

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7091081号

(P7091081)

(45)発行日 令和4年6月27日(2022.6.27)

(24)登録日 令和4年6月17日(2022.6.17)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 D 11/322 (2014.01)

C 0 9 D 11/322

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

C 0 9 D 11/38 (2014.01)

C 0 9 D 11/38

請求項の数 17 (全23頁)

(21)出願番号 特願2018-19779(P2018-19779)
 (22)出願日 平成30年2月7日(2018.2.7)
 (65)公開番号 特開2018-150516(P2018-150516
 A)
 (43)公開日 平成30年9月27日(2018.9.27)
 審査請求日 令和3年2月5日(2021.2.5)
 (31)優先権主張番号 特願2017-45709(P2017-45709)
 (32)優先日 平成29年3月10日(2017.3.10)
 (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
 (74)代理人 100168033
 弁理士 竹山 圭太
 (72)発明者 辻 到
 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 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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性インク、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】

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させるインクジェット記録方法に用いられる、銅フタロシアニン顔料及びウレタン樹脂を含有する水性インクであって、前記ウレタン樹脂が、ポリイソシアネート、酸基を有しないポリエーテルポリオール、酸基を有するポリオール、及びポリアミンのそれぞれに由来するユニットを有し、前記酸基を有しないポリエーテルポリオールの数平均分子量が、400以上4,000以下であり、

前記酸基を有するポリオールの分子量が、400以下であり、

前記ポリアミンの分子量が、400以下であり、

前記ウレタン樹脂中のウレタン結合と前記ポリアミンに由来するウレア結合の合計に占める、ウレタン結合の割合が、90.0モル%以上99.0モル%以下であり、

前記ウレタン樹脂の重量平均分子量が20,000以下であり、かつ、酸価が50mg KOH/g以上110mg KOH/g以下であることを特徴とする水性インク。

【請求項2】

前記ポリイソシアネートが、環状構造を有する脂肪族ポリイソシアネートである請求項1に記載の水性インク。

【請求項3】

前記ポリイソシアネートが、イソホロンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネートの少なくともいずれかであり、

前記酸基を有し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、ポリエチレングリコール、及びポリテトラメチレングリコールの少なくともいずれかであり、
前記酸基を有するポリオールが、ジメチロールプロピオン酸及びジメチロールブタン酸の少なくともいずれかであり、
前記ポリアミンが、エチレンジアミン及びジエチレントリアミンの少なくともいずれかである請求項 1 に記載の水性インク。

【請求項 4】

前記ポリイソシアネートが、イソホロンジイソシアネートであり、
前記酸基を有しないポリオールが、ポリプロピレングリコールであり、
前記酸基を有するポリオールが、ジメチロールプロピオン酸であり、
前記ポリアミンが、エチレンジアミンである請求項 1 に記載の水性インク。

10

【請求項 5】

前記銅フタロシアニン顔料が、樹脂分散顔料である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 6】

前記銅フタロシアニン顔料が、C . I . ピグメントブルー 15、C . I . ピグメントブルー 15 : 1、C . I . ピグメントブルー 15 : 3、C . I . ピグメントブルー 15 : 4、及び C . I . ピグメントブルー 15 : 6 からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 7】

前記銅フタロシアニン顔料が、C . I . ピグメントブルー 15 : 3 である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

20

【請求項 8】

前記銅フタロシアニン顔料の含有量（質量％）が、インク全質量を基準として、0 . 5 質量％以上 10 . 0 質量％以下である請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 9】

前記ウレタン樹脂の含有量（質量％）が、前記銅フタロシアニン顔料の含有量（質量％）に対する質量比率で、0 . 10 倍以上 1 . 00 倍以下である請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 10】

前記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 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

30

【請求項 11】

前記ウレタン樹脂の重量平均分子量が、10,000 以上である請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 12】

寿命時間 10 m 秒における動的表面張力が、40 mN / m 以下である請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 13】

寿命時間 10 m 秒における動的表面張力が、30 mN / m 以上である請求項 12 に記載の水性インク。

40

【請求項 14】

さらに、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、及びトリイソプロパノールアミンの少なくとも 1 種を含有する請求項 1 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 15】

さらに、トリエタノールアミンを含有する請求項 1 乃至 14 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 16】

インクと、前記インクを収容するインク収容部とを備えたインクカートリッジであって、

50

前記インクが、請求項 1 乃至 15 のいずれか 1 項に記載の水性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 17】

インクを熱エネルギーの作用により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 乃至 15 のいずれか 1 項に記載の水性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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性インク、インクカートリッジ、及びインクジェット記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、インクジェット記録方法に用いるインクに対しては、堅牢性（光、オゾンガス、水などへの耐性）に優れた画像を記録可能であることが要求されている。このため、顔料を色材として用いた水性インクが用いられる機会が増加している。また、顔料を用いた水性インクに対しては、銀塩写真に匹敵する高品位な画像を記録可能であることなども要求されている。しかし、顔料が粒子の状態で水性媒体中に含有されている顔料インクは、染料が溶解した状態で水性媒体中に含有されている染料インクと比べて、記録される画像の光沢性などの画像特性が低い場合がある。このため、記録される画像の特性を改良するとともに、吐出安定性などのインク特性を改良すべく、水溶性のウレタン樹脂を添加した顔料インクがこれまでに提案されている。

【0003】

重量平均分子量が 30,000 以上のウレタン樹脂、及び自己分散型の銅フタロシアニン顔料を含有するインクが提案されている（特許文献 1）。また、ウレタン結合の占める割合が、ウレア結合の占める割合に対して、モル比率で、85.0 / 15.0 以上 100.0 / 0.0 以下であるウレタン樹脂を添加したインクが提案されている（特許文献 2）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2014 - 070205 号公報

特開 2012 - 214714 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、ウレタン樹脂を含有するインクについて検討した。その結果、ウレタン樹脂を含有させることで、画像の光沢性はある程度向上していたが、近年要求される高いレベルの光沢性を有する画像を記録することは困難であることが判明した。

【0006】

また、特許文献 1 で提案された、銅フタロシアニン顔料及びウレタン樹脂を含有するインクを、熱エネルギーの作用によりインクを吐出するインクジェット方式の記録ヘッドから吐出して画像を記録すると、インクの吐出安定性が徐々に低下することがわかった。さらに、特許文献 2 で提案されたインクの吐出安定性についても、さらなる改善の余地があることがわかった。

【0007】

したがって、本発明の目的は、長期間記録後においても吐出安定性に優れているとともに、光沢性に優れた画像を記録することが可能な水性インク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にある。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

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、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させるインクジェット記録方法に用いられる、銅フタロシアニン顔料及びウレタン樹脂を含有する水性インクであって、前記ウレタン樹脂が、ポリイソシアネート、酸基を有しないポリエーテルポリオール、酸基を有するポリオール、及びポリアミンのそれぞれに由来するユニットを有し、前記酸基を有しないポリエーテルポリオールの数平均分子量が、400以上4,000以下であり、前記酸基を有するポリオールの分子量が、400以下であり、前記ポリアミンの分子量が、400以下であり、前記ウレタン樹脂中のウレタン結合と前記ポリアミンに由来するウレア結合の合計に占める、ウレタン結合の割合が、90.0モル%以上99.0モル%以下であり、前記ウレタン樹脂の重量平均分子量が20,000以下であり、かつ、酸価が50mg KOH / g以上110mg KOH / g以下であることを特徴とする水性インクが提供される。

10

【発明の効果】

【 0 0 0 9 】

本発明によれば、長期間記録後においても吐出安定性に優れているとともに、光沢性に優れた画像を記録することが可能な水性インクを提供することができる。また、本発明によれば、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】

【 0 0 1 0 】

20

【図1】本発明のインクカートリッジの一実施形態を模式的に示す断面図である。

【図2】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】

【 0 0 1 1 】

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。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、インクジェット用の水性インクのことを、単に「インク」と記載することがある。また、物性値は、特に断りのない限り、常温(25

30

)における値とする。

【 0 0 1 2 】

本発明者らは、光沢性が向上した画像を記録しうるインクに含有させる、ウレタン樹脂の構成について検討した。その結果、以下に示す(1)及び(2)の要件を満たすウレタン樹脂を用いることで、画像の光沢性が向上しうることを見出した。

(1)ポリイソシアネート、酸基を有しないポリエーテルポリオール、及び酸基を有するポリオールのそれぞれに由来するユニットを有する。

(2)重量平均分子量が20,000以下であり、酸価が50mg KOH / g以上110mg KOH / g以下である。

【 0 0 1 3 】

40

重量平均分子量が20,000以下のウレタン樹脂は、立体的にコンパクトな構造を有し、記録媒体の表面上に残りすぎないため、ドットの重なりによって形成される凹凸を少なくすることができる。また、適度な量のウレタン樹脂が記録媒体上に存在することで、その高い表面エネルギーによってドット同士のレベリング性を向上させていると考えられる。

【 0 0 1 4 】

しかし、銅フタロシアニン顔料を色材として用いた水性インクに上記(1)及び(2)の要件を満たすウレタン樹脂を含有させて、熱エネルギーを利用する記録ヘッドからインクを吐出させると、吐出速度が低下しやすくなることがわかった。吐出速度が低下すると、本来意図した位置にインクが付着しにくくなり、インクの吐出安定性が低下する。インクの吐出安定性が低下した記録ヘッドには、ヒーターの部分にウレタン樹脂やコゲが付着し

50

ていたことから、これらが吐出速度の低下の原因であると考えられる。

【 0 0 1 5 】

検討の結果、本発明者らは、ポリアミンに由来するウレア結合を一定の割合で含むウレタン樹脂を用いると、吐出速度が低下しにくく、インクの吐出安定性が向上することを見出した。具体的には、ウレタン結合とポリアミンに由来するウレア結合の合計に占める、ウレタン結合の割合が、90.0モル%以上99.0モル%以下であるウレタン樹脂を用いると、吐出速度が低下しにくくなることがわかった。このようなウレタン樹脂を用いることで、インクの吐出速度が低下せず、吐出安定性が向上する理由について、本発明者らは以下のように推測している。

【 0 0 1 6 】

銅フタロシアニン顔料を構成するフタロシアニン環中のN - C = Nの部分と、ウレタン樹脂中のポリアミンに由来するウレア結合(- NH - C(=O) - NH -)の部分とが相互作用して、銅フタロシアニン顔料にウレタン樹脂が吸着する。これにより、記録ヘッドのヒーター部分への顔料及びウレタン樹脂の吸着やコゲの形成が抑制され、インクの吐出速度を低下しないまま維持できると考えられる。また、ポリアミンに由来するユニットにはウレア結合が複数存在するため、銅フタロシアニン顔料へのウレタン樹脂の吸着力は比較的強い。さらに、ウレタン樹脂の重量平均分子量が20,000以下と、比較的小さいため、立体障害に比べて吸着力が勝っており、銅フタロシアニン顔料に良好に吸着できていると考えられる。

【 0 0 1 7 】

また、ウレタン結合とウレア結合の合計に占める、ウレタン結合の割合が90.0モル%未満であると、ウレア結合の割合が多すぎるために、ウレタン樹脂の疎水性部分の吸着力が強くなりすぎる。したがって、ウレタン樹脂が記録ヘッドのヒーター部分にも吸着しやすくなり、インクの吐出速度が低下し、吐出安定性が不十分となる。一方、ウレタン結合とウレア結合の合計に占める、ウレタン結合の割合が99.0モル%超であると、ウレア結合の割合が少なすぎるために、銅フタロシアニン顔料に対するウレタン樹脂の吸着力が弱くなりすぎてしまう。したがって、銅フタロシアニン顔料などが記録ヘッドのヒーター部分に吸着してコゲが形成されやすくなり、インクの吐出速度が低下し、吐出安定性が不十分となる。すなわち、少量のウレア結合をウレタン樹脂に持たせることで、吐出安定性の低下を抑制するといった効果を得ることができる。

【 0 0 1 8 】

< インク >

本発明のインクは、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させるインクジェット記録方法に用いられる、銅フタロシアニン顔料及びウレタン樹脂を含有する水性インクである。ウレタン樹脂は、ポリイソシアネート、酸基を有しないポリエーテルポリオール、酸基を有するポリオール、及びポリアミンのそれぞれに由来するユニットを有する。以下、本発明のインクを構成する各成分などについて詳細に説明する。

【 0 0 1 9 】

(銅フタロシアニン顔料)

銅フタロシアニン顔料としては、C . I . ピグメントブルー 15、15 : 1、15 : 3、15 : 4、15 : 6などを挙げることができる。これらの銅フタロシアニン顔料は、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。銅フタロシアニン顔料の分散方式としては、分散剤を必要としない自己分散方式、樹脂分散剤を用いる樹脂分散方式などのいずれの方式を採用してもよい。画像の光沢性及びインクの吐出安定性をさらに向上させるには、ウレタン樹脂以外の樹脂(例えば、アクリル樹脂など)を分散剤として用いた樹脂分散顔料や、分散剤を必要としない自己分散顔料を用いることが好ましい。画像の光沢性を向上しやすいため、樹脂分散顔料を利用することが特に好ましい。

【 0 0 2 0 】

インク中の銅フタロシアニン顔料の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、0.5質量%以上10.0質量%以下であることが好ましく、1.0質量%以上10.0質

10

20

30

40

50

量%以下であることがさらに好ましい。また、インク全質量を基準とした、ウレタン樹脂の含有量(質量%)は、銅フタロシアニン顔料の含有量(質量%)に対する質量比率で、0.10倍以上1.00倍以下であることが好ましい。上記の質量比率が0.10倍未満であると、高いレベルの吐出安定性及び画像の光沢性が十分に得られない場合がある。一方、上記の質量比率が1.00倍超であると、高いレベルの画像の光沢性が十分に得られない場合がある。

【0021】

(ウレタン樹脂)

本発明のインクに用いるウレタン樹脂は、ポリイソシアネート、酸基を有しないポリエーテルポリオール、酸基を有するポリオール、及びポリアミンのそれぞれに由来するユニットを有する。本発明におけるウレタン樹脂の「ユニット」とは、1の単量体に由来する繰り返し単位を意味する。

10

【0022】

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く、0.5質量%以上3.0質量%以下であることがさらに好ましい。ウレタン樹脂の含有量が0.1質量%未満であると、高いレベルの吐出安定性が十分に得られない場合がある。一方、ウレタン樹脂の含有量が10.0質量%超であると、高いレベルの光沢性が十分に得られない場合がある。

【0023】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定されるウレタン樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量は、20,000以下であり、10,000以上であることが好ましい。ウレタン樹脂の重量平均分子量が20,000超であると、ウレタン樹脂がインク中に安定に存在しにくくなるため、インクの吐出安定性が不十分となり、画像の光沢性も低下する場合がある。

20

【0024】

ウレタン樹脂の酸価は、50mg KOH/g以上110mg KOH/g以下である。ウレタン樹脂の酸価が50mg KOH/g未満であると、ウレタン樹脂がインク中に安定に存在しづらいため、インクの吐出安定性が不十分となり、画像の光沢性も不十分となる。一方、ウレタン樹脂の酸価が110mg KOH/g超であると、ウレタン樹脂の親水性が高くなりすぎてしまい、銅フタロシアニン顔料へのウレタン樹脂の吸着力が低下する。このため、銅フタロシアニン顔料などが記録ヘッドのヒーター部分でコゲを形成しやすくなり、インクの吐出速度が低下し、吐出安定性が不十分となる。また、画像の光沢性が低下する場合もある。

30

【0025】

[ウレタン結合の割合]

ウレタン樹脂中のウレタン結合とポリアミンに由来するウレア結合の合計に占める、ウレタン結合の割合は、90.0モル%以上99.0モル%以下である。ウレタン結合の割合が90.0モル%未満であると、ポリアミンに由来するウレア結合の割合が多すぎるために、ウレタン樹脂の疎水性部分の吸着力が強くなりすぎる。したがって、ウレタン樹脂自体が記録ヘッドのヒーター部分にも吸着しやすくなり、インクの吐出速度が低下し、吐出安定性が不十分となる。また、画像の光沢性もやや低くなる場合がある。一方、ウレタン結合の割合が99.0モル%超であると、ウレア結合の割合が少なすぎるために、銅フタロシアニン顔料に対するウレタン樹脂の吸着力が弱くなりすぎてしまう。したがって、銅フタロシアニン顔料などが記録ヘッドのヒーター部分に吸着してコゲが形成されやすくなり、インクの吐出速度が低下し、吐出安定性が不十分となる。

40

【0026】

ウレタン樹脂中のウレア結合の合計に占める、ポリアミンに由来するウレア結合の割合は、95.0モル%以上であることが好ましく、100.0モル%であることがさらに好ましい。ウレア結合は、ポリイソシアネートとポリアミンとの反応の他に、ポリイソシアネートと水との反応によっても生じうる。つまり、ウレタン樹脂はポリアミンに由来するウ

50

レア結合をごく少量有していてもよいが、水に由来するウレア結合はできる限り低減するのが好ましいことを意味する。

【0027】

ウレタン樹脂中のウレタン結合の割合を調整する方法としては、ウレタン樹脂の製造時にポリイソシアネートと反応させるポリアミンの量を調整する方法を挙げることができる。この方法では、ポリアミンとイソシアネート基との反応により形成されるウレア結合の量を制御する。具体的には、まず、ポリアミンの使用量を変えて複数種のウレタン樹脂を合成する。そして、後述する方法によって、合成した各ウレタン樹脂のウレタン結合の割合（モル％）を算出する。算出したウレタン結合の割合（モル％）と、ポリアミンの使用量との関係から検量線を作成する。作成した検量線を利用して、ウレタン結合の割合が所望とするモル％となるウレタン樹脂を製造するために必要なポリアミンの使用量を決定することができる。なお、同種のポリアミンを使用したとしても、その他の成分の種類が異なると反応率などが変化する場合があるため、得られるウレタン樹脂中のウレタン結合の割合は必ずしも同一にはならない。このため、予め検量線を作成することで、ウレタン結合の割合が所望とするモル％となるウレタン樹脂を製造することができる。

10

【0028】

[ウレタン樹脂の状態]

ウレタン樹脂は、インクを構成する水性媒体に溶解し、粒径を有しない状態で存在するもの（水溶性のウレタン樹脂）であっても、また、インクを構成する水性媒体に分散し、粒径を有する状態で存在するもの（水分散性のウレタン樹脂）であってもよい。水分散性のウレタン樹脂は、樹脂粒子の状態でインク中に存在する。本発明においては、水溶性のウレタン樹脂を用いることが好ましい。

20

【0029】

ウレタン樹脂が「水溶性」であるか「水分散性」であるかについては、以下に示す方法にしたがって判断することができる。まず、酸価相当のアルカリ（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）により中和されたウレタン樹脂を含む液体（樹脂固形分：10質量％）を用意する。次いで、用意した液体を純水で10倍（体積基準）に希釈して試料溶液を調製する。そして、試料溶液中の樹脂の粒径を動的光散乱法により測定した場合に、粒径を有する粒子が測定されれば、そのウレタン樹脂は「水分散性」であると判断することができる。この際の測定条件は、例えば、SetZero：30秒、測定回数：3回、測定時間：180秒、形状：真球形、屈折率：1.59、とすることができる。粒度分布測定装置としては、動的光散乱法による粒度分析計（例えば、商品名「UPA-EX150」、日機装製）などを使用することができる。勿論、使用する粒度分布測定装置や測定条件などは上記に限られるものではない。

30

【0030】

[ポリイソシアネート]

ポリイソシアネートは、その分子構造中に2以上のイソシアネート基を有する化合物である。ポリイソシアネートとしては、脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネートを挙げることができる。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（モル％）は、10.0モル％以上80.0モル％以下であることが好ましく、20.0モル％以上60.0モル％以下であることがさらに好ましい。また、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、10.0質量％以上80.0質量％以下であることが好ましい。

40

【0031】

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

50

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などを挙げることができる。

【0032】

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、, , ' , ' - 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。

10

【0033】

上記のポリイソシアネートのなかでも、環状構造を有するポリイソシアネートを用いることが好ましい。また、環状構造を有するポリイソシアネートのなかでも、イソホロンジイソシアネートを用いることがさらに好ましい。ポリイソシアネートは、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。本発明においては、ポリイソシアネートを1種単独で用いることが特に好ましい。

【0034】

[ポリオール、ポリアミン]

ポリオールは、その分子構造中に2以上のヒドロキシ基を有する化合物である。ポリオールとしては、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酸基を有しないポリオール；酸基を有するポリオール；などを挙げることができる。本発明のインクに用いるウレタン樹脂は、上記ポリオールのなかでも、酸基を有しないポリエーテルポリオールに由来するユニットを少なくとも有する。また、ポリアミンは、その分子構造中に2以上の「アミノ基、イミノ基」を有する化合物である。ウレタン樹脂に占める、ポリオール及びポリアミンに由来するユニットの割合(モル%)は、10.0モル%以上80.0モル%以下であることが好ましく、20.0モル%以上60.0モル%以下であることがさらに好ましい。

20

【0035】

[酸基を有しないポリエーテルポリオール]

ポリイソシアネートと反応してウレタン結合を形成し、ウレタン樹脂を構成するユニットとなる成分として、酸基を有しないポリエーテルポリオールを用いる。

30

【0036】

酸基を有しないポリエーテルポリオールとしては、アルキレンオキシド及びポリオ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。アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、 - オレフィンオキシドなどを挙げることができる。アルキレンオキシドと付加重合させるポリオール類としては、1, 3 - プロパンジオール、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、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、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、水素添加ビスフェノールA、ジメチロール尿素及びその誘導体などのジオール；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、トリメチロールメラミン及びその誘導体、ポリオキシプロピレントリオールなどのトリオール；などを挙げることができる。グリコール類としては、テトラメチレングリコール、ヘキサ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、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリ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、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、ネオペ

40

50

ンチルグリコールなどの（ポリ）アルキレングリコール；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。

【 0 0 3 7 】

酸基を有しない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、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコールが好ましく、ポリプロピレングリコールがさらに好ましい。これらの酸基を有しないポリエーテルポリオールを用いると、画像の光沢性及びインクの吐出安定性をさらに向上させることができる。

【 0 0 3 8 】

ウレタン樹脂中の、酸基を有しないポリエーテルポリオールに由来するユニットの合計量に占める、上記の好適な酸基を有し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は、80.0モル%以上100.0モル%以下であることが好ましい。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される、酸基を有しないポリエーテルポリオールのポリスチレン換算の数平均分子量は、400以上4,000以下であることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

〔酸基を有するポリオール〕

酸基を有するポリオールとしては、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基などの酸基を有するポリオールを挙げることができる。酸基は、カルボン酸基であることが好ましい。カルボン酸基を有するポリオールとしては、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を挙げることができる。なかでも、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。酸基を有するポリオールの酸基は塩型であってもよい。塩を形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イオン；アンモニウムイオン、ジメチルアミンなどの有機アミンのカチオンなどを挙げることができる。汎用の酸基を有するポリオールの分子量は大きくても400程度であるので、酸基を有するポリオールに由来するユニットは、基本的にはウレタン樹脂のハードセグメントとなる。ウレタン樹脂の酸価は、酸基含有ポリオールの使用量によって調整することができる。ウレタン樹脂中の酸基は、主として、酸基を有するポリオールに由来するユニットの酸基に由来する。本発明のインクに用いるウレタン樹脂の酸価は、例えば、酸基を有するポリオールの使用量によって調整することができる。

【 0 0 4 0 】

ウレタン樹脂中の、ポリオールに由来するユニットの合計量に占める、酸基を有するポリオールに由来するユニットの割合（モル%）は、以下のようにすることが好ましい。すなわち、30.0モル%以上90.0モル%以下であることが好ましく、50.0モル%以上90.0モル%以下であることがさらに好ましい。

【 0 0 4 1 】

〔ポリアミン〕

ポリアミンとしては、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などの複数のヒドロキシ基を有するモノアミン；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキシレンジアミン、イソホロレンジアミン、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2官能ポリアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリアミドポリアミン、ポリエチレンポリイミンなどの3官能以上のポリアミン；などを挙げることができる。便宜上、複数のヒドロキシ基と、1つの「アミノ基、イミノ基」を有する化合物も「ポリアミン」として列挙した。ポリアミンの分子量は大きくても400程度であるので、ポリアミンに由来するユニットは、基本的にはウレタン樹脂のハードセグメントとなる。ウレタン樹脂に占める、ポリアミンに由来するユニットの割合（モル%）は、0.1モル%以上15.0モル%以下であることが好ましく、1.0モル%以上10.0モル%以下であることがさらに好ましい。

【 0 0 4 2 】

〔架橋剤、鎖延長剤〕

ウレタン樹脂を合成する際には、架橋剤や鎖延長剤を用いることができる。通常、架橋剤はプレポリマーの合成の際に用いられ、鎖延長剤は予め合成されたプレポリマーに対して鎖延長反応を行う際に用いられる。基本的には、架橋剤や鎖延長剤としては、架橋や鎖延長など目的に応じて、水や、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。

【0043】

〔分析方法〕

インク中のウレタン樹脂の(1)組成；及び(2)ウレタン結合とポリアミンに由来するウレア結合の合計に占める、ウレタン結合の割合；については、以下に示す方法によりそれぞれ分析することができる。

【0044】

ウレタン樹脂の組成は、以下に示す方法により分析することができる。まず、ウレタン樹脂を含有するインクから、ウレタン樹脂を抽出する方法について説明する。例えば、インクを80,000rpmで遠心分離して得た上澄み液に、過剰の酸(塩酸など)を添加して、樹脂を析出させる。また、上記の上澄み液を乾固させて、ウレタン樹脂を分取することもできる。さらに、顔料とアクリル系樹脂を溶解しないが、ウレタン樹脂を溶解する有機溶剤(ヘキサンやクロロホルムなど)を用いて、インクからウレタン樹脂を抽出することもできる。インクの状態でもウレタン樹脂を解析することはできるが、インクから抽出したウレタン樹脂を解析すると、測定精度を高めることができるために好ましい。

【0045】

分取したウレタン樹脂を乾燥させた後、重水素化ジメチルスルホキシド(重DMSO)に溶解させて測定用試料を調製する。調製した測定用試料についてプロトン核磁気共鳴法(¹H-NMR)により分析し、得られたピークの位置から、ポリイソシアネート、酸基を有しないポリエーテルポリオール、酸基を有するポリオール、及びポリアミンなどの種類を確認することができる。さらに、各成分の化学シフトのピークの積算値の比から、組成比を算出することもできる。また、ウレタン樹脂を熱分解ガスクロマトグラフィーにより分析しても、ポリイソシアネート、酸基を有しないポリエーテルポリオール、酸基を有するポリオール、及びポリアミンなどの種類を確認することができる。さらに、カーボン核磁気共鳴分光法(¹³C-NMR)により分析することで、酸基を有しないポリエーテルポリオールに由来するユニットの繰り返し数を求め、数平均分子量を算出することができる。

【0046】

ウレタン樹脂中の、ウレタン結合とポリアミンに由来するウレア結合の合計に占める、ウレタン結合の割合は、以下のようにして測定することができる。すなわち、重水素化ジメチルスルホキシドにウレタン樹脂を溶解させて測定用試料を調製する。そして、カーボン核磁気共鳴法(¹³C-NMR)により調製した試料を分析し、得られたウレタン結合とポリアミンに由来するウレア結合のそれぞれのピークの積算値から、ウレタン樹脂中のウレタン結合の割合を算出することができる。ただし、ウレタン結合とポリアミンに由来するウレア結合のそれぞれのピークの位置は、ウレタン樹脂の製造に用いた化合物の種類によって異なる。このため、ウレタン樹脂の合成に使用した化合物毎に、ウレタン結合とポリアミンに由来するウレア結合のピークの位置を調べる必要がある。以下、その方法について説明する。

【0047】

まず、ウレタン樹脂の組成、具体的には、ポリイソシアネートと、ポリイソシアネートと反応させる成分(酸基を有しないポリオールや酸基を有するポリオールなど)を分析する。なお、ウレタン樹脂の組成については、後述する方法にしたがって分析することができる。次いで、ポリイソシアネートに対応するウレタン結合及びウレア結合の化学シフトを確認するため、以下に示す操作を行う。ポリイソシアネートと、ポリイソシアネートと反応させる成分(酸基を有しないポリエーテルポリオール、酸基を有するポリオール、ポリ

10

20

30

40

50

アミン、水)とを1種ずつ用いて、反応物を調製する。例えば、ポリエーテルポリオールと酸基を有するポリオールが併用されている場合を想定する。このような場合には、(i)ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールの反応物、(ii)ポリイソシアネートと酸基を有するポリオールの反応物、(iii)ポリイソシアネートと水の反応物、をそれぞれ調製する。このようにして調製した反応物を重水素化ジメチルスルホキシドに溶解させ、カーボン核磁気共鳴法(^{13}C -NMR)により分析して、各反応物についてのウレタン結合及びウレア結合の化学シフトを確認する。

【0048】

上記の例の場合、(i)の反応物と(ii)の反応物からウレタン結合の化学シフトを確認し、(iii)の反応物からポリアミンに由来するウレア結合の化学シフトを確認する。確認したそれぞれの化学シフトから、ウレタン結合のピークとウレア結合のピークを特定し、これらのピークの積算値の比から、ウレタン樹脂中のウレタン結合とウレア結合の合計に占める、ウレタン結合の割合を算出する。例えば、イソホロンジイソシアネートを用いて得たウレタン樹脂の場合、測定条件やウレタン樹脂の組成により多少のずれは生ずるが、ウレタン結合のピークは155ppm付近に検出される。また、ポリアミンに由来するウレア結合のピークは159ppm付近に検出される。なお、水に由来するウレア結合のピークは、158ppm付近に検出される。

【0049】

後述する実施例では、以下のようにしてウレタン樹脂中のウレタン結合とウレア結合の合計に占める、ウレタン結合の割合を求めた。製造したウレタン樹脂を含む液体に過剰の酸(塩酸)を添加し、析出したウレタン樹脂を分取して乾燥させた。乾燥させたウレタン樹脂を重水素化ジメチルスルホキシドに溶解させた試料をカーボン核磁気共鳴法(^{13}C -NMR)により分析し、ウレタン結合及びウレア結合の化学シフトのピーク積算値を求めた。 ^{13}C -NMRは、核磁気共鳴装置(商品名「Advance 500」、BRUKER Bio Spin製)を使用して分析した。そして、これらのピーク積算値の比率から、ウレタン樹脂中のウレタン結合とウレア結合の合計に占める、ウレタン結合の割合を求めた。

【0050】

(水性媒体)

本発明のインクは、水を含む水性媒体を含有する水性インクである。水としては、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、10.0質量%以上90.0質量%以下であることが好ましく、50.0質量%以上90.0質量%以下であることがさらに好ましい。

【0051】

水性媒体は、さらに水溶性有機溶剤を含有してもよい。水溶性有機溶剤は、水溶性であれば特に制限はなく、1価アルコール、多価アルコール、(ポリ)アルキレングリコール、グリコールエーテル、含窒素極性溶媒、含硫黄極性溶媒などを用いることができる。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。

【0052】

本発明のインクには、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、及びトリイソプロパノールアミンのいずれかのアルカノールアミンを添加することがより好ましい。これらのアルカノールアミンは、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。なかでも、トリエタノールアミンを用いることが好ましい。記録媒体にインクが付着した際、アミンの持つ緩衝能によりドット中の顔料の凝集力が緩和され、ドット同士のレベリング性が向上する。このため、画像の光沢性をより向上させることができる。

【0053】

(その他の添加剤)

本発明のインクは、上記した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

10

20

30

40

50

の、常温で固体の水溶性有機化合物を含有してもよい。さらに、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、酸化防止剤、還元防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤、及び水溶性樹脂など、種々の添加剤を含有してもよい。

【0054】

(インクの物性)

最大泡圧法により測定される、寿命時間10m秒におけるインクの動的表面張力は、40mN/m以下であることが好ましい。インクの動的表面張力が40mN/m以下であると、記録媒体へのぬれ性が向上し、平滑な画像を得やすく、より高いレベルの光沢性を有する画像を記録することができる。インクの動的表面張力は、浸透性の高い水溶性有機溶剤や界面活性剤の量・種類を適宜選択することによって容易に制御することができる。インクの動的表面張力は、30mN/m以上であることが好ましく、35mN/m以上であることがさらに好ましい。

10

【0055】

最大泡圧法とは、測定対象の液体中に浸したプローブ(細管)の先端に発生させた気泡を放出するために必要な最大圧力を測定して、この最大圧力から液体の表面張力を求める方法であり、プローブの先端に連続的に気泡を発生させながら最大圧力を測定する。この際、プローブの先端に新たな気泡の表面が発生した時点から、最大泡圧(気泡の曲率半径とプローブ先端部分の半径が等しくなる時点)に達するまでの時間を、寿命時間と呼ぶ。インクの動的表面張力は、25において測定した値である。

【0056】

25におけるインクのpHは、5.0以上10.0以下であることが好ましく、7.0以上9.5以下であることがさらに好ましい。25におけるインクの静的表面張力は、30mN/m以上45mN/m以下であることが好ましい。25におけるインクの粘度は、1.0mPa・s以上5.0mPa・s以下であることが好ましい。

20

【0057】

<インクカートリッジ>

本発明のインクカートリッジは、インクと、このインクを収容するインク収容部とを備える。そして、このインク収容部に収容されているインクが、上記で説明した本発明のインクである。図1は、本発明のインクカートリッジの一実施形態を模式的に示す断面図である。図1に示すように、インクカートリッジの底面には、記録ヘッドにインクを供給するためのインク供給口12が設けられている。インクカートリッジの内部はインクを収容するためのインク収容部となっている。インク収容部は、インク収容室14と、吸収体収容室16とで構成されており、これらは連通口18を介して連通している。また、吸収体収容室16はインク供給口12に連通している。インク収容室14には液体のインク20が収容されており、吸収体収容室16には、インクを含浸状態で保持する吸収体22及び24が収容されている。インク収容部は、液体のインクを収容するインク収容室を持たず、収容されるインク全量を吸収体により保持する形態であってもよい。また、インク収容部は、吸収体を持たず、インクの全量を液体の状態で収容する形態であってもよい。さらには、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。

30

【0058】

<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、上記で説明した本発明の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、インクに熱エネルギーを付与する方式を利用する。本発明の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。

【0059】

図2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

40

50

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。本発明のインクを用いて記録する対象の記録媒体としては、どのようなものを用いてもよい。なかでも、コート層を有しない記録媒体（普通紙など）や、コート層を有する記録媒体（光沢紙やアート紙）などを用いることが好ましい。

10

【実施例】

【００６０】

以下、実施例、比較例、及び参考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。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。

【００６１】

<ウレタン樹脂の合成>

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、及び還流管を備えた４つ口フラスコを用意した。この４つ口フラスコに、表１に示す種類及び量のポリイソシアネート、酸基を有しないポリオール、酸基を有するポリオール、ジブチル錫ジラウレート０．０２部、及びメチルエチルケトン１２０．０部を入れた。そして、窒素ガス雰囲気下、８０℃で６時間反応させた。次いで、表１に示す量のポリアミンを添加し、生成物が所定の重量平均分子量となるまで８０℃で反応させて反応液を得た。得られた反応液を４０℃まで冷却した後、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て液体を得た。得られた液体からメチルエチルケトンを加熱減圧して留去し、ウレタン樹脂（固形分）の含有量が２０．０％である、ウレタン樹脂１～２３を含む液体をそれぞれ得た。得られたウレタン樹脂１～２３は、いずれも水溶性であった。表１中の各成分の詳細を以下に示す。

20

【００６２】

ＩＰＤＩ：イソホロンジイソシアネート

30

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）

ＰＥＧ：ポリエチレングリコール（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）

ＤＭＰＡ：ジメチロールプロピオン酸

ＤＭＢＡ：ジメチロールブタン酸

ＥＤＡ：エチレンジアミン

ＤＥＴＡ：ジエチレントリアミン

ＴＭＰ：トリメチロールプロパン

ＮＰＧ：ネオペンチルグリコール

40

【００６３】

表1:ウレタン樹脂の合成条件、特性

ウレタン樹脂	合成条件										特性		
	ホリイシアンレート		酸基を有しないホリオール		酸基を有するホリオール		ホリアミン		架橋剤		重量平均分子量	酸価 (mgKOH/g)	ウレタン結合の割合 (モル%)
	種類	量 (部)	種類	量 (部)	種類	量 (部)	種類	量 (部)	種類	量 (部)			
1	IPDI	31.2	PPG	35.9	DMPA	12.7	EDA	0.3			15,000	65	97.0
2	HDI	23.6	PPG	35.9	DMPA	12.7	EDA	0.3			15,000	65	97.0
3	IPDI	31.2	PPG	35.9	DMBA	14.0	EDA	0.3			15,000	65	97.0
4	IPDI	31.2	PPG	35.9	DMPA	12.7	DETA	0.3			15,000	65	97.0
5	IPDI	31.2	PPG	35.9	DMPA	12.7	EDA	0.9			15,000	65	90.0
6	IPDI	31.2	PPG	35.9	DMPA	12.7	EDA	0.1			15,000	65	99.0
7	IPDI	31.2	PPG	35.9	DMPA	12.7	EDA	0.3			20,000	65	97.0
8	IPDI	29.0	PPG	39.3	DMPA	9.3	EDA	0.2			15,000	50	97.0
9	IPDI	29.0	PPG	39.3	DMPA	24.5	EDA	0.2			15,000	110	97.0
10	IPDI	31.2	PEG	35.9	DMPA	12.7	EDA	0.3			15,000	65	97.0
11	IPDI	31.2	PTMG	35.9	DMPA	12.7	EDA	0.3			15,000	65	97.0
12	IPDI	31.2	PPG	35.9	DMPA	12.7	EDA	1.0			15,000	65	88.0
13	IPDI	31.2	PPG	35.9	DMPA	12.7	EDA	0.1			15,000	65	99.5
14	IPDI	31.2	PPG	35.9	DMPA	12.7	EDA	0.3			22,000	65	97.0
15	IPDI	29.0	PPG	38.9	DMPA	7.2	EDA	0.2			15,000	40	97.0
16	IPDI	29.0	PPG	39.3	DMPA	27.6	EDA	0.2			15,000	120	97.0
17	IPDI	31.2	PPG	35.9	DMPA	12.7	EDA	0.8			30,000	65	91.0
18	IPDI	31.2	PTMG	35.9	DMPA	12.7	EDA	1.0			15,000	65	88.0
19	IPDI	31.2	PTMG	35.9	DMPA	12.7			NPG	3.0	33,000	65	100.0
20	IPDI	31.6	PPG	115.0	DMPA	28.7	EDA	0.8			30,000	60	95.0
	HDI	23.9											
21	IPDI	31.2	PPG	35.9	DMPA	12.7	EDA	1.4			30,000	65	83.0
22	IPDI	31.2	PPG	35.9	DMPA	12.7			TMP	3.8	35,000	65	100.0
23	IPDI	32.0	PPG	111.2	DMPA	28.7			TMP	3.8	35,000	60	100.0
	HDI	24.2											

【0064】

<ウレタン樹脂の特性>

以下に示す方法により、調製したウレタン樹脂の各種物性値を測定した。ウレタン樹脂を含む液体に塩酸を添加してウレタン樹脂を析出させた。40℃で1晩真空乾燥させた樹脂をテトラヒドロフランに溶解して試料を調製した。そして、水酸化カリウム-メタノール滴定液を用いた電位差滴定により、ウレタン樹脂の酸価を測定した。ウレタン樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。

【0065】

ウレタン樹脂を含む液体に塩酸を添加してウレタン樹脂を析出させた。乾燥させた樹脂を重DMSOに溶解して測定用試料を調製した。そして、¹³C-NMR（装置名「Avance 500」、BRUKER Bio Spin製）により調製した試料を分析した。得られたウレタン結合とホリアミンに由来するウレア結合のそれぞれのピークの積算値から、ウレタン樹脂中のウレタン結合の含有量を算出した（表1中、「ウレタン結合の割合（モル%）」と記載した）。

【0066】

<顔料分散液の調製>

（顔料分散液1）

C.I.ピグメントブルー15：3 10.0部、樹脂分散剤（固形分）3.0部、及び

水 87.0 部を混合し、サンドグラインダーで 1 時間分散させた後、遠心分離して粗大粒子を含む非分散物を除去した。樹脂分散剤としては、酸価 120 mg KOH / g、重量平均分子量 7,000 のスチレン - アクリル酸共重合体を、その酸価と等モル量の 10.0 % 水酸化カリウム水溶液で中和したものをを用いた。次いで、ポアサイズ 3.0 μm のミクロフィルター（富士フィルム製）にて加圧ろ過して、顔料分散液 1 を得た。顔料分散液 1 中の顔料の含有量は 10.0 %、樹脂の含有量は 3.0 % であった。

【0067】

（顔料分散液 2）

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、p - アミノ安息香酸 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て 10 以下に冷却し、5 の水 9.0 g に亜硝酸ナトリウム 1.8 g を溶かして得た溶液を加えた。15 分間攪拌後、比表面積 90 m^2/g の C.I. ピグメントブルー 15 : 3 6.0 g を攪拌下に加え、さらに 15 分間攪拌してスラリーを得た。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）でろ過した後、得られた粒子を十分に水洗した。水洗した粒子を 110 のオーブンで乾燥させて自己分散顔料を得た。得られた自己分散顔料に顔料の含有量が 10.0 % となるように水を添加し、C.I. ピグメントブルー 15 : 3 の粒子表面に - C₆H₄ - COONa 基が結合した自己分散顔料が水中に分散された状態の顔料分散液 2 を調製した。

【0068】

（顔料分散液 3）

顔料の種類を C.I. ピグメントレッド 122 に変更したこと以外は、前述の顔料分散液 1 の場合と同様にして、顔料分散液 3 を調製した。顔料分散液 3 中の顔料の含有量は 10.0 %、樹脂の含有量は 3.0 % であった。

【0069】

（顔料分散液 4）

顔料の種類を C.I. ピグメントイエロー 74 に変更したこと以外は、前述の顔料分散液 1 の場合と同様にして、顔料分散液 4 を調製した。顔料分散液 4 中の顔料の含有量は 10.0 %、樹脂の含有量は 3.0 % であった。

【0070】

（顔料分散液 5）

顔料の種類を C.I. ピグメントレッド 254 に変更したこと以外は、前述の顔料分散液 1 の場合と同様にして、顔料分散液 5 を調製した。顔料分散液 5 中の顔料の含有量は 10.0 %、樹脂の含有量は 3.0 % であった。

【0071】

（顔料分散液 6）

顔料の種類を C.I. ピグメントバイオレット 23 に変更したこと以外は、前述の顔料分散液 1 の場合と同様にして、顔料分散液 6 を調製した。顔料分散液 6 中の顔料の含有量は 10.0 %、樹脂の含有量は 3.0 % であった。

【0072】

（顔料分散液 7）

顔料の種類をカーボンブラックに変更したこと以外は、前述の顔料分散液 1 の場合と同様にして、顔料分散液 7 を調製した。顔料分散液 7 中の顔料の含有量は 10.0 %、樹脂の含有量は 3.0 % であった。

【0073】

< インクの調製 >

表 2 - 1 ~ 2 - 4 の上段に示す各成分（単位：%）を混合し、十分攪拌した後、ポアサイズ 3.0 μm のミクロフィルター（富士フィルム製）にて加圧ろ過して各インクを調製した。表 2 - 1 ~ 2 - 4 中の「ポリエチレングリコール」の数平均分子量は 1,000 である。表 2 - 1 ~ 2 - 4 中の「アセチレノール E 100」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）の商品名である

10

20

30

40

50

。また、「NIKKOL BC15」は、日光ケミカルズ製のノニオン性界面活性剤（ポリオキシエチレンセチルエーテル）の商品名である。動的表面張力 γ_{10} は、動的表面張力計（商品名「BUBBLE PRESSURE TENSIO METER BP-2」、KR USS 製）を使用し、25 の条件下、最大泡圧法により測定した。

【0074】

表2-1: インクの組成、特性

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
顔料分散液の種類	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2
ウレタン樹脂の種類	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1
顔料分散液	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
ウレタン樹脂を含む液体	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
グリセリン	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
2-ヒドロキシ	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	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
ジエチレングリコール										
1,2-ヘキサジオール	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
ポリエチレングリコール	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
トリエタノールアミン	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
ジエタノールアミン										
ジイソプロパノールアミン										
トリイソプロパノールアミン										
アセチレノールE100	0.50	0.50		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
NIKKOL BC15			0.20							
純水	32.50	32.50	32.80	32.50	32.50	32.50	32.50	32.50	32.50	32.50
動的表面張力 γ_{10} (mN/m)	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37
顔料の含有量 P(%)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
ウレタン樹脂の含有量 U(%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
U/Pの値(倍)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25

【0075】

10

20

30

40

50

表2-2: インクの組成、特性

	実施例									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
顔料分散液の種類	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ウレタン樹脂の種類	1	1	1	1	10	11	1	1	1	1
顔料分散液	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
ウレタン樹脂を含む液体	1.60	2.00	20.00	22.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
グリセリン	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
2-ピロリトン	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	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
ジエチレングリコール										
1,2-ヘキサジオール	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
ポリエチレングリコール	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
トリエタノールアミン	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00		
ジエタノールアミン										1.00
ジイソプロパノールアミン										
トリイソプロパノールアミン										
アセチレノールE100	0.50	0.50	0.60	0.60	0.50	0.50	0.45	0.40	0.50	0.50
NIKKOL BC15										
純水	35.90	35.50	17.40	15.40	32.50	32.50	32.55	32.60	33.50	32.50
動的表面張力 $\gamma_{10}(\text{mN/m})$	37	37	37	37	37	37	40	42	37	37
顔料の含有量 P(%)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
ウレタン樹脂の含有量 U(%)	0.3	0.4	4.0	4.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
U/Pの値(倍)	0.08	0.10	1.00	1.10	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25

【 0 0 7 6 】

表2-3: インクの組成、特性

	実施例			比較例						
	21	22	23	1	2	3	4	5	6	7
顔料分散液の種類	1	1	2	1	1	1	1	1	2	1
ウレタン樹脂の種類	1	1	10	12	13	14	15	16	17	18
顔料分散液	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
ウレタン樹脂を含む液体	5.00	5.00	22.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	1.00	5.00
グリセリン	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
2-ヒドロキシ	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	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
ジエチレングリコール										
1,2-ヘキサジオール	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00		
ポリエチレングリコール	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
トリエタノールアミン				1.00	1.00	1.00	1.00	1.00		
ジエタノールアミン										
ジイソプロパノールアミン	1.00									
トリイソプロパノールアミン		1.00								
アセチレノールE100	0.50	0.50	0.45	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.60	0.60
NIKKOL BC15										
純水	32.50	32.50	16.55	32.50	32.50	32.50	32.50	32.50	40.40	36.40
動的表面張力 γ_{10} (mN/m)	37	37	42	37	37	37	37	37	45	45
顔料の含有量 P(%)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
ウレタン樹脂の含有量 U(%)	1.0	1.0	4.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.2	1.0
U/Pの値(倍)	0.25	0.25	1.10	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.05	0.25

【 0 0 7 7 】

10

20

30

40

50

表2-4: インクの組成、特性

	比較例		参考例							
	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8
顔料分散液の種類	1	2	3	4	5	6	7	7	7	7
ウレタン樹脂の種類	19	20	1	1	1	1	1	21	22	23
顔料分散液	40.00	30.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	30.00
ウレタン樹脂を含む液体	10.00	7.50	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	20.00	15.00
グリセリン	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	9.00
2-ヒドロキシ	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	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
ジエチレングリコール										5.00
1,2-ヘキサジオール	5.00		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	
ポリエチレングリコール	1.00		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
トリエタノールアミン			1.00	1.00	1.00	1.00	1.00			
ジエタノールアミン										
ジイソプロパノールアミン										
トリイソプロパノールアミン										
アセチレノールE100	0.80	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.10	0.10	0.10
NIKKOL BC15		0.20								
純水	26.20	44.80	32.50	32.50	32.50	32.50	32.50	33.90	18.90	35.90
動的表面張力 γ_{10} (mN/m)	35	37	37	37	37	37	37	52	60	50
顔料の含有量 P(%)	4.0	3.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0
ウレタン樹脂の含有量 U(%)	2.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	4.0	3.0
U/Pの値(倍)	0.50	0.50	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	1.00	1.00

【0078】

< 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、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（商品名「PIXUS M X 7600」、キヤノン製）にセットした。この記録装置には、記録媒体に反応液を付与するユニットが存在するが、このユニットが機能しないように改造して使用した。本実施例においては、1/1200インチ×1/1200インチの単位領域に、1滴当たりの質量が5 ng ± 10%であるインク滴を1滴付与する条件で記録したベタ画像の記録デューティを100%と定義する。記録条件は、温度23℃、相対湿度55%とした。本発明においては、以下に示す評価基準で、「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。

【0079】

(吐出安定性)

上記のインクジェット記録装置を使用し、1ドット幅で形成された横罫線の画像を普通紙（商品名「GF-500」、キヤノン製）に記録した。次いで、19cm×26cmのベタ画像（記録デューティ100%）を1,000枚分記録した後、1ドットで形成された

横罫線の画像を記録した。パーソナル画像品質評価システム（商品名「Personal IAS」、Quality Engineering Associates 製）を使用し、記録した2つの画像中、罫線のエッジのラジエーション値を測定した。そして、以下に示す評価基準にしたがってインクの吐出安定性を評価した。

A A：ベタ画像を記録する前の罫線のラジエーション値に対して、ベタ画像を記録した後の罫線のラジエーション値が2未満の範囲で上昇したが、ベタ画像を記録した後も罫線は歪んでいなかった。

A：ベタ画像を記録する前の罫線のラジエーション値に対して、ベタ画像を記録した後の罫線のラジエーション値が2以上4未満の範囲で上昇したが、ベタ画像を記録した後も罫線は歪んでいなかった。

10

B：ベタ画像を記録する前の罫線のラジエーション値に対して、ベタ画像を記録した後の罫線のラジエーション値が4以上6未満の範囲で上昇するとともに、ベタ画像を記録した後に罫線がわずかに歪んでいた。

C：ベタ画像を記録する前の罫線のラジエーション値に対して、ベタ画像を記録した後の罫線のラジエーション値が6以上上昇するとともに、ベタ画像を記録した後に罫線が明らかに歪んでいた。

【0080】

（光沢性）

上記のインクジェット記録装置を使用し、光沢紙（商品名「キヤノン写真用紙・光沢ゴールドGL-101」、キヤノン製）に、記録デューティが100%であるベタ画像を記録して記録物を得た。記録の1日後に、10cm間隔で配置した2本の蛍光灯を観察光源として使用し、2m離れた位置から画像に対して蛍光灯を投影した。画像に投影された蛍光灯の形状を、照明角度45度、観察角度45度の条件下、目視で確認し、以下に示す評価基準にしたがって画像の光沢性を評価した。

20

A A：投影された2本の蛍光灯の境目がわかり、エッジ部分にぼやけが認められなかった。

A：投影された2本の蛍光灯の境目及びエッジ部分はわかったが、エッジ部分が若干ぼやけていた。

B：投影された2本の蛍光灯の境目はわかったが、エッジ部分がわからないほどぼやけていた。

C：投影された2本の蛍光灯の境目がわからなかった。

30

【0081】

40

50

表3:評価結果

		吐出 安定性	光沢性			吐出 安定性	光沢性
実施例	1	AA	AA	実施例	21	AA	AA
	2	AA	AA		22	AA	AA
	3	AA	AA		23	B	B
	4	AA	AA	比較例	1	C	A
	5	AA	AA		2	C	AA
	6	AA	AA		3	C	A
	7	AA	AA		4	C	C
	8	AA	AA		5	C	A
	9	AA	AA		6	C	C
	10	AA	A		7	C	B
	11	A	A		8	C	C
	12	AA	AA		9	C	A
	13	AA	AA	参考例	1	*	AA
	14	AA	A		2	*	AA
	15	A	A		3	*	AA
	16	A	A		4	*	AA
	17	AA	AA		5	*	AA
	18	AA	A		6	*	C
	19	AA	A		7	*	C
	20	AA	AA		8	*	A

【 0 0 8 2 】

参考例 1 ～ 8 の「吐出安定性」の評価では、ウレタン樹脂を省き、その分を純水に置き換えたインクを用いた場合と比較して、差が認められなかった。

10

20

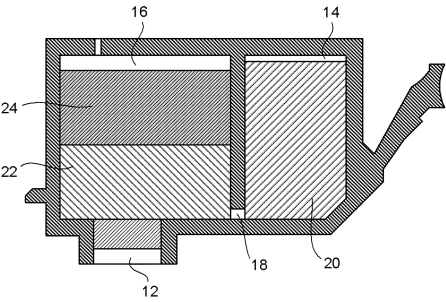
30

40

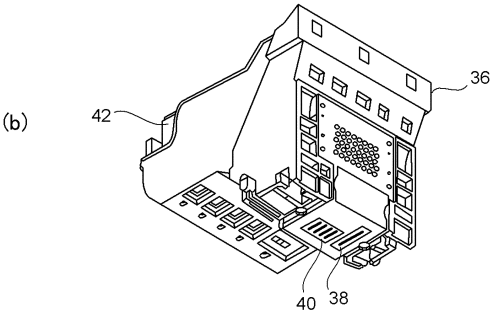
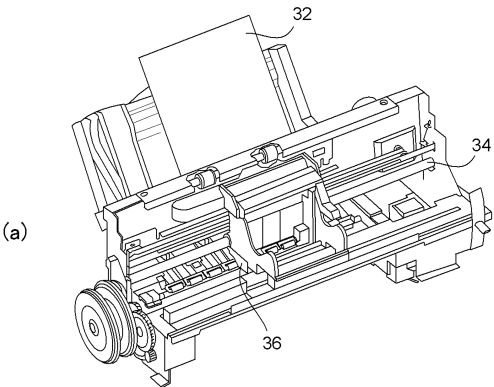
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(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

審査官 川嶋 宏毅

(56)参考文献 特開2015-120818(JP,A)

特開2012-188609(JP,A)

特開2013-253230(JP,A)

特開2015-209513(JP,A)

特開2004-285344(JP,A)

特表2011-523964(JP,A)

特開2015-203095(JP,A)

特開2015-129269(JP,A)

特開2014-173069(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C09D 11/30

B41M 5/00

B41J 2/01