

(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2017-31252

(P2017-31252A)

(43) 公開日 平成29年2月9日(2017.2.9)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
C09D	11/00	(2014.01)	C09D	11/00		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 9 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2015-149976 (P2015-149976)
 (22) 出願日 平成27年7月29日 (2015.7.29)

(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 田谷 彰大
 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 寺田 匡宏
 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

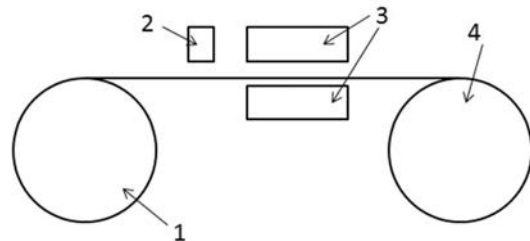
(54) 【発明の名称】 インク、インクカートリッジ及び画像記録方法

(57) 【要約】

【課題】 画像の発色性及び画質を高いレベルで両立することができるインクを提供すること。

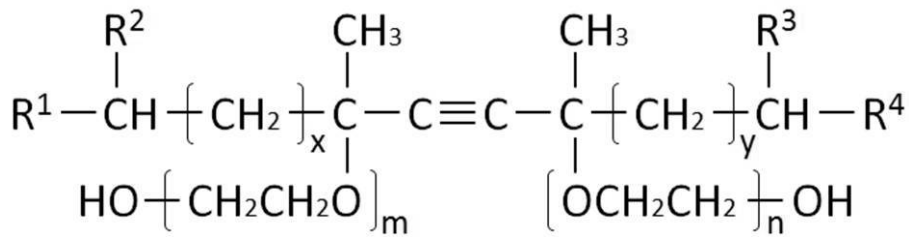
【解決手段】 自己分散顔料と、ポリウレタン樹脂粒子と、界面活性剤と、水を含有するインクであって、前記自己分散顔料が、ホスホン酸基が直接又は他の原子団を介して表面に結合している顔料であり、前記界面活性剤が、一般式(1)で表される界面活性剤を含むことを特徴とするインクジェット用インク。

【選択図】 図1



【化2】

一般式(1)



10

(一般式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に炭素数1乃至3のアルキル基であり、 x 及び y はそれぞれ独立に1乃至5であり、 $m+n$ は2乃至8である。)

【請求項9】

自己分散顔料と、ポリウレタン樹脂粒子と、界面活性剤と、水を含むインクを、記録媒体に付与するインク付与工程を有する画像記録方法であって、

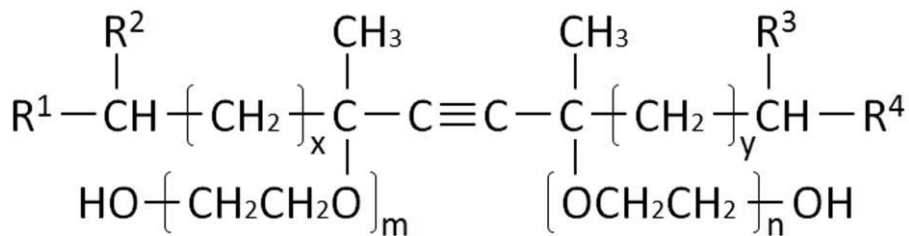
前記自己分散顔料が、ホスホン酸基が直接又は他の原子団を介して表面に結合している顔料であり、

前記界面活性剤が、下記一般式(1)で表される界面活性剤を含むことを特徴とする画像記録方法。

【化3】

20

一般式(1)



(一般式(1)において、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に炭素数1乃至3のアルキル基であり、 x 及び y はそれぞれ独立に1乃至5であり、 $m+n$ は2乃至8である。)

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はインク、係るインクを用いたインクカートリッジ及び画像記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、画像記録方法において、画像の光学濃度を向上させることを目的に、色材として自己分散顔料を含むインクが用いられている。中でも、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(以下、単に「ホスホン酸型自己分散顔料」ともいう)は、特に発色性が高い画像を得やすいことが知られている。

40

【0003】

しかしながら、自己分散顔料を含むインクは、画像の発色性は比較的高いものの、画像の耐擦過性が低いという課題があった。そこで、自己分散顔料を含むインクに更にポリウレタン樹脂粒子を含むことで画像の耐擦過性を向上する検討がなされている(特許文献1)。特許文献1には、ホスホン酸型自己分散顔料及びポリウレタン樹脂粒子を含むインクが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

分に得られない場合がある。

【0022】

また、本発明において、自己分散顔料の平均粒径は、50nm以上200nm以下であることが好ましい。

【0023】

(ホスホン酸基)

本発明において、ホスホン酸基は、顔料粒子の表面に直接又は他の原子団(-R-)を介して表面に結合している。ホスホン酸基としては、 PO_3HM 基、 PO_3M_2 基などが挙げられる。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。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、他の原子団(-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-R-が $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}-$ (ベンズアミド構造)又は $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}-$ (ベンゼンスルホンアミド構造)を含むことが好ましい。また、本発明においては、上記他の原子団(-R-)の炭素原子に、複数のホスホン酸基が結合していてもよい。具体的には、ビスホスホン酸基やトリホスホン酸基が結合した原子団が表面に結合した自己分散顔料が挙げられる。中でも、ビスホスホン酸基が結合した原子団が結合している自己分散顔料が、長期保存時の画像の堅牢性及び顔料の分散安定性の両立の観点から好ましい。

10

20

【0024】

(顔料の種類)

本発明のインクに使用することのできる顔料としては、カーボンブラックのような無機顔料及び有機顔料が挙げられ、インクに使用可能なものとして公知の顔料を何れも使用することができる。

30

【0025】

本発明に用いるインクに使用することができるカーボンブラックとしては、従来、イン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、5000ULTRA、3500、2000、1500、1255、1250、1200、1190ULTRA-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。また、ホスホン酸型自己分散カーボンブラックとしては、例えば、CAB-O-JET400(キャボット製)が挙げられる。

40

【0026】

本発明に用いるインクに使用することができる有機顔料としては、以下の通りである。シアン顔料としては銅フタロシアニン顔料を用いることが好ましい。具体的には、C.I

50

． Pigment Blue 1、2、3、15、15：2、15：3、15：4、16、22、60が挙げられる。ホスホン酸型自己分散シアン顔料としては、例えば、CAB-O-JET450C（キャボット製）が挙げられる。マゼンタ顔料としてはキナクリドン顔料を用いることが好ましい。具体的には、C.I.Pigment Red 5、7、12、48、48：1、57、112、122、123、146、168、184、202、207；C.I.Pigment Violet 19が挙げられる。ホスホン酸型自己分散マゼンタ顔料としては、例えば、CAB-O-JET465M、CAB-O-JET480V（以上、キャボット製）が挙げられる。イエロー顔料としてはアゾ顔料を用いることが好ましい。具体的には、C.I.Pigment Yellow 12、13、14、16、17、74、83、93、95、97、98、114、128、129、151、154が挙げられる。ホスホン酸型自己分散イエロー顔料としては、例えば、CAB-O-JET470Y（キャボット製）が挙げられる。

10

【0027】

（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顔料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。

【0028】

20

また、インクに含まれる顔料が自己分散顔料である場合、ホスホン酸基を有するか否かは、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。

【0029】

<ポリウレタン樹脂粒子>

本発明において、ポリウレタン樹脂粒子の体積平均粒径は10.0nm以上50.0nm以下であることが好ましい。更には、15.0nm以上30.0nm以下であることが好ましい。尚、本発明における樹脂粒子の体積平均粒径は、下記の方法で得ることができる。具体的には、樹脂粒子分散体を純水で100～1,000倍（体積基準）に希釈し、UPA-EX150（日機装製）を使用して、SetZero：30s、測定回数：3回、測定時間：180秒、屈折率：1.5の測定条件で測定すればよい。

30

【0030】

本発明において、ポリウレタン樹脂粒子の表面のアニオン性官能基量は、0.1mmol/g以上0.4mmol/g以下であることが好ましい。尚、ポリウレタン樹脂粒子の表面のアニオン性官能基量はポリウレタン樹脂粒子の水分散体をコロイド滴定することにより求めることができる。インク中に含まれるポリウレタン樹脂粒子の表面のアニオン性官能基量を測定する場合は、まず顔料とポリウレタン樹脂粒子を分離する必要がある。インクを23、440、000G、2時間の条件で遠心分離し、ポリウレタン樹脂粒子が含まれる上澄みを採取し、コロイド滴定にて表面のアニオン性官能基量を測定することができる。また、本発明において、ポリウレタン樹脂粒子が有する、アニオン性官能基としては、-COOM、-SO₃M、-PO₃HM、-PO₃M₂などが挙げられる。尚、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。中でも、分散安定性の観点から、アニオン性官能基としては、-COOMが好ましく、更に、「M」は、有機アンモニウムであるトリエチルアミンであることが好ましい。

40

【0031】

また、ポリウレタン樹脂粒子の酸価は、100mg KOH/g以下が好ましく、30mg KOH/g以上60mg KOH/g以下がより好ましい。尚、ポリウレタン樹脂粒子の酸価は滴定法により測定することができる。例えば、樹脂粒子を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すればよい。

50

【0032】

本発明のインクに用いるポリウレタン樹脂粒子のGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により得られるポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）は、5,000以上150,000以下であることが好ましく、8,000以上100,000以下がより好ましい。尚、樹脂粒子の重量平均分子量の測定は、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）を用いて算出すればよい。

【0033】

本発明において、ポリウレタン樹脂粒子の含有量は、インク全質量を基準として、3.0質量%以上15.0質量%以下であることが好ましく、5.0質量%以上8.0質量%以下であることがより好ましい。3.0質量%より小さいと得られる画像の耐擦過性の向上効果が十分に得られない場合がある。15.0質量%より大きいとインクの吐出安定性が十分に得られない場合がある。

【0034】

（ポリウレタン樹脂粒子の製造方法）

本発明におけるポリウレタン樹脂粒子の製造方法は、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。酸基を有さないポリオールをメチルエチルケトンなどの有機溶剤中で十分に攪拌し溶解させた後、ポリイソシアネート、酸基を有するジオールを加え反応させ、ウレタンプレポリマー溶液を得る。次いで、得られたウレタンプレポリマー溶液を中和した後、イオン交換水を添加し、ホモキサナーで高速攪拌することで乳化する。乳化後、鎖延長剤を加え、鎖延長反応を行う。

【0035】

以下にポリウレタン樹脂粒子を構成する材料について説明する。

【0036】

（1）ポリイソシアネート

本発明において、ポリウレタン樹脂粒子は、ポリイソシアネートに由来するユニットを有することが好ましい。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。ポリウレタン樹脂粒子に占める、ポリイソシアネートに由来するユニットの割合は、10.0質量%以上80.0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、
、
、
-テトラメチルキシ

10

20

30

40

50

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。中でも、イソホロンジイソシアネートを用いることがより好ましい。

【0038】

(2) 酸基を有さないポリオール

本発明において、ポリウレタン樹脂粒子は、酸基を有さないポリオールに由来するユニットを有することが好ましい。ポリウレタン樹脂粒子に占める、酸基を有さないポリオールに由来するユニットの割合は、0.1質量%以上80.0質量%以下であることが好ましい。

10

【0039】

酸基を有さない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、ポリカーボネートジオールなどが挙げられる。本発明に用いられる酸基を有さないポリオールは炭素数が13以上250以下であることが好ましい。また、酸基を有さないポリオールのGPCにより得られるポリスチレン換算の数平均分子量は、600以上4,000以下であることが好ましい。

【0040】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、酸成分とポリアルキレングリコール、2価アルコール又は3価以上の多価アルコールとのエステルが挙げられる。ポリエステルポリオールを構成する酸成分としては、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。前記芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、オルトフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸などが挙げられる。前記脂環族ジカルボン酸としては、前記芳香族ジカルボン酸の水素添加物などが挙げられる。前記脂肪族ジカルボン酸としては、マロン酸、琥珀酸、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、アルキル琥珀酸、リノレイン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸などが挙げられる。また、これらの酸成分の酸無水物、アルキルエステル若しくは酸ハライドなどの反応性誘導体などもポリエステルポリオールを構成する酸成分として用いることができる。更に、上記のポリエステルポリオールを構成する酸成分は、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。前記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、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などが挙げられる。前記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が挙げられる。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。

20

30

40

【0041】

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。前記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、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

50

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が挙げられる。前記3個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が挙げられる。前記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。

【0042】

ポリカーボネートジオールとしては、従来公知の方法で製造されるポリカーボネートジオールが使用できる。例えば、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネート、ジア
10
アルキルカーボネートなどのカーボネート成分又はホスゲンと、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が挙げられる。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。

【0043】

本発明においては、上記酸基を有さないポリオールの中でも、特に、ポリエーテルポリ
20
オールを用いることが好ましい。即ち、ポリウレタン樹脂粒子が、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エーテル系ポリウレタン樹脂粒子であることが好ましい。ポリエーテルポリオールを用いることによって樹脂膜の柔軟性が適度に発現するため、画像の耐擦過性が向上しやすい。更に、ポリエーテルポリオールは比較的親水性が高いため、インクの吐出安定性にも優れる。ポリエーテルポリオールの中でも、特にポリテ
20
トラメチレンエーテルグリコールを用いることがより好ましい。

【0044】

(3) 酸基を有するジオール

本発明において、ポリウレタン樹脂粒子は、酸基を有するジオールに由来するユニット
30
を有することが好ましい。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や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。ポリウレタン樹脂粒子に占める、酸基を有するジオールに
30
由来するユニットの割合は、5.0質量%以上40.0質量%以下であることが好ましい。

【0045】

(4) 鎖延長剤

本発明においては、ポリウレタン樹脂粒子を製造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
40
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
40
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-
40
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、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリ
40
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
40
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
40
ンジオール、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
40
40

10

20

30

40

50

る。水溶性有機溶剤としては、インクに使用可能なものとして公知の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溶剤は、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。中でも、インクの粘度調整の観点から、ポリエチレングリコールとグリセリンを用いることが好ましい。ポリエチレングリコールは、数平均分子量が500以上1,200以下のものを用いることが好ましく、数平均分子量1,000のものを用いること(所謂「ポリエチレングリコール1000」)が特に好ましい。ポリエチレングリコールとグリセリンを併用する場合は、グリセリンの含有量に対する、ポリエチレングリコールの含有量が、質量比率で、0.15倍以上0.40倍以下であることが好ましい。

10

【0054】

インク中における水溶性有機溶剤の含有量が、インク全質量を基準として、50質量%以下であることが好ましく、5質量%以上45質量%以下がより好ましい。

【0055】

<添加剤>

本発明のインクは、必要に応じて、上記以外の界面活性剤、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、及びキレート化剤などの種々の添加剤を含有してもよい。

【0056】

pH調整剤としては、緩衝能を有するアミン化合物を用いることが好ましく、中でもN-ブチルジエタノールアミンを用いることが好ましい。

20

【0057】

[インクの物性]

本発明において、インクのpHは、7.0以上8.7以下であることが好ましい。特に、ポリウレタン樹脂粒子が有する、アニオン性官能基のカウンターイオン(上述した「M」)として、トリエチルアミンを用いた際に、上記pHの範囲とすることが、ポリウレタン樹脂粒子の安定性の観点から好ましい。具体的には、アニオン性官能基のカウンターイオンとして、トリエチルアミンを用いた場合、インクのpHが8.7より大きくなることで、トリエチルアミンがアニオン性官能基のカウンターから外れて揮発しやすくなる。

【0058】

本発明において、インクの表面張力は40mN/m以下であることが好ましく、35mN/m以下であることがより好ましい。上記範囲を満足するような所謂「浸透系のインク」に本発明を適用することで、発色性の向上効果が特に顕著に得られるため好ましい。

30

【0059】

本発明において、インクの導電率変化度が低いことが好ましい。具体的には、インクの導電率変化度が0.05以下であることが好ましい。本発明において、インクの導電率変化度とは、調製直後のインクの導電率 σ_1 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)と、インク調製後、60の環境下で12日間保管した後のインクの導電率 σ_2 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)を用いて、
$$= \left| \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{\sigma_1} \right|$$
から算出される値を意味する。インクの導電率変化度を低くする方法としては、インク中に塩を含有することが好ましい。塩としては、公知のものを用いることができるが、アルカリ金属塩が好ましく、中でも、カリウム塩を用いることがより好ましい。

40

【0060】

[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備えてなり、前記インク収容部に、上記で説明した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

50

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。

【0061】

〔画像記録方法〕

本発明の画像記録方法は、上述したインクを記録媒体に付与するインク付与工程を有する。更に、記録媒体を搬送する搬送工程と、インクが付与された記録媒体を加熱する加熱工程とを有することが好ましい。

【0062】

図1は、本発明の画像記録方法に用いられる画像記録装置の一例を示す模式図である。図1に示す画像記録装置においては、ロール状に巻かれた記録媒体を用いて記録を行い再度ロール状に巻き取る形態を示しており、ロール状に巻かれた記録媒体を保持して供給するためのユニットである記録媒体供給手段1、記録媒体にインクを付与するためのユニットであるインク付与手段2、記録媒体を加熱するためのユニットである加熱手段3、画像が記録された記録媒体を巻き取るためのユニットである記録媒体回収手段4の各ユニットを備える。記録媒体は図中の実線で示した記録媒体搬送経路に沿ってローラー対やベルトなどからなる搬送手段で搬送され、上記各ユニットで処理がなされる。また、記録媒体回収手段4でロール状に巻き取った記録媒体を別の装置などに供給して、記録媒体を所望の大きさに切断したり、製本したりするなどの処理を行ってもよい。

10

【0063】

本発明においては、記録媒体を搬送する搬送工程における、記録媒体を搬送する速度が、50m/分以上であることが好ましい。更には100m/分以上であることが好ましい。

20

【0064】

本発明においては、搬送の際に、記録媒体に、張力がかかっていることが好ましい。つまり、画像記録装置が、張力を生じさせる張力付与手段を有することが好ましい。具体的な方法としては、図1における記録媒体供給部1と記録媒体回収部4との間の搬送機構において、記録媒体に張力を生じさせる張力付与部や記録媒体の張力を調整する張力調整部などを設ければよい。記録媒体に張力がかかると、インク中の水による記録媒体の繊維の膨潤が抑制される。記録媒体の繊維が膨潤すると繊維間の空隙が増えるためインクの浸透速度は増加するが、インクの浸透速度が増加するとインクが記録媒体の表面に対して垂直方向に深く浸透しやすくなるため、画像の光学濃度が十分に得られなくなる場合がある。上記の通り、記録媒体に張力をかけることで、インク中の水による記録媒体の繊維の膨潤が抑制されるため、インクの浸透速度の増加による画像の光学濃度の低下を抑制することができる。

30

【0065】

記録媒体にかかる張力としては、20N/m以上であることが好ましい。20N/mとすることで、上記インク中の水による記録媒体の繊維の膨潤がより効率的に抑制される。更には、記録媒体にかかる張力が30N/m以上であることがより好ましく、40N/m以上100N/m以下であることが特に好ましい。

【0066】

以下、インク付与工程及び加熱工程について、それぞれ説明する。

40

【0067】

(1) インク付与工程

本発明において、インク付与工程は記録媒体にインクを付与する。インクを記録媒体に付与する方式としては、インクジェット方式を用いることが好ましい。つまり、本発明の画像記録方法は、インクジェット記録方法であることが好ましい。また、インクジェット方式としては、インクに熱エネルギーを作用させて記録ヘッドの吐出口からインクを吐出させる、所謂、サーマルインクジェット方式でも、 piezo素子を用いて記録ヘッドの吐出口からインクを吐出させる、所謂、piezoインクジェット方式でもよい。本発明のインクは、ポリウレタン樹脂粒子を含有するインクの吐出安定性の観点からpiezoインクジェッ

50

ト方式の画像記録方法において用いることが好ましい。

【0068】

記録ヘッドは、記録媒体の搬送方向と交差する方向に記録ヘッドを走査して記録を行う、所謂、シリアルタイプでも、複数のノズルを使用が想定される記録媒体の最大幅をカバーする範囲に配列させた、所謂、フルラインタイプでもよい。画像をより高速で記録する観点から、記録ヘッドは、フルラインタイプのインクジェット記録ヘッドであることが好ましい。フルラインタイプのインクジェット記録ヘッドは、記録媒体の搬送方向に対して直行する方向にノズル列が並ぶように設けられていることが好ましい。また、フルラインタイプのインクジェット記録ヘッドは、インクの色毎に複数設けられ、それぞれの記録ヘッドが搬送方向に沿って順に各々が平行となるように並べられていることが好ましい。

10

【0069】

(2) 加熱工程

本発明において、加熱工程では、インクが付与された記録媒体の表面温度が70以上となるように加熱することが好ましい。本発明において、「インクが付与された記録媒体の表面温度」とは、インクが記録媒体に付与された時点から0秒としたときに、記録媒体が0.5秒後に搬送された位置における、記録媒体の表面における温度を意味する。具体的には、記録媒体の搬送速度をV(m/分)としたときに、記録媒体におけるインクの記録領域Xが、インクが付与された位置(フルラインタイプのインクジェット記録ヘッドであれば、記録ヘッドの直下の位置)から、記録媒体の搬送方向に沿って“ $V \times 0.5 / 60$ (m)”移動した位置における、記録媒体の記録領域Xの表面における温度を測定すればよい。尚、本発明の実施例においては、記録媒体の表面における温度を非接触赤外温度計デジタル放射温度センサーFT-H20(キーエンス製)を用いて、記録媒体の表面に対して概垂直方向に10cmの位置から測定した。

20

【0070】

本発明においては、インクが付与された記録媒体の表面温度が、80以上であることが好ましい。また、記録媒体が熱によって変形することを防止する観点から、140以下であることが好ましい。記録媒体を加熱する方法としては、ヒーターを設けて記録媒体の表面側(インクが付与される側)及び/又は裏面側から加熱する方法などが挙げられる。

【0071】

本発明において、加熱工程における加熱は、インクが付与される前からインクが付与された後にかけて連続して行われていてもよい。本発明においては、インクが記録媒体に付与される前は、加熱されていない、又は、加熱されていたとしても記録媒体の表面温度が70より低いことが好ましく、60以下であることがより好ましく、40以下であることが特に好ましい。

30

【0072】

また、加熱工程において、記録媒体を加熱する際に、例えば加圧ローラーなどを使用し、記録媒体を加圧してもよい。加圧することで、画像の定着性を向上することができる。尚、加圧する際は、加熱工程の全てに亘って加圧しなくても、加熱工程の一部において加圧するようにしてもよい。また、多段階に加圧してもよい。尚、加熱工程の後に、更に加圧工程を有していてもよい。

40

【0073】

<記録媒体>

本発明の画像記録方法において、インクを付与する記録媒体としては、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。中でも、記録媒体の水に対する吸収係数Kaが、 $0.1 \text{ mL} / \text{m}^2 \cdot \text{ms}^{1/2}$ 以上である記録媒体を用いることが好ましく、 $0.2 \text{ mL} / \text{m}^2 \cdot \text{ms}^{1/2}$ 以上である記録媒体を用いることがより好ましく、 $0.3 \text{ mL} / \text{m}^2 \cdot \text{ms}^{1/2}$ 以上である記録媒体を用いることが特に好ましい。

【0074】

尚、本発明において、記録媒体の吸収係数Kaを導出する方法として、JAPAN T

50

A P P I 紙パルプ試験方法 N o . 5 1 の「紙及び板紙の液体吸収性試験方法」に記載されたプリストー法を用いるものとする。プリストー法については多くの市販図書に説明があるため、詳細な説明は省略するが、濡れ時間 T_w 、吸収係数 K_a ($mL/m^2 \cdot ms^{-1/2}$) と粗さ指数 V_r (mL/m^2) により定義される。吸収曲線の例を図 2 に示す。図 2 に示した吸収曲線は、液体が記録媒体に接触した後、濡れ時間 T_w を経て記録媒体の内部への浸透が始まるという浸透モデルに基づいたものである。濡れ時間 T_w の後における直線の傾きが吸収係数 K_a であり、この吸収係数 K_a は記録媒体の内部への液体の浸透速度に対応している。なお、濡れ時間 T_w は、図 2 に示すように、吸収係数 K_a を算出するための最小二乗法による近似直線 A と、液体の転移量 V 、粗さ指数 V_r で表される $V = V_r$ の直線 B との交点 A B を求め、この交点 A B までの時間として求める。本発明においては、記録媒体に浸透させる液体として、25 の水を用いる。即ち、本発明における K_a は、25 の水に対する吸収係数である。

10

【0075】

尚、本発明のインクジェット記録方法に用いる記録媒体は、所望のサイズに予めカットされたものであっても、また、ロール状に巻かれた記録媒体を用い、画像形成後に所望のサイズにカットされるものであってもよい。上述の通り、記録媒体に張力をかけやすいため、ロール状に巻かれた記録媒体を用いる方が好ましい。

【実施例】

【0076】

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。

20

【0077】

[インクの調製]

下記表 1 に記載の含有量（何れも単位は質量％）となるように各材料を混合し、十分攪拌して分散し、ガラスフィルター A P 2 0 (M I L L I P O R E 製) でろ過することで、各インクを調製した。尚、以下の表中における顔料及び樹脂粒子の含有量（質量％）は、それぞれインク中における顔料及びポリウレタン樹脂粒子の固形分の含有量（質量％）である。また、表中の略称は以下の通りである。

【0078】

30

自己分散顔料：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顔料
 C O J 4 0 0 : C A B - O - J E T 4 0 0 (キャボット製)
 C O J 4 5 0 C : C A B - O - J E T 4 5 0 C (キャボット製)
 C O J 4 6 5 M : C A B - O - J E T 4 6 5 M (キャボット製)
 C O J 4 7 0 Y : C A B - O - J E T 4 7 0 Y (キャボット製)

【0079】

顔料 A : ビスホスホン酸基が結合した自己分散顔料（製造方法は以下の通りである）
 20.0 g のカーボンブラック、7.0 mmol の（（4-アミノベンゾイルアミノ）-メタン-1,1-ジイル）ビスホスホン酸のナトリウム塩、20.0 mmol の硝酸、及び 200.0 mL の純水を混合した。そして、シルヴァーソン混合機を用いて、室温にて 6,000 rpm で混合した。30分後、この混合物に少量の水に溶解させた 20.0 mmol の亜硝酸ナトリウムをゆっくり添加した。この混合によって混合物の温度は 60 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 pH を 10 に調整した。30分後、20.0 mL の純水を加え、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を行った。イオン交換処理を行い、自己分散顔料のアニオン性基の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後、顔料固形分の濃度を調整して、顔料分散液を得た。顔料分散液には、粒子表面にカウンターイオンがカリウムである（（4-アミノベンゾイルアミノ）-メタン-1,1-ジイル）ビスホスホン酸基が結合した自己分散顔料が含まれており、顔料の含有量は 30.0% であった。

40

50

【 0 0 8 0 】

水溶性有機溶剤

G l y : グリセリン

P E G : ポリエチレングリコール (数平均分子量 : 1 , 0 0 0)

D E G : ジエチレングリコール。

【 0 0 8 1 】

界面活性剤

A E 6 0 : アセチレノール E 6 0 (川研ファインケミカル製、 x、 y = 1、 m + n = 6)

A E 4 0 : アセチレノール E 4 0 (川研ファインケミカル製、 x、 y = 1、 m + n = 4)

S 4 4 0 : サーフィノール 4 4 0 (日信化学工業製、 x、 y = 1、 m + n = 2)

D 8 0 0 : ダイノール 8 0 0 (エアプロダクツ製、 x、 y = 2、 m + n = 2 ~ 3)

D 8 1 0 : ダイノール 8 1 0 (エアプロダクツ製、 x、 y = 2、 m + n = 2 ~ 3)

D 6 0 4 : ダイノール 6 0 4 (エアプロダクツ製、 x、 y = 2、 m + n = 2 ~ 3)

D 6 0 7 : ダイノール 6 0 7 (エアプロダクツ製、 x、 y = 2、 m + n = 2 ~ 3)

E 1 2 3 P : エマルゲン 1 2 3 P (花王製、 ポリオキシエチレンラウリルエーテル)

S 1 0 4 : サーフィノール 1 0 4 (日信化学工業製、 x、 y = 1、 m + n = 0)

S 4 8 5 : サーフィノール 4 8 5 (日信化学工業製、 x、 y = 1、 m + n = 1 7)

【 0 0 8 2 】

【 表 1 】

インクの調製

インクNo.	自己分散顔料		界面活性剤		樹脂粒子		水溶性有機溶剤			質量比率: 界面活性剤/ 顔料
	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)	Gly (質量%)	PEG (質量%)	DEG (質量%)	
ブラックインク1	COJ400	5	AE60	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
ブラックインク2	COJ400	5	AE40	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
ブラックインク3	COJ400	5	S440	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
ブラックインク4	COJ400	5	D800	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
ブラックインク5	COJ400	5	D810	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
ブラックインク6	COJ400	5	D604	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
ブラックインク7	COJ400	5	D607	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
ブラックインク8	COJ400	5	AE60	1	PU-2	5	20	6	0	0.200
ブラックインク9	COJ400	5	AE60	1	PU-3	5	20	6	0	0.200
ブラックインク10	COJ400	5	AE60	1	PU-4	5	20	6	0	0.200
シアンインク1	COJ450C	5	AE60	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
シアンインク2	COJ450C	5	AE40	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
シアンインク3	COJ450C	5	S440	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
シアンインク4	COJ450C	5	D800	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
シアンインク5	COJ450C	5	D810	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
シアンインク6	COJ450C	5	D604	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
シアンインク7	COJ450C	5	D607	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
シアンインク8	COJ450C	5	AE60	1	PU-2	5	20	6	0	0.200
シアンインク9	COJ450C	5	AE60	1	PU-3	5	20	6	0	0.200
シアンインク10	COJ450C	5	AE60	1	PU-4	5	20	6	0	0.200
マゼンタインク1	COJ465M	5	D604	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
イエローインク1	COJ470Y	5	D604	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
ブラックインク11	顔料A	5	AE60	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
ブラックインク12	COJ400	7	AE60	0.5	PU-1	5	20	6	0	0.071
ブラックインク13	COJ400	3	AE60	3	PU-1	5	20	6	0	1.000
ブラックインク14	COJ400	9	AE60	1	PU-1	5	20	6	0	0.111
ブラックインク15	COJ400	5	AE60	0.4	PU-1	5	20	6	0	0.080
ブラックインク16	COJ400	5	AE60	3.5	PU-1	5	20	6	0	0.700
ブラックインク17	COJ400	5	AE60	1	PU-1	5	0	6	20	0.200
ブラックインク18	COJ400	5	E123P	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
ブラックインク19	COJ400	5	S104	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
ブラックインク20	COJ400	5	S485	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
ブラックインク21	COJ400	5	AE60	1	60J	5	20	6	0	0.200
ブラックインク22	COJ400	5	なし	1	PU-1	5	20	6	0	0.200
ブラックインク23	COJ400	5	AE60	1	なし	0	20	6	0	0.200

【 0 0 8 3 】

表 1 中の樹脂粒子の詳細は以下の表 2 の通りである。また、樹脂粒子中のうち 6 0 J は
 ジョンクリル 6 0 J (B A S F 製、 スチレンアクリル酸系水溶性樹脂) である。

【 0 0 8 4 】

【表 2】

ポリウレタン樹脂粒子

ポリウレタン 樹脂粒子 No.	製品名	メーカー	体積平均粒径 (nm)	樹脂種類
PU-1	W5661	三井化学	22.0	ポリエーテル系
PU-2	SF840	第一工業	22.6	ポリエーテル系
PU-3	SF830SH	第一工業	9.7	芳香族イソシアネートエステル系
PU-4	WBR2101	大成ファインケミカル	23.5	ポリカーボネート系

【0085】

[画像サンプルの作製]

10

記録媒体に対して、ピエゾインクジェットヘッドKJ4（京セラ製；ノズル密度600 dpi）を搭載した、図1に記載のインクジェット記録装置を用いて、以下の画像サンプルを作製し、評価を行った。尚、記録条件は何れも、温度25℃、相対湿度55%、インク吐出周波数39kHz、記録媒体の搬送速度100m/s、記録時のインク吐出体積1ドット当たり約13plである。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13ngのインク滴を1ドット付与する条件を記録デューティーが100%であると定義される。

【0086】

[評価]

20

表3に記載の各インクを搭載した図1に記載のインクジェット記録装置（ピエゾインクジェットヘッドKJ4（京セラ製；ノズル密度600 dpi）を有する）を用いて、下記評価を行った。尚、記録条件は何れも、温度25℃、相対湿度55%、インク吐出周波数39kHz、記録媒体の搬送速度100m/s、記録時のインク吐出体積1ドット当たり約13plである。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13ngのインク滴を1ドット付与する条件を記録デューティーが100%であると定義される。

【0087】

<画像の発色性>

30

上記インクジェット記録装置を用いて、記録媒体：OKプリンス上質（坪量64g/m²）（王子製紙製）に対して3cm × 3cmのベタ画像（記録デューティーが100%）を記録した。得られた画像の光学濃度を反射濃度計RD19I（グレッグマクベス製）を用いて測定した。そして、以下の評価基準で画像の光学濃度を評価した。尚、本発明においては下記の評価基準において、A及びBが好ましいレベルとし、Cは許容できないレベルとした。評価結果を表3に示す。

【0088】

（ブラックインク、シアンインク）

- A：光学濃度が、1.1以上であった
- B：光学濃度が、1.0以上1.1未満であった
- C：光学濃度が、1.0未満であった

（マゼンタインク、イエローインク）

40

- A：光学濃度が、1.0以上であった
- B：光学濃度が、0.9以上1.0未満であった
- C：光学濃度が、0.9未満であった。

【0089】

<画質>

50

上記インクジェット記録装置を用いて、記録媒体：DL9084（坪量91g/m²）（三菱製紙製）に対して5cm × 10cmのベタ画像（記録デューティーが100%）を記録した。得られた画像をスキャナ（複合機iR3245F（キヤノン製）600 dpi、カラー、写真モード）で読み取り、搬送方向に1000ピクセル、搬送方向に対して垂直方向2000ピクセルとした画像を搬送方向にL*の射影値を求めた。求めた射影値が

ら L^* のばらつきとして標準偏差で算出し、スジ評価値とした。そして、以下の評価基準で画質を評価した。評価結果を表3に示す。

A : スジ評価値が、0.45以下であった

B : スジ評価値が、0.45より大きく0.55以下であった

C : スジ評価値が、0.55より大きかった。

【0090】

【表3】

評価結果

実施例No.	インクNo.	評価結果	
		画像の発色性	画質
実施例1	ブラックインク1	A	A
実施例2	ブラックインク2	A	A
実施例3	ブラックインク3	A	A
実施例4	ブラックインク4	A	A
実施例5	ブラックインク5	A	A
実施例6	ブラックインク6	A	A
実施例7	ブラックインク7	A	A
実施例8	ブラックインク8	A	A
実施例9	ブラックインク9	A	B
実施例10	ブラックインク10	B	A
実施例11	シアンインク1	A	A
実施例12	シアンインク2	A	A
実施例13	シアンインク3	A	A
実施例14	シアンインク4	A	A
実施例15	シアンインク5	A	A
実施例16	シアンインク6	A	A
実施例17	シアンインク7	A	A
実施例18	シアンインク8	A	A
実施例19	シアンインク9	A	B
実施例20	シアンインク10	B	A
実施例21	マゼンタインク1	A	A
実施例22	イエローインク1	A	A
実施例23	ブラックインク11	A	A
実施例24	ブラックインク12	A	B
実施例25	ブラックインク13	B	A
実施例26	ブラックインク14	A	B
実施例27	ブラックインク15	A	B
実施例28	ブラックインク16	B	A
実施例29	ブラックインク17	B	A
比較例1	ブラックインク18	C	A
比較例2	ブラックインク19	B	C
比較例3	ブラックインク20	C	A
比較例4	ブラックインク21	C	A
比較例5	ブラックインク22	B	C
比較例6	ブラックインク23	C	A

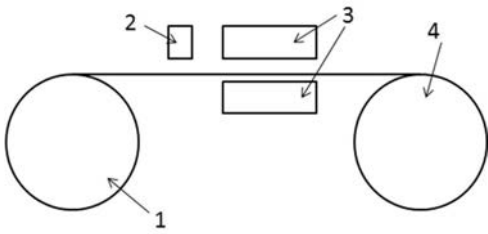
10

20

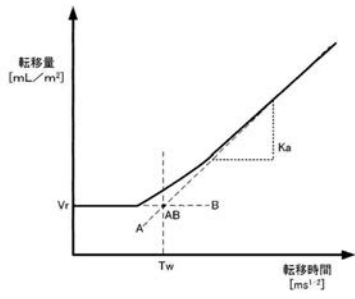
30

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 河村 英孝
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 政田 陽平
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 大塚 正宣
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 青谷 貴治
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 吉正 泰
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 EA04 EA08 FC02 FC06 HA45 HA46
2H186 BA08 DA12 FB11 FB15 FB16 FB17 FB22 FB25 FB29 FB48
FB58
4J039 AE04 BA04 BD02 BE01 BE22 EA42 GA24