

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2022-59573

(P2022-59573A)

(43)公開日 令和4年4月13日(2022.4.13)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 C 1/56 (2006.01)	C 0 9 C 1/56	4 J 0 3 7
C 0 9 D 17/00 (2006.01)	C 0 9 D 17/00	4 J 0 3 9
C 0 9 D 11/324 (2014.01)	C 0 9 D 11/324	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全34頁)

(21)出願番号 特願2021-146830(P2021-146830)	(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 令和3年9月9日(2021.9.9)	
(31)優先権主張番号 特願2020-167249(P2020-167249)	(74)代理人 100116713 弁理士 酒井 正己
(32)優先日 令和2年10月1日(2020.10.1)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72)発明者 宮越 亮 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 山崎 拓哉 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 八田 周子 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) 4J037 AA02 CC24 DD05 EE03 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水系分散体、水系分散体の製造方法、及びインク

(57)【要約】

【課題】本発明は、画像濃度に優れる画像を得ることができる水系分散体ならびにインクを提供することを目的とする。

【解決手段】エマルション樹脂粒子を分散質として含有する水系分散体であって、前記エマルション樹脂粒子は、無機顔料を内包した顔料内包化エマルション樹脂粒子を含み、前記顔料内包化エマルション樹脂粒子はレーザー回折散乱法により得られる体積基準の累積50%粒子径(D50)が40nm以上300nm以下であり、かつ、平均アスペクト比が1.0~1.5であることを特徴とする水系分散体。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エマルション樹脂粒子を分散質として含有する水系分散体であって、前記エマルション樹脂粒子は、無機顔料を内包した顔料内包化エマルション樹脂粒子を含み、前記顔料内包化エマルション樹脂粒子はレーザー回折散乱法により得られる体積基準の累積 50% 粒子径 (D50) が 40 nm 以上 300 nm 以下であり、かつ、平均アスペクト比が 1.0 ~ 1.5 であることを特徴とする水系分散体。

【請求項 2】

前記無機顔料がカーボンブラックである、請求項 1 に記載の水系分散体。

10

【請求項 3】

前記水系分散体における前記無機顔料と樹脂との質量比 (顔料 / 樹脂) が 0.20 ~ 0.75 であり、以下の条件にて算出される顔料露出率が 8% 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の水系分散体。

(顔料露出率算出条件)

顔料内包化エマルション樹脂粒子を含む水系分散体を、固形分濃度が 10.75 質量% となるように調製する。次いで、前記水系分散体を塗工紙に塗工し、25 で乾燥して得られた膜を導電性処理せずに走査型電子顕微鏡 (加速電圧 0.75 kV、反射電子検出器、倍率 20000 倍) にて観察する。観察像の二値化によって顔料面積を算出し、塗工膜表面の顔料が占める割合を顔料露出率とする。

20

【請求項 4】

50 nm 以上の前記エマルション樹脂粒子中の前記顔料内包化エマルション樹脂粒子の個数の比率が 30% 以上である、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の水系分散体。

【請求項 5】

前記エマルション樹脂粒子がポリエステルを含む、請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の水系分散体。

【請求項 6】

前記ポリエステルがカルボキシル基を有し、自己乳化型樹脂であることを特徴とする請求項 5 に記載の水系分散体。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の水系分散体を製造する方法であって、下記工程 1 ~ 工程 4 を含むことを特徴とする水系分散体の製造方法。

30

工程 1 : 顔料、顔料分散剤及び有機溶剤を混合し、顔料の体積基準の累積 50% 粒子径 (D50) が 10 nm 以上 150 nm 以下である顔料プレ分散体を得る工程

工程 2 : 工程 1 で得られた顔料プレ分散体と樹脂とを混合して、顔料分散樹脂溶液を得る工程

工程 3 : 工程 2 で得られた顔料分散樹脂溶液と水とを混合して、顔料を樹脂で内包化した顔料内包化エマルション樹脂粒子を含む分散液を得る工程

工程 4 : 工程 3 で得られた顔料内包化エマルション樹脂粒子を含む分散液から有機溶剤を除去して顔料内包化エマルション樹脂粒子を含む水系分散体を得る工程

40

【請求項 8】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の水系分散体を成分として含有することを特徴とするインク。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水系分散体、水系分散体の製造方法、及びインクに関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録装置は、低騒音、低ランニングコスト、カラー印刷が容易であるなど

50

の利点を有しており、デジタル信号の出力機器として一般家庭に広く普及している。また、近年では、家庭用のみならず商業用途や産業用途にもインクジェット技術が利用されてきている。そして、商業用途や産業用途では、インク低吸収性の印刷用塗工紙（コート紙）やインク非吸収性のプラスチックメディアが記録媒体として用いられるため、これらメディアに対しても、インクジェット記録方法により、従来のオフセット印刷並の画質を実現することが求められている。

例えば、特許文献 1～4 には顔料粒子を特定の樹脂にて被覆した水系顔料分散体について開示されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0003】

しかしながら、かかる技術を用いても顔料の完全な内包化は困難である。また、顔料を被覆する樹脂の親水性が高いため樹脂が顔料表面から脱離し易いという課題がある。その結果、顔料複合樹脂粒子の安定性が劣るため、例えば、加熱乾燥により顔料が凝集することで顔料の均一分散性もしくは塗膜表面粗さが悪化し、加熱乾燥前と比較して画像濃度が低下してしまう。そのため、上述した水系インクでは近年求められる高い画像濃度を満足し得ることができていない。

本発明は、顔料複合樹脂粒子を含有する水系分散体において、画像濃度に優れた画像を提供することができる水系分散体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】

20

【0004】

上記課題を解決する本発明は、下記（1）に記載するとおりの水系分散体に係るものである。

（1）エマルション樹脂粒子を分散質として含有する水系分散体であって、前記エマルション樹脂粒子は、無機顔料を内包した顔料内包化エマルション樹脂粒子を含み、前記顔料内包化エマルション樹脂粒子はレーザー回折散乱法により得られる体積基準の累積 50% 粒子径（D50）が 40 nm 以上 300 nm 以下であり、かつ、平均アスペクト比が 1.0～1.5 であることを特徴とする水系分散体。

【発明の効果】

30

【0005】

本発明によれば、顔料複合樹脂粒子を含有する水系分散体において、画像濃度に優れた画像を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0006】

【図 1】図 1 A 及び図 1 B は、実施例 1 で得られた顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体の TEM 画像である。

【図 2】図 2 は、実施例 1 で得られた顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体の SEM 画像である。

【図 3】図 3 は、比較例 8 で得られた水系分散体の TEM 画像である。

40

【図 4】図 4 は、比較例 10 で使用された水系顔料分散体の TEM 画像である。

【図 5】図 5 は、比較例 10 で得られたインクの TEM 画像である。

【図 6】図 6 は、比較例 10 で得られたインクの SEM 画像である。

【図 7】図 7 は、記録装置の一例を示す概略説明図である。

【図 8】図 8 は、記録装置の他の例を示す斜視説明図である。

【図 9】図 9 は、メインタンクの斜視説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

以下、本発明の実施形態の一例について説明するが、以下の説明はこの発明における実施の形態の例を例示するものであって、本発明の範囲を限定するものではない。

50

【 0 0 0 8 】

< 顔料内包化エマルション樹脂粒子 >

本発明における顔料内包化エマルション樹脂粒子は、樹脂エマルションの形態である。顔料が樹脂エマルション内に含有されることで媒体中への樹脂の脱離を抑制することが可能となる。エマルションとは粒子が水やインク中に分散している状態を指し、粒子が固体であるか液体であるかは問わない。

【 0 0 0 9 】

前記顔料内包化エマルション樹脂粒子（以下、「顔料内包化樹脂粒子」ともいう）は、樹脂エマルションのエマルション粒子中に顔料が内包化された形態を指す。顔料がエマルション粒子中に内包化されないで分散媒中に分散した形態や、又はエマルション樹脂粒子表面に顔料の一部が露出した形態が存在しないことが好ましい。また、顔料内包化樹脂粒子は球形であることが好ましい。本明細書における顔料内包化エマルション樹脂粒子とは、樹脂エマルション内に顔料が含まれていることを意味する。例えば、特許文献 1 ~ 4 では、被覆顔料やマイクロカプセル化顔料が提案されているが、樹脂エマルション内に顔料が覆われた形体ではなく、顔料内包化エマルション樹脂粒子とは異なるものである。

【 0 0 1 0 】

顔料内包化樹脂粒子を製造する際には、顔料内包化樹脂粒子の他に顔料を有しない樹脂粒子も製造される。顔料内包化樹脂粒子の存在量は、目的に応じて顔料内包化樹脂粒子と顔料を有しないエマルション樹脂粒子の比率を適宜選択することによって調整することができる。前記顔料内包化樹脂粒子の存在量としては、50 nm 以上の粒子を 3 つ以上含む視野の画像を、任意に場所を変更して 5 枚以上取得し、各画像に対して 50 nm 以上の前記粒子に対する前記顔料内包化樹脂粒子の個数が占める割合を算出し、それらの平均値が 30 % 以上であることが好ましく、50 % 以上であることがさらに好ましい。また、顔料内包化樹脂粒子中には顔料一次粒子を二個以上含有することが好ましい。このように、粒子中の顔料密度が増加することで、画像濃度が向上する。顔料内包化樹脂粒子の観察手法としては、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）にて観察することができる。

【 0 0 1 1 】

透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた顔料内包化樹脂粒子の観察手法としては、例えば、以下のように行う。まず、顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体を、固形分濃度が 0.1 % となるようにイオン交換水で希釈し試料液を作製する。次いで、親水化処理を行ったコロジオン膜貼付メッシュ（日新 EM 社製コロジオン膜貼付メッシュ Cu150メッシュ）上に、試料液を、マイクロピペットを用いて 1 μ L 載せ、すぐに三角形に切ったろ紙で試料液を吸い取る。次いで、10 倍に希釈した EM スтейナーを、マイクロピペットを用いて 1 μ L 載せ、すぐに三角形に切ったろ紙で試料液を吸い取る。減圧乾燥の後、透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製 JEM - 2100F）にて、加速電圧 200 kV、倍率 40000 倍で観察を行う。

【 0 0 1 2 】

顔料の内包化形態は、顔料の表面全てを樹脂で覆った球形エマルションであり、水系分散体の分散媒中に未内包の顔料が分散した形態、またはエマルション樹脂粒子表面に一部が露出した形態、が存在しないことが好ましい。顔料の内包化形態は、例えば、上述した透過型電子顕微鏡（TEM）にて観察することができる。

【 0 0 1 3 】

顔料内包化樹脂粒子のアスペクト比は、上記透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた顔料内包化樹脂粒子の観察によって取得した画像の画像処理によって求めた。具体的には、観察位置を任意に変えて顔料内包化樹脂粒子を含む視野の画像を複数枚取得し、他の粒子との重なりのない顔料内包化樹脂粒子を画像解析ソフト（アメリカ国立衛生研究所製、ImageJ）を用いて二値化により抽出し、粒子解析を行った。最近似楕円の長軸 / 短軸をアスペクト比とし、20 粒子の平均値を算出した。

【 0 0 1 4 】

また、顔料内包化の程度は、内包化されずに露出している顔料（顔料露出率）を定量する

ことによって評価する。本発明における「顔料内包化エマルジョン樹脂粒子」とは、顔料の表面全てが樹脂で覆われた状態の樹脂粒子であって、樹脂粒子の外縁（粒子表面）から顔料までの距離、すなわち樹脂の厚みが5 nm以上であるものを意味する。前記樹脂の厚みは5 nm以上50 nm以下であることが好ましく、10 nm以上30 nm以下であることがより好ましい。

前記顔料露出率の算出は、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて行うことができる。

前記顔料露出率の具体的な算出方法は以下のとおりである。

顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体を、固形分濃度が10.75質量%となるようにイオン交換水を用いて調製する。次いで、塗工紙（ルミアートグロス130）に0.15 mm 10
mパーコーターにて塗工し、25℃で乾燥する。

前記樹脂の厚みを測定する場合は、上記SEMを用いても良いが、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、顔料内包化樹脂粒子を10粒子以上観察し、各粒子の外縁の樹脂表層から顔料までの厚みを任意に10カ所測定し、平均値を算出することにより求めた。

【0015】

この塗工膜を切り出し、SEM観察用スタブにカーボンテープを用いて固定する。これを、導電性処理することなく走査型電子顕微鏡（ZEISS製Merlin）を用いて、加速電圧0.75 kV、反射電子検出器、倍率2000~20000倍にて観察する。この観察手法により、カーボンブラックと、樹脂の反射電子放出量の違いから、SEM像のコントラストの違いにより露出顔料を見分けることが可能である。20000倍における塗工膜表面の顔料が占める面積の割合（顔料露出率）が、全体の8%以下であることが好ましく、さらに好ましくは5%以下であることが好ましい。 20

【0016】

なお、塗工膜表面の顔料が占める面積は、SEM観察像の二値化によって求められ、任意に場所を変更して観察した3視野以上の平均を取ることが好ましい。この観察条件において、チャージアップにより観察不能なものは、前記チャージアップは顔料露出率が低い傾向にあり、顔料面積率3%以下の際に観測されやすい。

【0017】

二個以上の顔料一次粒子を樹脂で球形に覆うことで、加熱乾燥後における塗工膜中の顔料の分散を均一化し、塗工膜の表面粗さを小さくすることができる。塗工膜表面粗さを小さくすることで、画像濃度（OD）を向上することができる。前記塗工膜の表面粗さは20 nm以下が好ましく、10 nm以下がさらに好ましく、5 nm以下がさらに好ましい。20 nm以下とすることで、加熱乾燥後の画像濃度低下を抑制できる。 30

【0018】

前記塗工膜の表面粗さは、印字画像もしくは塗工膜について、走査型プローブ顕微鏡（SPM）を用いて算出する。塗工膜としては、たとえば、顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体を、固形分濃度が10.75質量%となるようにイオン交換水を用いて調製し、塗工紙（ルミアートグロス130）に0.15 mmパーコーターにて塗工し、100℃のオーブンで5分間加熱乾燥することで得られる。この塗工膜を切り出し、以下の条件で観察を行い、表面粗さを算出する。観察は任意に場所を変更して3視野行い、表面粗さの平均値を求める。 40

装置：走査プローブ型顕微鏡（Bruker製Dimension Icon）

カンチレバー：オリンパス製OMCL-AC240TS

測定モード：タッピングモード

観察範囲：2 μm四方

【0019】

前記顔料内包化樹脂粒子の粒子径は、体積基準の累積50%粒子径（D50）が40 nm以上300 nm以下であることが好ましく、60 nm以上200 nm以下であることがより好ましく、70 nm以上150 nm以下であることがさらに好ましい。粒子径が40 nm以上であると、液粘度が低下することで分散安定性に優れ、かつ複数の顔料一次粒子を 50

内包化することで画像濃度が良好となる。また、粒子径が300nm以下であると、粒子の沈降を抑制し、粒子としての保存安定性が良好となる。顔料内包化樹脂粒子の粒子径の評価装置としては特に制限はないが、例えば、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置(LA-960、堀場製作所社製)を用いて体積基準の累積50%粒子径(D50)を測定することが好ましい。

【0020】

<顔料内包化樹脂粒子の製造方法>

本発明の顔料内包化樹脂粒子の製造方法は、顔料を樹脂で内包化した顔料内包化樹脂エマルジョンの製造方法であって、特に制限はないが、例えば、下記工程1~工程4を有する。

工程1：顔料、顔料分散剤及び有機溶剤を混合し、顔料の体積基準の累積50%粒子径(D50)が10nm以上150nm以下である顔料プレ分散体を得る工程

工程2：工程1で得られた顔料プレ分散体と樹脂とを混合して、顔料分散樹脂溶液を得る工程

工程3：工程2で得られた顔料分散樹脂溶液と水とを混合して、顔料を樹脂で内包化した顔料内包化エマルジョン樹脂粒子を含む分散液を得る工程

工程4：工程3で得られた顔料内包化エマルジョン樹脂粒子を含む分散液から有機溶剤を除去して顔料内包化エマルジョン樹脂粒子を含む水系分散体を得る工程

以下では、上記工程1~工程4の夫々について詳述する。

【0021】

(工程1)

工程1にて得られる顔料プレ分散体は、有機溶剤、顔料、必要に応じて顔料分散剤、その他成分を用いて顔料を分散し、粒径を調整して得られる。工程1において使用される装置に特に制限はないが、分散には分散機を用いるとよい。

前記顔料プレ分散体に使用される有機溶剤は、工程2における樹脂を溶解することができるものであれば特に制限はなく、該有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン系であることが好ましい。

【0022】

前記顔料プレ分散体における顔料の粒径については特に制限はないが、前記顔料内包化樹脂粒子の粒子径を小さくすることができる点から、体積基準の累積50%粒子径(D50)が10nm以上150nm以下であることが好ましく、20nm以上120nm以下であることがより好ましい。

顔料の粒子径は、ゼータ電位・粒子計測システム(ELS Z-1000、大塚電子株式会社製)を用いて測定することができる。

【0023】

前記顔料プレ分散体における顔料の含有量は、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。前記顔料プレ分散体における顔料と顔料分散剤の比率は、特に制限はないが、顔料プレ分散体の分散性を高める点から、顔料と顔料分散剤の比率が4:0.2~4:4が好ましく、4:0.5~4:3がより好ましい。

前記顔料プレ分散体は、必要に応じて、フィルター、遠心分離装置などで粗大粒子を除去することが好ましい。

【0024】

前記顔料プレ分散体の製造方法としては、必要に応じて顔料分散剤を有機溶剤中に溶解、あるいは懸濁させ、顔料を投入し攪拌した後、一般に用いられる公知の分散機を用いて製造することができる。公知の分散機としては、例えば、アンカー翼、ディスパー翼、ホモミキサー、ボールミル、ロールミル、ビーズミル、サンドミル、アトライター、パールミル、ダイノームル、高圧ホモジナイザー、超音波分散機、アジテーターミル、ペイントシェーカー、グレンミル、コボルミル、ジェットミル等があげられる。これらの中では、ロールミル、ビーズミル、サンドミル、ダイノームル、高圧ホモジナイザー、ペイントシェーカーが分散効率の点で好ましく用いられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

(工 程 2)

工程 2 では、工程 1 で得られた顔料ブレ分散体と樹脂とを混合して、顔料分散樹脂溶液を得る。

工程 2 にて得られる顔料分散樹脂溶液は、工程 1 で得られた顔料ブレ分散体と樹脂および必要に応じて塩基性化合物、有機溶剤、添加剤とを混合し、攪拌することで得られる。

工程 2 において使用される混合攪拌装置には特に制限はないが、工程 1 について記述した装置があげられる。これらの中では、アンカー翼もしくはディスパー翼を備えた高速攪拌装置が高粘度溶液の均一攪拌ならびに樹脂粉体を効率よく溶解させる点で好ましく用いられる。

10

前記顔料分散樹脂溶液の調製手順には特に制限はなく、工程 1 で得られた顔料ブレ分散体に樹脂を加えても良いし、樹脂を有機溶剤に可溶化した後に加えてもよい。

前記顔料分散樹脂溶液における顔料の粒径は、上述した工程 1 で得られる顔料ブレ分散体中の顔料粒子と同様の粒子径が好ましく、工程 1 と工程 2 で変化を生じないことがより好ましい。

【 0 0 2 6 】

前記顔料分散樹脂溶液の水分含有量は、20 質量% 以下が好ましく、10 質量% 以下がより好ましく、3 質量% 以下がさらに好ましい。前記顔料分散樹脂溶液に対する水含有量が 20 質量% より多いと、顔料の分散安定性が悪化することで凝集体が発生し、工程 3 にて得られる顔料内包化樹脂粒子が粗大化する可能性がある。

20

【 0 0 2 7 】

前記樹脂は工程 3 において顔料を内包化するのに用いられ、自己乳化型の樹脂であることが好ましい。自己乳化型樹脂とは、樹脂溶液と水との攪拌混合攪拌により乳化状態を形成可能な樹脂のことである。自己乳化型樹脂としては、ノニオン性やアニオン性、カチオン性の親水性基を有することが好ましく、アニオン性であることがより好ましい。

前記樹脂がアニオン性の自己乳化型樹脂である場合、前記樹脂が水性媒体中でエマルションを形成し、水性媒体中での分散安定性を保つためにアニオン性基の一部ないしは全部を塩基性化合物で中和することが好ましい。

【 0 0 2 8 】

前記樹脂に対する前記顔料の質量比率は、樹脂 1 に対して、0.2 以上 0.75 以下が好ましく、0.3 以上 0.6 以下がより好ましく、0.35 以上 0.50 以下がさらに好ましい。前記樹脂に対する顔料の比率が 0.2 以上であると、顔料濃度が適切であり、印字画像濃度が優れる。

30

また、前記樹脂に対する顔料の比率が 0.75 以下であると、顔料の大部分を樹脂で内包化することができ、加熱乾燥後の塗膜粗さを抑制することで画像濃度が良好となる。

【 0 0 2 9 】

樹脂に対する顔料の比率は、仕込み比率もしくは得られた分散体から算出できる。分散体からの算出法は、例えば、熱重量示差熱分析装置 (T G - D T A) を用いて分散体乾固膜の熱分析により算出することができる。具体的には、分散体の乾固膜を熱重量示差熱分析装置により、窒素ガス雰囲気下で樹脂の熱分解温度まで昇温、保持し、分解した重量を樹脂、残差の重量を顔料として算出することができる。

40

また、窒素ガス雰囲気下での熱分解では完全に樹脂を分解できないような高耐熱性の樹脂は、加熱減量と樹脂に対する顔料比率の検量線を用いて算出することができる。具体的には、任意の比率で混合した顔料と樹脂の混合物を複数作成し、それぞれの混合物を一定の温度まで昇温、保持することで、上記検量線を作成し、未知サンプル測定結果より得られる減量率を基に樹脂に対する顔料の比率を算出することができる。

【 0 0 3 0 】

前記顔料分散樹脂溶液における樹脂 (R : R e s i n) と有機溶剤 (S : S o l v e n t) の質量比率 (R / S) は、1.2 以上 3.0 以下が好ましく、1.4 以上 2.5 以下がより好ましく、1.6 以上 2.0 以下がさらに好ましい。前記有機溶剤に対する樹脂の比

50

率が 1.2 以上であると、工程 3 における樹脂の乳化速度が速くなり、顔料内包化樹脂粒子の小粒径化を可能とする。また、前記有機溶剤に対する樹脂の比率が 3.0 以下であると、反応系内の高粘度化を抑制し、攪拌効率が良好になることで粗大粒子の生成を抑制できる。

【0031】

(工程 3)

工程 3 にて得られる分散液は、工程 2 で得られた顔料分散樹脂溶液と水との混合により得られる。工程 3 において使用される混合攪拌装置には特に制限はないが、工程 1 にて記述した装置があげられる。これらの中では、アンカー翼もしくはディスパー翼を備えた高速攪拌装置が高粘度溶液における均一攪拌の点で好ましく、分散にかかるエネルギーが高い場合には生成した顔料内包化樹脂粒子が破砕されることで内包化形態を維持できないことがある。

10

【0032】

前記顔料分散樹脂溶液と水との混合手順には特に制限はないが、顔料分散樹脂溶液中に水を加えるのが好ましい。また、水の添加速度としては、樹脂 100 質量部に対して 10 質量部/min 以上 1000 質量部/min 以下が好ましく、30 質量部/min 以上 500 質量部/min 以下がより好ましい。前記水の添加速度が 10 質量部/min 以上 1000 質量部/min 以下であると、系内の顔料凝集を抑制することで顔料内包化樹脂粒子の粗大化を抑制できる。

20

【0033】

前記水の添加量は、顔料内包化樹脂粒子の分散安定性の観点から、工程 2 で用いた樹脂 100 質量部に対して 70 質量部以上 700 質量部以下であることが好ましく、100 質量部以上 500 質量部以下であることが好ましい。

また、工程 3 における反応温度は 20 以上 80 以下が好ましく、30 以上 60 以下がより好ましい。

【0034】

(工程 4)

工程 4 にて得られる水系分散体は、工程 3 で得られた顔料内包化樹脂粒子を含む分散液から有機溶剤を除去することで得られる。

工程 3 で得られた分散液から有機溶剤を除去する方法としては特に制限はなく公知の除去装置が使用できるが、減圧下で有機溶剤の沸点以上の温度にて加熱することが好ましく、例えば、ロータリーエバポレーターを使用することができる。

30

上記減圧条件としては、200 mmHg 以下が好ましく、100 mmHg 以下がより好ましい。また、加熱温度としては 20 以上 80 以下が好ましく、より好ましくは 30 以上 60 以下である。

前記顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体は、必要に応じて、フィルター、遠心分離装置などで粗大粒子を除去することができる。

【0035】

<樹脂>

樹脂としては特に制限はないが自己乳化型樹脂が好ましく、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル系樹脂などが挙げられる。自己乳化型樹脂はアニオン性基を持つことが好ましく、アニオン性基としては、例えば、カルボキシル基、カルボキシレート基、スルホン酸基、スルホネート基などが挙げられる。これらの中でも、一部又は全部、特に好ましくは全部が塩基性化合物等により中和されたカルボキシレート基やスルホネート基を使用することが好ましい。

40

【0036】

アニオン性基の中和に使用可能な中和剤としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン、モルホリン等の有機アミンや、モノエタノールアミン等のアルカノールアミン等の塩基性化合物、Na、K、Li、Ca 等を含む金属塩基化合物などが挙げられる。

50

【0037】

自己乳化型樹脂の酸価は、5 mg KOH / g 以上 50 mg KOH / g 以下が好ましく、10 mg KOH / g 以上 30 mg KOH / g 以下がより好ましい。前記酸価が 5 mg KOH / g 以上であると、分散安定性が優れ、またその影響で粒子径が均一化され、分散および吐出性が良好となる。また、前記酸価が 50 mg KOH / g 以下であると、親水性が適正であり、耐水性が向上し、粒子としての安定性が良好となる。

【0038】

前記酸価はカタログ値を使用してもよいし、測定により算出しても構わない。前記酸価の測定方法は、例えば、ポリエステルをテトラヒドロフラン (THF) 溶液に入れ、0.1 M の水酸化カリウムメタノール溶液を用いて滴定することで、酸価を測定することができる。また、水系分散体における樹脂中のカルボキシル基が中和されている場合は、例えば、過剰の塩酸水溶液を加えて酸性溶液にした後に、クロロホルムで樹脂を抽出する。次いでろ過、遠心分離などにより顔料を除去した後に加熱もしくは減圧乾燥することで樹脂の乾固物を得る。得られた樹脂を THF に溶解し、0.1 M の水酸化カリウムメタノール溶液を用いて滴定することで、測定することができる。

10

以下自己乳化型樹脂として、例えばポリエステルについて詳細に説明する。

【0039】

(ポリエステル)

前記ポリエステルは、多価アルコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステル等の多価カルボン酸及び / 又はその誘導体とを重縮合させて得られ、組成の一部あるいは全てに芳香族ユニットを有する。即ち、前記芳香族含有ポリエステルは、多価アルコールと、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸エステル等の多価カルボン酸及び / 又はその誘導体とを、構成成分として有する。

20

【0040】

- 多価アルコール成分 -

前記多価アルコール成分としては、2 価のアルコール (ジオール)、具体的には、炭素数 2 ~ 36 のアルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブチレングリコール、1, 6 - ヘキサンジオール、トリメチロールプロパンなど) ; 炭素数 4 ~ 36 のアルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールなど) ; 炭素数 6 ~ 36 の脂環式ジオール (1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノール A など) ; 前記脂環式ジオールの炭素数 2 ~ 4 のアルキレンオキシド (エチレンオキシド (以下 EO と略記する)、プロピレンオキシド (以下 PO と略記する)、ブチレンオキシド (以下 BO と略記する) など) 付加物 (付加モル数 1 ~ 30) ; ビスフェノール類 (ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S など) の炭素数 2 ~ 4 のアルキレンオキシド (EO、PO、BO など) 付加物 (付加モル数 2 ~ 30) などが挙げられる。

30

【0041】

また、前記の 2 価のジオールに加えて 3 価以上 (3 ~ 8 価またはそれ以上) のアルコール成分を含有してもよく、具体的には、炭素数 3 ~ 36 の 3 ~ 8 価又はそれ以上の脂肪族多価アルコール (アルカンポリオール及びその分子内若しくは分子間脱水物、例えば、グリセリン、トリエチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、ポリグリセリン、ジペンタエリスリトール ; 糖類及びその誘導体、例えば蔗糖及びメチルグルコシド ; など) ; 前記脂肪族多価アルコールの炭素数 2 ~ 4 のアルキレンオキシド (EO、PO、BO など) 付加物 (付加モル数 1 ~ 30) ; トリスフェノール類 (トリスフェノール PA など) の炭素数 2 ~ 4 のアルキレンオキシド (EO、PO、BO など) 付加物 (付加モル数 2 ~ 30) ; ノボラック樹脂 (フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど ; 平均重合度 3 ~ 60) の炭素数 2 ~ 4 のアルキレンオキシド (EO、PO、BO など) 付加物 (付加モル数 2 ~ 30) などが挙げられる。これ

40

50

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。

【0042】

- 多価カルボン酸成分 -

前記多価カルボン酸成分としては、2価のカルボン酸（ジカルボン酸）、具体的には、炭素数4～36のアルカンジカルボン酸（コハク酸、アピジン酸、セバシン酸など）、アルケニルコハク酸（ドデセニルコハク酸など）；炭素数4～36の脂環式ジカルボン酸〔ダイマー酸（2量リノール酸）など〕；炭素数4～36のアルケンジカルボン酸（マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸など）；炭素数8～36の芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸又はこれらの誘導体、ナフタレンジカルボン酸など）などが挙げられる。これらの中でも、炭素数4～20のアルカンジカルボン酸、炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸が好ましい。なお、前記多価カルボン酸成分としては、上述のものの酸無水物又は低級アルキル（炭素数1～4）エステル（メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど）も挙げられる。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。

10

このほか、ポリ乳酸やポリカーボネートジオールの如き開環重合系も好適に使用しうる。

【0043】

前記ポリエステルを単離する方法としては、例えば、顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体を加熱乾燥により乾固し、得られた乾固物をテトラヒドロフラン（THF）溶液に入れてポリエステルを溶解させる。次いで、遠心分離、ろ過などにより含有する顔料を除去し、次いでTHFを除去することでポリエステルを単離可能である。また、必要に応じてリサイクルGPCを活用することもできる。

20

【0044】

前記ポリエステルの分子量としては、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、GPC測定において、重量平均分子量（Mw）2,000～15,000が好ましく、4,000～12,000がより好ましい。

前記ポリエステルのガラス転移温度（Tg）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、30～100が好ましく、50～80がより好ましい。

前記ポリエステルの軟化温度としては、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、60～180が好ましく、80～150がより好ましい。

30

【0045】

前記ポリエステルの分子構造は、溶液又は固体によるNMR測定その他、GC/MS、LC/MS、IR測定などにより確認することができる。

前記ポリエステルの製造方法については、従来一般的に用いられている方法を用いることができ、例えば、以下の方法が挙げられる。

まず、無溶剤下又は有機溶剤存在下で、前記多価アルコールと前記多価カルボン酸の重縮合により製造する。

また、前記ポリエステルの酸価は任意の方法で調整可能であり、例えば、得られたポリエステルと多価カルボン酸、カルボン酸無水物を反応させることで酸価を付与することが可能である。

40

【0046】

< 顔料 >

顔料としては、無機顔料を使用することができ、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、クロムイエローに加え、ファーネスブラック、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などの公知の方法によって製造されたカーボンブラック（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）等の金属類を使用することができる。前記カーボンブラックとしては、一次粒径は15nm以上100nm以下が好ましく、この範囲とすることで発色性が向上する。

【0047】

50

また、前記カーボンブラックの一次粒径は透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、画像解析ソフト（アメリカ国立衛生研究所製、ImageJ）により処理し、画像解析で20個の一次粒子を無作為に抽出してその粒子径を測定し、平均を算出した。なお、粒子に長径と短径がある場合は、長径を用いて算出した。

【0048】

前記カーボンブラックのDBP（ジブチルフタレート）吸収量は30mL/100g以上150mL/100g以下が好ましく、この範囲とすることで有機溶剤中での顔料分散性を向上させることができる。前記カーボンブラックのDBP吸油量は、JIS K6217の方法より測定することができる。

【0049】

また、自己分散顔料を用いてもよく、前記自己分散顔料とは、顔料表面に直接または他の原子団を介して官能基を導入することにより分散安定化させた顔料をいう。分散安定化させる前の顔料としては、例えば、国際公開第2009/014242号パンフレットに列挙されているような、従来公知の様々な顔料を用いることができる。

【0050】

<顔料分散剤>

顔料ブレ分散体には顔料の分散性を向上させる点から顔料分散剤を添加することが好ましい。顔料分散剤としては、特に制限はなく、界面活性剤、高分子分散剤など目的に応じて適宜選択することができる。顔料分散剤としては、（メタ）アクリル系樹脂、スチレン-（メタ）アクリル系樹脂、水酸基含有カルボン酸エステル、長鎖ポリアミノアミドと高分子量酸エステルの塩、高分子量ポリカルボン酸の塩、長鎖ポリアミノアミドと極性酸エステルの塩、高分子量不飽和酸エステル、高分子共重合体、変性ポリウレタン、変性ポリアクリレート、ポリエーテルエステル型アニオン系活性剤、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ステアリルアミンアセテート等を用いることができる。

【0051】

前記顔料分散剤の親疎水性としては、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、疎水性の分散剤とすることで、顔料が樹脂中に内包化されやすくなり、画像濃度が向上することから好ましい。前記顔料分散剤の親疎水性は、前記顔料分散剤が水に不溶性であれば疎水性であり、水に可溶性であれば親水性である。

【0052】

顔料ブレ分散剤の具体例としては、ジョンクリル（ジョンソンポリマー社製）、Anti-Terra-U（BYK Chemie社製）、Disperbyk（BYK Chemie社製）、Efka（Efka CHEMICALS社製）、フローレン（共栄社化学社製）、ディスパロン（楠本化成社製）、アジスパー（味の素ファインテクノ社製）、デモール、ホモゲノール、エマルゲン（以上、花王社製）、ソルスパース（ルーブリゾール社製）、ニッコール（日光ケミカル社製）等が挙げられる。

【0053】

<インク>

以下、インクに用いる有機溶剤、水、色材、樹脂、添加剤等について説明する。

【0054】

<有機溶剤>

本発明に使用する有機溶剤としては特に制限されず、水溶性有機溶剤を用いることができる。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や多価アルコールアリアルエーテル類などのエーテル類、含窒素複素環化合物、アミド類、アミン類、含硫黄化合物類が挙げられる。

水溶性有機溶剤の具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、3-メチル

10

20

30

40

50

- 1, 3 - ブタンジオール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 2 - ペンタンジオール、1, 3 - ペンタンジオール、1, 4 - ペンタンジオール、2, 4 - ペンタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 2 - ヘキサジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 3 - ヘキサジオール、2, 5 - ヘキサジオール、1, 5 - ヘキサジオール、グリセリン、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、エチル - 1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 3 - ブタントリオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、ペトリオール等の多価アルコール類、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、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等の多価アルコールアルキルエーテル類、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等の多価アルコールアリールエーテル類、2 - ピロリドン、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、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、 β - カプロラクタム、 γ - ブチロラクトン等の含窒素複素環化合物、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、3 - メトキシ - N, N - ジメチルプロピオンアミド、3 - ブトキシ - N, N - ジメチルプロピオンアミド等のアミド類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエチルアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン等が挙げられる。

10

20

湿潤剤として機能するだけでなく、良好な乾燥性を得られることから、沸点が250以下の有機溶剤を用いることが好ましい。

【0055】

炭素数8以上のポリオール化合物、及びグリコールエーテル化合物も好適に使用される。炭素数8以上のポリオール化合物の具体例としては、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオールなどが挙げられる。

グリコールエーテル化合物の具体例としては、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、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等の多価アルコールアルキルエーテル類；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等の多価アルコールアリールエーテル類などが挙げられる。

30

【0056】

炭素数8以上のポリオール化合物、及びグリコールエーテル化合物は、記録媒体として紙を用いた場合に、インクの浸透性を向上させることができる。

有機溶剤のインク中における含有量は、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、インクの乾燥性及び吐出信頼性の点から、10質量%以上60質量%以下が好ましく、20質量%以上60質量%以下がより好ましい。

【0057】

40

<水>

インクにおける水の含有量は、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、インクの乾燥性及び吐出信頼性の点から、10質量%以上90質量%以下が好ましく、20質量%～60質量%がより好ましい。

【0058】

インク中の固形分の粒径については、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、吐出安定性、画像濃度などの画像品質を高くする点から、最大個数換算で最大頻度が20nm以上1000nm以下が好ましく、20nm以上150nm以下がより好ましい。固形分は樹脂粒子や顔料の粒子等が含まれる。粒径は、粒度分析装置（ナノトラック Wave - UT 151、マイクロトラック・ベル株式会社製）を用いて測定するこ

50

とができる。

【 0 0 5 9 】

< 添加剤 >

インクには、必要に応じて、界面活性剤、消泡剤、防腐防黴剤、防錆剤、pH調整剤等を加えても良い。

【 0 0 6 0 】

< 界面活性剤 >

界面活性剤としては、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤のいずれも使用可能である。

シリコーン系界面活性剤に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。中でも高pHでも分解しないものが好ましく、例えば、側鎖変性ポリジメチルシロキサン、両末端変性ポリジメチルシロキサン、片末端変性ポリジメチルシロキサン、側鎖両末端変性ポリジメチルシロキサン等が挙げられ、変性基としてポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン基を有するものが、水系界面活性剤として良好な性質を示すので特に好ましい。また、前記シリコーン系界面活性剤として、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤を用いることもでき、例えば、ポリアルキレンオキシド構造をジメチルシロキサンのSi部側鎖に導入した化合物等が挙げられる。

フッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸化合物、パーフルオロアルキルカルボン酸化合物、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物及びパーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物が、起泡性が小さいので特に好ましい。前記パーフルオロアルキルスルホン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。前記パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物としては、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの硫酸エステル塩、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマーの塩等が挙げられる。これらフッ素系界面活性剤における塩の対イオンとしては、Li、Na、K、NH₄、NH₃CH₂CH₂OH、NH₂(CH₂CH₂OH)₂、NH(CH₂CH₂OH)₃等が挙げられる。

両性界面活性剤としては、例えばラウリルアミノプロピオン酸塩、ラウリルジメチルベタイン、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタインなどが挙げられる。

ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンプロピレンブロックポリマー、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、アセチレンアルコールのエチレンオキサイド付加物などが挙げられる。

アニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートの塩、などが挙げられる。

これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 6 1 】

前記シリコーン系界面活性剤としては、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、例えば、側鎖変性ポリジメチルシロキサン、両末端変性ポリジメチルシロキサン、片末端変性ポリジメチルシロキサン、側鎖両末端変性ポリジメチルシロキサンなどが挙げられ、変性基としてポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン基を有するポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤が水系界面活性剤として良好な性質を示すので特に好ましい。

10

20

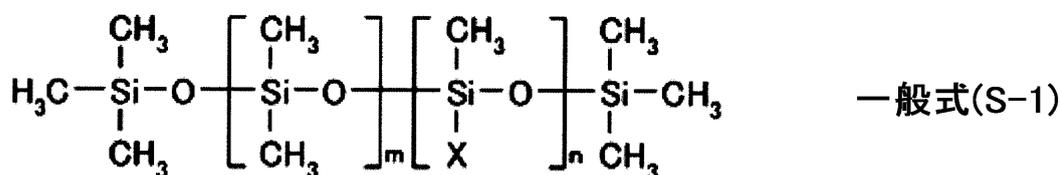
30

40

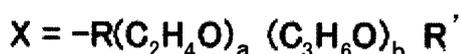
50

このような界面活性剤としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。市販品としては、例えば、ビックケミー株式会社、信越化学工業株式会社、東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社、日本エマルジョン株式会社、共栄社化学などから入手できる。

上記のポリエーテル変性シリコン系界面活性剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、一般式(S-1)式で表わされる、ポリアルキレンオキシド構造をジメチルポリシロキサンのSi部側鎖に導入したものが挙げられる。



10



(但し、一般式(S-1)式中、m、n、a、及びbは、それぞれ独立に、整数を表わし、Rは、アルキレン基を表し、R'は、アルキル基を表す。)

上記のポリエーテル変性シリコン系界面活性剤としては、市販品を用いることができ、例えば、KF-618、KF-642、KF-643(信越化学工業株式会社)、EMALLEX-SS-5602、SS-1906EX(日本エマルジョン株式会社)、FZ-2105、FZ-2118、FZ-2154、FZ-2161、FZ-2162、FZ-2163、FZ-2164(東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社)、BYK-33、BYK-387(ビックケミー株式会社)、TSF4440、TSF4452、TSF4453(東芝シリコン株式会社)などが挙げられる。

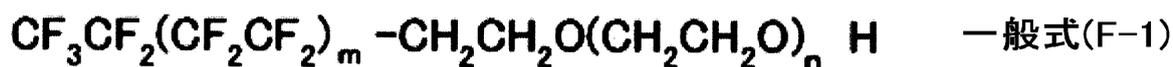
20

【0062】

前記フッ素系界面活性剤としては、フッ素置換した炭素数が2~16の化合物が好ましく、フッ素置換した炭素数が4~16である化合物がより好ましい。

フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルリン酸エステル化合物、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、及びパーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物などが挙げられる。これらの中でも、パーフルオロアルキルエーテル基を側鎖に有するポリオキシアルキレンエーテルポリマー化合物は起泡性が少ないため好ましく、特に一般式(F-1)及び一般式(F-2)で表わされるフッ素系界面活性剤が好ましい。

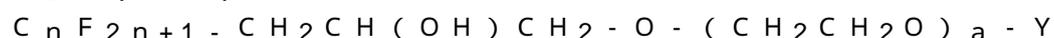
30



40

上記一般式(F-1)で表される化合物において、水溶性を付与するためにmは0~10の整数が好ましく、nは0~40の整数が好ましい。

一般式(F-2)



上記一般式(F-2)で表される化合物において、YはH、又は $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ でmは1~6の整数、又は $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ でmは4~6の整数、又は $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$ でpは1~19の整数である。nは1~6の整数である。aは4~14の整数である。

上記のフッ素系界面活性剤としては市販品を使用してもよい。この市販品としては、例

50

例えば、サーフロン S - 1 1 1、S - 1 1 2、S - 1 1 3、S - 1 2 1、S - 1 3 1、S - 1 3 2、S - 1 4 1、S - 1 4 5（いずれも、旭硝子株式会社製）；フルラード FC - 9 3、FC - 9 5、FC - 9 8、FC - 1 2 9、FC - 1 3 5、FC - 1 7 0 C、FC - 4 3 0、FC - 4 3 1（いずれも、住友スリーエム株式会社製）；メガファック F - 4 7 0、F - 1 4 0 5、F - 4 7 4（いずれも、大日本インキ化学工業株式会社製）；ゾニール（Zonyl）TBS、FSP、FSA、FSN - 1 0 0、FSN、FSO - 1 0 0、FSO、FS - 3 0 0、UR、キャプストーン FS - 3 0、FS - 3 1、FS - 3 1 0 0、FS - 3 4、FS - 3 5（いずれも、Chemours社製）；FT - 1 1 0、FT - 2 5 0、FT - 2 5 1、FT - 4 0 0 S、FT - 1 5 0、FT - 4 0 0 S W（いずれも、株式会社ネオス社製）、ポリフォックス PF - 1 3 6 A、PF - 1 5 6 A、PF - 1 5 1 N、PF - 1 5 4、PF - 1 5 9（オムノバ社製）、ユニダイン DSN - 4 0 3 N（ダイキン工業株式会社製）などが挙げられ、これらの中でも、良好な印字品質、特に発色性、紙に対する浸透性、濡れ性、均染性が著しく向上する点から、Chemours社製のFS - 3 1 0 0、FS - 3 4、FS - 3 0 0、株式会社ネオス製のFT - 1 1 0、FT - 2 5 0、FT - 2 5 1、FT - 4 0 0 S、FT - 1 5 0、FT - 4 0 0 S W、オムノバ社製のポリフォックスPF - 1 5 1 N及びダイキン工業株式会社製のユニダインDSN - 4 0 3 Nが特に好ましい。

【0063】

インク中における界面活性剤の含有量としては、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、濡れ性、吐出安定性に優れ、画像品質が向上する点から、0.001質量%以上5質量%以下が好ましく、0.05質量%以上5質量%以下がより好ましい。

【0064】

< 消泡剤 >

消泡剤としては、特に制限はなく、例えば、シリコーン系消泡剤、ポリエーテル系消泡剤、脂肪酸エステル系消泡剤などが挙げられる。これらは、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、破泡効果に優れる点から、シリコーン系消泡剤が好ましい。

【0065】

< 防腐防黴剤 >

防腐防黴剤としては、特に制限はなく、例えば、1,2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オンなどが挙げられる。

【0066】

< 防錆剤 >

防錆剤としては、特に制限はなく、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0067】

< pH調整剤 >

pH調整剤としては、pHを7以上に調整することが可能であれば、特に制限はなく、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミンなどが挙げられる。

【0068】

インクの物性としては、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、粘度、表面張力、pH等が以下の範囲であることが好ましい。

インクの25℃での粘度は、印字濃度や文字品位が向上し、また、良好な吐出性が得られる点から、5 mPa・s以上30 mPa・s以下が好ましく、5 mPa・s以上25 mPa・s以下がより好ましい。ここで、粘度は、例えば回転式粘度計（東機産業社製RE - 80L）を使用することができる。測定条件としては、25℃で、標準コーンローター（1°34' x R24）、サンプル液量1.2 mL、回転数50 rpm、3分間で測定可能である。

インクの表面張力としては、記録媒体上で好適にインクがレベリングされ、インクの乾燥

時間が短縮される点から、25 で、35 mN/m以下が好ましく、32 mN/m以下がより好ましい。

インクのpHとしては、接液する金属部材の腐食防止の観点から、7~12が好ましく、8~11がより好ましい。

【0069】

<前処理液>

前処理液は、凝集剤、有機溶剤、水を含み、必要に応じて界面活性剤、消泡剤、pH調整剤、防腐防黴剤、防錆剤等を含んでも良い。

有機溶剤、界面活性剤、消泡剤、pH調整剤、防腐防黴剤、防錆剤は、インクに用いる材料と同様の材料を使用でき、その他、公知の処理液に用いられる材料を使用できる。

凝集剤の種類は特に限定されず、水溶性カチオンポリマー、酸、多価金属塩等が挙げられる。

【0070】

<後処理液>

後処理液は、透明な層を形成することが可能であれば、特に限定されない。後処理液は、有機溶剤、水、樹脂、界面活性剤、消泡剤、pH調整剤、防腐防黴剤、防錆剤等、必要に応じて選択し、混合して得られる。また、後処理液は、記録媒体に形成された記録領域の全域に塗布しても良いし、インク像が形成された領域のみに塗布しても良い。

【0071】

<記録媒体>

記録媒体としては特に制限はなく、普通紙、光沢紙、特殊紙、布などを用いることもできるが、非浸透性基材を用いても良好な画像形成が可能である。

前記非浸透性基材とは、水透過性、吸収性が低い表面を有する基材であり、内部に多数の空洞があっても外部に開口していない材質も含まれ、より定量的には、ブリストー(Bristow)法において接触開始から30 msec^{1/2}までの水吸収量が10 mL/m²以下である基材をいう。

前記非浸透性基材としては、例えば、塩化ビニル樹脂フィルム、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリカーボネートフィルムなどのプラスチックフィルムを、好適に使用することができる。

記録媒体としては、一般的な記録媒体として用いられるものに限られず、壁紙、床材、タイル等の建材、Tシャツなど衣料用等の布、テキスタイル、皮革等を適宜使用することができる。また、記録媒体を搬送する経路の構成を調整することにより、セラミックスやガラス、金属などを使用することもできる。

【0072】

<記録物>

本発明のインク記録物は、記録媒体上に、本発明のインクを用いて形成された画像を有してなる。

インクジェット記録装置及びインクジェット記録方法により記録して記録物とすることができる。

【0073】

<記録装置、記録方法>

本発明のインクは、インクジェット記録方式による各種記録装置、例えば、プリンタ、ファクシミリ装置、複写装置、プリンタ/ファックス/コピー複合機、立体造形装置などに好適に使用することができる。

本発明において、記録装置、記録方法とは、記録媒体に対してインクや各種処理液等を吐出することが可能な装置、当該装置を用いて記録を行う方法である。記録媒体とは、インクや各種処理液が一時的にでも付着可能なものを意味する。

この記録装置には、インクを吐出するヘッド部分だけでなく、記録媒体の給送、搬送、排紙に係わる手段、その他、前処理装置、後処理装置と称される装置などを含むことができる。

10

20

30

40

50

記録装置、記録方法は、加熱工程に用いる加熱手段、乾燥工程に用いる乾燥手段を有しても良い。加熱手段、乾燥手段には、例えば、記録媒体の印字面や裏面を加熱、乾燥する手段が含まれる。加熱手段、乾燥手段としては、特に限定されないが、例えば、温風ヒーター、赤外線ヒーターを用いることができる。加熱、乾燥は、印字前、印字中、印字後などに行うことができる。

また、記録装置、記録方法は、インクによって文字、図形等の有意な画像が可視化されるものに限定されるものではない。例えば、幾何学模様などのパターン等を形成するもの、3次元像を造形するものも含まれる。

また、記録装置には、特に限定しない限り、吐出ヘッドを移動させるシリアル型装置、吐出ヘッドを移動させないライン型装置のいずれも含まれる。

更に、この記録装置には、卓上型だけでなく、A0サイズの記録媒体への印刷も可能とする広幅の記録装置や、例えばロール状に巻き取られた連続用紙を記録媒体として用いることが可能な連帳プリンタも含まれる。

記録装置の一例について図8乃至図9を参照して説明する。図8は同装置の斜視説明図である。図9はメインタンクの斜視説明図である。記録装置の一例としての画像形成装置400は、シリアル型画像形成装置である。画像形成装置400の外装401内に機構部420が設けられている。ブラック(K)、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)の各色用のメインタンク410(410k、410c、410m、410y)の各インク収容部411は、例えばアルミニウムラミネートフィルム等の包装部材により形成されている。インク収容部411は、例えば、プラスチック製の収容容器ケース414内に収容される。これによりメインタンク410は、各色のインクカートリッジとして用いられる。

一方、装置本体のカバー401cを開いたときの開口の奥側にはカートリッジホルダ404が設けられている。カートリッジホルダ404には、メインタンク410が着脱自在に装着される。これにより、各色用の供給チューブ436を介して、メインタンク410の各インク排出口413と各色用の吐出ヘッド434とが連通し、吐出ヘッド434から記録媒体へインクを吐出可能となる。

【0074】

この記録装置には、インクを吐出する部分だけでなく、前処理装置、後処理装置と称される装置などを含むことができる。

前処理装置、後処理装置の一態様として、ブラック(K)、シアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)などのインクの場合と同様に、前処理液や、後処理液を有する液体収容部と液体吐出ヘッドを追加し、前処理液や、後処理液をインクジェット記録方式で吐出する態様がある。

前処理装置、後処理装置の他の態様として、インクジェット記録方式以外の、例えば、ブレードコート法、ロールコート法、スプレーコート法による前処理装置、後処理装置を設ける態様がある。

【0075】

図7に本発明のインクを用いた印刷装置の実施形態を示す。

印刷装置1は、搬入部10と、前処理部50と、印刷部20と、乾燥部30と、搬出部40とを備えている。印刷装置1は、搬入部10から搬入されるシート材Pに対し、前処理部50でシート材Pに処理液を塗布したのち、印刷部20で液体を付与して所要の印刷を行い、乾燥部30でシート材Pに付着した液体を乾燥させた後、シート材Pを搬出部40に排出する。

【0076】

搬入部10は、複数のシート材Pが積載される搬入トレイ11と、搬入トレイ11からシート材Pを1枚ずつ分離して送り出す給送装置12と、シート材Pを印刷部20へ送り込むレジストローラ対13とを備えている。

【0077】

給送装置12には、ローラやコロを用いた装置や、エアー吸引を利用した装置など、あら

10

20

30

40

50

ゆる給送装置を用いることが可能である。給送装置 12 により搬入トレイ 11 から送り出されたシート材 P は、その先端がレジストローラ対 13 に到達した後、レジストローラ対 13 が所定のタイミングで駆動することにより、印刷部 20 へ送り出される。

【0078】

前処理部 50 は、液体と反応して滲みを抑制するための処理液を収容する処理液収容器 51 と、シート材 P に塗布する処理液塗布手段としての先塗り処理回転体を有する。先塗り処理回転体は、処理液を汲み上げる汲み上げローラと、汲み上げる汲み上げローラに付着した処理液を受け取るとともに搬送されるシート材の表面に処理液を塗布する塗布ローラ 52 と、塗布ローラとの圧接によりシート材を挟持するローラ 53 とを有する。

塗布ローラ 52 によりシート材 P の下面に処理液が塗布された後、シート材 P は、上下を反転し、搬入部 10 を構成するレジストローラ対 13 に搬送される。

10

【0079】

印刷部 20 は、シート材 P を搬送するシート搬送装置 21 を備えている。シート搬送装置 21 は、シート材 P を担持して搬送するベルトと、ベルト表面に吸引力を生じさせる吸引装置などを有している。

【0080】

また、印刷部 20 は、シート搬送装置 21 のベルトに担持されて搬送されるシート材 P の処理液付着面に向けて液体を吐出して付与する液体吐出部 22 を備えている。

【0081】

液体吐出部 22 は、液体付与手段である吐出ユニット 23 (23A ~ 23F) を備えている。例えば、吐出ユニット 23A はシアン (C) の液体を、吐出ユニット 23B はマゼンタ (M) の液体を、吐出ユニット 23C はイエロー (Y) の液体を、吐出ユニット 23D はブラック (K) の液体を、それぞれ吐出する。また、吐出ユニット 23F, 23F は、Y M C K のいずれか、或いは、白色、金色 (銀色) などの特殊な液体の吐出に使用する。さらに、表面コート液などの処理液を吐出する吐出ユニットを設けることもできる。

20

【0082】

吐出ユニット 23 は、例えば、複数のノズルを配列したノズル列を有する複数の液体吐出ヘッド (以下、単に「ヘッド」という。) で構成されるフルライン型ヘッドである。

【0083】

液体吐出部 22 の各吐出ユニット 23 は、印刷情報に応じた駆動信号によりそれぞれ吐出動作が制御される。ドラムに担持されたシート材 P が液体吐出部 22 との対向領域を通過するときに、吐出ユニット 23 から各色の液体が吐出され、当該印刷情報に応じた画像が印刷される。

30

【0084】

液体吐出部 22 によって液体が付与されたシート材 P は、乾燥部 30 の吸引搬送機構部 31 に渡される。

【0085】

乾燥部 30 は、シート材 P を吸引した状態で搬送する (吸引搬送する) 搬送手段である吸引搬送機構部 31 と、吸引搬送機構部 31 で搬送されるシート材 P 上の液体を乾燥させる乾燥機構部 32 とを備えている。

40

【0086】

印刷部 20 で液体が付与されたシート材 P は、吸引搬送機構部 31 で搬送されながら乾燥機構部 32 によって乾燥され、搬出部 40 へ受け渡される。

【0087】

搬出部 40 は、複数のシート材 P が積載される搬出トレイ 41 を備えている。乾燥部 30 から搬送されてくるシート材 P は、搬出トレイ 41 上に順次積み重ねられて保持される。

【0088】

なお、前処理部 50 は、シート材 P の片面に処理液を塗布する構成としたが、これに限られず、処理液収容器 51 の搬送方向下流側にシート材 P の裏面に処理液を塗布する別の処理液収容器を設けてもよいし、処理液収容器 51 を通過したシート材 P の表裏を反転し再

50

度処理液収容器 5 1 を通過させてシート材 P の裏面に処理液を塗布するようにしてもよい。

【 0 0 8 9 】

なお、インクの使用方法としては、インクジェット記録方法に制限されず、広く使用することが可能である。インクジェット記録方法以外にも、例えば、ブレードコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ディップコート法、カーテンコート法、スライドコート法、ダイコート法、スプレーコート法などが挙げられる。

【 0 0 9 0 】

本発明のインクの用途は、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、印刷物、塗料、コーティング材、下地用などに応用することが可能である。さらに、

10

立体造形物を造形するための立体造形装置は、公知のものを使用することができ、特に限定されないが、例えば、インクの収容手段、供給手段、吐出手段や乾燥手段等を備えるものを使用することができる。立体造形物には、インクを重ね塗りするなどして得られる立体造形物が含まれる。また、記録媒体等の基材上にインクを付与した構造体を加工してなる成形加工品も含まれる。前記成形加工品は、例えば、シート状、フィルム状に形成された記録物や構造体に対して、加熱延伸や打ち抜き加工等の成形加工を施したものであり、例えば、自動車、OA機器、電気・電子機器、カメラ等のメーターや操作部のパネルなど、表面を加飾後に成形する用途に好適に使用される。

20

【 0 0 9 1 】

本発明の用語における、画像形成、記録、印字、印刷等は、いずれも同義語とする。

【 0 0 9 2 】

記録媒体、メディア、被印刷物は、いずれも同義語とする。

【実施例】

【 0 0 9 3 】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。なお、以降の説明において「部」は、特に明示しない限り「質量部」を表し、「%」は、特に明示しない限り「質量%」を表す。

また、以下では「体積基準の累積 5 0 % 粒子径 (D 5 0) 」を「 D 5 0 」という。

30

まず、以下記載する合成例、作製例、調製例、実施例、比較例における各種物性の評価方法を示す。

【 0 0 9 4 】

[評価方法]

< 分子量 >

装置：GPC (東ソー (株) 製) 、検出器：RI、測定温度：4 0

移動相：テトラヒドロフラン、流量：0 . 4 5 m L / m i n .

数平均分子量 (M n) 、重量平均分子量 (M w) 、分子量分布 (M w / M n) は、夫々、分子量既知のポリスチレン試料によって作成した検量線を標準として GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) にて測定される数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布である。なお、カラムは排除限界 6 万のもの、2 万のもの、1 万のものを直列に繋いだものを使用した。

40

【 0 0 9 5 】

< 体積基準の累積 5 0 % 粒子径 (D 5 0) >

顔料プレ分散体の D 5 0 は、ゼータ電位・粒径測定システム (E L S Z - 1 0 0 0 、大塚電子株式会社製) を用いて、動的光散乱法により測定した。具体的には、測定サンプルの固形分濃度が 0 . 0 1 w t % となるように、サンプルをイオン交換水または必要に応じて有機溶剤により希釈し、得られた溶液の一部を石英セルに入れ、サンプルホルダーにセットする。そして、温度：2 5 、ダストカット (回数：5、Upper：5、Lower：1 0 0) 、積算回数：7 0 の条件で測定を行った。

50

【0096】

また、顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体のD50は、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置(LA-960、堀場製作所社製)を用いて測定した。具体的には、上記装置で測定時の透過率(R)及び透過率(B)が30%~70%となるようにサンプルをイオン交換水により希釈し、得られた溶液の一部をバッチ式セル(スパーサー:50 μ m)に入れ、サンプルホルダーにセットして測定を行った。

【0097】

<顔料露出率>

顔料露出率は、塗工膜表面の顔料露出量を、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、観察することにより算出した。具体的には、まず、水系分散体もしくはインクを、固形分濃度が10.75%となるようにイオン交換水を用いて調製する。次いで、塗工紙(ルミアートグロス130)に0.15mmパーコーターにて塗工し、25 $^{\circ}$ Cで一晩乾燥する。この塗工膜を切り出し、SEM観察用スタブにカーボンテープを用いて固定する。これを、導電性処理することなく走査型電子顕微鏡(ZEISS製Merlin)を用いて、加速電圧0.75kV、反射電子検出器、倍率2000~20000倍にて観察する。この観察手法により、カーボンブラックと、樹脂の反射電子放出量の違いから、露出顔料を見分けることが可能であり、倍率20000倍における塗工膜全体に対する顔料が占める面積を顔料露出率と定義し、顔料露出率を以下のように分類した。なお、塗工膜表面の顔料が占める面積の割合は、SEM観察像の二値化によって求め、任意に場所を変更して観察した3視野の平均を取った。

【0098】

<表面粗さ>

表面粗さは走査型プローブ顕微鏡(SPM)を用いて、以下のようにして算出した。まず、顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体を、固形分濃度が10.75%となるようにイオン交換水を用いて調製した。次いで、塗工紙(ルミアートグロス130)に0.15mmパーコーターにて塗工し、100 $^{\circ}$ Cのオーブンで5分間加熱乾燥した。この塗工膜を切り出し、以下の条件で観察を行い、表面粗さを算出した。観察は任意に場所を変更して3視野行い、表面粗さの平均値(nm)を求めた。

装置:走査プローブ型顕微鏡(Bruker製DimensionIcon)

カンチレバー:オリンパス製OMCL-AC240TS

測定モード:タッピングモード

観察範囲:2 μ m四方

【0099】

<顔料内包化樹脂粒子の存在率>

顔料内包化樹脂粒子の存在率は以下のようにして観察評価した。まず、顔料内包化樹脂粒子を含むエマルジョンを、固形分濃度が0.1%となるようにイオン交換水で希釈し試料液を作製する。次いで、親水化処理を行ったコロジオン膜貼付メッシュ(日新EM社製コロジオン膜貼付メッシュCu150メッシュ)上に、試料液を、マイクロピペットを用いて1 μ L載せ、すぐに三角形に切ったる紙で試料液を吸い取る。次いで、10倍に希釈したEMステイナーを、マイクロピペットを用いて1 μ L載せ、すぐに三角形に切ったる紙で試料液を吸い取る。減圧乾燥の後、透過型電子顕微鏡(日本電子株式会社製JEM-2100F)にて、加速電圧200kV、倍率40000倍で観察を行う。この観察手法により、50nm以上の粒子を3つ以上含む視野の画像を、任意に場所を変更して5枚以上取得し、各画像に対して50nm以上の粒子の個数に対する顔料内包化樹脂粒子の個数が占める割合を算出し、それらの平均を求める。前記割合を粒子中の顔料内包化樹脂粒子の存在率と定義する。

【0100】

<アスペクト比>

アスペクト比は、上記透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた顔料内包化樹脂粒子の観察によって取得した画像の画像処理によって求めた。具体的には、観察位置を任意に変えて顔

料内包化樹脂粒子を含む視野の画像を複数枚取得し、他の粒子との重なりのない顔料内包化樹脂粒子を画像解析ソフト（アメリカ国立衛生研究所製、ImageJ）を用いて二値化により抽出し、粒子解析を行った。最近似楕円の長軸／短軸をアスペクト比とし、20粒子の平均値を算出した。

【0101】

[製造例]

<自己乳化樹脂：ポリエステル合成例>

（ポリエステル合成）

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した500mLの四つ口フラスコに、ジオールとしてビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物（富士フィルムワコーケミカル社製：4,4'-イソプロピリデンビス(2-フェノキシエタノール)）275質量部およびビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物79質量部（日本乳化剤社製：BA-P2グリコール）並びに、ジカルボン酸としてイソフタル酸ジメチル140質量部、アジピン酸26質量部を混合した。そして、反応容器内を十分に窒素ガスで置換した後、300ppm（モノマーに対して）のチタンテトライソプロポキシド添加し、窒素ガス気流下にて4時間程度で200℃まで昇温し、ついで、2時間かけて230℃に昇温し、流出物がなくなるまで反応を行った。その後、5mmHg～30mmHgの減圧下、1時間反応させてポリエステルを得た。

得られた樹脂は、酸価(AV)0.5mgKOH/g、ガラス転移温度(Tg)47℃、重量平均分子量(Mw)5,000であった。

【0102】

上記で得られたポリエステル160質量部を窒素気流下、180℃にて溶解し、次いで無水トリメリット酸6質量部を加えて40分攪拌することで、樹脂の酸価調整をおこない、酸価(AV)20mgKOH/g、ガラス転移温度(Tg)51℃、重量平均分子量(Mw)5,100の[ポリエステル]を得た。

【0103】

（ポリエステル合成）

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した1Lの四つ口フラスコに、ジオールとしてプロピレングリコール280質量部、並びに、ジカルボン酸としてテレフタル酸611質量部、コハク酸109質量部を混合した。そして、反応容器内を十分に窒素ガスで置換した後、300ppm（モノマーに対して）のチタンテトライソプロポキシド添加し、窒素ガス気流下にて4時間程度で200℃まで昇温し、ついで、2時間かけて230℃に昇温し、流出物がなくなるまで反応を行った。その後、5mmHg～30mmHgの減圧下、1時間反応させて[ポリエステル]を得た。

得られた[ポリエステル]は、酸価(AV)19mgKOH/g、ガラス転移温度(Tg)57℃、重量平均分子量(Mw)6,000であった。

【0104】

（ポリエステル合成）

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱電対を装備した500mLの四つ口フラスコに、ジオールとしてプロピレングリコール146質量部、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物（富士フィルムワコーケミカル社製：4,4'-イソプロピリデンビス(2-フェノキシエタノール)）54.6質量部およびビスフェノールAプロピレンオキサイド2モル付加物250.7質量部（日本乳化剤社製：BA-P2グリコール）並びに、トリオールとしてトリメチロールプロパン6.4質量部、また、ジカルボン酸としてテレフタル酸ジメチル193.7質量部を混合した。そして、反応容器内を十分に窒素ガスで置換した後、300ppm（モノマーに対して）のチタンテトライソプロポキシド添加し、窒素ガス気流下にて4時間程度で200℃まで昇温し、ついで、2時間かけて230℃に昇温し、流出物がなくなるまで反応を行った。その後、5mmHg～30mmHgの減圧下、4時間反応させてポリエステルを得た。

得られた樹脂は、酸価(AV)0.4mgKOH/g、ガラス転移温度(Tg)80℃、

重量平均分子量 (M w) 2 5 , 0 0 0 であった。

【 0 1 0 5 】

上記で得られたポリエステル 1 5 0 質量部を窒素気流下、 1 8 0 ℃にて熔融し、次いで無水トリメリット酸 4 . 2 質量部を加えて 4 0 分攪拌することで、樹脂の酸価調整をおこない、酸価 (A V) 2 0 m g K O H / g、ガラス転移温度 (T g) 8 1 ℃、重量平均分子量 (M w) 2 6 , 0 0 0 の [ポリエステル] を得た。

【 0 1 0 6 】

< 顔料ブレ分散体 >

(顔料分散剤 I の合成)

機械式攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流間を備えたフラスコ内を十分に窒素ガスに置換した後、 1 2 - ヒドロキシステアリン酸 (東京化成工業社製) 1 0 . 0 部、 ε - カプロラクトン (東京化成工業社製) 1 0 0 . 0 部及びテトラブチルチタネート (東京化成工業社製) 0 . 0 2 部を仕込み、 1 6 0 ℃で 8 時間加熱を行い、室温まで冷却した。

その後、ポリエチレンイミン (S P - 2 0 0 , 日本触媒社製) 1 2 . 0 部を加え、 1 5 0 ℃で 4 時間加熱を行い、 [顔料分散剤 I] を得た。

【 0 1 0 7 】

(顔料ブレ分散体 A)

以下の処方の材料を混合し、 1 1 0 m l のガラス製スクリー管瓶に投入後、直径 2 . 0 m m のジルコニアボール (ニッカトー社製、 Y T Z ボール) 1 7 0 質量部を投入し、シェーカー (I K A 社製、 V i b r a x V X R b a s i c) に瓶を固定し、 1 0 0 0 r p m で 2 4 時間分散させた。その後、メディアと分散液をろ別し、平均孔径 5 . 0 μ m の P T F E メンブレンフィルターでろ過することで顔料ブレ分散体 A を作製した。この顔料ブレ分散体の E L S Z - 1 0 0 0 における D 5 0 は 1 1 0 n m であった。

・カーボンブラック： 1 5 . 0 部

(S B X 4 5、旭カーボン社製、一次粒径： 2 2 n m、D B P 吸収量： 5 5 m L / 1 0 0 g)

・顔料分散剤： 3 . 8 部

(アジスパー P B 8 2 1、味の素ファインテクノ社製、疎水性)

・メチルエチルケトン： 4 1 . 2 部

【 0 1 0 8 】

(顔料ブレ分散体 B)

以下の処方の材料を混合し、 1 1 0 m l のガラス製スクリー管瓶に投入後、直径 2 . 0 m m のジルコニアボール (ニッカトー社製、 Y T Z ボール) 1 7 0 質量部を投入し、シェーカー (I K A 社製、 V i b r a x V X R b a s i c) に瓶を固定し、 1 0 0 0 r p m で 2 4 時間分散させた。その後、メディアと分散液をろ別し、平均孔径 5 . 0 μ m の P T F E メンブレンフィルターでろ過することで顔料ブレ分散体 B を作製した。この顔料ブレ分散体の E L S Z - 1 0 0 0 における D 5 0 は 1 1 0 n m であった。

・カーボンブラック： 1 5 . 0 部

(S B X 4 5、旭カーボン社製、一次粒径： 2 2 n m、D B P 吸収量： 5 5 m L / 1 0 0 g)

・顔料分散剤： 3 . 8 部

(B Y K J E T - 9 1 5 1、B Y K - C h e m i e 社製、親水性)

・メチルエチルケトン： 4 1 . 2 部

【 0 1 0 9 】

(顔料ブレ分散体 C)

以下の処方の材料を混合し、 1 1 0 m l のガラス製スクリー管瓶に投入後、直径 2 . 0 m m のジルコニアボール (ニッカトー社製、 Y T Z ボール) 1 7 0 質量部を投入し、シェーカー (I K A 社製、 V i b r a x V X R b a s i c) に瓶を固定し、 1 0 0 0 r p m で 2 4 時間分散させた。その後、メディアと分散液をろ別し、平均孔径 5 . 0 μ m の P T F E メンブレンフィルターでろ過することで顔料ブレ分散体 C を作製した。この顔料ブレ

10

20

30

40

50

レ分散体のELSZ-1000におけるD50は155nmであった。

・カーボンブラック： 5.0部
(旭#15、旭カーボン社製、一次粒径：122nm、DBP吸収量：41mL/100g)

・顔料分散剤： 3.8部
(アジスパーPB821、味の素ファインテクノ社製、疎水性)

・メチルエチルケトン： 41.2部

【0110】

(顔料プレ分散体D)

以下の処方材料を混合し、110mlのガラス製スクリー管瓶に投入後、直径2.0mmのジルコニアボール(ニッカトー社製、YTZボール)170質量部を投入し、シェーカー(IKA社製、Vibrax VXR basic)に瓶を固定し、1000rpmで24時間分散させた。その後、メディアと分散液をろ別し、平均孔径5.0μmのPTFEメンブレンフィルターでろ過することで顔料プレ分散体Dを作製した。この顔料プレ分散体のELSZ-1000におけるD50は113nmであった。

・カーボンブラック(SBX45、旭カーボン社製、一次粒径：22nm、DBP吸収量：55mL/100g)： 15.0部

・顔料分散剤I(疎水性)： 3.8部

・メチルエチルケトン： 41.2部

【0111】

以下では、実施例及び比較例として水系分散体1~17及びこの水系分散体を使用したインク1~15の調製例を示す。

水系分散体の特性及びインクの評価結果を表1に示す。

【0112】

[実施例1]

(水系分散体1の調製)

スリーワンモーター、アンカー翼、熱電対を備え付けた0.3Lのセパブルフラスコに、顔料(P: Pigment)とポリエステル(R: Resin)の質量比(P/R)が0.5となるように、顔料プレ分散体A60gとポリエステル30gとを加えて40で混合攪拌することで顔料分散樹脂溶液を得た。次いで、ポリエステルとメチルエチルケトン(S: Solvent)の比率(R/S)が1.4となるように、減圧下メチルエチルケトン除去した後、ポリエステルの有する酸価を中和すべく、カルボキシル基に対して等量のトリエチルアミン1.1gを加えて0.5時間混合攪拌した。350rpmの速度で攪拌しながらイオン交換水64gを15ml/minの速度で滴下し、20分間攪拌することでエマルジョンを作製した。最後にメチルエチルケトン除去し、目開き67μmのナイロン製の網を用いてろ過精製した。イオン交換水により固形量を30%に調整することで、顔料の表面全てを5nm以上の樹脂層で覆われ、かつ顔料一次粒子を二個以上含有した顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体1を得た。

水系分散体1のTEM画像を図1に、SEM画像を図2に示す。図1のTEM画像は球形の樹脂エマルジョン中に顔料が内包されている状態を示している。

【0113】

(インク1の調製)

上記で得られた水系分散体1を用い、下記処方のインクを調製し、25における粘度を7.5mPa・sに調整した後、平均孔径10μmのメンブレンフィルターで濾過を行い、インク1を調製した。

-インク処方-

・水系分散体1(固形分として)： 10.75%

・プロピレングリコール(粘度7.5mPa・sに調整)： 約40%

・シリコーン系界面活性剤： 1.0%

(日信化学工業製シルフェイスSAG503A)

10

20

30

40

50

・脂肪族ジアルコール系界面活性剤：
（日信化学工業製サーフィノール A D 0 1）

0 . 1 %

・水：
（合計：1 0 0 %）
【 0 1 1 4】

残量

[実施例 2]

ポリエステルとメチルエチルケトンの比率（R / S）を 2 . 0 に変更したことを除き、実施例 1 と同じ手順にて、顔料の表面全てを 5 n m 以上の樹脂層で覆われ、かつ顔料一次粒子を二個以上含有した顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体 2 を得た。また、水系分散体 1 の代わりに水系分散体 2 を使用したことを除き、インク 1 と同じ手順でインク 2 を調製した。

10

【 0 1 1 5】

[実施例 3]

ポリエステルとメチルエチルケトンの比率（R / S）を 1 . 8、顔料とポリエステルの比率（P / R）を 0 . 2 0 に変更したことを除き、実施例 1 と同じ手順にて、顔料の表面全てを 5 n m 以上の樹脂層で覆われ、かつ顔料一次粒子を二個以上含有した顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体 3 を得た。また、水系分散体 1 の代わりに水系分散体 3 を使用したことを除き、インク 1 と同じ手順でインク 3 を調製した。

【 0 1 1 6】

[実施例 4]

顔料とポリエステルの比率（P / R）を 0 . 3 5 に変更したことを除き、実施例 1 と同じ手順にて、顔料の表面全てを 5 n m 以上の樹脂層で覆われ、かつ顔料一次粒子を二個以上含有した顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体 4 を得た。また、水系分散体 1 の代わりに水系分散体 4 を使用したことを除き、インク 1 と同じ手順でインク 4 を調製した。

20

【 0 1 1 7】

[実施例 5]

顔料ブレ分散体 A の代わりに顔料ブレ分散体 D を用いたこと、顔料とポリエステルの比率（P / R）を 0 . 5 5 に変更したことを除き、実施例 1 と同じ手順にて、顔料の表面全てを 5 n m 以上の樹脂層で覆われ、かつ顔料一次粒子を二個以上含有した顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体 5 を得た。また、水系分散体 1 の代わりに水系分散体 5 を使用したことを除き、インク 1 と同じ手順でインク 5 を調製した。

30

【 0 1 1 8】

[実施例 6]

ポリエステルの代わりにポリエステルを用いたこと、ポリエステルとメチルエチルケトンの比率（R / S）を 1 . 8 に変更したことを除き、実施例 1 と同じ手順にて、顔料の表面全てを 5 n m 以上の樹脂層で覆われ、かつ顔料一次粒子を二個以上含有した顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体 6 を得た。また、水系分散体 1 の代わりに水系分散体 6 を使用したことを除き、インク 1 と同じ手順でインク 6 を調製した。

【 0 1 1 9】

[実施例 7]

ポリエステルの含有する酸価を中和するのに使用したトリエチルアミンの量が 0 . 7 5 当量に変更したことを除き、実施例 1 と同じ手順にて、顔料の表面全てを 5 n m 以上の樹脂層で覆われ、かつ顔料一次粒子を二個以上含有した顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体 7 を得た。また、水系分散体 1 の代わりに水系分散体 7 を使用したことを除き、インク 1 と同じ手順でインク 7 を調製した。

40

【 0 1 2 0】

[実施例 8]

顔料とポリエステルの比率（P / R）を 0 . 6 0 に変更したことを除き、実施例 1 と同じ手順にて、顔料の表面全てを 5 n m 以上の樹脂層で覆われ、かつ顔料一次粒子を二個以上含有した顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体 8 を得た。また、水系分散体 1 の代わりに

50

水系分散体 8 を使用したことを除き、インク 1 と同じ手順でインク 8 を調製した。

【 0 1 2 1 】

[比較例 1]

ポリエステル の代わりにポリエステル 、顔料とポリエステルの比率 (P / R) を 0 . 2 0 に変更したことを除き、実施例 1 と同じ手順にて水系分散体 9 を得た。また、水系分散体 1 の代わりに水系分散体 9 を使用したことを除き、インク 1 と同じ手順でインク 9 を調製した。

【 0 1 2 2 】

[比較例 2]

イオン交換水の滴下速度を 1 m l / m i n に変更したことを除き、実施例 1 と同じ手順にて、顔料の表面全てを 5 n m 以上の樹脂層で覆われ、かつ顔料一次粒子を二個以上含有した顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体 1 0 を得た。また、水系分散体 1 の代わりに水系分散体 1 0 を使用したことを除き、インク 1 と同じ手順でインク 1 0 を調製した。インクジェット評価にてノズル詰まりを多数発生したため、ベタ画像の印字が困難であった。

10

【 0 1 2 3 】

[比較例 3]

顔料ブレ分散体 A の代わりに顔料ブレ分散体 B を用いたことを除き、実施例 1 と同じ手順にて水系分散体 1 1 を得た。TEMにて取得した画像からは、顔料の表面全てを樹脂層で覆うような形態は観察されなかった。また、水系分散体 1 の代わりに水系分散体 1 1 を使用したことを除き、インク 1 と同じ手順でインク 1 1 を調製した。

20

【 0 1 2 4 】

[比較例 4]

顔料ブレ分散体 A の代わりに顔料ブレ分散体 C を用いたことを除き、実施例 1 と同じ手順にて、顔料の表面全てを 5 n m 以上の樹脂層で覆われ、かつ顔料一次粒子を二個以上含有した顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体 1 2 を得た。また、水系分散体 1 の代わりに水系分散体 1 2 を使用したことを除き、インク 1 と同じ手順でインク 1 2 を調製した。インクジェット評価にてノズル詰まりを多数発生したため、ベタ画像の印字が困難であった。

【 0 1 2 5 】

[比較例 5]

ポリエステルとメチルエチルケトンの比率 (R / S) を 1 . 0 、に変更したことを除き、実施例 1 と同じ手順にて、顔料の表面全てを 5 n m 以上の樹脂層で覆われ、かつ顔料一次粒子を二個以上含有した顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体 1 3 を得た。また、水系分散体 1 の代わりに水系分散体 1 3 を使用したことを除き、インク 1 と同じ手順でインク 1 3 を調製した。インクジェット評価にてノズル詰まりを多数発生したため、ベタ画像の印字が困難であった。

30

【 0 1 2 6 】

[比較例 6]

スリーワンモーター、アンカー翼、熱電対を備え付けた 0 . 3 L のセパラブルフラスコに、顔料 (P : P i g m e n t) とポリエステル (R : R e s i n) の質量比 (P / R) が 0 . 5 となるように、顔料ブレ分散体 A 6 0 g とポリエステル 3 0 g とを加えて 4 0 で混合攪拌することで顔料分散樹脂溶液を得た。次いで、ポリエステルとメチルエチルケトン (S : S o l v e n t) の比率 (R / S) が 1 . 4 となるように、減圧下メチルエチルケトン除去した後、ポリエステルの有する酸価を中和すべく、トリエチルアミン 1 . 1 g とイオン交換水 7 . 2 g からなるトリエチルアミン水溶液を加えて 0 . 5 時間混合攪拌した。3 5 0 r p m の速度で攪拌しながらイオン交換水 5 7 g を 1 5 m l / m i n の速度で滴下し、2 0 分間攪拌することでエマルジョンを作製した。最後にメチルエチルケトン除去し、目開き 6 7 μ m のナイロン製の網を用いてろ過精製した。イオン交換水により固形量を 3 0 % に調整することで、水系分散体 1 4 を得た。得られた粒子が粗粒であるため、一部詳細な評価には至らなかった。また、インクジェットでは吐出不可能であった。

40

50

【 0 1 2 7 】

[比較例 7]

(マスターバッチ (M B) の調製)

ポリエステル 570 質量部とカーボンブラック (S B X 4 5 、旭カーボン社製、一次粒径 : 22 nm、DBP 吸収量 : 55 mL / 100 g) 430 質量部とをヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で予備混合した後、二軸混練押出機を用いて熔融混練し、次いで破砕することでマスターバッチ (M . B .) を得た。

(水系分散体 15 の調製)

スリーワンモーター、アンカー翼、熱電対を備え付けた 0.3 L のセパラブルフラスコに、マスターバッチ (M . B .) 13 g (構成材料 : 顔料 5.6 g とポリエステル 7.4 g)、ポリエステル 20.6 g、メチルエチルケトン 20 g を加えて 40 で混合攪拌することで、顔料 (P : P i g m e n t) とポリエステル (R : R e s i n) の質量比 (P / R) が 0.2 となる顔料分散樹脂溶液を得た。ポリエステルの有する酸価を中和すべく、カルボキシル基に対して等量のトリエチルアミン 1.0 g を加えて 0.5 時間混合攪拌した。350 rpm の速度で攪拌しながらイオン交換水 65 g を 15 ml / min の速度で滴下し、20 分間攪拌することでエマルションを作製した。最後にメチルエチルケトン除去し、目開き 67 μ m のナイロン製の網を用いてろ過精製した。イオン交換水により固形量を 30 % に調整することで、顔料の表面全てを 5 nm 以上の樹脂層で覆われ、かつ顔料一次粒子を二個以上含有した顔料内包化樹脂粒子を含む水系分散体 15 を得た。

10

(インク 14 の調製)

水系分散体 1 の代わりに水系分散体 15 を使用したことを除き、インク 1 と同じ手順でインク 14 を調製した。

20

【 0 1 2 8 】

[比較例 8]

顔料ブレ分散体 A の代わりに未処理顔料としてカーボンブラック (S B X 4 5 、旭カーボン社製、一次粒径 : 22 nm、DBP 吸収量 : 55 mL / 100 g) を用いたことを除き、実施例 1 と同じ手順にて水系分散体 16 を得た。得られた粒子が粗粒であるため、粒子径評価には至らなかった。また、インクジェットでは吐出不可能であった。

図 3 に、得られた水系分散体 16 の TEM 画像を示す。図 3 の TEM 画像は球形の樹脂エマルション中に顔料が内包されていないことを示している。

30

【 0 1 2 9 】

[比較例 9]

ポリエステルの含有する酸価を中和するのに使用したトリエチルアミンの量が 0.50 当量に変更したことを除き、実施例 1 と同じ手順を実施したが、エマルションを形成することはなかった。

【 0 1 3 0 】

[比較例 10]

顔料内包化樹脂粒子の代わりに、下記のようにしてポリエステル単独樹脂エマルションと水系分散体 17 とを作製し、インク 15 を調製した。

【 0 1 3 1 】

(ポリエステル単独樹脂エマルションの製造)

スリーワンモーター、アンカー翼、熱電対を備え付けた 0.3 L のセパラブルフラスコに、ポリエステル 25 g とメチルエチルケトン 14 g を加え、40 で混合攪拌すること樹脂溶液を得た。次いで、ポリエステルの有する酸価を中和すべく、カルボキシル基に対して等量のトリエチルアミン 0.84 g を加えて 20 分間攪拌した。350 rpm の速度で攪拌しながらイオン交換水 53 g を 15 ml / min の速度で滴下し、20 分間攪拌することでエマルションを作製した。最後にメチルエチルケトン除去し、目開き 67 μ m のナイロン製の網を用いてろ過精製した。イオン交換水により固形量を 30 % に調整し、D50 が 78 nm のポリエステル単独樹脂エマルションを得た。

40

【 0 1 3 2 】

50

(顔料分散剤IIの合成)

1, 6 - ヘキサンジオール (東京化成工業社製) 62.0部を700mlのジクロロメタンに溶解し、ピリジン (東京化成工業社製) 20.7部を加え攪拌をした。この溶液に、100mlのジクロロメタンに2 - ナフタレンカルボニルクロリド (東京化成工業社製) 50.0部を溶解させた溶液を2時間かけて滴下した後、室温で6時間攪拌した。得られた反応溶液を水洗した後、有機層を単離し、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残留物を溶離液としてジクロロメタン/メタノール (体積比で98/2) 混合溶媒を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで化合物を得た。

【0133】

次に、得られた上記化合物42.1部を80mlの乾燥メチルエチルケトンに溶解し、攪拌しながら60の加熱を行った。この溶液に、20mlの乾燥メチルエチルケトンにカレンズMOI (昭和電工社製) 24.0部を溶解させた溶液を1時間かけて滴下した後、70で12時間攪拌した。室温まで冷却した後、溶媒を留去した。残留物を溶離液としてジクロロメタン/メタノール (体積比で99/1) 混合溶媒を用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、モノマーを得た。

【0134】

次に、アクリル酸 (東京化成工業社製) 2.30部、前記モノマー8.54g及び2, 2' - アゾビス (イソブチロニトリル) (東京化成工業社製) 0.31部を100mlのメチルエチルケトンに溶解し、窒素ガス気流下、75の温度条件で5時間攪拌を行った。その後、室温まで冷却した反応溶液をヘキサンを用いて再沈殿を5回繰り返し、共重合体の精製を行った。精製処理後は共重合体をろ別し、減圧乾燥することで[顔料分散剤II]を得た。

【0135】

(水系分散体の調製)

3.8部の顔料分散剤IIを、pHが8.0となるように30.0部のジエタノールアミン水溶液に溶解した。さらにイオン交換水を加え、水溶液の全量を45.0部とした。次に、以下の処方材料を混合し、110mlのガラス製スクリー管瓶に投入後、直径2.0mmのジルコニアボール (ニッカトー社製、YTZボール) 170質量部を投入し、シェーカー (IKA社製、Vibrax VXR basic) に瓶を固定し、1000rpmで24時間分散させた。その後、メディアと分散液をろ別し、平均孔径5.0μmの酢酸セルロースメンブレンフィルターで過することで水系分散体17を作製した。この水系分散体のELSZ-1000におけるD50は120nmであった。また、TEMにて取得した画像からは、顔料の表面全てを樹脂層で覆うような形態は観察されなかった。

・カーボンブラック (SBX45、旭カーボン社製) : 15.0部

・顔料分散剤II水溶液 : 45.0部

図4に比較例10で使用された水系分散体17のTEM図を示す。

【0136】

(インク15の調製)

上記で得られたポリエステル単独樹脂エマルジョンおよび水系分散体17を用い、下記処方のインクを調製し、25における粘度を7.5mPa・sに調整した後、平均孔径100μmのメンブレンフィルターで濾過を行い、インク15を調製した。

比較例10で得られたインクのTEM画像及びSEM画像をそれぞれ図5及び図6に示す。図5のTEM図は、球形の樹脂エマルジョンには顔料が内包されていないことを示している。

「インク処方」

・ポリエステル単独樹脂エマルジョン (固形分として) : 5.375%

・水系分散体17 (固形分として) : 5.375%

・プロピレングリコール (粘度7.5mPa・sに調整) : 約40%

・シリコーン系界面活性剤 : 1.0%

(日信化学工業製シルフェイスSAG503A)

- ・脂肪族ジアルコール系界面活性剤： 0 . 1 %
(日信化学工業製サーフィノール A D 0 1)
- ・水： 残量
(合計： 1 0 0 %)
【 0 1 3 7 】

[評価]

次に、作製した各インクについて、以下のようにして、画像濃度 (O D) を評価した。結果を表 1 に示した。

【 0 1 3 8 】

< 画像出力方法 >

インクジェットプリンター (リコー製 I P S i O G X e 5 5 0 0) の外装を外し、背面マルチ手差しフィーダーを取り付け、印字ヘッドを含めたインク供給経路に純水を通液することで洗浄し、洗浄液が着色しなくなるまで十分に通液して洗浄液を装置から抜き切って評価用印字装置とした。

また、調製したインクを、インクカートリッジに充填し評価用インクカートリッジとした。充填動作を行わせ、全ノズルに評価インクが充填され異常画像が出ないことを確認し、プリンタ添付のドライバで光沢紙きれいモードを選択後、ユーザー設定でカラーマッチング o f f を印字モードとした。このモードでベタ画像の記録媒体上へのインク付着量が $20 \text{ g} / \text{m}^2$ となるようにヘッドの駆動電圧を変更することで吐出量を調整した。記録媒体は、ルミアートグロス 1 3 0 を用いた。

【 0 1 3 9 】

< 画像濃度 >

上記画像出力方法にてベタ画像を印刷し、室温 (2 5) にて 1 日、および 1 0 0 のオープンにて 5 分間加熱乾燥させた画像をそれぞれ作製した。

印字画像の下に、白色の普通紙を置いた状態で、分光測色濃度計 X - R i t e 9 3 9 を用いて全濃度を測色し、K の値を画像濃度とした。

また、2 5 乾燥により得られる画像濃度と 1 0 0 乾燥にて得られた画像濃度の差 ($O D = 2 5 \text{ 乾燥により得られた画像の } O D - 1 0 0 \text{ 乾燥により得られた画像の } O D$) を算出し、 O D に関しては以下評価基準にて分類した。

○ : 0 未満

: 0

x : 0 より大きい

【 0 1 4 0 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実施例								比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
インクNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	-	14	-	15	-
水系分散体No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	-	17
ポリエスデル種類	α	α	α	α	α	β	α	α	γ	α	α	α	α	α	α	α	α	
顔料/樹脂種類	A	A	A	A	D	A	A	A	A	A	B	C	A	A	A	MB	未処理	A
顔料/樹脂 (P/R)	0.5	0.5	0.2	0.35	0.55	0.5	0.5	0.6	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.2	0.5
樹脂/溶剤 (R/S)	1.4	2	1.8	1.4	1.4	1.8	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1	1.4	1.4	1.4	1.4	-
樹脂当量 (eq.)	1	1	1	1	1	1	0.75	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.5	-
体積基準 D50(nm)	130	80	78	100	130	88	160	150	90	1300	72	930	890	2500	350	-	-	-
アスベクト比	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2	1.1	1.3	1.3	1.7	1.2	-	1.6	1.3	1.3	1.6	-	-	-
顔料内包化樹脂粒子の存在率(%) (TEM)	89	70	23	48	80	73	79	65	8	48	0	11	21	9	32	0	-	0
顔料露出率(%) (SEM)	3	0	0	0	4	0	5	6	15	4	16	4	4	11	0	9	-	17
OD (25℃乾燥)	1.9	1.9	1.8	1.8	2	1.6	1.8	1.9	1.4	-	1.9	-	-	-	1.7	-	-	2
OD (100℃乾燥)	2.1	2.3	1.9	2.1	2.1	2.2	2	2	1.2	-	1.8	-	-	-	1.7	-	-	1.5
表面粗さ(nm) (100℃乾燥)	7	4	3	4	8	4	9	10	30	-	16	-	-	-	10	-	-	79
40D	○	○	○	○	○	○	○	○	×	-	×	-	-	-	△	-	-	×

【符号の説明】

【 0 1 4 1 】

- 1 印刷装置
- 10 搬入部
- 11 搬入トレイ
- 12 給送装置
- 13 レジストローラ対
- 20 印刷部
- 21 シート搬送装置

10

20

30

40

50

2 2	液体吐出部	
2 3、2 3 A、2 3 B、2 3 C、2 3 D、2 3 E、2 3 F	吐出ユニット	
3 0	乾燥部	
3 1	吸引搬送機構部	
3 2	乾燥機構部	
4 0	搬出部	
4 1	搬出トレイ	
5 0	前処理部	
5 1	処理液収容器	
5 2	塗布ローラ	10
5 3	ローラ	
P	シート材	
4 0 0	画像形成装置	
4 0 1	画像形成装置の外装	
4 0 1 c	装置本体のカバー	
4 0 4	カートリッジホルダ	
4 1 0	メインタンク	
4 1 0 k、4 1 0 c、4 1 0 m、4 1 0 y	ブラック (K)、シアン (C)、マゼンタ (M)、イエロー (Y) の各色用のメインタンク	
4 1 1	インク収容部	20
4 1 3	インク排出口	
4 1 4	収容容器ケース	
4 2 0	機構部	
4 3 4	吐出ヘッド	
4 3 6	供給チューブ	
【 0 1 4 2 】		
本発明は下記の (1) の水系分散体に係るものであるが、次の (2) ~ (8) を実施の形態として含む。		
(1) エマルション樹脂粒子を分散質として含有する水系分散体であって、		
前記エマルション樹脂粒子は、無機顔料を内包した顔料内包化エマルション樹脂粒子を含み、		30
前記顔料内包化エマルション樹脂粒子はレーザー回折散乱法により得られる体積基準の累積 5 0 % 粒子径 (D 5 0) が 4 0 n m 以上 3 0 0 n m 以下であり、かつ、平均アスペクト比が 1 . 0 ~ 1 . 5 であることを特徴とする水系分散体。		
(2) 前記無機顔料がカーボンブラックである、上記 (1) に記載の水系分散体。		
(3) 前記水系分散体における前記無機顔料と樹脂との質量比 (顔料 / 樹脂) が 0 . 2 0 ~ 0 . 7 5 であり、以下の条件にて算出される顔料露出率が 8 % 以下である、上記 (1) 又は (2) に記載の水系分散体。		
(顔料露出率算出条件)		
顔料内包化エマルション樹脂粒子を含む水系分散体を、固形分濃度が 1 0 . 7 5 質量% となるように調製する。次いで、前記水系分散体を塗工紙に塗工し、2 5 で乾燥して得られた膜を導電性処理せずに走査型電子顕微鏡 (加速電圧 0 . 7 5 k V、反射電子検出器、倍率 2 0 0 0 0 倍) にて観察する。観察像の二値化によって顔料面積を算出し、塗工膜表面の顔料が占める割合を顔料露出率とする。		40
(4) 5 0 n m 以上の前記エマルション樹脂粒子中の前記顔料内包化エマルション樹脂粒子の個数の比率が 3 0 % 以上である、上記 (1) ~ (3) のいずれか 1 項に記載の水系分散体。		
(5) 前記エマルション樹脂粒子がポリエステルを含む、上記 (1) ~ (4) のいずれか 1 項に記載の水系分散体。		
(6) 前記ポリエステルがカルボキシル基を有し、自己乳化型樹脂であることを特徴とす		
		50

る上記(5)に記載の水系分散体。

(7)上記(1)~(6)のいずれか1項に記載の水系分散体を製造する方法であって、下記工程1~工程4を含むことを特徴とする水系分散体の製造方法。

工程1: 顔料、顔料分散剤及び有機溶剤を混合し、顔料の体積基準の累積50%粒子径(D50)が10nm以上150nm以下である顔料プレ分散体を得る工程

工程2: 工程1で得られた顔料プレ分散体と樹脂とを混合して、顔料分散樹脂溶液を得る工程

工程3: 工程2で得られた顔料分散樹脂溶液と水とを混合して、顔料を樹脂で内包化した顔料内包化エマルション樹脂粒子を含む分散液を得る工程

工程4: 工程3で得られた顔料内包化エマルション樹脂粒子を含む分散液から有機溶剤を除去して顔料内包化エマルション樹脂粒子を含む水系分散体を得る工程

(8)上記(1)乃至(6)のいずれか1項に記載の水系分散体を成分として含有することを特徴とするインク。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0143】

【特許文献1】特開2016-196621号公報

【特許文献2】特開2002-322396号公報

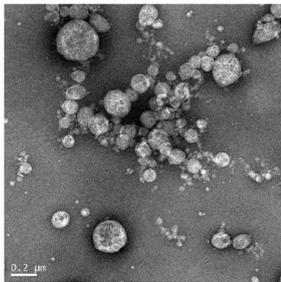
【特許文献3】特開2019-99819号公報

【特許文献4】特開2005-120136号公報

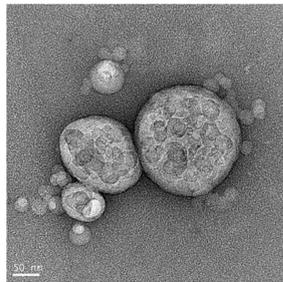
【図面】

【図1】

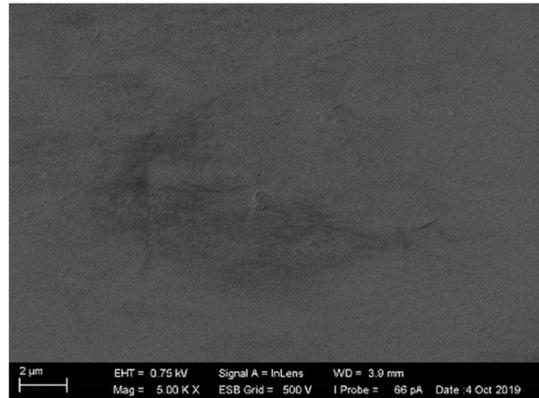
【図2】



1A



1B



10

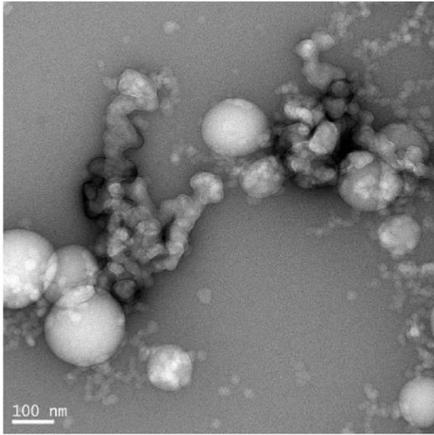
20

30

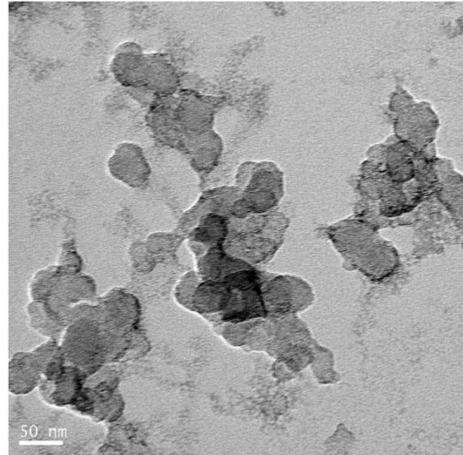
40

50

【 図 3 】

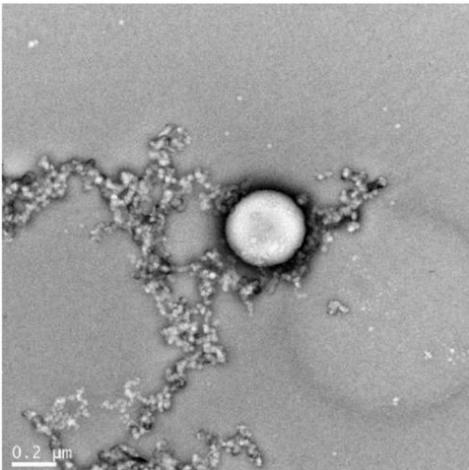


【 図 4 】

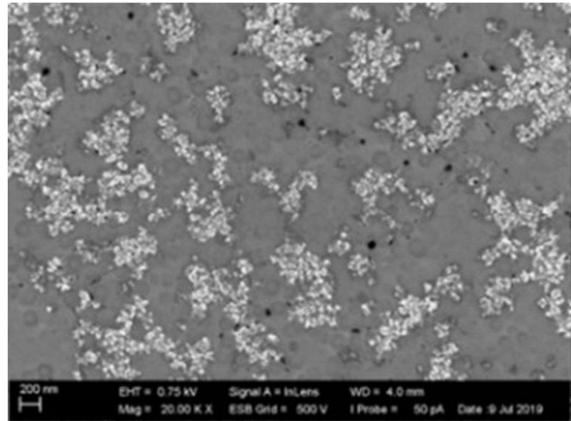


10

【 図 5 】



【 図 6 】



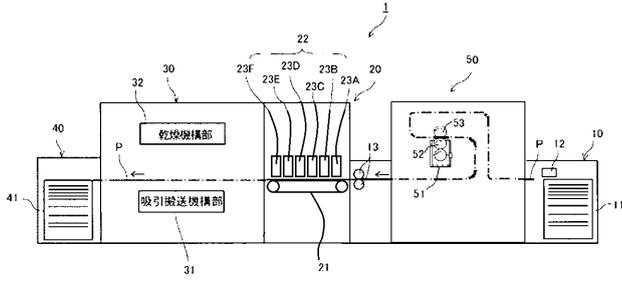
20

30

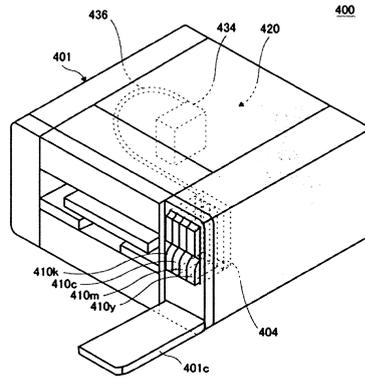
40

50

【 図 7 】

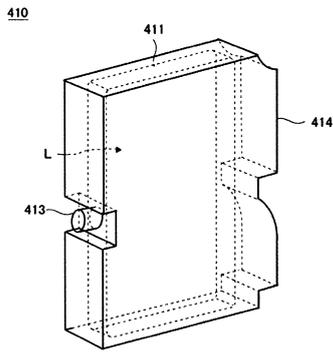


【 図 8 】



10

【 図 9 】



20

30

40

50

フロントページの続き

Fターム(参考)

EE43 FF03 FF05 FF15

4J039 AE06 BA04 BE01 BE12 CA06 DA02 EA19 EA42 EA46 GA24