

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6604812号
(P6604812)

(45) 発行日 令和1年11月13日 (2019. 11. 13)

(24) 登録日 令和1年10月25日 (2019. 10. 25)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 11/40 (2014. 01)

C O 9 D 11/40

C O 9 D 11/322 (2014. 01)

C O 9 D 11/322

C O 9 D 11/328 (2014. 01)

C O 9 D 11/328

B 4 1 M 5/00 (2006. 01)

B 4 1 M 5/00 1 2 0

B 4 1 J 2/01 (2006. 01)

B 4 1 J 2/01 5 0 1

請求項の数 14 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2015-206437 (P2015-206437)
 (22) 出願日 平成27年10月20日 (2015. 10. 20)
 (65) 公開番号 特開2016-108541 (P2016-108541A)
 (43) 公開日 平成28年6月20日 (2016. 6. 20)
 審査請求日 平成30年10月10日 (2018. 10. 10)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-241113 (P2014-241113)
 (32) 優先日 平成26年11月28日 (2014. 11. 28)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100098707
 弁理士 近藤 利英子
 (74) 代理人 100135987
 弁理士 菅野 重慶
 (72) 発明者 永井 莊一
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内
 (72) 発明者 小笠原 幹史
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性インクセット、インクジェット記録方法、及びインクジェット記録装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1インク及び第2インクの組み合わせを有するインクジェット用の水性インクセットであって、

前記第1インクが、ホスホン酸基を含む官能基が粒子表面に結合している自己分散顔料を含有し、

以下に示す手順にしたがって測定される前記第1インクの再分散粘度が、 $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、

前記第2インクが、アニオン性染料、リチウムイオン、及びナトリウムイオンを含有し、

第2インク中のリチウムイオンとナトリウムイオンの合計濃度が、 0.050 mol/L 以上であり、

第2インク中のリチウムイオンとナトリウムイオンの合計濃度に占める、リチウムイオンの濃度の比率が、45%以上85%以下であることを特徴とする水性インクセット。

〔再分散粘度の測定〕：第1インク1.5gを、温度30℃、相対湿度10%の環境で15時間保存後、減少した質量分の第1インクを添加して、さらに2時間保存したものについて粘度を測定する。

【請求項 2】

前記第2インク中のリチウムイオンとナトリウムイオンの合計濃度が、 0.200 mol/L 以下である請求項1に記載の水性インクセット。

【請求項 3】

前記第 2 インク中の 1 価のカチオンの合計濃度が、 0.400 mol/L 以下である請求項 1 又は 2 に記載の水性インクセット。

【請求項 4】

前記自己分散顔料の粒子表面に結合している前記官能基の分子量が、 $1,500$ 以下である請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の水性インクセット。

【請求項 5】

前記自己分散顔料の粒子表面に結合している前記官能基の導入量が、 0.08 mmol/g 以上 0.33 mmol/g 以下である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の水性インクセット。

10

【請求項 6】

前記自己分散顔料の粒子表面に結合している前記官能基が、2 つのホスホン酸基を含む請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の水性インクセット。

【請求項 7】

前記自己分散顔料の粒子表面に結合している前記官能基のカウンターイオンが、ナトリウムイオン、カリウムイオン、及びアンモニウムイオンの少なくとも 1 種を含む請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の水性インクセット。

【請求項 8】

前記自己分散顔料の粒子表面に結合している前記官能基が、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-\text{CH}(\text{PO}_3[\text{M}_1]_2)_2$ 、又は $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_3[\text{M}_1]_2)_2$ で表される構造を有する (M_1 は、ナトリウムイオン、カリウムイオン、又はアンモニウムイオンである) 請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の水性インクセット。

20

【請求項 9】

前記第 1 インク中の前記自己分散顔料の含有量 (質量%) が、インク全質量を基準として、 1.00 質量% 以上 10.00 質量% 以下である請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の水性インクセット。

【請求項 10】

前記第 2 インク中の前記アニオン性染料の含有量 (質量%) が、インク全質量を基準として、 1.00 質量% 以上 6.00 質量% 以下である請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の水性インクセット。

30

【請求項 11】

前記第 1 インク中の前記自己分散顔料の含有量 x (質量%)、及び、前記第 2 インク中のリチウムイオンとナトリウムイオンの合計濃度 M (mol/L) が、下記式 (1) の関係を満たす請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の水性インクセット。

$$x/M \geq 65 \cdots (1)$$

【請求項 12】

前記式 (1) 中、「 x/M 」で表される値が 15 以上である請求項 11 に記載の水性インクセット。

【請求項 13】

インクをインクジェット方式の記録ヘッドの吐出口から吐出させて記録媒体に画像を記録する工程、及び、前記吐出口をキャップにより覆う工程、を有するインクジェット記録方法であって、

40

前記インクが、請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の水性インクセットに含まれるインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 14】

インクが内部に収容されたインク収容部、インクジェット方式の記録ヘッドの吐出口からインクを吐出させて記録媒体に画像を記録する手段、及び、前記吐出口を覆うキャップ、を具備するインクジェット記録装置であって、

前記インクが、請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の水性インクセットに含まれる

50

インクであ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、水性インクセット、インクジェット記録方法、及びインクジェット記録装置に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方法に用いるインクには、近年、記録される画像の光学濃度や耐ブリーディング性をより一層向上させることが求められている。記録媒体のうち、普通紙には、インクの浸透性が異なる様々な種類のものが存在する。そして、普通紙の種類によることなく、光学濃度及び耐ブリーディング性が高いレベルで両立した画像を記録しうるインクが要求されている。

10

【0003】

カルシウムとの反応性の指標であるカルシウム指数値に基づいて選択された、カルシウムとの反応性が高い官能基を顔料の粒子表面に結合させた自己分散顔料を用いた、画像の光学濃度を向上させうるインクが提案されている（特許文献1）。また、その粒子表面にホスホン酸基を含む官能基を結合させた自己分散顔料と塩を含有させた、画像の光学濃度を向上させうるインクが提案されている（特許文献2及び3）。さらに、ペーパークロマトグラフィーによる移動率を規定した自己分散顔料を用いることで、耐ブリーディング性を高めたインクが提案されている（特許文献4）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特表2009-515007号公報

【特許文献2】特開2012-052095号公報

【特許文献3】特開2012-052097号公報

【特許文献4】特開2003-096367号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0005】

特許文献1で提案された自己分散顔料や、特許文献2及び3で提案された特定の塩を用いることで、記録される画像の光学濃度はある程度向上する。しかし、本発明者らの検討の結果、耐ブリーディング性が不十分な場合があることがわかった。また、特許文献4で提案されたインクは、高浸透性の水溶性有機溶剤を多く含有するため、記録される画像の光学濃度は不十分である。さらに、インクジェット記録装置に設けられた記録ヘッドを覆うためのキャップにインクが滞留しやすいため、インクの信頼性について改善の余地があった。以下、「インクジェット記録装置に設けられた記録ヘッドを覆うためのキャップ」のことを、単に「キャップ」とも記す。

【0006】

40

したがって、本発明の目的は、光学濃度及び耐ブリーディング性に優れた画像を記録することが可能であるとともに、キャップにおけるインクの滞留及び吐出よれが生じにくく、信頼性に優れた水性インクセットを提供することにある。また、本発明の別の目的は、前記水性インクセットを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明によれば、第1インク及び第2インクの組み合わせを有するインクジェット用の水性インクセットであって、前記第1インクが、ホスホン酸基を含む官能基が粒子表面に結合している自己分散顔料を

50

含有し、以下に示す手順にしたがって測定される前記第1インクの再分散粘度が、 $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、前記第2インクが、アニオン性染料、リチウムイオン、及びナトリウムイオンを含有し、第2インク中のリチウムイオンとナトリウムイオンの合計濃度が、 0.050 mol/L 以上であり、第2インク中のリチウムイオンとナトリウムイオンの合計濃度に占める、リチウムイオンの濃度の比率が、 45% 以上 85% 以下であることを特徴とする水性インクセットが提供される。

【再分散粘度の測定】：第1インク 1.5 g を、温度 30°C 、相対湿度 10% の環境で 15 時間保存後、減少した質量分の第1インクを添加して、さらに 2 時間保存したものについて粘度を測定する。

【発明の効果】

10

【0008】

本発明によれば、光学濃度及び耐ブリーディング性に優れた画像を記録することが可能であるとともに、キャップにおけるインクの滞留及び吐出よれが生じにくく、信頼性に優れた水性インクセットを提供することができる。また、本発明によれば、この水性インクセットを用いたインクジェット記録方法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】

【0009】

【図1】本発明のインクジェット記録装置を構成するクリーニング部の一例を示す模式図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。以下、水性インクセットのことを、単に「インクセット」と記載することがある。また、ホスホン酸基を含む官能基が粒子表面に結合した自己分散顔料のことを「ホスホン酸型自己分散顔料」と記載することがある。本発明において、各種の物性値は、特に断りのない限り 25°C における値である。

【0011】

光学濃度や耐ブリーディング性が良好な画像を記録する手法として、複数のインク間の反応を利用する技術がある。例えば、自己分散顔料を含有するインク、及び前記自己分散顔料を凝集させる反応液を併用するインクジェット記録方法は広く知られている。また、反応の形態としても様々なものが知られている。自己分散顔料のアニオン性基に、多価金属イオンなどの多価カチオン性成分を反応させるイオン反応や、自己分散顔料のアニオン性基を解離型から酸型に変化させることができる低 pH の反応液を利用する析出反応などがある。しかし、反応を利用する技術では、記録媒体上のみならず、インク及び反応液の吐出の際に生じる微小なインク滴（ミスト）においても反応は生ずる。この場合、反応生成物が記録ヘッドに付着することによって、吐出性の低下などの課題が生じてしまうため、これを回避するための部材を設けるなどの装置の複雑化を招く。

30

【0012】

そこで、本発明者らは、強い反応を生じさせることなく、光学濃度や耐ブリーディング性を向上させるため、反応液ではなく、ホスホン酸型自己分散顔料を色材として用いたインクについて検討を行った。その結果、ホスホン酸型自己分散顔料を含有する水性インクは、共存する1価カチオンの種類によって、水分蒸発によるインクの粘度上昇の程度、及び記録される画像の耐ブリーディング性が大きく相違することがわかった。1価カチオンとしては、アルカリ金属イオンやアンモニウムイオンなどが用いられる。アルカリ金属イオンのなかでもイオン半径の小さいリチウムイオンを用いると、耐ブリーディング性が最も向上するとともに、水分蒸発によるインクの粘度上昇が大きくなることがわかった。すなわち、ホスホン酸型自己分散顔料を含有するインクの粘度及び画像の耐ブリーディング性は、ホスホン酸型自己分散顔料と共存する1価カチオンの影響を受けやすいことが判明した。

40

50

【0013】

画像の耐ブリーディング性を向上させるためには、記録媒体上において顔料の凝集を促進させることが重要である。一方、キャップにおけるインクの滞留や、第1インクと第2インクのミストの混合によって発生する吐出よれを抑制するには、顔料の凝集を緩和することが重要である。したがって、画像特性の向上とインクの信頼性の向上とは、トレードオフの関係にある。記録媒体上における顔料の凝集は、インクが記録媒体に付与された後の水分蒸発や固液分離、さらには、官能基に含まれるホスホン酸基と記録媒体に填料などとして含まれるカルシウムとの相互作用によって促進される。一方、キャップにおけるインクの滞留や吐出よれを抑制するには、カルシウムの存在を考慮する必要はなく、水分蒸発が進んではいるものの、ある程度の水分が存在する状態における顔料の凝集が緩和されればよい。すなわち、これら2つの現象は、水分やカルシウムという観点からは、インクの状態が異なる場合における顔料の凝集の促進/緩和を考慮すればよいことになる。そこで、画像特性とインクの信頼性を両立させる手法について検討した。

10

【0014】

本発明者らは、検討の結果、光学濃度及び耐ブリーディング性に優れた画像を記録することができ、かつ、キャップにおけるインクの滞留及び吐出よれが生じにくくなるインクセットの構成を見出した。すなわち、本発明のインクセットは、第1インク及び第2インクの組み合わせを有するインクジェット用の水性インクセットである。第1インクは、ホスホン酸基を含む官能基が粒子表面に結合している自己分散顔料を含有し、所定の手順にしたがって測定される第1インクの再分散粘度は、 $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。また、第2インクは、アニオン性染料、リチウムイオン、及びナトリウムイオンを含有する。そして、第2インク中のリチウムイオンとナトリウムイオンの合計濃度は、 0.050 mol/L 以上であり、第2インク中のリチウムイオンとナトリウムイオンの合計濃度に占める、リチウムイオンの濃度の比率は、 45% 以上 85% 以下である。上記の構成を採用することによって前述の効果が得られる理由を、本発明者らは以下のように推測している。

20

【0015】

記録される画像の耐ブリーディング性が向上する理由については以下のように推測される。前述の通り、ホスホン酸型自己分散顔料を含有するインクは、リチウムイオンが存在する場合に水分蒸発後の粘度上昇が大きくなる。これは、カルボン酸型自己分散顔料やスルホン酸型自己分散顔料を含有するインクについてはあまり認められない傾向である。ホスホン酸型自己分散顔料はカチオンに対して非常に敏感であり、水分蒸発などの周囲の環境に変化が生じたときに、カチオンによる影響を受けやすい。特に、水和力の強いリチウムイオンやナトリウムイオンなどのアルカリ金属イオンがホスホン酸型自己分散顔料の近傍に存在すると、顔料の分散状態を安定化させていた水分子が奪われる。このため、他のアルカリ金属イオンが存在する場合に比して、水分子が局所的に少なくなるので、顔料の凝集がより促進される。さらに、水分が蒸発すれば、インクの粘度上昇はより顕著になる。

30

【0016】

また、リチウムイオン及びナトリウムイオンを含有する第2インクが第1インクと接触すると、リチウムイオン及びナトリウムイオンの水和力により、第1インクから第2インクに向かって水分子が引き抜かれる。このため、第1インクのホスホン酸型自己分散顔料の凝集がより促進され、画像の耐ブリーディング性が向上する傾向にある。また、ホスホン酸型自己分散顔料を含有するインクは水分蒸発などの周囲の環境の変化が生じたときにより不安定化しやすいため、第2インクにリチウムイオン及びナトリウムイオンを含有させる。耐ブリーディング性を向上させるためには、第2インク中のリチウムイオン及びナトリウムイオンの合計濃度が 0.050 mol/L 以上であることを要する。第2インク中のリチウムイオン及びナトリウムイオンの合計濃度が 0.050 mol/L 未満であると、画像の耐ブリーディング性が向上しない。

40

【0017】

キャップにおけるインクの滞留が抑制される理由については以下のように推測される。

50

キャップにおけるインクの滞留を抑制するためには、第1インクの再分散粘度を $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下に抑えることが重要である。第1インクの再分散粘度とは、第1インク 1.5 g を、温度 30°C 、相対湿度 10% の環境で 15 時間保存後、減少した質量分の第1インクを添加して、さらに 2 時間保存したものについて測定される粘度をいう。この際、インクを入れる容器としては、シャーレなどの開放系のものを用いることができ、また、粘度は保存後のインクを攪拌してから測定することが好ましい。なお、温度 30°C 、及び相対湿度 10% という条件は、温度 25°C 、相対湿度 50% という常温常湿の条件と比較して、インクの蒸発が急激に進みやすい条件である。かかる条件下でインクを 15 時間保存すると、インクの蒸発がかなり進んだ状態となる。このような厳しい条件であっても、再分散粘度が $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下を満たす程度に低いインクであれば、キャップにおけるインクの滞留を有効に抑制することができる。

10

【0018】

再分散粘度は、不要なインク（廃インク）が乾燥した後に、さらに不要なインクが排出される際のなじみややすさを示す指標となる物性値である。本発明者らは、第1インクの再分散粘度が $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であれば、キャップにおけるインクの滞留が抑制されうることを見出した。ホスホン酸型自己分散顔料は水分蒸発などの周囲の環境の変化による影響を受けやすいため、カルボン酸型などの他の自己分散顔料と比して再分散粘度が高まりやすい。例えば、ホスホン酸型自己分散顔料を含有するインクの場合、 pH 、粘度、水溶性有機溶剤の総含有量、樹脂の有無、金属塩（ 1 価カチオンや多価カチオンの塩）の添加量などによって再分散粘度が変動する。このため、これらの種類や使用量を適宜に調整することで、第1インクの再分散粘度を $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下とすることができる。例えば、水溶性有機溶剤、樹脂、金属塩などを使用する場合は、その含有量を減らすと、第1インクの再分散粘度が低くなりやすい。

20

【0019】

ホスホン酸型自己分散顔料を含有するインクと、アニオン性染料を含有するインクとを併用すると、インクの吐出よれが生ずる場合がある。インクジェット方式の記録ヘッドからインクが吐出される際には微小なインク滴（ミスト）が発生する。2種類のインクのミストが接触することによって生じた増粘物などによってインクの吐出方向がずれてしまい、インクの吐出よれが生ずる。本発明のインクセットは、第2インク中のリチウムイオンとナトリウムイオンの合計濃度に占める、リチウムイオンの濃度の比率を 45% 以上 85% 以下としたことで、耐ブリーディング性を損なうことなくインクの吐出よれが抑制される。

30

【0020】

<インクセット>

本発明のインクセットは、第1インク及び第2インクの組み合わせを有するインクジェット用の水性インクセットである。インクセットの形態としては、(i)各インクを独立に収容した複数のインクカートリッジのセット、(ii)各インクを独立に収容した複数のインク収容部を組み合わせて一体的に構成されたインクカートリッジ、などを挙げることができる。ただし、本発明のインクセットは、第1インク及び第2インクを組み合わせる用いることができるように構成されていれば、上記の(i)及び(ii)の形態に限られるものではない。また、インクセットには、第1インク及び第2インク以外のインクが含まれていてもよい。

40

【0021】

(第1インク)

第1インクは、ホスホン酸基を含む官能基が粒子表面に結合している自己分散顔料を色材として含有する。また、第1インクの再分散粘度は $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。上述の通り、再分散粘度は、水溶性有機溶剤の総含有量、樹脂の有無、金属塩の添加量などによって調整することができる。

【0022】

顔料の種類としては、例えば、有機顔料や、カーボンブラックなどの無機顔料を挙げる

50

ことができ、インクジェット用のインクに使用可能なものをいずれも用いることができる。本発明のインクセットを構成する第1インクは、カーボンブラックを顔料として用いたブラックインクであることが好ましい。第1インク中の顔料の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、0.10質量%以上15.00質量%以下であることが好ましく、1.00質量%以上10.00質量%以下であることがさらに好ましい。

【0023】

[自己分散顔料]

第1インクに用いる顔料は、ホスホン酸基を含む官能基が粒子表面に結合しているホスホン酸型自己分散顔料である。自己分散顔料を色材として用いることにより、顔料をインク中に分散させるための樹脂などの分散剤の添加が不要となる、又は分散剤の添加量を少

10

【0024】

第1インク中において、ホスホン酸基 - $\text{PO}(\text{O}[\text{M}_1])_2$ は、その一部が解離した状態及び全てが解離した状態のいずれであってもよい。すなわち、ホスホン酸基は、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ (酸型)、 $-\text{PO}_3\text{H}^-\text{M}_1^+$ (一塩基塩)、及び $-\text{PO}_3^{2-}(\text{M}_1^+)_2$ (二塩基塩) のいずれかの形態をとりうる。ここで、 M_1 はそれぞれ独立に、アルカリ金属、アンモニウム、及び有機アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である。本発明においては、 M_1 はナトリウムイオン、カリウムイオン、及びアンモニウムイオンから選ばれるものが好ましい。すなわち、自己分散顔料の粒子表面に結合している官能基のカウンターイオンは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、及びアンモニウムイオンの少なくとも1種

20

【0025】

また、ホスホン酸型自己分散顔料は、その粒子表面に結合している官能基が2つのホスホン酸基を含むビスホスホン酸型自己分散顔料であることが好ましい。粒子表面に結合している官能基が1つのホスホン酸基を含むモノホスホン酸型自己分散顔料を用いても、画像の光学濃度を向上させることは勿論可能である。但し、ビスホスホン酸型自己分散顔料を用いることで、より光学濃度が向上した画像を記録することができる。なお、粒子表面

30

【0026】

自己分散顔料の粒子表面に結合している官能基に含まれるホスホン酸基は、官能基の末端にあることが好ましい。すなわち、顔料の粒子表面とホスホン酸基の間に他の原子団が存在することが好ましい。他の原子団 ($-\text{R}-$) としては、炭素原子数1乃至12の直鎖又は分岐のアルキレン基、フェニレン基やナフチレン基などのアリーレン基、アミド基、スルホニル基、アミノ基、イミノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、及びこれらの基を組み合わせた基などを挙げることができる。また、他の原子団は、アルキレン基及びアリーレン基の少なくとも一方と、水素結合性を有する基(アミド基、スルホニル基、アミノ基、イミノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基)と、を含むことが好ましい。さらに、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{NH}-$ の構造や、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-$ の構造が官能

40

【0027】

自己分散顔料の粒子表面に結合している官能基が、 $-\text{CQ}(\text{PO}_3[\text{M}_1])_2$ で表される構造を含むことが好ましい。ここで、上記式中のQは、水素原子、R、OR、SR、又はNR₂であり、Rはそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アシル基、アラルキル基、又はアリール基である。Rが炭素原子を含む基である場合、その基に含まれる炭素原子の数は1乃至18であることが好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基などを挙げることができる。アシル基としては、アセチル基、ベンゾイル基などを挙げるこ

50

ができる。アラルキル基としては、ベンジル基などを挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などを挙げることができる。また、 M_1 は、それぞれ独立に、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、及び有機アンモニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である。自己分散顔料の粒子表面に結合している官能基が、上記式中のQがOHである $-C(OH)(PO_3[M_1]_2)_2$ で表される構造や、上記式中のQが水素原子である $-CH(PO_3[M_1]_2)_2$ で表される構造を含むことが特に好ましい。また、顔料の粒子表面に結合している官能基の全体の分子量（ホスホン酸基を遊離酸型として算出した分子量）は、1,500以下であることが好ましく、1,000以下であることがさらに好ましい。

【0028】

10

[官能基導入量]

自己分散顔料の粒子表面に結合している官能基の導入量（官能基導入量）は、 0.08 mmol/g 以上 0.33 mmol/g 以下であることが好ましい。なお、官能基導入量の単位は、顔料固形分1g当たりの官能基のミリモル数である。

【0029】

官能基導入量は、例えば、以下に示す手順にしたがって試料中のリンを定量することによって測定することができる。まず、測定対象である顔料（固形分）の含有量が0.03質量％程度になるように顔料分散液を純水で希釈してA液を調製する。また、顔料分散液を5、80,000rpm、15時間の条件で超遠心分離して採取した、ホスホン酸型自己分散顔料を除去した上澄みの液体を純水で80倍程度に希釈し、B液を調製する。ICP発光分光分析装置などを使用して調製したA液及びB液中のリンを定量し、A液及びB液中のリンの量の差分からホスホン酸基の量を求める。そして、「ホスホン酸基の量/n」（nは1つの官能基に含まれるホスホン酸基の数を示し、モノなら1、ビスなら2、トリスなら3となる）から、官能基導入量を算出することができる。官能基に含まれるホスホン酸基の数は、例えば、NMRなどにより構造解析することで知ることができる。なお、顔料分散液を用いて官能基導入量を測定する方法について説明したが、インクを用いても同様に測定することができる。また、官能基導入量の測定方法は上記に限られるものではない。

20

【0030】

（第2インク）

30

第2インクは、アニオン性染料、リチウムイオン、及びナトリウムイオンを含有する。第2インク中のリチウムイオンとナトリウムイオンの合計濃度は、 0.050 mol/L 以上である。そして、第2インク中のリチウムイオンとナトリウムイオンの合計濃度に占める、リチウムイオンの濃度の比率は、45%以上85%以下である。第2インクは、リチウムイオン及びナトリウムイオン以外の、その他の1価のカチオンを含有してもよい。その他の1価のカチオンとしては、カリウムイオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンなどを挙げることができる。なお、本発明のインクセットを構成するインクは水性インクである。このため、本発明における濃度の単位（ mol/L ）は、インクの比重を「 1 g/cm^3 」として算出している。インク中の各種のカチオン濃度は、ICP発光分析装置や、イオンクロマト分析装置などにより測定することができる。

40

【0031】

第2インク中のリチウムイオンとナトリウムイオンの合計濃度が 0.050 mol/L 未満であると、耐ブリーディング性が向上しない。また、第2インク中のリチウムイオンとナトリウムイオンの合計濃度に占める、リチウムイオンの濃度の比率が45%未満である場合や、第2インクがリチウムイオンを含有しない場合には、アニオン性染料の溶解状態が不安定化する。このため、吐出よれを抑制することができない。一方、第2インク中のリチウムイオンとナトリウムイオンの合計濃度に占める、リチウムイオンの濃度の比率が85%超であると、水和力の強いリチウムイオンにより、第1インク及び第2インクが接触した際に増粘物が生じやすくなる。このため、吐出よれを抑制することができない。

【0032】

50

第2インク中のリチウムイオンとナトリウムイオンの合計濃度は、 0.200 mol/L 以下であることが好ましい。また、第2インク中の1価のカチオンの合計濃度は、 0.400 mol/L 以下であることが好ましい。リチウムイオンとナトリウムイオンの合計濃度が 0.200 mol/L 超である場合や、1価のカチオンの合計濃度が 0.400 mol/L 超である場合には、吐出よれを高いレベルで十分に抑制できない場合がある。第2インク中の1価のカチオンの合計濃度は、 0.050 mol/L 以上であることが好ましい。

【0033】

所望の種類及び濃度の1価のカチオンを第2インクに含有させるためには、例えば、アニオン性染料や塩などの成分を利用することができる。すなわち、1価のカチオンとして、アニオン性染料のカウンターイオンを第2インクに含有させることができる。アニオン性染料のカウンターイオンとしては、リチウム、ナトリウム、及びカリウムなどのアルカリ金属イオンや、アンモニウムイオンが好ましい。また、塩としては、1価のカチオンとアニオンとが結合して構成される塩を用いることが好ましい。なかでも、1価のカチオンの少なくとも一部が、アニオン性染料のカウンターイオンとして第2インクに含有されていることが好ましい。なお、これらの塩は、第1インクに含有させてもよい。

【0034】

1価のカチオンの具体例としては、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、及び有機アンモニウムイオンを挙げることができる。また、アニオンの具体例としては、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 HCOO^- 、 $(\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{COOH}(\text{COO}^-)$ 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、及び H_2PO_4^- を挙げることができる。これらの1価のカチオン及びアニオンは、それぞれ、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0035】

第2インクは、アニオン性染料を色材として含有する。アニオン性染料は、水性媒体への可溶化基としてのアニオン性基（カルボン酸基やスルホン酸基など）を有する染料であり、インクジェット用のインクに一般的に使用可能な染料をいずれも用いることができる。アニオン性染料としては、アゾ、フタロシアニン、キナクリドン、アントラピリドン、キサントン、トリフェニルメタンなどの骨格を有するものを用いることが好ましい。また、アニオン性染料は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。また、アニオン性染料が有するアニオン性基の数は、1分子当たり1以上10以下であることが好ましく、2以上6以下であることがさらに好ましい。アニオン性染料のカウンターイオンを利用して、1価のカチオンを第2インクに含有させる場合、上記範囲内のアニオン性基を有するアニオン性染料を用いることで、適切なカチオン濃度に調整しやすいためである。本発明においては、第2インクとして、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、ブルー、又はグリーンなどの色相を有する有彩色のインク、すなわちカラーインクを用いることが好ましい。このため、アニオン性染料としても、これらのような色相を有するものを用いることが好ましい。第2インク中のアニオン性染料の含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、 0.10 質量\% 以上 10.00 質量\% 以下であることが好ましく、 1.00 質量\% 以上 6.00 質量\% 以下であることがさらに好ましい。

【0036】

第1インク中の自己分散顔料の含有量 x （質量%）、及び、第2インク中のリチウムイオンとナトリウムイオンの合計濃度 M （ mol/L ）が、下記式（1）の関係を満たすことが好ましい。 x と M が下記式（1）の関係を満たすことで、記録される画像の耐ブリーディング性をさらに向上させることができる。「 x/M 」で表される値は、15以上であることが好ましい。特に、自己分散顔料の官能基導入量が 0.08 mmol/g 以上 0.33 mmol/g 以下であるとともに、 x/M が15以上65以下であることが好ましい。インク中の自己分散顔料の含有量は、熱重量分析や吸光度測定などにより定量することができる。

10

20

30

40

50

x / M 65 . . . (1)

【 0 0 3 7 】

本発明では、ミストの反応による吐出性の低下を回避すべく、イオン反応や析出反応などの強い反応を生じさせることなく光学濃度や耐ブリーディング性を向上するために、水分蒸発が生じた際のインク間の相互作用（１価のカチオンの水和力）を利用する。したがって、第２インクは、多価金属イオンなどによるイオン反応や、低pH化による析出反応を生じさせるような特性を持つ必要はない。このため、第２インクに多価金属イオンなどの多価カチオンを含有させたり、第２インクのpHをあまりに低く設定したりしなくてもよい。本発明においては、具体的には、第２インク中の多価金属イオンなどの多価カチオンの含有量は100ppm以下であることが好ましく、10ppm以下であることがさらに好ましい。また、第２インクのpHは5以上9以下であることが好ましく、6以上9以下であることがさらに好ましい。

10

【 0 0 3 8 】

（水性媒体）

本発明のインクセットを構成する各インクには、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を含有させることが好ましい。水としては脱イオン水を用いることが好ましい。インク中の水の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、30.00質量％以上95.00質量％以下であることが好ましい。また、インク中の水溶性有機溶剤の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、3.00質量％以上50.00質量％以下であることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、アルコール類、グリコール類、グリコールエーテル類、含窒素化合物類などのインクジェット用のインクに使用可能なものをいずれも用いることができる。本発明においては、グリセリンなどの多価アルコール、2-ピロリドンなどの含窒素化合物、及びトリエチレングリコールなどのアルキレングリコールを少なくとも用いることが好ましい。これらの水溶性有機溶剤は、１種単独で又は２種以上を組み合わせ用いることができる。

20

【 0 0 3 9 】

また、再分散粘度が高くなりすぎないようにするために、第１インク中の水溶性有機溶剤の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、25.00質量％以下であることが好ましい。第１インク中の水溶性有機溶剤の含有量が25.00質量％超であると、インクの堆積が抑制される程度がやや低下する場合がある。また、第１インク中の水の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、40.00質量％以上95.00質量％以下であることが好ましい。

30

【 0 0 4 0 】

（その他の添加剤）

本発明のインクセットを構成する各インクには、上記成分の他に、尿素やその誘導体、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの常温で固体の水溶性有機化合物を含有させてもよい。本発明においては、トリメチロールプロパンを少なくとも用いることが好ましい。インク中の常温で固体の水溶性有機化合物の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、0.10質量％以上20.00質量％以下であることが好ましく、3.00質量％以上10.00質量％以下であることがさらに好ましい。なお、尿素やその誘導体、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの常温で固体の水溶性有機化合物は、水溶性有機溶剤と同様にインクの再分散粘度を高めやすい。このため、水溶性有機溶剤の総含有量との関係から再分散粘度を調整する場合には、水溶性有機溶剤の含有量にこれらの固体の水溶性有機化合物の含有量を含めて考慮することが好ましい。

40

【 0 0 4 1 】

また、本発明のインクセットを構成する各インクには、必要に応じて、界面活性剤、樹脂、pH調整剤、消泡剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤、キレート剤などの種々の添加剤を含有させてもよい。なかでも、ノニオン性の界面活性剤を用いることが好ましく、アセチレングリコール系界面活性剤やポリオキシエチレンアルキルエーテルを用いることがさらに好ましい。

50

【0042】

(インクの物性)

本発明のインクセットを構成する各インクの物性は、それぞれ、以下の範囲内とすることが好ましい。インクの25における粘度は、 $1.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $4.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $1.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $3.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることがさらに好ましい。また、インクの25における静的表面張力は、 28 mN/m 以上 45 mN/m 以下であることが好ましい。また、第1インクの25におけるpHは、5以上9以下であることが好ましく、第2インクの25におけるpHは、6以上9以下であることが好ましい。

【0043】

<インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置>

本発明のインクジェット記録方法は、インクをインクジェット方式の記録ヘッドの吐出口から吐出させて記録媒体に画像を記録する工程、及び、吐出口をキャップにより覆う工程を有する。そして、インクとして、前述の本発明の水性インクセットに含まれるインクを用いる。また、本発明のインクジェット記録装置は、インクが内部に收容されたインク收容部、インクジェット方式の記録ヘッドの吐出口からインクを吐出させて記録媒体に画像を記録する手段、及び、吐出口を覆うキャップを具備する。そして、インクとして、前述の本発明の水性インクセットに含まれるインクを用いる。インクを吐出する方式としては、インクに力学的エネルギーを付与する方式や、インクに熱エネルギーを付与する方式を挙げることができる。なかでも、インクに熱エネルギーを付与する方式を採用することが好ましい。本発明の水性インクセットに含まれるインクを用いること以外、インクジェット記録方法の工程や、インクジェット記録装置に設けられる手段は、公知のものとするばよい。

【0044】

以下、本発明のインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置における、記録ヘッドの吐出口を覆うキャップの構成について説明する。なお、以下の説明では、便宜上、(1の)吐出口について記載するが、インクジェット記録装置では、通常、1のインクを吐出するための吐出口が複数個設けられており、複数個の吐出口が配列することで吐出口列を構成している。本発明のインクセットは少なくとも2種のインクを有するため、吐出口列は2列以上設けられている。

【0045】

図1は、本発明のインクジェット記録装置を構成するクリーニング部の一例を示す模式図である。クリーニング部は、キャップM5010を記録ヘッド(不図示)の吐出口を有する面に当接させることで、吐出口を覆い、これによりインクの蒸発を抑制することができる。より詳細には、不図示の上下可動機構により、キャップホルダM5060を上昇させて、キャップM5010を記録ヘッドの吐出口を有する面に適当な密着力で当接させて、キャッピングが行われる。キャッピングされた状態でポンプM5000を作動させると、吐出口を有する面とキャップM5010との間に負圧が発生する。この負圧によって、吸引口M5070及びM5080に接続されたチューブM5090及びM5100を介して、吐出口からインクが吸引され、記録ヘッドのクリーニングが行われる。また、吸引室M5020及びM5030に対してインクを吐出(予備吐出)させることや、キャップM5010を開いた状態でキャップM5010上に存在するインクを吸引することで、記録ヘッドへのインクの固着やその他の弊害を抑制しうる。吸引室の内部には、インク吸収部材などが設けられていてもよい。

【0046】

上述の通り、図1では、周壁部M5040で形成される吸引室が、仕切壁M5050で同等の体積を有する2つの吸引室、M5020及びM5030に区切られている構成について示した。しかし、これらの吸引室の体積はそれぞれ異なってもよく、また、仕切壁を有せずに1つの吸引室で構成されていてもよい。さらに、複数種のインクを吐出させるそれぞれの吐出口列をまとめて1つのキャップで覆う構成としてもよく、複数種のイン

10

20

30

40

50

クを吐出させるそれぞれの吐出口列ごとにキャップを設けてもよい。

【実施例】

【0047】

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

【0048】

< 顔料分散液の調製 >

(顔料の官能基導入量)

測定対象である顔料 (固形分) の含有量が 0 . 0 3 % 程度になるように顔料分散液を純水で希釈して A 液を調製した。また、顔料分散液を 5 、 8 0 , 0 0 0 r p m、15 時間の条件で超遠心分離して採取した、ホスホン酸型自己分散顔料を除去した上澄みの液体を純水で 8 0 倍程度に希釈し、B 液を調製した。I C P 発光分光分析装置 (商品名「S P S 5 1 0 0」、S I I ナノテクノロジー製) を使用して調製した A 液及び B 液中のリンを定量した。そして、A 液及び B 液中のリンの量の差分からホスホン酸基の量を求め、1 つの官能基に含まれるホスホン酸基の数で割ることで、顔料の粒子表面に結合した官能基の量 (官能基導入量) を算出した。

【0049】

(顔料分散液 1)

アレンドロン酸塩 3 4 g (1 0 4 m m o l)、及び純水 1 5 0 m L を 5 0 0 m L のビーカーに入れ、濃水酸化ナトリウム水溶液を用いて p H を 1 1 に調整してアレンドロン酸塩を溶解させた。アレンドロン酸塩としては、(4 - アミノ - 1 - ヒドロキシブタン - 1 , 1 - ジイル) ビスホスホン酸の一ナトリウム塩 (Z e n t i v a 製) を用いた。次いで、テトラヒドロフラン 1 0 0 m L に溶解させたニトロフェニルスルホニルクロライド 2 5 g (1 1 0 m m o l) を滴下した。滴下の際には、水酸化ナトリウム水溶液をさらに加えて液体の p H を 1 0 ~ 1 1 に保った。滴下後、室温でさらに 2 時間撹拌した。真空中でテトラヒドロフランを蒸発させた後、p H を 4 に調整して固体を析出させた。4 で一晩冷却後に固体をろ過し、純水で洗浄してから乾燥させて、(4 - (4 - アミノベンゼンスルホニルアミノ) - 1 - ヒドロキシブタン - 1 , 1 - ジイル) ビスホスホン酸ナトリウムを得た。

【0050】

カーボンブラック 2 0 g、(4 - (4 - アミノベンゼンスルホニルアミノ) - 1 - ヒドロキシブタン - 1 , 1 - ジイル) ビスホスホン酸ナトリウム (処理剤) 3 m m o l、硝酸 2 0 m m o l、及び純水 2 0 0 m L を混合した。カーボンブラックとしては、比表面積 2 2 0 m² / g、D B P 吸油量 1 0 5 m L / 1 0 0 g のものを用いた。また、混合は、シルヴァーソン混合機を使用し、室温条件下、6 , 0 0 0 r p m で実施した。3 0 分後、少量の水に溶解させた 2 0 m m o l の亜硝酸ナトリウムをゆっくり添加した。混合によって混合物の温度は 6 0 に達し、この状態で 1 時間反応させた。その後、水酸化ナトリウム水溶液を用いて、混合物の p H を 1 0 に調整した。3 0 分後、純水 2 0 m L を加え、スペクトラムメンブランを用いてダイアフィルトレーションを行い、顔料の含有量が 1 0 . 0 % となるようにして分散液を得た。これにより、カウンターイオンがナトリウムである (4 - (4 - ベンゼンスルホニルアミノ) - 1 - ヒドロキシブタン - 1 , 1 - ジイル) ビスホスホン酸基が顔料の粒子表面に結合した自己分散顔料が水中に分散した顔料分散液 1 を得た。自己分散顔料の官能基導入量は 0 . 1 5 m m o l / g であった。

【0051】

(顔料分散液 2)

処理剤の種類を ((4 - アミノベンゾイルアミノ) - メタン - 1 , 1 - ジイル) ビスホスホン酸ナトリウム塩に変更した。このこと以外は、前述の顔料分散液 1 と同様にして、カウンターイオンがナトリウムである ((4 - ベンゾイルアミノ) - メタン - 1 , 1 - ジイル) ビスホスホン酸基が顔料の粒子表面に結合した自己分散顔料が水中に分散した顔料

分散液 2 を得た。自己分散顔料の官能基導入量は 0.15 mmol/g であった。

【0052】

(顔料分散液 3)

処理剤の種類及び量を 4 - アミノベンジルホスホン酸 (シグマアルドリッチ製) 3 mmol に変更した。このこと以外は、前述の顔料分散液 1 と同様にして、カウンターイオンがナトリウムであるベンゼンホスホン酸基が顔料の粒子表面に結合した自己分散顔料が水中に分散した顔料分散液 3 を得た。自己分散顔料の官能基導入量は 0.16 mmol/g であった。

【0053】

(顔料分散液 4)

イオン交換法によりカウンターイオンをナトリウムイオンからカリウムイオンに置換したこと以外は、前述の顔料分散液 1 と同様の操作を行った。これにより、カウンターイオンがカリウムである (4 - (4 - ベンゼンスルホニルアミノ) - 1 - ヒドロキシブタン - 1 , 1 - ジイル) ビスホスホン酸基が顔料の粒子表面に結合した自己分散顔料が水中に分散した顔料分散液 4 を得た。自己分散顔料の官能基導入量は 0.15 mmol/g であった。

【0054】

(顔料分散液 5)

イオン交換法により、カウンターイオンをナトリウムイオンからアンモニウムイオンに置換したこと以外は、前述の顔料分散液 1 と同様の操作を行った。これにより、カウンターイオンがアンモニウムである (4 - (4 - ベンゼンスルホニルアミノ) - 1 - ヒドロキシブタン - 1 , 1 - ジイル) ビスホスホン酸基が顔料の粒子表面に結合した自己分散顔料が水中に分散した顔料分散液 5 を得た。自己分散顔料の官能基導入量は 0.15 mmol/g であった。

【0055】

(顔料分散液 6)

イオン交換法により、カウンターイオンをナトリウムイオンからリチウムイオンに置換したこと以外は、前述の顔料分散液 1 と同様の操作を行った。これにより、カウンターイオンがリチウムである (4 - (4 - ベンゼンスルホニルアミノ) - 1 - ヒドロキシブタン - 1 , 1 - ジイル) ビスホスホン酸基が顔料の粒子表面に結合した自己分散顔料が水中に分散した顔料分散液 6 を得た。自己分散顔料の官能基導入量は 0.15 mmol/g であった。

【0056】

(顔料分散液 7)

水 5.5 g に濃塩酸 5 g を溶かして得た溶液を 5 に冷却し、4 - アミノフタル酸 (処理剤) 1.5 g を加えた。この溶液の入った容器をアイスバスに入れ、溶液を攪拌して温度を 10 以下に保ちながら、5 の水 9 g に亜硝酸ナトリウム 2.2 g を溶かして得た溶液を加えた。15 分間攪拌後、カーボンブラック (比表面積 $220 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP 吸油量 $105 \text{ mL}/100 \text{ g}$ のもの) 6 g (固形分) を攪拌下で加えた。さらに 15 分間攪拌後、得られたスラリーをろ紙 (商品名「標準用濾紙 No. 2」、アドバンテック製) でろ過し、粒子を十分に水冷してから 110 のオープンで乾燥させた。得られた乾燥物に水を加え、顔料の含有量が 10.0 % となるようにして分散液を得た。これにより、カウンターイオンがナトリウムであるフタル酸基が顔料の粒子表面に結合した自己分散顔料が水中に分散した顔料分散液 7 を得た。自己分散顔料の官能基導入量は 0.68 mmol/g であった。なお、自己分散顔料の官能基導入量は、イオンメーター (DKK 製) を使用して測定した顔料分散液 7 中のナトリウムイオン濃度から換算した。

【0057】

(顔料分散液 8)

イオン交換法により、カウンターイオンをナトリウムイオンからカリウムイオンに置換したこと以外は、前述の顔料分散液 7 と同様の操作を行った。これにより、カウンターイ

10

20

30

40

50

オンがカリウムであるフタル酸基が顔料の粒子表面に結合した自己分散顔料が水中に分散した顔料分散液 8 を得た。自己分散顔料の官能基導入量は 0.68 mmol/g であった。

【 0 0 5 8 】

< 第 1 インクの調製 >

表 1 - 1 及び 1 - 2 の上段に示す各成分（単位：％）を混合し、十分に攪拌した後、ポアサイズが $2.5 \mu\text{m}$ であるポリプロピレンフィルター（ボール製）にて加圧ろ過を行って各インクを調製した。表 1 - 1 及び 1 - 2 中の「サーフィノール 465」は、エアプロダクツ製のアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物であり、エチレンオキサイド基の付加モル数が 10 の界面活性剤である。また、「NIKKOL BL-9EX」は、日光ケミカルズ製のポリオキシエチレンラウリルエーテルであり、グリフィン法により求められる HLB 値が 14.5、エチレンオキサイド基の付加モル数が 9 の界面活性剤である。また、表 1 - 1 及び 1 - 2 の下段には、各インクの顔料の含有量 x （％）及び再分散粘度を示す。インクの再分散粘度は、粘度計（商品名「RE-85L」、東機産業製、使用ローター：1°34' × R24）を使用して測定し、 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下の場合を「A」、 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 超の場合を「B」とした。

【 0 0 5 9 】

表1-1:第1インクの組成、特性

	第1インク									
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10
顔料分散液1	30.00		30.00	30.00					58.00	60.00
顔料分散液2		30.00								
顔料分散液3					30.00					
顔料分散液4						30.00				
顔料分散液5							30.00			
顔料分散液6								30.00		
顔料分散液7										
顔料分散液8										
グリセリン	6.50	6.50	6.50	5.00	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
2-ピロリドン	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
トリエチレングリコール	8.50	8.50	8.50	5.00	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50	8.50
サーフィノール465	0.15	0.15		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
ジプロピレングリコール プロピルエーテル										
NIKKOL BL-9EX			0.15							
硫酸ナトリウム				0.11						
フタル酸アンモニウム										
純水	49.85	49.85	49.85	54.74	49.85	49.85	49.85	49.85	21.85	19.85
顔料の含有量 x (%)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	5.80	6.00
再分散粘度	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【 0 0 6 0 】

表1-2: 第1インクの組成、特性

	第1インク						
	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17
顔料分散液1			30.00	30.00		25.00	
顔料分散液2							
顔料分散液3							
顔料分散液4							
顔料分散液5					30.00		
顔料分散液6							
顔料分散液7	30.00						50.00
顔料分散液8		30.00					
グリセリン	6.50	6.50	12.50	7.50	15.00	6.50	25.00
2-ピロリドン	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	
トリエチレングリコール	8.50	8.50	12.50	7.50	3.00	8.50	
サーフィノール465	0.15						5.00
ジプロピレングリコール プロピルエーテル		0.15	0.15	0.15		0.15	
NIKKOL BL-9EX					0.15		
硫酸ナトリウム				0.36			
フタル酸アンモニウム					0.30		
純水	49.85	49.85	39.85	49.49	46.55	54.85	20.00
顔料の含有量 x (%)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	2.50	5.00
再分散粘度	A	A	B	B	B	A	B

【0061】

< 染料水溶液の調製 >

表2に示す種類のアニオン性染料を水に溶解させた後、酸を加えて染料の結晶を析出させた。析出した結晶をろ過して分取し、遊離酸型の染料のケーキを得た。得られたケーキにイオン交換水及び適量のアルカリ水溶液（水酸化リチウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液）を添加して、染料のアニオン性基を塩型、すなわちカウンターイオンを1価カチオンに交換して、染料を水に溶解させた。これにより、染料の含有量が10.0%である各染料水溶液を調製した。各アニオン性染料のアニオン性基の数は、C.I.ダイレクトイエロー132が2、C.I.ダイレクトイエロー86が4、C.I.アシッドレッド289が2、C.I.ダイレクトブルー199が1～2である。

【0062】

調製した各染料水溶液を、染料の含有量が0.04%になるように純水で希釈し、ICP発光分析装置（商品名「SPS5100」、SII製）を使用して各種の1価カチオン濃度を定量した。また、1価カチオンのうち、アンモニウムイオンの濃度は、イオンクロマトグラフ（商品名「DX320」、ダイオネクス製）を用いて測定した。そして、定量したカチオン濃度から、染料の含有量が5.00%である場合におけるカチオン濃度（mol/L）を算出した。

【0063】

10

20

30

40

表2: 染料水溶液の特性
(染料の含有量を5.00%としたときのカチオン濃度)

		染料種	カチオン濃度(mol/L)			
			Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	1価カチオン
染料 水溶液	1	C.I.ダイレクトイエロー132	0.054	0.036		0.090
	2	C.I.ダイレクトイエロー86	0.054	0.036		0.090
	3	C.I.アシッドレッド289	0.054	0.036		0.090
	4	C.I.ダイレクトブルー199	0.054	0.036		0.090
	5	C.I.ダイレクトイエロー132	0.030	0.020		0.050
	6	C.I.ダイレクトイエロー132	0.036	0.024	0.030	0.090
	7	C.I.ダイレクトイエロー132	0.041	0.050		0.091
	8	C.I.ダイレクトイエロー132	0.077	0.014		0.091
	9	C.I.ダイレクトイエロー132	0.090			0.090
	10	C.I.ダイレクトイエロー132		0.090		0.090
	11	C.I.ダイレクトイエロー132	0.024	0.016		0.040
	12	C.I.ダイレクトイエロー132	0.036	0.054		0.090
	13	C.I.ダイレクトイエロー132	0.081	0.009		0.090
	14	C.I.ダイレクトイエロー132	0.080	0.120		0.200
	15	C.I.ダイレクトブルー199		0.090		0.090

10

20

【 0 0 6 4 】

< 第 2 インクの調製 >

表 3 - 1 ~ 3 - 3 の上段に示す各成分 (単位 : %) を混合し、十分に攪拌した後、ポアサイズが 0 . 2 μ m であるマイクロフィルター (アドバンテック製) にて加圧ろ過を行って各インクを調製した。表 3 - 1 ~ 3 - 3 中の「サーフィノール 4 6 5 」は、エアープロダクツ製のアセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物であり、エチレンオキサイド基の付加モル数が 1 0 の界面活性剤である。

30

【 0 0 6 5 】

表 3 - 1 ~ 3 - 3 の下段には、各インクの L i ⁺ 濃度、N a ⁺ 濃度、その他の 1 価カチオン濃度、L i ⁺ + N a ⁺ 濃度 M、及び 1 価カチオンの合計濃度 (いずれも単位は m o l / L) を示す。また、表 3 - 1 ~ 3 - 3 の下段には、L i ⁺ / (L i ⁺ + N a ⁺) * 1 0 0 (%) を示す。なお、各種の 1 価カチオン濃度は、I C P 発光分析装置 (商品名「S P S 5 1 0 0」、S I I 製) を使用して測定した。また、1 価カチオンのうち、アンモニウムイオンの濃度は、イオンクロマトグラフ (商品名「D X 3 2 0」、ダイオネクス製) を用いて測定した。各インクについて、多価金属イオンを含む多価カチオン濃度を上記のイオンクロマトグラフで測定したところ、インク 2 - 2 2 は約 4 , 0 0 0 p p m であったが、それ以外の第 2 インクはいずれも 1 0 p p m 以下であった。また、p H メータ (商品名「卓上型 p H メータ F - 2 1」、堀場製作所製) を用いて、各インクの p H を測定したところ、インク 2 - 2 3 は 5 . 5 であったが、それ以外のインクはいずれも p H 6 以上であった。

40

【 0 0 6 6 】

表3-1: 第2インクの組成、特性

	第2インク							
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8
染料水溶液の番号	1	2	3	4	5	6	1	1
染料水溶液	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
グリセリン	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
2-ピロリドン	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
1,5-ペンタンジオール	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
サーフィノール465	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
酢酸リチウム					0.158			
酢酸ナトリウム					0.131			
酢酸カリウム							1.08	
酢酸アンモニウム								0.85
硝酸マグネシウム								
酢酸								
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
Li ⁺ 濃度(mol/L)	0.054	0.054	0.054	0.054	0.054	0.036	0.054	0.054
Na ⁺ 濃度(mol/L)	0.036	0.036	0.036	0.036	0.036	0.024	0.036	0.036
その他の1価カチオン濃度(mol/L)						0.030	0.110	0.110
Li ⁺ +Na ⁺ 濃度 M (mol/L)	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090	0.060	0.090	0.090
1価カチオンの合計濃度(mol/L)	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090	0.200	0.200
Li ⁺ /(Li ⁺ +Na ⁺)*100 (%)	60	60	60	60	60	60	60	60

【 0 0 6 7 】

10

20

表3-2: 第2インクの組成、特性

	第2インク						
	2-9	2-10	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15
染料水溶液の番号	5	7	8	1	1	1	1
染料水溶液	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
グリセリン	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
2-ピロリドン	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
1,5-ペンタンジオール	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
サーフィノール465	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
酢酸リチウム				0.436	0.475		
酢酸ナトリウム				0.361	0.394		
酢酸カリウム						3.04	3.14
酢酸アンモニウム							
硝酸マグネシウム							
酢酸							
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
Li ⁺ 濃度(mol/L)	0.030	0.041	0.077	0.120	0.126	0.054	0.054
Na ⁺ 濃度(mol/L)	0.020	0.050	0.014	0.080	0.084	0.036	0.036
その他の1価カチオン濃度(mol/L)						0.310	0.320
Li ⁺ +Na ⁺ 濃度 M (mol/L)	0.050	0.091	0.091	0.200	0.210	0.090	0.090
1価カチオンの合計濃度(mol/L)	0.050	0.091	0.091	0.200	0.210	0.400	0.410
Li ⁺ /(Li ⁺ +Na ⁺)*100 (%)	60	45	85	60	60	60	60

10

20

【 0 0 6 8 】

表3-3: 第2インクの組成、特性

	第2インク							
	2-16	2-17	2-18	2-19	2-20	2-21	2-22	2-23
染料水溶液の番号	9	10	11	12	13	14	15	15
染料水溶液	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	35.00
グリセリン	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	5.00
2-ピロリドン	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	7.00
1,5-ペンタンジオール	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	5.00
サーフィノール465	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
酢酸リチウム								
酢酸ナトリウム								0.50
酢酸カリウム								
酢酸アンモニウム								
硝酸マグネシウム							2.50	
酢酸								0.65
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
Li ⁺ 濃度(mol/L)	0.090		0.024	0.036	0.081	0.080	0.054	
Na ⁺ 濃度(mol/L)		0.090	0.016	0.054	0.009	0.120	0.036	0.124
その他の1価カチオン濃度(mol/L)								
Li ⁺ +Na ⁺ 濃度 M (mol/L)	0.090	0.090	0.040	0.090	0.090	0.200	0.090	0.124
1価カチオンの合計濃度(mol/L)	0.090	0.090	0.040	0.090	0.090	0.200	0.090	0.124
Li ⁺ /(Li ⁺ +Na ⁺)*100 (%)	100	0	60	40	90	40	60	0

【 0 0 6 9 】

< 評価 >

上記で得られた各インクをそれぞれインクカートリッジに充填し、表4の左側に示す構成のインクセットとした。表4には、x/Mの値も示す。そして、熱エネルギーによりインクを吐出する記録ヘッドを搭載したインクジェット記録装置（商品名「PIXUS MP480」、キヤノン製）のブラックインクのポジションに第1インク、カラーインクのポジションに第2インクをそれぞれセットした。なお、このインクジェット記録装置の解像度は600dpi×600dpiである。また、「記録デューティが100%」であることを以下のように定義する。ブラックインクについては、1/600インチ×1/600インチの単位領域に1滴当たりの質量が25ng±10%であるインク滴を1滴付与する条件を「記録デューティが100%」であると定義する。また、カラーインクについては、1/600インチ×1/600インチの単位領域に1滴当たりの質量が5.5ng±10%であるインク滴を2滴付与する条件を「記録デューティが100%」であると定義する。各評価結果を表4に示す。本発明においては、下記の各項目の評価基準で「AA」、「A」、及び「B」を許容できるレベル、「C」を許容できないレベルとした。

【 0 0 7 0 】

(第1インクにより記録される画像の光学濃度)

第1インクを用いて、以下に示す4種の記録媒体（普通紙）に、記録デューティが100%であるベタ画像（2cm×2cm/1ライン）を記録した。

[記録媒体]

- ・PB PAPER（キヤノン製）
- ・SW-101（キヤノン製）
- ・Xerox 4200 Premium Multipurpose White Paper（ゼロックス製）
- ・Bright White Inkjet Paper（ヒューレッドパカード製）

【 0 0 7 1 】

記録の1日後に、反射濃度計（商品名「マクベスRD-918」、マクベス製）を使用して4種の記録媒体に記録したベタ画像の光学濃度を測定してその平均値を算出し、以下に示す評価基準にしたがって画像の光学濃度を評価した。

A A：平均値が1.45以上であった。

A：平均値が1.40以上1.45未満であった。

B：平均値が1.35以上1.40未満であった。

C：平均値が1.35未満であった。

【 0 0 7 2 】

（耐ブリーディング性）

10

記録媒体（商品名「SW-101」、キヤノン製）に、第1インクを用いて記録デューティが100%であるベタ画像（縦0.5mm×横2cm）を記録した。また、第2インクを用いて、第1インクで記録したベタ画像の左右に隣接して記録デューティが70%であるベタ画像（縦2mm×横2cm）を記録した。記録したベタ画像の境界部を目視で確認し、以下に示す評価基準にしたがって耐ブリーディング性を評価した。

A：ブリーディングが確認できなかった。

B：ブリーディングが生じていたが、ほとんど目立たなかった。

C：ブリーディングがかなり生じていた。

【 0 0 7 3 】

（キャップにおける第1インクの滞留抑制）

20

第1インクをシャーレにそれぞれ入れ、10%蒸発させた液体（濃縮インク）を調製した。調製した濃縮インクを用いて、温度30℃、相対湿度10%の条件下、A4サイズの記録媒体に記録デューティが7%であるブラックのベタ画像（縦26cm×横20cm）を4分間隔で10,000～15,000枚記録した。そして、以下に示す評価基準にしたがってキャップにおける第1インクの滞留抑制を評価した。記録の際には、記録前に0.2mg±10%のインクがキャップに予備吐出される。また、記録ヘッドの吐出口を覆うキャップを介して0.1g±30%のインクが吸引されるクリーニング動作が、200枚に1回の頻度で実施される。なお、濃縮インクを用いたのは、キャップにおけるインクの滞留をより厳しい条件で評価するためである。

A：15,000枚記録後にキャップにおけるインクの滞留がなかった。

30

B：10,000枚記録後にキャップにおけるインクの滞留はなかったが、15,000枚記録後にキャップにおけるインクの滞留があった。

C：10,000枚記録後にキャップにおけるインクの滞留があった。

【 0 0 7 4 】

（吐出よれ）

インクジェット記録装置のノズルチェックパターンを1枚の記録媒体（商品名「高品位専用紙HR-101」、キヤノン製）に記録した。次いで、温度30℃、相対湿度10%の条件下、A4サイズの記録媒体に、第1インク及び第2インクのそれぞれの記録デューティが7%であるベタ画像（縦26cm×20cm）を連続して7,000枚分記録した。その後、記録媒体のノズルチェックパターンを1枚の記録媒体に記録した。2枚目の記録媒体に記録したノズルチェックパターンを目視で確認し、以下に示す評価基準にしたがって吐出よれを評価した。

40

A：第1インク及び第2インクのいずれにも吐出よれが生じていなかった。

B：第1インク及び第2インクのいずれか一方によれが生じていたが、画像の記録には問題がないレベルであった。

C：第1インク及び第2インクのいずれか一方によれが生じ、画像の記録に問題があるレベルであった。

【 0 0 7 5 】

表4: インクセットの構成、評価結果

		インクセットの構成			評価結果			
		第1 インク	第2 インク	x/M の値	画像の 光学濃度 (*1)	耐ブリー ディング性	キャップにおける 滞留抑制 (*1)	吐出よれ
実施例	1	1-1	2-1	33	AA	A	A	A
	2	1-2	2-1	33	AA	A	A	A
	3	1-3	2-1	33	AA	A	A	A
	4	1-4	2-1	33	AA	A	A	A
	5	1-1	2-2	33	AA	A	A	A
	6	1-1	2-3	33	AA	A	A	A
	7	1-1	2-4	33	AA	A	A	A
	8	1-1	2-5	33	AA	A	A	A
	9	1-1	2-6	50	AA	A	A	A
	10	1-1	2-7	33	AA	A	A	A
	11	1-1	2-8	33	AA	A	A	A
	12	1-1	2-9	60	AA	A	A	A
	13	1-1	2-10	33	AA	A	A	A
	14	1-1	2-11	33	AA	A	A	A
	15	1-1	2-12	15	AA	A	A	A
	16	1-1	2-13	14	AA	A	A	B
	17	1-1	2-14	33	AA	A	A	A
	18	1-1	2-15	33	AA	A	A	B
	19	1-5	2-1	33	A	A	A	A
	20	1-6	2-1	33	AA	A	A	A
	21	1-7	2-1	33	AA	A	A	A
	22	1-8	2-1	33	AA	A	B	B
	23	1-9	2-1	64	AA	A	A	A
	24	1-10	2-1	67	AA	B	A	A
比較例	1	1-11	2-1	33	C	A	A	A
	2	1-12	2-1	33	C	A	A	A
	3	1-13	2-1	33	AA	B	C	A
	4	1-14	2-1	33	AA	A	C	C
	5	1-15	2-1	33	AA	A	C	C
	6	1-1	2-16	33	AA	B	A	C
	7	1-1	2-17	33	AA	B	A	C
	8	1-1	2-18	75	AA	C	A	A
	9	1-16	2-18	63	AA	C	A	A
	10	1-1	2-19	33	AA	A	A	C
	11	1-1	2-20	33	AA	A	A	C
	12	1-1	2-21	15	AA	A	A	C
	13	1-17	2-1	56	C	A	C	A
参考例	1	1-1	2-22	33	AA	A	A	C
	2	1-1	2-23	24	AA	A	A	C

(*1) 第1インク

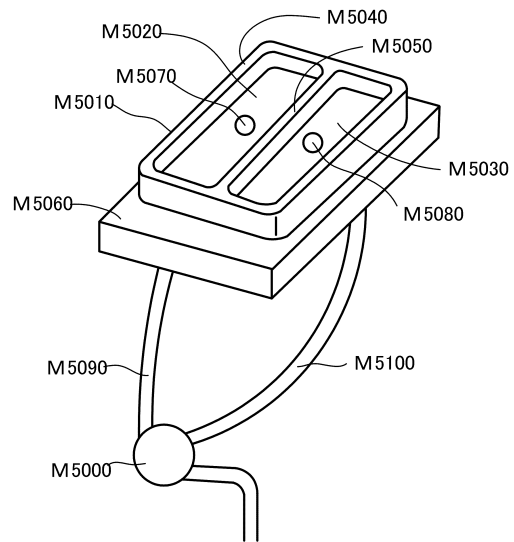
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 藤岡 文章

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 特開2004-346160(JP,A)

特開2012-052097(JP,A)

特開2012-031350(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00