

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-102247

(P2012-102247A)

(43) 公開日 平成24年5月31日(2012.5.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/00 (2006.01)	C09D 11/00	2C056
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00 E	2H186
B41J 2/01 (2006.01)	B41J 3/04 1O1Y	4J039

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2010-252234 (P2010-252234)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成22年11月10日 (2010.11.10)	(74) 代理人	100107515 弁理士 廣田 浩一
		(72) 発明者	諸星 直哉 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(72) 発明者	成瀬 充 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		(72) 発明者	羽切 稔 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
		Fターム(参考)	2C056 EA14 FC02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク、インクカートリッジ、及びインクジェット記録装置

(57) 【要約】

【課題】普通紙に記録した場合にも高い画像濃度が得られると共に、インクジェットヘッドの目詰まりが改良され、吐出安定性及び保存安定性に優れたインクジェット記録用インク、並びに該インクジェット記録用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装置の提供。

【解決手段】着色剤と、水溶性有機溶剤と、水と、アルカリ分散性アルミナゾルとを少なくとも含有することを特徴とするインクジェット記録用インクである。該アルカリ分散性アルミナゾル中のコロイド粒子の平均粒径が、5nm～300nmである態様、前記アルカリ分散性アルミナゾルの含有量が、コロイド粒子の固形分として、1質量%～10質量%である態様などが好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

着色剤と、水溶性有機溶剤と、水と、アルカリ分散性アルミナゾルとを少なくとも含有することを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項 2】

アルカリ分散性アルミナゾル中のコロイド粒子の平均粒径が、5 nm ~ 300 nmである請求項 1 に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 3】

アルカリ分散性アルミナゾルの含有量が、コロイド粒子の固形分として、1 質量% ~ 10 質量%である請求項 1 から 2 のいずれかに記載のインクジェット記録用インク。

10

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを容器中に収容したことを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 5】

請求項 1 から 3 のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを吐出させて画像を形成する吐出手段を有することを特徴とするインクジェット記録装置。

【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インク、該インクジェット記録用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装置に関する。

20

【背景技術】**【0002】**

インクジェット記録用に用いられる顔料インクは、一般に、水、アルコール類等の水性溶媒中に着色剤としての顔料及び分散剤を予備分散させた分散物を調製した後、該分散物をサンドミル等のメディア型分散機を用いて所定の程度まで分散させる分散工程を行い、次いで、所定の濃度に希釈することにより調製されている。

着色剤として顔料を用いる水系インクでは疎水性の顔料を分散させるため、界面活性剤、水溶性樹脂等の分散剤を用いるのが一般的であるが、得られる画像の信頼性が極めて悪いという課題がある。そこで、画質向上を目的として、造膜性の樹脂微粒子をインクに添加する技術が知られている。しかし、複数の成分を微細かつ安定に長期分散させるのは困難であり、これらの微粒子を安定に分散させるために界面活性剤等の分散剤を多く用いると、インクタンクやヘッド内での気泡の発生、画質の劣化などの問題が生じる。

30

また、分散性を向上させる目的で、顔料の表面を親水基に変える方法、親水基を含有した樹脂を用いる方法などが検討されているが、これらの方法は、それぞれ単独では安定であっても、異なる種類を混ぜた場合には分散が不安定になり、保存安定性が悪化するという問題がある。この他にも、分散性を向上させるための種々の手段が提案されているが、高い画像濃度と保存安定性を未だ十分満足できるものは提供されていない。

【0003】

顔料としてカーボンブラック、分散剤としてナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物を用いた顔料分散液、及び該顔料分散液を用いたインクが提案されている（特許文献 1 参照）。しかし、この提案のインクは、普通紙に記録したときの画像濃度は十分ではなく、インクの保存安定性も満足できるものではなかった。

40

また、カーボンブラック分散液の分散剤としてナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物を用い、インク調合時にアニオン性自己乳化型エーテル系ポリウレタン樹脂エマルジョンを含有したインクが提案されている（特許文献 2 及び 3 参照）。しかし、これらの提案のインクは、保存安定性は改善されるものの、普通紙に記録したときの画像濃度は不十分であった。

また、普通紙に記録したときの画像濃度を向上させるために、インクにコロイダルシリカを含有させた水性インクジェット用インクが提案されている（特許文献 4 参照）。しか

50

し、この提案のような表面張力の小さいインクは、普通紙に記録したときの画像濃度の改善効果は小さいものであった。

また、色材を含むインクと、該インク中の色材と反応する微粒子を含み、色材を含まない液体組成物とを用いて記録媒体に記録を行う記録方法及び記録装置が提案されている（特許文献5及び6参照）。しかし、これらの提案では、微粒子としてアルミナゾルが例示されているが、これらはいずれも酸性側のpH領域で分散状態が安定なアルミナ微粒子である。また、色材を含むインク以外に、色材を含まない液体組成物を必要とするために、記録装置が複雑になってしまうという課題がある。

【0004】

したがって、普通紙に記録した場合にも高い画像濃度が得られると共に、インクジェットヘッドの目詰まりが改良され、吐出安定性及び保存安定性に優れたインクジェット記録用インク、並びに該インクジェット記録用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装置の速やかな提供が望まれているのが現状である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、普通紙に記録した場合にも高い画像濃度が得られると共に、インクジェットヘッドの目詰まりが改良され、吐出安定性及び保存安定性に優れたインクジェット記録用インク、並びに該インクジェット記録用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装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 着色剤と、水溶性有機溶剤と、水と、アルカリ分散性アルミナゾルとを少なくとも含有することを特徴とするインクジェット記録用インクである。

<2> アルカリ分散性アルミナゾル中のコロイド粒子の平均粒径が、5nm～300nmである前記<1>に記載のインクジェット記録用インクである。

<3> アルカリ分散性アルミナゾルの含有量が、コロイド粒子の固形分として、1質量%～10質量%である前記<1>から<2>のいずれかに記載のインクジェット記録用インクである。

<4> 前記<1>から<3>のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを容器中に収容したことを特徴とするインクカートリッジである。

<5> 前記<1>から<3>のいずれかに記載のインクジェット記録用インクを吐出させて画像を形成する吐出手段を有することを特徴とするインクジェット記録装置である。

【発明の効果】

【0007】

本発明によると、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、普通紙に記録した場合にも高い画像濃度が得られると共に、インクジェットヘッドの目詰まりが改良され、吐出安定性及び保存安定性に優れたインクジェット記録用インク、並びに該インクジェット記録用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装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、本発明のインクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

(インクジェット記録用インク)

本発明のインクジェット記録用インクは、少なくとも着色剤と、水溶性有機溶剤と、水

10

20

30

40

50

と、アルカリ分散性アルミナゾルとを含有し、更に必要に応じてその他の成分を含有する。

【0010】

<着色剤>

前記着色剤としては、顔料が好ましい。前記顔料としては、有機顔料、又は無機顔料を用いることができる。なお、色調調整の目的で同時に染料を含有しても構わないが、耐候性を劣化させない範囲内で使用することが可能である。

前記無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエロー、カーボンブラック、などが挙げられる。これらの中でも、カーボンブラックが特に好ましい。

なお、前記カーボンブラックとしては、例えば、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたものが挙げられる。

【0011】

前記有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、多環式顔料、染料キレート、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック、などが挙げられる。これらの中でも、アゾ顔料、多環式顔料などがより好ましい。

なお、前記アゾ顔料としては、例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、などが挙げられる。

前記多環式顔料としては、例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料、などが挙げられる。

前記染料キレートとしては、例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート、などが挙げられる。

【0012】

前記着色剤の色としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、黒色用のもの、カラー用のもの、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記黒色用のものとしては、カーボンブラック(C.I.ピグメントブラック7)類、銅、鉄(C.I.ピグメントブラック11)、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック(C.I.ピグメントブラック1)等の有機顔料、などが挙げられる。

前記カーボンブラックとしては、チャンネルブラック、ガスブラック及びファーネスブラックのいずれかが好ましい。

前記カーボンブラックの平均一次粒子径は、10.0nm~30.0nmであることが好ましく、15.0nm~20.0nmであることがより好ましい。

前記カーボンブラックのBET比表面積は、100m²/g~400m²/gであることが好ましく、150m²/g~300m²/gであることが好ましい。

ここで、前記カーボンブラックの平均一次粒子径は、例えば電子顕微鏡写真を用いて粒子を撮影し、撮影画像の粒子径と数から算出することができる。また、前記カーボンブラックのBET比表面積は、窒素吸着によるBET法によって測定することができる。

【0013】

前記カラー用のものとしては、例えば、C.I.ピグメントイエロー1、3、12、13、14、17、24、34、35、37、42(黄色酸化鉄)、53、55、74、81、83、95、97、98、100、101、104、408、109、110、117、120、128、138、150、151、153、183; C.I.ピグメントオレンジ5、13、16、17、36、43、51; C.I.ピグメントレッド1、2、3、5、17、22、23、31、38、48:2、48:2(パーマネントレッド2B(Ca))、48:3、48:4、49:1、52:2、53:1、57:1(プリリアントカーミン6B)、60:1、63:1、63:2、64:1、81、83、88、101(べんがら)、104、105、106、108(カドミウムレッド)、112、114、122(キナクリドンマゼンタ)、123、146、149、166、168、17

10

20

30

40

50

0、172、177、178、179、185、190、193、209、219；C．I．ピグメントバイオレット1（ローダミンレーキ）、3、5：1、16、19、23、38；C．I．ピグメントブルー1、2、15（フタロシアニンプルー）、15：1、15：2、15：3（フタロシアニンプルー）、16、17：1、56、60、63；C．I．ピグメントグリーン1、4、7、8、10、17、18、36、などが挙げられる。

【0014】

- 自己分散顔料 -

また、本発明においては、前記着色剤として自己分散顔料を使用してもよい。前記自己分散顔料とは、顔料の表面に少なくとも1種の親水基が直接もしくは他の原子団を介して結合するように表面改質されたものをいう。

前記表面改質は、顔料の表面に、ある特定の官能基（スルホン基やカルボキシル基等の官能基）を化学的に結合させるか、あるいは、次亜ハロゲン酸又はその塩の少なくともいずれかを用いて湿式酸化処理するなどの方法が用いられる。これらの中でも、顔料の表面にカルボキシル基が結合され、水中に分散している形態が特に好ましい。

このように顔料が表面改質され、カルボキシル基が結合しているため、分散安定性が向上するばかりではなく、高品位な印字品質が得られるとともに、印字後の記録媒体の耐水性がより向上する。

また、この形態のインクは乾燥後の再分散性に優れるため、長期間印字を休止し、インクジェットヘッドのノズル付近のインクの水分が蒸発した場合も目詰まりを起こさず、簡単なクリーニング動作で容易に良好な印字が行える。

前記自己分散顔料の体積平均粒径は、前記インクジェット記録用インク中において0.01 μm ~ 0.16 μm が好ましい。

例えば、自己分散型カーボンブラックとしては、イオン性を有するものが好ましく、アニオン性に帯電したものとカチオン性に帯電したものが好適である。

前記アニオン性親水基としては、例えば、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{HM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$ （ただし、Mは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表す。Rは、炭素原子数1~12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基を表す）などが挙げられる。

これらの中でも、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ がカラー顔料表面に結合されたものを用いることが特に好ましい。

【0015】

また、前記親水基中における「M」は、アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、等が挙げられる。

前記有機アンモニウムとしては、例えば、モノ乃至トリメチルアンモニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウムが挙げられる。

前記アニオン性に帯電したカラー顔料を得る方法としては、カラー顔料表面に $-\text{COONa}$ を導入する方法として、例えば、カラー顔料を次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法、スルホン化による方法、ジアゾニウム塩を反応させる方法が挙げられる。

【0016】

前記カチオン性親水基としては、例えば、第4級アンモニウム基が好ましく、第4級アンモニウム基がより好ましく、本発明においては、これらのいずれかがカーボンブラック表面に結合されたものが色材として好適である。

【0017】

前記親水基が結合されたカチオン性の自己分散型カーボンブラックを製造する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、N-エチルピリジル基を結合させる方法として、カーボンブラックを3-アミノ-N-エチルピリジウムプロマイドで処理する方法が挙げられる。

【0018】

前記親水基は、他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合されていてもよい。

10

20

30

40

50

他の原子団としては、例えば、炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基が挙げられる。

前記親水基が他の原子団を介してカーボンブラックの表面に結合する場合の具体例としては、例えば、 $-C_2H_4COOM$ (ただし、M は、アルカリ金属、又は第 4 級アンモニウムを表す)、 $-PhSO_3M$ (ただし、Ph はフェニル基を表す。M は、アルカリ金属、又は第 4 級アンモニウムを表す)、 $-C_5H_{10}NH_3^+$ などが挙げられる。

【0019】

また、一般的な有機顔料又は無機顔料粒子を有機顔料又はカーボンブラックで被覆した複合顔料を好適に用いることができる。

前記複合顔料は、無機顔料粒子の存在下で有機顔料を析出する方法や、無機顔料と有機顔料を機械的に混摩砕するメカノケミカル法等により作製することができる。

更に必要に応じて、ポリシロキサン、アルキルシランから生成するオルガノシラン化合物の層を、無機顔料と有機顔料の中間に設けることで両者の接着性を向上させることが可能である。

前記有機顔料としては、ブラック顔料としてのアニリンブラックが挙げられる。カラー顔料としては、例えばアントラキノン、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジアゾ、モノアゾ、ピラントロン、ペリレン、複素環式イエロー、キナクリドン、(チオ)インジゴイドなどが挙げられる。

これらの中でも、カーボンブラック、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、モノアゾイエロー系顔料、ジスアゾイエロー系顔料、複素環式イエロー顔料が、発色性の面で特に好ましい。

【0020】

前記フタロシアニンブルーとしては、例えば銅フタロシアニンブルー又はその誘導体 (C . I . ピグメントブルー 15 : 3、15 : 4)、アルミニウムフタロシアニンなどが挙げられる。

前記キナクリドンとしては、例えば C . I . ピグメントオレンジ 48、C . I . ピグメントオレンジ 49、C . I . ピグメントレッド 122、C . I . ピグメントレッド 192、C . I . ピグメントレッド 202、C . I . ピグメントレッド 206、C . I . ピグメントレッド 207、C . I . ピグメントレッド 209、C . I . ピグメントバイオレット 19、C . I . ピグメントバイオレット 42、などが挙げられる。

前記モノアゾイエローとしては、例えば C . I . ピグメントイエロー 74、C . I . ピグメントイエロー 109、C . I . ピグメントイエロー 128、C . I . ピグメントイエロー 151 などが挙げられる。

前記ジスアゾイエローとしては、例えば C . I . ピグメントイエロー 14、C . I . ピグメントイエロー 16、C . I . ピグメントイエロー 17 などが挙げられる。

前記複素環式イエローとしては、例えばピグメントイエロー 117、ピグメントイエロー 138 などが挙げられる。

その他の着色顔料としては、The Color Index、第三版 (The Society of Dyers and Colourists、1982) に記載されている。

【0021】

前記無機顔料としては、例えば、二酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化鉄、水酸化鉄、酸化スズ等が挙げられるが、粒子形状はアスペクト比が小さいものが好ましく、球形が最も好ましい。

また、前記無機顔料の色は、カラーの色材を表面に吸着させる場合は、透明あるいは白色であることが好ましいが、黒の色材を表面に吸着させる場合は、黒色の無機顔料を用いても構わない。

前記無機顔料粒子の一次粒子径は、100nm 以下が好ましく、5nm ~ 50nm がより好ましい。

前記無機顔料粒子と色材である有機顔料又はカーボンブラックとの質量比は、3 : 1 ~

10

20

30

40

50

1 : 3 が好ましく、3 : 2 ~ 1 : 2 がより好ましい。

前記色材が少ないと発色性や着色力が低下することがあり、色材が多くなると透明性や色調が悪くなることがある。

このような無機顔料粒子を有機顔料又はカーボンブラックで被覆した色材粒子としては、戸田工業株式会社製のシリカ/カーボンブラック複合材料、シリカ/フタロシアニンPB15 : 3 複合材料、シリカ/ジスアゾイエロー複合材料、シリカ/キナクリドンPR122 複合材料などが一次平均粒径が小さいので、好適に用いることができる。

ここで、20 nm の一次粒子径を持つ無機顔料粒子を等量の有機顔料で被覆した場合、この顔料の一次粒子径は25 nm 程度になる。

これに適当な分散剤を用いて一次粒子まで分散できれば、分散粒子径が25 nm の非常に微細な顔料分散インクを作製することができる。

前記複合顔料は表面の有機顔料のみが分散に寄与するだけでなく、厚み約2.5 nm の有機顔料の薄層を通して中心にある無機顔料の性質も現れてくるため、両者を同時に分散安定化できる顔料分散剤の選択も重要である。

【0022】

- ポリマー微粒子に水不溶乃至水難溶性の色材を含有させてなるポリマーエマルジョン（色材を含有させたポリマー微粒子の水分散物） -

前記着色剤として、ポリマー微粒子に水不溶性乃至水難溶性の色材を含有させたポリマーエマルジョン型の顔料や、親水基を有する樹脂で顔料を被覆したマイクロカプセル型の顔料を用いてもよい。

ポリマー微粒子に水不溶性乃至水難溶性の色材を含有させたポリマーエマルジョン型の顔料では、色材を含有したポリマーエマルジョンとは、ポリマー微粒子中に顔料を封入したものと、及びポリマー微粒子の表面に顔料を吸着させたものの少なくともいずれかを意味する。例えば、特開2001-139849号公報に記載されたものなどが挙げられる。

この場合、全ての顔料がポリマー微粒子中に封入乃至吸着している必要はなく、本発明の効果が損なわれない範囲で該顔料がエマルジョン中に分散にしているもよい。

前記「水不溶性又は水難溶性」とは、20 で水100質量部に対し色材が10質量部以上溶解しないことを意味する。また、前記「溶解する」とは、目視で水溶液表層又は下層に色材の分離や沈降が認められないことを意味する。

【0023】

前記ポリマーエマルジョンを形成するポリマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ビニル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー、特開2000-53897号公報、特開2001-139849号公報に開示されているポリマーなどが挙げられる。これらの中でも、ビニル系ポリマー、ポリエステル系ポリマーが特に好ましい。

前記色材を含有させたポリマー微粒子（着色微粒子）の体積平均粒径は、前記インク中において0.01 μm ~ 0.16 μm が好ましい。

ポリマーエマルジョン型の顔料を用いると、耐光性及び定着性に優れたインクを得ることができる。

親水基を有する樹脂で顔料を被覆したマイクロカプセル型の顔料とは、親水性かつ水不溶性の樹脂で顔料を被覆し、該顔料表面の樹脂層にて親水化することによって、顔料を水に分散するようにしたものであり、例えば、特開2002-67473号公報に記載されたものなどが挙げられ、耐光性、定着性に優れたインクを得ることができる。

【0024】

前記着色剤のうち、分散安定化されていない着色剤については、適切な分散剤を用いて着色剤分散液（顔料分散液）を作製してから、インクに配合することが好ましい。

前記分散剤としては、例えばアニオン性活性剤、非イオン性活性、カチオン性活性剤、両イオン性活性剤を用いることができる。

【0025】

前記アニオン性活性剤としては、例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキル

10

20

30

40

50

アリアルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルジアリアルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル硫酸塩、ナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩、グリセロールポレイト脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステルなどが挙げられる。

【0026】

前記非イオン性活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、フッ素系、シリコン系等の非イオン性活性剤などが挙げられる。

10

【0027】

前記カチオン性活性剤としては、例えばアルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、アルキルイミダゾリウム塩などが挙げられる。

前記両イオン性活性剤としては、例えばアルキルベタイン、アルキルアミンオキサイド、ホスファジルコリンなどが挙げられる。

【0028】

前記顔料分散液は、着色剤、分散剤、水、及び必要に応じて各種添加剤をサンドミル、ボールミル、ロールミル、ビーズミル、ナノマイザー、ホモジナイザー等の公知の分散機で湿式分散処理することによって得ることができる。

20

ここで、前記湿式分散処理とは、カーボンブラック、分散剤、水、及び必要に応じて添加する水溶性有機溶剤などの混合物を、分散機により、いわゆる湿式分散方式で微粉碎し分散する処理のことを意味する。

【0029】

前記着色剤の含有量は、前記インクジェット記録用インク全量に対して1質量%～20質量%が好ましく、3質量%～15質量%がより好ましい。前記着色剤の含有量が、1質量%以上であれば、画像濃度が低すぎて印字の鮮明さに欠けるようなことはなく、前記着色剤の含有量が、20質量%以下であれば、インクの粘度が高くなりすぎたり、ノズルの目詰まりが発生しやすくなることもない。

30

【0030】

<水溶性有機溶剤>

前記水溶性有機溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、沸点が180以上のものが好ましい。前記水溶性有機溶剤がインクジェット記録用インク中に含有されていると、インクの保水と湿潤性を確保することができ、その結果、インクジェット記録用インクを長期間保存しても色材の凝集や粘度の上昇がなく、優れた保存安定性を実現できる。また、インクジェットプリンタのノズル先端等で開放状態に放置されても、乾燥物の流動性を長時間維持するインクジェット記録用インクが実現できる。更に印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが発生することもなく、高い吐出安定性が得られる。

40

【0031】

前記水溶性有機溶剤としては、例えば、多価アルコール類、多価アルコールアルキルエーテル類、多価アルコールアリアルエーテル類、含窒素複素環化合物、アミド類、アミン類、含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレンなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上併用して使用してもよい。

【0032】

前記多価アルコール類としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロ

50

パンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、テトラエチレングリコール、グリセリン、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 3 - ブタントリオール、ペトリオールなどが挙げられる。

前記多価アルコールアルキルエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールイソブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルなどが挙げられる。

前記多価アルコールアリアルエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテルなどが挙げられる。

前記含窒素複素環化合物としては、例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - ヒドロキシエチル - 2 - ピロリドン、2 - ピロリドン、1, 3 - ジメチルイミダゾリジノン、
- カプロラクタムなどが挙げられる。

前記アミド類としては、例えば、ホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

前記アミン類としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどが挙げられる。

前記含硫黄化合物類としては、例えば、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール、チオジグリコールなどが挙げられる。

これらの中でも、インクの噴射安定性の点から、グリセリン、2 - ピロリドン、ジエチレングリコール、チオジエタノール、ポリエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、1, 2, 4 - ブタントリオール、ペトリオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、N - メチル - 2 - ピロリドン、1, 3 - ブタンジオール、3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオールが好ましく、これらの中でも、グリセリン、3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール、2 - ピロリドン、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオールが特に好ましい。

【0033】

前記水溶性有機溶剤の含有量は、前記インクジェット記録用インク全量に対して50質量%以下が好ましく、5質量%～40質量%がより好ましく、10質量%～35質量%が更に好ましい。

【0034】

<アルカリ分散性アルミナゾル>

アルミナゾルに関しては、従来より種々のものが知られている。例えば、特開昭59 - 78925号公報には、擬ベーマイト結晶からなる酸性アルミナゾルが開示され、また、特開昭53 - 112299号公報には、ベーマイト態結晶格子を有する酸性アルミナゾルが開示されている。

なお、これらのゾルは、実際にはアルミナ水和物ゾルであるが、慣習的にアルミナゾルと呼ばれている。

【0035】

上記の従来のアルミナゾルは、酸性（陽イオン性）アルミナゾルであり、通常、粒子の安定化剤として無機酸又は有機酸が含まれているため、この酸成分による刺激臭やインクジェットヘッドを腐食させるなどの問題があった。また、これら酸性アルミナゾルは、インクジェット記録用水性インク中の着色剤などの陰イオン性の微粒子と混合すると凝集を起こすので、インクジェット記録用水性インクでは使用できるものではなかった。

【0036】

本発明において使用するアルミナゾルは、アルカリ分散性アルミナゾルであり、厳密に言えば、アルカリ領域における分散安定性に優れたアルミナ水和物（水酸化アルミニウム）のゾルである。

【0037】

本発明で使用するアルカリ分散性アルミナゾルを構成するアルミナ水和物微粒子は、負に帯電しているため、着色剤などの陰イオン性の微粒子と混合しても凝集を起こすことがない。一般的なインクジェット記録用インクのpHは8～10程度であるので、インク中において、アルミナ水和物微粒子は安定に分散されている。他方、アルカリ分散性アルミナゾルは、中性域や酸性域では（pHが低くなると）分散安定性が崩れ、増粘・凝集が起こりやすくなるという特性を有している。

10

一般に広く利用されている普通紙は、表面のpHが酸性から中性の範囲である。インクジェット記録装置によって、インクが普通紙上に印字記録されると、普通紙の構成成分によりインクのpHが低下するために、インク中のアルミナゾルの分散状態のバランスが崩れて、増粘・凝集が起こる。

この時、着色剤である顔料は、普通紙の網目構造上にトラップされやすくなる。このために、顔料が普通紙の表面近傍に多く存在することになり、画像濃度が高くなる、と推測される。

本発明で使用するアルカリ分散性アルミナゾルの製造方法としては、例えば、単一又は複数の結晶からなる陽イオン性アルミナ水和物微粒子を含有する酸性アルミナ水和物ゾルを水相中でアルカリの存在下に陰イオン交換体と接触させる方法を挙げることができる。

20

前記アルミナ水和物微粒子としては、ベーマイト、擬ベーマイト、ギブサイト、ジアスポア、パイライト及び無定形のアルミナ水和物などを挙げることができ、これらから選ばれた単一又は複数の結晶からなるアルミナの1種又は2種以上を組み合わせ分散質として用いる。

【0038】

前記方法により、粘度が低く、pH9～13のアルカリ領域において安定なアルカリ性アルミナ水和物ゾルを得ることができる。

アルカリ分散性アルミナゾルの他の製造方法として、アルミナ三水和物を仮焼してアルミナー水和物を生成し、アルミナー水和物を水であっても分散液とともに混練（ミリング）して平均粒径1μm未満の粒子のコロイド状分散体を生成する方法を挙げることができる。仮焼温度は一般に300～750である。アルミナ三水和物は400のオーダの温度で仮焼し、混練より前に実質的に周囲温度に冷却してもよい。アルミナー水和物は仮焼後直ちに冷水で急冷してもよい。ゾルの媒体液は安定な陰イオン性ゾルを生成するためにアルカリ性であるべきであり、この目的のために水酸化ナトリウムのようなアルカリを媒体液に添加することができる。しかし、アルミナ三水和物をパイヤー法でボーキサイドから得るとアルミナ三水和物中に十分な残留アルカリが存在するので、特にアルカリを添加する必要がなくなる。

30

【0039】

本発明におけるアルカリ分散性アルミナゾルのコロイド粒子の平均粒径は、5nm～300nmであることが好ましく、更には、粒子径が細かく粒度分布の揃った10nm～200nmがより好ましい。

40

前記アルカリ分散性アルミナゾルは、コロイド粒子の平均粒径の異なる2種類以上を併用してもよい。

前記アルカリ分散性アルミナゾルの前記インク中の含有量は、コロイド粒子の固形分として、1質量%～10質量%が好ましく、2質%～7質量%がより好ましい。前記含有量が、1質量%未満であると、画像濃度向上効果が得られにくいことがあり、10質量%より多いと、保存安定性、及び吐出安定性の良好なインクが得られ難いことがある。

【0040】

<水>

50

前記水としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えばイオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、又は超純水を用いることができる。

【0041】

<その他の成分>

前記その他の成分としては、例えば浸透剤、界面活性剤、水分散性樹脂粒子、水溶性高分子、消泡剤、防腐防黴剤、防錆剤、pH調整剤、比抵抗調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、酸素吸収剤、光安定化剤、粘度調整剤などが挙げられる。

【0042】

- 浸透剤 -

前記浸透剤としては、例えば、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタジオール、2 - エチル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパジオール、3, 3 - ジメチル - 1, 2 - ブタジオール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパジオール、2, 4 - ジメチル - 2, 4 - ペンタジオール、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサジオール、5 - ヘキセン - 1, 2 - ジオールなどが挙げられる。これらの中でも、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオールが特に好ましい。

前記浸透剤の含有量は、前記インクジェット記録用インク全量に対して0.1質量% ~ 4.0質量%が好ましい。

【0043】

- 界面活性剤 -

前記界面活性剤としては、例えばノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、などが挙げられる。

【0044】

- 水分散性樹脂粒子 -

前記水分散性樹脂粒子は、画像の耐擦過性等を更に向上させるために配合させてもよい。

前記水分散性樹脂粒子とは、連続相が水であり、分散相が樹脂成分である樹脂エマルジョンを意味する。前記分散相の樹脂成分としては、例えばアクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン - ブタジエン系樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル - スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂などが挙げられる。

【0045】

- 水溶性高分子 -

前記水溶性高分子は、インクの分散安定性等を更に向上させるために配合させてもよい。

前記水溶性高分子としては、例えば水溶性ポリウレタン化合物が好ましい。

【0046】

本発明のインクジェット記録用インクは、特に制限なく公知の方法により製造することができ、例えば着色剤、水溶性有機溶剤、水、及びアルカリ分散性アルミナゾル、更に必要に応じてその他の成分を攪拌しつつ混合し、フィルター、遠心分離装置等で粗大粒子をろ過し、必要に応じて脱気することによって得られる。

【0047】

本発明のインクジェット記録用インクは、後述するように該インクを収容するインクカートリッジに好適に用いることができる。また、後述するように、本発明のインクジェット記録用インクを用いて、紙等の記録媒体に吐出させるインクジェット記録装置により、画像形成することができる。

【0048】

(インクカートリッジ)

本発明のインクカートリッジは、本発明のインクジェット記録用インクを容器中に収容したものである。前記容器としては、特に制限はなく、目的に応じてその形状、構造、大きさ、材質等を適宜選択することができ、例えば、アルミニウムラミネートフィルム、樹

10

20

30

40

50

脂フィルム等で形成されたインク袋などを有するもの、プラスチックケースなどが好適に挙げられる。

【0049】

(インクジェット記録装置)

本発明のインクジェット記録装置は、本発明のインクジェット記録用インクを吐出させて画像を形成する吐出手段を有し、更に必要に応じてその他の手段を有する。

印字(吐出)する方法としては、連続噴射型、又はオンデマンド型が挙げられる。前記オンデマンド型としては、ピエゾ方式、サーマル方式、静電方式等が挙げられる。

【0050】

ここで、本発明のインクカートリッジ及びインクジェット記録装置について、図1を参照して説明する。

図1において、本発明のインクジェット記録用インクが収容されるインクカートリッジ20は、キャリアッジ18内に収納される。ここで、インクカートリッジ20は便宜上複数設けられているが、複数である必要はない。このような状態でインクジェット記録用インクが、インクカートリッジ20からキャリアッジ18に搭載された液滴吐出ヘッド18aに供給される。なお、図1において、吐出ノズル面は下方向を向いた状態であるため見えない状態であるが、この吐出ノズルからインクジェット記録用インクが吐出される。

キャリアッジ18に搭載された液滴吐出ヘッド18aは、主走査モータ26で駆動されるタイミングベルト23によって、ガイドシャフト21、22にガイドされて移動する。

一方、特定のコート紙(記録媒体)はプラテン19によって液滴吐出ヘッド18aと対面する位置に置かれる。なお、図1中、1はインクジェット記録装置、2は本体筐体、16はギア機構、17は副走査モータ、25はギア機構をそれぞれ示す。

【0051】

本発明のインクジェット記録用インク又はインクカートリッジを収容したインクジェット記録装置を用いて記録媒体上に画像を形成すると、オンデマンドで記録媒体上に印刷された画像形成体を得られる。また、インクジェット記録用インクの補充はインクカートリッジ単位で取り替えることが可能である。

前記記録媒体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、普通紙、光沢紙、特殊紙、布、フィルム、OHPシートなどが挙げられる。これらの中でも、紙が特に好ましい。

【実施例】

【0052】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0053】

(製造例1)

<アルカリ分散性アルミナゾル1の作製>

酸性アルミナゾル(触媒化成工業株式会社製、カタロイドAS-1、固形分濃度:7.5質量%、平均粒子径:10nm、主結晶形:ベーマイト形、酢酸含有量:3質量%、pH:4.3)1,000g、及び純水1,940gを室温で攪拌しながら、これに強塩基性陰イオン交換樹脂(三菱化成株式会社製、DAIAION、SA-10A)1,000mLを徐々に加えた後、1質量%水酸化ナトリウム60gを添加し、20時間攪拌を続けた後、イオン交換樹脂を取り除き、アルカリ性アルミナコロイド水溶液を得た。

得られたアルカリ性コロイド水溶液を濃縮し、固形分として20質量%のコロイド水溶液とした。コロイド水溶液のpHは9.6であった。このアルミナコロイド水溶液中に分散したコロイド粒子の平均粒径は、粒度分布計(マイクロトラックUPA-150EX、日機装株式会社製)を用いて、23%RHの環境で測定したところ、20nmであった。該コロイド粒子の結晶形はベーマイト形であり、処理前の結晶形と変わらなかった。

【0054】

10

20

30

40

50

(製造例2)

<アルカリ分散性アルミナゾル2の作製>

酸性アルミナゾル(触媒化成工業株式会社製、カタロイドAS-2、固形分濃度:10質量%、平均粒子径:40nm、主結晶形:ベーマイト形、塩酸含有量:0.3質量%、pH:3.4)500g、及び純水1,450gを40で攪拌しながら、これに強塩基性陰イオン交換樹脂(三菱化成株式会社製、DAIAION、SA-10A)500mLを徐々に加えた後、1質量%水酸化リチウム50gを添加し、18時間攪拌を行った。

続いて、室温まで冷却した後、イオン交換樹脂を取り除き、アルカリ性アルミナコロイド水溶液を得た。

得られたコロイド水溶液を濃縮し、固形分として25質量%のコロイド水溶液とした。コロイド水溶液のpHは9.4であった。このアルミナコロイド水溶液中に分散したコロイド粒子の平均粒径は、粒度分布計(マイクロトラックUPA-150EX、日機装株式会社製)を用いて、23、55%RHの環境で測定したところ、40nmであった。該コロイド粒子の結晶形はベーマイト形であり、処理前の結晶形と変わらなかった。

【0055】

(製造例3)

<アルカリ分散性アルミナゾル3の作製>

酸性アルミナゾル(触媒化成工業株式会社製、カタロイドAS-3、固形分濃度:10質量%、平均粒子径:200nm、主結晶形:ベーマイト形、酢酸含有量:0.4質量%、pH:6.9)500g、及び純水85gを室温で攪拌しながら、これに強塩基性陰イオン交換樹脂(三菱化成株式会社製、DAIAION、SA-10A)350mLを徐々に加えた後、1質量%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド40gを添加し、20時間攪拌を続けた後、イオン交換樹脂を取り除き、アルカリ性アルミナコロイド水溶液を得た。

得られたコロイド水溶液を濃縮し、固形分として20質量%のコロイド水溶液とした。コロイド水溶液のpHは9.1であった。このアルミナコロイド水溶液中に分散したコロイド粒子の平均粒径は、粒度分布計(マイクロトラックUPA-150EX、日機装株式会社製)を用いて、23、55%RHの環境で測定したところ、180nmであった。該コロイド粒子の結晶形はベーマイト形であり、処理前の結晶形と変わらなかった。

【0056】

(合成例1)

-反応性シリル基を含まないシリコーン変性アクリル樹脂微粒子の合成-

機械式攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流管、及び滴下ロートを備えたフラスコ内を十分に窒素ガスで置換した後、アクアロンRN-20(第一工業製薬株式会社製)10g、過硫酸カリウム1g、及び純水286gを仕込み、65に昇温した。次に、メタクリル酸メチル150g、アクリル酸2エチルヘキシル100g、アクリル酸20g、ビニルトリエトキシシラン20g、アクアロンRN-20(第一工業製薬株式会社製)を10g、過硫酸カリウム4g、及び純水398.3gの混合溶液を2.5時間かけてフラスコ内に滴下した。80で更に3時間加熱熟成した後冷却し、水酸化カリウムでpHを7~8、固形分濃度30質量%となるよう調整した。

【0057】

(実施例1)

<顔料分散液(A)の調製>

- ・カーボンブラック(NIPEX160-IQ、degussa社製、ガスブラック、BET比表面積150m²/g)・・・170質量部
- ・スチレン-マレイン酸共重合体樹脂(レジットSM101、三洋化成工業株式会社製)・・・9質量部
- ・水酸化ナトリウム・・・2質量部
- ・純水・・・819質量部

上記の混合物を直径3mmのジルコニアビーズを用いたボールミルでプレ分散した後デ

10

20

30

40

50

イスクタイプのビーズミル(シンマルエンタープライゼス社製、K D L 型バッチ式)で、直径0.3mmジルコニアビーズを用いて周速10m/s、液温10で5分間分散した後、遠心分離機(久保田商事株式会社製、Model-3600)で粗大粒子を遠心分離し、顔料分散液(A)を作製した。

【0058】

<インクジェット記録用インクaの調製>

得られた顔料分散液(A)を用いて下記処方によりインク液を調製し、30分間攪拌した後、孔径0.8μmのメンブランフィルターでろ過し、真空脱気して、実施例1のインクジェット記録用インクaを作製した。

〔インク処方〕

- ・顔料分散液(A)(顔料濃度17質量%)・・・44.1質量%
- ・グリセリン・・・8.5質量%
- ・3-メチル-1,3-ブタンジオール・・・17.0質量%
- ・2-エチル-1,3-ヘキサジオール・・・2.0質量%
- ・2-ピロリドン・・・2.0質量%
- ・合成例1のシリコーン変性アクリル樹脂(固形分濃度30質量%)・・・6.7質量%
- ・製造例1のアルカリ分散性アルミナゾル1(固形分濃度20質量%)・・・15.0質量%
- ・水溶性ポリウレタン化合物(W5661、三井化学ポリウレタン株式会社製)・・・1.0質量%
- ・フッ素系界面活性剤(FS-300、DuPont社製、有効成分40質量%)・・・2.5質量%
- ・防腐防カビ剤(プロキセルLV、アベシア社製)・・・0.05質量%
- ・アミン系有機pH調整剤・・・0.6質量%
- ・純水・・・残部

【0059】

(実施例2)

-インクジェット記録用インクbの調製-

実施例1において、製造例1のアルカリ分散性アルミナゾル1を、製造例2のアルカリ分散性アルミナゾル2に代え、インク処方を下記のとおりとした以外は、実施例1と同様にして、インクジェット記録用インクbを作製した。

〔インク処方〕

- ・顔料分散液(A)(顔料濃度17質量%)・・・44.1質量%
- ・グリセリン・・・8.5質量%
- ・3-メチル-1,3-ブタンジオール・・・17.0質量%
- ・2-エチル-1,3-ヘキサジオール・・・2.0質量%
- ・2-ピロリドン・・・2.0質量%
- ・合成例1のシリコーン変性アクリル樹脂(固形分濃度30質量%)・・・6.7質量%
- ・製造例2のアルカリ分散性アルミナゾル2(固形分濃度25質量%)・・・12.0質量%
- ・水溶性ポリウレタン化合物(W5661、三井化学ポリウレタン株式会社製)・・・1.0質量%
- ・フッ素系界面活性剤(FS-300、DuPont社製、有効成分40質量%)・・・2.5質量%
- ・防腐防カビ剤(プロキセルLV、アベシア社製)・・・0.05質量%
- ・アミン系有機pH調整剤・・・0.6質量%
- ・純水・・・残部

【0060】

10

20

30

40

50

(実施例 3)

- インクジェット記録用インク c の調製 -

実施例 1 において、製造例 1 のアルカリ分散性アルミナゾル 1 を、製造例 3 のアルカリ分散性アルミナゾル 3 に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、インクジェット記録用インク c を作製した。

【0061】

(比較例 1)

- インクジェット記録用インク d の調製 -

実施例 1 において、インク処方を下記のとおりに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、インクジェット記録用インク d を作製した。

[インク処方]

- ・顔料分散液 (A) (顔料濃度 17 質量%) . . . 44.1 質量%
- ・グリセリン . . . 8.5 質量%
- ・3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール . . . 17.0 質量%
- ・2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール . . . 2.0 質量%
- ・2 - ピロリドン . . . 2.0 質量%
- ・合成例 1 のシリコーン変性アクリル樹脂 (固形分濃度 30 質量%) . . . 6.7 質量%
- ・水溶性ポリウレタン化合物 (W5661、三井化学ポリウレタン株式会社製) . . . 1.0 質量%
- ・フッ素系界面活性剤 (FS - 300、DuPont 社製、有効成分 40 質量%) . . . 2.5 質量%
- ・防腐防カビ剤 (プロキセル LV、アベシア社製) . . . 0.05 質量%
- ・アミン系有機 pH 調整剤 . . . 0.6 質量%
- ・純水 . . . 残部

【0062】

(比較例 2)

- インクジェット記録用インク e の調製 -

実施例 1 において、インク処方を下記のとおりに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、インクジェット記録用インク e を作製した。

[インク処方]

- ・顔料分散液 (A) (顔料濃度 17 質量%) . . . 44.1 質量%
- ・グリセリン . . . 8.5 質量%
- ・3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール . . . 17.0 質量%
- ・2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール . . . 2.0 質量%
- ・2 - ピロリドン . . . 2.0 質量%
- ・合成例 1 のシリコーン変性アクリル樹脂 (固形分濃度 30 質量%) . . . 6.7 質量%
- ・コロイダルシリカ (スノーテックス 20、日産化学工業株式会社製、固形分濃度 20 質量%、pH 9.6、平均粒子径 15 nm) . . . 15.0 質量%
- ・水溶性ポリウレタン化合物 (W5661、三井化学ポリウレタン株式会社製) . . . 1.0 質量%
- ・フッ素系界面活性剤 (FS - 300、DuPont 社製、有効成分 40 質量%) . . . 2.5 質量%
- ・防腐防カビ剤 (プロキセル LV、アベシア社製) . . . 0.05 質量%
- ・アミン系有機 pH 調整剤 . . . 0.6 質量%
- ・純水 . . . 残部

【0063】

(比較例 3)

- インクジェット記録用インク f の調製 -

実施例 1 において、インク処方を下記のとおりに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、インクジェット記録用インク f を作製した。

〔インク処方〕

- ・顔料分散液 (A) (顔料濃度 17 質量 %) . . . 44 . 1 質量 %
- ・グリセリン . . . 8 . 5 質量 %
- ・3 - メチル - 1 , 3 - ブタンジオール . . . 17 . 0 質量 %
- ・2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール . . . 2 . 0 質量 %
- ・2 - ピロリドン . . . 2 . 0 質量 %
- ・合成例 1 のシリコーン変性アクリル樹脂 (固形分濃度 30 質量 %) . . . 6 . 7 質量 %
- ・酸性アルミナゾル (アルミナゾル 520、日産化学工業株式会社製、固形分濃度 : 20 質量 %、pH 3 . 8) . . . 15 . 0 質量 %
- ・水溶性ポリウレタン化合物 (W5661、三井化学ポリウレタン株式会社製) . . . 1 . 0 質量 %
- ・フッ素系界面活性剤 (FS - 300、DuPont 社製、有効成分 40 質量 %) . . . 2 . 5 質量 %
- ・防腐防カビ剤 (プロキセル LV、アベシア社製) . . . 0 . 05 質量 %
- ・アミン系有機 pH 調整剤 . . . 0 . 6 質量 %
- ・純水 . . . 残部

10

【0064】

20

< インク中の粒子の体積平均粒子径 (D50) >

次に、作製したインクジェット記録用インク a ~ f に含まれる粒子の体積平均粒子径 (D50) を、粒度分布計 (マイクロトラック UPA - 150EX、日機装株式会社製) を用いて、23、55% RH の環境で測定した。結果を表 1 に示す。

【0065】

< 画像評価 >

作製した各インクジェット記録用インクを用い、インクジェットプリンタ (株式会社リコー製、GX5000) を用いて、普通紙 - はやい (カラーマッチング - しない) モードで画像を出力した。このモードにおけるベタ画像部のインク付着量が 8.2 g/m^2 となるように印加電圧波形を調製した。

30

記録媒体としてゼロックス社製、PPC 用紙 4200 紙を用い、以下のようにして画像濃度、吐出安定性、及び保存安定性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0066】

< 画像濃度 >

各インクジェット記録用インクを用いて作成したベタ画像の画像濃度を X - R i t e 濃度計 (X - R i t e 社製) で測定した。

【0067】

< 吐出安定性 >

各インクジェット記録用インクを用いて印刷物を印刷した後、プリンタヘッドにキャップした状態でプリンタを 40 の環境下で 1 ヶ月間放置した。放置後のプリンタの吐出状態が初期の吐出状態に回復するか否かを、下記のクリーニング動作回数の基準によって評価した。

40

〔評価基準〕

- ： 1 回の動作により回復した場合
- ： 2 回 ~ 3 回の動作により回復した場合
- × : 3 回以上の動作によっても回復がみられなかった場合

【0068】

< 保存安定性 >

各インクジェット記録用インクをポリエチレン容器に入れて密封し、70 で 2 週間保存した後のインクの体積平均粒子径、表面張力、及び粘度を測定し、初期物性との変化率

50

により下記基準で評価した。

インクの表面張力は、測定温度 23 で、協和界面科学株式会社製の自動表面張力計 DY-300 型により測定した。

インクの粘度は、測定温度 25 で、東機産業株式会社製、RE500L 型粘度計により測定した。

〔評価基準〕

○：インクの体積平均粒子径、表面張力、及び粘度の全ての項目で変化率が 5% 未満であった場合

△：インクの体積平均粒子径、表面張力、及び粘度の全ての項目で変化率が 10% 未満であった場合

◇：インクの体積平均粒子径、表面張力、及び粘度の全ての項目で変化率が 30% 未満であった場合

×：インクの体積平均粒子径、表面張力、及び粘度の少なくとも 1 つの項目で変化率が 30% 以上であった場合

【0069】

【表 1】

	インク	コロイド粒子	インク液中の平均粒径(D50)(nm)	画像濃度	吐出安定性	保存安定性
実施例 1	a	アルカリ分散性アルミナゾル 1	122.2	1.18	○	○
実施例 2	b	アルカリ分散性アルミナゾル 2	128.6	1.22	○	○
実施例 3	c	アルカリ分散性アルミナゾル 3	168.4	1.25	○	○
比較例 1	d	なし	124.2	1.06	○	○
比較例 2	e	コロイダルシリカ	139.6	1.10	○	○
比較例 3	f	酸性アルミナゾル	226.4	1.28	×	×

【0070】

(調製例 1)

< 色材を含有させたポリマー微粒子分散体 1 の調製 >

<< フタロシアニン顔料含有ポリマー微粒子分散体の調製 >>

- ポリマー溶液の調製 -

機械式攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流管、及び滴下漏斗を備えた 1 L 容積のフラスコ内を十分に窒素ガス置換した後、スチレン 11.2 g、アクリル酸 2.8 g、ラウリルメタクリレート 12.0 g、ポリエチレングリコールメタクリレート 4.0 g、スチレンマクロマー（東亜合成株式会社製、商品名：AS-6）4.0 g 及びメルカプトエタノール 0.4 g を仕込み、65 に昇温した。

次に、スチレン 100.8 g、アクリル酸 25.2 g、ラウリルメタクリレート 108.0 g、ポリエチレングリコールメタクリレート 36.0 g、ヒドロキシエチルメタクリレート 60.0 g、スチレンマクロマー（東亜合成株式会社製、商品名：AS-6）36.0 g、メルカプトエタノール 3.6 g、アゾビスジメチルバレロニトリル 2.4 g 及びメチルエチルケトン 18 g の混合溶液を 2.5 時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下終了後、アゾビスジメチルバレロニトリル 0.8 g 及びメチルエチルケトン 18 g の混合溶液を 0.5 時間かけてフラスコ内に滴下した。

65 で 1 時間熟成した後、アゾビスジメチルバレロニトリル 0.8 g を添加し、更に 1 時間熟成した。反応終了後、フラスコ内にメチルエチルケトン 364 g を添加し、濃度が 50 質量% のポリマー溶液 800 g を得た。

【0071】

(2) ポリマー微粒子の水分散体の調製

(1) で得られたポリマー溶液 28 g、フタロシアニン顔料（大日本インク化学工業株式会社製、商品名：TGR-SD）26 g、1 mol/L の水酸化カリウム水溶液 13.6 g、メチルエチルケトン 20 g、及びイオン交換水 30 g を十分に攪拌した後、3本ロールミルを用いて 20 回混練した。

得られたペーストをイオン交換水 200 g に投入し、十分に攪拌した後、エバポレーターを用いてメチルエチルケトン及び水を留去し、青色のポリマー微粒子分散体を得た。

得られたポリマー微粒子の粒度分布計（マイクロトラックUPA-150EX、日機装株式会社製）で測定した平均粒子径（D50）は 93 nm であった。

【0072】

(調製例 2)

< 色材含有ポリマー微粒子分散体 2 の調製 >

- ジメチルキナクリドン顔料含有ポリマー微粒子分散体の調製 -

色材含有ポリマー微粒子分散体 1 のフタロシアニン顔料を、C.I.ピグメントレッド 122 に代えた以外は、色材含有ポリマー微粒子分散体 1 と同様にして、赤紫色のポリマー微粒子分散体を得た。

得られたポリマー微粒子の粒度分布計（マイクロトラックUPA-150EX、日機装株式会社製）で測定した平均粒子径（D50）は 127 nm であった。

【0073】

(調製例 3)

< 色材含有ポリマー微粒子分散体 3 の調製 >

- モノアゾ黄色顔料含有ポリマー微粒子分散体の調製 -

色材含有ポリマー微粒子分散体 1 のフタロシアニン顔料を、C.I.ピグメントイエロー 74 に代えた以外は、色材含有ポリマー微粒子分散体 1 と同様にして、黄色のポリマー微粒子分散体を得た。

得られたポリマー微粒子の粒度分布計（マイクロトラックUPA-150EX、日機装株式会社製）で測定した平均粒子径（D50）は 76 nm であった。

【0074】

(実施例 4)

< インクジェット記録用インク g (シアン) の調製 >

調製例 1 で得られた色材含有ポリマー微粒子分散体 1 を用いて、下記処方によりインク液を作製し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 質量% 水溶液にて調整した。その後、平均孔径 0.8 μm のメンブレンフィルターで濾過を行い、インクジェット記録用インク g を作製した。

〔インク処方〕

- ・ 調製例 1 の色材含有ポリマー微粒子分散体 1・・・15.0 質量% (固形分)
- ・ 1, 5 - ペンタンジオール・・・15.0 質量%
- ・ グリセリン・・・15.0 質量%
- ・ 2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール・・・2.0 質量%
- ・ 製造例 3 のアルカリ分散性アルミナゾル 3 (固形分濃度 20 質量%)・・・15.0 質量%
- ・ フッ素系界面活性剤 (FS-300、DuPont 社製、有効成分 40 質量%)・・・2.5 質量%
- ・ 防腐防カビ剤 (プロキセル LV、アベシア社製)・・・0.05 質量%
- ・ イオン交換水・・・残量

【0075】

(比較例 4)

< インクジェット記録用インク h (シアン) >

調製例 1 で得られた色材含有ポリマー微粒子分散体 1 を用いて、下記処方によりインク液を作製し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 質量% 水溶液にて調整した。その

10

20

30

40

50

後、平均孔径 $0.8 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過を行い、インクジェット記録用インク h を作製した。

〔インク処方〕

- ・調製例 1 の色材含有ポリマー微粒子分散体 1 . . . 15 . 0 質量% (固形分)
- ・ 1 , 5 - ペンタンジオール . . . 15 . 0 質量%
- ・グリセリン . . . 15 . 0 質量%
- ・ 2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール . . . 2 . 0 質量%
- ・フッ素系界面活性剤 (FS - 300、DuPont 社製、有効成分 40 質量%) . . .
- ・ 2 . 5 質量%
- ・防腐防カビ剤 (プロキセル LV、アベシア社製) . . . 0 . 05 質量%
- ・イオン交換水 . . . 残量

10

【0076】

(実施例 5)

< インクジェット記録用インク i (マゼンタ) >

調製例 2 の色材含有ポリマー微粒子分散体 2 を用いて、下記処方によりインク液を作製し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 質量% 水溶液にて調整した。その後、平均孔径 $0.8 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過を行い、インクジェット記録用インク i を作製した。

〔インク処方〕

- ・調製例 2 の色材含有ポリマー微粒子分散体 2 . . . 15 . 0 質量% (固形分)
- ・ 1 , 6 - ヘキサジオール . . . 22 . 5 質量%
- ・グリセリン . . . 7 . 5 質量%
- ・ 2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール . . . 2 . 0 質量%
- ・アルカリ分散性アルミナゾル 3 (固形分濃度 20 質量%) . . . 15 . 0 質量%
- ・フッ素系界面活性剤 (FS - 300、DuPont 社製、有効成分 40 質量%) . . .
- ・ 2 . 5 質量%
- ・防腐防カビ剤 (プロキセル LV、アベシア社製) . . . 0 . 05 質量%
- ・イオン交換水 . . . 残量

20

【0077】

(比較例 5)

< インクジェット記録用インク j (マゼンタ) >

調製例 2 の色材含有ポリマー微粒子分散体 2 を用いて下記処方によりインク液を作製し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 質量% 水溶液にて調整した。その後、平均孔径 $0.8 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過を行い、インクジェット記録用インク j を作製した。

〔インク処方〕

- ・調製例 2 の色材含有ポリマー微粒子分散体 2 . . . 15 . 0 質量% (固形分)
- ・ 1 , 6 - ヘキサジオール . . . 22 . 5 質量%
- ・グリセリン . . . 7 . 5 質量%
- ・ 2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール . . . 2 . 0 質量%
- ・フッ素系界面活性剤 (FS - 300、DuPont 社製、有効成分 40 質量%) . . .
- ・ 2 . 5 質量%
- ・防腐防カビ剤 (プロキセル LV、アベシア社製) . . . 0 . 05 質量%
- ・イオン交換水 . . . 残量

40

【0078】

(実施例 6)

< インクジェット記録用インク k (イエロー) >

調製例 3 の色材含有ポリマー微粒子分散体 3 を用いて、下記処方によりインク液を作製し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 質量% 水溶液にて調整した。その後、平均孔径 $0.8 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターで濾過を行い、インクジェット記録用インク k を

50

作製した。

〔インク処方〕

- ・調製例3の色材含有ポリマー微粒子分散体3・・・15.0質量%(固形分)
- ・1,6-ヘキサジオール・・・22.5質量%
- ・グリセリン・・・7.5質量%
- ・2-エチル-1,3-ヘキサジオール・・・2.0質量%
- ・アルカリ分散性アルミナゾル3(固形分濃度20質量%)・・・15.0質量%
- ・フッ素系界面活性剤(FS-300、DuPont社製、有効成分40質量%)・・・2.5質量%
- ・防腐防カビ剤(プロキセルLV、アベシア社製)・・・0.05質量%
- ・イオン交換水・・・残量

10

【0079】

(比較例6)

<インクジェット記録用インク1(イエロー)>

調製例3の色材含有ポリマー微粒子分散体3を用いて、下記処方によりインク液を作製し、pHが9になるように水酸化リチウム10質量%水溶液にて調整した。その後、平均孔径0.8μmのメンブレンフィルターで濾過を行い、インクジェット記録用インク1を作製した。

〔インク処方〕

- ・調製例3の色材含有ポリマー微粒子分散体3・・・15.0質量%(固形分)
- ・1,6-ヘキサジオール・・・22.5質量%
- ・グリセリン・・・7.5質量%
- ・2-エチル-1,3-ヘキサジオール・・・2.0質量%
- ・フッ素系界面活性剤(FS-300、DuPont社製、有効成分40質量%)・・・2.5質量%
- ・防腐防カビ剤(プロキセルLV、アベシア社製)・・・0.05質量%
- ・イオン交換水・・・残量

20

【0080】

次に、作製したインクジェット記録用インクg~lについて、実施例1~3及び比較例1~3と同様にして、インク中の粒子の体積平均粒子径(D50)を測定した。結果を表2に示す。また、インクジェットプリンタ(株式会社リコー製、GX5000)を用いて、実施例1~3及び比較例1~3と同様にして、画像濃度、吐出安定性、及び保存安定性を評価した。結果を表2に示す。

30

【0081】

【表2】

	インク	アルカリ分散性アルミナゾル (コロイド粒子)	インク液中の平均 粒径(D50) (nm)	画像濃度	吐出安定性	保存安定性
実施例4	g	アルカリ分散性アルミナゾル3	124.3	1.12	○	○
比較例4	h	なし	121.8	0.98	○	○
実施例5	i	アルカリ分散性アルミナゾル3	135.2	1.06	○	○
比較例5	j	なし	131.6	0.94	○	○
実施例6	k	アルカリ分散性アルミナゾル3	98.6	0.86	○	○
比較例6	l	なし	92.0	0.77	○	○

40

50

【 0 0 8 2 】

表 1 及び表 2 の結果から、実施例 1 ~ 6 のアルカリ分散性アルミナゾルを用いた本発明のインクジェット記録用インクは、比較例 1 ~ 6 に比べて高い画像濃度であり、吐出安定性、及び保存安定性において優れたものであることが分かった。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 3 】

本発明のインクジェット記録用インクは、インクジェット記録方式による各種記録に適用することができ、例えば、インクジェットプリンタ、ファクシミリ装置、複写装置、などに好適に適用することができる。

【符号の説明】

10

【 0 0 8 4 】

- 1 インクジェット記録装置
- 2 本体筐体
- 16 ギア機構
- 17 副走査モータ
- 18 キャリッジ
- 18 a 液滴吐出ヘッド
- 19 プラテン
- 20 インクカートリッジ
- 21 ガイドシャフト
- 22 ガイドシャフト
- 23 タイミングベルト
- 25 ギア機構
- 26 主走査モータ

20

【先行技術文献】

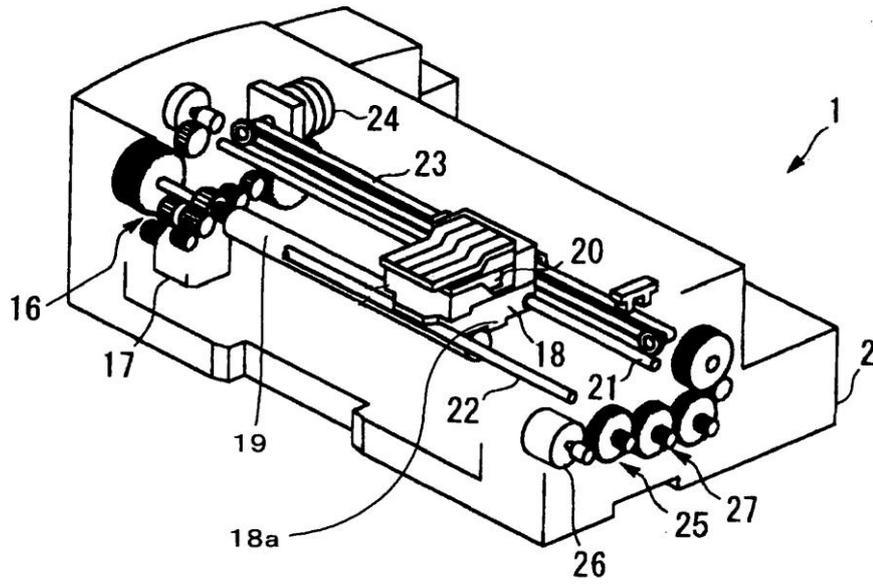
【特許文献】

【 0 0 8 5 】

- 【特許文献 1】特開 2 0 0 8 - 6 3 5 7 3 号公報
- 【特許文献 2】特開 2 0 0 9 - 0 6 7 9 0 7 号公報
- 【特許文献 3】特開 2 0 0 9 - 1 7 3 8 0 5 号公報
- 【特許文献 4】特開平 9 - 2 2 7 8 1 2 号公報
- 【特許文献 5】特開 2 0 0 3 - 2 5 7 0 8 号公報
- 【特許文献 6】特開 2 0 0 9 - 2 0 8 4 2 3 号公報

30

【 図 1 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H186 BA10 DA14 FA18 FB11 FB15 FB16 FB17 FB18 FB25 FB29
FB30 FB48 FB50 FB55 FB56 FB57
4J039 BA14 BA32 BE01 BE02 BE12 BE22 CA06 GA24