

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6071734号
(P6071734)

(45) 発行日 平成29年2月1日 (2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日 (2017.1.13)

(51) Int.Cl.	F I
C09D 11/324 (2014.01)	C O 9 D 11/324
C09D 11/38 (2014.01)	C O 9 D 11/38
B41M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 1 2 O
B41J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 2/01 5 O 1

請求項の数 18 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2013-97135 (P2013-97135)	(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
(22) 出願日	平成25年5月2日 (2013.5.2)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2013-253235 (P2013-253235A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成25年12月19日 (2013.12.19)	(72) 発明者	岡村 大二 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
審査請求日	平成28年4月27日 (2016.4.27)	(72) 発明者	山▲崎▼ 康介 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
(31) 優先権主張番号	特願2012-107783 (P2012-107783)		
(32) 優先日	平成24年5月9日 (2012.5.9)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

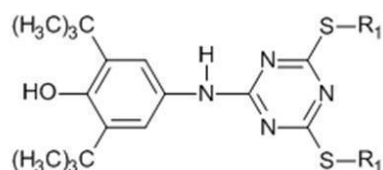
ポリイソシアネート、酸基を有さないポリエーテルポリオール、及び酸基を有するジオールのそれぞれに由来するユニットを有し、酸価が 40 mg KOH/g 以上 140 mg KOH/g 以下であるポリウレタン樹脂と、

カーボンブラックと、

下記一般式 (1) で表される化合物、下記一般式 (2) で表される化合物、及び下記一般式 (3) で表される化合物から選択される少なくとも 1 種の酸化防止剤と、を含むことを特徴とするインク。

【化 1】

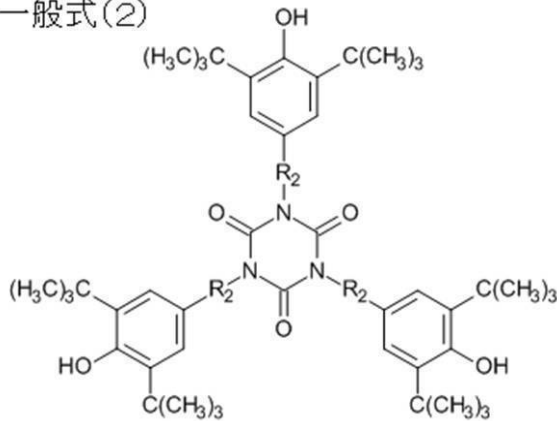
一般式 (1)



(一般式 (1) において、 R_1 は炭素数 1 乃至 20 のアルキル基である。)

【化 2】

一般式(2)

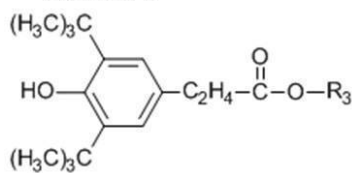


10

(一般式(2)において、 R_2 はメチレン基又はエチレン基である。)

【化 3】

一般式(3)



20

(一般式(3)において、 R_3 は炭素数 1 乃至 16 のアルキル基である。)

【請求項 2】

前記ポリウレタン樹脂の含有量(質量%)が、インク全質量を基準として、0.1質量%以上10.0質量%以下である請求項1に記載のインク。

【請求項 3】

前記カーボンブラックが、自己分散カーボンブラックである請求項1又は2に記載のインク。

30

【請求項 4】

前記カーボンブラックが、ホスホン酸基が直接又は他の原子団を介して表面に結合している自己分散カーボンブラックである請求項1乃至3の何れか1項に記載のインク。

【請求項 5】

前記ホスホン酸基が直接又は他の原子団を介して表面に結合している自己分散カーボンブラックの表面電荷量が0.25mmol/g以上0.42mmol/g以下である請求項4に記載のインク。

【請求項 6】

前記カーボンブラックの含有量(質量%)が、インク全質量を基準として、0.1質量%以上15.0質量%以下である請求項1乃至5の何れか1項に記載のインク。

40

【請求項 7】

インク全質量を基準とした、前記ポリウレタン樹脂の含有量(質量%)が、前記カーボンブラックの含有量(質量%)に対する質量比率で、0.05倍以上2.00倍以下である請求項1乃至6の何れか1項に記載のインク。

【請求項 8】

前記酸化防止剤が、前記一般式(3)で表される化合物である請求項1乃至7の何れか1項に記載のインク。

【請求項 9】

前記酸化防止剤の含有量(質量%)が、インク全質量を基準として、 1.0×10^{-4} 質量%以上 5.0×10^{-1} 質量%以下である請求項1乃至8の何れか1項に記載のイン

50

ク。

【請求項 10】

インク全質量を基準とした、前記酸化防止剤の含有量（質量％）が、前記ポリウレタン樹脂の含有量（質量％）に対して、 5.0×10^{-3} 倍以上 5.0×10^{-2} 倍以下である請求項 1 乃至 9 の何れか 1 項に記載のインク。

【請求項 11】

更に、酸価が 100 mg KOH / g 以上 200 mg KOH / g 以下であるアクリル樹脂を含有する請求項 1 乃至 10 の何れか 1 項に記載のインク。

【請求項 12】

前記アクリル樹脂の含有量（質量％）が、インク全質量を基準として、 0.5 質量％以上 3.0 質量％以下である請求項 11 に記載のインク。

10

【請求項 13】

インク全質量を基準とした、前記アクリル樹脂の含有量（質量％）が、前記ポリウレタン樹脂の含有量（質量％）に対する質量比率で、 0.5 倍以上 2.0 倍以下である請求項 11 又は 12 に記載のインク。

【請求項 14】

更に、数平均分子量が 500 以上 $3,000$ 以下であるポリエチレングリコールを含有する請求項 1 乃至 13 の何れか 1 項に記載のインク。

【請求項 15】

インク全質量を基準とした、前記ポリエチレングリコールの含有量（質量％）が、前記ポリウレタン樹脂の含有量（質量％）に対する質量比率で、 0.1 倍以上 2.0 倍以下である請求項 14 に記載のインク。

20

【請求項 16】

熱エネルギーの作用により記録ヘッドからインクを吐出するインクジェット記録方法に用いられる請求項 1 乃至 15 の何れか 1 項に記載のインク。

【請求項 17】

インクを収容するインク収容部を有するインクカートリッジであって、前記インク収容部に収容されたインクが、請求項 1 乃至 15 の何れか 1 項に記載のインクであることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 18】

熱エネルギーの作用により記録ヘッドからインクを吐出するインクジェット記録方法であって、

30

前記インクが、

ポリイソシアネート、酸基を有さないポリエーテルポリオール、及び酸基を有するジオールのそれぞれに由来するユニットを有し、酸価が 40 mg KOH / g 以上 140 mg KOH / g 以下であるポリウレタン樹脂と、

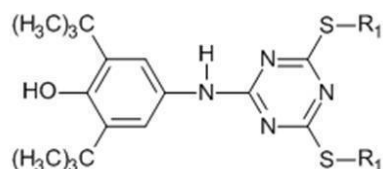
カーボンブラックと、

下記一般式（1）で表される化合物、下記一般式（2）で表される化合物、及び下記一般式（3）で表される化合物から選択される少なくとも 1 種の酸化防止剤と、を含むことを特徴とするインクジェット記録方法。

40

【化 4】

一般式(1)

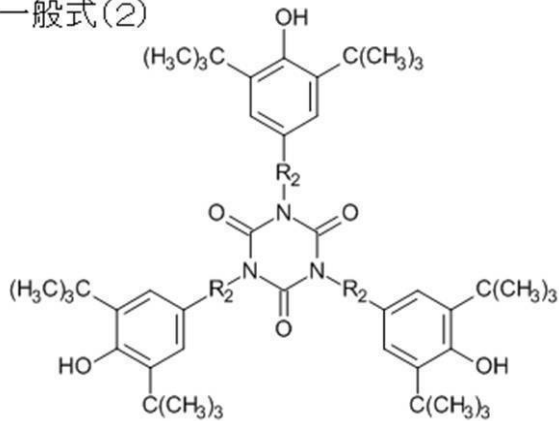


（一般式（1）において、 R_1 は炭素数 1 乃至 20 のアルキル基である。）

50

【化 5】

一般式(2)

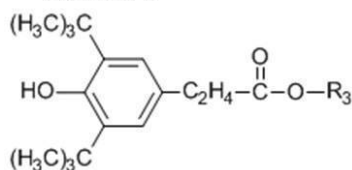


10

(一般式(2)において、 R_2 はメチレン基又はエチレン基である。)

【化 6】

一般式(3)



20

(一般式(3)において、 R_3 は炭素数 1 乃至 16 のアルキル基である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インク、かかるインクを有するインクカートリッジ、及びかかるインクを用いたインクジェット記録方法に関する。

【背景技術】

30

【0002】

従来、得られる画像の堅牢性を向上するために、ポリウレタン樹脂を添加したインクが検討されている(特許文献1)。特許文献1には、自己分散カーボンブラックとポリエーテルポリオールを構成成分として含むポリウレタン樹脂を含有するインクが記載されている。

【0003】

一方、インクの保存安定性を向上させるために、酸化防止剤を含有するインクジェット用インクが検討されている(特許文献2)。特許文献2には、顔料とエチレンオキサイド構造を有する化合物を含有するインクに、汎用の酸化防止剤である2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(BHT)を含有することが記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2011-144354号公報

【特許文献2】特開2009-287014号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らの検討の結果、特許文献1に記載の自己分散カーボンブラックとポリエーテルポリオールを構成ユニットとして有するポリウレタン樹脂を含有するインクは、長期に

50

保存する前と後で、得られる画像の堅牢性が変化することが分かった。具体的には、長期に保存した場合に、得られる画像の堅牢性が低下した。そこで、特許文献2を参考に、特許文献1に記載のインクに汎用の酸化防止剤であるBHTを用いたところ、インクを長期に保存した場合の画像の堅牢性の低下は抑制されたが、インクに熱エネルギーを作用させて記録ヘッドから吐出させるインクジェット記録方法に用いた際に、インクの吐出安定性が低かった。特に、高速で記録を行った場合に、インクの吐出安定性の低下が顕著であった。

【課題を解決するための手段】

【0006】

したがって、本発明の目的は、長期に保存した場合でも得られる画像の堅牢性に優れ、かつ、熱エネルギーの作用により記録ヘッドからインクを吐出するインクジェット記録方法で、高速で記録を行った場合でも、吐出安定性が高いインクを提供することにある。また、本発明の別の目的は、上記本発明のインクを有するインクカートリッジ及び上記本発明のインクを用いたインクジェット記録方法を提供することにある。

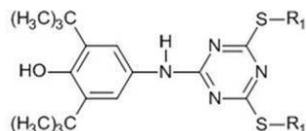
【0007】

上記の目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明のインクは、ポリイソシアネート、酸基を有さないポリエーテルポリオール、及び酸基を有するジオールのそれぞれに由来するユニットを有し、酸価が40mg KOH/g以上140mg KOH/g以下であるポリウレタン樹脂と、カーボンブラックと、下記一般式(1)~(3)で表される化合物から選択される少なくとも1種の酸化防止剤とを含むことを特徴とする。

【0008】

【化1】

一般式(1)



【0009】

(一般式(1)において、R₁は炭素数1乃至20のアルキル基である。)

【0010】

【化2】

一般式(2)



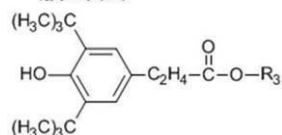
【0011】

(一般式(2)において、R₂はメチレン基又はエチレン基である。)

【0012】

【化3】

一般式(3)



【0013】

10

20

30

40

50

(一般式(3)において、 R_3 は炭素数1乃至16のアルキル基である。)

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、長期に保存した場合でも得られる画像の堅牢性に優れ、かつ、高いレベルの吐出安定性を有するインクを提供することができる。また、本発明の別の実施態様によれば、前記インクを用いたインクカートリッジ、及びインクジェット記録方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】インクジェット記録装置の機構部の斜視図である。

10

【図2】ヘッドカートリッジにインクカートリッジを装着する状態を示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、好適な実施の形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。一般的に、ポリウレタン樹脂は、ポリイソシアネートと酸基を有するジオール、鎖延長剤などで構成されるハードセグメントと、酸基を有さないポリオールなどで構成されるソフトセグメントの主に2つのセグメントを有する。ハードセグメントが強度に寄与し、ソフトセグメントが柔軟性に主に寄与しており、両セグメントがミクロ相分離構造をとることで、ポリウレタン樹脂膜は強度と柔軟性を併せ持った高い弾性を発現できる。そして、このような膜特性が画像の堅牢性の発現に関連している。一方、ポリウレタン樹脂を含有するインクの吐出安定性は、ポリウレタン樹脂の親水性と関連している。

20

【0017】

ポリウレタン樹脂の親水性を高めるには、ポリウレタン樹脂の酸価を大きくする方法がある。そして、ポリウレタン樹脂の酸価は、ポリウレタン樹脂中の酸基を有する化合物に由来するユニットの量に依存する。したがって、ポリウレタン樹脂の酸価を大きくするには、ポリウレタン樹脂を合成する際に用いる酸基を有する化合物の使用量を増やす必要がある。ポリウレタン樹脂を合成する際に用いることが可能な酸基を有する化合物としては、一般的に、(a)酸基を有するポリオール及び(b)酸基を有するジオールが挙げられる。

【0018】

30

(a)酸基を有するポリオールとしては、例えば、カルボン酸変性ポリカプロラクトンジオールのような酸変性させたポリオールが挙げられる。しかし、酸基を有する化合物として酸基を有するポリオールのみを用いてポリウレタン樹脂を合成すると、画像の堅牢性が低下してしまうことが分かった。この現象は、酸価が高い場合ではもちろんのこと、酸価が低い場合、即ち、酸基を有するポリオールの使用量が少ない場合であっても、同様に発生した。これは、酸基を有するポリオールを用いて合成したポリウレタン樹脂は、上記ソフトセグメント中に酸基を有することで、強度と柔軟性のバランスが崩れてしまうからであると考えられる。以上より、酸基を有する化合物として酸基を有するポリオールのみを用いて合成したポリウレタン樹脂をインクに使用しても、高いレベルのインクの吐出安定性及び画像の堅牢性は得られないことが分かった。

40

【0019】

一方、(b)酸基を有するジオールとしては、ジメチロールプロピオン酸(以下、DMPPAとする)やジメチロールブタン酸(以下、DMBAとする)が挙げられる。ポリウレタン樹脂の酸価を高めるために、DMPPAやDMBAの使用量を増加させるのに伴い、ヒドロキシル基も多くなる。そのため、DMPPAやDMBAと同様にヒドロキシル基を持ちイソシアネートと反応する、ポリオール成分の使用量は、DMPPAやDMBAの使用量の増加に伴い相対的に減少させる必要がある。その結果、ソフトセグメントが減少し柔軟性が低下するため、ポリウレタン樹脂膜は非常に剛直になり、得られる画像の堅牢性が低くなってしまふ。つまり、酸基を有するジオールを用いて酸価を高めたポリウレタン樹脂をインクに使用すると、インクの吐出安定性は向上するが、画像の堅牢性が低くなることが

50

分かった。

【0020】

以上の検討から、本発明者らは、インクの吐出安定性及び画像の堅牢性を両立させるためには、酸価の高低のみに着目してポリウレタン樹脂の親疎水性を制御するのではなく、ポリウレタン樹脂に特有の構造であるハードセグメントとソフトセグメントという2つのセグメント構造に着目して、ポリウレタン樹脂を設計する必要があることを見出した。

【0021】

これらの結果を受けて、本発明者らが種々のポリウレタン樹脂について検討を行ったところ、ポリウレタン樹脂を合成する際に用いる酸基を有する化合物として、酸基を有するジオールを用いることが重要であると分かった。更に、酸基を有するジオールの使用量を調整してポリウレタン樹脂の酸価を40mg KOH/g以上140mg KOH/g以下とすることと、ポリオールとして、酸基を有さないポリエーテルポリオールを用いることが重要であるとの結論に至った。この理由を、以下に詳細に示す。

【0022】

一般的に、ポリウレタン樹脂を合成する際には、ポリオールとして、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンポリオールなどが用いられる。これらの中でも、ポリエーテルポリオールは非常に柔軟性が高い。したがって、ポリウレタン樹脂を合成する際に、酸基を有するジオールを用いたとしても、ポリエーテルポリオールで構成されるソフトセグメントは、上述したソフトセグメントの減少による柔軟性の低下が起こりにくい。そのため、酸価を高めても、十分な柔軟性を維持することができる。本発明者らが検討したところ、ポリウレタン樹脂の酸価が140mg KOH/g以下であれば、十分に柔軟性を維持でき、高い画像の堅牢性が達成できることが分かった。一方、ポリウレタン樹脂の酸価が40mg KOH/g未満では、インクの吐出安定性が低くなってしまう。以上よりポリエーテルポリオール及び酸基を有するジオールを用いる場合は、ポリウレタン樹脂の酸価は40mg KOH/g以上140mg KOH/g以下である必要がある。

【0023】

これまで述べてきた構成のポリウレタン樹脂を用いることで、インクの吐出安定性と画像の堅牢性が著しく向上することが分かった。しかし、本発明者らが検討した結果、このようなポリウレタン樹脂を含有するインクを長期に保存した場合に、得られる画像の堅牢性が低下することが分かった。本発明者らがこの理由を詳細に検討したところ、上記のポリウレタン樹脂を構成するポリエーテルポリオールに由来するユニットのエーテル結合が、インク中の溶存酸素や光・熱によって開裂することで、ポリウレタン樹脂の分子量が小さくなることが原因であることが分かった。具体的に、上記ポリウレタン樹脂の分子量の低下は以下のような反応機構により生じていると本発明者らは推察している。まず、ポリウレタン樹脂を構成するポリエーテルポリオールに由来するユニットのエーテル結合がインク中の溶剤酸素により酸化され、過酸化物へ変化する。このとき、インク中に存在する金属イオンが触媒作用を示すことで、酸化反応が促進される。エーテル結合の酸化反応によって生じた過酸化物は、不安定であるため、光・熱によって開裂し、ラジカルを発生する。このラジカルによって、更に、周囲のポリウレタン樹脂の分解反応が起き、新たなラジカルを発生する。このようなラジカル発生反応が連鎖的に起きることで、インク中のポリウレタン樹脂の分子量が小さくなってしまう。

【0024】

そこで、本発明者らは、長期保存時のポリウレタン樹脂の分子量の低下を抑制するために、上記エーテル結合の分裂やその後の分解反応で生じたラジカルを捕捉することができる酸化防止剤をインクに使用して検討を行った。その結果、長期保存時の画像の堅牢性の低下は抑制されたが、熱エネルギーの作用により記録ヘッドからインクを吐出するインクジェット記録方法に用いた際に、記録ヘッドのヒーターボードに黒色の付着物（以下、コゲともいう）が発生し、インクの吐出安定性が低下する場合があった。本発明者らが、このコゲについて詳細に検討を行ったところ、このコゲはカーボンブラックと酸化防止剤を

10

20

30

40

50

組合せて用いた場合に特異的に発生することを見出した。このコゲの発生のメカニズムは以下の通りである。

【 0 0 2 5 】

インクに熱エネルギーが加えられた際に、カーボンブラックの分散に寄与している化合物（親水性基を有する化合物や樹脂分散剤）の一部が分解し、カーボンブラックの分散状態が不安定化し、凝集する。このとき、インク中に酸化防止剤が存在すると、一部の酸化防止剤は疎水性相互作用によりカーボンブラックに吸着しているため、カーボンブラックの凝集物中に酸化防止剤が存在する状態となる。この状態で、インクに熱エネルギーが加えられると、熱エネルギーによって粘稠性を示しやすい酸化防止剤が、凝集したカーボンブラック同士の密着性を強固にする。その結果、記録ヘッドのヒーターボード上に、強固なカーボンブラックの凝集物が堆積し、これがコゲとなることでインクの吐出安定性が低下すると考えられる。

10

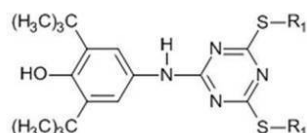
【 0 0 2 6 】

そこで本発明者らが、ポリウレタン樹脂の分子量の低下を抑制でき、更に、カーボンブラックと共に用いても上記コゲを発生させないような酸化防止剤について検討を行った結果、下記一般式（１）～（３）で表される化合物が有効であることを見出した。

【 0 0 2 7 】

【化４】

一般式(1)



20

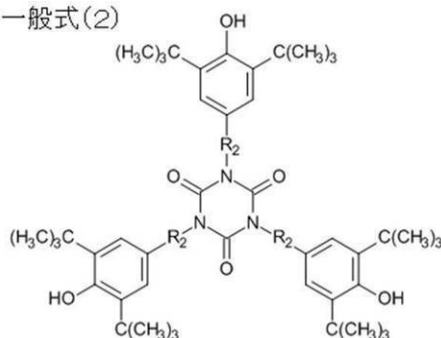
【 0 0 2 8 】

（一般式（１）において、 R_1 は炭素数 1 乃至 20 のアルキル基である。）

【 0 0 2 9 】

【化５】

一般式(2)



30

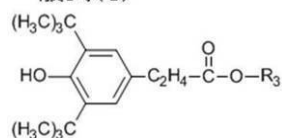
【 0 0 3 0 】

（一般式（２）において、 R_2 はメチレン基又はエチレン基である。）

【 0 0 3 1 】

【化６】

一般式(3)



40

【 0 0 3 2 】

（一般式（３）において、 R_3 は炭素数 1 乃至 16 のアルキル基である。）

本発明者らの検討によると、上記一般式（１）～（３）で表される化合物と構造が類似する、その他の酸化防止剤を用いても、上記本発明の効果は得られなかった。

【 0 0 3 3 】

50

以上のメカニズムのように、各構成が相乗的に効果を及ぼし合うことによって、本発明の効果を達成することが可能となる。

【0034】

[インク]

以下、本発明のインクを構成する各成分について、それぞれ説明する。

【0035】

<ポリウレタン樹脂>

本発明のインクに使用するポリウレタン樹脂について、以下に詳細に示す。

【0036】

(ポリイソシアネート)

本発明において「ポリイソシアネート」とは、2つ以上のイソシアネート基を有する化合物を意味する。本発明に用いることができるポリイソシアネートとしては、具体的に、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。ポリウレタン樹脂に占める、ポリイソシアネートに由来するユニットの割合(質量%)は、10質量%以上80質量%以下であることが好ましい。

【0037】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、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、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネートが挙げられる。脂環族ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン4,4'-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、メチルシクロヘキシルレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンのようなものが挙げられる。芳香族ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジベンジルジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネートが挙げられる。芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、 α - α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートが挙げられる。これらのポリイソシアネートは、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。本発明においては、上記ポリイソシアネートの中でも、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、及びジシクロヘキシルメタン4,4'-ジイソシアネートから選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0038】

(酸基を有さないポリエーテルポリオール)

本発明のインクに用いるポリウレタン樹脂は、酸基を有さないポリエーテルポリオールに由来するユニットを有する。ポリウレタン樹脂に占める、酸基を有さないポリエーテルポリオールに由来するユニットの割合(質量%)は、0.1質量%以上80.0質量%以下であることが好ましい。また、酸基を有さないポリエーテルポリオールのGPCにより得られるポリスチレン換算の数平均分子量は、450以上4,000以下であることが好ましい。尚、本発明において、酸基を有さないポリエーテルポリオールと共に、更に、ポリエーテルポリオール以外の酸基を有さないポリオールを用いてポリウレタン樹脂を合成してもよい。その場合は、ポリウレタン樹脂中の全ての酸基を有さないポリオールに由来するユニットに占める、酸基を有さないポリエーテルポリオールに由来するユニットの割合(mol%)が、80mol%以上100mol%以下であることが好ましい。尚、ひまし油変性ポリオールは、インクの吐出安定性の観点から、用いないことが好ましい。

10

20

30

40

50

【0039】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリアルキレングリコール、及び、アルキレンオキサイドと2価アルコール又は3価以上の多価アルコールとの付加重合物が挙げられる。ポリアルキレングリコールとしては、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グリコール、ポリ(1,2-ブチレングリコール)、ポリ(1,3-ブチレングリコール)、エチレングリコール-プロピレングリコール共重合体が挙げられる。前記2価アルコールとしては、ヘキサメチレングリコール、テトラメチレングリコール、エチレングリコール、ジ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、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、4,4'-ジヒドロキシフェニルプロパン、4,4'-ジヒドロキシフェニルメタンが挙げられる。3価以上の多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,5-ヘキサントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールが挙げられる。アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、 α -オレフィンオキサイドが挙げることができる。これらのポリエーテルポリオールは、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。

10

【0040】

本発明においては、上記酸基を有さないポリエーテルポリオールが、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(1,2-ブチレングリコール)、及びポリ(1,3-ブチレングリコール)から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。これらのポリエーテルポリオールを用いると、ポリウレタン樹脂の強度及び柔軟性が増し、親水性が高くなることで、画像の堅牢性、インクの吐出安定性が更に向上することが確認された。ポリウレタン樹脂中のポリエーテルポリオールに由来するユニット全量に占める、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(1,2-ブチレングリコール)及びポリ(1,3-ブチレングリコール)に由来するユニットの割合(mol%)が、80mol%以上100mol%以下であることが好ましい。特に、酸基を有さないポリエーテルポリオールがポリプロピレングリコールを含むことがより好ましい。これは、ポリプロピレングリコールを用いると、ポリウレタン樹脂膜の強度と柔軟性のバランスが良くなることによると考えられる。

20

【0041】

(酸基を有するジオール)

30

本発明のインクに用いるポリウレタン樹脂は、酸基を有するジオールに由来するユニットを有する。本発明において、酸基を有するジオールとは、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基などの酸基を有するジオールを意味する。酸基を有するジオールは、Li、Na、Kなどのアルカリ金属塩や、アンモニア、ジメチルアミンなどの有機アミン塩の形態で存在してもよい。酸基を有するジオールとしては、ジメチロールプロピオン酸及びジメチロールブタン酸を用いることが好ましい。これらは、必要に応じて1種又は2種を用いることができる。ポリウレタン樹脂に占める、酸基を有するジオールに由来するユニットの割合(質量%)は、5.0質量%以上40.0質量%以下であることが好ましい。

【0042】

(鎖延長剤)

40

本発明においては、ポリウレタン樹脂を合成する際に鎖延長剤を使用してもよい。鎖延長剤は、ウレタンプレポリマーのポリイソシアネートユニットのうち、ウレタン結合を形成しなかった残存イソシアネート基と反応する化合物である。鎖延長剤としては、例えば、トリメチロールメラミン及びその誘導体、ジメチロールウレア及びその誘導体、ジメチロールエチルアミン、ジエタノールメチルアミン、ジブロパノールエチルアミン、ジブタノールメチルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキシレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、イソホロンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタレンジアミン、水素添加ジフェニルメタレンジアミン、ヒドラジンなどの多価アミン化合物、ポリアミドポリアミン、ポリエチレンポリイミンが挙げられる。また、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブ

50

ロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノール A、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが挙げられる。これらの鎖延長剤は、必要に応じて 1 種又は 2 種以上を用いることができる。

【0043】

(ポリウレタン樹脂の特性)

本発明において、ポリウレタン樹脂の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、0.1質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。0.1質量%より小さいと、画像の堅牢性の向上効果が十分に得られない場合がある。また、10.0質量%より大きいと、インクの吐出安定性の向上効果が十分に得られない場合がある。

【0044】

また、インク中の前記ポリウレタン樹脂の含有量(質量%)が、顔料のインク全質量を基準とした含有量(質量%)に対して、質量比率で0.05倍以上2.00倍以下であることが好ましい。上記の質量比率で0.05倍より小さいと、画像の堅牢性の向上効果が十分に得られない場合がある。また、上記の質量比率で2.00倍より大きいと、インクの吐出安定性の向上効果が十分に得られない場合がある。

【0045】

本発明のインクに用いるポリウレタン樹脂のGPCにより得られるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、30,000より大きく150,000以下であることが好ましい。30,000以下であると、ポリウレタン樹脂の強度が低くなり、画像の堅牢性の向上効果が十分に得られない場合がある。150,000より大きいと、インクの粘度が上昇し易く、インクの吐出安定性の向上効果が十分に得られない場合がある。

【0046】

(ポリウレタン樹脂の合成方法)

本発明におけるポリウレタン樹脂の合成方法は、従来、一般的に用いられている方法を何れも用いることができる。例えば、以下の方法が挙げられる。ポリイソシアネート、酸基を有さないポリオール、酸基を有するジオールを反応させ、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを合成する。その後、中和剤により、上記ウレタンプレポリマー中の酸基を中和する。ついで、この中和ウレタンプレポリマーを、鎖延長剤を含有する水溶液中に投入して反応させた後、系内に有機溶剤を含有する場合はそれを除去して得ることができる。

【0047】

(ポリウレタン樹脂の分析方法)

ポリウレタン樹脂の分析は、インクの状態でも行うことができるが、ポリウレタン樹脂を抽出しておくと、精度がより高まる。具体的には、インクを80,000rpmで遠心分離し、固形分以外の溶液を塩酸などで酸析し、乾燥させたサンプルを用いる。このサンプル中には、ポリウレタン樹脂が含まれるため、このサンプルを用いて、以下の方法により、ポリウレタン樹脂の組成、酸価、分子量を分析することができる。

【0048】

(1) ポリウレタン樹脂の組成

上記で得られたサンプルを重水素化ジメチルスルホキシド(重DMSO)に溶解し、プロトン核磁気共鳴法(^1H -NMR)やカーボン核磁気共鳴法(^{13}C -NMR)により測定することで得られる化学シフトのピークの位置や、上記で得られたサンプルを熱分解ガスクロマトグラフィーにより測定することで、ポリウレタン樹脂の組成(ポリイソシアネート、酸基を有さないポリエーテルポリオール、酸基を有するジオールの種類)を確認できる。更に、それぞれの化学シフトのピークの積算値の比から、それぞれの組成比を算

10

20

30

40

50

出することができる。このようにして酸基を有さないポリエーテルポリオールの種類が分かれば、その数平均分子量を算出することができる。

【0049】

(2) ポリウレタン樹脂の酸価の測定方法

ポリウレタン樹脂の酸価は滴定法により測定することができる。後述の実施例においては、樹脂をTHFに溶解し、電位差自動滴定装置AT510（京都電子工業製）を用いて、水酸化カリウムエタノール滴定液によって電位差滴定することで酸価を測定した。

【0050】

(3) ポリウレタン樹脂の平均分子量の測定方法

ポリウレタン樹脂の重量平均分子量はGPCにより測定することができる。後述の実施例において、GPC測定は、装置：Alliance GPC 2695（Waters製）、カラム：Shodex KF-806Mの4連カラム（昭和電工製）、検出器：RI（屈折率）を用いて行い、ポリスチレン標準試料として、PS-1及びPS-2（Polymer Laboratories製）を用いて平均分子量を算出した。

【0051】

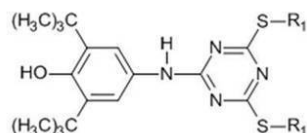
<一般式(1)～(3)で表される化合物>

本発明のインクは、下記一般式(1)～(3)で表される化合物から選択される少なくとも1種を含有する。

【0052】

【化7】

一般式(1)



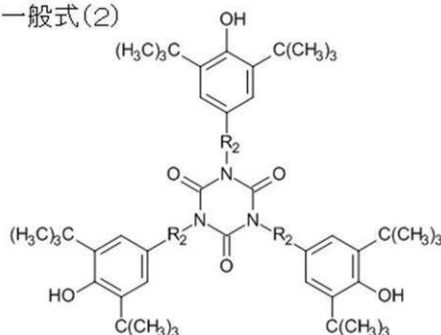
【0053】

一般式(1)において、R₁は炭素数1乃至20のアルキル基である。アルキル基は直鎖でも分岐でもよい。更には、R₁は炭素数5乃至10のアルキル基であることが好ましい。一般式(1)で表される化合物としては、4-[[[4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イル]アミノ]-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール（製品名：IRGANOX 565（BASF製）；一般式(1)において、R₁がC₈H₁₇である。）などが挙げられる。

【0054】

【化8】

一般式(2)



【0055】

一般式(2)において、R₂はメチレン基又はエチレン基である。一般式(2)で表される化合物としては、1,3,5-トリス[[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン（製品名：IRGANOX 3114（BASF製）；一般式(2)において、R₂がメチレン基である。）などが挙げられる。

【0056】

10

20

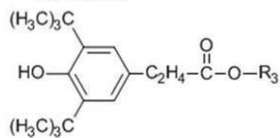
30

40

50

【化 9】

一般式(3)



【 0 0 5 7 】

一般式(3)において、 R_3 は炭素数1乃至16のアルキル基である。アルキル基は直鎖でも分岐でもよい。更には、 R_3 は炭素数7乃至9の分岐アルキル基であることが好ましい。一般式(3)で表される化合物としては、オクチル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロ肉桂酸(製品名:IRGANOX 1135(BASF製);一般式(3)において、 R_3 が分岐した C_8H_{17} である。)などが挙げられる。

10

【 0 0 5 8 】

一般式(1)~(3)で表される化合物の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、 1.0×10^{-4} 質量%以上 5.0×10^{-1} 質量%以下であることが好ましい。更には、 1.0×10^{-3} 質量%以上 2.0×10^{-1} 質量%以下であることがより好ましい。 1.0×10^{-4} 質量%より小さいと、長期保存時の画像の堅牢性の向上効果が十分に得られない場合がある。 5.0×10^{-1} 質量%より大きいと、インクの吐出安定性の向上効果が十分に得られない場合がある。

【 0 0 5 9 】

20

また、インク全質量を基準とした、一般式(1)~(3)で表される化合物の含有量(質量%)は、ポリウレタン樹脂の含有量(質量%)に対して、 1.0×10^{-3} 倍以上であることが好ましい。

更には、 1.0×10^{-1} 倍以下であることがより好ましい。 5.0×10^{-3} 倍以上 5.0×10^{-2} 倍以下であることが特に好ましい。 5.0×10^{-3} 倍より小さいと、長期保存時の画像の堅牢性の向上効果が十分に得られない場合がある。 5.0×10^{-2} 倍より大きいと、インクの吐出安定性の向上効果が十分に得られない場合がある。

【 0 0 6 0 】

(一般式(1)~(3)で表される化合物の分析方法)

インク中に一般式(1)~(3)で表される化合物を含むか否かは、以下の方法により分析することができる。具体的には、インクを80,000rpmで遠心分離し、固形分以外の溶液を塩酸などで酸析し、乾燥させることで得た上記サンプルを熱分解ガスクロマトグラフィーにより測定することで、一般式(1)~(3)で表される化合物を含むか否か、及び、その構造を特定することができる。また、上記で得られたサンプルを重DMSOに溶解し、カーボン核磁気共鳴法(^{13}C -NMR)により、一般式(1)~(3)で表される化合物及びポリウレタン樹脂の化学シフトのピークの積算値の比を測定することから、一般式(1)~(3)で表される化合物とポリウレタン樹脂の含有量の比率を算出することができる。

30

【 0 0 6 1 】

<カーボンブラック>

40

本発明において、インク中のカーボンブラックの含有量(質量%)は、インク的全質量を基準として、0.1質量%以上15.0質量%以下であることが好ましい。更には、1.0質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。

【 0 0 6 2 】

また、本発明において、インクに使用するカーボンブラックの平均粒径(体積基準の平均粒径 D_{50})は、50nm以上150nm以下であることが好ましい。尚、後述する実施例においては、マイクロトラックUPA-EX150(日機装製)を用いて顔料の平均粒径の測定を行った。

【 0 0 6 3 】

本発明に用いるインクに使用するカーボンブラックは、従来、インクジェット用のイン

50

クに一般的に用いられているものを何れも用いることができる。具体的には、ファーンズブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、ランプブラックが挙げられる。更に具体的には、下記に挙げるような市販のカーボンブラックを用いることができる。例えば、レイヴァン：7000、5750、5250、5000 ULTRA、3500、2000、1500、1255、1250、1200、1190 ULTRA - II、1170（コロンビア製）；モナク：700、800、880、900、1000、1100、1300、1400、2000（以上、キャボット製）；ブラックパールズ：880、800、L（キャボット製）；カラーブラックFW1、FW2、FW2V、FW18、FW200、S150、S160、S170（以上、デグッサ製）；プリンテックス：85、95、140U、140V、U、V（以上、デグッサ製）；スペシャルブラック：6、5、4A、4（以上、デグッサ製）；No. 900、No. 1000、No. 2200B、No. 2300、No. 2350、No. 2400R、MCF-88（以上、三菱化学製）が挙げられる。無論、本発明のために新たに調製したカーボンブラックを用いることもできる。

【0064】

（カーボンブラックの分散方法）

本発明において、カーボンブラックの分散方法としては、具体的には、分散剤として樹脂を用いる樹脂分散タイプのカーボンブラック（樹脂分散剤を使用した樹脂分散カーボンブラック、カーボンブラック粒子の表面を樹脂で被覆したマイクロカプセルカーボンブラック）や、カーボンブラック粒子の表面に親水性基が直接又は他の原子団を介して結合している自己分散タイプのカーボンブラック（カーボンブラック粒子の表面に親水性基が結合した親水性基修飾型自己分散カーボンブラック、カーボンブラック粒子の表面に親水性基を有する樹脂が結合した樹脂結合型自己分散カーボンブラック）が挙げられる。無論、分散方法の異なるカーボンブラックを併用することも可能である。本発明において、自己分散タイプのカーボンブラックを用いる方が、長期保存時の画像の堅牢性の向上効果の観点から好ましい。この理由を以下に詳述する。

【0065】

自己分散タイプのカーボンブラックは、樹脂分散タイプのカーボンブラックと比較して立体障害が小さい。したがって、インク中にポリウレタン樹脂と共に自己分散タイプのカーボンブラックを含有した場合、一部のポリウレタン樹脂は顔料粒子の近傍に存在することができる。このようなインクにおいては、上記エーテル結合の分裂や、その後の分解反応で生じたラジカルが、カーボンブラック粒子の表面と反応するため、上記ラジカル発生反応が連鎖的に起きにくく、長期保存時のポリウレタン樹脂の分子量の低下が抑制される。その結果、長期保存時の画像の堅牢性が向上すると考えられる。

【0066】

本発明において、樹脂分散タイプのカーボンブラックを用いる場合は、分散剤として用いる樹脂は親水性部位と疎水性部位を共に有することが好ましい。具体的には、アクリル酸やメタクリル酸などカルボキシル基を有するモノマー及びスチレンなどの芳香族基を有するモノマーを用いて重合したアクリル樹脂などが挙げられる。本発明において、樹脂分散カーボンブラックを用いる場合は、樹脂の酸価は90mg KOH/g以上200mg KOH/g以下であることが好ましい。樹脂のGPCにより得られるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、1,000以上15,000以下であることが好ましい。また、インク中の樹脂の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、0.5質量%以上5.0質量%以下であることが好ましい。

【0067】

本発明において、自己分散カーボンブラックを用いる場合は、カーボンブラック表面に直接、又は、他の原子団(-R-)を介して、親水性基が化学的に結合しているものを用いることができる。親水性基としては、例えば、COOM基、SO₃M基、PO₃HM基、PO₃M₂基、SO₂NH₂基、及びSO₂NHCOR基が挙げられる。尚、上記式中、Mは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、又は有機アンモニウムである。本発明

においては、親水性基が、 PO_3HM 基、 PO_3M_2 基のようなホスホン酸基であることが、長期保存時の画像の堅牢性の向上効果の観点から好ましい。これは、インク中で多価のアニオンとして存在し得るホスホン酸基が、上記エーテル結合の分裂反応において触媒として働くインク中の金属イオンを引きつけることで、分裂反応が促進されるのを抑制する効果があるためと考えられる。中でも、ホスホン酸基が、 $-\text{CQ}(\text{PO}_3\text{M}_2)_2$ の構造を有することがより好ましい。上記式中のQは、水素原子、 R' 、 OR' 、 SR' 、又は NR'_2 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。具体的に、アルキル基としてはメチル基、エチル基；アシル基としてはアセチル基、ベンゾイル基；アラルキル基としてはベンジル基；アリール基としてはフェニル基、ナフチル基がそれぞれ挙げられる。本発明においては、これらの中でも、 R' が水素原子である $-\text{CH}(\text{PO}_3\text{M}_2)_2$ が特に好ましい。また、前記他の原子団($-\text{R}-$)としては、アミド基、アミノ基、ケトン基、エステル基、エーテル基、炭素原子数1乃至12のアルキレン基、置換若しくは非置換のフェニレン基、又は置換若しくは非置換のナフチレン基が挙げられる。本発明においては、これらの中でも $-\text{R}-$ が $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-$ (ベンズアミド構造)を含むことが好ましい。

【0068】

更に、本発明者らが検討を行ったところ、ホスホン酸基が直接又は他の原子団を介して表面に結合している自己分散顔料の表面電荷量が 0.25 mmol/g 以上 0.42 mmol/g 以下のとき、上記長期保存時のポリウレタン樹脂の分子量の低下を抑制する効果がより顕著に得られるのに加え、長期保存時の顔料の分散安定性が向上し、顔料の凝集が抑制されることが分かった。表面電荷量が 0.25 mmol/g より小さいと、顔料の分散安定性が十分でない場合がある。また、表面電荷量が 0.42 mmol/g より大きいと、顔料の分散安定性は高くなるが、長期保存時の画像の堅牢性の向上効果が十分に得られない場合がある。

【0069】

(顔料の分析方法)

本発明において、インクに含まれる顔料が自己分散タイプであるか否かを検証する方法は以下の通りである。具体的には、インクを酸析させた後、遠心分離し沈殿物を採取する。顔料分散体の場合は、顔料分散体を酸析した後、沈殿物を採取する。採取した沈殿物を、シャーレに取り水を流し込み、攪拌し再分散させる。1日放置後に、シャーレに沈殿物が生じず、顔料が分散していれば自己分散タイプの顔料であると判断する。

【0070】

また、インクに含まれるカーボンブラックが自己分散タイプである場合、その親水性基がホスホン酸基であるか否かは、ICP発光分析装置により検証することができる。具体的には、ICP発光分析装置を用いて、リン元素が確認されれば、ホスホン酸基を有すると判断する。

【0071】

また、本発明において、カーボンブラックの表面電荷量はコロイド滴定により求める。後述する実施例においては、流動電位滴定ユニット(PCD-500)を搭載した電位差自動滴定装置(AT-510；京都電子工業製)を用い、電位差を利用したコロイド滴定により、顔料分散液中の顔料の表面電荷量を測定した。この際、滴定試薬としてメチルグリコールキトサンを用いた。尚、インクから適切な方法により抽出した顔料を用いて表面電荷量の測定を行うことも勿論可能である。また、必要に応じて、インク中の顔料濃度を水で調整してもよい。

【0072】

<アクリル樹脂>

本発明のインクは、インクの吐出安定性の観点から、更にアクリル樹脂を含有することが好ましい。尚、以下「(メタ)アクリル酸」、「(メタ)アクリレート」と記載した場合は、それぞれ「アクリル酸、メタクリル酸」、「アクリレート、メタクリレート」を示すものとする。

【0073】

本発明においては、熱エネルギーによって酸化防止剤が粘稠性を示すことで、凝集したカーボンブラック同士の密着性が強固になり、その結果インクの吐出安定性が低下することは、上述の通りである。しかしながら、そもそもポリウレタン樹脂自体もある程度の粘度を有するため、上記凝集したカーボンブラック同士の密着させる作用を有する。これは、ポリウレタン樹脂は、水素原子と窒素原子間の水素結合による分子間相互作用が強いため、粘性が非常に高いためである。本発明者らが検討したところ、このようなインクにアクリル樹脂を更に含有すると、上記カーボンブラックの付着物に、ポリウレタン樹脂だけでなく、ポリウレタン樹脂と比較して粘性が低いアクリル樹脂も物理吸着するため、上記ポリウレタン樹脂によるカーボンブラック同士の密着作用が弱まり、インクの吐出安定性が向上することが分かった。したがって、本発明においては、更にアクリル樹脂を用いることが好ましい。

10

【0074】

本発明において、「アクリル樹脂」とは、(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸アルキルエステルをモノマーとして用いた重合体である。本発明においては、(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸アルキルエステルとその他のモノマーの共重合体であってもよい。(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合するその他のモノマーとしては、公知のものを何れも使用することができる。中でも、スチレン、 α -メチルスチレン、フェニル酢酸ビニル、ベンジル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレートなどのアリール基を有する、 α -エチレン性不飽和化合物が好ましい。またアクリル樹脂が共重合体の場合は、ランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。本発明においては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、及びスチレンの共重合体を用いることがより好ましい。

20

【0075】

本発明において、アクリル樹脂の酸価は、100mg KOH/g以上200mg KOH/g以下であることが好ましい。アクリル樹脂の酸価は、上記ポリウレタン樹脂の酸価と同様の方法で測定した。アクリル樹脂のGPCにより得られるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、3,000以上10,000以下であることが好ましい。アクリル樹脂の重量平均分子量は、上記ポリウレタン樹脂の酸価と同様の方法で測定した。アクリル樹脂の含有量(質量%)は、インク的全質量を基準として、0.5質量%以上3.0質量%以下であることが好ましい。更には、1.0質量%以上2.4質量%以下であることがより好ましい。

30

【0076】

また、インク中のアクリル樹脂の含有量(質量%)が、ポリウレタン樹脂のインク全質量を基準とした含有量(質量%)に対して、質量比率で0.5倍以上2.0倍以下であることが好ましい。この範囲にすることで、上記アクリル樹脂がポリウレタン樹脂の粘性を低下させる作用がより効果的に発現する。上記の質量比率で0.5倍より小さいと、インクの吐出安定性の向上効果が十分に得られない場合がある。また、上記の質量比率で2.0倍より大きいと、画像の堅牢性の向上効果が十分に得られない場合がある。

【0077】

<水溶性有機化合物>

本発明のインクは水溶性有機化合物を含有することができる。インク中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、3.0質量%以上50.0質量%以下であることが好ましい。水溶性有機化合物としては、常温で液体のものでも固体のものでもよく、従来、一般的に用いられているものを何れも用いることができる。例えば、アルコール類、グリコール類、アルキレン基の炭素原子数が2乃至6のアルキレングリコール類、ポリエチレングリコール類、含窒素化合物類、含硫黄化合物類などが挙げられる。これらの水溶性有機化合物は、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。本発明においては、上記水溶性有機化合物の中でも、ポリエチレングリコールを用いることが好ましい。

40

50

【 0 0 7 8 】

(ポリエチレングリコール)

本発明者らが検討したところ、インクにポリエチレングリコールを更に含有すると、上記ポリウレタン樹脂によるカーボンブラック同士の密着作用が弱まり、インクの吐出安定性が向上することが分かった。これは、ポリエチレングリコールの酸素原子とポリウレタン樹脂の水素原子が水素結合することで、ポリウレタン樹脂の分子間相互作用が弱まり、ポリウレタン樹脂の粘性が低くなるためである。したがって、本発明においては、更にポリエチレングリコールを用いることが好ましい。

【 0 0 7 9 】

本発明において、インクの吐出安定性の観点から、インク中のポリエチレングリコールの含有量（質量％）が、ポリウレタン樹脂のインク全質量を基準とした含有量（質量％）に対して、質量比率で 0.1 倍以上 2.0 倍以下であることが好ましい。また、ポリエチレングリコールの数平均分子量は 500 以上 3,000 以下であることが好ましい。ポリエチレングリコールの数平均分子量は、インクを遠心分離し、その上澄み液を回収し、乾燥させた後、重 DMSO に溶解し、カーボン核磁気共鳴法（ ^{13}C -NMR）により測定することで、ポリエチレングリコールの繰返し数を算出することで測定することができる。

【 0 0 8 0 】

< 水 >

本発明のインクは水を含有することができる。水は脱イオン水（イオン交換水）を用いることが好ましい。インク中の水の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、50.0 質量％以上 95.0 質量％以下であることが好ましい。

【 0 0 8 1 】

< その他の成分 >

本発明のインクは、上記の成分以外にも必要に応じて、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの多価アルコール類や、尿素、エチレン尿素などの尿素誘導体など、常温で固体の水溶性有機化合物を含有してもよい。更に、本発明のインクは、必要に応じて、界面活性剤、pH 調整剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、還元防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤、上記一般式（1）～（3）で表される化合物以外の酸化防止剤、及び上記ポリウレタン樹脂以外の樹脂などの種々の添加剤を含有してもよい。

【 0 0 8 2 】

[インクカートリッジ]

本発明のインクカートリッジは、インクを収容するインク収容部を有し、前記インク収容部に、本発明のインクが収容されてなるものである。インクカートリッジの構造としては、インク収容部が、液体のインクを収容するインク収容室、及び負圧によりその内部にインクを保持する負圧発生部材を収容する負圧発生部材収容室で構成されるものが挙げられる。又は、液体のインクを収容するインク収容室を持たず、収容量の全量を負圧発生部材により保持する構成のインク収容部であるインクカートリッジであってもよい。更には、インク収容部と記録ヘッドとを有するように構成された形態のインクカートリッジとしてもよい。

【 0 0 8 3 】

[インクジェット記録方法]

本発明のインクジェット記録方法は、インクに熱エネルギーを作用させて記録ヘッドから吐出させるインクジェット記録方法であり、本発明のインクを使用するものである。尚、本発明における「記録」とは、記録媒体に対して本発明のインクを用いて記録する態様、ガラス、プラスチック、フィルムなどの非浸透性の基材に対して本発明のインクを用いてプリントを行う態様を含む。記録媒体としては、普通紙や、透気性支持体（紙など）上に無機顔料及びバインダーを含有する多孔質性インク受容層を備えた、所謂、光沢紙が挙げられる。本発明においては、特に普通紙に対して本発明のインクを用いた場合に、特に本発明の効果が発揮されるため好ましい。

【0084】

図1は、インクジェット記録装置の機構部の斜視図である。給紙を行う際には、まず給紙トレイを含む給紙部において所定枚数の記録媒体が、給紙ローラと分離ローラから構成されるニップ部に送られる。記録媒体はニップ部で分離され、最上位の記録媒体のみが搬送される。搬送部に送られた記録媒体は、ピンチローラホルダM3000及びペーパーガイドフラッパーに案内されて、搬送ローラM3060とピンチローラM3070とのローラ対に送られる。搬送ローラM3060とピンチローラM3070とからなるローラ対は、LFモータの駆動により回転され、この回転により記録媒体がプラテンM3040上を搬送される。

【0085】

画像形成する際には、キャリッジ部は記録ヘッドを目的の画像形成位置に配置させ、電気基板からの信号に従って、記録媒体に対してインクを吐出する。インクジェット記録装置においては、記録ヘッドにより記録を行いながらキャリッジM4000が列方向に走査する主走査と、搬送ローラM3060により記録媒体が行方向に搬送される副走査とを交互に繰り返すことにより、記録媒体に画像を形成する。最後に、画像が形成された記録媒体は、排紙部で第1の排紙ローラM3110と拍車とのニップに挟まれ、搬送されて排紙トレイに排出される。

【0086】

図2は、ヘッドカートリッジH1000に、インクカートリッジH1900を装着する状態を示す斜視図である。本実施形態のインクジェット記録装置は、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、淡マゼンタ、淡シアン、及びグリーンの各インクによって画像を形成する。したがって、インクカートリッジH1900も7色分が独立に用意されている。上記において、少なくとも1種のインクとして、本発明のインクを用いる。そして、図2に示すように、それぞれのインクカートリッジH1900は、ヘッドカートリッジH1000に対して着脱自在となっている。尚、インクカートリッジH1900の着脱は、キャリッジM5000にヘッドカートリッジH1000が搭載された状態で行うことができる。

【実施例】

【0087】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明する。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。尚、以下の実施例の記載において、「部」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

【0088】

< 顔料分散体の調製 >

(顔料分散体 A の調製)

酸価が200mg KOH/gで重量平均分子量が10,000のスチレン-アクリル酸共重合体を10質量%水酸化カリウム水溶液で中和した。そして、比表面積が210m²/g、DBP吸油量が74mL/100gであるカーボンブラック10部、中和したスチレン-アクリル酸共重合体20部、及び水70部を混合した。この混合物を、サンドグライNDERを用いて1時間分散した後、遠心分離処理を行って粗大粒子を除去し、ポアサイズ3.0μmのミクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧ろ過を行った。上記の方法により、カーボンブラックが樹脂によって水中に分散された状態の顔料分散体Aを得た。顔料分散体Aの顔料の含有量は10.0質量%、pHは10.0であり、顔料の平均粒子径は120nmであった。

【0089】

(顔料分散体 B の調製)

5.5gの水に60mmolの濃塩酸を溶かした溶液に、5に冷却した状態で4-アミノフタル酸8.28mmolを加えた。次に、この溶液の入った容器をアイスバスに入れることで溶液を常に10以下に保った状態にし、これに5の水9gに亜硝酸ナトリウム21.2mmolを溶かした溶液を加えた。この溶液を更に15分間攪拌後、比表面

積が $220 \text{ m}^2 / \text{g}$ のブラックパールズ 880 (キャボット製) 6 g を攪拌下に加えた。その後、更に 15 分間攪拌し、得られたスラリーをろ紙 (商品名: 東洋濾紙 No. 2; アドバンティス製) でろ過した後、粒子を十分に水洗した。これを 110 のオーブンで乾燥させ、自己分散カーボンブラックを調製した。更に、得られた自己分散カーボンブラックに水を加え、水酸化カリウム水溶液で pH を 10.0 に調整し、顔料の含有量が 10.0 質量% となるように分散させ、分散液を調製した。上記の方法により、カーボンブラック粒子表面に、カウンターイオンがカリウムであるフタル酸基が結合した自己分散カーボンブラックが水中に分散された状態の顔料分散体 B を得た。尚、上記で調製した顔料分散体 B の顔料の含有量は 10.0 質量%、pH は 10.0 であり、顔料の平均粒子径は 120 nm であった。また、上述の方法で測定した表面電荷量は、 $0.34 \text{ mmol} / \text{g}$ であった。

10

【0090】

(顔料分散体 C の調製)

比表面積が $220 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、DBP 吸油量が $112 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ であるカーボンブラック 500 g、アミノフェニル (2 - スルホエチル) スルホン 45 g、蒸留水 900 g を反応器に入れ、温度 55、回転数 300 rpm で 20 分間攪拌した。その後、25 質量% の亜硝酸ナトリウム 40 g を 15 分間滴下し、更に蒸留水 50 g を加え、60 で 2 時間反応させた。得られた反応物を蒸留水で希釈しながら取り出し、固形分含有量が 15.0 質量% となるように調製した。更に、遠心分離処理及び精製処理を行い、不純物を除去して、分散液 (1) を得た。分散液 (1) 中のカーボンブラックは、表面にアミノフェニル (2 - スルホエチル) スルホンの官能基が結合した状態であった。この分散液 (1) における、カーボンブラックに結合した官能基の mol 数を以下のようにして求めた。分散液 (1) 中のナトリウムイオンを、プローブ式ナトリウム電極で測定し、得られた値をカーボンブラック粉末当りに換算して、カーボンブラックに結合した官能基の mol 数を求めた。次に、分散液 (1) をペンタエチレンヘキサミン溶液中に滴下した。この際、ペンタエチレンヘキサミン溶液を強力に攪拌しながら室温に保ち、1 時間かけて分散液 (1) を滴下した。このとき、ペンタエチレンヘキサミンの含有量は、先に測定したナトリウムイオンの mol 数の 1 ~ 10 倍とし、溶液の量は分散液 (1) と同量とした。更に、この混合物を 18 乃至 48 時間攪拌した後、精製処理を行い、固形分含有量が 10.0 質量% の分散液 (2) を得た。分散液 (2) 中のカーボンブラックは、表面にペンタエチレンヘキサミンが結合した状態であった。

20

30

【0091】

次に、重量平均分子量が 8,000、酸価が $140 \text{ mg KOH} / \text{g}$ 、多分散度 M_w / M_n (重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n) が 1.5 であるスチレン - アクリル酸共重合体を 190 g 秤量した。これに 1,800 g の蒸留水を加え、樹脂を中和するのに必要な水酸化カリウムを加えて、攪拌して樹脂を溶解することで、スチレン - アクリル酸共重合体水溶液を調製した。次に、分散液 (2) 500 g を、上記で得られたスチレン - アクリル酸共重合体水溶液中に攪拌下で滴下した。この分散液 (2) 及びスチレン - アクリル酸共重合体水溶液の混合物を蒸発皿に移し、150 で 15 時間加熱して、乾燥させた後、乾燥物を室温に冷却した。次いで、水酸化カリウムを用いて pH を 9.0 に調整した蒸留水に上記で得られた乾燥物を加えて、分散機を用いて分散し、更に攪拌下で水酸化カリウム水溶液を添加して、液体の pH を 10.0 ~ 11.0 に調整した。その後、脱塩、精製処理を行って不純物及び粗大粒子を除去した。上記の方法により、カウンターイオンがカリウムである樹脂が結合したカーボンブラックが水中に分散された状態の顔料分散体 C を得た。顔料分散体 C の顔料の含有量は 10.0 質量%、pH は 10.1 であり、顔料の平均粒子径は 130 nm であった。

40

【0092】

(顔料分散体 D の調製)

比表面積が $220 \text{ m}^2 / \text{g}$ のブラックパールズ 880 (キャボット製) 20 g、(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 3

50

、 9 mmol 、硝酸 11.1 mmol 、及び純水 200 mL を、室温にてシルヴァーソン混合機で $6,000\text{ rpm}$ で混合した。30分後、この混合物に少量の水に亜硝酸ナトリウム 11.1 mmol を溶解した溶液を添加し、更に混合した。添加・混合により温度が 60 に達した状態で、1時間混合した。その後、 pH を水酸化カリウム水溶液で 10.0 に調整した。30分後、この溶液を、20部の純水を用いて限外濾過し、更に、水を加えて顔料の含有量が 10.0 質量\% となるように分散させ、顔料分散体を調製した。上記の方法により、カーボンブラック粒子表面に、カウンターイオンがカリウムであるビスホスホン酸基が $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-$ （ベンズアミド構造）を含む原子団を介して結合した自己分散カーボンブラックが水中に分散された状態の顔料分散体Dを得た。上記で作製した自己分散カーボンブラックの表面電荷量を前記のようにして測定したところ、 0.25 mmol/g であった。尚、上記で調製した顔料分散体Dの pH は 10.0 であり、顔料の平均粒子径は 120 nm であった。

10

【0093】

(顔料分散体Eの調製)

((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の添加量を 5.3 mmol 、硝酸の添加量を 15.1 mmol 、亜硝酸ナトリウムの添加量を 15.1 mmol とした以外は上記(顔料分散体Dの調製)と同様にして、顔料分散体Eを調製した。顔料分散体Eの顔料の含有量は 10.0 質量\% 、 pH は 10.0 であり、顔料の平均粒子径は 120 nm 、表面電荷量は 0.34 mmol/g であった。

【0094】

20

(顔料分散体Fの調製)

((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の添加量を 6.5 mmol 、硝酸の添加量を 18.7 mmol 、亜硝酸ナトリウムの添加量を 18.7 mmol とした以外は上記(顔料分散体Dの調製)と同様にして、顔料分散体Fを調製した。顔料分散体Fの顔料の含有量は 10.0 質量\% 、 pH は 10.0 であり、顔料の平均粒子径は 120 nm 、表面電荷量は 0.42 mmol/g であった。

【0095】

(顔料分散体Gの調製)

((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の添加量を 6.7 mmol 、硝酸の添加量を 19.1 mmol 、亜硝酸ナトリウムの添加量を 19.1 mmol とした以外は上記(顔料分散体Dの調製)と同様にして、顔料分散体Gを調製した。顔料分散体Gの顔料の含有量は 10.0 質量\% 、 pH は 10.0 であり、顔料の平均粒子径は 120 nm 、表面電荷量は 0.43 mmol/g であった。

30

【0096】

(顔料分散体Hの調製)

((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の添加量を 3.7 mmol 、硝酸の添加量を 10.7 mmol 、亜硝酸ナトリウムの添加量を 10.7 mmol とした以外は上記(顔料分散体Dの調製)と同様にして、顔料分散体Hを調製した。顔料分散体Hの顔料の含有量は 10.0 質量\% 、 pH は 10.0 であり、顔料の平均粒子径は 120 nm 、表面電荷量は 0.24 mmol/g であった。

40

【0097】

(顔料分散体Iの調製)

カーボンブラックの表面にビスホスホン酸基が結合した自己分散カーボンブラックとして市販されているCab-O-Jet 400(Cabot製)を水で希釈し、十分攪拌して顔料分散体Iを得た。顔料分散体Iの顔料の含有量は 10.0 質量\% 、 pH は 9.0 であり、顔料の平均粒子径は 130 nm 、表面電荷量は 0.19 mmol/g であった。

【0098】

(顔料分散体Jの調製)

C.I.ピグメントレッド122の表面にベンゼンスルホン酸基が結合した自己分散顔料として市販されているCab-O-Jet 265M(Cabot製)を十分攪拌して顔

50

料分散体 J を得た。顔料分散体 J の顔料の含有量は 10.0 質量%、pH は 6.2 であり、顔料の平均粒子径は 105 nm であった。

【0099】

< ポリウレタン樹脂分散体の調製 >

温度計、攪拌機、窒素導入管、還流管を備えた 4 口フラスコに、ポリイソシアネート (A 部)、酸基を有さないポリオール (B 部)、酸基を有するジオール (C 部)、及びメチルエチルケトン (300 部) を仕込み、窒素ガス雰囲気下 80℃ で 6 時間反応させた。その後、鎖延長剤 (D 部) を添加し、FT-IR によりイソシアネート基の存在が確認されなくなるまで、80℃ で反応させた。反応後、表 1 に示した酸化防止剤を添加し十分に攪拌した後、40℃ まで冷却してイオン交換水を添加し、ホモミキサーで高速攪拌しながら、水酸化カリウム水溶液を添加した。この樹脂溶液を加熱減圧下でメチルエチルケトンを留去し、樹脂の含有量が 20.0 質量% であるポリウレタン樹脂分散体を得た。得られてポリウレタン樹脂の重量平均分子量は、何れも 30,000 より大きく 150,000 以下であった。得られたポリウレタン樹脂の酸価は、上記の測定方法より測定した。各ポリウレタン樹脂分散体の調製条件、酸化防止剤の種類及び含有量、ポリウレタン樹脂と酸化防止剤の含有量比、ポリウレタン樹脂の酸価を表 1 に示す。尚、表中の IRGANOX 565、IRGANOX 3114、IRGANOX 1135、IRGANOX 1010、IRGANOX 1035、IRGANOX 1076 は何れも、BASF 製の酸化防止剤である。また、表中の略称は以下の通りである。

IPDI: イソホロンジイソシアネート

HMDI: ジシクロヘキシルメタン 4,4'-ジイソシアネート

HDI: ヘキサメチレンジイソシアネート

PPG: ポリプロピレングリコール (数平均分子量: 2,000)

PTMG: ポリテトラメチレングリコール (数平均分子量: 2,000)

PC: ポリカーボネートポリオール (数平均分子量: 2,000)

PES: ポリエステルポリオール (数平均分子量: 2,000)

DMPA: ジメチロールプロピオン酸

EDA: エチレンジアミン

NPG: ネオペンチルグリコール

BHT: ジブチルヒドロキシトルエン

【0100】

10

20

30

【表 1】

ポリウレタン(PU)樹脂分散体の調製条件

PU樹脂 分散体No.	PU樹脂								酸化防止剤		酸化防止剤と PU樹脂の含有量比: 酸化防止剤/PU樹脂 (倍)	
	ポリイソシア ネート		酸基を有さない ポリオール		酸基を有する ジオール		鎖延長剤		PU樹脂の 酸価 (mgKOH/g)	種類		含有量 (質量%)
	種類	A (部)	種類	B (部)	種類	C (部)	種類	D (部)				
PU-1	IPDI	46.9	PPG	31.6	DMPA	21.5	EDA	2.1	90	IRGANOX1135	0.02	0.001
PU-2	IPDI	46.9	PTMG	31.6	DMPA	21.5	EDA	2.1	90	IRGANOX1135	0.02	0.001
PU-3	IPDI	46.9	PPG	31.6	DMPA	21.5	EDA	2.1	90	IRGANOX3114	0.02	0.001
PU-4	IPDI	46.9	PPG	31.6	DMPA	21.5	EDA	2.1	90	IRGANOX565	0.02	0.001
PU-5	IPDI	27.5	PPG	61.7	DMPA	9.6	EDA	1.3	40	IRGANOX1135	0.20	0.010
PU-6	IPDI	61.5	PPG	5.0	DMPA	33.5	EDA	1.5	140	IRGANOX1135	0.20	0.010
PU-7	IPDI	46.9	PPG	31.6	DMPA	21.5	EDA	2.1	90	IRGANOX1135	0.10	0.005
PU-8	IPDI	46.9	PPG	31.6	DMPA	21.5	EDA	2.1	90	IRGANOX1135	0.20	0.010
PU-9	IPDI	46.9	PPG	31.6	DMPA	21.5	EDA	2.1	90	IRGANOX1135	1.00	0.050
PU-10	IPDI	46.9	PPG	31.6	DMPA	21.5	EDA	2.1	90	IRGANOX1135	1.20	0.060
PU-11	HMDI	54.1	PPG	22.3	DMPA	21.5	EDA	2.1	90	IRGANOX1135	0.20	0.010
PU-12	HDI	36.2	PPG	40.2	DMPA	21.5	EDA	2.1	90	IRGANOX1135	0.20	0.010
PU-13	IPDI	46.5	PPG	28.3	DMPA	21.5	NPG	3.6	90	IRGANOX1135	0.20	0.010
PU-14	IPDI	46.9	PES	31.6	DMPA	21.5	EDA	2.1	90	IRGANOX1135	0.20	0.010
PU-15	IPDI	46.9	PC	31.6	DMPA	21.5	EDA	2.1	90	IRGANOX1135	0.20	0.010
PU-16	IPDI	29.7	PPG	58.9	DMPA	9.3	EDA	2.1	39	IRGANOX1135	0.20	0.010
PU-17	IPDI	63.6	PPG	0.6	DMPA	33.7	EDA	2.1	141	IRGANOX1135	0.20	0.010
PU-18	IPDI	46.9	PPG	31.6	DMPA	21.5	EDA	2.1	90	IRGANOX1010	0.20	0.010
PU-19	IPDI	46.9	PPG	31.6	DMPA	21.5	EDA	2.1	90	IRGANOX1035	0.20	0.010
PU-20	IPDI	46.9	PPG	31.6	DMPA	21.5	EDA	2.1	90	IRGANOX1076	0.20	0.010
PU-21	IPDI	46.9	PPG	31.6	DMPA	21.5	EDA	2.1	90	BHT	0.20	0.010
PU-22	IPDI	46.9	PPG	31.6	DMPA	21.5	EDA	2.1	90	-	0	0

10

20

【0101】

< アクリル樹脂水溶液の調製 >

表 2 に示す組成及び特性のアクリル樹脂（ランダム共重合体）を、10.0 質量%の水酸化ナトリウム水溶液を用いて酸性基を中和し、更に、水を加えて樹脂の含有量が10.0 質量%であるアクリル樹脂水溶液を調製した。尚、アクリル樹脂の酸価及び重量平均分子量は、上記の測定方法より測定した。

【0102】

【表 2】

アクリル樹脂水溶液の組成と特性

アクリル樹脂水溶液No.	組成(質量%)					酸価 (mgKOH/g)	重量平均 分子量
	スチレン	ブチル アクリレート	ベンジル メタクリレート	メタクリル酸	アクリル酸		
アクリル樹脂水溶液A	60.0	26.0	-	14.0	-	90	10000
アクリル樹脂水溶液B	67.0	20.0	-	-	13.0	100	10000
アクリル樹脂水溶液C	36.0	-	38.0	-	26.0	200	10000
アクリル樹脂水溶液D	-	22.0	51.0	-	27.0	210	10000

30

【0103】

< インクの調製 >

(インク 1 ~ 40 の調製)

上記で得られた顔料分散体、ポリウレタン樹脂分散体、アクリル樹脂水溶液を表 3 に示す組合せで、下記各成分と混合した。尚、イオン交換水の残部は、インクを構成する全成分の合計が100.0 質量%となる量のことである。

40

- ・顔料分散体（顔料の含有量は10.0 質量%） 30.0 質量%
- ・ポリウレタン樹脂分散体（樹脂の含有量は20.0 質量%） 6.0 質量%
- ・アクリル樹脂水溶液（樹脂の含有量は10.0 質量%） 表 3 参照
- ・ポリエチレングリコール 表 3 参照
- ・グリセリン 9.0 質量%
- ・ジエチレングリコール 5.0 質量%
- ・トリエチレングリコール 5.0 質量%
- ・アセチレノール E 100（界面活性剤：川研ファインケミカル製） 0.2 質量%

50

・イオン交換水

残部

これを十分攪拌して分散した後、ポアサイズ $3.0 \mu\text{m}$ のマイクロフィルター（富士フィルム製）にて加圧ろ過を行い、各インクを調製した。

【0104】

【表3】

インクの調製条件

インクNo.	顔料分散体 No.	PU樹脂 分散体No.	アクリル樹脂 水溶液		ポリエチレングリコール	
			No.	含有量 (質量%)	数平均分子量	含有量 (質量%)
インク1	A	PU-1	-	0	-	0
インク2	A	PU-2	-	0	-	0
インク3	A	PU-3	-	0	-	0
インク4	A	PU-4	-	0	-	0
インク5	E	PU-5	B	6.0	1000	1.0
インク6	E	PU-6	B	6.0	1000	1.0
インク7	B	PU-1	-	0	-	0
インク8	C	PU-1	-	0	-	0
インク9	I	PU-1	-	0	-	0
インク10	G	PU-1	-	0	-	0
インク11	H	PU-1	-	0	-	0
インク12	D	PU-1	-	0	-	0
インク13	E	PU-1	-	0	-	0
インク14	F	PU-1	-	0	-	0
インク15	E	PU-7	-	0	-	0
インク16	E	PU-8	-	0	-	0
インク17	E	PU-9	-	0	-	0
インク18	E	PU-10	B	6.0	-	0
インク19	E	PU-8	A	6.0	-	0
インク20	E	PU-8	B	6.0	-	0
インク21	E	PU-8	C	6.0	-	0
インク22	E	PU-8	D	6.0	-	0
インク23	E	PU-8	B	6.0	400	1.0
インク24	E	PU-8	B	6.0	500	1.0
インク25	E	PU-8	B	6.0	1000	1.0
インク26	E	PU-8	B	6.0	3000	1.0
インク27	E	PU-8	B	6.0	4000	1.0
インク28	E	PU-11	B	6.0	1000	1.0
インク29	E	PU-12	B	6.0	1000	1.0
インク30	E	PU-13	B	6.0	1000	1.0
インク31	J	PU-8	B	6.0	1000	1.0
インク32	E	PU-14	B	6.0	1000	1.0
インク33	E	PU-15	B	6.0	1000	1.0
インク34	E	PU-16	B	6.0	1000	1.0
インク35	E	PU-17	B	6.0	1000	1.0
インク36	E	PU-18	B	6.0	1000	1.0
インク37	E	PU-19	B	6.0	1000	1.0
インク38	E	PU-20	B	6.0	1000	1.0
インク39	E	PU-21	B	6.0	1000	1.0
インク40	E	PU-22	B	6.0	1000	1.0

【0105】

（インク41の調製）

特許文献2（特開2009-287014号公報）の実施例1のインクを調製し、インク41とした。

【0106】

<評価>

本発明においては下記の各評価項目の評価基準において、A A ~ B を好ましいレベルとし、C 及び D を許容できないレベルとした。尚、下記の各評価は、熱エネルギーの作用により記録ヘッドからインクを吐出するインクジェット記録装置 PIXUS i P 3 1 0 0（キヤノン製）を用いて行った。記録条件は、温度：23、相対湿度：55%、1滴あたりの吐出量：28 ng（±10%以内）とした。また、上記インクジェット記録装置では、解像度 600 dpi × 600 dpi で 1 / 600 インチ × 1 / 600 インチの単位領域に約 28 ng のインクを1滴付与する条件で記録された画像を、記録デューティが 100% であると定義するものである。

【0107】

（画像の堅牢性）

上記で得られた各インクをインクカートリッジに充填し、上記インクジェット記録装置に装着した。そして、PPC用紙 GF-500（キヤノン製）に、太さ 1 / 10 インチの

10

20

30

40

50

縦罫線を記録した。記録から5分後に、得られた縦罫線に黄色ラインマーカーOPTEX 2（ゼブラ製）を用いてマーキングし、マーキング部の汚れを観察した。画像の堅牢性の評価に際し、下記の評価基準に相当するサンプル画像A～Cを作成した。そして、サンプル画像A～Cのどれに近いかを目視で観察することで、画像の堅牢性の評価を行った。具体的には、サンプル画像Aに近いものを、A評価とした。評価結果を表4に示す。

A：マーキング部が全く汚れていなかった

B：マーキング部がほとんど汚れていなかった

C：マーキング部が著しく汚れていた。

【0108】

（インクを長期保存した時の画像の堅牢性の变化）

10

上記（画像の堅牢性）の評価でマーキング試験を行った後の画像を（保存前のマーキング試験の画像）とした。次に、上記で得られた各インクを条件1（70、10日間）及び条件2（70、20日間）で保存し、その後、上記（画像の堅牢性）と同様にしてマーキング試験を行い、（保存後のマーキング試験の画像）を得た。上記条件1及び条件2のそれぞれのインクの保存条件について、長期保存前後でのマーキング試験の画像を目視で比較することで、インクを長期保存した時の画像の堅牢性の变化を評価した。評価基準は下記の通りである。評価結果を表4に示す。

AA：保存前後のマーキング試験の画像でマーキング部の汚れに変化が見られなかった

A：保存前後のマーキング試験の画像でマーキング部の汚れに僅かな変化が見られた

B：保存前後のマーキング試験の画像でマーキング部の汚れに変化が見られたが、目立たないレベルであった

20

C：保存前と比較して保存後のマーキング試験の画像の方が、マーキング部が明らかに汚れていた

D：保存前と比較して保存後のマーキング試験の画像の方が、マーキング部が著しく汚れていた。

【0109】

（インクの吐出安定性）

上記で得られた各インクをインクカートリッジに充填し、キャリッジの走査速度が40inch/秒となるように改造した上記インクジェット記録装置に装着した。そして、PPC用紙GF-500（キヤノン製）に、4ドットで形成された縦罫線の画像を記録した（吐出試験前の画像）。そして、19cm×26cmのベタ画像（記録デューティ100%の画像）を、10枚記録した後、改めて4ドットで形成された縦罫線の画像を記録した（吐出試験後の画像）。吐出試験前後の画像について、それぞれパーソナル画像品質評価システムPersonalIAS（Quality Engineering Associates製）を用いて、縦罫線のラジエーション値を測定し、更に縦罫線の画像を目視で確認することで、インクの吐出安定性を評価した。尚、吐出試験前後での縦罫線のラジエーション値の差が小さい程、インクの吐出安定性が高いと評価する。また、上記試験後に、光学顕微鏡を用いて記録ヘッドのヒーターボードを観察することで、コゲの発生の有無を観察した。インクの吐出安定性の評価基準は下記の通りである。評価結果を表4に示す。

30

AA：吐出試験前後でラジエーション値の差が2未満であり、縦罫線の画像に変化はなかった。また、コゲは全く発生していなかった

A：吐出試験前後でラジエーション値の差が2未満であり、縦罫線の画像に変化はなかった。また、コゲが僅かに発生していた

B：吐出試験前後でラジエーション値の差が2以上であり、縦罫線の画像に僅かな変化が見られたが、目立たないレベルであった。また、コゲが堆積しない程度に発生していた

C：吐出試験の際のベタ画像に白スジやカスレが見られた

D：吐出試験の際に吐出しなくなった。

40

【0110】

【表 4】

評価結果

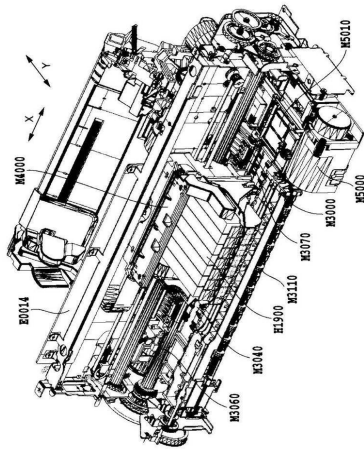
実施例No.	インクNo.	画像の 堅牢性	インクを長期保存した時の 画像の堅牢性の変化		インクの 吐出安定性
			条件1	条件2	
実施例1	インク1	B	B	B	B
実施例2	インク2	B	B	B	B
実施例3	インク3	B	B	B	B
実施例4	インク4	B	B	B	B
実施例5	インク5	B	AA	AA	AA
実施例6	インク6	B	AA	AA	AA
実施例7	インク7	B	A	B	B
実施例8	インク8	B	A	B	B
実施例9	インク9	B	A	A	B
実施例10	インク10	B	A	A	B
実施例11	インク11	B	A	A	B
実施例12	インク12	B	AA	A	B
実施例13	インク13	B	AA	A	B
実施例14	インク14	B	AA	A	B
実施例15	インク15	B	AA	AA	B
実施例16	インク16	B	AA	AA	B
実施例17	インク17	B	AA	AA	B
実施例18	インク18	B	AA	AA	B
実施例19	インク19	B	AA	AA	B
実施例20	インク20	B	AA	AA	A
実施例21	インク21	B	AA	AA	A
実施例22	インク22	B	AA	AA	B
実施例23	インク23	B	AA	AA	A
実施例24	インク24	B	AA	AA	AA
実施例25	インク25	B	AA	AA	AA
実施例26	インク26	B	AA	AA	AA
実施例27	インク27	B	AA	AA	A
実施例28	インク28	B	AA	AA	AA
実施例29	インク29	B	AA	AA	AA
実施例30	インク30	B	AA	AA	AA
比較例1	インク31	B	C	D	AA
比較例2	インク32	C	C	C	AA
比較例3	インク33	C	AA	AA	AA
比較例4	インク34	B	AA	AA	C
比較例5	インク35	C	AA	AA	AA
比較例6	インク36	B	AA	AA	D
比較例7	インク37	B	C	C	D
比較例8	インク38	B	AA	AA	D
比較例9	インク39	B	AA	AA	D
比較例10	インク41	C	C	D	C
参考例1	インク40	B	C	C	AA

10

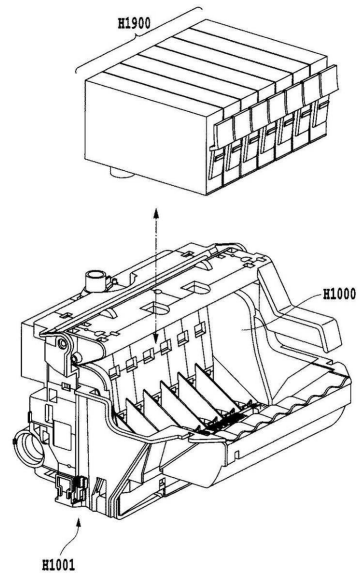
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 椎葉 賢一
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

審査官 吉岡 沙織

(56)参考文献 特開2012-072361(JP,A)
特開2010-134278(JP,A)
国際公開第01/23481(WO,A1)
特開平01-170672(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 11/
B41J
B41M
CAplus/REGISTRY(STN)