

(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2004-203968

(P2004-203968A)

(43) 公開日 平成16年7月22日(2004.7.22)

(51) Int.Cl.⁷

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

F I

C09D 11/00

B41M 5/00

B41J 3/04

E

I O I Y

テーマコード (参考)

2C056

2H086

4J039

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号

特願2002-372546 (P2002-372546)

(22) 出願日

平成14年12月24日 (2002.12.24)

(71) 出願人 000208743

キヤノンファインテック株式会社

茨城県水海道市坂手町5540-11

(74) 代理人 100077698

弁理士 吉田 勝広

(74) 代理人 100098707

弁理士 近藤 利英子

(74) 代理人 100107788

弁理士 吉田 広志

(72) 発明者 山本 智也

東京都三鷹市下連雀6丁目3番3号 コピ

ア株式会社内

(72) 発明者 井上 均

東京都三鷹市下連雀6丁目3番3号 コピ

ア株式会社内

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、インクジェット記録方法、インクカートリッジ及びインクジェット記録装置

(57) 【要約】

【課題】 高い堅牢性を有し品位に優れた画像をどのような場合でも長期にわたって安定して記録することのできるインクジェット記録用インクを提供する。

【解決手段】 1種以上の疎水性ブロックと、1種以上の親水性ブロックとを少なくとも含むブロック共重合体からなる高分子分散剤、水不溶性色材、水溶性有機溶剤、及び水を含むインクジェット記録用インクにおいて、水溶性有機溶剤の溶解性パラメータが、高分子分散剤の親水性ブロック部の溶解性パラメータに対して $-4.0 \sim +16.0$ (J/cm^3)^{1/2}の範囲であることを特徴とするインクジェット記録用インク、このインクを使用したインクジェット記録方法、インクカートリッジ及びインクジェット記録装置。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 種以上の疎水性ブロックと、1 種以上の親水性ブロックとを少なくとも含むブロック共重合体からなる高分子分散剤、水不溶性色材、水溶性有機溶剤、及び水を含むインクジェット記録用インクにおいて、水溶性有機溶剤の溶解性パラメータが、高分子分散剤の親水性ブロック部の溶解性パラメータに対して $-4.0 \sim +16.0$ ($J/c m^3$)^{1/2} の範囲であることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項 2】

水溶性有機溶剤の溶解性パラメータが、高分子分散剤の親水性ブロック部の溶解性パラメータに対して $0.0 \sim +16.0$ ($J/c m^3$)^{1/2} の範囲である請求項 1 に記載のインクジェット記録用インク。 10

【請求項 3】

水溶性有機溶剤の溶解性パラメータが、高分子分散剤の親水性ブロック部の溶解性パラメータに対して $0.0 \sim +10.0$ ($J/c m^3$)^{1/2} の範囲である請求項 1 に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 4】

水溶性有機溶剤の溶解性パラメータが、高分子分散剤の疎水性ブロック部の溶解性パラメータよりも 4.0 ($J/c m^3$)^{1/2} 以上大きいものである請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 5】

水溶性有機溶剤が、少なくとも 2 種以上の有機溶剤からなる混合溶剤である請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用インク。 20

【請求項 6】

水溶性有機溶剤の沸点が、 $120^\circ C$ 以上である請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 7】

高分子分散剤が、モノマーとしてビニルエーテル類を重合してなるブロック共重合体である請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 8】

高分子分散剤の親水性ブロックが、アニオン性のビニルエーテル類から構成されているものである請求項 7 に記載のインクジェット記録用インク。 30

【請求項 9】

高分子分散剤の親水性ブロックが、非イオン性のビニルエーテル類から構成されているものである請求項 7 に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 10】

高分子分散剤の親水性ブロックが、非イオン性のビニルエーテル類から構成されているブロックと、アニオン性のビニルエーテル類から構成されているブロックとを少なくとも含むものである請求項 7 に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 11】

高分子分散剤が、疎水性のビニルエーテル類で構成されたブロック、非イオン性の親水性ビニルエーテル類から構成されたブロック、及びアニオン性の親水性ビニルエーテル類の順番で構成された 3 つのブロックを少なくとも含んで構成されるものである、請求項 10 に記載のインクジェット記録用インク。 40

【請求項 12】

水不溶性色材が、顔料、油溶性染料、建染染料、及び分散染料からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上の色材である、請求項 1 に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 13】

水不溶性色材が、油溶性染料である請求項 12 に記載のインクジェット記録用インク。

【請求項 14】

インクにエネルギーを与えて、該インクを飛翔させて被記録材に付与して行うインクジェ 50

ット記録方法において、該インクが、請求項 1 から 1 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用インクであること特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 1 5】

エネルギーが、熱エネルギーである請求項 1 4 記載のインクジェット記録方法。

【請求項 1 6】

被記録材が、少なくとも一方の面にインクを受容するコーティング層をもつ被記録材である請求項 1 4 記載のインクジェット記録方法。

【請求項 1 7】

インクを受容したインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、該インクが請求項 1 から 1 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用インクであること特徴とするインクカートリッジ。 10

【請求項 1 8】

インクを受容したインク収容部を備えたインクカートリッジと、該インクを吐出させるためのヘッド部を備えたインクジェット記録装置において、該インクが請求項 1 から 1 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用インクであること特徴とするインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、インクジェット記録用インク、インクジェット記録方法、インクカートリッジ及びインクジェット記録装置に関する。更に詳しくは、吐出信頼性が高く画像特性の良好なインクジェット記録に適した色材分散体の水性インク、該インクを用いたインクジェット記録方法、インクカートリッジ及びインクジェット記録装置に関する。 20

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、印刷インクの着色剤として、耐水性や耐光性等の堅牢性に優れた顔料等の水不溶性色材が広く用いられている。しかし、水不溶性色材を水性インクの色材として用いるためには、水性媒体中に水不溶性色材を安定して分散させることが要求される。そのため、高分子化合物や界面活性剤等の分散剤を添加して水不溶性色材を水性媒体中に均一に分散させた色材分散体の水性インクが使用されている。 30

【0 0 0 3】

近年、インクジェット記録用途においても、画像堅牢性の面からこの色材分散体の水性インクをインクジェット記録用インクとして使用するようになってきている。インクジェット記録においては、紙面上でのインクの定着性や耐水性を向上させるために、インク中の色材分散体に凝集機能や水不溶化機能を持たせる試みがとられている。しかしながら、このような機能を色材分散体を持たせることによって、インク中での分散安定性が低下することになり、インクの保存中に色材分散体が凝集して濃度むらや沈降が発生しやすくなる、インクジェット装置のノズル先端部でインク乾燥による目詰まりが発生し吐出安定性が低下しやすくなる等という問題点を持つ。 40

【0 0 0 4】

上記問題点を解決するために、特許文献 1 では、特定の溶解性パラメータを持つ水溶性有機溶剤を含有するインクが、特許文献 2 及び 3 では、特定の溶解性パラメータを持つ高分子分散剤が提案されているが、水溶性有機溶剤又は高分子分散剤の一方しか考慮されていないため、短期的には効果があっても長期的なインク保存安定性や吐出安定性には問題がある。 40

【0 0 0 5】

また、特許文献 4 では、特定の溶解性パラメータを持つ高分子分散剤と、特定の溶解性パラメータを持つ水溶性有機溶剤を含有するインクが提案されている。しかし、このようなインクでは密閉されたインクタンク内での保存のようにインク組成が全く変化しない場合での分散安定性は向上しても、インクジェット装置に使用する際に必ず発生するノズル先 50

端部でのインク濃縮のように、インク組成が大きく変化する場合には、分散安定性が大きく低下し目詰まりが発生する等、依然として吐出安定性は低いままである。

【0006】

【特許文献1】

特開平7-82516号公報

【特許文献2】

特開2000-219749号公報

【特許文献3】

特開2002-212447号公報

【特許文献4】

特開平11-140356号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題点に鑑みてなされたもので、高い堅牢性を有し品位に優れた画像をどのような場合でも長期にわたって安定して記録することのできるインクジェット記録用インクを提供することであり、更には堅牢性と品位に優れた画像を記録し得るインクジェット記録方法、及びこのようなインクを含むインクカートリッジ及びインクジェット記録装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題点を解決すべく鋭意検討した結果、以下の発明によって解決できることを見出した。すなわち本発明は、1種以上の疎水性ブロックと、1種以上の親水性ブロックとを少なくとも含むブロック共重合体からなる高分子分散剤、水不溶性色材、水溶性有機溶剤、及び水を含むインクジェット記録用インクにおいて、水溶性有機溶剤の溶解性パラメータが、高分子分散剤の親水性ブロック部の溶解性パラメータに対して $-4.0 \sim +16.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ の範囲であることを特徴とするインクジェット記録用インクである。

【0009】

また本発明は、(2) 水溶性有機溶剤の溶解性パラメータが、高分子分散剤の親水性ブロック部の溶解性パラメータに対して $0.0 \sim +16.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ の範囲である上記のインクジェット記録用インクである。また本発明は、(3) 水溶性有機溶剤の溶解性パラメータが、高分子分散剤の親水性ブロック部の溶解性パラメータに対して $0.0 \sim +10.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ の範囲である上記のインクジェット記録用インクである。また本発明は、(4) 水溶性有機溶剤の溶解性パラメータが、高分子分散剤の疎水性ブロック部の溶解性パラメータよりも $4.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 以上大きいものである上記のインクジェット記録用インクである。

【0010】

また本発明は、(5) 水溶性有機溶剤が、少なくとも2種以上の有機溶剤からなる混合溶剤である上記のインクジェット記録用インクである。また本発明は、(6) 水溶性有機溶剤の沸点が、 120°C 以上である上記のインクジェット記録用インクである。また本発明は、(7) 高分子分散剤が、モノマーとしてビニルエーテル類を重合してなるブロック共重合体である上記のインクジェット記録用インクである。

【0011】

また本発明は、(8) 高分子分散剤の親水性ブロックが、アニオン性のビニルエーテル類から構成されているものである(7)に記載のインクジェット記録用インクである。また本発明は、(9) 高分子分散剤の親水性ブロックが、非イオン性のビニルエーテル類から構成されているものである(7)に記載のインクジェット記録用インクである。また本発明は、(10) 高分子分散剤の親水性ブロックが、非イオン性のビニルエーテル類から構成されているブロックと、アニオン性のビニルエーテル類から構成されているブロックを少なくとも含むものである(7)に記載のインクジェット記録用インクである。

10

20

30

40

50

【0012】

また本発明は、(11) 高分子分散剤が、疎水性のビニルエーテル類で構成されたブロック、非イオン性の親水性ビニルエーテル類から構成されたブロック、及びアニオン性の親水性ビニルエーテル類の順番で構成された3つのブロックを少なくとも含んで構成されるものである、(10)に記載のインクジェット記録用インクである。また本発明は、(12) 水不溶性色材が、顔料、油溶性染料、建染染料、及び分散染料からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の色材である、(1)に記載のインクジェット記録用インクである。また本発明は、(13) 水不溶性色材が、油溶性染料である上記のインクジェット記録用インクである。

【0013】

また本発明は、(14) インクにエネルギーを与えて、該インクを飛翔させて被記録材に付与して行うインクジェット記録方法において、該インクが、上記のインクジェット記録用インクであること特徴とするインクジェット記録方法である。また本発明は、(15) エネルギーが、熱エネルギーである上記のインクジェット記録方法である。また本発明は、(16) 被記録材が、少なくとも一方の面にインクを受容するコーティング層をもつ被記録材である上記のインクジェット記録方法である。

【0014】

また本発明は、(17) インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、該インクが上記のインクジェット記録用インクであること特徴とするインクカートリッジである。また本発明は、(18) インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジと、該インクを吐出させるためのヘッド部を備えたインクジェット記録装置において、該インクが上記のインクジェット記録用インクであること特徴とするインクジェット記録装置である。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者らは、高分子分散剤、水不溶性色材、水溶性有機溶剤、及び水を含有するインクジェット記録用インクにおいて、高分子分散剤として1種以上の疎水性ブロックと、1種以上の親水性ブロックとを少なくとも含むブロック共重合体からなる高分子分散剤を使用し、且つ、溶解性パラメータが、高分子分散剤の親水性ブロック部の溶解性パラメータに対して $-4.0 \sim +16.0 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ の範囲である水溶性有機溶剤を使用することで、高い堅牢性を有し品位に優れた画像をどのような場合でも安定して記録することが可能なインクジェット記録用インクを提供することができることを見出した。

【0016】

これは、高分子分散剤として、1種以上の疎水性ブロックと、1種以上の親水性ブロックを少なくとも含むブロック共重合体からなる高分子分散剤を使用することで、高分子分散剤の疎水性ブロック部が色材表面に均一に付着することが可能となり、色材が露出することなく高分子分散剤が色材を均一に被覆する、すなわちカプセル化することができるようになる。

【0017】

このため、記録後の画像においてもこのカプセル状態が維持され高分子分散剤が色材を保護するため、色材の一部が露出しているような場合に比べ、色材の堅牢性が向上すると考えられる。また、高分子分散剤の親水性部がブロック化されているためインク媒体中での親和性が向上し、疎水部とランダム重合されているような他の高分子分散剤に比べて、分散安定性が向上するため凝集や沈降が起こりにくくなり、インクの長期保存時の安定性も良好になると考えられる。

【0018】

更に、インク中の水溶性有機溶剤として、高分子分散剤の親水性ブロック部の溶解性パラメータに対して一定の範囲にある溶解性パラメータを有するものを使用することで、水溶性有機溶剤と高分子分散剤の親水性ブロック部の親和性が向上する。このため、インク中

10

20

30

40

50

の水分が蒸発してインク媒体の組成が変化するような場合、すなわちインクジェット記録時にインクジェットヘッドのノズル先端部で必ず発生するインクからの水蒸発によるインク濃縮時においても、色材の分散安定性が低下せず凝集や沈降がほとんど発生しなくなる。これにより、インク中の水分が多量に蒸発するようなインクジェットプリンターの印字プロセス時においても、ノズルの目詰まりが起これにくく長期にわたって安定に吐出することが可能になると考えられる。

【0019】

溶解性パラメータ (δ (J/cm^3)^{1/2}) は、溶剤の凝集エネルギー密度の平方根として表わされ、 $\delta = (\Delta E/V)^{1/2}$ (式中、 ΔE は溶剤のモル蒸発熱、 V は溶媒のモル体積) の式から算出される、溶剤の溶解性を示す溶剤固有の値であり、例えば、水は $\delta = 47.0$ 、エタノールは $\delta = 25.7$ 、ヘキサンは $\delta = 14.9$ である。また、高分子分散剤の溶解性パラメータ (δ) は、高分子分散剤の無限溶解度又は最高膨潤度を与える溶剤の溶解性パラメータ = 高分子の溶解性パラメータとする実験的に算出した値や、高分子分散剤の官能基の分子凝集エネルギーから算出した値である。本発明での高分子分散剤及び水溶性有機溶剤の溶解性パラメータは、高分子分散剤及び水溶性有機溶剤の官能基の分子凝集エネルギーから算出した値を使用している。高分子分散剤及び水溶性有機溶剤の溶解性パラメータ (δ) を官能基の分子凝集エネルギーから算出する方法は、 $\delta = (\Delta E/V)^{1/2} = (\Sigma \Delta e_i / \Sigma \Delta v_i)^{1/2}$ (式中、 ΔE はそれぞれのモル蒸発熱、 V はそれぞれのモル体積、 Δe_i はそれぞれの原子団の蒸発エネルギー (J/mol)、 Δv_i はそれぞれの原子団のモル体積 (cm^3/mol) である。) の式から算出する方法が挙げられる。尚、原子団の蒸発エネルギー及び原子団のモル体積は、F e d o r s の値を使用して算出した。

【0020】

以下、本発明のインクジェット記録用インクの構成材料について詳細に説明する。

(水溶性有機溶剤)

本発明のインクジェット記録用インクに使用する水溶性有機溶剤は、高分子分散剤の親水性ブロック部の溶解性パラメータに対して $-4.0 \sim +16.0$ (J/cm^3)^{1/2}、好ましくは $0.0 \sim +16.0$ (J/cm^3)^{1/2}、より好ましくは $0.0 \sim +10.0$ (J/cm^3)^{1/2} の範囲にある溶解性パラメータを有する水溶性の有機溶剤である。水溶性有機溶剤の溶解性パラメータが、高分子分散剤の親水性ブロック部の溶解性パラメータに対して -4.0 (J/cm^3)^{1/2} より低いと、インク中の水分が多量に蒸発するようなインクジェットプリンターの印字プロセス時において、インクジェットヘッドのノズルの目詰まりが発生してインクが吐出できなくなり、 $+16.0$ (J/cm^3)^{1/2} より高いと、インク吐出が不安定になってしまう。また、水溶性有機溶剤の溶解性パラメータが、高分子分散剤の疎水性ブロック部の溶解性パラメータに対して $+4.0$ (J/cm^3)^{1/2} より高いとインク吐出がより安定するため好ましい。

【0021】

本発明の水溶性有機溶剤は、2種以上の水溶性有機溶剤の混合溶剤としても使用でき、その際は各水溶性有機溶剤単独の溶解性パラメータと混合比率を考慮して算出した混合溶剤全体での溶解性パラメータとして使用する。すなわち、混合溶剤の溶解性パラメータは、各水溶性有機溶剤の溶解性パラメータに、その水溶性有機溶剤の全水溶性有機溶剤に対する含有質量比率を掛けた値の総和として表わす。またこのような混合溶剤として使用する際は、混合溶剤として液体であれば固体の水溶性有機化合物が含有されていてもよい。

【0022】

このような水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の低級アルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、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、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、チオジグリコール、1,

4-シクロヘキサンジオール等のジオール類；グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール等のトリオール類；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール等のヒンダードアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、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イソプロピルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、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、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；ジメチルスルホキシド、グリセリンモノアリルエーテル、ポリエチレングリコール、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルフォラン、β-ジヒドロキシエチルウレア、ウレア、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトン、ジアセトンアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等である。

10

【0023】

これらの中でも、沸点が120℃以上の水溶性有機溶剤を使用すると、ノズル先端部でのインク濃縮が抑制されるため好ましい。これらの水溶性有機溶剤のインク中に占める割合は、インク全質量に対して、好ましくは5～50質量%、より好ましくは10～30質量%である。

【0024】

20

(高分子分散剤)

本発明のインクジェット記録用インクに使用する高分子分散剤としては、少なくとも1種の親水性ブロックと、少なくとも1種の疎水性ブロックとをそれぞれ有するブロック共重合体であればよく、2種類以上の親水性ブロックや2種類以上の疎水性ブロックを有するものでも使用することができ、単独のブロック共重合体でも2種類以上のブロック共重合体が混合されたものでも使用できる。共重合体の形態は直鎖型、グラフト型等が挙げられるが、直鎖型のブロック共重合体が好ましい。

【0025】

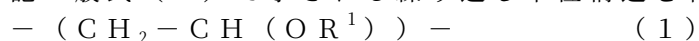
また、この高分子分散剤が、ビニルエーテルモノマーを重合してなるポリビニルエーテル構造を有するものであると、色材と安定な分散体を形成するため好ましい。より具体的には、高分子分散剤の親水性ブロックがアニオン性のポリビニルエーテル又は非イオン性のポリビニルエーテル、或いは、非イオン性のポリビニルエーテルのブロックとアニオン性のポリビニルエーテルのブロックから構成されたジブロック体であると、インク媒体中での色材分散体の安定性が更に向上するためより好ましい。高分子分散剤の親水性ブロックが、非イオン性のポリビニルエーテルのブロックとアニオン性のポリビニルエーテルのブロックから構成されたジブロック体である場合においては、疎水性を有するポリビニルエーテルのブロック、非イオン性の親水性を有するポリビニルエーテルのブロック、アニオン性の親水性を有するポリビニルエーテルのブロックの順番で構成されたブロック共重合体であると、インク媒体中での色材分散体の安定性がよりいっそう向上するため更に好ましい。

30

40

【0026】

上記高分子分散剤を形成する、疎水性を有するビニルエーテル類のブロックとしては、下記一般式(1)で示される繰り返し単位構造を有するブロックが好ましい。



上記の一般式(1)において、R¹は、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はシクロアルケニル基のような脂肪族炭化水素基、フェニル基、ピリジル基、ベンジル基、トルイル基、キシリル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキレン基、ピフェニル基、フェニルピリジル基等のような、炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい芳香族炭化水素基を表わす。また、芳香環上の水素原子は、炭化水素基で置換されていてもよい。R¹の炭素数は1～18が好ましい。

50

【0027】

また R^1 は、 $-(CH(R^2)-CH(R^3)-O)_p-R^4$ 若しくは $-(CH_2)_m-(O)_n-R^4$ で表される基でもよい。この場合、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表わし、 R^4 はアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基又はシクロアルケニル基のような脂肪族炭化水素基、フェニル基、ピリジル基、ベンジル基、トルイル基、キシリル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキレン基、ビフェニル基、フェニルピリジル基等のような、炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい芳香族炭化水素基（芳香環上の水素原子は、炭化水素基で置換されていてもよい）、 $-CO-CH=CH_2$ 、 $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2-CH=CH_2$ 、 $-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ を表わし、これらの基のうちの水素原子は、化学的に可能である範囲でフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子と置換されていてもよい。 R^4 の炭素数は1～18が好ましい。 p は1～18が好ましく、 m は1～36が好ましく、 n は0又は1であるのが好ましい。

10

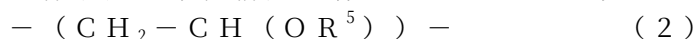
【0028】

R^1 及び R^4 において、アルキル基又はアルケニル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、 t -ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、オレイル等であり、シクロアルキル基又はシクロアルケニル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル等である。

【0029】

次に、親水性を有するビニルエーテル類のブロックとしては、下記一般式(2)で選ばれる繰り返し単位構造を有するブロックが好ましい。

20



上記の一般式(1)において、 R^5 は、 $-(CH_2-CH_2-O)_k-R^6$ 、 $-(CH_2)_m-(O)_n-R^6$ 、 $-R^7-X$ 、 $-(CH_2-CH_2-O)_k-R^7-X$ 、 $-(CH_2)_m-(O)_n-X$ で表わされる基である。この場合、 R^6 は、水素原子、炭素数1から4までの直鎖または分枝状のアルキル基、及び $-CO-CH=CH_2$ 、 $-CO-C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2-CH=CH_2$ 、 $-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ を表わし、 R^7 はアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基又はシクロアルケニレン基のような脂肪族炭化水素基、フェニレン基、ピリジレン基、ベンジレン基、トルイレン基、キシリレン基、アルキルフェニレン基、フェニレンアルキレン基、ビフェニレン基、フェニルピリジレン基等のような、炭素原子が窒素原子で置換されていてもよい芳香族炭化水素基（芳香環上の水素原子は、炭化水素基で置換されていてもよい）を表わし、これらの基のうちの水素原子は、化学的に可能である範囲で、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子と置換されていてもよい。 X はカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基から選ばれるアニオン性を有する基を表わす。 R^7 の炭素数は1～18が好ましい。 k は1～18が好ましく、 m は1～36が好ましく、 n は0または1であるのが好ましい。

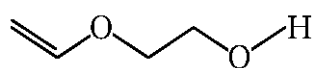
30

【0030】

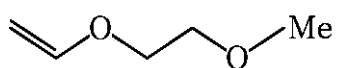
下記にそのモノマー(I-a～I-o)及びポリマー(II-a～II-e)の構造を例示するが、本発明に用いられるポリビニルエーテル構造は、これらに限定されるものではない。

40

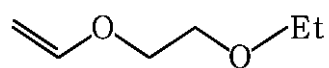
【化1】



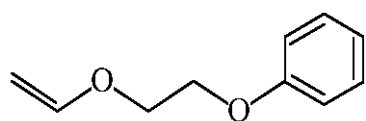
(I-a)



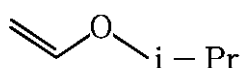
(I-b)



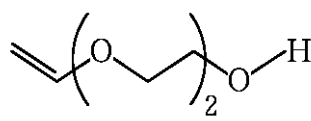
(I-c)



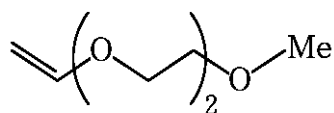
(I-d)



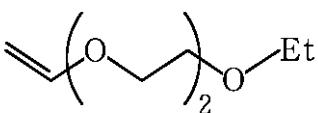
(I-e)



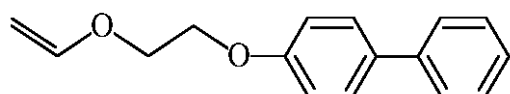
(I-f)



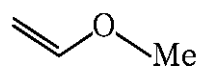
(I-g)



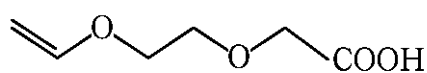
(I-h)



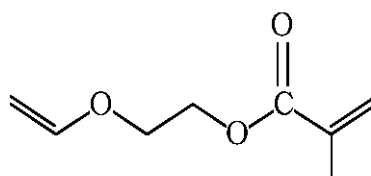
(I-i)



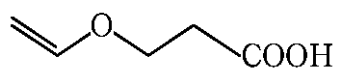
(I-j)



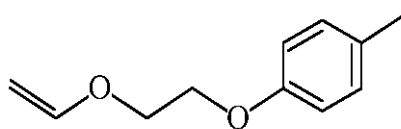
(I-k)



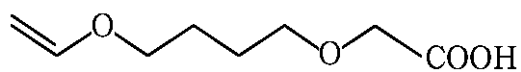
(I-l)



(I-m)



(I-n)



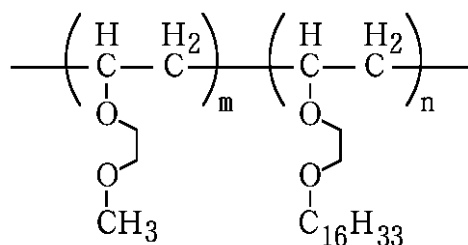
(I-o)

10

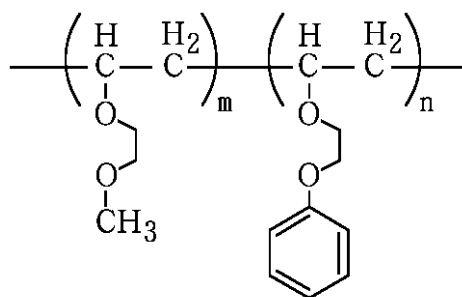
20

30

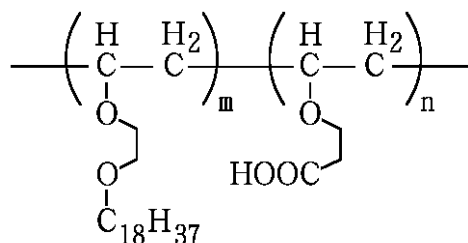
40



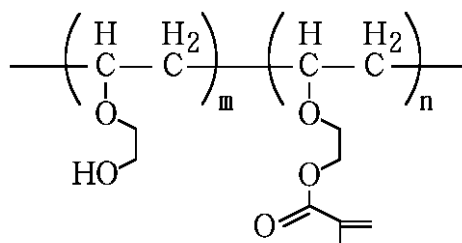
(II-a)



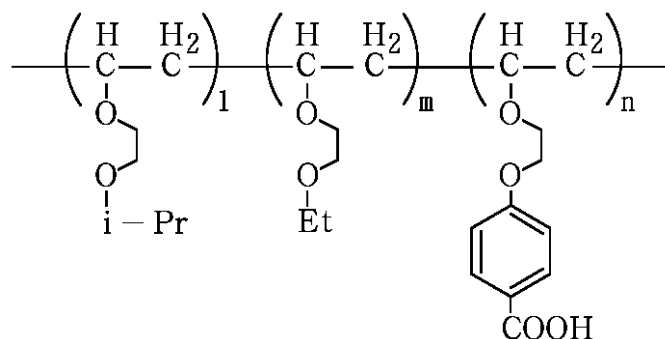
(II-b)



(II-c)



(II-d)



(II-e)

10

20

30

【0031】

更に、ポリビニルエーテルの繰り返し単位数（上記（II-a）～（II-e）においては、m、n、1）は、それぞれ独立に、1～10、000であることが好ましい。また、その合計が（上記（II-a）～（II-e）においては、m+n+1）、10～20、000であることがより好ましい。数平均分子量は、500～20,000、000が好ましく、1,000～5,000、000がより好ましく、2,000～2,000、000が最も好ましい。また、これらの高分子分散剤がインク中に占める割合は、インク全質量に対して、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは0.5～10質量%である。

40

【0032】

（水不溶性色材）

本発明のインクジェット記録用インクに使用する水不溶性色材としては、水にほとんど溶解しない色材であれば使用することができる。具体的には、水に対する溶解度が、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下の色材である。このような色材としては、油溶性染料、建染染料、分散染料、顔料等が挙げられ、なかでも油溶性染料が上記高分子分散剤と安定な色材分散体を形成するためより好ましい。

【0033】

以下に、水不溶性色材の例を示すが、これらに限定されるものではない。

50

(油溶性染料)

C. I. ソルベントイエロー 1、2、3、13、14、19、22、29、36、37、38、39、40、43、44、45、47、62、63、71、76、81、85、86；C. I. ソルベントレッド 27、35、36、37、38、39、40、58、60、65、69、81、86、89、91、92、97、99、100、109、118、119、122；C. I. ソルベントブルー 14、24、25、26、34、37、39、42、43、45、48、52、53、55、59；C. I. ソルベントブラック 5、7、8、14、17、19、20、22、24、26、28、43等；

【0034】

(建染染料)

C. I. バットイエロー 2、4、10、20、33；C. I. バットオレンジ 1、2、3、5、7、9、13、15；C. I. バットレッド 1、2、10、13、15、16、61；C. I. バットブルー 1、3、4、5、6、8、12、14、18、19、20、29、35、41；C. I. バットブラック 1、8、9、13、14、20、25、27、29、36、56、57、59、60等。

10

【0035】

(分散染料)

C. I. ディスパーズイエロー 5、42、83、93、99、198、224；C. I. ディスパーズオレンジ 29、49、73；C. I. ディスパーズレッド 92、126、145、152、159、177、181、206、283；C. I. ディスパーズブルー 60、87、128、154、201、214、224、257、287、368等。

20

【0036】

(顔料)

Raven 760 Ultra、Raven 1060 Ultra、Raven 1080、Raven 1100 Ultra、Raven 1170、Raven 1200、Raven 1250、Raven 1255、Raven 1500、Raven 2000、Raven 2500 Ultra、Raven 3500、Raven 5250、Raven 5750、Raven 7000、Raven 5000 ULTRAI、Raven 1190 ULTRAI (以上、コロンビアン・カーボン社製)；Black Pearls L、MOGUL-L、Regal 400R、Regal 660R、Regal 330R、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1300、Monarch 1400 (以上、キャボット社製)；

30

【0037】

Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW200、Color Black 18、Color Black S160、Color Black S170、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 6、Special Black 550、Printex 35、Printex 45、Printex 55、Printex 85、Printex 95、Printex U、Printex 140U、Printex V、Printex 140V (以上、デグッサ社製)；

40

【0038】

No. 25、No. 33、No. 40、No. 45、No. 47、No. 52、No. 900、No. 970、No. 2200B、No. 2300、No. 2400B、MCF-88、MA600、MA77、MA8、MA100、MA230、MA220 (以上、三菱化学社製)；

【0039】

C. I. ピグメントイエロー 12、13、14、17、20、24、74、83、86、93、97、109、110、117、120、125、128、137、138、147、148、150、151、153、154、166、168、180、185；C.

50

I. ピグメントオレンジ 16、36、43、51、55、59、61、71；C. I. ピグメントレッド 9、48、49、52、53、57、97、122、123、149、168、175、176、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、238、240、254、255、272；C. I. ピグメントバイオレット 19、23、29、30、37、40、50；C. I. ピグメントブルー 15、15：1、15：3、15：4、15：6、22、60、64；C. I. ピグメントグリーン 7、36；C. I. ピグメントブラウン 23、25、26 等。

【0040】

本発明のインクジェット記録用インク中における水不溶性色材の含有量は、インク全質量に対して、好ましくは 0.1～20 質量%、より好ましくは 1.0～10 質量%の範囲である。水不溶性色材の量が 0.1 質量%未満では十分な画像濃度が得にくい場合があり、20 質量%を超えると、ノズルにおける目詰り等による吐出安定性の低下が起こりやすくなる。また、水不溶性色材と上記高分子分散剤とのインク中における含有比率は、固形分質量比で 100：1～1：2 であると、インクの吐出安定性や保存安定性の面から望ましい。尚、これらの水不溶性色材は、単独で使用する以外に、2 種以上組み合わせて使用することもできる。

【0041】

以上が本発明のインクジェット記録用インクの必須成分であるが、これらの成分以外に、界面活性剤、pH 調整剤、酸化防止剤、防黴剤等の各種の添加剤を添加してもよい。

【0042】

本発明のインクジェット記録方法は、インクにエネルギーを与えてインクを飛翔させて行なうインクジェット記録方法に、上記のインクジェット記録用インクを使用することである。エネルギーとしては、熱エネルギーや力学的エネルギーを用いることができるが、熱エネルギーを用いる場合が好ましい。

【0043】

本発明のインクジェット記録方法において、被記録材は限定されるものではないが、いわゆるインクジェット専用紙と呼ばれる、少なくとも一方の面にインクを受容するコーティング層を持つ被記録材が好ましく使用される。コーティング層を持つ被記録材としては、少なくとも親水性ポリマー及び／又は無機多孔質体を含有した少なくとも一方の面にインクを受容するコーティング層を持つ被記録材が望ましい。

【0044】

次に、上記した本発明のインクジェット記録用インクを用いて記録を行なうのに好適な、本発明のインクジェット記録装置の一例を以下に説明する。

(熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置)

まず、熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置の主要部であるヘッド構成の一例を図 1 及び図 2 に示す。図 1 は、インク流路に沿ったヘッド 13 の断面図であり、図 2 は図 1 の A-B 線での切断面図である。ヘッド 13 はインクを通す流路（ノズル）14 を有する、ガラス、セラミック、シリコン又はプラスチック板等と発熱素子基板 15 とを接着して得られる。発熱素子基板 15 は酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン等で形成される保護層 16、アルミニウム、金、アルミニウム-銅合金等で形成される電極 17-1 及び 17-2、 HfB_2 、 Ta N 、 Ta Al 等の高融点材料から形成される発熱抵抗体層 18、熱酸化シリコン、酸化アルミニウム等で形成される蓄熱層 19、シリコン、アルミニウム、窒化アルミニウム等の放熱性のよい材料で形成される基板 20 よりなっている。

【0045】

上記ヘッド 13 の電極 17-1 及び 17-2 にパルス状の電気信号が印加されると、発熱素子基板 15 の n で示される領域が急速に発熱し、この表面に接しているインク 21 に気泡が発生し、その圧力でメニスカス 23 が突出し、インク 21 がヘッドのノズル 14 を通して吐出し、吐出オリフィス 22 よりインク小滴 24 となり、被記録材 25 に向かって飛翔する。図 3 には、図 1 に示したヘッドを多数並べたマルチヘッドの一例の外観図を示す

。このマルチヘッドは、マルチノズル 26 を有するガラス板 27 と、図 1 に説明したものと
同じような発熱ヘッド 28 を接着して作られている。

【0046】

図 4 に、このヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図 4 において、
61 はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保
持固定されており、カンチレバーの形態をなす。ブレード 61 は記録ヘッド 65 による記
録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド 65 の移動経路中に突出
した形態で保持される。

【0047】

62 は記録ヘッド 65 の突出口面のキャップであり、ブレード 61 に隣接するホームポジ
ションに配置され、記録ヘッド 65 の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面
と当接し、キャッピングを行なう構成を備える。更に、63 はブレード 61 に隣接して設
けられるインク吸収体であり、ブレード 61 と同様、記録ヘッド 65 の移動経路中に突出
した形態で保持される。上記ブレード 61、キャップ 62 及びインク吸収体 63 によって
吐出回復部 64 が構成され、ブレード 61 及びインク吸収体 63 によって吐出口面に水分
、塵埃等の除去が行なわれる。

【0048】

65 は、吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材に
インクを吐出して記録を行なう記録ヘッド、66 は記録ヘッド 65 を搭載して記録ヘッド
65 の移動を行なうためのキャリッジである。キャリッジ 66 はガイド軸 67 と摺動可能
に係合し、キャリッジ 66 の一部はモーター 68 によって駆動されるベルト 69 と接続（
不図示）している。これによりキャリッジ 66 はガイド軸 67 に沿った移動が可能となり
、記録ヘッド 65 による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0049】

51 は被記録材を挿入するための紙給部、52 は不図示のモーターにより駆動される紙送
りローラーである。これらの構成により記録ヘッド 65 の吐出口面と対向する位置へ被記
録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー 53 を配した排紙部へ排紙される
。以上の構成において記録ヘッド 65 が記録終了してホームポジションへ戻る際、吐出回
復部 64 のキャップ 62 は記録ヘッド 65 の移動経路から退避しているが、ブレード 61
は移動経路中に突出している。その結果、記録ヘッド 65 の吐出口がワイピングされる。

【0050】

尚、キャップ 62 が記録ヘッド 65 の吐出面に当接してキャッピングを行なう場合、キャ
ップ 62 は記録ヘッド 65 の移動経路中に突出するように移動する。記録ヘッド 65 がホ
ームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ 62 及びブレード 61 は上記
したワイピングの時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッ
ド 65 の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッド 65 のホームポジションへの移
動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッド 65 が記録のために記録領域を
移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴
って上記ワイピングが行なわれる。

【0051】

図 5 は、記録ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収
容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで 40 は供給用インクを収納した
インク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓 42 が設けられている
。この栓 42 に針（不図示）を挿入することにより、インク袋 40 中のインクをヘッドに
供給可能にする。44 は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部としては
インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい
。

【0052】

本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上述のようにヘッドとインクカー
トリッジとが別体となったものに限らず、図 6 に示すようなそれらが一体になったものに

も好適に用いられる。図 6 において、70 は記録ユニットであり、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数オリフィスを有するヘッド部 71 からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としてはポリウレタンを用いることが本発明にとって好ましい。又、インク吸収体を用いず、インク収容部が内部にバネ等を仕込んだインク袋であるような構造でもよい。72 はカートリッジ内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット 70 は図 4 に示す記録ヘッド 65 に換えて用いられるものであって、キャリッジ 66 に対して着脱自在になっている。

【0053】

(力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置)

次に、力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置の好ましい一例としては、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに対向して配置される圧電材料と導電材料からなる圧力発生素子と、この圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インクの小液滴をノズルから吐出させるオンデマンドインクジェット記録ヘッドを挙げることができる。その記録装置の主要部である記録ヘッドの構成の一例を図 7 に示す。

【0054】

ヘッドは、インク室（不図示）に連通したインク流路 80 と、所望の体積のインク滴を吐出するためのオリフィスプレート 81 と、インクに直接圧力を作用させる振動板 82 と、この振動板 82 に接合され、電気信号により変位する圧電素子 83 と、オリフィスプレート 81、振動板 82 等を指示固定するための基板 84 とから構成されている。

【0055】

図 7 において、インク流路 80 は、感光性樹脂等で形成され、オリフィスプレート 81 は、ステンレス、ニッケル等の金属を電鍍やプレス加工による穴あけ等により吐出口 85 が形成され、振動板 82 はステンレス、ニッケル、チタン等の金属フィルム及び高弾性樹脂フィルム等で形成され、圧電素子 83 は、チタン酸バリウム、PZT 等の誘電体材料で形成される。以上のような構成の記録ヘッドは、圧電素子 83 にパルス状の電圧を与え、歪み応力を発生させ、そのエネルギーが圧電素子 83 に接合された振動板 82 を変形させ、インク流路 80 内のインクを垂直に加圧しインク滴（不図示）をオリフィスプレート 81 の吐出口 85 より吐出して記録を行なうように動作する。このような記録ヘッドは、図 4 に示したものと同様なインクジェット記録装置に組み込んで使用される。インクジェット記録装置の細部の動作は、先述と同様に行なうもので差しつかえない。

【0056】

【実施例】

以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、文中、「部」及び「%」とあるのは質量基準である。

【0057】

〔実施例 1〕

(高分子分散剤 A の作製)

疎水性ブロックと親水性ブロックからなる A B ジブロック共重合体の合成：三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下、250℃で加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、イソブチルビニルエーテル 12 ミリモル、酢酸エチル 16 ミリモル、1-イソブトキシエチルアセテート 0.1 ミリモル、及びトルエン 11 cm³を加え、系内温度が 0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロライド 0.2 ミリモルを加え重合を開始し、A B ジブロックポリマーの A ブロックを合成した。

【0058】

分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー (GPC) を用いてモニタリングし、A ブロックの重合が完了した後、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル (B ブロック) の水酸基をトリメチルクロロシランでシリル化したビニルモノマー 12 ミリモルを添加することで合成を行った。重合反応の停止は、系内に 0.3% のアンモニア/メタノール

10

20

30

40

50

溶液を加えて行い、トリメチルクロロシランでシリル化した水酸基の加水分解は水を添加することで行った。反応を終えた混合溶液中にジクロロメタンを加え希釈し、0.6 Nの塩酸溶液で3回、次いで蒸留水で3回洗浄し、エバポレーターで濃縮・乾固したものを真空乾燥させてA Bジブロック共重合体（高分子分散剤A）を得た。化合物の同定には、NMR及びGPCを用いて行った（ $M_n = 3.7 \times 10^4$ 、 $M_n/M_w = 1.3$ ）。尚、得られた高分子分散剤の疎水性ブロック（Aブロック）と親水性ブロック（Bブロック）の溶解性パラメータをそれぞれ求めたところ、 $17.1 (J/cm^3)^{1/2}$ と $29.0 (J/cm^3)^{1/2}$ であった。

【0059】

（色材分散体Iの作製）

市販の油性染料であるC. I. ソルベントイエロー14を1.0部とアセトン99.0部を混合し、40℃に加熱して均一に溶解するようによく攪拌した。この混合溶液を、テトラヒドロフラン99.0部に上記高分子分散剤A 1.0部を溶解した溶液中に添加し混合した後、水10.0部を添加した。その後、ロータリーエバポレーターでアセトンとテトラヒドロフランを除去し、色材分散体Iを得た。得られた色材分散体中のアセトンとテトラヒドロフランの濃度をガスクロマトグラフィーで分析したが、共に検出されず、色材分散体中には残留していないと判断される結果であった。

【0060】

（インク1の作製）

- ・上記色材分散体I 50.0部 20
 - ・ジエチレングリコール（溶解性パラメータ： $30.6 (J/cm^3)^{1/2}$ ）
10.0部
 - ・チオジグリコール（溶解性パラメータ： $31.1 (J/cm^3)^{1/2}$ ）
10.0部
 - ・イオン交換水 30.0部
- 以上の成分を混合し、充分攪拌して、目的のインクを得た。尚、このインクに使用した水溶性有機溶剤の混合溶剤での溶解性パラメータは $30.9 (J/cm^3)^{1/2}$ であった。

【0061】

〔実施例2〕

（インク2の作製）

- ・上記色材分散体I 50.0部 30
 - ・エチレングリコール（溶解性パラメータ： $36.5 (J/cm^3)^{1/2}$ ）
9.0部
 - ・グリセリン（溶解性パラメータ： $41.0 (J/cm^3)^{1/2}$ ）
1.0部 1
 - ・イオン交換水 30.0部
- 以上の成分を混合し、充分攪拌して、目的のインクを得た。尚、このインクに使用した水溶性有機溶剤の混合溶剤での溶解性パラメータは $39.0 (J/cm^3)^{1/2}$ であった。

【0062】

〔実施例3〕

（インク3の作製）

- ・上記色材分散体I 50.0部 40
 - ・ジエチレングリコール（溶解性パラメータ： $30.6 (J/cm^3)^{1/2}$ ）
2.0部
 - ・2-ピロリドン（溶解性パラメータ： $28.9 (J/cm^3)^{1/2}$ ）
18.0部
 - ・イオン交換水 30.0部
- 以上の成分を混合し、充分攪拌して、目的のインクを得た。尚、このインクに使用した水溶性有機溶剤の混合溶剤での溶解性パラメータは $29.1 (J/cm^3)^{1/2}$ であった。

【0063】

10

20

30

40

50

〔実施例 4〕

(高分子分散剤 B の作製)

疎水性ブロックと親水性ブロックからなる A B ジブロック共重合体の合成：三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下 250℃で加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、2-デカノキシエチルビニルエーテル 12 ミリモル、酢酸エチル 16 ミリモル、1-イソブトキシエチルアセテート 0.1 ミリモル、及びトルエン 11 cm³を加え、系内温度が 0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロライド 0.2 ミリモルを加え重合を開始し、A B ジブロックポリマーの A 成分を合成した。

【0064】

分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー (GPC) を用いてモニタリングし、A 成分の重合が完了した後、次いで 4-(2-ビニロキシエトキシ)ベンゾイックアシッド (B 成分) のカルボン酸部をエチル基でエステル化したビニルモノマー 12 ミリモルを添加することで合成を行った。重合反応の停止は、系内に 0.3 wt % のアンモニア／メタノール溶液を加えて行い、エステル化させたカルボキシル基は水酸化ナトリウム／メタノール溶液で加水分解させてカルボン酸型に変化させた。後は実施例 1 と同様にして、A B ジブロック共重合体 (高分子分散剤 B) を得た。化合物の同定には、NMR 及び GPC を用いて行った ($M_n = 3.5 \times 10^4$, $M_n/M_w = 1.2$)。尚、得られた高分子分散剤の疎水性ブロック A 部と親水性ブロック B 部の溶解性パラメータをそれぞれ求めたところ 17.8 (J/cm³)^{1/2} と 24.9 (J/cm³)^{1/2} であった。

【0065】

(色材分散体 II の作製)

色材を市販の油溶性染料である C. I. ソルベントレッド 27 に変更し、高分子分散剤を上記高分子分散剤 B に変更した以外は、実施例 1 と同様にして色材分散体 II を得た。得られた色材分散体中のアセトンとテトラヒドロフランの濃度をガスクロマトグラフィーで分析したが、共に検出されず色材分散体中には残留していないと判断される結果であった。

【0066】

(インク 4 の作製)

- ・上記色材分散体 II 30.0 部
- ・ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (溶解性パラメータ：21.6 (J/cm³)^{1/2}) 25.0 部
- ・イオン交換水 45.0 部

以上の成分を混合し、充分攪拌して、目的のインクを得た。

【0067】

〔実施例 5〕

(インク 5 の作製)

- ・上記の色材分散体 II 30.0 部
- ・トリエチレングリコールモノメチルエーテル (溶解性パラメータ：22.1 (J/cm³)^{1/2}) 25.0 部
- ・イオン交換水 45.0 部

以上の成分を混合し、充分攪拌して、目的のインクを得た。

【0068】

〔実施例 6〕

(インク 6 の作製)

- ・上記の色材分散体 II 40.0 部
- ・トリプロピレングリコール (溶解性パラメータ：24.7 (J/cm³)^{1/2}) 15.0 部
- ・トリエチレングリコール (溶解性パラメータ：27.8 (J/cm³)^{1/2}) 5.0 部
- ・イオン交換水 40.0 部

以上の成分を混合し、充分攪拌して、目的のインクを得た。尚、このインクに使用した水

溶性有機溶剤の混合溶剤での溶解性パラメータは $25.5 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ であった。

【0069】

[実施例7]

(高分子分散剤Cの作製)

疎水性ブロックと2つの親水性ブロックからなるABCトリブロック共重合体の合成：三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下 250°C で加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、n-オクタデシルビニルエーテル12ミリモル、酢酸エチル16ミリモル、1-イソブトキシエチルアセテート0.1ミリモル、及びトルエン 11 cm^3 を加え、系内温度が 0°C に達したところでエチルアルミニウムセスキクロライド0.2ミリモルを加え重合を開始し、ABCトリブロックポリマーのA成分を合成した。

10

【0070】

分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー(GPC)を用いてモニタリングし、A成分の重合が完了した後、次いで2-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エトキシ)エトキシビニルエーテル(B成分)24ミリモルを添加し重合を続行した。同様にGPCで分子量をモニタリングし、B成分の重合が完了した後、6-(2-ビニロキシエトキシ)ヘキサノイックアシッド(C成分)のカルボン酸部をエチル基でエステル化したビニルモノマー12ミリモルを添加することで合成を行った。重合反応の停止は、系内に0.3wt%のアンモニア/メタノール溶液を加えて行い、エステル化させたカルボキシル基は水酸化ナトリウム/メタノール溶液で加水分解させてカルボン酸型に変化させた。後は実施例1と同様にして、ABCトリブロック共重合体(高分子分散剤C)を得た。化合物の同定には、NMR及びGPCを用いて行った($M_n = 3.7 \times 10^4$ 、 $M_n/M_w = 1.2$)。尚、得られた高分子分散剤の疎水性ブロックA部と親水性ブロックBC部の溶解性パラメータをそれぞれ求めたところ、 $17.5 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ と $19.8 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ であった。

20

【0071】

(色材分散体IIIの作製)

色材を市販の油性染料であるC.I.ソルベントブルー25に変更し、高分子分散剤を上記高分子分散剤Cに変更した以外は、実施例1と同様にして色材分散体IIIを得た。得られた色材分散剤中のアセトンとテトラヒドロフランの濃度をガスクロマトグラフィーで分析したが、共に検出されず色材分散体中には残留していないと判断される結果であった。

30

(インク7の作製)

- ・上記色材分散体III 50.0部
- ・エチレングリコール(溶解性パラメータ： $36.5 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$)
18.0部
- ・トリエチレングリコール(溶解性パラメータ： $27.8 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$)
2.0部
- ・イオン交換水 30.0部

以上の成分を混合し、充分攪拌して、目的のインクを得た。尚、このインクに使用した水溶性有機溶剤の混合溶剤での溶解性パラメータは $35.6 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$ であった。

40

【0072】

[実施例8]

(インク8の作製)

- ・上記の色材分散体III 50.0部
- ・トリエチレングリコール(溶解性パラメータ： $27.8 \text{ (J / cm}^3)^{1/2}$)
20.0部
- ・イオン交換水 30.0部

以上の成分を混合し、充分攪拌して、目的のインクを得た。

【0073】

50

[実施例 9]

(色材分散体 IV の作製)

市販の顔料である C. I. ピグメントブルー 15 : 3 を 1.0 部とアセトン 99.0 部を混合し、均一に分散するように良く攪拌した。この分散溶液と実施例 7 で使用した高分子分散剤 C を使用し、後は実施例 7 と同様にして色材分散体 IV を得た。得られた色材分散剤中のアセトンとテトラヒドロフランの濃度をガスクロマトグラフィーで分析したが、共に検出されず色材分散体中には残留していないと判断される結果であった。

(インク 9 の作製)

- ・上記色材分散体 IV 40.0 部
- ・ジエチレングリコールモノメチルエーテル (溶解性パラメータ : $23.0 (J / cm^3)^{1/2}$) 30.0 部
- ・イオン交換水 30.0 部

以上の成分を混合し、充分攪拌して、目的のインクを得た。

【0074】

[実施例 10]

(高分子分散剤 D の作製)

疎水性ブロックと親水性ブロックからなる A B ジブロック共重合体の合成 : 三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下 250 °C で加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、n-オクタデシルビニルエーテル 12 ミリモル、酢酸エチル 16 ミリモル、1-イソブトキシエチルアセテート 0.1 ミリモル、及びトルエン 11 cm^3 を加え、系内温度が 0 °C に達したところでエチルアルミニウムセスキクロライド 0.2 ミリモルを加え重合を開始し、A B ブロックポリマーの A 成分を合成した。

【0075】

分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー (GPC) を用いてモニタリングし、A 成分の重合が完了した後、次いでヘプタエチレングリコールビニルエーテル (B 成分) の水酸基をトリメチルクロロシランでシリル化したビニルモノマー 48 ミリモルを添加することで合成を行った。重合反応の停止は、系内に 0.3 wt % のアンモニア / メタノール溶液を加えて行い、トリメチルクロロシランでシリル化した水酸基の加水分解は水を添加することで行った。後は実施例 1 と同様にして、A B ジブロック共重合体 (高分子分散剤 D) を得た。化合物の同定には、NMR 及び GPC を用いて行った ($M_n = 3.5 \times 10^4$, $M_n / M_w = 1.3$)。尚、得られた高分子分散剤の疎水性ブロック A 部と親水性ブロック B 部の溶解性パラメータをそれぞれ求めたところ 17.5 (J / cm^3)^{1/2} と 21.7 (J / cm^3)^{1/2} であった。

【0076】

(色材分散体 V の作製)

色材を市販の油溶性染料である C. I. ソルベントブラック 7 に変更し、高分子分散剤を上記高分子分散剤 D に変更した以外は、実施例 1 と同様にして色材分散体 V を得た。得られた色材分散剤中のアセトンとテトラヒドロフランの濃度をガスクロマトグラフィーで分析したが、共に検出されず色材分散体中には残留していないと判断される結果であった。

(インク 10 の作製)

- ・上記色材分散体 V 50.0 部
- ・ポリエチレングリコール (重量平均分子量 600) (溶解性パラメータ : $21.7 (J / cm^3)^{1/2}$) 20.0 部
- ・イオン交換水 30.0 部

以上の成分を混合し、充分攪拌して、目的のインクを得た。

【0077】

[比較例 1]

(インク 11 の作製)

- ・上記の色材分散体 I 50.0 部
- ・トリプロピレングリコール (溶解性パラメータ : $24.6 (J / cm^3)^{1/2}$)

20.0部

・イオン交換水 30.0部

以上の成分を混合し、充分攪拌して、インクを得た。

【0078】

[比較例2]

(インク12の作製)

・上記の色材分散体II 40.0部

・グリセリン(溶解性パラメータ: $41.0(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$) 20.0部

・イオン交換水 40.0部

10

以上の成分を混合し、充分攪拌して、インクを得た。

【0079】

[比較例3]

(色材分散体VIの作製)

市販の顔料であるC.I.ピグメントブルー15:3を10.0部、スチレン-マレイン酸ランダム共重合体(数平均分子量10,000)5.0部とイオン交換水85.0部を混合し、ウルトラホモジナイザーで均一に分散するように良く攪拌混合し、色材分散体VIを得た。

(インク13の作製)

・上記の色材分散体VI 50.0部

20

・トリプロピレングリコール 20.0部

・イオン交換水 30.0部

以上の成分を混合し、充分攪拌して、インクを得た。

【0080】

[比較例4]

(インク14の作製)

・C.I.ダイレクトレッド80 5.0部

・トリプロピレングリコール 20.0部

・イオン交換水 75.0部

以上の成分を混合し、充分攪拌して、インクを得た。

30

【0081】

(評価)

実施例1~10のインクと比較例1~4のインクを、記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置BJF-660(キヤノン製)にそれぞれ搭載して、光沢紙SP101(キヤノン製)に印字を行い、表1記載の評価を行った。その結果、表1に記載したように、いずれの実施例のインクも比較例のインクに比べて吐出安定性が良好で画像品位と堅牢性が良好な結果が得られた。

【0082】

【表1】

40

表 1

	溶解性パラメータの差		印字評価			
	高分子分散剤 の親水性ブ ロックと水溶性 有機溶剤*1	高分子分散剤 の疎水性ブ ロックと水溶性 有機溶剤*2	吐出特性*3	画像特性*4	耐光性*5	耐水性*6
実施例 1	1.9	13.8	◎	◎	○	○
実施例 2	10.0	21.9	◎	◎	○	○
実施例 3	0.1	12.0	◎	◎	○	○
実施例 4	－ 3.3	3.8	○	○	○	○
実施例 5	－ 2.8	4.6	◎	◎	○	○
実施例 6	0.6	8.0	◎	◎	○	○
実施例 7	15.8	18.1	○	◎	○	○
実施例 8	8.0	10.3	◎	◎	○	○
実施例 9	3.2	5.5	○	○	○	○
実施例 10	0.0	4.2	◎	◎	○	○
比較例 1	－ 4.4	3.6	×	×	○	○
比較例 2	16.1	23.2	△	△	○	○
比較例 3	－	－	△	×	○	△
比較例 4	－	－	○	○	×	×

【 0 0 8 3 】

* 1 : 溶解性パラメータの差／高分子分散剤の親水性ブロックと水溶性有機溶剤インク中に含有される水溶性有機溶剤全体の（水溶性有機溶剤が2種以上含有される場合はそれら全体での）溶解性パラメータから、インク中の高分子分散剤の親水性ブロック部全体の（親水性ブロックが2以上ある場合はそれらを合わせた全体の）溶解性パラメータを引いた値。比較例3及び4については高分子分散剤が異なるか無いため記載なし。

【 0 0 8 4 】

* 2 : 溶解性パラメータの差／高分子分散剤の疎水性ブロックと水溶性有機溶剤インク中に含有される水溶性有機溶剤全体の（水溶性有機溶剤が2種以上含有される場合はそれら

10

20

30

40

50

全体での) 溶解性パラメータから、インク中の高分子分散剤の疎水性ブロック部全体の(疎水性ブロックが2以上ある場合はそれらを合わせた全体の) 溶解性パラメータを引いた値。比較例3及び4については高分子分散剤が異なるか無いため記載なし。

【0085】

*3: 吐出特性

15℃で湿度が10%の環境下において、100%ベタ画像を印字し3分間休止した後、再度100%ベタ画像を印字した画像を下記の評価基準で評価した。

◎: 白スジが全く無く、正常に印字されていた。

○: 印字の最初の部分に僅かに白スジがみられた。

△: 画像全体に白スジがみられた。

×: 画像がほとんど印字されていなかった。

10

【0086】

*4: 画像特性

15℃で湿度が10%の環境下において10mm間隔の方眼模様を印字し、印字した画像を下記の評価基準で評価した。

◎: 顕微鏡で観察しても印字が全く乱れることなく、方眼模様は10mm間隔で正常に印字されていた。

○: 顕微鏡で観察すると一部に印字の乱れがみられるが、方眼模様は10mm間隔に印字されていた。

△: 肉眼でも一部に印字の乱れがみられ、方眼模様の一部が10mm間隔からずれていた。

20

×: 全体で印字の乱れが肉眼でみられ、方眼模様の全体が10mm間隔からずれていた。

【0087】

*5: 耐光性

印字物にキセノンランプを100時間照射した後の画像の反射濃度を測定し、耐光性試験前と耐光性試験後の反射濃度の残存率を求め耐光性の尺度とした。評価基準は下記の通りとした。

○: 画像濃度の残存率が90%以上であった。

△: 画像濃度の残存率が80%以上90%未満であった。

×: 画像濃度の残存率が80%未満であった。

30

【0088】

*6: 耐水性

印字から12時間以上放置後、印字物を5分間水道水中に静止し、水を乾燥させた後の画像の反射濃度を測定し、耐水性試験前と耐水性試験後の反射濃度の残存率を求め耐水性の尺度とした。評価基準は下記の通りとした。

○: 画像濃度の残存率が90%以上であった。

△: 画像濃度の残存率が80%以上90%未満であった。

×: 画像濃度の残存率が80%未満であった。

【0089】

【発明の効果】

40

以上説明したように、本発明によれば、高い堅牢性を有し品位に優れた画像をどのような場合でも長期にわたって安定して記録することのできるインクジェット記録用インクを提供することができ、更には堅牢性と品位に優れた画像を記録し得るインクジェット記録方法とインクジェット記録装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す縦断面図である。

【図2】 インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す横断面図である。

【図3】 図1に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

【図4】 インクジェット記録装置の一例を示す概略斜視図である。

【図5】 インクカートリッジの一例を示す縦断面図である。

50

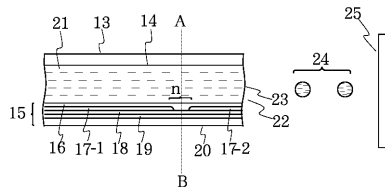
【図6】記録ユニットの一例を示す斜視図である。

【図7】インクジェット記録ヘッドの別の構成例を示す概略断面図である。

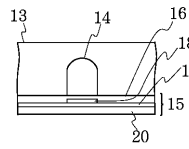
【符号の説明】

13	: ヘッド	
14	: インク溝	
15	: 発熱ヘッド	
16	: 保護膜	
17-1、17-2	: 電極	
18	: 発熱抵抗体層	
19	: 蓄熱層	10
20	: 基板	
21	: インク	
22	: 吐出オリフィス（微細孔）	
23	: メニスカス	
24	: インク小滴	
25	: 被記録材	
26	: マルチ溝	
27	: ガラス板	
28	: 発熱ヘッド	
40	: インク袋	20
42	: 栓	
44	: インク吸収体	
45	: インクカートリッジ	
51	: 給紙部	
52	: 紙送りローラー	
53	: 排紙ローラー	
61	: ブレード	
62	: キャップ	
63	: インク吸収体	
64	: 吐出回復部	30
65	: 記録ヘッド	
66	: キャリッジ	
67	: ガイド軸	
68	: モーター	
69	: ベルト	
70	: 記録ユニット	
71	: ヘッド部	
72	: 大気連通口	
80	: インク流路	
81	: オリフィスプレート	40
82	: 振動板	
83	: 圧電素子	
84	: 基板	
85	: 吐出口	

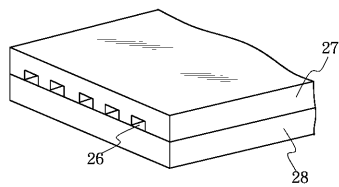
【図 1】



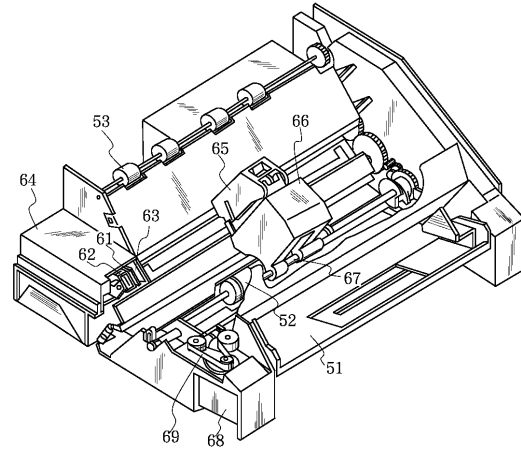
【図 2】



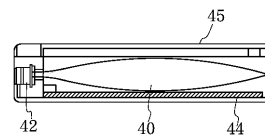
【図 3】



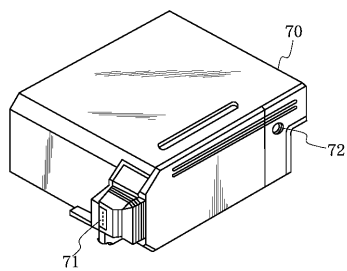
【図 4】



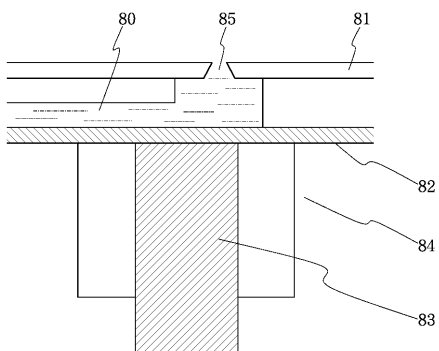
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 八代 良二
東京都三鷹市下連雀6丁目3番3号 コピア株式会社内

(72)発明者 大川 隆行
東京都三鷹市下連雀6丁目3番3号 コピア株式会社内

(72)発明者 森岡 淳子
東京都三鷹市下連雀6丁目3番3号 コピア株式会社内

(72)発明者 橘 由紀子
東京都三鷹市下連雀6丁目3番3号 コピア株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01

2H086 BA01 BA53 BA55 BA56 BA59 BA60

4J039 AD17 BA12 BC07 BC08 BC09 BC10 BC11 BC13 BC14 BC15

BC54 BE01 BE07 BE08 BE12 BE22 CA06 EA42 EA44 GA24