

(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2010-70620

(P2010-70620A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

|                             |                      |             |
|-----------------------------|----------------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                | F I                  | テーマコード (参考) |
| <b>C09D 11/00</b> (2006.01) | C O 9 D 11/00        | 2 C 0 5 6   |
| <b>B41M 5/00</b> (2006.01)  | B 4 1 M 5/00 E       | 2 H 1 8 6   |
| <b>B41J 2/01</b> (2006.01)  | B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y | 4 J O 3 9   |
|                             | B 4 1 J 3/04 1 O 1 Z |             |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 32 頁)

|           |                              |          |                      |
|-----------|------------------------------|----------|----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-238447 (P2008-238447) | (71) 出願人 | 000006747            |
| (22) 出願日  | 平成20年9月17日 (2008.9.17)       |          | 株式会社リコー              |
|           |                              |          | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号     |
|           |                              | (74) 代理人 | 100094466            |
|           |                              |          | 弁理士 友松 英爾            |
|           |                              | (74) 代理人 | 100116481            |
|           |                              |          | 弁理士 岡本 利郎            |
|           |                              | (72) 発明者 | 小島 真理子               |
|           |                              |          | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  |
|           |                              |          | 会社リコー内               |
|           |                              | (72) 発明者 | 後藤 明彦                |
|           |                              |          | 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  |
|           |                              |          | 会社リコー内               |
|           |                              | Fターム(参考) | 2C056 EA04 FA11 FC01 |
|           |                              |          | 最終頁に続く               |

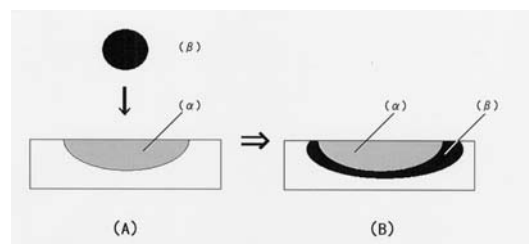
(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インクセット及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 カラーインク滴とブラックインク滴を重ねてブラック画像を形成する印字方法において、双方向印字を行う際の色差が少なく、高濃度で印字できるインクジェット記録用インクセット及びこれを用いたインクジェット記録方法の提供。

【解決手段】 ブラックインクと、少なくとも一色のカラーインクとからなるインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラックインク及びカラーインクは、それぞれ色材、水、水溶性有機溶剤及び界面活性剤を含み、ブラックインクは、色材として、表面に親水性基を有し分散剤なしで水に分散可能なカーボンブラックを含み、カラーインクのみが、界面活性剤として、特定の化学構造のフッ素系界面活性剤を含むインクジェット記録用インクセット。

【選択図】 図1

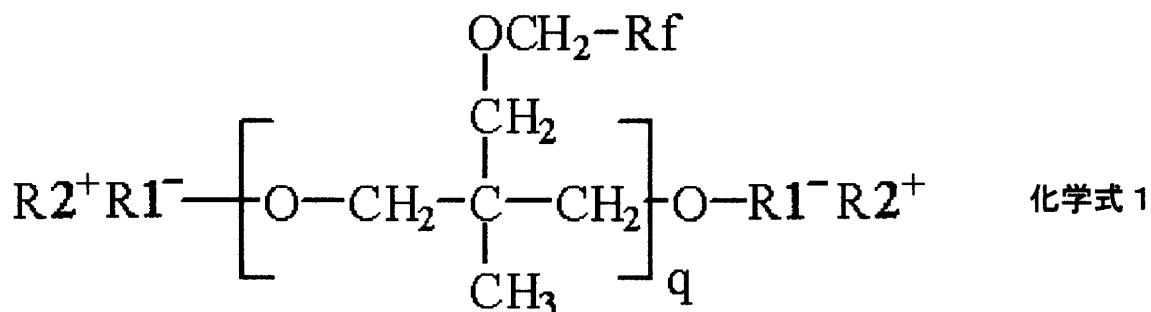


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ブラックインクと、少なくとも一色のカラーインクとからなるインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラックインク及びカラーインクは、それぞれ色材、水、水溶性有機溶剤及び界面活性剤を含み、ブラックインクは、色材として、表面に親水性基を有し分散剤なしで水に分散可能なカーボンブラックを含み、カラーインクのみが、界面活性剤として、下記化学式 1 で表されるフッ素系界面活性剤を含むことを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

## 【化 1】



10

20

(式中、R f はフッ素含有アルキル基、R 1 はアニオン基、R 2 はカチオン基、q は正の整数を表す。)

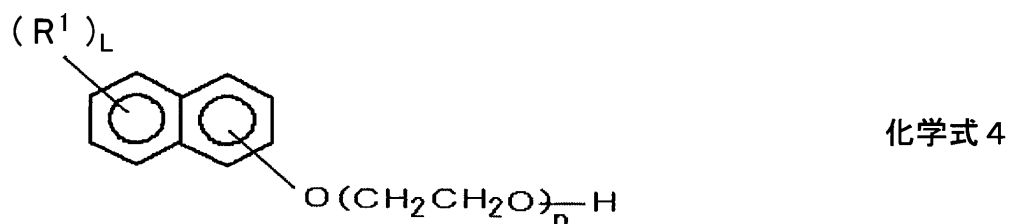
## 【請求項 2】

カラーインクが、色材として顔料を含むことを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録用インクセット。

## 【請求項 3】

カラーインクに含まれる顔料が、下記化学式 4 で表される化合物によって分散されていることを特徴とする請求項 2 に記載のインクジェット記録用インクセット。

## 【化 2】



30

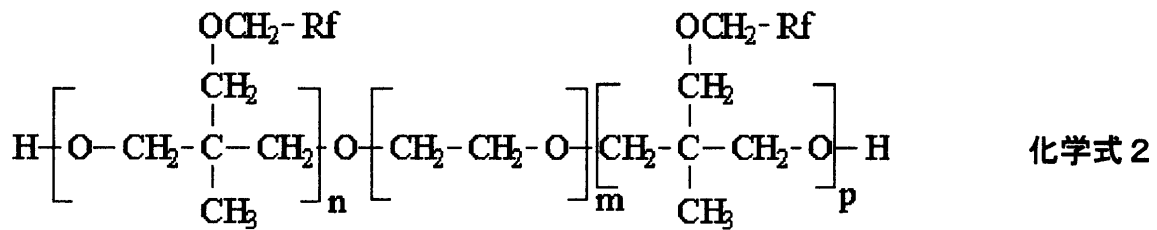
(式中、R<sup>1</sup> は炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、アリル基、アラルキル基の何れかを表す。L は 0 ～ 7 の整数を表す。n は 20 ～ 200 の整数を表す。)

## 【請求項 4】

ブラックインクのみが、界面活性剤として、下記化学式 2 で表されるフッ素系界面活性剤を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れかに記載のインクジェット記録用インクセット。

40

【化 3】



(式中、R f はフッ素含有アルキル基、n、m、p は 0 以上の整数を表す。)

【請求項 5】

ブラックインクに、更に樹脂エマルジョンを含むことを特徴とする請求項 1～4 の何れかに記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項 6】

2 つ以上のインク吐出用ヘッドを有するインクジェット記録装置を用い、ブラックインク滴と少なくとも 1 色のカラーインク滴を重ねて双方向印刷でブラック画像を形成するインクジェット記録方法において、請求項 1～5 の何れかに記載のインクセットを用い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、インクジェット記録用インクセット及びこれを用いたインクジェット記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方式は、電子写真方式と比べて本体価格が抑えられること、消費電力が少なく印字コストが抑えられることという利点があり、パーソナル用、オフィス用共に広く普及している。安全性や環境配慮の点から水性インクが主流となっており、色材、水、水溶性溶剤からなるインクが主に用いられている。しかし、これらのインクを用いたインクジェット印字画像は、電子写真と比べると普通紙上で滲む傾向があり、より高い品質を求めて高画質化が課題となっている。

また、インクジェット記録方式においてインク吐出用ヘッドを走査させて記録を行う場合、電子写真方式と比べると記録速度の点で不利となる。そこで、記録速度の高速化を狙って、吐出ノズル数を増やす方法や、走査の往路と復路の両方で記録を行うこと（双方向印字）によって走査回数を減らす方法などが実施されている。

しかしながら、インク色の重ね方によっては著しく画像濃度が低下してしまうことがある。例えば、ブラックインク滴を打った後にカラーインク滴を打った場合（例えば往路時）と、カラーインク滴を打った後にブラックインク滴を打った場合（例えば復路時）では後者の方が著しく濃度が低下する。この現象については、図 1（B）に示すように、先に打ったインク滴（α）が紙面表面近くに留まり、後に打ったインク滴（β）は内部に浸透するためと考えられる。

このような現象は、双方向印字を行う際、往路と復路で画像濃度の差を発生させてしまう原因となる。カラーインク滴とブラックインク滴を混在させて形成されるブラック画像において、吐出順が変わる往路と復路で画像濃度に差が発生しないようにするためには、カラーインク滴を先に打った場合に、後から打ったブラックインク滴が内部に浸透していくのを防ぐために、メディア表面で凝集する手段が有効である。

【0003】

特許文献 1 の発明では、ブラック画像を形成する際に、ブラックインク印字部にカラーインクを重ねて吐出すること、即ち、アニオン性のブラックインクに、カチオン性のシア

10

20

30

40

50

ンインク、マゼンタインク、イエローインクの何れかを重ねることにより、ブラックインクの色材を不溶化させて画像濃度を高めることが行われている。しかし、この方法では、カチオン性のインクをどの色にするかによってノズル配列が限定されてしまう。

特許文献 2 の発明では、アニオン性のブラックインクとカチオン性の淡色インクを重ねてブラック画像を形成する方法が開示されている。しかし、この方法は淡色インクのためのヘッドを別に設ける必要があり、装置が大きくなるだけでなく、カートリッジ数が増えるためコストアップにも繋がる。

このように、イオン性の違いを利用してブラックインクを凝集させ表面に留める手段は提案されているが、吐出順によって画像濃度に差が生じることなく、吐出安定性に優れ、画像品質に優れるインクセットは実現できていないのが現状である。

一方、特許文献 3 には、ブラックインクと、シアン、マゼンタ、イエローの各カラーインクからなるインクセットであって、本発明と同じ界面活性剤を用いた発明が開示されている。しかしながら、本発明が課題とする双方向印字を行う際の色差の減少及びその解決手段に関しては記載も示唆もされていない。このことは、本発明ではあり得ない、ブラックインクとカラーインクに同種類の界面活性剤を用いる場合を請求項 5 としていることから明らかである。

【0004】

【特許文献 1】特許第 3320292 号公報

【特許文献 2】特許第 3204761 号公報

【特許文献 3】特開 2007-146135 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、カラーインク滴とブラックインク滴を重ねてブラック画像を形成する印字方法において、双方向印字を行う際の色差が少なく、高濃度で印字できるインクジェット記録用インクセット及びこれを用いたインクジェット記録方法の提供を目的とする。

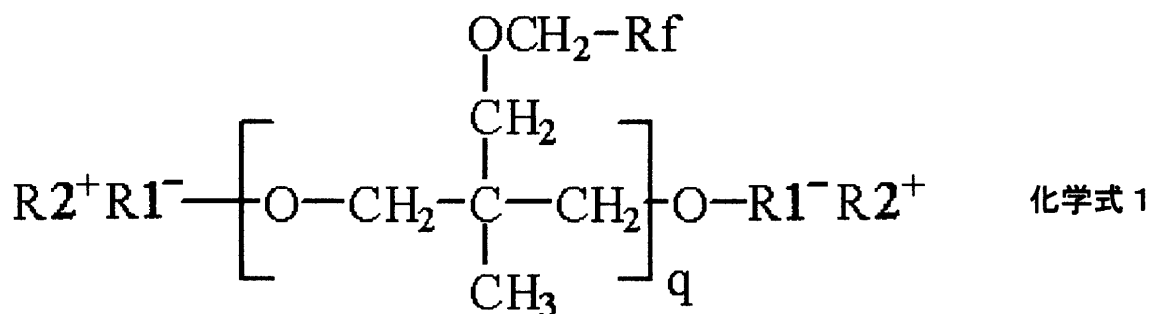
【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題は、次の 1)～6) の発明によって解決される。

1) ブラックインクと、少なくとも一色のカラーインクとからなるインクジェット記録用インクセットにおいて、ブラックインク及びカラーインクは、それぞれ色材、水、水溶性有機溶剤及び界面活性剤を含み、ブラックインクは、色材として、表面に親水性基を有し分散剤なしで水に分散可能なカーボンブラックを含み、カラーインクのみが、界面活性剤として、下記化学式 1 で表されるフッ素系界面活性剤を含むことを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【化 4】



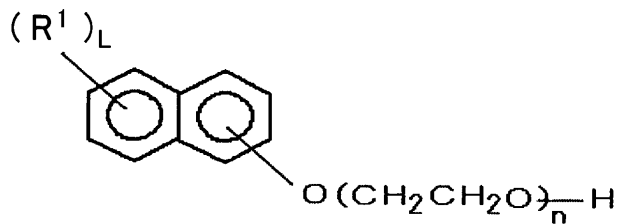
(式中、Rf はフッ素含有アルキル基、R1 はアニオン基、R2 はカチオン基、q は正の整数を表す。)

2) カラーインクが、色材として顔料を含むことを特徴とする 1) に記載のインクジ

ェット記録用インクセット。

3) カラーインクに含まれる顔料が、下記化学式4で表される化合物によって分散されていることを特徴とする2)に記載のインクジェット記録用インクセット。

【化5】



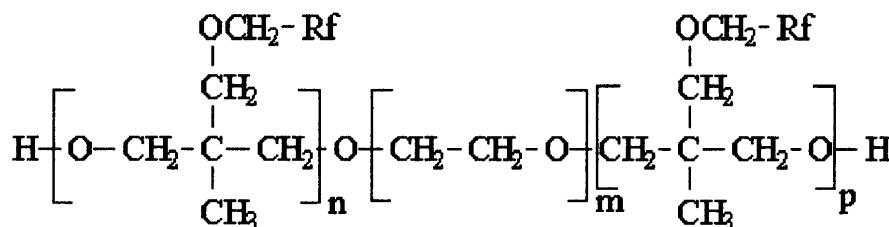
化学式4

10

(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数1～20のアルキル基、アリル基、アラルキル基の何れかを表す。 $L$ は0～7の整数を表す。 $n$ は20～200の整数を表す。)

4) ブラックインクのみが、界面活性剤として、下記化学式2で表されるフッ素系界面活性剤を含むことを特徴とする1)～3)の何れかに記載のインクジェット記録用インクセット。

【化6】



化学式2

20

(式中、 $\text{Rf}$ はフッ素含有アルキル基、 $n$ 、 $m$ 、 $p$ は0以上の整数を表す。)

5) ブラックインクに、更に樹脂エマルジョンを含むことを特徴とする1)～4)の何れかに記載のインクジェット記録用インクセット。

30

6) 2つ以上のインク吐出用ヘッドを有するインクジェット記録装置を用い、ブラックインク滴と少なくとも1色のカラーインク滴を重ねて双方向印刷でブラック画像を形成するインクジェット記録方法において、1)～5)の何れかに記載のインクセットを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【0007】

以下、上記本発明について詳しく説明する。

本発明のインクジェット記録用インクセットに用いることができる界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤などが挙げられるが、本発明では、カラーインクのみ化学式1で表されるフッ素系界面活性剤を含むことを特徴とする。

40

化学式1において、 $\text{Rf}$ のフッ素含有アルキル基としては炭素数3以下のものが好ましく、例えば、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{C}_3\text{F}_7$ などが挙げられる。 $\text{R1}$ のアニオン基としては、 $-\text{SO}_3$ 、 $-\text{PO}_3$ などが挙げられる。 $\text{R2}$ のカチオン基としては、 $-\text{NH}_4$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Li}$ などが挙げられる。 $q$ は、好ましくは1～6である。

このようなフッ素系界面活性剤の市販品としては、OMNOVA社製のPF-136A ( $\text{Rf}=\text{CF}_3$ 、 $q=\sim 6$ )、PF-156A ( $\text{Rf}=\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $q=\sim 6$ )などが挙げられる。

【0008】

更に、ブラックインクのみ化学式2で表されるフッ素系界面活性剤を含むことが好ましい。化学式2において、 $\text{Rf}$ のフッ素含有アルキル基としては、炭素数3以下のものが

50

好ましく、例えば、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-C_3F_7$ などが挙げられる。 $n$ 、 $m$ 、 $p$ は、好ましくは $n=0\sim 4$ 、 $m=0\sim 20$ 、 $p=0\sim 4$ である。

このようなフッ素系界面活性剤の市販品としては、OMNOVA社製のPF-151N ( $Rf=CF_2CF_3$ 、 $n=0\sim 4$ 、 $m=0\sim 20$ 、 $p=0\sim 4$ )などが挙げられる。

フッ素系界面活性剤は少ない添加量で表面張力を下げることができ、インクに添加した場合、メディアへの濡れ性、浸透性が良好となる。また、化学式1や化学式2において、 $Rf$ の炭素数が3以下のものは低起泡性であり、インクとして用いた場合に、カートリッジ充填時やプリンター内での泡立ちが少ないという利点がある。

一方、従来用いられてきたフッ素系界面活性剤は、製造過程でPFOS（パーフルオロオクタンスルホン酸）やPFOA（パーフルオロオクタン酸）が発生するが、米国環境保護庁（EPA）は、「フッ素と結合している炭素数が4よりも大きい化合物は人体への蓄積性がある」と指摘しており、安全性に問題がある。しかし、 $Rf$ の炭素数が3以下であれば、フッ化炭素鎖が短く主鎖の分子量が大きいため、人体に蓄積せず安全性が高い。このように、安全性の面からも $Rf$ の炭素数が3以下のものを用いることが好ましい。

#### 【0009】

本発明のインクセットにおいて、化学式1で表されるフッ素系界面活性剤をカラーインクのみを用いる理由は、この界面活性剤を、表面に親水性基を有し分散剤なしで水に分散可能なカーボンブラック（自己分散型カーボンブラック）と一緒に用いると相溶性が悪く、後述する実施例のように65℃で1ヶ月間保存するというような厳しい環境におくと、増粘・凝集を引き起こすからである。

一方、化学式2で表されるフッ素系界面活性剤は、カーボンブラック分散体と一緒に用いても増粘・凝集を引き起こすことはない。

そして、本発明に係るカラーインク滴が着弾した上にブラックインク滴を打った場合、水や溶剤は蒸発又は浸透しているが、化学式1で表されるフッ素系界面活性剤はカラー色材などの固形分と一緒に紙の繊維に沿って残っており、カーボンブラックを凝集させることができる。このため色材が内部へ浸透して画像濃度が低下するのを防ぐことができる。

化学式1で表されるフッ素系界面活性剤の含有量は、重量基準で、カラーインクにおける色材1に対して0.1～2.0が好ましく、0.1～1.0がより好ましい。該含有量範囲であれば、平均粒径の小さいインクを提供できる。含有量が0.1未満では、色材の分散が不十分となることがあり、2.0を超えると、インクの粘度が高すぎてインクジェット方式での記録が困難になることがある。

#### 【0010】

ブラックインクは、上記化学式2以外のフッ素系界面活性剤を含んでいてもよく、例えば、下記化学式3で表されるもの（DuPont社製、Zonyl FSO）が挙げられる。

#### 【化7】



化学式3

（式中、 $m$ は0～10の整数、 $n$ は1～40の整数を表す。）

上記以外の使用可能なフッ素系界面活性剤としては、サーフロンS-111、S-112、S-113、S121、S131、S132、S-141、S-145（旭硝子社製）、フルードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129、FC-135、FC-170C、FC-430、FC-431、FC-4430（住友スリーエム社製）、メガファックF-470、F-1405、F474（大日本インク化学工業社製）、ゾニールFS-300、FSN、FSN-100、FSO（デュポン社製）、エフトップEF-351、352、801、802（ジェムコ社製）などが挙げられる。

#### 【0011】

ブラックインクに用いることができるフッ素系界面活性剤以外の例としては、次のよう

なものが挙げられる。

アニオン系界面活性剤としては、アルキルアリルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルアリールエーテルリン酸塩、アルキルアリールエーテル硫酸塩、アルキルアリールエーテルエステル硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルカンオレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、エーテルカルボキシレート、スルホコハク酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸エステル、脂肪酸塩、高級脂肪酸とアミノ酸の縮合物、ナフテン酸塩などが挙げられる。

10

#### 【0012】

カチオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩、ジアルキルアミン塩、脂肪族アミン塩、ベンザルコニウム塩、第4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩などが挙げられる。

ノニオン系界面活性剤としては、アセチレングリコール系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル及びポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどを挙げることができる。

両性界面活性剤としては、イミダゾリニウムベタインなどのイミダゾリン誘導体、ジメチルアルキルラウリルベタイン、アルキルグリシン、アルキルジ（アミノエチル）グリシンなどが挙げられる。

20

#### 【0013】

本発明のインクセットでは、ブラックインクの色材として、表面に親水性基を有し分散剤なしで水に分散可能なカーボンブラックを含むようにする。また、カーボンブラックとしては一次粒径が15～40nm、BET法による比表面積が50～300m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が40～150ml/100g、pH値が2～9のものが好ましい。このようなカーボンブラックは、公知のチャンネル法、オイルファーネス法、ファーネス法、アセチレンブラック法、サーマルブラック法などにより製造することができる。

#### 【0014】

その具体例としては、例えば、#2700、#2650、#2600、#2450B、#2400B、#2350、#230、#1000、#990、#980、#970、#960、#950、#900、#850、#750B、MCF88、#650B、MA600、MA77、MA7、MA8、MA11、MA100、MA100R、MA100S、MA220、MA230、MA200RB、MA14、#52、#50、#47、#45、#45L、#44、#40、#33、#32、#30、#25、#20、#10、#5、#95、#85、CF9、#260（以上、三菱化学製）、Raven700、同5750、同5250、同5000、同3500、同1255（以上、コロンビア製）、Regal400R、同330R、同660R、MogulL、Monarch700、同800、同880、同900、同1000、同1100、同1300、Monarch1400（以上、キャボット製）、カラーブラックFW1、同FW2、同FW2V、同FW18、同FW200、同S150、同S160、同S170、プリンテックス35、同U、同V、同140U、同140V、スペシャルブラック6、同5、同4A、同4（以上、デグッサ製）、トーカブラック#8500、同#8300、同#7550、同#7400、同#7360、同#7350、同#7270、同#7100（以上、東海カーボン製）、シヨウブラックN110、同N220、同N234、同N339、同N330、同N326、同N330T、同MAF、同N550（以上、昭和キャボット製）などが挙げられる。

30

40

#### 【0015】

カーボンブラックの表面を改質し親水性官能基によって分散剤なしで水に分散可能とする方法としては、例えば、次亜塩素酸塩、亜塩素酸塩、塩素酸塩、過硫酸塩、過硼酸塩、

50

過炭酸塩などのアルカリ金属塩やアンモニウム塩などの酸化剤水溶液中にカーボンブラックを添加して酸化処理する方法、低温酸化プラズマ処理する方法、オゾンによって酸化する方法などが挙げられる。

親水性基としては、例えば、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{HM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCO R}$ （ただし、式中の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を表す。Rは、炭素原子数1～12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基を表す。）などが挙げられる。これらの中でも、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ が表面に結合されたものが好ましい。前記「M」のアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられ、有機アンモニウムとしては、例えば、モノ乃至トリメチルアンモニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウムが挙げられる。

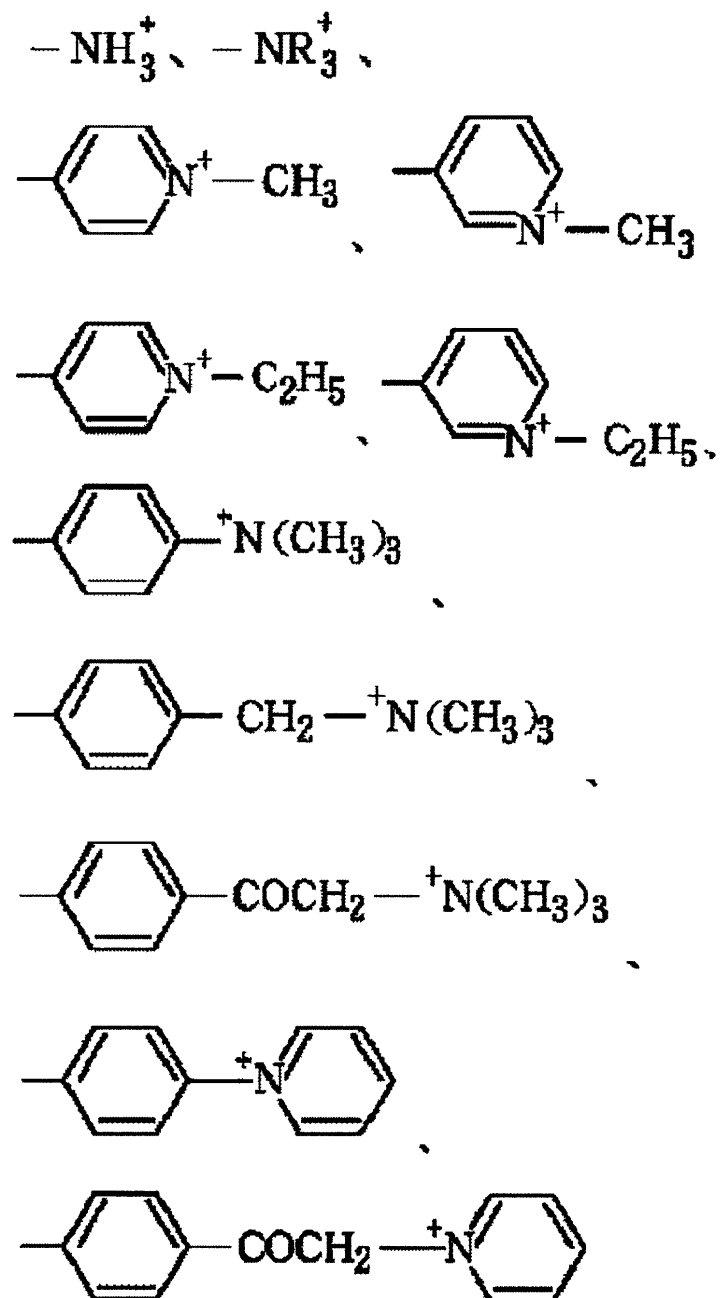
10

#### 【0016】

また、カーボンブラックを3-アミノ-N-エチルピリジウムブロマイドで処理することにより、N-エチルピリジル基を結合させたり、ジアゾニウム塩を反応させることにより、カチオン性親水性基を導入することもできる。該カチオン性親水性基としては、例えば、下記に挙げる第4級アンモニウム基が好ましく、これらの何れかが顔料表面に結合されたものが色材として好適である。



【化 8】



10

20

30

【0017】

本発明に係るインクに用いる水溶性有機溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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、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、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、テトラエチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 3-ブタントリオール、ペトリオールなどの多価アルコール類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールアルキルエーテル類；エチレングリコール

40

50

モノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテルなどの多価アルコールアリアルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、ε-カプロラクタムなどの含窒素複素環化合物；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどのアミン類；ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノールなどの含硫黄化合物類；プロピレンカーボネート、炭酸エチレンなどが挙げられる。

これらは、1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。

#### 【0018】

これらの中でも、溶解性と水分蒸発による噴射特性不良の防止に対して優れた効果が得られる点から、グリセリン、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、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、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、テトラエチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドンが好適である。

#### 【0019】

前述したように、通常、インク滴を重ねて着弾させる場合、後から着弾したインク滴が先に着弾したインク滴より内部に浸透する傾向があり、カラーインク滴の上にブラックインク滴を着弾させた場合、ブラックインクが内部に浸透して画像濃度が低下してしまう。従って、ブラック画像の濃度低下を防ぐためには、なるべくカーボンブラックを表面に留める必要がある。また、双方向印刷でカラーインク滴を混ぜてブラック画像を形成する場合、ブラックインク滴着弾後にカラーインク滴を重ねた場合と、カラーインク滴着弾後にブラックインク滴を重ねた場合の画像濃度に差異がなくなるような手段が必要となるが、本発明のインクセットにおいてはこれを実現することができる。

本発明のインクセットでは、pHの差やイオン性の差を利用した場合と異なり、インク滴同士が触れてすぐに凝集する訳ではなく、着弾後、ある程度水や溶剤が蒸発又は浸透して界面活性剤の部分的な濃度が上がった状態で凝集が起こるので、隣り合ったインク吐出用ヘッドに配列されても、吐出に不具合が発生することはない。

更に、本発明のインクセットにおいて、化学式2のフッ素系界面活性剤はカラーインクとの相溶性が悪く、増粘・凝集を引き起こすことが分かった。従って、ブラックインク滴を着弾させた後にカラーインク滴を重ねた場合、カラーインクの内部への浸透を抑制することができる。即ち、カラーインクに化学式1の界面活性剤を使用し、ブラックインクに化学式2の界面活性剤を使用したインクセットを用いれば、より双方向印字による濃度差を低減し、信頼性の高い印字を行うことができる（実施例2、5、8参照）。

#### 【0020】

表面に親水性基を有し分散剤なしで水に分散可能なカーボンブラックは、分散性が良好であり高画像濃度が得られるが、メディアへの定着性を付与するために別途樹脂を添加してもよい。例えば、水に不溶性の樹脂が水に分散した状態で存在するものを用いた場合、溶媒が蒸発すると樹脂同士が融着して成膜し、色材をメディア上に定着させる効果を持つ。また、溶媒が蒸発すると増粘・凝集する性質を持ち、色材成分の浸透を抑制するため、高い画像濃度が得られ且つ裏抜けを防止する効果も得られる。

樹脂成分としてはアクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、アクリルシリコン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、ウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂などが挙げられる。

樹脂エマルジョンの添加量は、インク全体の0.1~40重量%となるよう含有するのが好ましく、より好ましくは1~25重量%の範囲である。0.1重量%未満では十分な

定着性が得られないことがあり、40重量%を超えると、固形分が多く溶媒が少ない組成となることから、保存安定性が悪化したり、ノズルでの乾燥や固化が発生しやすくなり、吐出性が低下したりする場合がある。

#### 【0021】

本発明に係るカラーインクに使用されるカラー顔料としては、フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン、キナクリドン、アントラキノン、ペリレン、(チオ)インジゴイド、複素環式イエロー、ピラントロンなどが挙げられる。

フタロシアニンプルーの代表的な例としては、銅フタロシアニンプルー及びその誘導体(ピグメントブルー15)が挙げられる。

キナクリドンの代表的な例としては、ピグメントオレンジ48、ピグメントオレンジ49、ピグメントレッド122、ピグメントレッド192、ピグメントレッド202、ピグメントレッド206、ピグメントレッド207、ピグメントレッド209、ピグメントバイオレット19及びピグメントバイオレット42が挙げられる。

アントラキノンの代表的な例としては、ピグメントレッド43、ピグメントレッド194(ペリノンレッド)、ピグメントレッド216(臭素化ピラントロンレッド)及びピグメントレッド226(ピラントロンレッド)が挙げられる。

ペレリンの代表的な例としては、ピグメントレッド123(ベルミリオン)、ピグメントレッド149(スカーレット)、ピグメントレッド179(マルーン)、ピグメントレッド190(レッド)、ピグメントバイオレット、ピグメントレッド189(イエローシェードレッド)及びピグメントレッド224が挙げられる。

チオインジゴイドの代表的な例としては、ピグメントレッド86、ピグメントレッド87、ピグメントレッド88、ピグメントレッド181、ピグメントレッド198、ピグメントバイオレット36及びピグメントバイオレット38が挙げられる。

複素環式イエローの代表的な例としては、ピグメントイエロー117及びピグメントイエロー138が挙げられる。

その他の適切な着色顔料の例は、The Colour Index、第三版(The Society of Dyers and Colourists, 1982)に記載されている。

#### 【0022】

これらの顔料を分散剤を用いて水中に分散させる方法は公知である。

顔料の分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸-アクリロニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などが挙げられる。

#### 【0023】

なお、本発明のインクセットに用いられるカラーインクでは、前記化学式4で表される化合物を顔料分散剤として用いることが好ましい。このように親水基としてポリオキシエチレン基を含むことにより、顔料表面の電荷を良好に維持することができる。

前記化学式4において、 $n$ は、20~100が好ましく、30~50がより好ましい。 $n$ が20未満では分散安定性が低下する傾向があり、平均粒径が大きい顔料を含むインクとなるため満足な彩度が得られないことがあるし、200を超えると、インクの粘度が高くなり、インクジェット記録方式での記録が困難になることがある。

$R^1$ における炭素数1~20のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基などが挙げられる。

R<sup>1</sup>におけるアリル基としては、例えば2-プロペニル、2-メチル-2-プロペニルなどが挙げられる。

R<sup>1</sup>におけるアラルキル基としては、例えばベンジル、フェネチル、2-メチルベンジル、3-メチルベンジル、4-メチルベンジルなどが挙げられる。

前記化学式4で表される化合物の具体例としては、ポリオキシエチレン(n=20)-β-ナフチルエーテル、ポリオキシエチレン(n=40)-β-ナフチルエーテル、ポリオキシエチレン(n=60)-β-ナフチルエーテルなどが挙げられる。これらの中でも、ポリオキシエチレン(n=40)-β-ナフチルエーテルが特に好ましい。

#### 【0024】

また、本発明に係るカラーインクでは、色材を含有させたポリマー微粒子の水分散体が好ましく用いられる。ここで「色材を含有させた」とは、ポリマー微粒子中に色材を封入した状態及びポリマー微粒子の表面に色材を吸着させた状態の何れか又は双方を意味する。この場合、本発明に係るカラーインクに配合される色材が全てポリマー微粒子に封入又は吸着されている必要はなく、本発明の効果が損なわれない範囲において、該色材がエマルジョン中に分散していてもよい。色材としては、水不溶性又は水難溶性であって、前記ポリマーによって吸着され得るものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記「水不溶性又は水難溶性」とは、20℃で水100重量部に対し色材が10重量部以上溶解しないことを意味する。また、「溶解する」とは、目視で水溶液表層又は下層に色材の分離や沈降が認められないことを意味する。

#### 【0025】

本発明のインクセットにおける各インクの最大泡圧法による動的表面張力は、25℃、100msの値で25~40mN/mであることが好ましい。1秒以下の短い時間での動的表面張力は、インク着弾時のメディアへの濡れ性を示す指標である。40mN/mを超えると濡れが十分でなく、乾燥性や画像濃度が悪化することがあり、25mN/m未満では吐出ノズルにおける切れが悪くなり吐出安定性が低下することがある。

本発明のインクセットにおける各インクの粘度は、25℃で、6~20mPa・sが好ましく、6~15mPa・sがより好ましい。粘度が20mPa・sを超えると、吐出安定性の確保が困難になることがある。

#### 【0026】

本発明のインクセットにおける各インクでは、浸透剤として炭素数7~11のジオール化合物を用いることができる。炭素数が7未満では十分な浸透性が得られず、両面印刷時に記録媒体を汚したり、記録媒体上でのインクの広がり不十分で画素の埋まりが悪くなるため、文字品位や画像濃度の低下が生じることがあり、11を超えると保存安定性が低下することがある。

前記ジオール化合物としては、例えば、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールなどが好適である。

ジオール化合物の添加量は0.1~20重量%が好ましく、0.5~10重量%がより好ましい。添加量が少なすぎると、インクの紙への浸透性が劣り、搬送時にコロで擦られて汚れが発生したり、両面印字のため記録媒体の記録面を反転させる際に搬送ベルトにインクを付着させて汚れが発生したり、高速印字や両面印字に対応できないことがある。

一方、添加量が多すぎると、印字ドット径が大きくなり、文字の線幅が広くなったり、画像鮮明度が低下することがある。

#### 【0027】

その他のインク成分としては特に制限はなく、必要に応じて適宜選択することができる。例えば、防腐防黴剤、pH調整剤、防錆剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、酸素吸収剤、光安定化剤などが挙げられる。

前記防腐防黴剤としては、例えば、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウムなどが挙げられる。

前記pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずにpHを7以上に調整

できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて任意の物質を用いることができ、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物、第4級ホスホニウム水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられる。

前記防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどが挙げられる。

#### 【0028】

前記酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤（ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む）、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、りん系酸化防止剤などが挙げられる。

フェノール系酸化防止剤（ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む）としては、例えば、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、ステアリル-β-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、3, 9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどが挙げられる。

#### 【0029】

アミン系酸化防止剤としては、例えば、フェニル-β-ナフチルアミン、α-ナフチルアミン、N, N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ジヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンなどが挙げられる。

硫黄系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-β, β'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンゾイミダゾール、ジラウリルサルファイドなどが挙げられる。

りん系酸化防止剤としては、トリフェニルフォスファイト、オクタデシルフォスファイト、トリイソデシルフォスファイト、トリラウリルトリチオフォスファイト、トリノニルフェニルフォスファイトなどが挙げられる。

#### 【0030】

前記紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ニッケル錯塩系紫外線吸収剤などが挙げられる。

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'

10

20

30

40

50

、4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

サリチレート系紫外線吸収剤としては、例えば、フェニルサリチレート、p-tert-ブチルフェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレートなどが挙げられる。

シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、例えば、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレート、ブチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレートなどが挙げられる。

ニッケル錯塩系紫外線吸収剤としては、例えば、ニッケルビス(オクチルフェニル)サルファイド、2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェレート)-n-ブチルアミンニッケル(II)、2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェレート)-2-エチルヘキシルアミンニッケル(II)、2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェレート)トリエタノールアミンニッケル(II)などが挙げられる。

#### 【0031】

本発明に係るインク中の固形分は、主として水不溶の色材と樹脂微粒子である。

本発明に係るインクの粘度は、25℃で6~15mPa・sが好ましく、6.5~12mPa・sがより好ましい。粘度が15mPa・sを超えると、吐出安定性の確保が困難になることがある。

本発明に係るインクのpHは、7~10が好ましい。

#### 【0032】

本発明に係るインクは、インクジェット記録方式による各種記録に適用することができ、例えば、インクジェット記録用プリンタ、ファクシミリ装置、複写装置、プリンタ/ファックス/コピー複合機などに好適に用いることができる。

特に、2つ以上のインク吐出用ヘッド(インクジェットヘッド)を有するインクジェット記録装置に対して好適に用いることができる。即ち、主走査方向に沿って、ブラックインクと、例えば3色(シアン、マゼンタ、イエロー)のカラーインクがそれぞれ導入された4個のインク吐出用ヘッドがこの順に並んでおり、往路では、記録用紙に対し、ブラックインクの後にカラーインクが着弾し(例えば、ブラック、シアン、マゼンタ、イエローの順)、復路では、カラーインクの後にブラックインクが着弾する(例えば、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの順)ようになっている。

また、本発明に係るインクは、容器中に収容しインクカートリッジとして用いることができる。容器には特に制限はなく、目的に応じてその形状、構造、大きさ、材質などを適宜選択することができ、例えば、アルミニウムラミネートフィルム、樹脂フィルムなどで形成されたインク袋などを少なくとも有するものなどが好適に挙げられる。

このようなインクカートリッジは、各種インクジェット記録装置に着脱可能に装着して用いることができる。

#### 【0033】

一般に、インクジェット記録方法は、インク飛翔工程を含み、必要に応じて、刺激発生工程、制御工程などを含む。インク飛翔工程は、記録用インクに刺激を印加し、該記録用インクを飛翔させて画像を記録する工程である。インク飛翔手段には特に制限はなく、例えば、インク吐出用の各種のノズルなどが挙げられる。ノズル径は30μm以下が好ましく、特に1~20μmが好ましい。

また、インク吐出用ヘッドの表面が撥水処理されていることが好ましく、特にシリコンコーティングやフッ素コーティングが好ましい。

また、インクジェットヘッド上にインクを供給するためのサブタンクを有し、該サブタンクにインクカートリッジから供給チューブを介してインクが補充されるように構成する

ことが好ましい。

刺激発生工程における刺激には特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、熱（温度）、圧力、振動、光などが挙げられる。これらは1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、熱、圧力が好適である。

なお、刺激発生手段としては、例えば、加熱装置、加圧装置、圧電素子、振動発生装置、超音波発振器、ライトなどが挙げられ、具体的には、例えば、圧電素子などの圧電アクチュエータ、発熱抵抗体などの電気熱変換素子を用いて液体の膜沸騰による相変化を利用するサーマルアクチュエータ、温度変化による金属相変化を用いる形状記憶合金アクチュエータ、静電力を用いる静電アクチュエータなどが挙げられる。

#### 【0034】

記録用インクの飛翔の態様には特に制限はなく、刺激の種類に応じて異なり、例えば、刺激が「熱」の場合には、記録ヘッド内の記録用インクに対し、記録信号に対応した熱エネルギーをサーマルヘッドなどを用いて付与し、該熱エネルギーにより記録用インクに気泡を発生させ、該気泡の圧力により、該記録ヘッドのノズル孔から該記録用インクを液滴として吐出噴射させる方法などが挙げられる。また、刺激が「圧力」の場合には、例えば記録ヘッド内のインク流路内にある圧力室と呼ばれる位置に接着された圧電素子に電圧を印加することにより、圧電素子が撓み、圧力室の容積が縮小し、これにより記録ヘッドのノズル孔から記録用インクを液滴として吐出噴射させる方法などが挙げられる。

飛翔させる記録用インクの液滴の大きさは、3～40 p l 程度が好ましく、その吐出噴射の速さは5～20 m / s 程度が好ましく、その駆動周波数は1 k H z 以上とするのが好ましく、その解像度は300 d p i 以上とするのが好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0035】

本発明によれば、カラーインク滴とブラックインク滴を重ねてブラック画像を形成する印字方法において、双方向印字を行う際の色差が少なく、高濃度で印字できるインクジェット記録用インクセット及びこれを用いたインクジェット記録方法を提供できる。

#### 【実施例】

#### 【0036】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、調製例及び製造例中の「%」は、平均粒子径（D 50 %）を除き、「重量%」である。

#### 【0037】

調製例1（表面処理したカーボンブラック顔料分散液）

窒素吸着比表面積が142 m<sup>2</sup> / g、DBP吸油量が115 ml / 100 gのカーボンブラック（東海カーボン製、シート#9）90 gを、2.5 N規定の硫酸ナトリウム溶液3000 mlに添加し、温度60℃、速度300 r p mで攪拌し、10時間反応させて酸化処理を行った。この反応液を濾過し、濾別したカーボンブラックを水酸化ナトリウム溶液で中和し限外濾過を行った。得られたカーボンブラックを水洗いし乾燥させ、20%となるよう純水中に分散させた。

#### 【0038】

調製例2（ジアゾ化合物処理したカーボンブラック分散体の調製）

窒素吸着比表面積が260 m<sup>2</sup> / g、DBP吸油量が69 ml / 100 gのカーボンブラック（三菱化学株式会社製、#960）100 g、p-アミノ-N-安息香酸34 g、及び水750 gを混合分散した。これに、硝酸16 gを滴下して70℃で攪拌した。5分後、50 gの水に11 gの亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加え、更に1時間攪拌した。得られたスラリーを10倍に希釈し遠心処理して粗大粒子を除いた。その後、pHをジエタノールアミンで調整してpH 8～9とし、限外濾過膜で脱塩濃縮して顔料濃度15%のカーボンブラック分散体とし、更に、ポリプロピレンの平均孔径0.5 μmフィルターでろ過してカーボンブラック分散体を得た。

このカーボンブラック分散体の平均粒子径（D 50 %）を粒度分布測定装置（マイクロ

10

20

30

40

50

トラックUPA、日機装社製)で測定したところ、99nmであった。

#### 【0039】

合成例1 (ポリマー分散液の調製)

機械式攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、還流管及び滴下ロートを備えた1Lフラスコ内を十分に窒素ガスで置換した後、スチレン11.2g、アクリル酸2.8g、ラウリルメタクリレート12.0g、ポリエチレングリコールメタクリレート4.0g、スチレンマクロマー(東亜合成社製、商品名:AS-6)4.0g及びメルカプトエタノール0.4gを仕込み、65℃に昇温した。

次に、スチレン100.8g、アクリル酸25.2g、ラウリルメタクリレート108.0g、ポリエチレングリコールメタクリレート36.0g、ヒドロキシエチルメタクリレート60.0g、スチレンマクロマー(東亜合成社製、商品名:AS-6)36.0g、メルカプトエタノール3.6g、アゾビスジメチルバレロニトリル2.4g及びメチルエチルケトン18gの混合溶液を2.5時間かけてフラスコ内に滴下した。

滴下終了後、アゾビスジメチルバレロニトリル0.8g及びメチルエチルケトン18gの混合溶液を0.5時間かけてフラスコ内に滴下し、65℃で1時間熟成した後、アゾビスジメチルバレロニトリル0.8gを添加し、更に1時間熟成した。

反応終了後、フラスコ内に、メチルエチルケトン364gを添加し、濃度が50%のポリマー溶液800gを得た。

#### 【0040】

調製例3 (フタロシアニン顔料含有ポリマー微粒子分散体の調製)

合成例1で作成したポリマー溶液28g、C.I.ピグメントブルー15:3(顔料)26g、1mol/Lの水酸化カリウム溶液13.6g、メチルエチルケトン20g、イオン交換水30gを十分に攪拌した後、三本ロールミルを用いて混練した。

得られたペーストをイオン交換水200gに投入し、十分攪拌した後、エバポレーターを用いてメチルエチルケトンと水を留去し、シアン色のポリマー微粒子分散体を得た。

#### 【0041】

調製例4 (ジメチルキナクリドン顔料含有ポリマー微粒子分散体の調製)

調製例3で用いた顔料をピグメントレッド122に変更したほかは、合成例1と同様にしてマゼンタ色のポリマー微粒子分散体を得た。

#### 【0042】

調製例5 (モノアゾ黄色顔料含有ポリマー微粒子分散体の調製)

調製例3で用いた顔料をピグメントイエロー74に変更したほかは、合成例1と同様にして黄色のポリマー微粒子分散体を得た。

#### 【0043】

調製例6 (フタロシアニン顔料分散体の調製)

C.I.ピグメントブルー15:3を150gと、化学式4で表わされる化合物〔ポリオキシエチレン(n=40)-β-ナフチルエーテル〕120gをプレミックスした後、ディスクタイプのビーズミル(シンマルエンタープライゼス社のKDL型メディア:直径0.3mmのジルコニアボール使用)で循環分散して顔料分散体を得た。

#### 【0044】

調製例7 (ジメチルキナクリドン顔料分散体の調製)

C.I.ピグメントレッド122を150gと、化学式4で表される化合物(ポリオキシエチレン(n=40)-β-ナフチルエーテル)100gをプレミックスした後、ディスクタイプのビーズミル(シンマルエンタープライゼス社のKDL型メディア:直径0.3mmのジルコニアボール使用)で循環分散して顔料分散体を得た。

#### 【0045】

調製例8 (モノアゾ黄色顔料分散体の調製)

C.I.ピグメントイエロー74を150gと化学式4で表される化合物(ポリオキシエチレン(n=40)-β-ナフチルエーテル)100gをプレミックスした後、ディスクタイプのビーズミル(シンマルエンタープライゼス社KDL型、メディア:直径0.3

10

20

30

40

50



mmのジルコニアボール使用)で循環分散して顔料分散体を得た。

#### 【0046】

(製造例1)

—ブラック顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液で調整した。次いで、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

<インク組成>

- ・調製例1の顔料分散体… 8.0% (固形分として)
- ・グリセリン … 16.0%
- ・1,3-ブタンジオール… 16.0%
- ・2-エチル-1,3-ヘキサジオール… 1.0%
- ・ノニオン系界面活性剤 (ソフタノールEP7025/日本触媒製) … 1.0%
- ・イオン交換水… 58.0%

10

#### 【0047】

(製造例2)

—シアン顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液で調整した。次いで、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

20

<インク組成>

- ・調製例3の顔料分散体… 6.0% (固形分として)
- ・グリセリン … 12.0%
- ・1,3-ブタンジオール… 24.0%
- ・2-エチル-1,3-ヘキサジオール… 1.0%
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式1:  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1.0%
- ・イオン交換水… 56.0%

#### 【0048】

(製造例3)

—マゼンタ顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液で調整した。次いで、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

<インク組成>

- ・調製例4の顔料分散体… 6.0% (固形分として)
- ・グリセリン … 12.0%
- ・1,3-ブタンジオール… 24.0%
- ・2-エチル-1,3-ヘキサジオール… 1.0%
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式1:  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1.0%
- ・イオン交換水… 56.0%

40

#### 【0049】

(製造例4)

—イエロー顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液で調整した。次いで、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

<インク組成>

- ・調製例5の顔料分散体… 5.0% (固形分として)

50

- ・グリセリン … 12.0%
- ・1,3-ブタンジオール… 24.0%
- ・2-エチル-1,3-ヘキサジオール… 1.0%
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式1:  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1.0%
- ・イオン交換水… 57.0%

## 【0050】

(製造例5)

—ブラック顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液で調整した。次いで、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。 10

&lt;インク組成&gt;

- ・調製例1の顔料分散体… 8.0% (固形分として)
- ・グリセリン … 16.0%
- ・1,3-ブタンジオール… 16.0%
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式2:  $n = 4$ 、 $m = 10$ 、 $p = 4$ 、 $R_f = CF_2CF_3$ ) … 1.0%
- ・イオン交換水… 59.0%

## 【0051】

(製造例6)

—シアン顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液で調整した。次いで、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

&lt;インク組成&gt;

- ・調製例3の顔料分散体… 6.0% (固形分として)
- ・グリセリン … 12.0%
- ・1,3-ブタンジオール… 24.0%
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式1:  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1.0%
- ・イオン交換水… 57.0%

## 【0052】

(製造例7)

—マゼンタ顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液で調整した。次いで、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

&lt;インク組成&gt;

- ・調製例4の顔料分散体… 6.0% (固形分として)
- ・グリセリン … 12.0%
- ・1,3-ブタンジオール… 24.0%
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式1:  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1.0%
- ・イオン交換水… 57.0%

## 【0053】

(製造例8)

—イエロー顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液で調整した。次いで、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過し記録用インク 50

を作製した。

<インク組成>

- ・調製例 5 の顔料分散体… 5. 0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 12. 0 %
- ・1, 3-ブタンジオール… 24. 0 %
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式 1 :  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1. 0 %
- ・イオン交換水… 58. 0 %

【0054】

(製造例 9)

ーブラック顔料インクの製造ー

下記処方 of インク組成物を作成し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 % 水溶液で調整した。次いで、平均孔径 0. 8  $\mu m$  のメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

<インク組成>

- ・調製例 1 の顔料分散体… 8. 0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 16. 0 %
- ・3-メチル-1, 3-ブタンジオール… 16. 0 %
- ・フッ素系界面活性剤 (化学式 3 :  $m = 2$ 、 $n = 10$ 、) … 1. 0 %
- ・イオン交換水… 59. 0 %

【0055】

(製造例 10)

ーブラック顔料インクの製造ー

下記処方 of インク組成物を作成し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 % 水溶液で調整した。次いで、平均孔径 0. 8  $\mu m$  のメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

<インク組成>

- ・調製例 1 の顔料分散体… 8. 0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 16. 0 %
- ・1, 3-ブタンジオール… 16. 0 %
- ・ノニオン系界面活性剤 (ソフタノール EP 7025 / 日本触媒製) … 1. 0 %
- ・イオン交換水… 59. 0 %

【0056】

(製造例 11)

ーシアン顔料インクの製造ー

下記処方 of インク組成物を作成し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 % 水溶液で調整した。次いで、平均孔径 0. 8  $\mu m$  のメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

<インク組成>

- ・調製例 6 の顔料分散体… 6. 0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 12. 0 %
- ・1, 3-ブタンジオール… 24. 0 %
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式 1 :  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1. 0 %
- ・イオン交換水… 57. 0 %

【0057】

(製造例 12)

ーマゼンタ顔料インクの製造ー

下記処方 of インク組成物を作成し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 % 水溶液で調整した。次いで、平均孔径 0. 8  $\mu m$  のメンブレンフィルターで濾過し記録用インク

10

20

30

40

50

を作製した。

<インク組成>

- ・調製例 7 の顔料分散体… 6. 0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 12. 0 %
- ・1, 3-ブタンジオール… 24. 0 %
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式 1 :  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1. 0 %
- ・イオン交換水… 57. 0 %

【0058】

(製造例 13)

—イエロー顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液で調整した。次いで、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

<インク組成>

- ・調製例 8 の顔料分散体… 5. 0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 12. 0 %
- ・1, 3-ブタンジオール… 24. 0 %
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式 1 :  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1. 0 %
- ・イオン交換水… 58. 0 %

【0059】

(製造例 14)

—ブラック顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液で調整した。次いで、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

<インク組成>

- ・調製例 1 の顔料分散体… 8. 0 % (固形分として)
- ・アクリル系樹脂エマルジョン  
(アクアブリッド4720 / ダイセル化学工業製) … 3. 0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 14. 0 %
- ・3-メチル-1, 3-ブタンジオール… 14. 0 %
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式 2 :  $n = 4$ 、 $m = 10$ 、 $p = 4$ 、 $R_f = CF_2CF_3$ ) … 1. 0 %
- ・イオン交換水… 60. 0 %

【0060】

(製造例 15)

—シアン顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液で調整した。次いで、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

<インク組成>

- ・調製例 6 の顔料分散体… 6. 0 % (固形分として)
- ・アクリル系樹脂エマルジョン  
(アクアブリッド4720 / ダイセル化学工業製) … 3. 0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 10. 0 %
- ・1, 3-ブタンジオール… 20. 0 %
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式 1 :  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1. 0 %

10

20

30

40

50

- ・イオン交換水… 60.0%

#### 【0061】

(製造例16)

—マゼンタ顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液で調整した。次いで、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

<インク組成>

- ・調製例7の顔料分散体… 6.0% (固形分として)
- ・アクリル系樹脂エマルジョン  
(アクアブリッド4720/ダイセル化学工業製) … 3.0% (固形分として)
- ・グリセリン … 10.0%
- ・1, 3-ブタンジオール… 20.0%
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式1:  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1.0%
- ・イオン交換水… 60.0%

10

#### 【0062】

(製造例17)

—イエロー顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液で調整した。次いで、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

<インク組成>

- ・調製例8の顔料分散体… 5.0% (固形分として)
- ・アクリル系樹脂エマルジョン  
(アクアブリッド4720/ダイセル化学工業製) … 3.0% (固形分として)
- ・グリセリン … 10.0%
- ・1, 3-ブタンジオール… 20.0%
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式1:  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1.0%
- ・イオン交換水… 61.0%

20

30

#### 【0063】

(製造例18)

—ブラック顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液で調整した。次いで、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

<インク組成>

- ・調製例1の顔料分散体… 8.0% (固形分として)
- ・グリセリン … 14.0%
- ・3-メチル-1, 3-ブタンジオール… 14.0%
- ・フッ素系界面活性剤 (化学式3:  $m = 2$ 、 $n = 10$ 、) … 1.0%
- ・イオン交換水… 63.0%

40

#### 【0064】

(製造例19)

—シアン顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液で調整した。次いで、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

<インク組成>

50

- ・調製例 6 の顔料分散体… 6. 0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 10. 0 %
- ・1, 3-ブタンジオール… 20. 0 %
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式 1 :  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1. 0 %
- ・イオン交換水… 63. 0 %

## 【0065】

(製造例 20)

—マゼンタ顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 % 水溶液で調整した。次いで、平均孔径 0. 8  $\mu m$  のメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

&lt;インク組成&gt;

- ・調製例 7 の顔料分散体… 6. 0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 10. 0 %
- ・1, 3-ブタンジオール… 20. 0 %
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式 1 :  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1. 0 %
- ・イオン交換水… 63. 0 %

## 【0066】

(製造例 21)

—イエロー顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 % 水溶液で調整した。次いで、平均孔径 0. 8  $\mu m$  のメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

&lt;インク組成&gt;

- ・調製例 8 の顔料分散体… 5. 0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 10. 0 %
- ・1, 3-ブタンジオール… 20. 0 %
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式 1 :  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1. 0 %
- ・イオン交換水… 64. 0 %

## 【0067】

(製造例 22)

—ブラック顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 % 水溶液で調整した。次いで、平均孔径 0. 8  $\mu m$  のメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

&lt;インク組成&gt;

- ・調製例 2 の顔料分散体… 8. 0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 16. 0 %
- ・1, 3-ブタンジオール… 16. 0 %
- ・ノニオン系界面活性剤 (ソフタノール EP 7025 / 日本触媒製) … 1. 0 %
- ・イオン交換水… 59. 0 %

## 【0068】

(製造例 23)

—シアン顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 % 水溶液で調整した。次いで、平均孔径 0. 8  $\mu m$  のメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

## &lt;インク組成&gt;

- ・調製例 6 の顔料分散体… 6. 0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 10. 0 %
- ・トリエチレングリコール… 20. 0 %
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式 1 :  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1. 0 %
- ・イオン交換水… 63. 0 %

## 【0069】

(製造例 24)

## —マゼンタ顔料インクの製造—

10

下記処方 of インク組成物を作成し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 % 水溶液で調整した。次いで、平均孔径 0. 8  $\mu m$  のメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

## &lt;インク組成&gt;

- ・調製例 7 の顔料分散体… 6. 0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 10. 0 %
- ・トリエチレングリコール… 20. 0 %
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式 1 :  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1. 0 %
- ・イオン交換水… 63. 0 %

20

## 【0070】

(製造例 25)

## —イエロー顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 % 水溶液で調整した。次いで、平均孔径 0. 8  $\mu m$  のメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

## &lt;インク組成&gt;

- ・調製例 8 の顔料分散体… 5. 0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 10. 0 %
- ・トリエチレングリコール… 20. 0 %
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式 1 :  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1. 0 %
- ・イオン交換水… 64. 0 %

30

## 【0071】

(製造例 26)

## —ブラック顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 % 水溶液で調整した。次いで、平均孔径 0. 8  $\mu m$  のメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

## &lt;インク組成&gt;

40

- ・調製例 1 の顔料分散体… 8. 0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 16. 0 %
- ・トリエチレングリコール… 16. 0 %
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式 1 :  $R_1 = SO_3$ 、 $R_2 = NH_4$ 、 $R_f = CF_3$ 、 $q = 6$ ) … 1. 0 %
- ・イオン交換水… 59. 0 %

## 【0072】

(製造例 27)

## —シアン顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 % 水溶液

50

で調整した。次いで、平均孔径 0.8  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

<インク組成>

- ・調製例 3 の顔料分散体… 6.0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 12.0 %
- ・1, 3-ブタンジオール… 24.0 %
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式  $2 : n = 4$ 、 $p = 10$ 、 $m = 4$ 、 $Rf = CF_2CF_3$ ) … 1.0 %
- ・イオン交換水… 57.0 %

【0073】

10

(製造例 28)

—マゼンタ顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 % 水溶液で調整した。次いで、平均孔径 0.8  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

<インク組成>

- ・調製例 4 の顔料分散体… 6.0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 12.0 %
- ・1, 3-ブタンジオール… 24.0 %
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式  $2 : n = 4$ 、 $m = 10$ 、 $m = 4$ 、 $Rf = CF_2CF_3$ ) … 1.0 %
- ・イオン交換水… 57.0 %

20

【0074】

(製造例 29)

—イエロー顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 % 水溶液で調整した。次いで、平均孔径 0.8  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

<インク組成>

- ・調製例 5 の顔料分散体… 5.0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 12.0 %
- ・1, 3-ブタンジオール… 24.0 %
- ・フッ素系界面活性剤  
(化学式  $2 : n = 4$ 、 $m = 10$ 、 $m = 4$ 、 $Rf = CF_2CF_3$ ) … 1.0 %
- ・イオン交換水… 58.0 %

30

【0075】

(製造例 30)

—シアン顔料インクの製造—

下記処方 of インク組成物を作成し、pH が 9 になるように水酸化リチウム 10 % 水溶液で調整した。次いで、平均孔径 0.8  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

40

<インク組成>

- ・調製例 3 の顔料分散体… 6.0 % (固形分として)
- ・グリセリン … 12.0 %
- ・1, 3-ブタンジオール… 24.0 %
- ・ノニオン系界面活性剤 (ソフタノール EP7025 / 日本触媒製) … 1.0 %
- ・イオン交換水… 57.0 %

【0076】

(製造例 31)

—マゼンタ顔料インクの製造—

50



下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液で調整した。次いで、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

#### <インク組成>

- ・調製例4の顔料分散体… 6.0% (固形分として)
- ・グリセリン … 12.0%
- ・1,3-ブタンジオール… 24.0%
- ・ノニオン系界面活性剤 (ソフタノールEP7025 / 日本触媒製) … 1.0%
- ・イオン交換水… 57.0%

#### 【0077】

10

(製造例32)

#### ーイエロー顔料インクの製造ー

下記処方 of インク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液で調整した。次いで、平均孔径0.8 μmのメンブレンフィルターで濾過し記録用インクを作製した。

#### <インク組成>

- ・調製例5の顔料分散体… 5.0% (固形分として)
- ・グリセリン … 12.0%
- ・1,3-ブタンジオール… 24.0%
- ・ノニオン系界面活性剤 (ソフタノールEP7025 / 日本触媒製) … 1.0%
- ・イオン交換水… 58.0%

20

#### 【0078】

上記のようにして製造した各インクについて、以下の特性を測定し評価した。

#### <粘度>

R-500型粘度計 (東機産業株式会社製) を用いて、コーン1°34' × R24、60 rpm、3分間後の条件により、25℃で測定した。

#### <動的表面張力>

BP-2 (Kruss社製) を用いて25℃環境で測定を行い、100msの値を読み取った。

30

#### <保存安定性>

作成した各インク50gを、ポリビン (ポリエチレン製の角瓶) に入れ、65℃環境で1ヶ月間保存し、増粘及び凝集の程度を下記の評価基準により評価した。増粘及び凝集の程度 (%) は、それぞれ次の式によって算出した。

- ・  $\frac{(65^\circ\text{C} 1 \text{ヶ月保存後の粘度}) - (\text{初期の粘度})}{(\text{初期の粘度})} \times 100$
- ・  $\frac{[(65^\circ\text{C} 1 \text{ヶ月保存後の平均粒径}) - (\text{初期の粒径})]}{(\text{初期の粒径})} \times 100$

なお、上記平均粒径は、日機装製のマイクロトラックUPAを用い、インクを800倍に水で希釈して測定した平均粒径 (D50) である。

#### [評価基準]

- A: 増粘及び凝集は全くみられない。
- B: 2%以内の増粘及び凝集が見られる。
- C: 5%以内の増粘及び凝集が見られる。
- D: 5%以上の増粘及び凝集が見られる。

40

#### 【0079】

#### 実施例1～8、比較例1～3

前記ブラックインクと各カラーインクを表1～表4に示すように組み合わせて、実施例及び比較例のインクセットを作成し、下記のようにして評価した。

結果を纏めて表1～表4に示す。

#### <ブラック画像濃度>

主走査方向に沿って、ブラック (K)、シアン (C)、マゼンタ (M)、イエロー (Y

50

）のインクがそれぞれ導入された４個の記録ヘッドをこの順に並べたインクジェットプリンター（リコー製、IPSIO GX5000）を用い、600 dpiの解像度で、ブラックインクをp1の体積で100%、カラーインクをp1の体積で50%デューティーとし、往路と復路における画像濃度を測定した。この場合、往路では、記録用紙に対して、K、C、M、Yの順にインクが着弾し、復路では、逆順のY、M、C、Kの順にインクが着弾する。

#### 【0080】

##### <双方向色差>

測定した往路と復路の画像濃度の差を求めて、以下の基準で評価した。

##### 〔評価基準〕

- A：色差が0.05未満
- B：色差が0.05以上0.1未満
- C：色差が0.1以上

10

#### 【0081】

##### <カラーブリード>

<ブラック画像濃度>の測定で用いたのと同じインクジェットプリンターに各インクを充填し、ブラック、シアン、マゼンタ、イエローの各記録用インクを表1～表4に示すインクセットとし、マイペーパー（NBSリコー製）に記録を行った。

得られた画像の、ブラックとカラーの境界部分のブリードを目視で観察した。

##### 〔評価基準〕

- A：ブラックとカラーの境界部分で滲みがなく非常に鮮明な画像である
- B：ブラックとカラーの境界部分でほとんど滲みがなく鮮明な画像である
- C：ブラックとカラーの境界部分で若干の滲みがみられ画像の鮮明さがやや劣る
- D：ブラックとカラーの境界部分で著しい滲みがみられ画像の鮮明さが無い

20

#### 【0082】

##### <消泡性>

25℃の環境下で、作製した各インクを試験管（内径10mm、全長160mm）に5ml入れ、10秒間で30回上下に振とうし、静置5分間後の泡高さを以下の基準で評価した。

##### 〔評価基準〕

- A：泡高さが3cm未満
- B：泡高さが3cm以上、6cm未満
- C：泡高さが6cm以上

30

#### 【0083】

##### <吐出安定性>

ブラック、シアン、マゼンタ、イエローの各記録用インクを表1～表4に示すインクセットとして、600 dpiの解像度で連続200枚印字を行い、吐出乱れや不吐出具合を下記の基準により評価した。

##### 〔評価基準〕

- A：吐出乱れや不吐出は全くみられない。
- B：5ノズル以下の吐出乱れ、不吐出がある。
- C：10ノズル以下の吐出乱れ、不吐出がある。
- D：11ノズル以上の吐出乱れ、不吐出がある。

40

#### 【0084】

【表 1】

|                     | 実施例1 |      |      |      | 実施例2 |      |      |      | 実施例3 |      |      |      |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                     | 製造例1 | 製造例2 | 製造例3 | 製造例4 | 製造例5 | 製造例6 | 製造例7 | 製造例8 | 製造例9 | 製造例6 | 製造例7 | 製造例8 |
| 調整例1の顔料分散液          | 8    |      |      |      | 8    |      |      |      | 8    |      |      |      |
| 調整例2の顔料分散液          |      | 6    |      |      |      | 6    |      |      |      | 6    |      |      |
| 調整例3の顔料分散液          |      |      | 6    |      |      |      |      |      |      |      | 6    |      |
| 調整例4の顔料分散液          |      |      |      | 5    |      |      |      | 5    |      |      |      | 5    |
| 調整例5の顔料分散液          |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 調整例6の顔料分散液          |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 調整例7の顔料分散液          |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 調整例8の顔料分散液          |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| アクリル系樹脂エマルジョン       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| グリセリン               | 16   | 12   | 12   | 12   | 16   | 12   | 12   | 12   | 16   | 12   | 12   | 12   |
| トリエチレングリコール         |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 1, 5-ペンタンジオール       |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 1, 3-ブタンジオール        | 16   | 24   | 24   | 24   |      | 24   | 24   | 24   |      | 24   | 24   | 24   |
| プロピレングリコール          |      |      |      |      | 16   |      |      |      | 16   |      |      |      |
| 3-メチル-1, 3-ブタンジオール  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 2-メチル-2, 4-ペンタンジオール |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 2-エチル-1,3-ヘキサンジオール  | 1    | 1    | 1    | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |
| ノニオン系               | 1    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| フッ素系 (化学式1)         |      | 1    | 1    | 1    |      | 1    | 1    | 1    |      | 1    | 1    | 1    |
| フッ素系 (化学式2)         |      |      |      |      | 1    |      |      |      |      |      |      |      |
| フッ素系 (化学式3)         |      |      |      |      |      |      |      |      | 1    |      |      |      |
| 小計                  | 42   | 44   | 44   | 43   | 41   | 43   | 43   | 42   | 41   | 43   | 43   | 42   |
| 水                   | 58   | 56   | 56   | 57   | 59   | 57   | 57   | 58   | 59   | 57   | 57   | 58   |
| 合計                  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  | 100  |

|        |       |     |     |     |     |     |     |     |     |    |     |     |     |
|--------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|
| 粘度     | mPa・s | 7.4 | 7.2 | 7.6 | 7.1 | 8.2 | 8.1 | 8.4 | 7.9 | 8  | 8.1 | 8.4 | 7.9 |
| 動的表面張力 | mN/m  | 35  | 28  | 28  | 28  | 27  | 28  | 28  | 28  | 27 | 28  | 28  | 28  |
| 保存安定性  |       | A   | A   | A   | A   | A   | A   | A   | A   | A  | A   | A   | A   |

|             |   |      |   |   |   |      |   |   |   |      |   |   |   |
|-------------|---|------|---|---|---|------|---|---|---|------|---|---|---|
| ブラック画像濃度(住) |   | 1.28 |   |   |   | 1.30 |   |   |   | 1.32 |   |   |   |
| ブラック画像濃度(復) |   | 1.23 |   |   |   | 1.28 |   |   |   | 1.28 |   |   |   |
| 双方向色差       |   | B    |   |   |   | A    |   |   |   | A    |   |   |   |
| カラーブリード     |   | A    |   |   |   | A    |   |   |   | A    |   |   |   |
| 消泡性         | A | A    | A | A | A | A    | A | A | A | B    | A | A | A |
| 吐出安定性       | A | A    | A | A | A | A    | A | A | A | A    | A | A | A |

【表 2】

|                     | 実施例4  |       |       |       | 実施例5  |       |       |       | 実施例6  |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                     | 製造例10 | 製造例11 | 製造例12 | 製造例13 | 製造例14 | 製造例15 | 製造例16 | 製造例17 | 製造例18 | 製造例19 | 製造例20 | 製造例21 |
| 調整例1の顔料分散液          | 8     |       |       |       | 8     |       |       |       | 8     |       |       |       |
| 調整例2の顔料分散液          |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 調整例3の顔料分散液          |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 調整例4の顔料分散液          |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 調整例5の顔料分散液          |       | 6     |       |       |       |       |       |       |       | 6     |       |       |
| 調整例6の顔料分散液          |       |       | 6     |       |       | 6     |       |       |       |       | 6     |       |
| 調整例7の顔料分散液          |       |       |       | 5     |       |       |       | 5     |       |       |       | 5     |
| 調整例8の顔料分散液          |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| アクリル系樹脂エマルジョン       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| グリセリン               | 16    | 12    | 12    | 12    | 3     | 3     | 3     | 3     | 14    | 10    | 10    | 10    |
| トリエチレングリコール         |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 1, 5-ペンタンジオール       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 1, 3-ブタンジオール        | 16    | 24    | 24    | 24    |       | 20    | 20    | 20    |       | 20    | 20    | 20    |
| プロピレングリコール          |       |       |       |       | 14    |       |       |       | 14    |       |       |       |
| 3-メチル-1, 3-ブタンジオール  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 2-メチル-2, 4-ペンタンジオール |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 2-エチル-1,3-ヘキサンジオール  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| ノニオン系               | 1     |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| フッ素系 (化学式1)         |       | 1     | 1     | 1     |       | 1     | 1     | 1     |       | 1     | 1     | 1     |
| フッ素系 (化学式2)         |       |       |       |       | 1     |       |       |       |       |       |       |       |
| フッ素系 (化学式3)         |       |       |       |       |       |       |       |       | 1     |       |       |       |
| 水                   | 41    | 43    | 43    | 42    | 40    | 40    | 40    | 39    | 37    | 37    | 37    | 36    |
| 小計                  | 59    | 57    | 57    | 58    | 60    | 60    | 60    | 61    | 63    | 63    | 63    | 64    |
| 合計                  | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |

|        |       |     |     |     |     |     |     |    |     |     |     |     |     |
|--------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 粘度     | mPa・s | 7.4 | 7.0 | 7.6 | 7.0 | 8.2 | 7.8 | 8  | 7.8 | 7.2 | 7.0 | 7.1 | 7.0 |
| 動的表面張力 | mN/m  | 35  | 28  | 28  | 28  | 28  | 28  | 28 | 28  | 27  | 28  | 28  | 28  |
| 保存安定性  |       | A   | A   | A   | A   | A   | A   | A  | A   | A   | A   | A   | A   |

|             |   |      |   |   |   |   |      |   |   |   |      |   |   |
|-------------|---|------|---|---|---|---|------|---|---|---|------|---|---|
| ブラック画像濃度(往) |   | 1.30 |   |   |   |   | 1.30 |   |   |   | 1.28 |   |   |
| ブラック画像濃度(復) |   | 1.24 |   |   |   |   | 1.28 |   |   |   | 1.24 |   |   |
| 双方向色差       |   | B    |   |   |   |   | A    |   |   |   | A    |   |   |
| カラーブリード     |   | A    |   |   |   |   | A    |   |   |   | A    |   |   |
| 消泡性         | A | A    | A | A | A | A | A    | A | A | B | A    | A | A |
| 吐出安定性       | A | A    | A | A | A | A | A    | A | A | A | A    | A | A |

【表 3】

|                     | 実施例7  |       |       |       | 実施例8  |      |      |      |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
|                     | 製造例22 | 製造例23 | 製造例24 | 製造例25 | 製造例14 | 製造例2 | 製造例3 | 製造例4 |
| 調整例1の顔料分散液          | 8     |       |       |       | 8     |      |      |      |
| 調整例2の顔料分散液          |       |       |       |       |       | 6    |      |      |
| 調整例3の顔料分散液          |       |       |       |       |       |      | 6    |      |
| 調整例4の顔料分散液          |       |       |       |       |       |      |      | 5    |
| 調整例5の顔料分散液          |       | 6     |       |       |       |      |      |      |
| 調整例6の顔料分散液          |       |       | 6     |       |       |      |      |      |
| 調整例7の顔料分散液          |       |       |       | 5     |       |      |      |      |
| 調整例8の顔料分散液          |       |       |       |       | 3     |      |      |      |
| アクリル樹脂              |       |       |       |       |       |      |      |      |
| グリセリン               | 16    | 10    | 10    | 10    | 14    | 12   | 12   | 12   |
| トリエチレングリコール         |       | 20    | 20    | 20    |       |      |      |      |
| 1, 5-ペンタンジオール       |       |       |       |       |       |      |      |      |
| 1, 3-ブタンジオール        | 16    |       |       |       |       | 24   | 24   | 24   |
| プロピレングリコール          |       |       |       |       | 14    |      |      |      |
| 3-メチル-1, 3-ブタンジオール  |       |       |       |       |       |      |      |      |
| 2-メチル-2, 4-ペンタンジオール |       |       |       |       |       |      |      |      |
| 2-エチル-1,3-ヘキサンジオール  |       |       |       |       |       | 1    | 1    | 1    |
| ノニオン系               | 1     |       |       |       |       |      |      |      |
| フッ素系 (化学式1)         |       | 1     | 1     | 1     |       | 1    | 1    | 1    |
| フッ素系 (化学式2)         |       |       |       |       | 1     |      |      |      |
| フッ素系 (化学式3)         |       |       |       |       |       |      |      |      |
| 小計                  | 41    | 37    | 37    | 36    | 40    | 44   | 44   | 43   |
| 水                   | 59    | 63    | 63    | 64    | 60    | 56   | 56   | 57   |
| 合計                  | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100  | 100  | 100  |

|        |       |     |     |    |     |     |     |     |     |
|--------|-------|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 粘度     | mPa・s | 7.6 | 6.8 | 7  | 6.8 | 8.2 | 7.2 | 7.6 | 7.1 |
| 動的表面張力 | mN/m  | 34  | 28  | 28 | 28  | 28  | 28  | 28  | 28  |
| 保存安定性  |       | A   | A   | A  | A   | A   | A   | A   | A   |

|             |   |      |   |   |   |      |   |   |   |
|-------------|---|------|---|---|---|------|---|---|---|
| ブラック画像濃度(往) |   | 1.27 |   |   |   | 1.30 |   |   |   |
| ブラック画像濃度(復) |   | 1.20 |   |   |   | 1.28 |   |   |   |
| 双方向色差       |   | B    |   |   |   | A    |   |   |   |
| カラーブリード     |   | A    |   |   |   | A    |   |   |   |
| 消泡性         | A | A    | A | A | A | A    | A | A | A |
| 吐出安定性       | A | A    | A | A | A | A    | A | A | A |

【0087】

10

20

30

【表 4】

|                     | 比較例1  |       |       |       | 比較例2 |       |       |       | 比較例3  |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                     | 製造例26 | 製造例27 | 製造例28 | 製造例29 | 製造例5 | 製造例27 | 製造例28 | 製造例29 | 製造例10 | 製造例30 | 製造例31 | 製造例32 |
| 調整例1の顔料分散液          | 8     |       |       |       | 8    |       |       |       | 8     |       |       |       |
| 調整例2の顔料分散液          |       | 6     |       |       |      | 6     |       |       |       | 6     |       |       |
| 調整例3の顔料分散液          |       |       | 6     |       |      |       | 6     |       |       |       | 6     |       |
| 調整例4の顔料分散液          |       |       |       | 5     |      |       |       | 5     |       |       |       | 5     |
| 調整例5の顔料分散液          |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |
| 調整例6の顔料分散液          |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |
| 調整例7の顔料分散液          |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |
| 調整例8の顔料分散液          |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |
| アクリル樹脂              |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |
| グリセリン               | 16    | 12    | 12    | 12    | 16   | 12    | 12    | 12    | 16    | 12    | 12    | 12    |
| トリエチレングリコール         |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |
| 1, 5-ペンタンジオール       |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |
| 1, 3-ブタンジオール        | 16    | 24    | 24    | 24    |      | 24    | 24    | 24    | 16    | 24    | 24    | 24    |
| プロピレングリコール          |       |       |       |       | 16   |       |       |       |       |       |       |       |
| 3-メチル-1, 3-ブタンジオール  |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |
| 2-メチル-2, 4-ペンタンジオール |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |
| 2-エチル-1,3-ヘキサンジオール  |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |
| ノニオン系               |       |       |       |       |      |       |       |       | 1     | 1     | 1     | 1     |
| フッ素系 (化学式1)         | 1     |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |
| フッ素系 (化学式2)         |       | 1     | 1     | 1     | 1    | 1     | 1     | 1     |       |       |       |       |
| フッ素系 (化学式3)         |       |       |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |
| 小計                  | 41    | 43    | 43    | 42    | 41   | 43    | 43    | 42    | 41    | 43    | 43    | 42    |
| 水                   | 59    | 57    | 57    | 58    | 59   | 57    | 57    | 58    | 59    | 57    | 57    | 58    |
| 合計                  | 100   | 100   | 100   | 100   | 100  | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| 粘度                  | 8.2   | 8.1   | 8.6   | 8.3   | 8.2  | 8.1   | 8.6   | 8.3   | 7.4   | 7.2   | 7.6   | 7.2   |
| 動的表面張力              | 27    | 26    | 26    | 26    | 27   | 26    | 26    | 26    | 35    | 36    | 36    | 36    |
| 保存安定性               | C     | C     | C     | C     | A    | C     | C     | C     | A     | A     | A     | A     |
| ブラック画像濃度(往)         |       | 1.30  |       |       |      | 1.30  |       |       |       | 1.25  |       |       |
| ブラック画像濃度(復)         |       | 1.15  |       |       |      | 1.20  |       |       |       | 1.12  |       |       |
| 双方向色差               |       | C     |       |       |      | C     |       |       |       | C     |       |       |
| カラーブリード             |       | C     |       |       |      | B     |       |       |       | C     |       |       |
| 消泡性                 | B     | B     | B     | B     | A    | B     | B     | B     | A     | A     | A     | A     |
| 吐出安定性               | C     | C     | C     | C     | A    | C     | C     | C     | A     | A     | A     | A     |

上記表 1～表 4 から分かるように、ブラック顔料インクに化学式 2 で表されるフッ素系界面活性剤を用いた実施例 2、5、8 では、双方向色差が 0.02 と最も優れた効果を奏する。化学式 3 で表されるフッ素系界面活性剤を用いた実施例 3、6 では、双方向色差が 0.04 であり、ノニオン系界面活性剤を用いた実施例 1、4、7 では、双方向色差が 0.05～0.07 である。

これに対し、カラーインクに化学式 1 で表されるフッ素系界面活性剤を用いない比較例 1～3 では、比較例 2 のように、ブラック顔料インクに最も好ましい化学式 2 で表されるフッ素系界面活性剤を用いた比較例 2 であっても、満足できる双方向色差は得られない。

なお、上記比較例 1 で用いた製造例 26 と、前述した特許文献 3 の製造例 8 とは、組成が類似しているにも関わらず、保存安定性の結果が異なっているが、これは、保存安定性の条件が、特許文献 3 では「50℃で3週間保存」であるのに対し、本願では「65℃環境で1ヶ月間保存」という厳しい条件であることによる。つまり、表面に親水性基を有し分散剤なしで水に分散可能なカーボンブラックに対し、化学式 1 で表されるフッ素系界面活性剤は、本願が想定するような厳しい環境下では増粘・凝集を引き起こすということである。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図 1】先に打ったインク滴が紙面表面近くに留まり、次に打ったインク滴が内部に浸透する様子を示す図。(A) 先に打ったインク滴の状態、(B) 後に打ったインク滴が内部に浸透した状態。

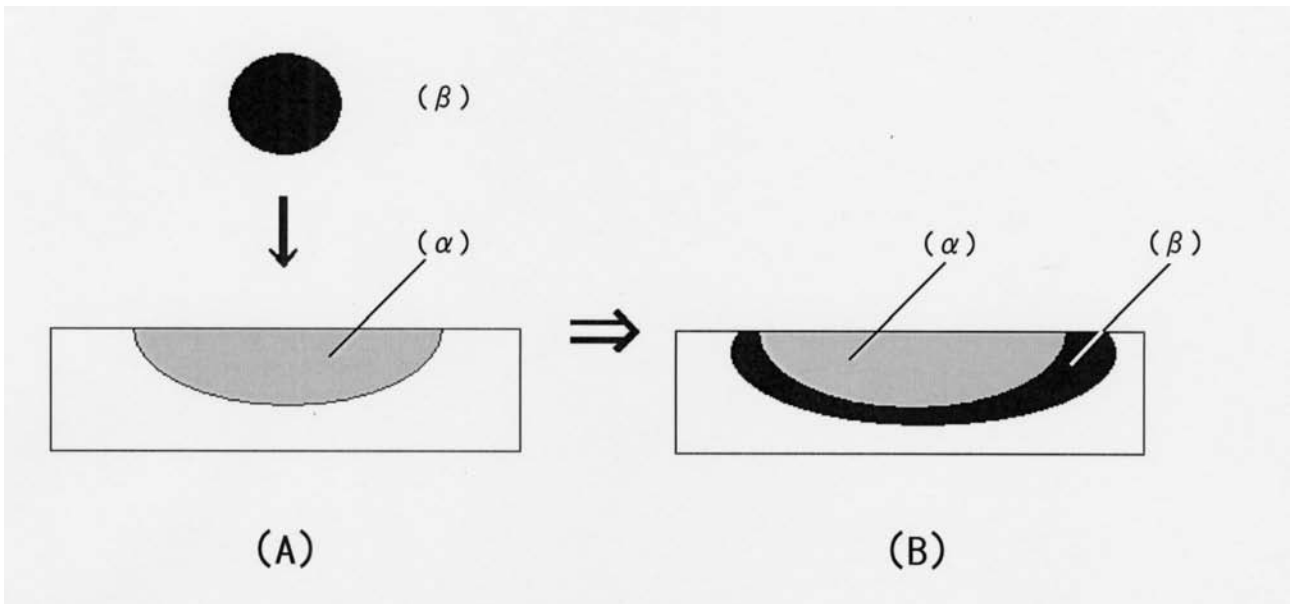
【符号の説明】

【0090】

( $\alpha$ ) 先に打ったインク滴

( $\beta$ ) 後に打ったインク滴

【図 1】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H186 AA05 BA10 DA14 FA18 FB07 FB10 FB11 FB16 FB17 FB22  
FB25 FB29 FB48 FB50 FB54 FB55 FB58  
4J039 AD09 AD10 AD22 AE07 BA04 BC07 BC09 BC10 BC12 BD02  
BE01 BE22 CA06 EA19 EA42 EA43 EA48 GA24