)は、10.0質量%以上60.0質量%以下とすることが好ましく、20.0質量%以上40.0質量%以下とすることがさらに好ましい。

【0059】

次いで、得られた樹脂溶液に水性の液媒体を徐々に添加して樹脂粒子を析出させる。樹

10

20

30

40

50

脂粒子の分散状態を安定に保つことができるため、水性の液媒体の添加前又は添加中に塩基を添加することが好ましい。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物やアンモニアなどを用いることができ、いずれも水溶液の形態で添加することが好ましい。添加する塩基の量は、樹脂の酸価を基準とした中和率（モル％）で管理することができる。中和率は、70モル％以上100モル％以下とすることが好ましい。水性の液媒体の添加量の増加に伴い、当初は透明であった樹脂溶液が白濁して乳化し、樹脂粒子が形成される。樹脂溶液中の樹脂の含有量、中和率、及び分散時に付加する剪断力などを調整することで、得られる樹脂粒子の粒子径及び粒度分布などを制御することができる。

【0060】

10

得られた乳化物を減圧して有機溶剤を留去し、必要に応じて、適切な孔径のフィルタ（ステンレスメッシュ）などでろ過して粗大粒子を除去する。次いで、水を添加して樹脂粒子の含有量を調整することで、樹脂粒子を含む液体（樹脂粒子の水分散液）を調製することができる。含有量の調整に用いる水は、脱イオン水、イオン交換水、又は蒸留水であることが好ましい。インクの生産性の観点から、樹脂粒子を含む液体中の樹脂粒子の含有量（質量％）は、5.0質量％以上30.0質量％以下であることが好ましく、15.0質量％以上30.0質量％以下であることがさらに好ましい。

【0061】

さらに、得られた樹脂粒子に架橋剤を添加して反応させることで、架橋構造を有する樹脂粒子を得ることができる。架橋剤の量は、樹脂中のカルボン酸基の量を基準として、架橋基が0.1モル倍以上0.5モル倍以下となる量とすることが好ましい。架橋剤の量が少なすぎると、架橋の程度が十分に高まりにくく、インクの粘度が上昇して、吐出よれを抑制する効果がやや低下する場合がある。一方、架橋剤の量が多すぎると、残存するカルボン酸基の量が少なくなるので、樹脂粒子の分散状態を安定に保ちにくく、保存安定性がやや低下する場合がある。架橋時には、反応を促進するために加温することが好ましい。FT-IRなどで架橋剤の残存量を追跡し、所望の残存率となるまで反応させることが好ましい。ここでは、樹脂粒子を形成した後に架橋する方法を例に挙げて説明したが、樹脂を合成する際に架橋剤を用いてもよい。

20

【0062】

〔樹脂粒子の組成分析〕

30

樹脂粒子を構成する樹脂の種類や組成は、例えば、以下の方法で分析することができる。まず、テトラヒドロフランなどの樹脂粒子を溶解しうる有機溶剤に樹脂粒子を溶解させて試料を調製する。樹脂粒子は、水分散液の状態であってもよく、乾燥した状態であってもよい。調製した試料を、核磁気共鳴（NMR）分光法、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法（MALDI-MS）などで分析する。これにより、樹脂を構成するユニット（モノマー）の種類や割合を知ることができる。また、樹脂粒子そのものを熱分解ガスクロマトグラフィーで分析して、樹脂を構成するユニット（モノマー）を検出することもできる。試料を調製する際に、有機溶剤に溶解しない不溶分が生ずる場合、生じた不溶分を熱分解ガスクロマトグラフィーで分析して、樹脂を構成するユニット（モノマー）を検出することもできる。

40

【0063】

樹脂粒子の架橋構造（樹脂粒子を形成する樹脂の架橋構造）については、例えば、以下の方法で分析することができる。まず、上記の組成分析の手順にしたがって、樹脂を構成するユニット（モノマー）を分析する。架橋構造の部分は有機溶剤に溶解しない不溶分である。不溶分について、 ^{13}C -CPS/MAS 固体NMR測定法を用いて、NMRスペクトルを波形分離法によって解析を行い、官能基量を定量することで、架橋構造を分析することができる。

【0064】

（水性媒体）

本発明のインクは、水、又は水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を含有す

50

る水性インクである。水としては脱イオン水（イオン交換水）を用いることが好ましい。インク中の水の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、50.00質量％以上95.00質量％以下であることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、アルコール類、グリコール類、（ポリ）アルキレングリコール類、含窒素化合物類、及び含硫黄化合物類などのインクジェット用のインクに使用可能なものをいずれも用いることができる。インク中の水溶性有機溶剤の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、3.00質量％以上50.00質量％以下であることが好ましい。水溶性有機溶剤の含有量が上記した範囲外であると、インクジェット用の水性インクとしての耐固着性などの信頼性がやや低下する場合がある。

【0065】

10

（その他の成分）

インクは、上記した成分以外にも必要に応じて、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの多価アルコール類や、尿素、エチレン尿素などの尿素誘導体などの、25で固体の水溶性有機化合物を含有してもよい。さらに、インクには、必要に応じて、界面活性剤、pH調整剤、消泡剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤、及びキレート剤などの種々の添加剤を含有させてもよい。界面活性剤を用いる場合、インク中の界面活性剤の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、0.10質量％以上5.00質量％以下であることが好ましく、0.10質量％以上2.00質量％以下であることがさらに好ましい。

【0066】

20

インクは、前述の樹脂粒子に加えて、その他の樹脂をさらに含有してもよい。その他の樹脂としては、水溶性樹脂を用いることが好ましい。水溶性樹脂としては、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、オレフィン系樹脂などを挙げることができる。なかでも、アクリル系樹脂やウレタン系樹脂が好ましい。

【0067】

（インクの物性）

本発明のインクは、インクジェット方式に適用する水性インクである。したがって、信頼性の観点から、その物性値を適切に制御することが好ましい。25におけるインクの粘度は、1.0mPa・s以上10.0mPa・s以下であることが好ましく、1.0mPa・s以上5.0mPa・s以下であることがさらに好ましく、1.0mPa・s以上3.0mPa・s以下であることが特に好ましい。また、25におけるインクの表面張力は、10mN/m以上60mN/m以下であることが好ましく、20mN/m以上60mN/m以下であることがさらに好ましく、30mN/m以上50mN/m以下であることが特に好ましい。25におけるインクのpHは、5.0以上10.0以下であることが好ましく、7.0以上9.5以下であることがさらに好ましい。

30

【0068】

<インクカートリッジ>

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

40

50

ッジとしてもよい。

【0069】

< インクジェット記録方法 >

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

【0070】

図2は、本発明のインクジェット記録方法に用いられるインクジェット記録装置の一例を模式的に示す図であり、(a)はインクジェット記録装置の主要部の斜視図、(b)はヘッドカートリッジの斜視図である。インクジェット記録装置には、記録媒体32を搬送する搬送手段(不図示)、及びキャリッジシャフト34が設けられている。キャリッジシャフト34にはヘッドカートリッジ36が搭載可能となっている。ヘッドカートリッジ36は記録ヘッド38及び40を具備しており、インクカートリッジ42がセットされるように構成されている。ヘッドカートリッジ36がキャリッジシャフト34に沿って主走査方向に搬送される間に、記録ヘッド38及び40から記録媒体32に向かってインク(不図示)が吐出される。そして、記録媒体32が搬送手段(不図示)により副走査方向に搬送されることによって、記録媒体32に画像が記録される。

【実施例】

【0071】

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

【0072】

< 物性値の測定方法 >

(樹脂の酸価)

1.0 mol/L塩酸水溶液を用いて樹脂粒子を沈殿させ、水で十分に洗浄した後、60で乾燥させた。得られた乾燥物を50のテトラヒドロフラン50 mLに添加して溶解させた後、水5 mLを添加して室温まで冷却し、測定試料を得た。得られた測定試料を中和滴定して、樹脂の酸価を測定した。中和滴定には、複合ガラス電極(商品名「C-171」、京都電子工業製)を搭載した電位差自動滴定装置(商品名「AT510」、京都電子工業製)を使用した。滴定試薬としては、0.5 mol/Lの水酸化カリウムエタノール溶液を用いた。

【0073】

(樹脂の重量平均分子量)

樹脂粒子をテトラヒドロフランに添加し、25で24時間かけて溶解させた後、メンブレンフィルターでろ過して試料を調製した。試料中の樹脂含有量は、約0.3%となるように調整した。調製した試料について、以下に示す条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィーを行った。そして、標準ポリスチレン樹脂を用いて作成した分子量校正曲線から樹脂の重量平均分子量を算出した。なお、標準ポリスチレン樹脂としては、商品名「TSKスタンダード ポリスチレン」F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500(東ソー製)を用いた。

HPLC装置：商品名「2695 Separations Module」(Waters製)

示差屈折率(RI)検出器：商品名「2414 detector」(Waters製)

カラム：商品名「GPC KF-806M」(昭和電工製)の4連カラム

溶離液：テトラヒドロフラン

10

20

30

40

50

流速：1.0 mL/min

オープン温度：40

試料注入量：100 μ L

【0074】

(試料が粒子であるか否かの判断、粒子径)

試料を含む液体を純水で希釈して、試料の含有量を約1.0%に調整した測定試料を得た。そして、粒度測定装置を使用して測定試料中の粒子の粒子径(D_{50})を測定した。この際の測定条件を以下に示す。粒度測定装置としては、動的光散乱法による粒度分布計(商品名「ナノトラックWAVEII-Q」、マイクロトラック・ベル製)を使用した。上記の方法で、粒子径を有する粒子が測定された場合に、その試料は「粒子」である(「水分散液」である)と判断し、粒子径を有する粒子が測定されない場合に、その試料は「粒子」ではない(「水溶液」である)と判断した。樹脂粒子の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径 D_R (nm)及び顔料の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径 D_P (nm)も同様の方法で測定した。

10

[測定条件]

SetZero:30秒

測定回数:10回

測定時間:120秒

形状:真球形

屈折率:1.5

密度:1.0

20

【0075】

<樹脂の合成>

(アクリル樹脂)

攪拌機、窒素ガス導入管、コンデンサー、及び温度計を備えた反応容器を用意した。この反応容器に、モノマー100部(スチレン66部、n-ブチルアクリレート18部、及びアクリル酸16部)、及びトルエン100部を入れた。さらに、過酸化ベンゾイル3部を添加し、窒素ガス雰囲気下、100で2時間反応させた。140、26Paで溶剤を留去した後、25、大気圧に戻した。生成物をクラッシャーで粉碎してアクリル樹脂1を得た。得られたアクリル樹脂の酸価は120mg KOH/g、重量平均分子量は10,000であった。

30

【0076】

(ポリエステル樹脂)

攪拌機、コンデンサー、及び温度計を備えた反応容器を用意した。この反応容器に、エチレングリコール80部、ビスフェノールA10部、テレフタル酸50部、イソフタル酸50部、及びトリメリット酸10部の混合物、並びにテトラ-n-ブチルチタネートを入れ、4時間かけて240まで昇温してエステル化反応を行った。テトラ-n-ブチルチタネートの量は、上記混合物の量を基準として、200ppmとした。20分間かけて26Paまで減圧した後、240、26Paの減圧状態を90分間維持した。25、大気圧に戻した後、生成物をクラッシャーで粉碎してポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂の酸価は30mg KOH/g、重量平均分子量は10,000であった。

40

【0077】

(ウレタン樹脂)

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、及び還流管を備えた反応容器を用意した。この反応容器に、イソホロンジイソシアネート35部及び数平均分子量1000のポリエチレングリコール50部を入れ、窒素ガス雰囲気下、100で2時間反応させた。ジメチロールプロピオン酸14部、エチレンジアミン1部、及びメチルエチルケトン100部を添加し、FT-IRによりイソシアネート基の残存率を確認しながら、所望の残存率になるまで78で反応させて反応液を得た。得られた反応液を40まで冷却した後、減圧下でメチルエチルケトンを留去してペーストを得た。テトラヒドロフランを加えて得られたペ

50

ーストを溶解し、ウレタン樹脂を含む液体を得た。得られたウレタン樹脂の酸価は 30 mg KOH / g、重量平均分子量は 10,000 であった。

【0078】

(ポリスチレン樹脂)

スチレン 45 部、スチレンスルホン酸ナトリウム 50 部、及びジビニルベンゼン 5 部をモノマー 100 部として用いたこと以外は、前述のアクリル樹脂の場合と同様にして、ポリスチレン樹脂を得た。得られたポリスチレン樹脂の酸価は 120 mg KOH / g、重量平均分子量 10,000 であった。

【0079】

<樹脂粒子の製造>

攪拌機（商品名「トルネード攪拌機スタンダード SM - 104」、アズワン製）をセットした容積 2 L のビーカーを用意した。表 1 に示す種類の樹脂を 45 に加温したテトラヒドロフランに溶解し、所望の濃度に調整した樹脂溶液 300 部をビーカーに入れた。表 1 に示す、樹脂の酸価を基準とした中和率（モル％）に相当する使用量の水酸化カリウムを含む 5% 水酸化カリウム水溶液を添加して、30 分間攪拌し、樹脂の酸基を中和した。但し、ポリスチレン樹脂は中和を行わなかった。そして、粒子径を調整するために、45 で、所定の回転数で攪拌しながら脱イオン水 300 部を 20 mL / min の速度で滴下した。減圧して有機溶剤及び一部の水を留去した後、150 メッシュの金網（1 インチ平方に縦横それぞれ 150 本のステンレス線が編み込まれたフィルタ）を用いて、ビーカーの内容物をろ過した。次いで、表 1 に示す種類の架橋剤を添加し、80 で 6 時間架橋反応を行った。室温まで冷却後、適量の脱イオン水を添加して樹脂粒子の含有量を調整し、樹脂粒子の含有量が 20.0% である、各樹脂粒子を含む液体を得た。得られた樹脂粒子を含む液体中、樹脂粒子の体積基準の粒度分布の累積 50% 粒子径（ D_{50} ） D_R （nm）、架橋構造の有無を表 1 に示す。表 1 中の各成分の意味を以下に示す。

・ EX - 810：エチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名「デナコール EX - 810」、ナガセケムテックス製）

・ WS - 300：オキサゾリン基含有ポリマー（商品名「エポクロス WS - 300」、日本触媒製）

・ EX - 830：ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名「デナコール EX - 830」、ナガセケムテックス製）

・ EX - 841：ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名「デナコール EX - 841」、ナガセケムテックス製）

【0080】

10

20

30

40

50

表1:樹脂粒子の製造条件、特性

樹脂粒子	製造条件			特性	
	樹脂	中和率 (モル%)	架橋剤	樹脂粒子の 粒径 D_R (nm)	架橋 構造
1	アクリル樹脂	80	EX-810	8	あり
2	アクリル樹脂	75	EX-810	10	あり
3	ポリエステル樹脂	95	EX-810	7	あり
4	ウレタン樹脂	95	EX-810	6	あり
5	ポリスチレン樹脂	0	EX-810	8	あり
6	アクリル樹脂	80	WS-300	8	あり
7	アクリル樹脂	80	EX-830	8	あり
8	アクリル樹脂	80	EX-841	8	あり
9	ポリスチレン樹脂	0	WS-300	8	あり
10	アクリル樹脂	80	-	8	なし
11	アクリル樹脂	70	EX-810	12	あり

10

20

【0081】

< 顔料の準備 >

以下に示す顔料を用意し、ソルベントソルトミリング法によって微細化した顔料を調製した。具体的には、磨砕剤としての塩化ナトリウム及びジエチレングリコールの存在下で、ニーダーを使用し、用意した顔料を所定の温度条件下で所定時間磨砕処理して、微細化顔料の混練物を得た。得られた混練物を十分に洗浄した後、ろ過及び乾燥して、微細化した顔料を得た。また、カーボンブラック及び酸化チタンについては、市販のものをそのまま用いた。

30

- ・ C . I . ピグメントレッド 1 2 2
- ・ C . I . ピグメントイエロー 7 4
- ・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3
- ・ C . I . ピグメントグリーン 3 6
- ・ C . I . ピグメントレッド 1 4 9
- ・ C . I . ピグメントバイオレット 2 3
- ・ C . I . ピグメントレッド 2 5 4

【0082】

< 顔料分散液の製造 >

(顔料分散液 1 ~ 2 3、 2 5 ~ 2 8)

0 . 3 mm 径のジルコニアビーズ 2 0 0 部を充填したバッチ式縦型サンドミル (アイメックス製) に、表 2 に示す種類及び量の顔料、樹脂粒子を含む液体、並びに純水の混合物を入れ、所定の時間分散処理した。遠心分離して粗大粒子を除去した後、ポアサイズ 3 . 0 μ m のマイクロフィルター (富士フィルム製) にて加圧ろ過して、各顔料分散液を得た。

40

【0083】

(顔料分散液 2 4)

樹脂粒子を含む液体に代えて、水溶性樹脂をその酸価と等モルの水酸化カリウムを含む水溶液に溶解させた、樹脂の含有量が 1 6 . 0 % である水溶液を用いたこと以外は、前述の顔料分散液 1 ~ 2 3、 2 5 ~ 2 8 の場合と同様にして、顔料分散液 2 4 を得た。水溶性樹脂としては、酸価 1 2 5 m g K O H / g、重量平均分子量 1 0 , 0 0 0 のスチレン - ア

50

クリル酸エチル - アクリル酸共重合体を用いた。

【 0 0 8 4 】

得られた各顔料分散液の特性を表 2 に示す。

【 0 0 8 5 】

表2: 顔料分散液の製造条件、特性

顔料分散液	製造条件							特性			
	樹脂粒子を含む液体			顔料			純水	D _P /D _R の値(倍)	含有量		C _R /C _P の値(倍)
	種類	粒径 D _R (nm)	量 (g)	種類	粒径 D _P (nm)	量 (g)			顔料 C _P (%)	樹脂粒子 C _R (%)	
1	1	8	8.00	C.I.ピグメントレッド122	48	10.00	82.00	6.0	10.0	1.6	0.16
2	1	8	10.00	C.I.ピグメントイエロー74	40	10.00	80.00	5.0	10.0	2.0	0.20
3	1	8	10.50	C.I.ピグメントブルー15:3	32	10.00	79.50	4.0	10.0	2.1	0.21
4	1	8	5.40	C.I.ピグメントグリーン36	56	10.00	84.60	7.0	10.0	1.1	0.11
5	1	8	5.40	C.I.ピグメントレッド149	36	10.00	84.60	4.5	10.0	1.1	0.11
6	1	8	5.40	C.I.ピグメントバイオレット23	44	10.00	84.60	5.5	10.0	1.1	0.11
7	1	8	5.40	C.I.ピグメントレッド254	52	10.00	84.60	6.5	10.0	1.1	0.11
8	1	8	12.50	カーボンブラック	47	10.00	77.50	5.9	10.0	2.5	0.25
9	1	8	15.00	酸化チタン	30	10.00	75.00	3.8	10.0	3.0	0.30
10	2	10	9.50	C.I.ピグメントレッド122	48	10.00	80.50	4.8	10.0	1.9	0.19
11	1	8	8.00	C.I.ピグメントレッド122	24	10.00	82.00	3.0	10.0	1.6	0.16
12	1	8	8.00	C.I.ピグメントレッド122	64	10.00	82.00	8.0	10.0	1.6	0.16
13	1	8	2.50	C.I.ピグメントレッド122	48	10.00	87.50	6.0	10.0	0.5	0.05
14	1	8	3.00	C.I.ピグメントレッド122	48	10.00	87.00	6.0	10.0	0.6	0.06
15	1	8	50.00	C.I.ピグメントレッド122	48	10.00	40.00	6.0	10.0	10.0	1.00
16	1	8	55.00	C.I.ピグメントレッド122	48	10.00	35.00	6.0	10.0	11.0	1.10
17	3	7	8.00	C.I.ピグメントレッド122	48	10.00	82.00	6.9	10.0	1.6	0.16
18	4	6	8.00	C.I.ピグメントレッド122	48	10.00	82.00	8.0	10.0	1.6	0.16
19	5	8	8.00	C.I.ピグメントレッド122	48	10.00	82.00	6.0	10.0	1.6	0.16
20	6	8	8.00	C.I.ピグメントレッド122	48	10.00	82.00	6.0	10.0	1.6	0.16
21	7	8	8.00	C.I.ピグメントレッド122	48	10.00	82.00	6.0	10.0	1.6	0.16
22	8	8	8.00	C.I.ピグメントレッド122	48	10.00	82.00	6.0	10.0	1.6	0.16
23	9	8	2.50	C.I.ピグメントレッド122	48	10.00	87.50	6.0	10.0	0.5	0.05
24	-	-	0.00	C.I.ピグメントレッド122	48	10.00	90.00	-	10.0	0.0	0.00
25	10	8	8.00	C.I.ピグメントレッド122	48	10.00	82.00	6.0	10.0	1.6	0.16
26	11	12	9.50	C.I.ピグメントレッド122	48	10.00	80.50	4.0	10.0	1.9	0.19
27	1	8	8.00	C.I.ピグメントレッド122	20	10.00	82.00	2.5	10.0	1.6	0.16
28	1	8	8.00	C.I.ピグメントレッド122	70	10.00	82.00	8.8	10.0	1.6	0.16

10

20

30

40

【 0 0 8 6 】

< インクの調製 >

(実施例 1 ~ 2 3、比較例 1、2、4 ~ 6)

以下に示す各成分を混合し、十分攪拌した後、ポアサイズ 2 . 5 μ m のマイクロフィルターにて加圧ろ過してインクを調製した。以下に示す成分のうち、「アセチレノール E 1 0

50

0」は、ノニオン性界面活性剤の商品名（川研ファインケミカル製）である。インクの特性を表3に示す。

- ・表3に示す種類の顔料分散液：30.00%
- ・グリセリン：10.00%
- ・トリエチレングリコール：10.00%
- ・アセチレノールE100：0.10%
- ・イオン交換水：49.00%

【0087】

表3:インクの組成、特性

		顔料分散液	顔料の含有量 C _P (%)	樹脂粒子の含有量 C _R (%)	C _R /C _P の値(倍)
実施例	1	1	3.00	0.48	0.16
	2	2	3.00	0.60	0.20
	3	3	3.00	0.63	0.21
	4	4	3.00	0.32	0.11
	5	5	3.00	0.32	0.11
	6	6	3.00	0.32	0.11
	7	7	3.00	0.32	0.11
	8	8	3.00	0.75	0.25
	9	9	3.00	0.90	0.30
	10	10	3.00	0.57	0.19
	11	11	3.00	0.48	0.16
	12	12	3.00	0.48	0.16
	13	13	3.00	0.15	0.05
	14	14	3.00	0.18	0.06
	15	15	3.00	3.00	1.00
	16	16	3.00	3.30	1.10
	17	17	3.00	0.48	0.16
	18	18	3.00	0.48	0.16
	19	19	3.00	0.48	0.16
	20	20	3.00	0.48	0.16
	21	21	3.00	0.48	0.16
	22	22	3.00	0.48	0.16
	23	23	3.00	0.15	0.05
比較例	1	24	3.00	0.00	0.00
	2	25	3.00	0.48	0.16
	3	24	3.00	0.48	0.16
	4	26	3.00	0.57	0.19
	5	27	3.00	0.48	0.16
	6	28	3.00	0.48	0.16

10

20

30

40

【0088】

50

(比較例 3)

以下に示す各成分を混合し、十分攪拌した後、ポアサイズ 2.5 μm のマイクロフィルターにて加圧ろ過してインクを調製した。以下に示す成分のうち、「アセチレノール E 100」は、ノニオン性界面活性剤の商品名（川研ファインケミカル製）である。

- ・顔料分散液 24 : 30.00%
- ・グリセリン : 10.00%
- ・トリエチレングリコール : 10.00%
- ・アセチレノール E 100 : 0.10%
- ・樹脂粒子 1 を含む液体 : 2.40%
- ・イオン交換水 : 46.60%

10

【0089】

< 評価 >

本発明においては、以下に示す各項目の評価基準で、「A」及び「B」を許容できるレベルとし、「C」を許容できないレベルとした。評価結果を表 4 に示す。

【0090】

(写像性)

調製した各インクをそれぞれインクカートリッジに充填し、熱エネルギーの作用により記録ヘッドからインクを吐出するインクジェット記録装置（商品名「PIXUS iP3100」、キヤノン製）に搭載した。本実施例においては、1/1, 200 インチ \times 1/1, 200 インチの単位領域に、1 滴当たり 5 pL のインク滴を 1 滴付与する条件で記録したベタ画像の記録デューティを 100% と定義する。このインクジェット記録装置を使用し、記録媒体（商品名「キヤノン写真用紙・光沢ゴールド GL-101」、キヤノン製）に、記録デューティが 100% である、2 cm \times 2 cm のベタ画像を記録した。記録した画像を 25 で 24 時間乾燥させた後、10 cm 間隔で並列配置した 2 本の蛍光灯を使用し、2 m 離れた距離から 45 度の角度で画像に光を照射した（照明角度 45 度）。画像に投影された蛍光灯の形状を 45 度の角度から目視で確認し（観察角度 45 度）、以下に示す評価基準にしたがって画像の写像性を評価した。

20

A : 投影された 2 本の蛍光灯の境目がわかり、エッジにぼやけが認められなかった。

B : 投影された 2 本の蛍光灯の境目はわかったが、エッジにぼやけが認められた。

C : 投影された 2 本の蛍光灯の境目がわからなかった。

30

【0091】

(吐出よれ)

上記のインクジェット記録装置を使用し、記録ヘッドの各吐出口からインクが正常に吐出されるように、予備吐出させた。予備吐出が終了した後に 2 秒間吐出を休止させ、インク滴 3 ドット分の幅の罫線を記録した。記録した罫線を目視で確認し、以下に示す評価基準にしたがってインクの吐出よれを評価した。

A : 罫線を構成するドットの付与位置にズレがなく、連続した罫線が記録された。

B : 罫線を構成するドットの付与位置に 1 ドット分程度のズレがあったが、連続した罫線が記録された。

C : 罫線に不吐出や不連続な部分が存在した。

40

【0092】

(保存安定性)

調製した各インクの粘度を測定した（保存前粘度）。その後、インクを密閉容器に入れ、70 の恒温槽内に 2 週間保存した。インクを 25 に戻し、粘度を測定した（保存後粘度）。粘度は、E 型粘度計（東機産業製、RE-80L 形）を使用して測定した。保存後粘度 / 保存前粘度の比率を算出し、以下に示す評価基準にしたがってインクの保存安定性を評価した。

A : 「保存後粘度 / 保存前粘度」が 1.2 倍以下であった。

B : 「保存後粘度 / 保存前粘度」が 1.2 倍を超えて 1.3 倍以下であった。

C : 「保存後粘度 / 保存前粘度」が 1.3 倍超であった。

50

【 0 0 9 3 】

表4: 評価結果

		写像性	吐出 よれ	保存 安定性	
実施例	1	A	A	A	10
	2	A	A	A	
	3	A	A	A	
	4	A	A	A	
	5	A	A	A	
	6	A	A	A	
	7	A	A	A	
	8	A	A	A	
	9	A	A	A	
	10	A	A	A	
	11	A	A	A	20
	12	A	A	A	
	13	A	A	B	
	14	A	A	A	
	15	A	A	A	
	16	A	B	A	
	17	A	B	A	
	18	A	B	A	
	19	A	B	B	
	20	A	A	B	
	21	A	A	A	
	22	A	B	A	
	23	B	B	B	
比較例	1	B	C	C	40
	2	A	C	A	
	3	A	C	C	
	4	A	A	C	
	5	A	A	C	
	6	C	A	A	

【 0 0 9 4 】

なお、本実施形態の開示は、以下の構成及び方法を含む。

(構成1) 顔料及び前記顔料を分散させる樹脂粒子を含有するインクジェット用の水性インクであって、

前記樹脂粒子の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径が、10nm以下であり、

前記樹脂粒子が、架橋構造を有し、

前記顔料の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径が、前記樹脂粒子の体積基準の粒度分布の累積50%粒子径に対する比率で、3.0倍以上8.0倍以下であることを特徴と

する水性インク。

(構成2) 前記樹脂粒子の含有量(質量%)が、前記顔料の含有量(質量%)に対する質量比率で、0.06倍以上1.00倍以下である構成1に記載の水性インク。

(構成3) 前記樹脂粒子が、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、及びウレタン系樹脂からなる群より選択される少なくとも1種のカルボン酸基を有する樹脂で形成されている構成1又は2に記載の水性インク。

(構成4) 前記樹脂粒子が、アクリル系樹脂で形成されている構成1乃至3のいずれか1項に記載の水性インク。

(構成5) 前記架橋構造が、アルキレンオキサイド基を含む構成1乃至4のいずれか1項に記載の水性インク。

(構成6) 前記架橋構造における、前記アルキレンオキサイド基の繰り返し数が、9以下である構成5に記載の水性インク。

(構成7) インクと、前記インクを収容するインク収容部とを備えたインクカートリッジであって、

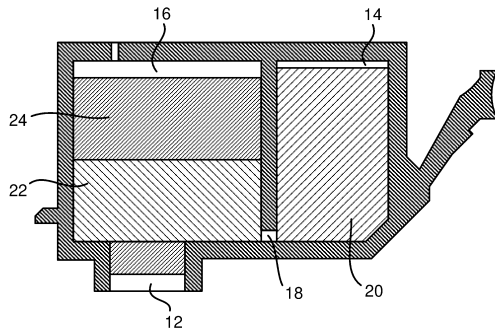
前記インクが、構成1乃至6のいずれか1項に記載の水性インクであることを特徴とするインクカートリッジ。

(方法1) インクをインクジェット方式の記録ヘッドから吐出して記録媒体に画像を記録するインクジェット記録方法であって、

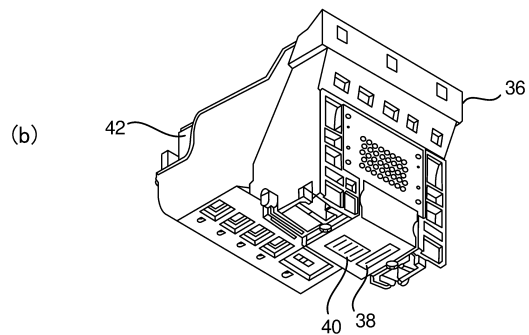
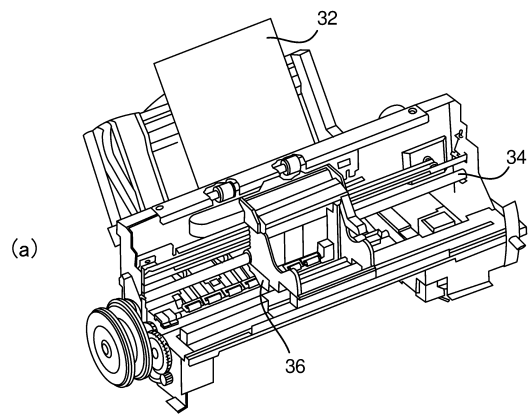
前記インクが、構成1乃至6のいずれか1項に記載の水性インクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【図面】

【図1】



【図2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 圭一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 太田 岳志

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 藤本 邦昭

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

Fターム(参考) 2H186 AB12 BA11 DA12 FB11 FB15 FB16 FB17 FB22 FB25 FB29
FB48 FB55 FB56 FB58
4J039 BE01 BE16 BE19 BE22 BE28 BE30 BE32 CA06 EA46 GA24