(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2010-47727
(P2010-47727A)
(43)公開日　平成22年3月4日(2010.3.4)

(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	101Y	4J039

審査請求 未請求　請求項の数 5　OL　（全 23 頁）

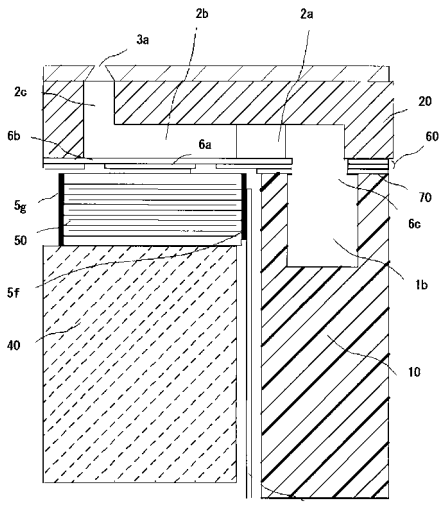
(21)出願番号　特願2008-215350 (P2008-215350)
(22)出願日　平成20年8月25日 (2008.8.25)

(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
(74)代理人　100094466
弁理士　友松　英爾
(74)代理人　100116481
弁理士　岡本　利郎
(72)発明者　松山　彰彦
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　井上　智博
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内

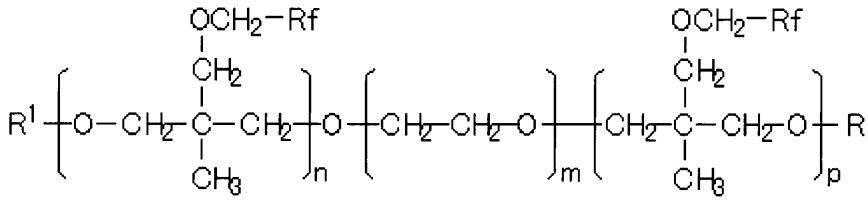
最終頁に続く

(54)【発明の名称】インクジェット記録用インク、該インクを用いた記録方法及び記録物

(57)【要約】
【課題】乾燥インクの付着や固着に伴う撥インク性の低下による吐出不良を改善し、信頼性の高い状態で使用することができるインクジェット記録用インク、該インクを用いたインクジェット記録方法、インクカートリッジ及び記録物の提供。
【解決手段】インクに刺激を印加し、該インクを飛翔させて画像を記録するインク飛翔手段を少なくとも有するインクジェット記録装置で用いられるインクであって、少なくとも色材顔料、樹脂エマルジョンA及びB、フッ素系界面活性剤、水溶性溶剤、及び水を含有し、樹脂エマルジョンAがエステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョンからなり、樹脂エマルジョンBがエーテル系ウレタン樹脂エマルジョンからなることを特徴とするインクジェット記録用インク。
【選択図】図１

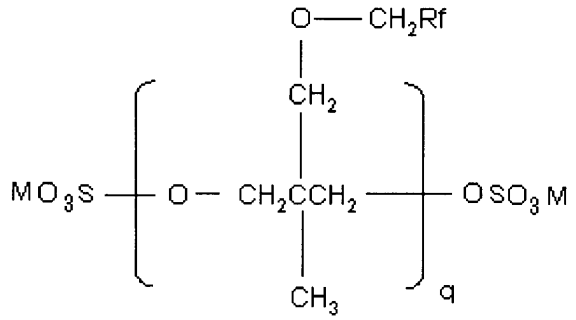


【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも色材顔料、樹脂エマルジョンＡ及びＢ、フッ素系界面活性剤、水溶性溶剤、及び水を含有し、樹脂エマルジョンＡがエステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョンからなり、樹脂エマルジョンＢがエーテル系ウレタン樹脂エマルジョンからなることを特徴とするインクジェット記録用インク。
【請求項２】
前記フッ素系界面活性剤が、下記構造式（１）、構造式（２）、構造式（３）の何れかで表される化合物を含有する請求項１に記載のインクジェット記録用インク。
【化１】



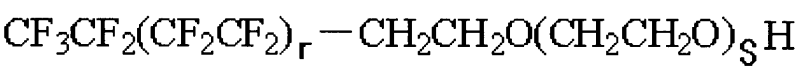
構造式（１）

上記式中、Ｒ^{1}は水素、アルキル基、アシル基の何れかを表し、Ｒｆは－ＣＦ$_{3}$、又は－ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{3}$を表し、ｍは１０～３０の整数であり、ｎ、ｐはｎ＋ｐ＝４～１０を満たす正の整数である。
【化２】



構造式（２）

上記式中、Ｍはアルカリ金属、アンモニウム、ホスホニウム、アルカノールアミンの何れかを表し、Ｒｆは－ＣＦ$_{3}$、又は－ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{3}$を表し、ｑは４～１０の整数である。
【化３】



構造式（３）

上記式中、ｒは０～１０の整数、ｓは０～４０の整数である。
【請求項３】
フッ素系樹脂からなる撥インク層を有するインクジェットヘッドを備えたインクジェット記録装置を用い、請求項１又は２記載のインクジェット記録用インクを吐出することを特徴とするインクジェット記録方法。
【請求項４】
請求項１又は２記載のインクジェット記録用インクを収容したインクカートリッジ。
【請求項５】
請求項１又は２記載のインクジェット記録用インクを用いて記録された記録物。
【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、該インクを用いたインクジェット記録方法、インクカートリッジ及び記録物に関する。

【背景技術】

【０００２】

インクジェット記録に使用されるインクは、水を主成分とし、これに着色剤や湿潤剤を含有したものが一般的である。着色剤には主に染料が用いられているが、該染料系インクの場合、画像の耐光性、耐水性等が劣り、特に普通紙については問題がある。

そこで、近年、着色剤に顔料を用いたインクが使用され始め、前記耐光性等の欠点は大きく改善されてきている。しかし、顔料系インクには、長期間静置すると顔料粒子の凝集に伴う沈降や粘度上昇が発生してしまうという保存安定性の問題がある。

この課題を解消するため、特許文献１には、フッ素系界面活性剤及びエーテル系ウレタン樹脂エマルジョンを含むインクジェット記録用インクが提案されているが、保存安定性は向上するものの、インクジェット記録装置のヘッドノズル面に乾燥インクが付着（固着）するという問題が発生するため、実用化のためには更なる改善が必要であった。

【０００３】

一方、インクジェット記録装置のヘッドでは、ノズルの吐出面側に撥インク層を形成して表面の均一性を高め吐出安定性を確保することが行なわれている。撥インク層の材料は色々あるが、低表面張力のインクや付着性の高いインクに対しては、極めて撥インク性の高い撥インク層が必要である。

そこで、撥インク性の高い撥インク層として、フッ素系シランカップリング剤を含有する層を形成したインクジェットヘッドが知られている（特許文献２など）。

しかし、このようなフッ素系シランカップリング剤を含有する撥インク層がノズル面に形成されたインクジェットヘッドに対し、上記フッ素系界面活性剤及びエーテル系ウレタン樹脂エマルジョンを含有する従来のインクジェット記録用インクを用いると、ノズル面にインクが固着してしまう。これは、インク中のフッ素系界面活性剤が、同じフッ素系の材料（フッ素系シランカップリング剤）で構成された撥インク層に吸着しやすく、フッ素系界面活性剤が撥インク層に吸着すると、その部分の撥インク性が低下し、そこにエーテル系ウレタン樹脂エマルジョンが沈着するためであると考えられる。

【０００４】

【特許文献１】特開２００７－６３３１６号公報

【特許文献２】特開平６－２１０８５７号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明はこのような状況に鑑みてなされたもので、乾燥インクの付着や固着に伴う撥インク性の低下による吐出不良を改善し、信頼性の高い状態で使用することができるインクジェット記録用インク、特に極めて高い撥インク性を有するフッ素系シランカップリング剤を含むノズル撥インク層に対しても有効なインクジェット記録用インクの提供を目的とする。また、該インクを用いたインクジェット記録方法、インクカートリッジ及び記録物の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

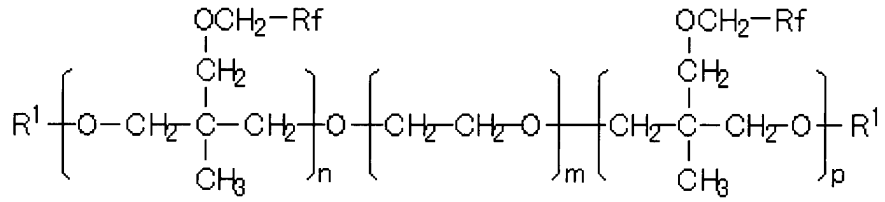
【０００６】

上記課題は次の１）～５）の発明によって解決される。

１）　少なくとも色材顔料、樹脂エマルジョンＡ及びＢ、フッ素系界面活性剤、水溶性溶剤、及び水を含有し、樹脂エマルジョンＡがエステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョンからなり、樹脂エマルジョンＢがエーテル系ウレタン樹脂エマルジョンからなることを特徴とするインクジェット記録用インク。

２）　前記フッ素系界面活性剤が、下記構造式（１）、構造式（２）、構造式（３）の何れかで表される化合物を含有する１）に記載のインクジェット記録用インク。

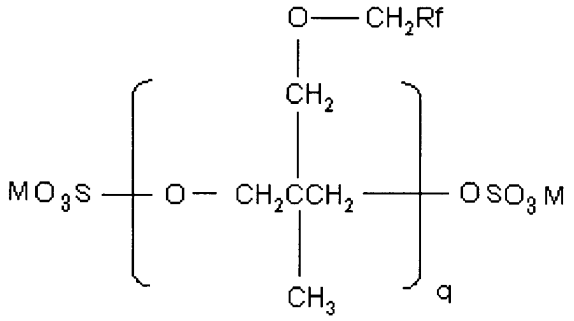
【化４】



構造式（１）

上記式中、Ｒ^{1}は水素、アルキル基、アシル基の何れかを表し、Ｒｆは－ＣＦ$_{3}$、又は－ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{3}$を表し、ｍは１０～３０の整数であり、ｎ、ｐはｎ＋ｐ＝４～１０を満たす正の整数である。

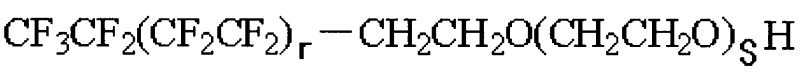
【化５】



構造式（２）

上記式中、Ｍはアルカリ金属、アンモニウム、ホスホニウム、アルカノールアミンの何れかを表し、Ｒｆは－ＣＦ$_{3}$、又は－ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{3}$を表し、ｑは４～１０の整数である。

【化６】



構造式（３）

上記式中、ｒは０～１０の整数、ｓは０～４０の整数である。

３）　フッ素系樹脂からなる撥インク層を有するインクジェットヘッドを備えたインクジェット記録装置を用い、１）又は２）記載のインクジェット記録用インクを吐出することを特徴とするインクジェット記録方法。

４）　１）又は２）記載のインクジェット記録用インクを収容したインクカートリッジ。

５）　１）又は２）記載のインクジェット記録用インクを用いて記録された記録物。

【０００７】

以下、上記本発明について詳しく説明する。

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、フッ素系界面活性剤と、エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョンＡ、エーテル系ウレタン樹脂エマルジョンＢを併用することにより保存安定性を確保でき、フッ素系シランカップリング剤を含む撥インク層を有するインクジェットヘッドに対しても固着が発生しないため乱れのない高画質な画像実現できることを見出し、本発明に至った。

とりわけ、エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョンＡをインク中に含有させることにより、フッ素系シランカップリング剤を含む撥インク層を有するインクジェットヘッドに対しても固着の発生を防止することが可能となった。加えて、エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョンＡは保存安定性を向上させる効果も併せ持つため、エーテル系ウレタン樹脂エマルジョンＢだけでは不充分な保存安定性を補うことにより格段に高い安定性が実現できた。

【０００８】

本発明のインクは、上記のように、色材顔料、エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、フッ素系界面活性剤（浸透剤）、水溶性溶剤、及び水を含有するが、更に、分散剤、アクリル系樹脂エマルジョン、水溶性溶剤（湿潤剤）、離型剤、ｐＨ調整剤、その他の添加剤を含有してもよい。

次に、本発明のインクの各成分について説明する。

＜色材顔料＞

本発明で用いられる顔料としては、有機顔料としてアゾ系、フタロシアニン系、アントラキノン系、ジオキサジン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ペリレン系、イソインドレノン系、アニリンブラック、アゾメチン系、ローダミンＢレーキ顔料等が挙げられ、無機顔料としてカーボンブラック、酸化鉄、酸化チタン、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、紺青、カドミウムレッド、クロムイエロー、金属粉等が挙げられる。

【０００９】

具体的には、ブラック顔料として、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等のカーボンブラック（Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック７）類；銅酸化物、鉄酸化物（Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック１１）、酸化チタン等の金属酸化物類；アニリンブラック（Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック１）等の有機顔料が挙げられる。

イエロー顔料としてはＣ．Ｉ．ピグメントイエロー１（ファストイエローＧ）、２、３、１２（ジスアゾイエローＡＡＡ）、１３、１４、１６、１７、２０、２３、２４、３４、３５、３７、４２（黄色酸化鉄）、５３、５５、７３、７４、７５、８１、８３（ジスアゾイエローＨＲ）、８６、９３、９５、９７、９８、１００、１０１、１０４、１０８、１０９、１１０、１１４、１１７、１２０、１２５、１２８、１２９、１３７、１３８、１３９、１４７、１４８、１５０、１５１、１５３、１５４、１５５、１６６、１６８、１８０、１８５等が挙げられる。

【００１０】

マゼンタ顔料としてはＣ．Ｉ．ピグメントレッド１、２、３、５、７、９、１２、１７、２２（ブリリアントファーストスカーレット）、２３、３１、３８、４８：１〔パーマネントレッド２Ｂ（Ｂａ）〕、４８：２〔パーマネントレッド２Ｂ（Ｃａ）〕、４８：３〔パーマネントレッド２Ｂ（Ｓｒ）〕、４８：４〔パーマネントレッド２Ｂ（Ｍｎ）〕、４９：１、５２：２、５３：１、５７：１（ブリリアントカーミン６Ｂ）、６０：１、６３：１、６３：２、６４：１、８１（ローダミン６Ｇレーキ）、８３、８８、９２、９７、１０１（べんがら）、１０４、１０５、１０６、１０８（カドミウムレッド）、１１２、１１４、１２２（ジメチルキナクリドン）、１２３、１４６、１４９、１６６、１６８、１７０、１７２、１７５、１７６、１７８、１７９、１８０、１８４、１８５、１９０、１９２、１９３、２０２、２０９、２１５、２１６、２１７、２１９、２２０、２２３、２２６、２２７、２２８、２３８、２４０、２５４、２５５、２７２等が挙げられる。

シアン顔料としてはＣ．Ｉ．ピグメントブルー１、２、３、１５（銅フタロシアニンブルーＲ）、１５：１、１５：２、１５：３（フタロシアニンブルーＧ）、１５：４、１５：６（フタロシアニンブルーＥ）、１６、１７：１、２２、５６、６０、６３、６４、バットブルー４、バットブルー６０等が挙げられる。

【００１１】

また中間色としてはレッド、グリーン、ブルー用としてＣ．Ｉ．ピグメントレッド１７７、１９４、２２４、Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ１６、３６、４３、５１、５５、５９、６１、７１、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット３、１９、２３、２９、３０、３７、４０、５０、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン７、３６等が挙げられる。

上記の顔料のうち、ブラック顔料としては特にカーボンブラックが好ましく、ファーネス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックで、１次粒子の平均粒径が１５～４０ｎｍ、ＢＥＴ吸着法による比表面積が５０～３００ｍ^2／ｇ、ＤＢＰ吸油量が４０～１５０ｍｌ／１００ｇ、揮発分が０．５～１０％、ｐＨ２～９のものが使用され、特にｐＨ６以下の酸性カーボンブラックが高濃度で好ましい。

カラー顔料としては特にピグメントイエロー１３、１７、５５、７４、９３、９７、９８、１１０、１２８、１３９、１４７、１５０、１５１、１５４、１５５、１８０、１８５、ピグメントレッド１２２、２０２、２０９、ピグメントブルー１５：３、１５：４が好ましい。

【００１２】

顔料の平均粒径は特に限定されないが、２０～２００ｎｍが好ましく、３０～１５０ｎｍがより好ましく、５０～１００ｎｍが更に好ましい。平均粒径が２００ｎｍを超えると印写画像の彩度が低下するのみならず、インク保存時の増粘凝集や印写時のノズルの詰まりが生じやすくなる。また、顔料の粒径が２０ｎｍ未満では耐光性が低下するのみならず保存安定性も悪化する傾向がある。

本発明でいう顔料の平均粒径は、日機装社製マイクロトラックＵＰＡ－１５０を用い、測定サンプル中の顔料濃度が０．０１重量％になるように純水で希釈したサンプルを用い、粒子屈折率１．５１、粒子密度１．４ｇ／ｃｍ^3、溶媒パラメーターに純水のパラメーターを用い、２３℃で測定した５０％平均粒径（Ｄ５０）のことである。

インク中の顔料濃度は、２～１５重量％が好ましく、３～１２重量％がより好ましく、４～１０重量％が更に好ましい。２重量％未満では着色力が不十分であるため画像の鮮やかさに劣る傾向があり、１５重量％を超えるとインクの保存安定性が低下するのみならず画像がくすむ傾向がある。

【００１３】

＜分散剤＞

顔料を分散させるには通常、分散剤を用いる。このような分散剤としては、ノニオン系又はアニオン系の界面活性剤系分散剤が挙げられ、顔料種別あるいはインク処方に応じて適宜選択できる。

ノニオン系界面活性剤としてはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等の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オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の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－α－ナフチルエーテル、ポリオキシエチレン－β－ナフチルエーテル、ポリオキシエチレンモノスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンモノスチリルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンジスチリルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロック共重合体等が挙げられる。

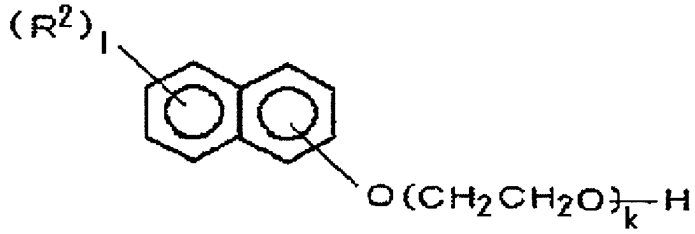
また、上記の界面活性剤のポリオキシエチレンの一部をポリオキシプロピレンに置き換えた界面活性剤やポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の芳香環を有する化合物をホルマリン等で縮合させた界面活性剤も使用できる。

【００１４】

ノニオン系界面活性剤としてはＨＬＢが１２～１９．５のものが好ましく、１３～１９のものがより好ましい。ＨＬＢが１２未満では、界面活性剤の分散媒へのなじみが悪いため分散安定性が悪化する傾向があり、ＨＬＢが１９．５を超えると界面活性剤が顔料に吸着しにくくなるため、やはり分散安定性が悪化する傾向がある。

本発明においては、下記構造式（４）で表されるノニオン系分散剤が特に優れており、顔料分散インクの保存安定性を向上させることができる。

【化７】



構造式（４）

上記構造式中、Ｒ^{2}は炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアラルキル基、又はアリル基を表し、ｌは０～７の整数であり、ｋは２０～８０の整数である。

【００１５】

アニオン系界面活性剤としては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フェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンモノスチリルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンモノスチリルフェニルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルカルボン酸塩、ポリオキシエチレンモノスチリルフェニルエーテルカルボン酸酸塩、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルカルボン酸酸塩、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物、メラニンスルホン酸塩ホルマリン縮合物、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、スルホコハク酸アルキル二塩、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸二塩、アルキルスルホ酢酸塩、α－オレフィンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、Ｎ－アシルアミノ酸塩、アシル化ペプチド、石鹸等が挙げられる。これらの中でも、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フェニルエーテル、ポリオキシエチレンジスチリルフェニルエーテルの硫酸塩又はリン酸塩が特に好ましい。

界面活性剤系分散剤の添加量は顔料の１０～５０重量％が好ましい。１０重量％未満では顔料分散体及びインクの保存安定性が低下するか分散に極端に時間がかかるし、５０重量％を超えるとインクの粘度が高くなりすぎるため吐出安定性が低下する傾向がある。

【００１６】

＜ウレタン樹脂エマルジョンＡ、Ｂ＞

本発明におけるウレタン樹脂エマルジョンは、少なくともポリイソシアネートと、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール等を重合させたものである。

ポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、４，４′－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート化合物；キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート化合物；トルイレンジイソシアネート、フェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；これらジイソシアネートの変性物（カルボジイミド、ウレトジオン、ウレトイミン含有変成物など）等が挙げられる。

【００１７】

ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

ポリエステルポリオールとしては、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリネオペンチルアジペート、ポリ－３－メチルペンチルアジペート、ポリエチレン／

ブチレンアジペート、ポリネオペンチル／ヘキシルアジペート等が挙げられる。
ポリラクトンポリオールとしては、ポリカプロラクトンジオール、ポリオメガ－ヒドロキシカプロン酸ポリオール等が挙げられる。
ポリカーボネートポリオールとしては、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール及び／又は１，６－ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール又はテトラエチレングリコールのようなジオールと、ホスゲン、ジフェニルカーボネートのようなジアリールカーボネート又はエチレンもしくはプロピレンカーボネートのような環状カーボネートとの反応から得られる生成物のような、それ自体、公知であるものが含まれる。上述のポリエステル又はポリラクトンとホスゲン、ジアリールカーボネート又は環状カーボネートとから得られるポリエステルカーボネートもまた好適である。

【００１８】
上記のウレタン樹脂エマルジョンのうち、ウレタン樹脂エマルジョンＡはエステル・エーテル系であり、ウレタン樹脂エマルジョンＢはエーテル系であることが必要である。
ウレタン樹脂エマルジョンＡがエステル・エーテル系以外の場合には、フッ素系シランカップリング剤を含む撥インク層を有するインクジェットヘッドに乾燥したインクが固着するという問題が生じる。インクジェットヘッドのノズル面に固着した乾燥インクは、ワイパーによる掻き落としによっても取れないため、その部分の撥インク性が低下し、それがノズル孔に近い場合には吐出方向が乱れてしまう。
一方、ウレタン樹脂エマルジョンＢがエーテル系以外の場合には、十分な保存安定性が確保できないため高温保存時にインクの凝集、増粘や粘度低下が生じやすい傾向がある。
ウレタン樹脂エマルジョンＡ又はＢとしては、スルホニル基、カルボキシル基、ポリエチレンオキサイドのような親水基を有する自己乳化型ウレタン樹脂エマルジョンが好ましく、カルボキシル基を有する自己乳化型ウレタン樹脂エマルジョンが特に好ましい。ウレタン樹脂エマルジョンに親水基を導入することにより更なる保存安定性の向上を図ることができる。ウレタン樹脂エマルジョンに親水基を導入する方法としては、合成の際にジメチロール酢酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸等のモノマーを添加、共重合する方法が挙げられる。

【００１９】
カルボキシル基又はスルホニル基を有する自己乳化型ウレタン樹脂エマルジョンを使用する場合、インク中においてウレタン樹脂の水性媒体への分散性を高めるために塩基性化合物を含有させても良い。このような塩基性化合物としては、その配合により上記ウレタン樹脂を後述する水性媒体に分散することができるものであれば特に限定されず、一般に使用されているものを使用できる。その具体例としてはブチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン；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、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン；モルホリン、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、アミノメチルプロパンジオール、アミノエチルプロパンジオール、コリン等が挙げられる。また塩基性化合物としてトリスヒドロキシメチルアミノメタン、グッドバッファー等の緩衝剤を用いてもよい。これらの塩基性化合物は、単独で又は２種以上を混合して用いることができる。
塩基性化合物の添加量は、使用するウレタン樹脂の物性や使用量、インクとして適したｐＨに応じて適宜設定される。

【００２０】
ウレタン樹脂エマルジョンＡ又はＢの製造方法としては、イソシアネート基と反応しない低沸点溶剤（アセトン等）中でイソシアネート末端プレポリマーを合成し、ジアミン、ポリオールなどで親水基を導入後、水で希釈して相転換させ、溶剤は留去させてウレタンディスパージョンを得る溶液法、親水基を導入したイソシアネート基末端プレポリマーを最初に合成し、水中に分散後、アミンで鎖延長を行うプレポリマー法、その他ホットメルト法、ウレタンプレポリマーを乳化剤水溶液中で媒体である水を鎖延長剤として使用する方法、疎水性ポリオールと芳香族ポリイソシアネートから得られる遊離イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの芳香環をスルホン化する工程を経る方法、ブロックイソ

シアネートを使用する方法等、色々と知られているが、特に限定されるものではない。
また、プレポリマー法を採用する場合に、低分子量のポリヒドロキシ化合物を用いてもよく、その例としては、上記のポリエステルジオールの原料として挙げたグリコール及びアルキレンオキシド低モル付加物、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の３価アルコール、そのアルキレンオキシド低モル付加物などが挙げられる。
水系ウレタン樹脂の場合、有機溶剤相で作成したウレタンプレポリマーを転相・乳化し水相で更に鎖延長させる方法が一般的に知られている。この際の鎖伸長剤としてはジアミン等のポリアミン類が一般的である。具体的には、ウレタンプレポリマー中の、ジメチロールアルカン酸に由来する酸基を中和した後又は中和しながら水延長又はジ若しくはトリアミン延長する。アミン延長の際に鎖伸長剤として使用するポリアミン類としては、ジアミン又はトリアミンが挙げられ、その具体例としてはヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン等が挙げられる。
【００２１】
インク中のウレタン樹脂エマルジョンは、ウレタン樹脂エマルジョンＡの含有量がウレタン樹脂エマルジョンＢの含有量以下であることが好ましい。なお、本発明における含有量とはインク中の固形分濃度のことである。Ａの含有量よりもＢの含有量の方が少ないとノズル面固着が発生し、吐出不良となる場合がある。
ウレタン樹脂エマルジョンＡとＢの含有割合は、Ａ：Ｂ＝１：１～１：１０が好ましく、１：１．５～１：５が更に好ましい。Ｂの含有割合が１：１よりも少ないと保存安定性が低下する傾向があり、Ｂの含有割合が１：１０を超えるとノズル面固着を防止しにくくなる。
顔料に対するウレタン樹脂エマルジョンＡの含有量は３～２０重量％が好ましく、５～１５重量％が更に好ましい。３重量％未満では十分なノズル面固着防止効果が得られず、２０重量％を越えるとインクの粘度が高くなりすぎるため吐出安定性が劣る傾向がある。
【００２２】
インク中の固形分濃度の総量は６～２５重量％が好ましく、７～２０重量％がより好ましく、８～１５重量％が更に好ましい。総量が６重量％未満では印写画像のにじみが大きくなる傾向があり、２５重量％を超えると保存安定性が劣化する傾向がある。
上記固形分濃度の総量とはインク中に含まれる水や水溶性有機溶剤等の混合物に溶けない成分の総量のことであり、顔料や樹脂エマルジョン等が含まれる。インク中の固形分濃度の総量を割り出す方法は、インクを遠心分離機にかけ固形分を沈降又は浮遊させて分離し、重量を計測する方法、又はインクに凝集剤を添加して固形分を凝集させ、インクから分離して重量を計測する方法、等が挙げられる。
【００２３】
＜アクリル系樹脂エマルジョン＞
インクを紙等の媒体に印字した場合の画像の耐擦過性や耐水性の向上を目的としてアクリル系樹脂エマルジョンを用いてもよい。その例としては、以下に挙げる重合性モノマーを、単独で又は二種類以上組み合わせて重合させた樹脂エマルジョンが挙げられる。
重合性モノマー：スチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、α－メチルスチレン、ｐ－エチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ｐ－クロルスチレン、ジビニルベンゼン等のビニル系芳香族炭化水素；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸－ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸－ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸－ｔ－ブチル、アクリル酸－ｎ－ペンチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸－３－（メチル）ブチル、アクリル酸－２－エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸－ｎ－プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸－ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸－ｔ－ブチル、メタクリル酸－ｎ－ペンチル、メタクリル酸イソペンチル、メタクリル酸ネオペンチル、メタ

クリル酸－３－（メチル）ブチル、メタクリル酸－２－エチルヘキシル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル等の（メタ）アクリル酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸；（メタ）アクリルアミド、Ｎ－置換マレイミド、無水マレイン酸、（メタ）アクリロニトリル、ビニルケトン、酢酸ビニル、塩化ビニリデン等。

【００２４】

上記アクリル系樹脂エマルジョンは、表面にイオン性基を含有することによって優れた水分散性を発現する。このようなイオン性基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基及びホスフィン酸基、もしくはこれらのアルカリ金属塩基やアンモニウム塩基、又は第１級～第３級アミン基等を挙げることができ、カルボン酸アルカリ金属塩基、カルボン酸アンモニウム塩基、スルホン酸アルカリ金属塩基及びスルホン酸アンモニウム塩基が好ましく、特にスルホン酸アルカリ金属塩基及びスルホン酸アンモニウム塩基が水分散安定性の点で好ましい。イオン性基の導入は、樹脂合成時に、イオン性基を有する単量体を添加することにより行われる。

塩としてはアンモニウム系イオン、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｃｕ、Ｆｅイオン等の塩が挙げられ、好ましいものはＬｉ、Ｋ又はＮａ塩である。

【００２５】

＜浸透剤＞

浸透剤をインクに添加することにより、表面張力が低下し、紙等の記録媒体にインク滴が着弾した後の記録媒体中への浸透が速くなるため、フェザリングやカラーブリードを軽減することができる。本発明では浸透剤としてフッ素系界面活性剤を用いるが、適正な表面張力の範囲は２０～３０ｍＮ／ｍである。

インク中のフッ素系界面活性剤の添加量は、０．０５～２０重量％、好ましくは０．１～１０重量％であるが、特に限定されるものではない。フッ素系界面活性剤の例としては、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルベタイン、パーフルオロアルキルアミンオキサイド化合物等が挙げられ、前記構造式（１）～（３）で表される構造のものが特に信頼性の観点からも好ましい。

構造式（１）のＲ１におけるアルキル基としては、炭素数４までのメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基が有用であり、アシル基としては、ＨＣＯ－（ホルミル基）、CH_3CO－（アセチル基）、CH_3CH_2CO－（プロピニオル基）、$CH_3[CH_2]_2CO$－（ブチリル基）、$(CH_3)_2CHCO$－（イソブチリル基）が有用である。

構造式（２）のＭにおけるアルカリ金属としては、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋが有用であり、アルカノールアミンとしては、メタノールアミン、エタノールアミンが有用である。

【００２６】

フッ素系界面活性剤として市販されているものを挙げると、サーフロンＳ－１１１，Ｓ－１１２，Ｓ－１１３，Ｓ１２１，Ｓ１３１，Ｓ１３２，Ｓ－１４１，Ｓ－１４５（旭硝子社製）、フルラードＦＣ－９３，ＦＣ－９５，ＦＣ－９８，ＦＣ－１２９，ＦＣ－１３５，ＦＣ－１７０Ｃ，ＦＣ－４３０，ＦＣ－４３１，ＦＣ－４４３０（住友スリーエム社製），メガファックＦ－４７０，Ｆ－１４０５，Ｆ４７４（大日本インク化学工業社製）、ゾニールＦＳ－３００，ＦＳＮ，ＦＳＮ－１００，ＦＳＯ（デュポン社製）、エフトップＥＦ－３５１，３５２，８０１，８０２（ジェムコ社製）等が簡単に入手でき本発明に用いることができる。これらの中でも、特に信頼性と発色向上に関して良好なゾニールＦＳ－３００，ＦＳＮ，ＦＳＮ－１００，ＦＳＯ（デュポン社製）、ポリフォックスＰＦ－１３６Ａ、ＰＦ－１５６Ａ、ＰＦ－１５１Ｎ（オムノバ社製）が好適に使用できる。これら市販のものは数種類の分子量のものの混合物であることが多いが〔前記構造式（１）ではｍ、ｎが分布を有している〕、本発明の効果には特に影響しない。

これらの化合物は、単独で又は二種以上を混合して用いることも可能であり、また以下

のアニオン系、カチオン系、ノニオン系等の他の各種界面活性剤と混合して用いることも可能である。

【００２７】

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、ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオール、グリコールエーテル、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アミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、アセチレングリコールなどが挙げられる。また、アセチレングリコール系の界面活性剤としては、２，４，７，９－テトラメチル－５－デシン－４，７－ジオール、３，６－ジメチル－４－オクチン－３，６－ジオール、３，５－ジメチル－１－ヘキシン－３－オールなどのアセチレングリコール系〔例えばエアープロダクツ社（米国）のサーフィノール１０４、８２、４６５、４８５又はＴＧなど〕が挙げられる。

また、本発明においては、特に炭素数８～１１のポリオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール等を上述の界面活性剤と共用すると、より優れた浸透性を得ることができる。

【００２８】

＜水溶性溶剤（湿潤剤）＞

本発明のインクは水を液媒体として使用するものであるが、インクの乾燥を防止するため、また分散安定性を向上するため等の目的で、水溶性有機溶媒を湿潤剤として用いる。

水溶性有機溶媒の具体例としては、以下のものが挙げられるが、これらは複数混合して使用してもよい。

グリセリン、１，３－ブタンジオール、３－メチル－１，３－ブタンジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、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、テトラ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、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、グリセロール、１，２，６－ヘキサントリオール、１，２，４－ブタントリオール、１，２，３－ブタントリオール、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－ジメチルイミイダゾリジノン、ε－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類；

プロピレンカーボネート、炭酸エチレン等である。

【００２９】

その他の湿潤剤としては、糖を含有するものが好ましい。糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類及び四糖類を含む）及び多糖類が挙げられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオ

ースなどが挙げられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、α－シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。

また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖［例えば、糖アルコール〔一般式ＨＯＣＨ$_2$（ＣＨＯＨ）ｎＣＨ$_2$ＯＨ（ｎ＝２～５の整数）〕］、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ酸などが挙げられる。中でも糖アルコールが好ましく、具体例としては、Ｄ－ソルビトール、ソルビタン、マルチトール、エリスリトール、ラクチトール、キシリトールなどが挙げられる。

特に、本発明においては湿潤剤として、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、プロピレングリコール、１、５－ペンタンジオール、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、３－メチル－１，３－ブタンジオール、Ｄ－ソルビトール、キシリトールを用いることにより、保存安定性及び吐出安定性に優れたインクを作成することができる。

【００３０】

顔料と湿潤剤の比は、ヘッドからのインク吐出安定性に非常に影響がある。顔料固形分が多いのに湿潤剤の配合量が少ないと、ノズルのインクメニスカス付近の水分蒸発が進み吐出不良をもたらす。

インク中の湿潤剤の配合量は１０～５０重量％であり、湿潤剤固形分と色材粒子等のインク中の固形分の比は０．５～１２．５が好ましい。より好ましくは、１．０～６．０であり、最も好ましくは２．０～５．０の範囲である。この範囲にあるインクは、乾燥性や保存試験や信頼性試験が非常に良好である。

【００３１】

＜離型剤＞

ポリエーテル変性シリコーンオイルは離型作用を有し、シリコーン樹脂の撥水層を有するインクジェットノズル面に対しては、乾燥したインクが固着するのを防ぐ作用がある。しかし、フッ素系シランカップリング剤を含む撥インク層を有するインクジェットヘッド面に対しては、乾燥インクの固着防止作用が充分に得られない場合がある。

ポリエーテル変性シリコーンオイルとしては市販品を用いることができ、入手可能なポリエーテル変性シリコーンオイルとしては、ＫＦ－３５１、ＫＦ－３５２、ＫＦ－３５３、ＫＦ－３５４Ｌ、ＫＦ－３５５Ａ、ＫＦ－６１５Ａ、ＫＦ－９４５、ＫＦ－６１８、ＫＦ－６０１１、ＫＦ－６０１５（以上、信越化学工業社製）、ＳＦ－８４２７、ＳＦ－８４２８、ＳＨ－３７４９、ＳＨ－８４００、ＦＺ－２１０１、ＦＺ－２１０４、ＦＺ－２１１８、ＦＺ－２２０３、ＦＺ－２２０７（以上、東レ・ダウコーニング社製）、ＢＹＫ－３４５、ＢＹＫ－３４６、ＢＹＫ－３４８（以上、ビックケミー・ジャパン社製）等が挙げられる。

【００３２】

＜ｐＨ調整剤＞

ｐＨ調整剤を加えてアルカリ性に保つことにより分散状態を安定化し、吐出を安定化することができる。また、ｐＨ１１以上ではインクジェットのヘッドやインク供給ユニットを溶かし出す量が大きく、インクの変質や、漏洩、吐出不良等の問題が発生してしまう。ｐＨ調整剤は、顔料を分散剤とともに水に混練分散する際に加えておく方が、混練分散後に湿潤剤、浸透剤等の添加剤とともに加えるよりも望ましい。これは、ｐＨ調整剤によっては添加することで分散を破壊する場合もあるためである。

ｐＨ調整剤としては、アルコールアミン類、アルカリ金属水酸化物、アンモニウムの水酸化物、ホスホニウム水酸化物、アルカリ金属炭酸塩を一種類以上含むものが好ましい。

アルコールアミン類としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、２－アミノ－２－エチル－１，３－プロパンジオール等が挙げられる。アルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。アンモニウムの水酸化物としては、水酸化アンモニウム、第４級アンモニウム水酸化物が挙げられる。ホスホニウム水酸化物としては、第４級ホスホニウム水酸化物が挙げられる。アルカリ金属炭酸塩としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。

【００３３】
＜その他添加剤＞
本発明のインクには、上記各材料の他に、防腐防黴剤、キレート試薬、防錆剤等の公知の添加剤を加えることができる。
防腐防黴剤の例としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、２－ピリジンチオール－１－オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等が挙げられる。
また、キレート試薬としては、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウム等が挙げられる。
また、防錆剤としては、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト等が挙げられる。
【００３４】
次に、インクジェットヘッドについて説明する。
図１は、インクジェットヘッドの一例の要素拡大図である。各インクジェットヘッドはピエゾ型のものであり、インク供給口（不図示）と、共通液室１ｂとなる彫り込みを形成したフレーム１０と、流体抵抗部２ａと、彫り込み形成された加圧液室２ｂと、ノズル３ａに連通する連通口２ｃを形成した流路板２０と、多数のノズル３ａが形成されたノズルプレート３０と、ベース４０に固定され、上記のヘッドドライバから駆動波形が印加される積層圧電素子５０と、積層圧電素子５０と接合する凸部６ａ、ダイヤフラム部６ｂ及びインク流入口６ｃを有する振動板６０と、積層圧電素子５０と振動板６０とを接着する接着層７０とを備えている。なお、各インクジェットヘッドは、ピエゾ型に限らず、サーマル型、静電型等でもよい。
ノズルプレート３０は、金属材料、例えば、電鋳工法によるＮｉメッキ膜等で形成されたものである。このノズルプレート３０のインク吐出面側表面（液滴吐出面側表面）に、本発明に係る撥インク層３ｂ（撥液層）が形成されている。
【００３５】
＜ノズルプレート＞
前記インクジェットヘッドのノズルプレート面には、低表面張力の高浸透性インクに対しても十分な撥インク性を保持するために撥インク層を設ける。撥インク層はノズル板上に、ＰＴＦＥ／Ｎｉ共析メッキ、フッ素樹脂の電着塗装、蒸発性のあるフッ素樹脂（例えばフッ化ピッチなど）の蒸着、シリコーン樹脂やフッ素系樹脂の塗布（スピンコート、ロールコート、ディッピングなど）、印刷等により形成する。
撥インク層の材料としては、フッ素系撥水付与剤、特にフッ素系シランカップリング剤が極めて高い撥インク性を有するので好ましい。更にフッ素系シランカップリング剤との結合点となる水酸基を多く存在させて密着性を向上させるために、ノズル基板と撥インク層の間に無機酸化物層を設ける場合もある。無機酸化物層にはSiO_2、TiO_2などが用いられ、膜厚は１０～２０００Åが好ましく、更に好ましくは１００～１０００Åである。
また、フッ素系シランカップリング剤の種類は特に限定されないが、好ましい例として、変性パーフルオロポリオキセタン（ダイキン工業製オプツールＤＳＸ）が挙げられる。この場合、膜厚は１～２００Åが好ましく、より好ましくは１０～１００Åである。
フッ素系シランカップリング剤による撥インク層は、下地層と化学結合が形成されているので、機械的な耐久性は高いが、インク接液のように結合が切れるような化学的なハザードに対しては十分な耐久性を持ち合わせていないため、本発明のインクを用いることによりインク接液性が大幅に改善される。
【発明の効果】
【００３６】
フッ素系界面活性剤及びエーテル系ウレタン樹脂エマルジョンに加え、更にエステル・

エーテル系ウレタン樹脂エマルジョンを含むインクは、エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョンを含まないインクに比べ、フッ素系シランカップリング剤を含む撥インク層が形成されたノズル面にインクが固着せず、その結果、吐出も安定化する。

これは、エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョンは、フッ素系界面活性剤との相互作用が特に強いため、ノズル面に沈着した樹脂エマルジョンが、ワイピングにより擦り取られる場合、ノズル面に吸着していたフッ素系界面活性剤も一緒に剥がし取ることができ、フッ素系界面活性剤がノズル面に残らないためであると考えられる。

したがって、本発明によれば、乾燥インクの付着や固着に伴う撥インク性の低下による吐出不良を改善し、信頼性の高い状態で使用することができるインクジェット記録用インク、特に極めて高い撥インク性を有するフッ素系シランカップリング剤を含むノズル撥インク層に対しても有効なインクジェット記録用インクを提供できる。また、該インクを用いたインクジェット記録方法、インクカートリッジ及び記録物を提供できる。

更に、請求項２の発明によれば、ノズルへのインク固着防止を防ぐ効果が大きいため、吐出に乱れがなくなる。

【実施例】

【００３７】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、「部」「固形分％」「水分散体％」は何れも重量基準である。

【００３８】

〔顔料分散体の調整〕

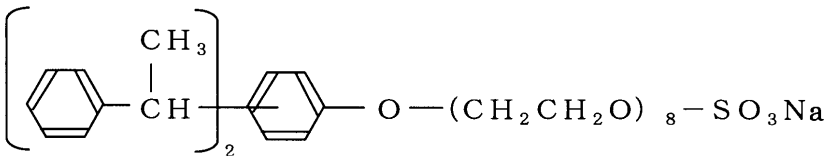
＜顔料分散体Ｃ１＞

下記処方の材料を用い、下記構造式（５）で表される分散剤を水に加えて溶解し、ＨＥＬＩＯＧＥＮＢｌｕｅ　Ｄ７０７９を混合・攪拌して充分に湿潤したところで、混練装置であるダイノーミルＫＤＬ　Ａ型（ＷＡＢ製）に、φ０．５ｍｍジルコニアビーズを充填して、２０００ｒｐｍで６０分間混練を行った。ミルベースを取り出して１μｍのフィルターでろ過し、顔料分散体Ｃ１を得た。

・顔料：ＨＥＬＩＯＧＥＮＢｌｕｅ　Ｄ７０７９　　１５．０部
（Ｃ．Ｉ．ピグメント　ブルー　１５：３、ＢＡＳＦジャパン製）

・下記構造式（５）で表される分散剤　　５．０部

【化８】



構造式（５）

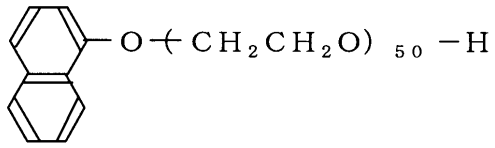
・イオン交換水　　８０．０部

【００３９】

＜顔料分散体Ｃ２＞

分散剤を下記構造式（６）〔前記構造式（４）において、ｌ＝０、ｋ＝５０のもの）で表されるものに変えた点以外は顔料分散体Ｃ１と同様にして顔料分散体Ｃ２を作製した。

【化９】



構造式（６）

【００４０】

＜顔料分散体Ｙ１＞
顔料をＴＯＮＥＲ　ＹＥＬＬＯＷ　３ＧＰ（Ｃ．Ｉ．ピグメント　イエロー　１５５、クラリアント・ジャパン製）に変えた点以外は、顔料分散体Ｃ１と同様にして顔料分散体Ｙ１を作製した。
【００４１】
＜顔料分散体Ｙ２＞
顔料をＨＡＮＳＡ　Ｙｅｌｌｏｗ　５ＧＸ０１（Ｃ．Ｉ．ピグメント　イエロー　７４、クラリアント・ジャパン製）に変え、分散剤を前記構造式（６）で表されるものに変えた点以外は、顔料分散体Ｃ１と同様にして顔料分散体Ｙ２を作製した。
【００４２】
＜顔料分散体Ｍ１＞
顔料をＨＯＳＴＡＰＥＲＭ　ＰＩＮＫ　ＥＢ　Ｔｒａｎｓ．（Ｃ．Ｉ．ピグメント　レッド　１２２、クラリアント・ジャパン製）に変え、分散剤を構造式（６）で表されるものに変えた点以外は、顔料分散体Ｃ１と同様にして顔料分散体Ｍ１を作製した。
【００４３】
＜顔料分散体Ｍ２＞
顔料をＣＩＮＱＵＡＳＩＡ　ＰＡＣＩＦＩＣ　Ｒｅｄ　２０２０（Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１９、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）に変え、分散剤を構造式（６）で表されるものに変えた点以外は、顔料分散体Ｃ１と同様にして顔料分散体Ｍ２を作製した。
【００４４】
実施例１
下記処方の材料を用い、顔料分散体Ｃ１以外の材料をイオン交換水に溶解し、ビヒクルを作成して充分に攪拌した後、顔料分散体Ｃ１と混合し、１μｍのフィルターでろ過して、インクジェット記録用シアンインクを得た。
＜インク処方＞
・顔料分散体Ｃ１　３０部
・スーパーフレックス１５０　３部
（エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、固形分３０％、第一工業製薬製）
・スーパーフレックス１１０　５部
（エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、固形分３０％、第一工業製薬製）
・フタージェント１１０　１部
（フッ素系界面活性剤$C_{12}H_4F_{11}-O-SO_3Na$、株式会社ネオス製）
・グリセリン　１２部
・Ｄ－ソルビトール　１２部
・トリエタノールアミン　０．１部
・プロキセルＬＶ（アベシア社製、防腐防黴剤）　０．１部
・イオン交換水　３６．８部
【００４５】
実施例２
下記処方の材料を用い、実施例１と同様にしてインクジェット記録用イエローインクを得た。
＜インク処方＞
・顔料分散体Ｙ１　３０部
・スーパーフレックス１２６　２部
（エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、固形分３０％、第一工業製薬製）
・Ｗ－６０６１　３部
（エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、固形分３５％、三井武田ケミカル社製）
・ポリフォックスＰＦ－１５６Ａ　２部
〔構造式（２）、Ｒｆ：$-CF_2CF_3$、Ｍ：アンモニウム、ｑ＝６、固形分３０％

オムノバ社製〕
・グリセリン　５部
・１，５－ペンタンジオール　１５部
・２－アミノ－２－エチル－１，３－プロパンジオール　０．２部
・プロキセルＬＶ（アベシア社製、防腐防黴剤）　０．１部
・イオン交換水　４２．７部

【００４６】

実施例３

下記処方の材料を用い、実施例１と同様にしてインクジェット記録用ブラックインクを得た。

＜インク処方＞
・ＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴ３００　５０部
（自己分散型カーボンブラック分散体、キャボット社製）
・スーパーフレックス３６１　３部
（エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、固形分２５％、第一工業製薬製）
・スーパーフレックス１１０　３部
（エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、固形分３０％、第一工業製薬製）
・ポリフォックスＰＦ－１５６Ａ　３部
〔構造式（２）、Ｒｆ：－ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$、Ｍ：アンモニウム、ｑ＝６、固形分３０％
オムノバ社製〕
・グリセリン　５部
・プロピレングリコール　１５部
・ジョンクリル６３２　３部
（アクリル系樹脂エマルジョン、固形分４２％、ＢＡＳＦジャパン製）
・水酸化リチウム　０．１部
・プロキセルＬＶ（アベシア社製、防腐防黴剤）　０．１部
・イオン交換水　１７．８部

【００４７】

実施例４

下記処方の材料を用い、実施例１と同様にしてインクジェット記録用マゼンタインクを得た。

＜インク処方＞
・顔料分散体Ｍ１　５０部
・スーパーフレックス１５０Ｈ　１．５部
（エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、固形分３０％、第一工業製薬製）
・Ｗ－５６６１　１．５部
（エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、固形分３５％、三井武田ケミカル社製）
・ゾニールＦＳ－３００　２部
〔構造式（３）、ｒ＝１～７、ｓ＝１、固形分４０％、デュポン社製〕
・尿素　７部
・テトラメチロールプロパン　１４部
・２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール　２部
・プロキセルＬＶ（アベシア社製、防腐防黴剤）　０．１部
・イオン交換水　２１．９部

【００４８】

実施例５

下記処方の材料を用い、実施例１と同様にしてインクジェット記録用マゼンタインクを得た。

＜インク処方＞
・顔料分散体Ｍ２　５０部

・スーパーフレックス１２６ ３部
（エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、固形分３０％、第一工業製薬製）
・スーパーフレックス１１０ ５部
（エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、固形分３０％、第一工業製薬製）
・ゾニールＦＳ－３００ ２．５部
〔構造式（３）、ｒ＝１～７、ｓ＝１、固形分４０％、デュポン社製〕
・グリセリン ８部
・ジエチレングリコールモノブチルエーテル ２４部
・ジョンクリル７１００ ５部
（スチレン－アクリル樹脂エマルジョン、固形分４８％、ＢＡＳＦジャパン製）
・プロキセルＬＶ ０．１部
・イオン交換水 ２．４部

【００４９】

実施例６

下記処方の材料を用い、実施例１と同様にしてインクジェット記録用シアンインクを得た。

＜インク処方＞

・顔料分散体Ｃ２ ３０部
・スーパーフレックス１２６ １．５部
（エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、固形分３０％、第一工業製薬製）
・Ｗ－５６６１ ２．５部
（エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、固形分３５％、三井武田ケミカル社製）
・ポリフォックスＰＦ－１３６Ａ １．５部
〔構造式（２）、Ｒｆ：－ＣＦ$_3$、Ｍ：アンモニウム、ｑ＝６、固形分３０％
オムノバ社製〕
・グリセリン ５部
・３－メチル－１，３－ブタンジオール １５部
・２－エチル－１，３－ヘキサンジオール ２部
・ルミフロンＦＥ４５００ ２部
（フッ素系樹脂エマルジョン、固形分５０％、旭硝子社製）
・トリエタノールアミン ０．１部
・プロキセルＬＶ（アベシア社製、防腐防黴剤） ０．１部
・イオン交換水 ４０．３部

【００５０】

実施例７

下記処方の材料を用い、実施例１と同様にしてインクジェット記録用イエローインクを得た。

＜インク処方＞

・顔料分散体Ｙ２ ３０部
・スーパーフレックス１２６ １．５部
（エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、固形分３０％、第一工業製薬製）
・Ｗ－５６６１ ４部
（エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、固形分３５％、三井武田ケミカル社製）
・ポリフォックスＰＦ－１５１Ｎ １部
〔構造式（１）Ｒ^{1}はＨ、Ｒｆ：－ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$、ｍ＝２０、ｎ＋ｐ＝４～８、
固形分５０％、オムノバ社製〕
・グリセリン １２部
・１，６－ヘキサンジオール １８部
・２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール ２部
・ＤＯＷ ＣＯＲＮＩＮＧ ＴＯＲＡＹ Ｌ－７６０４ １部

（ポリエーテル変性シリコーンオイル、東レ・ダウコーニング社製）
・２－アミノ－２－エチル－１，３－プロパンジオール　０．２部
・プロキセルＬＶ　０．１部
・イオン交換水　３０．２部

【００５１】

実施例８

下記処方の材料を用い、実施例１と同様にしてインクジェット記録用マゼンタインクを得た。

＜インク処方＞

・顔料分散体Ｍ１　５０部
・スーパーフレックス１２６　２部
（エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、３０％水分散体、第一工業製薬製）
・Ｗ－５６６１　３部
（エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン、３５％水分散体、三井武田ケミカル社製）
・ポリフォックスＰＦ－１５１Ｎ　１部
〔構造式（１）R^1はＨ、Ｒｆ：－CF_2CF_3、ｍ＝２０、ｎ＋ｐ＝４～８、固形分５０％、オムノバ社製〕
・グリセリン　７部
・１，３－ブタンジオール　２１部
・２－エチル－１，３－ヘキサンジオール　２部
・ＡＰ４７１０　３部
（アクリルシリコン樹脂エマルジョン、昭和高分子社製）
・ＫＦ－３５３　１部
（ポリエーテル変性シリコーンオイル、信越化学社製）
・２－アミノ－２－エチル－１，３－プロパンジオール　０．２部
・プロキセルＬＶ（アベシア社製、防腐防黴剤）　０．１部
・イオン交換水　９．７部

【００５２】

比較例１

実施例４のゾニールＦＳ－３００を、ディスパノールＴＯＣ（ポリオキシアルキレン誘導体、固形分１００％、日本油脂製）に変えた点以外は、実施例４と同様にして、インクジェット記録用マゼンタインクを得た。

【００５３】

比較例２

実施例７のポリフォックスＰＦ－１５１Ｎを、サーフィノール４６５（アセチレン系界面活性剤、固形分１００％、日信化学工業製）に変えた点以外は、実施例７と同様にして、インクジェット記録用イエローインクを得た。

【００５４】

比較例３

実施例６のＷ－５６６１（エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン）を添加しなかった点以外は、実施例６と同様にして、インクジェット記録用シアンインクを得た。

【００５５】

比較例４

実施例６のスーパーフレックス１２６（エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン）を添加しなかった点以外は、実施例６と同様にして、インクジェット記録用シアンインクを得た。

【００５６】

比較例５

実施例２のスーパーフレックス１２６（エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン）を添加しなかった点以外は、実施例２と同様にして、インクジェット記録用イエロー

インクを得た。

【００５７】

比較例６

実施例３のスーパーフレックス３６１（エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョン）を添加しなかった点以外は、実施例３と同様にして、インクジェット記録用ブラックインクを得た。

【００５８】

上記実施例１～８及び比較例１～６のインク物性を表１に記載する。なお、測定方法は以下のとおりである。

（１）粘度

東機産業製ＲＣ－５００を用い、作成直後（初期）及び５０℃で１ヶ月放置後（経時）のインクについて２５℃で測定した。表中の変化率は、初期の粘度に対する経時の粘度の変化率（％）である。変化率が±１０％以内であれば保存安定性は良好、±１０％を超えるものは保存安定性不良と判断できる。

（２）表面張力

協和界面科学製ＣＢＶＰ－Ｚ型を用い、作成直後（初期）のインクについて２５℃で測定した。

（３）ｐＨ

新電元工業製ｐＨ　ＢＯＹ－Ｐ２を用い、作成直後（初期）のインクについて２５℃で測定した。

【００５９】

【表１】

インク	粘度(mPa･s)			表面張力	ｐＨ
	初期	経時	変化率	(mN/m)	
実施例１	4.8	5.0	4%	26.5	9.1
実施例２	5.6	5.7	1%	30.2	8.2
実施例３	15.6	16.7	7%	31.0	11.1
実施例４	6.9	6.7	-3%	25.1	6.8
実施例５	30.4	33.1	9%	24.5	8.2
実施例６	10.2	10.4	2%	27.0	7.8
実施例７	7.8	7.4	-5%	26.1	8.9
実施例８	8.6	8.5	-1%	26.3	9.4
比較例１	7.2	7.6	6%	33.0	7.0
比較例２	6.4	6.8	7%	28.7	9.1
比較例３	9.8	25.7	162%	26.8	8.1
比較例４	10.6	14.2	34%	27.3	8.0
比較例５	5.2	7.8	50%	29.8	8.4
比較例６	12.1	25.3	109%	30.8	10.5

【００６０】

実施例α

プリンターヘッドのノズルプレートを、ポリイミドフィルム（デュポン製カプトン　粒子添加無し）上に、スパッタリング法で厚さ約１０ÅのＳｉＯ$_2$層を形成した後、真空蒸着法で厚さ約５０Åの変性パーフルオロポリオキセタン（ダイキン工業製オプツールＤＳＸ）の撥インク層を形成し、ポリイミドフィルム側からエキシマレーザーでノズル孔加工を行って作製した。

【００６１】

比較例α

Ｎｉ電鋳ノズル表面上に、シリコーンレジン（東レダウコーニングシリコーン社製、Ｓ

Ｒ２４１１）をディスペンサで塗布して、厚さ１．２μｍのシリコーン層を形成した。
この際、ノズル孔及びノズル板裏面を水溶性樹脂でマスキングし、シリコーン層形成後、剥離除去し、次いで、そのまま常温で２日間放置し、硬化させて撥インク層とした。

【００６２】

上記の方法で作製したノズルプレートをプリンター（リコー製ＩＰＳｉＯ　Ｇ７０７）にセットし、実施例及び比較例のインクジェット記録用インクをインクカートリッジに充填してセットし、以下の方法で吐出安定性及びノズル面固着評価を実施した。

＜吐出安定性評価＞

上記ノズルプレートをセットしたプリンターを用いて１０分間連続印字を行い、ヘッド面にインクが付着した状態で保湿キャップをしてプリンターを５０℃６０％ＲＨ環境下で１ヶ月間放置した後、クリーニングを実施して放置前と同等に復帰させた。その後、以下の条件で間歇印写試験を行ない吐出安定性を評価した。

即ち、以下の印刷パターンチャートを２０枚連続で印字後、２０分間印字を実施しない休止状態にし、これを５０回繰り返し、累計で１０００枚印写後、もう１枚同じチャートを印写した時の５％チャートベタ部の筋、白抜け、噴射乱れの有無を調べた。評価は目視により下記の基準で行った。なお、印刷パターンは、紙面全面積中、各色印字面積が５％であるチャートにおいて、各インクを１００％ｄｕｔｙで印字した。印字条件は、記録密度３６０ｄｐｉ、ワンパス印字とした。

評価基準は次のとおりでありランクＡのみが許容範囲である。評価結果を表２に示す。

〔評価基準〕

Ａ：ベタ部にスジ、白抜け、噴射乱れが無い。
Ｂ：ベタ部にスジ、白抜け、噴射乱れが若干認められる。
Ｃ：ベタ部全域にわたってスジ、白抜け、噴射乱れが認められる。

【００６３】

＜ノズル面固着評価＞

プリンターを恒温恒湿槽に入れ、槽内の環境を温度３２℃、湿度３０％に設定し、下記の印刷パターンチャートを２０枚連続で印字後、２０分間印字を実施しない休止状態にし、これを５０回繰り返し、累計で１，０００枚印写後、ノズルプレートを顕微鏡で観察し、固着の有無を判断した。

なお、印刷パターンは、紙面全面積中、各色印字面積が５％であるチャートにおいて、各インクを１００％ｄｕｔｙで印字した。印字条件は、記録密度３００ｄｐｉ、ワンパス印字とした。評価基準は次のとおりであり、ランクＡのみが許容範囲である。評価結果を表２に示す。

〔評価基準〕

Ａ：ノズル近傍に固着なし
Ｂ：ノズル近傍に固着あり
Ｃ：ノズルプレート全面に固着あり

【００６４】

【表２】

ノズル / インク	実施例α		比較例α	
	吐出安定性	固着評価	吐出安定性	固着評価
実施例１	A	A	A	B
実施例２	A	A	B	B
実施例３	A	A	C	C
実施例４	A	A	B	B
実施例５	A	A	C	C
実施例６	A	A	B	C
実施例７	A	A	B	A
実施例８	A	A	A	B
比較例１	B	B	－	－
比較例２	B	C	－	－
比較例３	C	A	－	－
比較例４	B	B	－	－
比較例５	B	B	－	－
比較例６	C	B	－	－

【００６５】

上記の結果から、フッ素系樹脂（変性パーフルオロポリオキセタン）からなる撥インク層を有するインクジェットヘッドに対し、実施例１～８のインクは、フッ素系界面活性剤を含まない比較例１～２のインクに比べ、吐出安定性及び固着評価に優れており、また、エーテル系ウレタン樹脂エマルジョンを含まない比較例３のインクに比べ、吐出安定性に優れており、更に、エステル・エーテル系ウレタン樹脂エマルジョンを含まない比較例４～６のインクに比べ、吐出安定性及び固着評価に優れていることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【００６６】

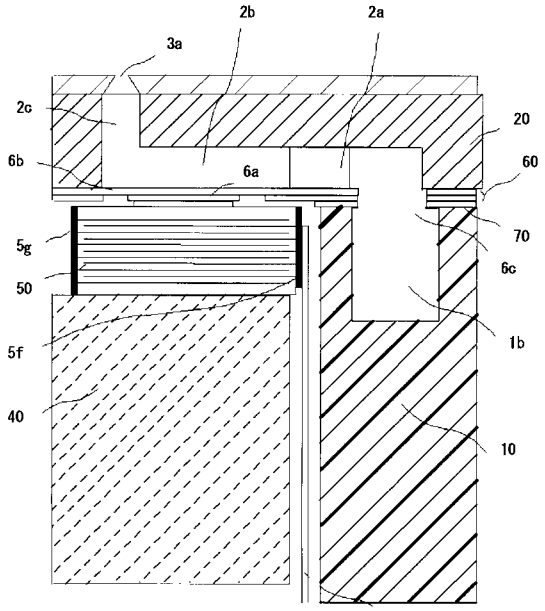
【図１】インクジェットヘッドの一例を示す要素拡大図である。

【符号の説明】

【００６７】

１ｂ　共通液室
２ａ　流体抵抗部
２ｂ　加圧液室
２ｃ　連通口
３ａ　ノズル
６ａ　凸部
６ｂ　ダイヤフラム部
６ｃ　インク流入口
１０　フレーム
２０　流路板
３０　ノズルプレート
４０　ベース
５０　積層圧電素子
６０　振動板
７０　接着層

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　横濱　佑樹
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 FC02
2H186 FA18 FB10 FB11 FB13 FB14 FB16 FB17 FB18 FB25 FB29
FB30 FB31 FB32 FB48 FB54 FB58
4J039 AD10 AE04 AE07 BC05 BC13 BE01 BE12 BE22 CA06 GA24