

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6759073号
(P6759073)

(45) 発行日 令和2年9月23日 (2020.9.23)

(24) 登録日 令和2年9月4日 (2020.9.4)

(51) Int. Cl.

F I

C09D 11/38 (2014.01)
B41J 2/01 (2006.01)
B41J 2/05 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)

C O 9 D 11/38
 B 4 1 J 2/01 5 O 1
 B 4 1 J 2/05
 B 4 1 M 5/00 1 2 O

請求項の数 12 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2016-227405 (P2016-227405)
 (22) 出願日 平成28年11月24日 (2016.11.24)
 (65) 公開番号 特開2017-119831 (P2017-119831A)
 (43) 公開日 平成29年7月6日 (2017.7.6)
 審査請求日 令和1年11月20日 (2019.11.20)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-255629 (P2015-255629)
 (32) 優先日 平成27年12月28日 (2015.12.28)
 (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 小嶋 洋二郎
 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 根岸 ゆう子
 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

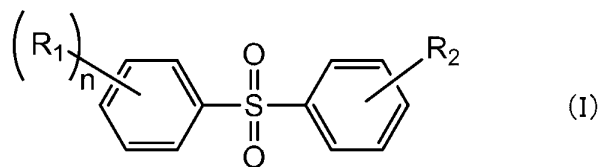
(54) 【発明の名称】 インク、インクカートリッジ、及びインクジェット記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

自己分散顔料を含有する、熱エネルギーの作用により記録ヘッドから吐出されるインク
 ジェット記録方式に用いられる水性インクであって、

下記一般式 (I) で表される化合物を含有することを特徴とする水性インク。



10

(前記一般式 (I) 中、 R_1 は、それぞれ独立に、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、又はホスホン酸基を表し、 R_2 は、水素原子又はアルキル基を表し、 n は 1 乃至 5 の整数を表す)

【請求項 2】

前記一般式 (I) 中、 R_1 が、カルボン酸基である請求項 1 に記載の水性インク。

【請求項 3】

前記自己分散顔料が、顔料の粒子表面に他の原子団を介してアニオン性基が結合した自己分散顔料である請求項 1 又は 2 に記載の水性インク。

【請求項 4】

20

前記アニオン性基が、カルボン酸基である請求項 3 に記載の水性インク。

【請求項 5】

前記自己分散顔料が、顔料の粒子表面にフタル酸基が結合した自己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】

前記自己分散顔料の表面電荷量 (mmol/g) が、 0.025 mmol/g 以上 1.000 mmol/g 以下である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 7】

前記一般式 (I) で表される化合物に由来するスルホニル基の濃度 (mmol/kg) が、 0.03 mmol/kg 以上 4.00 mmol/kg 以下である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

10

【請求項 8】

前記自己分散顔料の顔料種が、カーボンブラックである請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 9】

前記自己分散顔料の含有量 (質量%) が、インク全質量を基準として、 0.10 質量% 以上 15.00 質量% 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】

さらに、(i) アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、及び有機アンモニウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のカチオン、及び、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 HCOO^- 、 $(\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{COOH}(\text{COO}^-)$ 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、及び H_2PO_4^- からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアニオンが結合して構成される塩、及び、(ii) 比誘電率が 32 以下の水溶性有機溶剤、の少なくとも一方を含有する請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

20

【請求項 11】

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、

前記インクが、請求項 1 乃至 10 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。

30

【請求項 12】

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 10 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、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。

40

【背景技術】

【0002】

近年、技術の進化によりインクジェット記録装置の記録速度が飛躍的に高まっており、レーザー記録装置の代替としてビジネス文書印刷の分野にも徐々に導入されている。インクジェット記録装置で普通紙などの記録媒体に画像を記録する際に用いるテキスト用インクとしては、光学濃度の高さを考慮して、自己分散顔料を色材として含有する水性インクが主に用いられている。

【0003】

熱エネルギーの作用によりインクを吐出する方式の記録ヘッドは吐出口数が多いため、記録速度などの点において有用である。但し、ビジネス文書を印刷する分野では記録の頻

50

度や記録量が多いため、熱エネルギーを利用する吐出方式では、コゲの発生をこれまで以上に高いレベルで抑制する必要がある。インクジェット方式により安定して吐出させるべく、例えば、フェニルスルホニルフェニル構造を有するビニル系分散樹脂を含有するインクが提案されている（特許文献１）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特開２００８－１４４０３３号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【０００５】

しかし、本発明者らの検討の結果、自己分散顔料を色材として用いた水性インクの場合、従来有効であるとされていた種々の添加剤は、熱エネルギーの作用によりインクを吐出する方式に適用すると必ずしも有効ではないことが判明した。

【０００６】

したがって、本発明の目的は、自己分散顔料を色材として含有し、熱エネルギーの作用により記録ヘッドから吐出されるインクジェット記録方式に用いられる場合に、コゲの発生が抑制され、高品質の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。

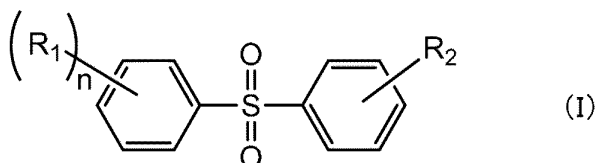
20

【課題を解決するための手段】

【０００７】

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、自己分散顔料を含有する、熱エネルギーの作用により記録ヘッドから吐出されるインクジェット記録方式に用いられる水性インクであって、下記一般式（Ⅰ）で表される化合物を含有することを特徴とする水性インクが提供される。

【０００８】



30

（前記一般式（Ⅰ）中、 R_1 は、それぞれ独立に、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、又はホスホン酸基を表し、 R_2 は、水素原子又はアルキル基を表し、 n は１乃至５の整数を表す）

【発明の効果】

【０００９】

本発明によれば、自己分散顔料を色材として含有し、熱エネルギーの作用により記録ヘッドから吐出されるインクジェット記録方式に用いられる場合に、コゲの発生が抑制され、高品質の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、この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ができる。

40

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【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】

50

【0011】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。なお、本発明においては、塩や塩型のアニオン性基は、インク中でイオンに解離して存在し得るが、便宜上、「塩」や「アニオン性基」と表現する。また、自己分散顔料及びインクジェット用の水性インクのことを、単に「顔料」及び「インク」と記載することがある。本明細書における各種の物性値は、特に断りのない限り常温（25）における値である。また、本発明のインクは水性インクであるので、本発明における「mmol/kg」の単位は、インクの比重を「1g/mL」として算出している。

【0012】

本発明者らは、自己分散顔料を色材として用いた場合であっても、一般式（I）で表される化合物をインクに含有させることにより、コゲの発生が抑制されることを見出した。このような効果が得られるメカニズムについて、本発明者らは以下のように推測している。

10

【0013】

熱エネルギーを利用してインクを吐出する記録ヘッドの場合、熱エネルギーがヒータに加えられると、顔料などの成分が熱により変性したり、酸化されたりする。このような変性や酸化などによって生じた物質がヒータ上に付着してコゲが発生する。コゲの発生を抑制すべく、熱の作用や酸化を抑制するなどの対策が従来検討されている。このような対策の一つとして、樹脂分散顔料を色材として用いるといった手法がある。しかし、樹脂分散顔料を用いると、画像の光学濃度が損なわれやすい。

20

【0014】

そこで、本発明者らは、自己分散顔料を色材として用いたインクにおいてもコゲの発生を抑制しうる手法について検討した。その結果、一般式（I）で表される化合物をインクに含有させることで、顔料に対する熱の作用や顔料の酸化が抑制され、コゲの発生が抑制されることを見出した。

【0015】

一般式（I）で表される化合物は、スルホニル基の両側にベンゼン環を有する。そして、一方のベンゼン環にはアニオン性基が置換しており、他方のベンゼン環は非置換であるか、又はアルキル基が置換している。このため、アニオン性基が置換した一方のベンゼン環は親水性が高く、他方のベンゼン環は親水性が低い。すなわち、一般式（I）で表される化合物は、スルホニル基の両側に位置するベンゼン環の親水性が大きく異なっている。したがって、一般式（I）で表される化合物は、疎水性である自己分散顔料の粒子表面、及び自己分散顔料の親水性基のいずれに対しても親和性を有するので、自己分散顔料の近傍に存在することができる。そして、一般式（I）で表される化合物が自己分散顔料に対する熱の作用を緩和し、コゲの発生を抑制すると推測される。さらに、一般式（I）で表される化合物の芳香族スルホニル基は、共鳴安定化のためにラジカルを捕捉する作用を示すため、自己分散顔料の酸化を抑制し、コゲの発生を抑制することができると考えられる。

30

【0016】

以上のように、本発明のインクは、自己分散顔料を色材として用いたインクであるため、染料や樹脂分散顔料を用いたインクでは達成困難な、ビジネス文書などに要求される優れた光学濃度に対する要求に応えることができる。さらに、特定の成分を含有させたインクであるため、コゲの発生を有効に抑制することができる。

40

【0017】

<水性インク>

本発明の水性インクは、自己分散顔料、及び一般式（I）で表される化合物を含有する、熱エネルギーの作用により記録ヘッドから吐出されるインクジェット記録方式に用いられるインクジェット用の水性インクである。なお、本発明のインクは、いわゆる「硬化型インク」である必要はない。したがって、本発明のインクは、外部エネルギーの付加により重合しうる重合性モノマーなどの化合物を含有しなくてもよい。以下、本発明のインク

50

を構成する各成分やインクの物性について詳細に説明する。

【0018】

(自己分散顔料)

本発明のインクに含有させる自己分散顔料は、顔料の粒子表面に官能基が結合しているものであり、より具体的には、顔料の粒子表面に直接又は他の原子団を介してアニオン性基が結合しているものである。

【0019】

〔官能基〕

顔料の粒子表面に結合する官能基は、アニオン性基、又は他の原子団とアニオン性基とが結合した基である。アニオン性基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基などを挙げることができる。これらのアニオン性基は塩を形成していてもよい。アニオン性基が塩を形成している場合、これらの各基のプロトンの少なくとも1つがカチオンに置換されている。カチオンとしては、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、及び有機アンモニウムイオンなどを挙げることができる。アルカリ金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのイオンを挙げることができる。有機アンモニウムイオンとしては、モノ乃至トリアルキルアミンなどの脂肪族アミン；モノ乃至トリアルカノールアミンなどの脂肪族アルコールアミンのカチオンやその塩を挙げることができる。アニオン性基は、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩型、又はアンモニウム塩型であることが特に好ましい。

【0020】

他の原子団としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基などのアルキレン基；フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナントレニレン基、ピフェニレン基などのアリーレン基；ピリジレン基、イミダゾリレン基、ピラゾリレン基、ピリジニレン基、チエニレン基、チアゾリレン基などのヘテロアリーレン基；カルボニル基；カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、リン酸エステル基、ホスホン酸エステル基などのエステル基；イミノ基；アミド基；スルホニル基；エーテル基などを挙げることができる。また、これらの基を組み合わせた基であってもよい。顔料の粒子表面にアニオン性基が直接結合した自己分散顔料よりも、顔料の粒子表面に他の原子団を介してアニオン性基が結合した自己分散顔料を用いることが好ましい。顔料の粒子表面が多様な環境を有しているために、粒子表面に直接結合したアニオン性基も多様な性質を持つこととなり、容易に酸化を受けやすい状態となっているアニオン性基が生成されやすい。このため、顔料の粒子表面にアニオン性基が直接結合した自己分散顔料は、結果として、酸化を受けやすい自己分散顔料となる場合があるためである。加えて、顔料の粒子表面に他の原子団を介してアニオン性基が結合した自己分散顔料は、記録される画像の光学濃度をさらに向上させることができるというメリットもあるため、好適に使用することができる。

【0021】

自己分散顔料は、顔料の粒子表面に他の原子団を介してアニオン性基が結合した自己分散顔料であることが好ましい。なかでも、顔料の粒子表面に結合している官能基が、フタル酸基であることが特に好ましい。

【0022】

〔顔料種と物性値〕

自己分散顔料を構成する顔料(顔料種)としては、例えば、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタンなどの無機顔料；アゾ、フタロシアニン、キナクリドンなどの有機顔料などを用いることができる。なかでも、カーボンブラックや有機顔料を用いることが好ましく、他の顔料に比して粒子表面の反応活性点がより多く、官能基の導入量を高めやすいため、カーボンブラックを用いることが特に好ましい。カーボンブラックとしては、ファーンズブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラックなどいずれのカーボンブラックも使用することができる。

【0023】

カーボンブラックのDBP吸油量は、50mL/100g以上200mL/100g以

10

20

30

40

50

下であることが好ましい。なかでも、 $120\text{ mL} / 100\text{ g}$ 以上 $170\text{ mL} / 100\text{ g}$ 以下であることがさらに好ましく、 $120\text{ mL} / 100\text{ g}$ 以上 $150\text{ mL} / 100\text{ g}$ 以下であることが特に好ましい。カーボンブラックのDBP吸油量は、JIS K6221やASTM D 2414に準拠した方法により測定することができる。これらの方法は、 100 g のカーボンブラックに攪拌下でフタル酸ジブチルを滴下し、トルクが最大となった時点でのフタル酸ジブチルの添加量を測定する方法である。

【0024】

BET法によるカーボンブラックの比表面積は、 $100\text{ m}^2 / \text{g}$ 以上 $600\text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であることが好ましい。カーボンブラックのBET法による比表面積は、JIS K6217やASTM D6556などに準拠した方法により測定することができる。これらの方法は、脱気したカーボンブラックを液体窒素に浸漬し、平衡に至った際のカーボンブラックの粒子表面に吸着している窒素量を測定する方法である。

10

【0025】

カーボンブラックの一次粒子径は、 10 nm 以上 40 nm 以下であることが好ましい。カーボンブラックは、通常、複数の一次粒子がブドウの房のように立体的に連なった状態で存在する。一次粒子径とは、1つの粒子を形成する最小単位のカーボンブラック（一次粒子）の粒子径を意味する。カーボンブラックの一次粒子径は、透過型又は走査型の電子顕微鏡により、粒子を形成する最小単位のカーボンブラックの粒子径を 100 点程度観察して測定し、その算術平均値として求めることができる。

【0026】

カーボンブラックの平均粒子径は、 50 nm 以上 200 nm 以下であることが好ましい。カーボンブラックの平均粒子径とは、通常存在する形態としてのカーボンブラックの粒子径を意味する。本発明においては、体積基準の粒子径分布の 50% 累積値 $[D_{50}(\text{nm})]$ として、動的光散乱方式の粒度分布測定装置などを用いて測定することができる。

20

【0027】

また、有機顔料の一次粒子径は、 50 nm 以上 150 nm 以下であることが好ましい。さらに、有機顔料の平均粒子径は、 50 nm 以上 250 nm 以下であることが好ましい。有機顔料の一次粒子径及び平均粒子径の定義は、いずれもカーボンブラックの一次粒子径及び平均粒子径の定義と同様である。

【0028】

コロイド滴定による表面電荷量の測定は、顔料の粒子径が極端に大きすぎる場合や小さすぎる場合には、その影響を受けることがある。測定精度を高めつつ、インクジェット用のインクとしての吐出特性を高いレベルで得るためには、顔料の平均粒子径 (D_{50}) が 60 nm 以上 120 nm 以下であることが好ましい。また、顔料の D_{90} （体積基準の粒子径分布の 90% 累積値）は、 100 nm 以上 300 nm 以下であることが好ましい。

30

【0029】

〔含有量〕

インク中の自己分散顔料の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、 0.10 質量％以上 15.00 質量％以下であることが好ましく、 1.00 質量％以上 10.00 質量％以下であることがさらに好ましい。

40

【0030】

〔自己分散顔料の製造方法〕

自己分散顔料の製造方法は、酸化タイプと表面修飾タイプに大別される。本発明の水性インクに用いる自己分散顔料は、どのような方法によって製造された自己分散顔料であってもよい。

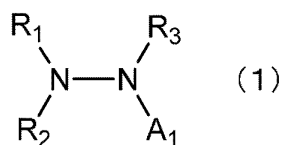
【0031】

酸化タイプの自己分散顔料の製造方法としては、次亜塩素酸などの酸化剤を用いて顔料を酸化する方法；水中でオゾンを用いて顔料を酸化する方法；及びオゾン処理の後に酸化剤により顔料を酸化する方法などを挙げることができる。また、表面修飾タイプの自己分散顔料の製造方法としては、ジアゾニウム塩を生じさせる化合物、ジアゼン化合物、置

50

換トリアジン化合物、又はアニオン性基を有する化合物を処理剤として用いて、顔料を化学的に処理する方法を挙げることができる。処理剤として用いられる上記のアニオン性基を有する化合物としては、下記一般式(1)、(2)、及び(3)で表される化合物などがある。但し、酸化によって自己分散顔料を製造する場合、顔料の粒子表面を酸化する過程でアルデヒドやケトンなどの酸化されやすい官能基が生じやすい。このため、表面修飾タイプの製造方法により得られる自己分散顔料を用いることが好ましい。特に、この方法は、顔料の粒子表面に他の原子団を介してアニオン性基が結合した自己分散顔料を効率よく製造し得る観点からも好適である。

【0032】

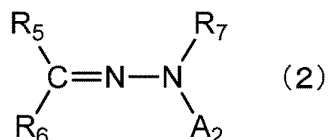


10

(前記一般式(1)中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基、カルボン酸エステル基、又は $-S(=O)_2-$ R_4 を表し、 R_1 、 R_2 、及び R_3 の全てが同時に水素原子となることはない。 R_4 は、ヒドロキシ基、又は脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基を表す。 A_1 は、カルボン酸基；スルホン酸基；リン酸基；ホスホン酸基；又は脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基に、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、及びホスホン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の親水性基が置換した基を表す)

20

【0033】



(前記一般式(2)中、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アシル基、カルボン酸エステル基、アリーロキシ基、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、又はホスホン酸基を表し、 R_5 及び R_6 が同時に水素原子となることはない。 R_7 は、水素原子、脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基、又はカルボン酸エステル基を表す。 A_2 は、カルボン酸基；スルホン酸基；リン酸基；ホスホン酸基；又は脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基に、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、及びホスホン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の親水性基が置換した基を表す)

30

【0034】



40

(前記一般式(3)中、 R_8 は、シアノ基；又はエステル基、エーテル基、チオエーテル基、ケトン基、及びスルホニル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基と、脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基と、が結合した原子団を表し、 A_3 は、脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基に、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、及びホスホン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の親水性基が置換した基を表す)

【0035】

一般式(1)、(2)、及び(3)における脂肪族基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基を挙げることができる。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基は、直鎖、分岐鎖、及び環状のいずれであってもよい。直鎖及び分岐鎖のアルキル基、アル

50

ケニル基、アルキニル基の炭素数は1乃至12程度であることが好ましい。また、環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基は、単環及び複合環のいずれであってもよく、環を構成する元素数は3乃至8程度であることが好ましい。脂肪族基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの直鎖飽和アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、2-エチルヘキシル基などの分岐鎖飽和アルキル基；エテニル基、プロペニル基、ブテニル基などのアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基などのアルキニル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの環状脂肪族基；などを挙げることができる。脂肪族基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；ヒドロキシ基；などの置換基を有していてもよい。

10

【0036】

一般式(1)、(2)、及び(3)における芳香族基としては、アリール基、ヘテロアリール基を挙げることができる。アリール基やヘテロアリール基は、単環及び複合環のいずれであってもよく、環を構成する元素数は3乃至8程度であることが好ましい。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ピフェニル基などを挙げることができる。また、ヘテロアリール基としては、ピリジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジニル基、チエニル基、チアゾリル基などを挙げることができる。これらのなかでも、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ピフェニル基、ピリジニル基などが好ましく、フェニル基、ナフチル基などがさらに好ましい。

20

【0037】

一般式(1)、(2)、及び(3)における脂肪族基及び芳香族基を有する基としては、上記で挙げたような各基が直接、又は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ などの一般的なリンカー構造を介して結合した基を挙げることができる。官能基の親水性を高めるためには、脂肪族基及び芳香族基を有する基に、リンカー構造を持たせることがさらに好ましい。

【0038】

一般式(1)及び(2)におけるカルボン酸エステル基は、カルボン酸のエステル結合 $-C(=O)-O-$ に、上記で挙げたような脂肪族基が結合した基である。カルボン酸エステル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニル基、 i -プロポキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基などを挙げることができる。カルボン酸エステル基は、反応の過程でエステルが加水分解し、対応する親水性基(塩や無水物となることもある)の形態となることがある。エステルの加水分解は、酸やアルカリの存在下で加熱や攪拌を行うと生じやすい。

30

【0039】

一般式(2)における R_5 及び R_6 のうち、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アシル基、及びアリールオキシ基について説明する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などを挙げることができる。アルコキシ基は、エーテル結合($-O-$)に上記で挙げたような脂肪族基が結合した基である。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 t -ブトキシ基などを挙げることができる。チオアルコキシ基は、チオエーテル結合($-S-$)に上記で挙げたような脂肪族基が結合した基である。チオアルコキシ基としては、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオ n -プロポキシ基、チオ i -プロポキシ基、チオ n -ブトキシ基、チオ t -ブトキシ基などを挙げることができる。アシル基は、カルボニル結合($-C(=O)-$)に上記で挙げたような脂肪族基が結合した基である。アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、 n -プロピオニル基、 i -プロピオニル基などを挙げることができる。アリールオキシ基は、エーテル結合($-O-$)に上記で挙げたような芳香族基が結合した基である。アリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基などを挙げることができる。

40

【0040】

50

一般式(1)、(2)、及び(3)における親水性基は、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、及びホスホン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種である。これらの親水性基は、化学的に可能な限りにおいて、塩、無水物などの形態であってもよい。カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、及びホスホン酸基が塩を形成している場合、これらの各基のプロトンの少なくとも1つがカチオンに置換されている。カチオンとしては、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、及び有機アンモニウムイオンなどを挙げることができる。アルカリ金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのイオンを挙げることができる。有機アンモニウムイオンとしては、モノ乃至トリアルキルアミンなどの脂肪族アミン；モノ乃至トリアルカノールアミンなどの脂肪族アルコールアミンのカチオンやその塩を挙げることができる。水性インク中では塩はイオンに解離して存在するが、便宜上、「塩」と表現する。

10

【0041】

一般式(1)、(2)、及び(3)で表される化合物における、親水性基の置換数は、脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基に存在する水素原子の数と理論上は等しい。例えば、親水性基の置換数は、メチル基では1～3、エチル基では1～5、フェニル基では1～5、ナフチル基では1～7、アントラセニル基では1～9、ピリジル基では1～4である。構造にもよるが、実際には、脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基の1つ当たりに1～2個の親水性基を置換させれば、顔料を自己分散化することができる。

【0042】

20

〔表面電荷量〕

顔料の粒子表面に直接又は他の原子団を介して結合しているアニオン性基の量は、自己分散顔料の表面電荷量として測定することができる。表面電荷量は、電位差を利用したコロイド滴定により測定することができる。表面電荷量の値が大きいほどアニオン性基が多く、小さいほどアニオン性基が少ないことを意味する。自己分散顔料の表面電荷量は、自己分散顔料の固形分1g当たりの量である。後述する実施例においては、流動電位滴定ユニット(PCD-500)を搭載した電位差自動滴定装置(商品名「AT-510」、京都電子工業製)を使用し、電位差を利用したコロイド滴定により、顔料分散液中の自己分散顔料の表面電荷量を測定した。滴定試薬としては、メチルグリコールキトサンを用いた。なお、インクから適切な方法により抽出した自己分散顔料を用いて表面電荷量を測定することも可能である。

30

【0043】

自己分散顔料の表面電荷量(mmol/g)は、 0.025 mmol/g 以上 1.000 mmol/g 以下であることが好ましい。表面電荷量が 0.025 mmol/g 未満であると、顔料の粒子表面に結合している官能基が少なく、疎水性である粒子表面が露出している部分が多くなりすぎる。このため、親水性である一般式(I)で表される化合物が顔料の粒子表面に接近しにくくなり、熱遮蔽効果や、粒子表面の近傍に存在する酸素による酸化を抑制する効果が低下する場合がある。一方、表面電荷量が 1.000 mmol/g 超であると、顔料の粒子表面に結合している官能基が多く、アニオン性基も多くなる。このため、電荷を有する一般式(I)で表される化合物が顔料の粒子表面に接近しにくくなり、熱遮蔽効果や、粒子表面の近傍に存在する酸素による酸化を抑制する効果が低下する場合がある。

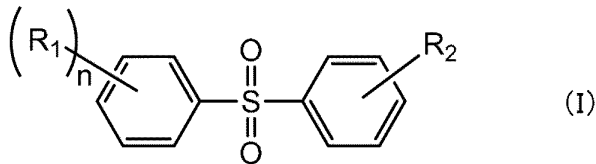
40

【0044】

(一般式(I)で表される化合物)

本発明の水性インクは、下記一般式(I)で表される化合物を含有する。

【0045】



(前記一般式(I)中、 R_1 は、それぞれ独立に、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、又はホスホン酸基を表し、 R_2 は、水素原子又はアルキル基を表し、 n は1乃至5の整数を表す)

【0046】

10

一般式(I)中、 R_1 で表されるスルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、又はホスホン酸基は、いずれも塩を形成していてもよい。塩としては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、及び有機アンモニウム塩などを挙げることができる。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどを挙げることができる。有機アンモニウムとしては、メチルアミン、エチルアミンなどの炭素数1以上3以下のアルキルアミン類；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、モノイソプロパノールアミン、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などの炭素数1以上4以下のモノ、ジ又はトリアルカノールアミン類などを挙げることができる。一般式(I)で表される化合物の R_1 は、酸型、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩型、又はアンモニウム塩型であることが特に好ましい。 n は、1乃至3の整数であることが好ましく、1又は2であることがさらに好ましい。

20

【0047】

一般式(I)中、 R_2 で表されるアルキル基の炭素数は1以上3以下であることが好ましい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基を挙げることができる。なかでも、メチル基が好ましい。

【0048】

一般式(I)で表される化合物の好適例を遊離酸型で表すと、以下に示す化合物1~26を挙げることができる。本発明においては、一般式(I)の構造及びその定義に含まれるものであれば、一般式(I)で表される化合物は以下に示す化合物に限定されない。一般式(I)で表される化合物は、以下に示す化合物のなかでも、化合物9~26が好ましく、化合物10及び15がさらに好ましい。

30

【0049】

表1：一般式(I)で表される化合物の
具体例

	R_1	n	R_2
化合物1	SO_3H	1	H
化合物2	SO_3H	2	H
化合物3	SO_3H	3	H
化合物4	SO_3H	4	H
化合物5	SO_3H	1	CH_3
化合物6	SO_3H	2	CH_3
化合物7	SO_3H	3	CH_3
化合物8	SO_3H	4	CH_3
化合物9	$COOH$	1	H
化合物10	$COOH$	2	H
化合物11	$COOH$	3	H
化合物12	$COOH$	4	H
化合物13	$COOH$	5	H
化合物14	$COOH$	1	CH_3
化合物15	$COOH$	2	CH_3
化合物16	$COOH$	3	CH_3
化合物17	$COOH$	4	CH_3
化合物18	$COOH$	5	CH_3
化合物19	PO_3H_2	1	H
化合物20	PO_3H_2	2	H
化合物21	PO_3H_2	3	H
化合物22	PO_3H_2	4	H
化合物23	PO_3H_2	1	CH_3
化合物24	PO_3H_2	2	CH_3
化合物25	PO_3H_2	3	CH_3
化合物26	PO_3H_2	4	CH_3

【0050】

自己分散顔料への一般式(I)で表される化合物の親和性が高いと、顔料の粒子表面により接近して存在しやすくなり、コゲの発生をより高いレベルで抑制することができる。このため、自己分散顔料の官能基が、他の原子団として芳香族基を有することが好ましい。さらに、顔料の粒子表面に結合している官能基が、フタル酸基であることが特に好ましい。一般式(I)で表される化合物もベンゼン環を有するため、このような組み合わせとすることで、自己分散顔料の官能基と、一般式(I)で表される化合物とが、共通する構造を有することとなり、高い親和性を示すようになる。特に、一般式(1)中の R_1 が置換したベンゼン環は、自己分散顔料の官能基(顔料の粒子表面に結合した官能基)と同一の構造であることが好ましい。例えば、自己分散顔料の粒子表面に結合している官能基がフタル酸基であり、一般式(I)中の R_1 がカルボン酸基、nが2であることが好ましい。

【0051】

インク中の一般式(I)で表される化合物の含有量は、分子量によっても好適な範囲が異なるため、スルホニル基の濃度で規定することが好ましい。具体的には、インク中の一般式(I)で表される化合物に由来するスルホニル基の濃度($mmol/kg$)は、0.

10

20

30

40

50

0.3 mmol/kg以上4.00 mmol/kg以下であることが好ましい。一般式(I)で表される化合物に由来するスルホニル基の濃度が0.03 mmol/kg未満であると、コゲの発生を抑制する効果がやや低下する場合がある。一方、一般式(I)で表される化合物に由来するスルホニル基の濃度が4.00 mmol/kg超であると、一般式(I)で表される化合物のそのものによりコゲが生じやすくなることがあり、コゲの発生を抑制する効果がやや低下する場合がある。なお、一般式(I)で表される化合物は1分子に1つのスルホニル基を有する。したがって、インク中の一般式(I)で表される化合物に由来するスルホニル基の濃度(mmol/kg)は、インク中の一般式(I)で表される化合物の濃度(mmol/kg)に等しい。

【0052】

一般式(I)で表される化合物は、常法により合成することができる。例えば、 R_1 が置換したベンゼン環に相当する化合物、及び必要に応じてアルキル基が置換したベンゼンスルフィン酸化合物と、必要に応じて水酸化カリウムなどのアルカリ剤とを、水などの液媒体中で混合する。さらに、必要に応じて加熱しながら攪拌し、脱水反応を生じさせる。その後、液体クロマトグラフィーなどの手法により適宜単離及び精製すれば、目的物である一般式(I)で表される化合物を得ることができる。一般式(I)で表される化合物は、上記方法により合成されたものに限らず、市販の化合物を用いることもできる。

【0053】

(その他の塩、比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤)

水性インクには、(i)一般式(I)で表される化合物以外の塩(以下、「その他の塩」とも記す)や、(ii)比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤を含有させることができる。その他の塩をさらに含有させることで、インク中のイオン濃度が高まるため、自己分散顔料は緩い凝集体を形成する。また、比誘電率が低い水溶性有機溶剤は、自己分散顔料のアニオン性基のイオン解離を抑制する作用を示す。インク中には水が存在するため、自己分散顔料は凝集こそしないものの、緩い凝集体を形成する。その他の塩や、比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤をインクに含有させることで、結果として自己分散顔料の見かけの表面積が減少する。このため、一般式(I)で表される化合物による、自己分散顔料の熱による変性や酸化を抑制する作用が高まり、コゲの発生をより効果的に抑制することができる。加えて、その他の塩や、比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤は、記録される画像の光学濃度をさらに向上させることができるというメリットもあるため、好適に使用

【0054】

(その他の塩)

その他の塩としては、以下に挙げるようなカチオン及びアニオンが結合して構成されるものを挙げることができる。カチオンは、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、及び有機アンモニウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種である。また、アニオンは、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 $HCOO^-$ 、 $(COO^-)_2$ 、 $COOH(COO^-)$ 、 CH_3COO^- 、 $C_2H_4(COO^-)_2$ 、 $C_6H_5COO^-$ 、 $C_6H_4(COO^-)_2$ 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、及び $H_2PO_4^-$ からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

【0055】

アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどを挙げるができる。また、有機アンモニウムイオンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミンなどの炭素数1以上3以下のアルキルアミン類；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などの炭素数1以上4以下のアルカノールアミン類；などのカチオンを挙げるができる。

【0056】

カチオンとアニオンとが結合して構成される塩としては、例えば、1価のカチオンを(M_2)として表すと、(M_2)Cl、(M_2)Br、(M_2)I、(M_2)ClO、(M_2)ClO₂、(M_2)ClO₃、(M_2)ClO₄、(M_2)NO₂、(M_2)NO₃、(M_2)₂SO₄

、 $(M_2)_2CO_3$ 、 $(M_2)HCO_3$ 、 $HCOO(M_2)$ 、 $(COO(M_2))_2$ 、 $COOH(COO(M_2))$ 、 $CH_3COO(M_2)$ 、 $C_2H_4(COO(M_2))_2$ 、 $C_6H_5COO(M_2)$ 、 $C_6H_4(COO(M_2))_2$ 、 $(M_2)_3PO_4$ 、 $(M_2)_2HPO_4$ 、 $(M_2)H_2PO_4$ を挙げることができる。なかでも、酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸アンモニウム、クエン酸三ナトリウム、フタル酸カリウム、フタル酸アンモニウムなどが好ましい。

【0057】

インク中のその他の塩の濃度 ($mmol/kg$) は、インク全質量を基準として、 $2.00mmol/kg$ 以上 $100.00mmol/kg$ 以下であることが好ましく、 $5.00mmol/kg$ 以上 $20.00mmol/kg$ 以下であることがさらに好ましい。上記のその他の塩以外にも、アミノ酸類、タウリン、ベタイン化合物などの分子内塩を用いてもよい。

10

【0058】

〔比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤〕

水性インク中の比誘電率が32以下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、 0.50 質量% 以上 20.00 質量% 以下であることが好ましく、 2.00 質量% 以上 8.00 質量% 以下であることがさらに好ましい。

【0059】

水溶性有機溶剤や水の比誘電率は、誘電率計 (例えば、商品名「BI-870」(BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORPORATION製) など) を用いて、周波数 $10kHz$ の条件で測定することができる。なお、温度 25 で固体の水溶性有機溶剤の比誘電率は、 50 質量% 水溶液の比誘電率を測定し、下記式 (A) から算出した値とする。通常「水溶性有機溶剤」とは液体を意味するが、本発明においては、 25 (常温) で固体であるものも水溶性有機溶剤に含めることとする。

20

$$\epsilon_{sol} = 2.50\% - \epsilon_{water} \cdots (A)$$

ϵ_{sol} : 25 で固体の水溶性有機溶剤の比誘電率

50% : 25 で固体の水溶性有機溶剤の 50 質量% 水溶液の比誘電率

ϵ_{water} : 水の比誘電率

【0060】

水性のインクに汎用な 25 で固体の水溶性有機溶剤の具体例としては、 $1,6$ -ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、エチレン尿素、尿素、数平均分子量 $1,000$ のポリエチレングリコールなどを挙げることができる。

30

【0061】

25 で固体の水溶性有機溶剤の比誘電率を 50 質量% 水溶液の比誘電率から算出する理由は、以下に示す通りである。 25 で固体の水溶性有機溶剤のうち、水性インクの構成成分となりうるものには、 50 質量% を超える高濃度水溶液の調製が困難なものがある。一方、 10 質量% 以下の低濃度水溶液では水の比誘電率が支配的となり、水溶性有機溶剤の確からしい (実効的な) 比誘電率の値を得ることは困難である。そこで、本発明者らが検討を行ったところ、インクに用いる 25 で固体の水溶性有機溶剤のほとんどが、測定対象となる水溶液を調製可能であり、かつ、算出される比誘電率も本発明の効果と整合することが判明した。以上の理由により、本発明においては 50 質量% 水溶液の比誘電率から、 25 で固体の水溶性有機溶剤の比誘電率を算出して用いることとした。 25 で固体の水溶性有機溶剤であっても、水への溶解度が低く、 50 質量% 水溶液を調製できないものについては、飽和濃度の水溶液を利用し、上記の ϵ_{sol} を算出する場合に準じて算出した比誘電率の値を便宜的に用いる。

40

【0062】

比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤の具体例としては、 N -メチル- 2 -ピロリドン (32)、トリエタノールアミン (32)、ジエチレングリコール (32)、 $1,4$ -ブタンジオール (31)、 $1,3$ -ブタンジオール (30)、 $1,2$ -プロパンジオール (29)、 $1,2,6$ -ヘキサントリオール (29)、 2 -メチル- $1,3$ -プロパンジオ

50

ール(28)、2-ピロリドン(28)、1,5-ペンタンジオール(27)、3-メチル-1,3-ブタンジオール(24)、3-メチル-1,5-ペンタンジオール(24)、エタノール(24)、1-(ヒドロキシメチル)-5,5-ジメチルヒダントイン(24)、トリエチレングリコール(23)、テトラエチレングリコール(21)、数平均分子量200のポリエチレングリコール(19)、2-エチル-1,3-ヘキサジオール(19)、イソプロパノール(18)、1,2-ヘキサジオール(15)、n-プロパノール(12)、数平均分子量600のポリエチレングリコール(11)、トリエチレングリコールモノブチルエーテル(10)、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル(9)、1,6-ヘキサジオール(7)、数平均分子量1,000のポリエチレングリコール(5)などを挙げることができる(括弧内の数値は25における比誘電率である)。比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤の25における蒸気圧は水よりも低いことが好ましい。

10

【0063】

水溶性有機溶剤は、その分子構造にもよるが、その比誘電率の低下とともに自己分散顔料の分散状態に影響を及ぼしやすくなる傾向にある。このため、例えば、比誘電率が10以下であるとともに常温で液体である水溶性有機溶剤を用いる場合、その含有量(質量%)は、インク全質量を基準として0.50質量%以下であることが好ましく、0.10質量%以下であることがさらに好ましい。なかでも、比誘電率が10以下であるとともに常温で液体である水溶性有機溶剤は用いないことが特に好ましい。比誘電率が10以下であるとともに常温で液体である水溶性有機溶剤としては、グリコールエーテル類などを挙げ

20

【0064】

(水性媒体)

水性インクには、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を含有させることができる。水としては、脱イオン水やイオン交換水を用いることが好ましい。水性インク中の水の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、50.00質量%以上95.00質量%以下であることが好ましい。

【0065】

水溶性有機溶剤は、水溶性であれば特に限定はなく、アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、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(比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤を含む)の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、5.00質量%以上90.00質量%以下であることが好ましい。また、10.00質量%以上50.00質量%以下であることがさらに好ましい。

30

【0066】

水溶性有機溶剤の具体例(比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤の具体例を含む)としては、メタノール(33)、エタノール(24)、n-プロパノール(12)、イソプロパノール(18)、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールなどの炭素数1乃至4の1価アルコール類; 1,2-プロパンジオール(29)、1,3-ブタンジオール(30)、1,4-ブタンジオール(31)、1,5-ペンタンジオール(27)、1,2-ヘキサジオール(15)、1,6-ヘキサジオール(7)、2-メチル-1,3-プロパンジオール(28)、3-メチル-1,3-ブタンジオール(24)、3-メチル-1,5-ペンタンジオール(24)、2-エチル-1,3-ヘキサジオール(19)などの2価アルコール類; 1,2,6-ヘキサントリオール(29)、グリセリン(42)、トリメチロールプロパン(34)、トリメチロールエタンなどの多価アルコール類; エチレングリコール(40)、ジエチレングリコール(32)、トリエチレングリコール(23)、テトラエチレングリコール(21)、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、チオジグリコールなどのアルキレングリコール類; 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、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル(10)、テト

40

50

ラエチレングリコールモノブチルエーテル(9)などのグリコールエーテル類；数平均分子量200のポリエチレングリコール(19)、同600のポリエチレングリコール(11)、同1,000のポリエチレングリコール(5)、ポリプロピレングリコールなどの数平均分子量200乃至1,000のポリアルキレングリコール類；2-ピロリドン(28)、N-メチル-2-ピロリドン(32)、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン(38)、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルモルホリン、尿素(110)、エチレン尿素(50)、トリエタノールアミン(32)、1-ヒドロキシメチル-5,5-ジメチルヒダントイン(24)などの含窒素化合物類；ジメチルスルホキシド(49)、ピス(2-ヒドロキシエチルスルホン)などの含硫黄化合物類；-ブチロラクトン(42)などの環状エーテル類などを挙げることができる(括弧内の数値は25における比誘電率である)。水溶性有機溶剤の比誘電率は3以上であることが好ましい。水溶性有機溶剤の25における蒸気圧は水よりも低いことが好ましい。

10

【0067】

(樹脂)

水性インクには、樹脂を含有させることができる。樹脂は、(i)自己分散顔料の分散状態をより安定にするため、(ii)記録される画像の耐擦過性などを向上させるため、などの目的でインクに添加することができる。インク中の樹脂の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、0.10質量%以上10.00質量%以下であることが好ましく、1.00質量%以上5.00質量%以下であることがさらに好ましい。

【0068】

20

樹脂としては、アニオン性基を有するものが好ましい。樹脂の具体例としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、多糖類、ポリペプチド類などを挙げることができる。なかでも、インクの吐出安定性を確保しやすいことから、アクリル樹脂及びウレタン樹脂が好ましい。また、樹脂の形態としては、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体、及びこれらの組み合わせなどを挙げることができる。

【0069】

水性インク中の樹脂は、水性媒体に溶解した状態であってもよく、水性媒体中に樹脂粒子として分散した状態であってもよい。本発明において樹脂が水溶性であることとは、その樹脂を酸価と当量のアルカリで中和した場合に、動的光散乱法により粒子径を測定する粒子を形成しないものであることとする。樹脂の酸価は、30mg KOH/g以上350mg KOH/g以下であることが好ましい。また、樹脂の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求められるポリスチレン換算の重量平均分子量)は、1,000以上100,000以下であることが好ましく、5,000以上50,000以下であることがさらに好ましい。

30

【0070】

(染料)

水性インクには、調色などのために、自己分散顔料の他に、染料をさらに色材として含有させることができる。染料の種類は特に限定されない。染料の具体例としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料、食用染料などを挙げることができ、アニオン性基を有する染料を用いることが好ましい。染料骨格の具体例としては、アゾ、トリフェニルメタン、フタロシアニン、アザフタロシアニン、キサンテン、アントラピリドンなどを挙げることができる。また、色相をブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、ブルー、グリーンに分類したときに、自己分散顔料と共通する色相を有する染料を用いることが好ましい。インク中の染料の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、0.20質量%以上8.00質量%以下であることが好ましく、0.50質量%以上3.00質量%以下であることがさらに好ましい。

40

【0071】

(その他の添加剤)

本発明のインクには、必要に応じて、界面活性剤、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、蒸発促進剤、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

50

添加剤を含有させてもよい。

【0072】

界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性などの界面活性剤を挙げることができる。インク中の界面活性剤の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、0.10質量％以上5.00質量％以下であることが好ましく、0.10質量％以上2.00質量％以下であることがさらに好ましい。

【0073】

界面活性剤としては、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脂肪酸エステル、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・ポリオキシプロピレンブロック共重合体、アセチレングリコール系化合物などのノニオン性界面活性剤を用いることが好ましい。界面活性剤の疎水性基は、自己分散顔料の粒子表面に吸着しやすい。このため、インク中における自己分散顔料の分散状態をより安定に保つことができる。界面活性剤のなかでも、ノニオン性界面活性剤はイオン性基を有しないため、自己分散顔料の官能基と相互作用を起こしにくい一方で、顔料の粒子表面には吸着しやすいからである。また、イオン性界面活性剤を用いる場合、その含有量（質量％）は、インク全質量を基準として0.10質量％以下であることが好ましく、0.05質量％以下であることがさらに好ましい。なかでも、イオン性界面活性剤は用いないことが特に好ましい。

【0074】

（インクの物性）

本発明の水性インクは、インクジェット方式に適用するインクである。したがって、その物性値を適切に制御することが好ましい。具体的には、25℃におけるインクの表面張力は、10mN/m以上60mN/m以下であることが好ましく、20mN/m以上60mN/m以下であることがさらに好ましい。なかでも、30mN/m以上50mN/m以下であることが好ましく、30mN/m以上40mN/m以下であることが特に好ましい。また、25℃におけるインクの粘度は、1.0mPa・s以上10.0mPa・s以下であることが好ましく、1.0mPa・s以上5.0mPa・s以下であることがさらに好ましく、1.0mPa・s以上3.0mPa・s以下であることが特に好ましい。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い。なかでも、6.0以上8.5以下であることが好ましい。pHが上記の範囲内にあると、自己分散顔料の分散安定性が向上するとともに、一般式（I）で表される化合物の溶解性も確保される。したがって、保存安定性に優れたインクとすることができる。

【0075】

<反応液>

本発明の水性インクは、反応液と併用することもできる。反応液は、インクと接触することにより自己分散顔料を凝集させるものであり、反応剤を含有する。反応剤としては、例えば、多価金属イオン、カチオン性樹脂などのカチオン性成分や、有機酸など挙げることができる。

【0076】

多価金属イオンとしては、例えば、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Sr^{2+} 、及び Ba^{2+} などの2価の金属イオン； Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、及び Y^{3+} などの3価の金属イオンを挙げることができる。反応液に多価金属イオンを含有させるためには、多価金属イオンとアニオンとが結合して構成される多価金属塩（水和物であってもよい）を用いることができる。アニオンとしては、例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、及び H_2PO_4^- などの無機アニオン； HCOO^- 、 $(\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{COOH}(\text{COO}^-)$ 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ 及び $\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3^-$ などの有機アニオンを挙げることができる。反応剤として多価金属イオンを用いる場合、反応液中の多価金属塩換算の含有量（質量％）は、反応液全質量を基準として、1.00質量％以上10.00質量％以下であることが好ましい。

【0077】

カチオン性樹脂としては、例えば、1～3級アミンの構造を有する樹脂、4級アンモニウム塩の構造を有する樹脂などを挙げることができる。具体的には、ビニルアミン、アリルアミン、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、エチレンイミン、グアニジンなどの構造を有する樹脂などを挙げることができる。反応液における溶解性を高めるために、カチオン性樹脂と酸性化合物とを併用したり、カチオン性樹脂の4級化処理を施したりすることもできる。反応剤としてカチオン性樹脂を用いる場合、反応液中のカチオン性樹脂の含有量（質量％）は、反応液全質量を基準として、1.00質量％以上10.00質量％以下であることが好ましい。

【0078】

有機酸を含有する反応液は、酸性領域（pH7.0未満、好ましくはpH2.0～5.0）に緩衝能を有することによって、インク中の自己分散顔料のアニオン性基を酸型にして凝集させるものである。有機酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などのモノカルボン酸及びその塩；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、セバシン酸、ダイマー酸、ピロメリット酸などのジカルボン酸、及びその塩や水素塩；クエン酸、トリメリット酸などのトリカルボン酸、及びその塩や水素塩；オキシコハク酸、DL-リンゴ酸、酒石酸などのヒドロキシカルボン酸及びその塩を挙げることができる。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イオン；アンモニウムイオン；有機アンモニウムイオンなどを挙げることができる。反応液中の有機酸の含有量（質量％）は、反応液全質量を基準として、1.00質量％以上40.00質量％以下であることが好ましい。

【0079】

反応液中の反応剤以外の成分としては、水性インクに用いることができるものとして先に挙げた、水、水溶性有機溶剤、その他の添加剤などと同様のものをを用いることができる。

【0080】

<クリアインク>

本発明の水性インクは、色材を含有しないクリアインクと併用することもできる。クリアインクは、色材を含有するインクで記録された画像上に付与されるものである。クリアインクは、色材を含有するインクにより記録される画像の特性（光沢性、耐擦過性など）を向上するなどの目的で用いられる。色材を含有しない以外、クリアインクの成分としては、水性インクに用いることができるものとして先に挙げた、水、水溶性有機溶剤、その他の添加剤などと同様のものをを用いることができる。

【0081】

<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。

【0082】

<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方法である。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。

【0083】

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。

【実施例】

【0084】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、下記の実施例によって何ら限定されるものではない。なお、成分量に関して「部」及び「%」と記載しているものは特に断らない限り質量基準である。

【0085】

<顔料分散液の準備>

(自己分散顔料の表面電荷量の測定方法)

流動電位滴定ユニット(PCD-500)を搭載した電位差自動滴定装置(商品名「AT-510」、京都電子工業製)を使用し、滴定試薬としてメチルグリコールキトサンを用いた電位差滴定により、顔料分散液中の自己分散顔料の表面電荷量を測定した。

【0086】

(顔料分散液1)

水5.5gに濃塩酸5.0gを溶かして得た溶液を5に冷却した状態とし、この状態で4-アミノフタル酸(処理剤)1.6gを加えた。この溶液の入った容器をアイスバスに入れ、攪拌して溶液の温度を10以下に保持しながら、5のイオン交換水9.0gに亜硝酸ナトリウム1.8gを溶かして得た溶液を加えた。15分間攪拌後、顔料(カーボンプラック、商品名「NIPex170IQ」、オリオンエンジニアドカーボン製、BET比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $135\text{ mL}/100\text{ g}$)6.0gを攪拌下で加え、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、粒子を十分に水洗し、110のオーブンで乾燥させた。イオン交換法により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、適量のイオン交換水を添加して顔料の含有量を調整し、顔料の含有量が15.0%である顔料分散液1を得た。顔料分散液1中の自己分散顔料の表面電荷量は 0.340 mmol/g であった。

【0087】

(顔料分散液2)

水5.5gに濃塩酸5.0gを溶かして得た溶液を5に冷却した状態とし、この状態で4-アミノフタル酸(処理剤)1.6gを加えた。この溶液の入った容器をアイスバスに入れ、攪拌して溶液の温度を10以下に保持しながら、5のイオン交換水9.0gに亜硝酸ナトリウム1.8gを溶かして得た溶液を加えた。15分間攪拌後、顔料(カーボンプラック、商品名「NIPex170IQ」、オリオンエンジニアドカーボン製、BET比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $135\text{ mL}/100\text{ g}$)6.0gを攪拌下で

加え、さらに15分間攪拌してスラリーを得た。その後、8 mol/L水酸化カリウム水溶液を加えて液体のpHを10に調整して分散液を得た。限外ろ過装置（商品名「RP-2100」（アイラ製）、フィルター：ペンシル型モジュール「SAP-0013」（旭化成ケミカルズ製））を使用して分散液から不純物を除去して精製した。精製は、限外ろ過装置で分散液を20 mLまで濃縮（ろ液180 mLを分取）した後、イオン交換水180 mLを添加して分散液を希釈する操作を4回繰り返し、ろ液の電気伝導度が50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となったのを確認することにより行った。イオン交換法によりカウンターイオンをナトリウムイオンからアンモニウムイオンに置換した。イオン交換後、回転数5,000 rpmで30分間遠心分離して粗大粒子を除去し、適量のイオン交換水を添加して顔料の含有量を調整し、顔料の含有量が15.0%である顔料分散液2を得た。顔料分散液2中の自己分散顔料の表面電荷量は0.340 mmol/gであった。

10

【0088】

(顔料分散液3)

顔料をC.I.ピグメントブルー15:3（商品名「Helio Gen Blue D7079」、BASF製）に変更したこと以外は顔料分散液1の調製と同様にして、顔料の含有量が15.0%である顔料分散液3を得た。顔料分散液3中の自己分散顔料の表面電荷量は、0.190 mmol/gであった。

【0089】

(顔料分散液4)

顔料18.0 g、イオン交換水180 g、及び処理剤1.0 mmol/g（但し、顔料に対する量）を、容量400 mLのベッセル（アイメックス製）に入れて混合した。顔料としては、カーボンブラック（商品名「NIPex 170 IQ」、オリオンエンジニアードカーボン製、BET比表面積200 m^2/g 、DBP吸油量135 mL/100 g）を用いた。処理剤としては、4-(2-tert-ブトキシカルボニルヒドラジノ)フタル酸（住化テクノサービス製）を用いた。この処理剤は、一般式(1)中の R_1 及び R_3 が水素原子、 R_2 がカルボン酸-tert-ブチルエステル基、 A_1 が3,4-ジカルボキシフェニル基の化合物である。8 mol/L水酸化カリウム水溶液を加えて液体のpHを3に調整した後、25、回転数2,000 rpmで12時間攪拌した。その後、8 mol/L水酸化カリウム水溶液を加えて液体のpHを10に調整して分散液を得た。限外ろ過装置（商品名「RP-2100」（アイラ製）、フィルター：ペンシル型モジュール「SAP-0013」（旭化成ケミカルズ製））を使用して分散液から不純物を除去して精製した。精製は、限外ろ過装置で分散液を20 mLまで濃縮（ろ液180 mLを分取）した後、イオン交換水180 mLを添加して分散液を希釈する操作を4回繰り返し、ろ液の電気伝導度が50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下となったのを確認することにより行った。精製後、回転数5,000 rpmで30分間遠心分離して粗大粒子を除去し、顔料の含有量が10.0%である顔料分散液4を得た。顔料分散液4中の自己分散顔料の表面電荷量は0.260 mmol/gであった。

20

30

【0090】

(顔料分散液5)

原料として、4-アミノフタル酸（東京化成工業製）、及び4-アミノフタル酸に対して2倍量（モル比）のp-ベンゼンスルホニルクロリド（東京化成工業製）を用意した。用意したこれらの原料を用いて、国際公開第2001/002351号の記載に準じて、4-(1,2-ビスフェニルスルホニルヒドラジノ)フタル酸を得た。この化合物は、一般式(1)中の R_1 が水素原子、 R_2 及び R_3 がフェニルスルホニル基、 A_1 が3,4-ジカルボキシフェニル基の化合物である。そして、処理剤を4-(1,2-ビスフェニルスルホニルヒドラジノ)フタル酸に変更したこと以外は、前述の顔料分散液4の場合と同様にして、顔料の含有量が15.0%である顔料分散液5を得た。顔料分散液5中の自己分散顔料の表面電荷量は0.250 mmol/gであった。

40

【0091】

(顔料分散液6)

50

処理剤をアセトン 3, 4 - ジカルボキシフェニルヒドラゾン (WDB 機能化学製) に変更したこと以外は、前述の顔料分散液 4 の場合と同様にして、顔料の含有量が 15.0 % である顔料分散液 6 を得た。この処理剤は、一般式 (2) 中の R_5 及び R_6 がメチル基、 R_7 が水素原子、 A_2 が 3, 4 - ジカルボキシフェニル基の化合物である。顔料分散液 6 中の自己分散顔料の表面電荷量は 0.240 mmol / g であった。

【0092】

(顔料分散液 7)

処理剤を 4 - (フェニルスルホニルアゾ) フタル酸 (WDB 機能化学製) に変更したこと以外は、前述の顔料分散液 4 の場合と同様にして、顔料の含有量が 15.0 % である顔料分散液 7 を得た。この処理剤は、一般式 (3) 中の R_8 がフェニルスルホニル基、 A_3 が 3, 4 - ジカルボキシフェニル基の化合物である。顔料分散液 7 中の自己分散顔料の表面電荷量は 0.250 mmol / g であった。

【0093】

(顔料分散液 8)

特表 2003 - 535949 号公報の「実施例 3」の記載を参考にして、オゾンガスを用いて顔料の粒子表面を酸化処理して自己分散顔料を調製した。具体的には、まず、顔料をイオン交換水に予備分散させた後、6 時間オゾン処理した。顔料としては、カーボンブラック (商品名「NIPex 170 IQ」、オリオンエンジニアドカーボン製、BET 比表面積 200 m² / g、DBP 吸油量 135 mL / 100 g) を用いた。次いで、水酸化カリウムを添加して混合物の pH を 7 程度に調整しながら、液 - 液衝突型の分散機を用いて混合物を 3 時間循環させた。適量のイオン交換水を添加して顔料の含有量を調整し、顔料の含有量が 10.0 % である顔料分散液 8 を得た。顔料分散液 8 中の自己分散顔料の表面電荷量は 0.320 mmol / g であった。

【0094】

(顔料分散液 9)

顔料 (カーボンブラック) の粒子表面を酸化剤により酸化処理して製造された自己分散顔料を含有する市販の顔料分散液 (商品名「BONJET BLACK CW - 1」、オリオン化学工業製) を顔料分散液 9 として用いた。顔料分散液 9 中の顔料の含有量は 20.0 % であり、自己分散顔料の表面電荷量は 0.330 mmol / g であった。

【0095】

(顔料分散液 10)

顔料 (カーボンブラック) の粒子表面を酸化剤により酸化処理して製造された自己分散顔料を含有する市販の顔料分散液 (商品名「Aqua - Black 162」、東海カーボン製) を顔料分散液 10 として用いた。顔料分散液 10 中の顔料の含有量は 19.0 % であり、自己分散顔料の表面電荷量は 0.320 mmol / g であった。

【0096】

(顔料分散液 11)

水 5.5 g に濃塩酸 5.0 g を溶かして得た溶液を 5 に冷却した状態とし、この状態で 4 - アミノフタル酸 (処理剤) 0.16 g を加えた。この溶液の入った容器をアイスバスに入れ、攪拌して溶液の温度を 10 以下に保持しながら、5 のイオン交換水 9.0 g に亜硝酸ナトリウム 0.18 g を溶かして得た溶液を加えた。15 分間攪拌後、顔料 (カーボンブラック、商品名「NIPex 170 IQ」、オリオンエンジニアドカーボン製、BET 比表面積 200 m² / g、DBP 吸油量 135 mL / 100 g) 6.0 g を攪拌下に加え、さらに 2 分間攪拌した。水酸化カリウム水溶液を添加して、処理剤と亜硝酸ナトリウムとの反応により生じたジアゾニウム化合物をクエンチした。それ以降は、前述の顔料分散液 1 の場合と同様にして、顔料の含有量が 15.0 % である顔料分散液 11 を得た。顔料分散液 11 中の自己分散顔料の表面電荷量は 0.020 mmol / g であった。

【0097】

(顔料分散液 12)

顔料を加えた後の攪拌時間を 2 分間としたこと以外は、前述の顔料分散液 11 の場合と

10

20

30

40

50

同様に処理して、顔料の含有量が15.0%である顔料分散液12を得た。顔料分散液12中の自己分散顔料の表面電荷量は0.025 mmol/gであった。

【0098】

(顔料分散液13)

5-アミノ-1,2,3-ベンゼントリカルボン酸2.0gを処理剤として用いたこと以外は、オープンで乾燥する手順まで、前述の顔料分散液1の場合と同様の処理を行った。その後、5-アミノ-1,2,3-ベンゼントリカルボン酸2.0gを用いて同様の処理を繰り返した。この処理を4回繰り返した後は、前述の顔料分散液1の場合と同様に処理して、顔料の含有量が15.0%である顔料分散液13を得た。顔料分散液13中の自己分散顔料の表面電荷量は1.000 mmol/gであった。

10

【0099】

(顔料分散液14)

処理剤による処理回数を8回としたこと以外は、前述の顔料分散液13の場合と同様にして、顔料の含有量が15.0%である顔料分散液14を得た。顔料分散液14中の自己分散顔料の表面電荷量は1.050 mmol/gであった。

【0100】

(顔料分散液15)

顔料20.0部、アクリル系樹脂(商品名「Joncryl 683」、BASF製、価160 mg KOH/g)8.0部、水酸化カリウム1.0部、及びイオン交換水71.0部を混合して混合物を得た。顔料としては、カーボンブラック(商品名「NIPex 170 IQ」、オリオンエンジニアードカーボン製、BET比表面積200 m²/g、DBP吸油量135 mL/100 g)を用いた。得られた混合物を、ガラスビーズとともにペイントシェーカーに入れ、8時間分散させた。遠心分離処理して粗大粒子を除去した後、顔料に吸着していない樹脂を限外ろ過により除去して、イオン交換水を添加し、さらにポアサイズ3.0 μmのミクロフィルタ(富士フィルム製)にて加圧ろ過した後、水酸化カリウム水溶液を用いてpHを調整した。適量のイオン交換水を添加して顔料の含有量を調整し、顔料の含有量が15.0%、アクリル系樹脂の含有量が6.0%である顔料分散液15を得た。顔料分散液15中の樹脂により分散された顔料の表面電荷量は、0.39 mmol/gであった。

20

【0101】

(顔料分散液16)

顔料20.0部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩(商品名「デモールN」、花王製)4.0部、及びイオン交換水76.0部を混合して混合物を得た。この混合物を用いたこと以外は、前述の顔料分散液15の場合と同様にして、顔料の含有量が15.0%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩の含有量が3.0%である顔料分散液16を得た。顔料分散液16中の分散剤により分散された顔料の表面電荷量は、0.33 mmol/gであった。この表面電荷量は、硫黄の元素分析値から換算して算出した。

30

【0102】

<樹脂水溶液の調製>

容量200 mLのビーカーにアクリル系樹脂(商品名「Joncryl 683」、BASF製)10.0部、水酸化カリウム1.0部、及びイオン交換水70.0部を入れ、50℃で2時間攪拌して樹脂を溶解させた。ポアサイズ0.2 μmのミクロフィルタ(富士フィルム製)にて加圧ろ過した後、水酸化カリウム水溶液を加えてpHを調整した。さらに、適量のイオン交換水を添加して、アクリル系樹脂の含有量が10.0%である樹脂水溶液を得た。

40

【0103】

<インクの調製>

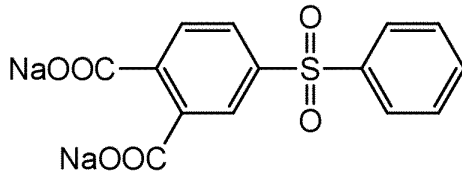
表2-1~2-6の上段に示す各成分(単位:%)を混合し、十分に攪拌した後、ポアサイズ2.5 μmのメンブレンフィルタ(商品名「HDC II フィルタ」、ポール製

50

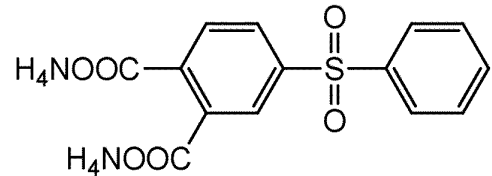
）で加圧ろ過して各インクを調製した。イオン交換水の量は、成分の合計量が100.00%となる残量とした。表2-1～2-6中、「アセチレノールE100」は、川研ファインケミカル製のノニオン性界面活性剤（アセチレングリコールのエチレンオキシド付加物）の商品名である。水溶性有機溶剤に付したカッコ内の数値は、水溶性有機溶剤の比誘電率である。また、表2-1～2-6中の化合物A～Iの構造を以下に示す。表2-1～2-6の下段には、スルホン基の濃度A（mmol/kg）を示した。

【0104】

化合物A

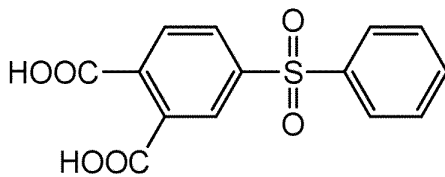


化合物B

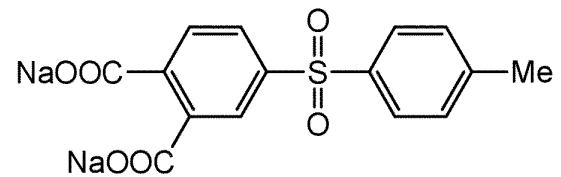


10

化合物C

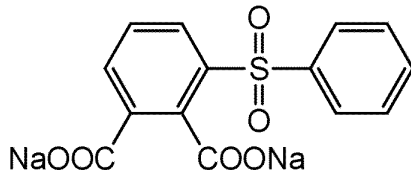


化合物D

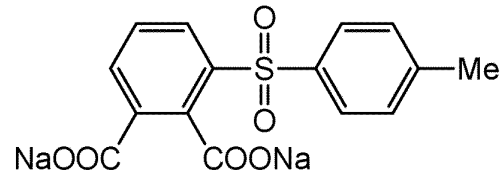


20

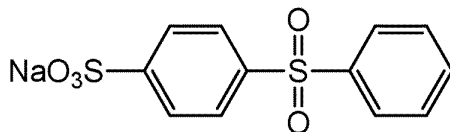
化合物E



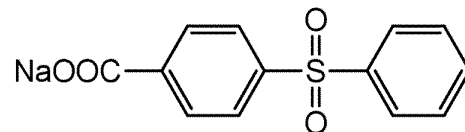
化合物F



化合物G

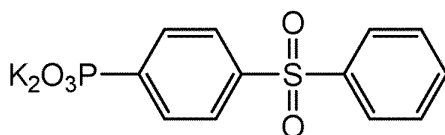


化合物H



30

化合物I



40

【0105】

表2-1: インクの組成、特性

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
顔料分散液1	20.00							20.00	20.00
顔料分散液2		20.00							
顔料分散液3			20.00						
顔料分散液4				30.00					
顔料分散液5					30.00				
顔料分散液6						30.00			
顔料分散液7							30.00		
顔料分散液8									
顔料分散液9									
顔料分散液10									
顔料分散液11									
顔料分散液12									
顔料分散液13									
顔料分散液14									
顔料分散液15									
顔料分散液16									
C.I.ダイレクトブルー199									0.30
C.I.アッシュブラック1									
化合物A	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035
化合物B									
化合物C									
化合物D									
化合物E									
化合物F									
化合物G									
化合物H									
化合物I									
ビス(2-ヒドロキシエチル) スルホン									
エチルイソプロピルスルホン									
ジフェニルスルホン									
フタル酸アンモニウム	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
硫酸カリウム									
グリセリン(42)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
トリメチロールプロパン(34)									
ジエチレングリコール(32)									
2-ヒドロドン(28)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
トリエチレングリコール(23)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
1,2-ヘキサジオール(15)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
樹脂水溶液								15.00	
アセチレノールE100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
スルホン基の濃度A (mmol/kg)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

表2-2: インクの組成、特性

	実施例								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
顔料分散液1	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
顔料分散液2									
顔料分散液3									
顔料分散液4									
顔料分散液5									
顔料分散液6									
顔料分散液7									
顔料分散液8									
顔料分散液9									
顔料分散液10									
顔料分散液11									
顔料分散液12									
顔料分散液13									
顔料分散液14									
顔料分散液15									
顔料分散液16									
C.I.ダイレクトブルー199									
C.I.アズライトブラック1									
化合物A									0.0018
化合物B	0.0035								
化合物C		0.0032							
化合物D			0.0036						
化合物E				0.0035					0.0018
化合物F					0.0036				
化合物G						0.0032			
化合物H							0.0028		
化合物I								0.0037	
ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン									
エチルイソプロピルスルホン									
ジフェニルスルホン									
フタル酸アンモニウム	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
硫酸カリウム									
グリセリン(42)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
トリメチロールプロパン(34)									
ジエチレングリコール(32)									
2-ヒドロドン(28)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
トリエチレングリコール(23)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
1,2-ヘキサジオール(15)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
樹脂水溶液									
アセチレノールE100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
スルホン基の濃度A (mmol/kg)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

表2-3: インクの組成、特性

	実施例								
	19	20	21	22	23	24	25	26	27
顔料分散液1	20.00								20.00
顔料分散液2									
顔料分散液3									
顔料分散液4									
顔料分散液5									
顔料分散液6									
顔料分散液7									
顔料分散液8		30.00							
顔料分散液9			15.00						
顔料分散液10				15.79					
顔料分散液11					20.00				
顔料分散液12						20.00			
顔料分散液13							20.00		
顔料分散液14								20.00	
顔料分散液15									
顔料分散液16									
C.I.ダイレクトブルー199									
C.I.アズットブラック1									
化合物A		0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0.0004
化合物B									
化合物C									
化合物D	0.0018								
化合物E									
化合物F	0.0018								
化合物G									
化合物H									
化合物I									
ビス(2-ヒドロキシエチル) スルホン									
エチルイソプロピルスルホン									
ジフェニルスルホン									
フタル酸アンモニウム	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
硫酸カリウム									
グリセリン(42)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
トリメチロールプロパン(34)									
ジエチレングリコール(32)									
2-ヒドロドン(28)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
トリエチレングリコール(23)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
1,2-ヘキサジオール(15)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
樹脂水溶液									
アセチレノールE100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
スルホ基の濃度A (mmol/kg)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.01

表2-4: インクの組成、特性

	実施例								
	28	29	30	31	32	33	34	35	36
顔料分散液1	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
顔料分散液2									
顔料分散液3									
顔料分散液4									
顔料分散液5									
顔料分散液6									
顔料分散液7									
顔料分散液8									
顔料分散液9									
顔料分散液10									
顔料分散液11									
顔料分散液12									
顔料分散液13									
顔料分散液14									
顔料分散液15									
顔料分散液16									
C.I.ダイレクトブルー199									
C.I.アズールブラック1									
化合物A	0.0011	0.1401	0.2172	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035	0.0035
化合物B									
化合物C									
化合物D									
化合物E									
化合物F									
化合物G									
化合物H									
化合物I									
ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン									
エチルイソプロピルスルホン									
ジフェニルスルホン									
フタル酸アンモニウム	0.20	0.20	0.20			0.20	0.20	0.20	0.20
硫酸カリウム					0.16				
グリセリン(42)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	20.00			
トリメチロールプロパン(34)							20.00		
ジエチレングリコール(32)								20.00	
2-ヒドロドン(28)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00				20.00
トリエチレングリコール(23)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00				
1,2-ヘキサングリコール(15)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00				
樹脂水溶液									
アセチレノールE100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
スルホン基の濃度A (mmol/kg)	0.03	4.00	6.20	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

表2-5: インクの組成、特性

	実施例				参考例			
	37	38	39	40	1	2	3	4
顔料分散液1	20.00	20.00	20.00				20.00	20.00
顔料分散液2								
顔料分散液3								
顔料分散液4								
顔料分散液5								
顔料分散液6								
顔料分散液7								
顔料分散液8				20.00				
顔料分散液9								
顔料分散液10								
顔料分散液11								
顔料分散液12								
顔料分散液13								
顔料分散液14								
顔料分散液15					20.00	20.00		
顔料分散液16								
C.I.ダイレクトブルー199								
C.I.アソットブラック1								
化合物A	0.0035	0.0035	0.0035	0.0004	0.0035		0.0035	
化合物B								
化合物C								
化合物D								
化合物E								
化合物F								
化合物G								
化合物H								
化合物I								
ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン								
エチルイソプロピルスルホン								
ジフェニルスルホン								
フタル酸アンモニウム	0.20	0.20			0.20	0.20	0.20	0.20
硫酸カリウム								
グリセリン(42)			12.00	20.00	12.00	12.00	12.00	12.00
トリメチロールプロパン(34)			8.00					
ジエチレングリコール(32)								
2-ピロリドン(28)					2.00	2.00	2.00	2.00
トリエチレングリコール(23)	20.00	15.00			5.00	5.00	5.00	5.00
1,2-ヘキサジオール(15)		5.00			1.00	1.00	1.00	1.00
樹脂水溶液								
アセチレノールE100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
スルホ基の濃度A (mmol/kg)	0.10	0.10	0.10	0.01	0.10	0.00	0.10	0.00

表2-6: インクの組成、特性

	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
顔料分散液1	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00			
顔料分散液2								
顔料分散液3								20.00
顔料分散液4								
顔料分散液5								
顔料分散液6								
顔料分散液7								
顔料分散液8								
顔料分散液9								
顔料分散液10								
顔料分散液11								
顔料分散液12								
顔料分散液13								
顔料分散液14								
顔料分散液15								
顔料分散液16						20.00	20.00	
C.I.ダイレクトブルー199								
C.I.アッシュブラック1					0.30	0.30	0.30	
化合物A								
化合物B								
化合物C								
化合物D								
化合物E								
化合物F								
化合物G								
化合物H								
化合物I								
ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン		0.0035						
エチルイソプロピルスルホン			0.0035					
ジフェニルスルホン				0.0035				
フタル酸アンモニウム	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
硫酸カリウム								
グリセリン(42)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
トリメチロールプロパン(34)								
ジエチレングリコール(32)								
2-ヒプロドン(28)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
トリエチレングリコール(23)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
1,2-ヘキサジオール(15)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
樹脂水溶液								
アセチレノールE100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
スルホニル基の濃度A (mmol/kg)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

< 評価 >

(コゲの抑制)

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 i P 4 8 3 0」、キヤノン製）のマットブラックのポジションにセットした。参考例 3 及び 4 のみ、記録ヘッドをピエゾ方式のものに変更した。そして、記録ヘッドの 1 つの吐出口から 4×10^7 滴分のインクを吐出させた。その後、記録ヘッドのヒータ部分を光学顕微鏡で観察し、コゲの発生状態を確認した。本発明においては、コゲの発生量を「AA」、「A」、「B」及び「C」の 4 段階で相対的に評価し、「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。評価結果を表 3 に示す。

10

【 0 1 1 2 】

(光学濃度)

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 MP 4 8 0」、キヤノン製）にセットした。本実施例においては、 $1 / 600$ インチ \times $1 / 600$ インチの単位領域に $25 \text{ ng} \pm 10\%$ のインクを付与して記録したベタ画像を「記録デューティが 100%である」と定義する。そして、記録媒体（普通紙、商品名「キヤノン普通紙・ホワイト SW - 101」、キヤノン製）に、記録デューティが 100%であるベタ画像（ $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} / 1$ ライン）を記録した。記録の 1 日後に、反射濃度計（商品名「マクベス RD - 918」、マクベス製）を使用してベタ画像の光学濃度を測定し、以下に示す評価基準にしたがって画像の光学濃度を評価した。本発明においては、「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。評価結果を表 3 に示す。

20

A：光学濃度が 1.50 以上であった。

B：光学濃度が 1.40 以上 1.50 未満であった。

C：光学濃度が 1.40 未満であった。

【 0 1 1 3 】

表3: 評価結果

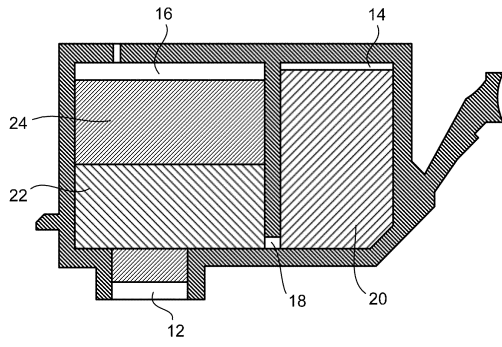
		コゲの抑制	光学濃度			コゲの抑制	光学濃度
実施例	1	AA	A	実施例	27	A	A
	2	AA	A		28	AA	A
	3	AA	B		29	AA	A
	4	AA	A		30	A	A
	5	AA	A		31	AA	A
	6	AA	A		32	AA	A
	7	AA	A		33	AA	A
	8	AA	A		34	AA	A
	9	AA	A		35	AA	A
	10	AA	A		36	AA	A
	11	AA	A		37	AA	A
	12	AA	A		38	AA	A
	13	AA	A		39	AA	B
	14	AA	A		40	B	B
	15	AA	A	参考例	1	AA	C
	16	AA	A		2	AA	C
	17	AA	A		3	AA	A
	18	AA	A		4	AA	A
	19	AA	A	比較例	1	C	A
	20	AA	B		2	C	A
	21	AA	B		3	C	A
	22	AA	B		4	C	A
	23	B	A		5	C	A
	24	AA	A		6	AA	C
	25	AA	A		7	AA	C
	26	B	A		8	C	A

10

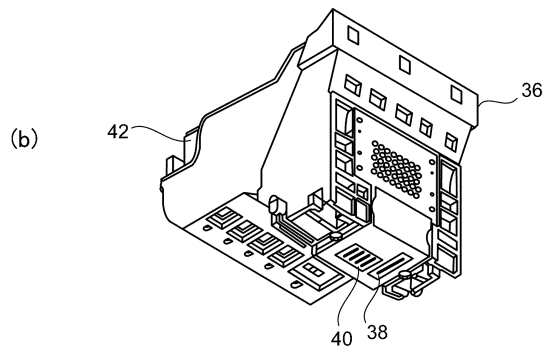
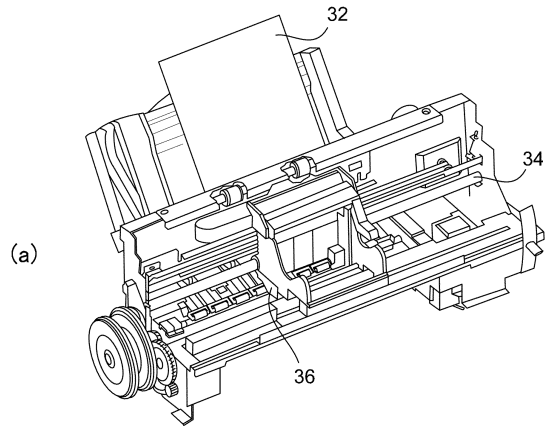
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 佳久
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 宮地 慧

(56)参考文献 特開平09-165541(JP,A)
特開2007-277351(JP,A)
特開平11-315238(JP,A)
特開2001-234191(JP,A)
特開2002-020657(JP,A)
特開平11-012520(JP,A)
特開平08-092514(JP,A)
特開2007-063493(JP,A)
特開2013-253236(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D11
B41J
B41M
CAplus/REGISTRY(STN)