(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2016-166310
(P2016-166310A)
(43)公開日　平成28年9月15日(2016.9.15)

(51)Int.Cl.		FI		テーマコード（参考）
C09D 11/40 (2014.01)		C09D 11/40		2C056
B41J 2/01 (2006.01)		B41J 2/01	501	2H186
B41M 5/00 (2006.01)		B41M 5/00	E	4J039

審査請求 未請求　請求項の数 3　OL　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2015-47604(P2015-47604)
(22)出願日　平成27年3月10日(2015.3.10)

(71)出願人　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　100126240
弁理士　阿部　琢磨
(74)代理人　100124442
弁理士　黒岩　創吾
(72)発明者　藤本　邦昭
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　松本　宣幸
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】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)【要約】
【課題】　インク受容層を有する記録媒体を用いる場合にも、階調性及び耐擦過性に優れた画像を記録可能なインクセットを提供すること。
【解決手段】　ブラック、シアン、マゼンタ、及び、イエローの４種のインクで構成されるインクジェット用のインクセットであって、前記４種のインクがそれぞれ、自己分散顔料、及び、酸価が１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上２００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下のアクリル樹脂を含有し、前記４種のインクのうち少なくとも１種が、さらに、酸価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上のウレタン樹脂を含有することを特徴とするインクセット。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ブラック、シアン、マゼンタ、及び、イエローの４種のインクで構成されるインクジェット用のインクセットであって、
前記４種のインクがそれぞれ、自己分散顔料、及び、酸価が１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上２００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下のアクリル樹脂を含有し、
前記４種のインクのうち少なくとも１種が、さらに、酸価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上のウレタン樹脂を含有することを特徴とするインクセット。
【請求項２】
インクをインクジェット方式の記録ヘッドから吐出して記録媒体に画像を記録するインクジェット記録方法であって、
前記インクが、請求項１に記載のインクセットを構成する各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３】
インク収容部に収容されたインクを記録ヘッドから吐出させて、記録媒体への記録を行う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に記載のインクセットを構成する各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、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では、様々な記録媒体へ画像を記録することが可能である。そして、より良好な画像記録を企図して、例えば、光沢紙などのインク受容層を有する記録媒体に写真画質の画像を記録するのに適したインクや、普通紙などに文書を記録するのに適したインクなど、目的に応じた種々のインクが提案されている。近年、記録媒体として普通紙などを用い、文字や図表を含むビジネス文章などの印刷にもインクジェット記録方法が利用されており、利用頻度が格段に増加している。このため、普通紙などの記録媒体に文字や図表を記録するのに適したインクとして、ブラックインクだけでなく、カラーインクの色材としても顔料を用いることが増えてきている。一般的に、インクジェット記録方法では、ブラックインクの他に、シアンインク、マゼンタインク、及びイエローインクの３種のカラーインクが用いられる。
【０００３】
一方、インクの色材として顔料を用いた場合は、染料に比べて発色性が劣るという課題がある。発色性の向上には、自己分散顔料を用いるのが有利である。例えば、記録媒体として普通紙を用いた場合に画像の発色性を高めるために、自己分散顔料及び特定の塩を含有するインクが提案されている（特許文献１）。また、カルシウムとの反応性の指標であるカルシウム指数を利用し、カルシウムとの反応性が高い官能基を結合させた自己分散顔料を含有するインクが提案されている（特許文献２）。さらに、記録媒体として普通紙を用いた場合の発色性をさらに高めるために、ホスホン酸型自己分散顔料を含有するインクが提案されている（特許文献３）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開２００１－０８１３７８号公報
【特許文献２】特表２００９－５１５００７号公報

【特許文献３】特表２０１１－５１５５３５号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
本発明者らは、ブラック、シアン、マゼンタ、及びイエローの４種のインクのそれぞれに、自己分散顔料を含有させたインクセットについて、記録される画像の発色性の検討を行った。その結果、特許文献１乃至３に記載されているような自己分散顔料を含有するインクは、記録媒体として普通紙などを用いれば、画像の発色性が高まることはわかった。しかし、光沢紙などのインク受容層を有する記録媒体を用いた場合に、良好な発色性を示すことにより階調性を確保しながら、画像の耐擦過性を得ることはできていなかった。
【０００６】
ここで、画像の階調性とは、ブラック、シアン、マゼンタ、及びイエローの４種のインクを併用していわゆるプロセスブラックの画像を記録した場合に、特に、画像の薄い部分から濃い部分にかけての発色性が緩やかに変化することを意味する。また、画像の耐擦過性とは、インク受容層を有する記録媒体に記録した画像を擦った際に、画像が削れてしまうのを抑制し得ることをいう。
【０００７】
したがって、本発明の目的は、インク受容層を有する記録媒体を用いる場合にも、階調性及び耐擦過性に優れた画像を記録可能なインクセットを提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
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、本発明にかかるインクセットは、ブラック、シアン、マゼンタ、及び、イエローの４種のインクで構成されるインクジェット用のインクセットであって、前記４種のインクがそれぞれ、自己分散顔料、及び、酸価が１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上２００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下のアクリル樹脂を含有し、前記４種のインクのうち少なくとも１種が、さらに、酸価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上のウレタン樹脂を含有することを特徴とする。
【発明の効果】
【０００９】
本発明によれば、インク受容層を有する記録媒体を用いる場合にも、階調性及び耐擦過性に優れた画像を記録可能なインクセットを提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１０】
【図１】本発明のインクジェット記録方法に用いられるインクジェット記録装置の一例を模式的に示す図であり、（ａ）はインクジェット記録装置の主要部の斜視図、（ｂ）はヘッドカートリッジの斜視図である。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下に、好ましい実施の形態を挙げて、さらに本発明を詳細に説明する。なお、本発明においては、化合物が塩である場合は、インク中では塩はイオンに解離して存在しているが、便宜上、「塩を含有する」と表現する。また、本明細書における「（メタ）アクリル」とは、「アクリル」及び「メタクリル」を意味する。
【００１２】
本発明者らは検討の結果、普通紙のみならずインク受容層を有する記録媒体を用いる場合にも、階調性及び耐擦過性に優れた画像を得るためには、以下のようにする必要があることを見出した。すなわち、ブラック、シアン、マゼンタ、及びイエローの４種のインクで構成されるインクセットについて、前記４種のインクがそれぞれ、自己分散顔料、及び、酸価が１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上２００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下のアクリル樹脂を含有することが必要である。これに加えて、前記４種のインクのうち少なくとも１種が、さらに、酸価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上のウレタン樹脂を含有することが必要である。

【００１３】
かかる構成のインクセットにより、良好な発色性を示すことにより階調性を確保しながら、画像の耐擦過性が得られるメカニズムは以下のように推測される。アクリル樹脂及びウレタン樹脂を、本発明で規定する要件を満たすように含有しないインクセットでは、インク受容層を有する記録媒体に各インクが付与された後の、インク受容層と顔料との結着性が弱い。したがって、画像が削れやすくなり、耐擦過性が得られない。これに対し、本発明で規定する要件を満たすように含有するインクセットでは、インク受容層を有する記録媒体に各インクが付与された後、インク受容層と顔料との結着性が高くなる。したがって、画像が削れにくくなり、耐擦過性を得ることができる。これは、アクリル樹脂やウレタン樹脂を含む顔料層が形成されるためである。すなわち、顔料層中に４種のインクに由来するアクリル樹脂が多く存在し、これに少なくとも１種のインクに由来するウレタン樹脂が共存することで、インク受容層との結着性が高まるため、耐擦過性を向上することができると考えられる。

【００１４】
＜インクセット＞
以下、本発明のインクセットに含まれるインクを構成する各成分について詳細に説明する。

【００１５】
（自己分散顔料）
色材として用いることができる顔料の種類は特に限定されない。顔料の具体例としては、カーボンブラックなどの無機顔料；アゾ、フタロシアニン、キナクリドン、イソインドリノン、イミダゾロン、ジケトピロロピロール、ジオキサジンなどの有機顔料を挙げることができる。

【００１６】
自己分散顔料としては、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基などのアニオン性基が、直接又は他の原子団（－Ｒ－）を介して顔料の粒子表面に結合しているものを用いることが好ましい。アニオン性基は、酸型及び塩型のいずれであってもよく、塩型である場合は、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。アニオン性基が塩型である場合のカウンターイオンとなるカチオンとしては、アルカリ金属カチオン；アンモニウム；有機アンモニウム；などを挙げることができる。アルカリ金属カチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどを挙げることができる。有機アンモニウムとしては、炭素数１以上３以下のアルキルアミン類；炭素数１以上４以下のアルカノールアミン類などのカチオンを挙げることができる。また、他の原子団（－Ｒ－）の具体例としては、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、エーテル基などを挙げることができる。また、これらの基を組み合わせた基としてもよい。さらには、他の原子団が、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、スルホン酸基、イミノ基、アミノ基、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。特に、官能基に$-C_6H_4-CONH-$（ベンズアミド構造）が含まれることが好ましい。

【００１７】
他の原子団を介して顔料粒子の表面にホスホン酸基が結合している場合において、官能基に$-CQ(PO_3[M_1]_2)_2$の構造が含まれることがさらに好ましい。ここで、式中のＱは、Ｒ、ＯＲ、ＳＲ、又はNR_2（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においては、炭素原子の数は１乃至１８であることが好ましい。炭素原子を含む基の具体例としては、メチル基、エチル基などのアルキル基；アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；ベンジル基などのアラルキル基；フェニル基、ナフチル基などのアリール基などを挙げることができる。また、式中の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より選択される少なくとも１種である

。なかでも、式中のＱが水素原子である、－ＣＨ（ＰＯ$_3$〔Ｍ$_1$〕$_2$）$_2$の構造が官能基に含まれることが特に好ましい。本発明においては、官能基の構造が、－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－ＣＯＮＨ－ＣＨ－（ＰＯ$_3$〔Ｍ$_1$〕$_2$）$_2$であることが特に好ましい。

【００１８】

顔料種がカーボンブラックである場合、ビスホスホン酸型の自己分散顔料であることが好ましい。また、顔料種が有機顔料である場合、ビスホスホン酸型の自己分散顔料、スルホン酸型自己分散顔料、ビスホスホン酸及びスルホン酸を有する自己分散顔料であることが好ましい。

【００１９】

自己分散顔料の官能基導入量は０．０５ｍｍｏｌ／ｇ以上１．００ｍｍｏｌ／ｇ以下であることが好ましく、０．０５ｍｍｏｌ／ｇ以上０．５０ｍｍｏｌ／ｇ以下であることがさらに好ましい。顔料種がカーボンブラックである場合、官能基導入量は０．０５ｍｍｏｌ／ｇ以上０．３８ｍｍｏｌ／ｇ以下であることが好ましく、０．１０ｍｍｏｌ／ｇ以上０．３８ｍｍｏｌ／ｇ以下であることがさらに好ましい。また、顔料種が有機顔料である場合、官能基導入量は０．０５ｍｍｏｌ／ｇ以上０．１５ｍｍｏｌ／ｇ以下であることが好ましい。

【００２０】

官能基導入量の単位は、いずれも、顔料固形分１ｇ当たりの官能基のミリモル数である。自己分散顔料の官能基導入量は、以下に示すように測定することができる。まず、自己分散顔料の表面電荷量をコロイド滴定などにより測定する。また、自己分散顔料の官能基の構造はＮＭＲなどにより分析を行い、１の官能基に含まれるアニオン性基の数ｎを求める。そして、先に得られた表面電荷量と１の官能基に含まれるアニオン性基の数ｎから、表面電荷量／ｎの式に基づいて官能基導入量を算出する。なお、一般的に用いられるインクのｐＨ域では、ホスホン酸基の解離数は「１」である。

【００２１】

インク中の自己分散顔料の含有量（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。

【００２２】

（アクリル樹脂）

アクリル樹脂は、（メタ）アクリル酸に由来するユニットや、アクリルエステルに由来するユニットなどのアクリル成分を少なくとも有するものである。好適には、親水性ユニット及び疎水性ユニットを有する共重合体を用いることが好ましい。

【００２３】

〔親水性ユニット〕

重合により親水性ユニットとなるモノマーの具体例としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマール酸などのカルボン酸基を有する酸モノマー；スチレンスルホン酸、スルホン酸－２－プロピルアクリルアミド、ブチルアクリルアミドスルホン酸などのスルホン酸基を有する酸モノマー；（メタ）アクリル酸－２－ホスホン酸エチル、アクリル酸－２－ホスホン酸エチルなどのホスホン酸基を有する酸モノマー；これらの酸モノマーの無水物や塩などを挙げることができる。なお、酸モノマーの塩を構成するカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属のカチオン；アンモニウムイオン（ＮＨ$_4{}^+$）；ジメチルアミン、トリエタノールアミンなどの有機アンモニウムのカチオンなどを挙げることができる。本発明においては、（メタ）アクリル酸に由来する親水性ユニットを有する水溶性樹脂を用いることが好ましい。

【００２４】

〔疎水性ユニット〕

また、重合により疎水性ユニットとなるモノマーの具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ

）アクリル酸ラウリルなどの脂肪族アルコールの（メタ）アクリル酸エステル；スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－ｔ－ブチルスチレン、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジルなどの芳香環を有するモノマーなどを挙げることができる。本発明においては、脂肪族アルコールの（メタ）アクリル酸エステルや、芳香環を有するモノマーに由来する疎水性ユニットを有する水溶性樹脂を用いることが好ましい。

【００２５】

〔アクリル樹脂の特性〕

４種のインクにはそれぞれ、酸価が１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上２００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下のアクリル樹脂を含有させる。酸価が１００ｍｇＫＯＨ／ｇ未満、又は、２００ｍｇＫＯＨ／ｇ超であると、画像の耐擦過性が得られない。ウレタン樹脂の酸価は、アニオン性基を有するジオールに由来するユニットの占める割合により調整することができる。酸価は滴定法により測定することができる。また、アクリル樹脂の重量平均分子量は、３，０００以上１０，０００以下であることが好ましい。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によりポリスチレン換算として求めることができる。インク中のアクリル樹脂の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、０．５質量％以上３．０質量％以下であることが好ましく、１．０質量％以上２．４質量％以下であることがさらに好ましい。

【００２６】

（ウレタン樹脂）

ウレタン樹脂としては、例えば、ポリオールとポリイソシアネートを反応させて得られるものを好適に用いることができる。これらに加えて、鎖延長剤や架橋剤となる成分をさらに反応させたものであってもよい。

【００２７】

〔ポリオール〕

ポリオールとしては、アニオン性基含有ジオールなどの短鎖ポリオール；ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどの長鎖ポリオールなどを挙げることができる。短鎖ポリオールはウレタン樹脂のハードセグメントとなり、なかでもアニオン性基含有ジオールに由来するユニットは、ウレタン樹脂の酸価を調整するために好適に使用することができる。また、長鎖ポリオールはウレタン樹脂のソフトセグメントとなるため、ウレタン樹脂の柔軟性を高め、画像の耐マーカー性を向上するために好適に使用することができる。

【００２８】

アニオン性基を有するジオールとしては、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基などの酸基含有するジオールを挙げることができる。なかでも、アニオン性基を有するジオールとしては、ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロール酪酸などのカルボン酸基を有するジオールが好ましい。さらには、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸が好ましい。

【００２９】

長鎖ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどを挙げることができる。これらの長鎖のポリオールは、アニオン性基をさらに有していてもよい。本発明においては、ポリエーテルポリオールに由来するユニットを有するウレタン樹脂を用いることが好ましい。

【００３０】

ポリエステルポリオールとしては、酸エステルを挙げることができる。酸エステルを構成する酸成分（アニオン性成分）としては、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸などの芳香族ジカルボン酸；前記芳香族ジカルボン酸の水素添加物などの脂環族ジカルボン酸；マロン酸、コハク酸、酒石酸、シュウ酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、アルキルコハク酸、リノレイン酸、マレイン酸、フマール酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの脂肪族ジカルボン酸などを挙げることができる。また、これらのアニオン

性成分の無水物、誘導体（アルキルエステル、及び酸ハライド）などもアニオン性成分として用いることができる。
【００３１】
また、アニオン性成分とエステルを形成する成分としては、（ポリ）アルキレングリコールなどのグリコール類；ジオール、トリオールなどの多価アルコール類；などが挙げられる。（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などを挙げることができる。ジオールとしては、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などを挙げることができる。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などを挙げることができる。これらのポリエステルポリオールは、必要に応じて１種又は２種以上を用いることができる。
【００３２】
ポリエーテルポリオールとしては、例えば、アルキレンオキサイド及び多価アルコール類の付加重合物；（ポリ）アルキレングリコールなどのグリコール類などを挙げることができる。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などを挙げることができる。多価アルコール類やグリコール類としては、上記のポリエステルポリオールを構成する成分として例示したものが挙げられる。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。
【００３３】
ポリカーボネートポリオールとしては、公知の方法で製造されるポリカーボネートポリオールを用いることができる。具体的には、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールなどのアルカンジオール系ポリカーボネートジオールなどが挙げられる。また、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネートなどのカーボネート成分やホスゲンと、脂肪族ジオール成分と、を反応させて得られるポリカーボネートジオールを挙げることができる。これらのポリカーボネートジオールは、必要に応じて１種又は２種以上を用いることができる。
【００３４】
長鎖ポリオールは、繰り返し単位中の炭素数が１０以上であることが好ましい。また、長鎖ポリオールの数平均分子量は６００以上４，０００以下であることが好ましい。
【００３５】
〔ポリイソシアネート〕
ウレタン樹脂のハードセグメントを形成し、疎水性ユニットとなるポリイソシアネートとしては、脂肪族、及び芳香族のポリイソシアネートなどを挙げることができる。
【００３６】
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、ヘキサ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、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－ジイソシアネートなどの鎖状構造を有するポリイソシアネート；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、４，４’－ジシクロヘキシルメタ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、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンなどの環状構造を有するポリイソシアネートを挙げることができる。
【００３７】

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、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，α’，α’－テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどを挙げることができる。

【００３８】

〔鎖延長剤、架橋剤〕

ウレタン樹脂には、鎖延長剤や架橋剤が用いられていてもよい。通常、架橋剤はプレポリマーの合成の際に用いられ、鎖延長剤はプレポリマーの合成後に鎖延長反応を行う際に用いられる。基本的には、鎖延長剤や架橋剤としては、鎖延長や架橋など所望の用途に応じて、上記で挙げたものを含めた、ポリイソシアネート、ポリオール、ポリアミンなどから適宜に選択して用いることができる。鎖延長剤として、ウレタン樹脂を架橋させることができるものを用いることもできる。

【００３９】

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中の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。上記で挙げたもの以外で、好適に用いることができる鎖延長剤としては、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、ジプ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、ジフェニルメタンジアミン、水素添加ジフェニルメタンジアミン、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などを挙げることができる。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。

【００４０】

また、ウレタン樹脂を架橋構造とするために、３官能以上の鎖延長剤を用いることができる。ウレタン樹脂を架橋構造にすることができる鎖延長剤としては、上記で挙げたもの以外に、トリメチロールメラミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなどを挙げることができる。なかでも、イソシアネート基との反応性に優れていることから３官能以上のポリアミンを用いることが好ましい。３官能以上のポリアミンのなかでも、特にジエチレントリアミン及びトリエチレンテトラミンを用いることが好ましい。ジエチレントリアミン及びトリエチレンテトラミンは、それぞれアミノ基が３つ又は４つであるため、効率良く残存イソシアネート基と反応して架橋構造を形成しうるとともに、適度に柔軟な分子構造を有するためである。

【００４１】

〔ウレタン樹脂の特性、含有量〕

４種のインクのうち少なくとも１種には、酸価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であるウレタン樹脂を含有させる。酸価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満であると画像の耐擦過性が得られない。酸価は１４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましい。酸価は滴定法により測定することができる。また、ウレタン樹脂の重量平均分子量は、３０，０００以上１５０，０００以下であることが好ましい。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によりポリスチレン換算として求めることができる。インク中の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。

【００４２】

（水性媒体）

インクには、水、又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できる。水としては、脱イオン水や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。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、３．０質量％以上５０．０質量％以下であることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、アルコール類、（ポリ）アルキレングリコール類、グリコールエーテル類、含窒素化合物類、含硫黄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、１種又は２種以上を含有させることができる。

【００４３】

（その他の成分）

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。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、０．１質量％以上１０．０質量％以下であることが好ましい。また、必要に応じて所望の物性値を有するインクとするために、消泡剤、界面活性剤、ｐＨ調整剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤などの種々の添加剤を含有させてもよい。

＜インクジェット記録方法、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、上記で説明した本発明のインクセットを構成する各インクをインクジェット方式の記録ヘッドから吐出して記録媒体に画像を記録する方法である。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が挙げられる。本発明においては、インクに熱エネルギーを付与してインクを吐出する方式を採用することが特に好ましい。本発明のインクセットを構成する各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は公知のものとすればよい。

【００４４】

図１は、本発明のインクジェット記録方法に用いられるインクジェット記録装置の一例を模式的に示す図であり、（ａ）はインクジェット記録装置の主要部の斜視図、（ｂ）はヘッドカートリッジの斜視図である。インクジェット記録装置には、記録媒体３２を搬送する搬送手段（不図示）、及びキャリッジシャフト３４が設けられている。キャリッジシャフト３４にはヘッドカートリッジ３６が搭載可能となっている。ヘッドカートリッジ３６は記録ヘッド３８及び４０を具備しており、インク収容部であるインクカートリッジ４２がセットされるように構成されている。ヘッドカートリッジ３６がキャリッジシャフト３４に沿って主走査方向に搬送される間に、記録ヘッド３８及び４０から記録媒体３２に向かってインク（不図示）が吐出される。そして、記録媒体３２が搬送手段（不図示）により副走査方向に搬送されることによって、記録媒体３２に画像が記録される。

【実施例】

【００４５】

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。

【００４６】

＜顔料分散液の調製＞

（官能基導入量の測定）

顔料分散液中の自己分散顔料の官能基導入量は、官能基に含まれるアニオン性基に由来する表面電荷量を利用して、以下に示す手順にしたがって測定した。具体的には、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（商品名「ＡＴ－５１０」、京都電子工業製）を用い、滴定試薬としてメチルグリコールキトサンを用いた電位差滴定により測定した。

【００４７】

ホスホン酸基に由来する表面電荷量は、以下のようにして測定した。測定対象となる顔料の含有量が０．０３％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、５℃、８０，０００ｒｐｍ、１５時間の条件で顔料分散液を超遠心分離し、自己分散顔料が除去された上澄みの液体を採取し、これを純水で８０倍程度に希釈してＢ液を調製した。上記のようにして得た測定用試料のＡ液及びＢ液について、ＩＣＰ発光分光分析装置（商品名「ＳＰＳ５１００」、ＳＩＩナノテクノロジー製）を用いてリンを定量した。そして、得られたＡ液及びＢ液におけるリン量の差分からホスホン酸基の量を求めた。ここで、表面電荷量の測定結果とホスホン酸基の対応から、ホスホン酸基１に対して表面電荷量は１であることが確認された。そこで、ホスホン酸基に由来する表面電荷量を、ホスホン酸基を含む官能基の導入量とした。（なお、調製した顔料分散液中のホスホン酸基の解離数は「１」である。）

また、スルホン酸基に由来する表面電荷量は、リンに代えて硫黄とした以外はホスホン酸基の場合と同様にして求めた。表面電荷量の測定結果とスルホン酸基の対応から、スルホン酸基１に対して表面電荷量は１であることが確認された。そこで、スルホン酸基に由来する表面電荷量を、スルホン酸基を含む官能基の導入量とした。

【００４８】

カルボン酸基に由来する表面電荷量は、ＩＣＰ発光分光分析装置により測定することができない。このため、上記で測定したアニオン性基に由来する表面電荷量を、１の官能基に含まれるカルボン酸基の数で除した値を、カルボン酸基を含む官能基の導入量とした。

【００４９】

（顔料分散液１）

顔料２０．０ｇ、（（４－アミノベンゾイルアミノ）－メタン－１、１－ジイル）ビスホスホン酸一ナトリウム塩１１．０ｍｍｏｌ、硝酸２０．０ｍｍｏｌ、及び純水２００ｍＬを混合した。顔料としては、カーボンブラック（商品名「ブラックパールズ８８０」、キャボット製）を用いた。そして、シルヴァーソン混合機を用いて、室温にて６，０００ｒｐｍで混合した。３０分後、この混合物に少量の水に溶解させた２０．０ｍｍｏｌの亜硝酸ナトリウムをゆっくり添加した。亜硝酸ナトリウムを添加することによって混合物の温度は６０℃に達した。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ｐＨを１０に調整した。３０分後、純水２０．０ｍＬ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した。イオン交換水を用いて顔料の含有量を調整して、顔料分散液１を得た。顔料分散液１には、顔料の粒子表面に、$-C_6H_4-CONH-CH-(PO(OH)(ONa))(PO(OH)_2)$基が結合している自己分散顔料が含まれており、顔料の含有量は１０．０％であった。官能基導入量は０．３８ｍｍｏｌ／ｇであった。

【００５０】

（顔料分散液２）

顔料２０．０ｇ、（（４－アミノベンゾイルアミノ）－メタン－１、１－ジイル）ビスホスホン酸一ナトリウム塩３．５ｍｍｏｌ、硝酸１０．０ｍｍｏｌ、及び純水２００ｍＬを混合した。顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：４を用いた。そして、シルヴァーソン混合機を用いて、室温にて６，０００ｒｐｍで混合した。３０分後、この混合物に少量の水に溶解させた１０．０ｍｍｏｌの亜硝酸ナトリウムをゆっくり添加した。亜硝酸ナトリウムを添加することによって混合物の温度は６０℃に達した。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ｐＨを１０に調整した。３０分後、純水２０．０ｍＬ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した。イオン交換水を用いて顔料の含有量を調整して、顔料分散液２を得た。顔料分散液２には、顔料の粒子表面に、$-C_6H_4-CONH-CH-(PO(OH)(ONa))(PO(OH)_2)$基が結合している自己分散顔料が含まれており、顔料の含有量は１０．０％であった。官能基導入量は０．１０ｍｍｏｌ／ｇであった。

【００５１】

（顔料分散液３）

顔料をＣ．Ｉ．ピグメントレッド１２２に代えた以外は、顔料分散液２の調製と同様の手順により、顔料分散液３を得た。顔料分散液３には、顔料の粒子表面に、$-C_6H_4-$

ＣＯＮＨ－ＣＨ－（ＰＯ（ＯＨ）（ＯＮａ））（ＰＯ（ＯＨ）$_2$）基が結合している自己分散顔料が含まれており、顔料の含有量は１０．０％であった。官能基導入量は０．０６ｍｍｏｌ／ｇであった。

【００５２】

（顔料分散液４）

熱水にスルファニル酸を溶かした溶液に、顔料１０．０ｇを撹拌下で加え液体の温度が２５℃になるまで撹拌を続けた。顔料としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー７４を用いた。その後、濃硝酸１．４ｇを加え、さらに、少量の水に亜硝酸ナトリウム１．０ｇを溶かした溶液を加えた。泡が消えた後に純水を加え、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した。イオン交換水を用いて顔料の含有量を調整して、顔料分散液４を得た。顔料分散液４には、顔料の粒子表面に、－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－ＳＯ$_3$Ｎａ基が結合している自己分散顔料が含まれており、顔料の含有量は１０．０％であった。官能基導入量は０．０６ｍｍｏｌ／ｇであった。

【００５３】

＜ウレタン樹脂の合成＞

温度計、撹拌機、窒素導入管、及び還流管を備えた四つ口フラスコに、表１に示す各モノマーを仕込んだ。表１中のモノマーの略記号は、ＩＰＤＩ：イソホロンジイソシアネート、ＰＰＧ：数平均分子量２，０００のポリプロピレングリコール、ＤＭＰＡ：ジメチロールプロピオン酸、ＨＤＩ：ヘキサメチレンジイソシアネートを示す。さらに、適量のメチルエチルケトン部を仕込み、窒素ガス雰囲気下、温度７５℃で１時間反応させた。その後、温度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撹拌しながら、水酸化カリウム水溶液を添加した。加熱減圧下でメチルエチルケトンを留去して、各ウレタン樹脂を含む液体（樹脂（固形分）の含有量：２０．０％）を得た。

【００５４】

【表１】

表1：ウレタン樹脂の合成条件、特性

	モノマー(部)				特性	
	IPDI	PPG	DMPA	HDI	酸価 (mgKOH/g)	重量平均分子量
ウレタン樹脂1	25.3	132.6	19.1	19.2	40	35,000
ウレタン樹脂2	59.0	25.7	66.9	44.6	140	35,000

【００５５】

＜アクリル樹脂の合成＞

撹拌機、還流冷却装置、及び窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコにエチレングリコールモノブチルエーテル２００．０部を添加し、窒素ガスを導入して撹拌しながら１３０℃に昇温させた。表２に示すモノマーと、重合開始剤（ｔ－ブチルパーオキサイド）４．０部を３時間かけて滴下した。表２中のモノマーの略記号は、Ｓｔ：スチレン、ＢＡ：アクリル酸ブチル、ＡＡ：アクリル酸を示す。滴下終了後、２時間エージングし、エチレングリコールモノブチルエーテルを減圧下で除去して固形の樹脂を得た。得られた樹脂を、その酸価と当量の水酸化カリウム及びイオン交換水を加えて８０℃で中和溶解させることで、各アクリル樹脂を含む液体（樹脂（固形分）の含有量：１０．０％）を得た。得られたアクリル樹脂の酸価及び重量平均分子量を表２に示す。

【００５６】

【表２】

表2:アクリル樹脂の合成条件、特性

	モノマー(部)			特性	
	St	BA	AA	酸価 (mgKOH/g)	重量平均分子量
アクリル樹脂1	67.0	20.0	13.0	100	10,000
アクリル樹脂2	60.0	20.0	20.0	150	10,000
アクリル樹脂3	54.0	20.0	26.0	200	10,000

【００５７】

＜インクの調製＞

表３及び４に示す各成分を混合して十分に撹拌した後、ポアサイズ３．０μｍのミクロフィルター（富士フイルム製）にて加圧ろ過を行い、各インクを調製した。なお、「アセチレノールＥ１００」は川研ファインケミカル製のノニオン性界面活性剤（アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物）である。

【００５８】

【表３】

表3:インクの組成

	K1	K2	K3	K4	K5	C1	C2	C3	C4
顔料分散液1	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0				
顔料分散液2						4.0	4.0	4.0	4.0
顔料分散液3									
顔料分散液4									
アクリル樹脂1の水溶液	1.0					1.0			
アクリル樹脂2の水溶液		1.0	1.0				1.0		
アクリル樹脂3の水溶液				1.0				1.0	
ウレタン樹脂1の水溶液	0.9	0.9		0.9					
ウレタン樹脂2の水溶液			0.9						
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
2-ピロリドン	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
アセチレノールE100	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
純水	74.6	74.6	74.6	74.6	76.5	75.5	75.5	75.5	76.5

【００５９】

【表４】

表4:インクの組成

	M1	M2	M3	M4	Y1	Y2	Y3	Y4
顔料分散液1								
顔料分散液2								
顔料分散液3	4.0	4.0	4.0	4.0				
顔料分散液4					4.0	4.0	4.0	4.0
アクリル樹脂1の水溶液	1.0				1.0			
アクリル樹脂2の水溶液		1.0				1.0		
アクリル樹脂3の水溶液			1.0				1.0	
ウレタン樹脂1の水溶液								
ウレタン樹脂2の水溶液								
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
2-ピロリドン	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
ジエチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
アセチレノールE100	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
純水	75.5	75.5	75.5	76.5	75.5	75.5	75.5	76.5

【００６０】

＜評価＞

得られた各インクを、表５の左側に示す組み合わせのインクセットとした。インクセットを構成する各インクをインクカートリッジに充填し、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　ＭＸ７６００」、キヤノン製）にセットした。記録条件を、温度２３℃、相対湿度５５％、解像度４８００ｄｐｉ×１２００ｄｐｉ、吐出量５．０ｐＬとした。そして、記録媒体（商品名「キヤノン写真用紙・光沢ゴールド」、キヤノン製）に、記録デューティを１０％から１００％まで１０％刻みで変化させた１０種のプロセスブラックのベタ画像（縦３ｃｍ×横３ｃｍ）を記録した。得られた画像は、温度２３℃、相対湿度５５％の環境で２４時間自然乾燥させた。本発明においては、下記の各項目の評価基準で、「Ａ」を許容できるレベル、「Ｂ」を許容できないレベルとした。評価結果を表５の左側に示す。

【００６１】

（階調性）

得られた記録物を５０ｃｍ離れた位置から目視で確認し、以下に示す評価基準にしたがって画像の階調性を評価した。

Ａ：各ベタ画像の濃度差が明確にわかり、ベタ画像間の境目が明瞭であった

Ｂ：各ベタ画像の濃度差が不明確であり、ベタ画像間の境目が不明確であった。

【００６２】

（耐擦過性）

得られた記録物のうち記録デューティが１００％であるベタ画像について、縦５ｍｍ×横５ｍｍ×長さ１００ｍｍのアクリル棒を用い、鉛筆で文字を描くレベルの力で引っ掻いた。その後、ベタ画像を目視で確認して、以下に示す評価基準にしたがって画像の耐擦過性を評価した。

Ａ：画像が削れていなかった

Ｂ：画像が削れていた。

【００６３】

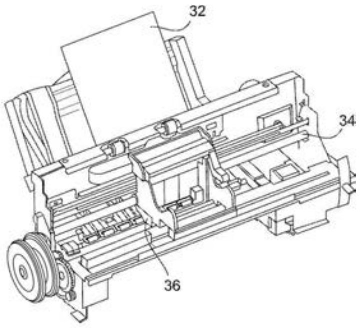
【表５】

表5: インクセットの構成、評価結果

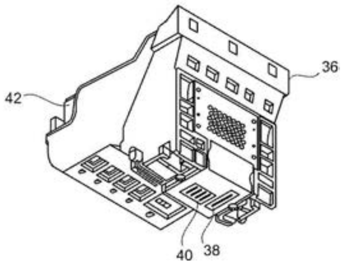
		インクセット				評価結果	
		ブラックインク	シアンインク	マゼンタインク	イエローインク	階調性	耐擦過性
実施例	1	K1	C1	M1	Y1	A	A
	2	K2	C2	M2	Y2	A	A
	3	K3	C2	M2	Y2	A	A
	4	K4	C3	M3	Y3	A	A
比較例	1	K5	C4	M4	Y4	A	B

【図１】

(a)



(b)



フロントページの続き

(72)発明者　西野　勇輝
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

Ｆターム(参考)　2C056 EA13 FC01
2H186 BA11 DA12 FB11 FB15 FB16 FB17 FB22 FB25 FB29 FB30
FB48 FB55 FB58
4J039 AD09 AE04 BE01 CA06 EA36 EA42 GA24