

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6000597号
(P6000597)

(45) 発行日 平成28年9月28日 (2016. 9. 28)

(24) 登録日 平成28年9月9日 (2016. 9. 9)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 11/037 (2014. 01)

C O 9 D 11/037

C O 9 D 11/322 (2014. 01)

C O 9 D 11/322

B 4 1 J 2/01 (2006. 01)

B 4 1 J 2/01 5 O 1

B 4 1 M 5/00 (2006. 01)

B 4 1 M 5/00 E

請求項の数 14 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2012-76529 (P2012-76529)
 (22) 出願日 平成24年3月29日 (2012. 3. 29)
 (65) 公開番号 特開2012-233163 (P2012-233163A)
 (43) 公開日 平成24年11月29日 (2012. 11. 29)
 審査請求日 平成27年3月26日 (2015. 3. 26)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-93360 (P2011-93360)
 (32) 優先日 平成23年4月19日 (2011. 4. 19)
 (33) 優先権主張国 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
 (72) 発明者 齋藤 有弘
 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 真田 幹雄
 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】

有機顔料、水溶性樹脂及び界面活性剤を含有してなるインクであって、
 前記有機顔料が、ホスホン酸基を少なくとも含む官能基が粒子表面に結合している、表面電荷量が $1.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ を超えて $8.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以下である自己分散顔料であり、

前記水溶性樹脂の酸価が、 $100 \text{mg KOH}/\text{g}$ 以上 $160 \text{mg KOH}/\text{g}$ 以下であり、

前記界面活性剤が、直鎖一級アルコール、直鎖二級アルコール及びイソアルキルアルコールからなる群より選ばれる高級アルコールのエチレンオキサイド付加物であり、かつ、
 前記界面活性剤のグリフィン法により求められる HLB 値が 13.0 以上であり、

インク中の、前記界面活性剤の含有量（質量％）が、前記水溶性樹脂の含有量（質量％）に対する質量比率で、 0.07 倍以上 0.70 倍以下であることを特徴とするインク。

【請求項 2】

前記界面活性剤が、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンイソステアリルエーテル、ポリオキシエチレン 2 級トリデシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル、及びポリオキシエチレンデシルテトラデシルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載のインク。

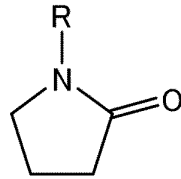
【請求項 3】

前記高級アルコールの炭素数が、16以上22以下である請求項1又は2に記載のインク。

【請求項4】

前記インクがさらに、一般式(1)で表される水溶性有機溶剤を含有する請求項1乃至3のいずれか1項に記載のインク。

一般式(1)



10

(一般式(1)中、Rは水素原子又は炭素数1乃至5のヒドロキシアルキル基である。)

【請求項5】

前記インク中の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、0.1質量%以上10.0質量%以下である請求項1乃至4のいずれか1項に記載のインク。

【請求項6】

前記インク中の前記水溶性樹脂の含有量(質量%)が、インク全質量を基準として、1.0質量%以上5.0質量%以下である請求項1乃至5のいずれか1項に記載のインク。

20

【請求項7】

前記インク中の前記界面活性剤の含有量(質量%)が、インク全質量を基準として、0.10質量%以上2.5質量%以下である請求項1乃至6のいずれか1項に記載のインク。

【請求項8】

前記インク中の前記水溶性樹脂の含有量(質量%)が、前記自己分散顔料の含有量(質量%)に対する質量比率で、0.25倍以上0.75倍以下である請求項1乃至7のいずれか1項に記載のインク。

【請求項9】

前記自己分散顔料の前記官能基が、(i)ホスホン酸基、又は、(ii)アルキレン基、アリーレン基、アミド基、スルホニル基、アミノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、及びこれらの基を組み合わせた基からなる群より選ばれる他の原子団と、ホスホン酸基と、が結合した基である請求項1乃至8のいずれか1項に記載のインク。

30

【請求項10】

前記ホスホン酸基のリン原子が炭素原子に結合しており、前記炭素原子にはヒドロキシ基が結合していない請求項1乃至9のいずれか1項に記載のインク。

【請求項11】

前記界面活性剤のHLB値が、20.0以下である請求項1乃至10のいずれか1項に記載のインク。

【請求項12】

前記有機顔料が、アゾ、フタロシアニン、及びキナクリドンからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1乃至11のいずれか1項に記載のインク。

40

【請求項13】

インクと、前記インクを収容するインク収容部とを有する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12のいずれか1項に記載のインクであることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項14】

インクジェット方式の記録ヘッドからインクを吐出させ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、

50

前記インクが、請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の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、インクジェット用のインクとしても好適なインク、前記インクを用いたインクカートリッジ、及びインクジェット記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方法では様々な記録媒体への記録が可能である。そして、より良好な画像前記を企図して、例えば、光沢紙などに写真画質の画像を記録するのに適したインクや、普通紙などに文書を記録するのに適したインクなど、その目的に応じて種々のインクについての提案がなされている。近年、記録媒体として普通紙などを用い、文字や図表などを含むビジネス文章などの印刷にもインクジェット記録方法が利用されており、このような用途への使用頻度が格段に増えてきている。このような用途では、経済性の観点から少ないインクの付与量であっても、画像の発色性をより一層向上することが求められている。

【0003】

これまでに、少ないインクの付与量であっても、画像の発色性を高めるための種々の検討がなされている。例えば、水溶性樹脂などの分散剤を用いることなくインク中に分散させることができる自己分散顔料と、特定の塩を含有するインクについての提案がある（特許文献 1 参照）。また、カルシウムとの反応性の高い官能基を顔料粒子の表面に結合した自己分散顔料を含有するインクについての提案がある（特許文献 2 参照）。さらに、自己分散顔料、貧溶媒及び良溶媒を含有するインクについての提案がある（特許文献 3 参照）。特許文献 3 には、浸透性が相対的に高い貧溶媒を用いることで、顔料を凝集させながら、インクにより形成されるドットを広げることで、インクの液滴が小さい場合であっても高い発色性が得られることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2001 - 081378 号公報

【特許文献 2】特表 2009 - 515007 号公報

【特許文献 3】特開 2006 - 045514 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

先に挙げた特許文献 1～3 では、主に、自己分散型のカーボンブラックを含有するブラックインクについての検討がなされているが、カラーインクについても得られる画像の発色性を向上させる必要がある。そこで、本発明者らは、有機顔料を含有するカラーインクを用いて、先に挙げた特許文献 1～3 に記載された技術に基づいて、記録媒体として様々な種類の普通紙を用いた場合に、得られる画像の発色性の程度についての検討を行った。その結果、ブラックインクに用いられるカーボンブラックと、カラーインクに用いられる有機顔料とでは、得られる画像の発色性に大きな差があった。そして、カーボンブラックにおいて発色性の向上に有効な技術であっても、それを有機顔料に適用した場合には、発色性が向上しづらいこともわかった。さらに、インクの付与量が多ければ高い発色性が得られやすいものの、記録媒体として用いる普通紙の種類によっては、インクの付与量を少なくした場合に、インクの付与量から想定されるレベルよりも発色性が低くなることわかった。

【0006】

したがって、本発明の目的は、有機顔料を含有するインクにおいて、記録媒体の種類に

10

20

30

40

50

よらずに、インクの付与量が少ない場合であっても高い発色性を有する画像が得られるインクを提供することにある。また、本発明の別の目的は、前記インクを用いることで、発色性に優れた画像を安定して得ることができるインクカートリッジ及びインクジェット記録方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【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、本発明にかかるインクは、有機顔料、水溶性樹脂及び界面活性剤を含有してなるインクであって、前記有機顔料が、ホスホン酸基を少なくとも含む官能基が粒子表面に結合している、表面電荷量が $1.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ を超えて $8.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以下である自己分散顔料であり、前記水溶性樹脂の酸価が、 $100 \text{mg KOH}/\text{g}$ 以上 $160 \text{mg KOH}/\text{g}$ 以下であり、前記界面活性剤が、直鎖一級アルコール、直鎖二級アルコール及びイソアルキルアルコールからなる群より選ばれる高級アルコールのエチレンオキサイド付加物であり、かつ、前記界面活性剤のグリフィン法により求められるHLB値が13.0以上であり、インク中の、前記界面活性剤の含有量（質量％）が、前記水溶性樹脂の含有量（質量％）に対する質量比率で、0.07倍以上0.70倍以下であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、有機顔料を含有するインクにおいて、記録媒体の種類によらずに、インクの付与量が少ない場合であっても高い発色性を有する画像が得られるインクを提供することができる。また、本発明の別の実施態様によれば、前記インクを用いることで、発色性に優れた画像を安定して得ることができる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。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて本発明を詳細に説明する。以下、官能基の構造中にホスホン酸基を有することを「ホスホン酸型」、有機顔料を「顔料」と記載することがある。なお、本発明における、粘度、表面張力、pHなどの各種の物性は、25における値である。

【0010】

先ず、本構成に至った経緯について説明する。本発明者らは、先に挙げた特許文献1～3に記載された技術に基づいて、記録媒体として様々な種類の普通紙を用いた場合に、得られる画像の発色性の程度についての検討を行った。その結果、ブラックインクに用いられるカーボンブラックと、カラーインクに用いられる有機顔料とでは、得られる画像の発色性に大きな差があることがわかった。これは、以下に述べるような、カーボンブラックと有機顔料の特性の違いに起因するものと考えられる。

【0011】

高い発色性が重視される用途では、ブラックインクの場合、従来から知られているように、所謂高ストラクチャーのカーボンブラックが適している。これは、ストラクチャーが高いほどカーボンブラック粒子が高くなるため、インクが記録媒体に付与された際に前記粒子の衝突頻度が高まり、カーボンブラックの凝集が促進されるためである。これに対し、有機顔料は本質的にストラクチャーを形成するものではなく、いわば「最もストラクチャーの低い」カーボンブラックを選択したかのような条件のもとで材料を選択しなければならないという制約が生じる。したがって、カラーインクのように、色材として有機顔料を用いる場合には、ストラクチャーとは違ったアプローチでインクの構成を検討する必要がある。

【0012】

この前提の下、本発明者らは、先に挙げた特許文献1～3に記載された、主にカーボンブラックについての技術を有機顔料に適用し、得られる画像の発色性を調べた。その結果、インクの付与量が多ければ高い発色性が得られるものの、記録媒体の種類によっては、

10

20

30

40

50

インクの付与量を少なくした場合に、インクの付与量から想定されるレベルよりも発色性が低くなることがわかった。

【 0 0 1 3 】

先ず、インクの付与量が多い場合の画像の発色性を比較したところ、様々な種類の記録媒体において、特許文献 2 に記載されているようなホスホン酸型の自己分散顔料を含有するインクを用いた場合、発色性が高くなることがわかった。さらに、ホスホン酸型の自己分散顔料を用いた場合は、カルボン酸型やスルホン酸型の自己分散顔料を用いた場合と比較して、より高い発色性が得られることもわかった。このことから、自己分散顔料の官能基に含まれるアニオン性基の種類と、画像の発色性との関係を本発明者らは以下のように推測している。

10

【 0 0 1 4 】

ホスホン酸型の自己分散顔料の粒子表面に結合している官能基に含まれるホスホン酸基は、インク中では解離型（アニオン型）となっており、それにより形成される電気二重層によって顔料の分散状態が安定に保たれている。記録媒体として用いられる一般的な普通紙には、填料としてカルシウム塩に代表される塩が含まれている。このような記録媒体にホスホン酸型の自己分散顔料を含有するインクを付与すると、インクにカルシウム塩が溶け込み、系内の電解質（カルシウムイオン）濃度が高まるため、電気二重層が圧縮され、顔料の分散状態が不安定化する。さらに、ホスホン酸基は、2つのホスホン酸基と1つのカチオンでキレート構造を作ることができるという特有の性質を有する。このため、ホスホン酸基を含む官能基を顔料粒子の表面に結合させた自己分散顔料は、顔料粒子間でホスホン酸基を介した架橋構造を形成する。これらが相乗的に作用することによって、記録媒体にインクが付与された後に、顔料が効率よく凝集し、結果として高い発色性が得られると考えられる。

20

【 0 0 1 5 】

しかし、先にも述べたように、ホスホン酸型の自己分散顔料を含有するインクを用いても、記録媒体の種類によっては、インクの付与量を少なくした場合に、インクの付与量から想定されるレベルよりも発色性が低くなった。そこで、本発明者らは、このような記録媒体においても画像の発色性を向上させるために、種々の水溶性有機溶剤や添加剤の類を検討した。その結果、特定の水溶性樹脂をインクに含有させることによって、後述するような記録媒体において、インクの付与量を多くした場合の発色性をさらに高められることを見出した。具体的には、酸価が 100 mg KOH / g 以上 160 mg KOH / g 以下である水溶性樹脂が適していることがわかった。また、このような効果が得られる記録媒体はカルシウム塩を多く含むものであった。

30

【 0 0 1 6 】

カルシウム塩を多く含む記録媒体にインクを付与すると、インクにカルシウム塩が溶け込み、系内の電解質濃度が急激に高まる。すると、上述のメカニズムによりホスホン酸型の自己分散顔料の分散状態が急激に不安定化するとともに、前記水溶性樹脂も急激に不溶化し析出する。このようにして、自己分散顔料と不溶化した樹脂により大きな凝集物が形成され、これが記録媒体の表面上に効率よく存在するようになるため、発色性が高くなったと考えられる。

40

【 0 0 1 7 】

これに対し、酸価が 100 mg KOH / g 未満の樹脂は、その水溶性が低いため、溶解した状態ではなく、粒径を有する状態（分散状態、すなわちエマルションやディスパーションの状態）としてインク中に存在している。この場合、記録媒体において系内の電解質濃度が高くなっても、樹脂がもともと相分離した状態であり、新たに析出する訳ではないため、大きな凝集体が形成されず、発色性が高くない。一方、酸価が 160 mg KOH / g 超の樹脂は、その水溶性が高すぎるため、記録媒体において系内の電解質濃度が高くなっても、依然として溶解した状態を保っている樹脂の割合が多い。この場合もやはり大きな凝集体が形成されず、発色性が高くない。

【 0 0 1 8 】

50

なお、カルシウム塩が少ない記録媒体においては、前記水溶性樹脂による発色性の向上作用は限定的であった。これは、上記のメカニズムからも明らかであるように、インクが記録媒体に付与された後にも、系内の電解質濃度があまり高まらず、前記水溶性樹脂の不溶化が生じにくいためであると考えられる。

【0019】

また、ホスホン酸型の自己分散顔料及び前記水溶性樹脂を含有するインクを用いても、記録媒体の種類によっては、依然として、インクの付与量を少なくした場合に、インクの付与量から想定されるレベルよりも発色性が低くなることがわかった。そこで、本発明者らは、このような状況が生じる原因と、得られた画像について詳細な解析を行った。その結果、以下の事実が判明した。

10

【0020】

先ず、上述のような結果をもたらす記録媒体は、カルシウム塩を多く含むものであることがわかった。そして、このような記録媒体に記録した画像は、インクの付与量が多い場合には記録媒体の全体にわたって色材により被覆されているものの、インクの付与量が少ない場合には色材により被覆されている箇所とされていない箇所が存在していた。さらに、インクの付与量が少ない場合には、色材により被覆されている箇所は発色性が高いものの、色材により被覆されている面積が小さくなっていることがわかった。

【0021】

この事実から、インクの付与量が少ない場合においても画像の発色性を高めるためには、以下の2つのことが重要であるという認識に至った。すなわち、1つのドットあたりの発色性（以下、「ドット発色性」と呼ぶことがある）を高め、これと同時に、1つのドットが占める面積（以下、「ドット面積」と呼ぶことがある）を大きくすることが重要である。つまり、カルシウム塩を多く含む記録媒体を用いる場合、上述のような結果をもたらされたのは、以下のような現象が原因となっていることがわかった。先に述べたメカニズムにより、自己分散顔料と不溶化した樹脂により形成される大きな凝集物が記録媒体の表面上に効率よく存在するようになるため、ドット発色性は高められていた。その一方で、上記と同じメカニズムにより自己分散顔料と水溶性樹脂が強く凝集するため、記録媒体におけるインクの広がりが抑制され、ドット面積が小さくなっていた。

20

【0022】

先に挙げた特許文献1～3に記載された技術を有機顔料に適用して得た画像は、まさにこのような状態となっていた。つまり、前記技術を利用した場合はいずれも有機顔料の凝集を促進することにより画像の発色性を高めているため、ドット面積が小さくなっていたものと推測される。先に述べた通り、特許文献3に記載された技術では、浸透性が相対的に高い貧溶媒を用いることでインクにより形成されるドットを大きくしている。しかし、特許文献3の実施例を参考にしてカルボン酸型の自己分散顔料を用いた場合には、ドット面積を大きくできたものの、ドット発色性は不十分であった。また、特許文献2及び3に記載された技術の組み合わせを有機顔料に適用した場合、つまり、カルボン酸型の自己分散顔料に代えてホスホン酸型の自己分散顔料を用い、これに浸透性が相対的に高い貧溶媒を組み合わせたインクでは、ドット面積は小さくなった。

30

【0023】

また、本発明者らは、水溶性樹脂により分散された、所謂樹脂分散顔料についても確認を行った。樹脂分散顔料を含有するインクを用いた場合、カルシウム塩を多く含む記録媒体においては、ドット発色性は高いものの、ドット面積が小さくなり、インクの付与量が少ない場合の発色性が不十分であった。これは、記録媒体にインクが付与され、系内の電解質濃度が高まると、顔料の分散剤である水溶性樹脂の不溶化が急激に進むため、顔料の分散状態が急激に不安定化し、大きな凝集体が形成されたためだと考えられる。また、カルシウム塩が少ない記録媒体においては、自己分散顔料を用いた場合と比較して、樹脂分散顔料を用いた場合、インクの付与量に関わらずに発色性が低くなった。これは、インクが記録媒体に付与された後に、系内の電解質濃度があまり高まらない場合には、顔料の分散剤である水溶性樹脂の立体反発により顔料の分散状態がある程度安定に保たれやすいた

40

50

めであると考えられる。

【0024】

ここで、顔料の凝集を促進してドット発色性を高めることと、記録媒体においてインクを広げてドット面積を大きくすることは、トレードオフの関係にあるように見える。本発明者らは、さらなる検討を行い、この2つの現象のそれぞれを制御し、記録媒体の種類によらずに、インクの付与量が少ない場合であっても高い発色性を得るための手法を見出した。以下にその経緯を述べる。

【0025】

先ず、ホスホン酸型の自己分散顔料及び前記水溶性樹脂を含有するインクを用いて、カルシウム塩を多く含む記録媒体に画像を記録した場合に、ドット面積が小さくなる原因を検討した。前記インクが記録媒体に付与されると、系内の電解質濃度が急激に高まる。すると、前記水溶性樹脂が急激に不溶化し、また、顔料も分散状態が不安定化し、大きな凝集物が形成される。この過程で、インクが過度に増粘するため、インクが広がらず、ドット面積が小さくなっていた。そこで、本発明者らは、電解質であるカルシウムイオンによる水溶性樹脂の不溶化を制御し、記録媒体におけるインクの過度な増粘を抑制することにより、ドット面積を大きくすることができるのではないかと仮説を立てた。そして、このような制御を可能とするために種々の材料について検討を行った結果、特定のノニオン性界面活性剤が有効であるという知見を得た。

【0026】

ホスホン酸型の自己分散顔料及び前記水溶性樹脂を含有するインクに特定のノニオン性界面活性剤を添加した場合、前記界面活性剤は水溶性樹脂に配向し、その親水性を高める。このようなインクがカルシウム塩を多く含む記録媒体に付与され、系内の電解質濃度が高まると、顔料の分散状態の不安定化と水溶性樹脂の不溶化が起きる。しかし、この際、前記水溶性樹脂には前記界面活性剤が配向していることにより、親水性が高められているために、大きな凝集物の形成が抑制され、結果として、インクの過度な増粘が抑制される。これにより先に立てた仮説の通り、ドット面積を大きくすることができたと考えられる。また、分散状態が不安定化した顔料と、水溶性が低下しているものの界面活性剤が配向していることによって親水性が高められている水溶性樹脂とでは、大きな凝集物は形成されないものの、これらが互いに衝突することによって顔料の凝集は促進される。これにより、ドット発色性は高められたと考えられる。

【0027】

ホスホン酸型の自己分散顔料を用いたインクではドット面積が小さくなり、このインクに前記水溶性樹脂と前記特定の界面活性剤を添加したインクではドット面積が大きくなった理由を考察する。記録媒体にインクが付与された後に、系内の電解質濃度が高まることによって、水溶性樹脂の水溶性が低下しても、この水溶性樹脂には前記界面活性剤が配向している。したがって、この水溶性樹脂は、分散状態が不安定化した顔料の凝集を抑制するスペーサーのような作用を生じ、この作用により、インクの過度な増粘が抑制され、ドット面積が大きくなったと考えられる。

【0028】

また、本発明者らは、樹脂分散顔料及び前記ノニオン性界面活性剤を含有するインクについても、得られる画像の確認を行った。カルシウム塩を多く含む記録媒体においては、ドット面積は大きいものの、ドット発色性が低くなり、インクの付与量が少ない場合の発色性は不十分であった。これは、顔料の分散剤である水溶性樹脂に前記界面活性剤が配向することによって、その親水性が高められるため、記録媒体にインクが付与され、系内の電解質濃度が高まっても、顔料の分散状態がそれほど不安定化せず、凝集体が形成されづらいためと考えられる。また、カルシウム塩が少ない記録媒体においては、自己分散顔料を用いた場合と比較して、樹脂分散顔料を用いた場合、インクの付与量に関わらずに発色性が低くなった。

【0029】

インクの過度の増粘を抑制し、ドット面積を大きくするために必要となる、ノニオン性

10

20

30

40

50

界面活性剤の要件について以下に述べる。前述のメカニズムによると、水溶性樹脂の疎水部と相互作用するための界面活性剤の疎水部の構造と、水溶性樹脂の不溶化を制御するための界面活性剤の親水性が重要となる。本発明者らは、これらの要素についてより詳細に検討することにより、以下の要件が必要であることをつきとめた。インクに含有させる界面活性剤は、グリフィン法により求められるHLB値が13.0以上の、直鎖一級アルコール、直鎖二級アルコール及びイソアルキルアルコールからなる群より選ばれる高級アルコールのエチレンオキサイド付加物であることを要する。

【0030】

これに対し、ノニオン性界面活性剤の疎水部であるアルキル鎖が複数の箇所では分岐しているような構造の場合、その立体障害により、水溶性樹脂の疎水部への吸着力が弱い。また、高級アルコールのエチレンオキサイド付加物としてHLB値が13.0未満であるものを用いた場合は、ノニオン性界面活性剤の水溶性が低くなり、水溶性樹脂に十分な親水性を付与することができない。

10

【0031】

また、本発明者らの検討によれば、ノニオン性界面活性剤によって、インク中の水溶性樹脂の不溶化を制御するためには、水溶性樹脂の量に対してノニオン性界面活性剤の量を所定の比率にしておく必要がある。具体的には、インク中の前記界面活性剤の含有量（質量％）が、前記水溶性樹脂の含有量（質量％）に対する質量比率で、0.07倍以上0.70倍以下であることを要する。前記質量比率が0.07倍未満であると、水溶性樹脂の親水性を高めることができず、ドット面積が小さくなる。一方、前記質量比率が0.70

20

【0032】

<インク>

以下、本発明のインクを構成する成分について説明する。

（自己分散顔料）

本発明のインクを構成する色材は、ホスホン酸基を含む官能基が粒子表面に結合している自己分散顔料である。つまり、その粒子表面に結合している官能基がホスホン酸基である有機顔料や、官能基に他の原子団とホスホン酸基が含まれている有機顔料を用いる。本発明で用いることができる有機顔料の種類は特に限定されず、公知の有機顔料をいずれも

30

【0033】

本発明のインクには、酸価が100mg KOH / g以上160mg KOH / g以下である水溶性樹脂を含有させている。しかし、本発明においては、この水溶性樹脂の作用のみによって顔料を分散させることを期待しているのではない。すなわち、本発明における「自己分散」とは、樹脂などの高分子化合物や、界面活性性を有する化合物などが顔料粒子の表面に吸着し、基本的に、これらのもつ分散作用のみによって顔料を分散させるものではないことを意味している。つまり、顔料粒子の表面に樹脂（分散剤）を吸着させることではじめて顔料の分散を達成している所謂樹脂分散顔料とは異なり、本発明において使用する自己分散顔料は、前記特定の水溶性樹脂を用いなくとも分散させることができるものである。

40

【0034】

上述の通り、本発明で用いる自己分散顔料は、発色性の観点から、顔料粒子の表面に結

50

合している官能基に少なくともホスホン酸基が含まれていることを要する。ホスホン酸基は、 $-PO(OM)_2$ で表され、インク中において、ホスホン酸基はその一部が解離した状態及び全てが解離した状態のいずれであってもよい。つまり、ホスホン酸基は、 $-PO_3H_2$ （酸型）、 $-PO_3H^-M^+$ （一塩基塩）、及び $-PO_3^{2-}(M^+)_2$ （二塩基塩）のいずれかの形態を取り得る。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。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が挙げられ、発色性と保存安定性の観点からカリウムイオンが特に好ましい。また、顔料粒子の表面とホスホン酸基との間には他の原子団（ $-R-$ ）が存在していてもよい。他の原子団（ $-R-$ ）としては、例えば、炭素原子数1乃至12の直鎖又は分岐のアルキレン基、フェニレン基やナフチレン基などのアリーレン基、アミド基、スルホニル基、アミノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基が挙げられる。また、これらの基を組み合わせた基などが挙げられる。

10

【0035】

本発明においては、顔料粒子の表面に結合している官能基の分子量が300以下であることが好ましい。また、官能基に $-C_6H_4-CONH-$ （ベンズアミド構造）が含まれることが好ましい。また、ホスホン酸基のリン原子が炭素原子（顔料粒子の表面や他の原子団に含まれる炭素原子）に結合していることが好ましく、この炭素原子にさらに、水素原子、窒素原子又は炭素原子が結合していることが特に好ましい。

【0036】

一方、リン原子が結合する炭素原子にさらにヒドロキシ基が結合していると、画像の発色性がやや低下する場合があるため、あまり好ましくない。これは以下の理由による。前記構造の官能基では、ホスホン酸基のごく近傍にヒドロキシ基が存在し、このヒドロキシ基により顔料の親水性が高まる。このような顔料の場合、インクが記録媒体に付与され、系内の電解質濃度が高まっても、顔料の電気二重層の圧縮による顔料の分散状態の不安定化と、顔料粒子間でのホスホン酸基を介した架橋構造の形成と、による顔料の凝集が生じにくくなるためである。

20

【0037】

また、本発明者らの検討の結果、以下に述べるような特定構造の官能基を有するホスホン酸型の自己分散顔料を用いる場合には、官能基の脱離が生じやすく、画像の発色性がやや低下する場合がある。このため、前記特定構造の官能基を有するホスホン酸型の自己分散顔料を用いる場合には、前記官能基に類似した構造の塩をインクに添加するのが有効であることがわかった。このような自己分散顔料としては、特許文献2の実施例72に開示されているような、アブセスアレンドロン酸〔フェニルエチルスルホン（（4-アミノ-1-ヒドロキシブタン-1,1-ジイル）ビスホスホン酸）〕が結合した顔料が挙げられる。前記顔料を含有するインクを長期間保存すると、アレンドロン酸（（4-アミノ-1-ヒドロキシブタン-1,1-ジイル）ビスホスホン酸）が脱離しやすく、電解質による顔料の凝集促進が生じにくいため、画像の発色性がやや低下する場合がある。アレンドロン酸の脱離は平衡反応であるため、アレンドロン酸やそれに類似した構造を有する塩をインクに添加することが好ましい。

30

【0038】

また、本発明者らが、表面電荷量の異なる種々の顔料について検討を行った結果、下記に述べるように、自己分散顔料の表面電荷量と、画像の発色性には相関があることがわかった。すなわち、表面電荷量が低すぎると、顔料粒子の表面に結合している官能基が少なく、顔料粒子の表面が露出する割合が高くなるが、この露出した部分は疎水性が高く、水溶性樹脂が吸着しやすい。すると、顔料の分散が、解離型のホスホン酸基による電気二重層の電氣的反発だけでなく、水溶性樹脂の立体反発によってもなされている状態に近くなる。すると、顔料の分散状態がある程度安定に保たれやすくなり、カルシウム塩が少ない記録媒体において、画像の発色性をより向上する効果が得られにくくなる場合がある。一方、表面電荷量が高すぎると、顔料が有するホスホン酸基の量も多くなることになるため、顔料粒子間でのホスホン酸基を介した架橋構造の形成が過剰となり、記録媒体に付与さ

40

50

れたインクが増粘しやすく、ドット面積がやや小さくなる場合がある。したがって、本発明においては、表面電荷量が、 $1.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ を超えて $8.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以下、さらには $1.6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以上 $8.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 以下である自己分散顔料を用いることが好ましい。

【0039】

上記において、自己分散顔料の表面電荷量はコロイド滴定により求める。この方法は、従来のアニオン性基のカウンターイオンの定量によりアニオン性基量を求める方法よりも簡単であり、精度も高く、直接的にアニオン性基量を測定することができるというメリットがある。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）を用い、電位差を利用したコロイド滴定により、顔料分散液中の顔料の表面電荷量を測定した。この際、滴定試薬として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顔料を用いて表面電荷量の測定を行うことも勿論可能である。

10

【0040】

また、本発明で用いる自己分散顔料は、その比表面積が $50 \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $140 \text{m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。比表面積が $50 \text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、インク中に分散された状態の顔料の粒子径が大きくなりやすい傾向があり、インクの保存中に顔料の沈降などが生じる場合がある。一方、比表面積が $140 \text{m}^2/\text{g}$ を超えると、上記の表面電荷量の範囲内とした場合、顔料の単位質量当たりの表面電荷量が高くなるため、インク中の電解質濃度が高くなりすぎ、インクの保存安定性が十分に得られない場合がある。

20

【0041】

（水溶性樹脂）

本発明のインクには、酸価が $100 \text{mg KOH}/\text{g}$ 以上 $160 \text{mg KOH}/\text{g}$ 以下である水溶性樹脂を含有させることを要する。先に述べた通り、この水溶性樹脂は前記自己分散顔料の分散剤として使用するものではない。本発明において「樹脂が水溶性であること」とは、前記水溶性樹脂を酸価と当量のアルカリで中和した場合に、その粒子径を測定し得る粒子を形成しないものであることを意味する。このような条件を満たす樹脂を、本発明においては水溶性樹脂として記載する。

【0042】

本発明においては、インク中の前記界面活性剤の含有量（質量％）が、前記水溶性樹脂の含有量（質量％）に対する質量比率で、 0.07 倍以上 0.70 倍以下であることを要する。また、インク中の前記水溶性樹脂の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、 1.0 質量％以上 5.0 質量％以下、さらには 1.0 質量％以上 3.0 質量％以下であることが好ましい。なお、この水溶性樹脂の含有量は、本発明で規定する要件を満たす、2種以上の水溶性樹脂を使用する場合にはそれぞれの合計量として算出するものとする。また、インク中の前記水溶性樹脂の含有量は、自己分散顔料の含有量に対する質量比率で、 0.25 倍以上 0.75 倍以下とすることが好ましい。なお、この場合の水溶性樹脂及び自己分散顔料の含有量は、インク全質量を基準とした値である。

30

【0043】

インクに含有させる水溶性樹脂としては、具体的には、以下に挙げるような親水性ユニット及び疎水性ユニットを構成ユニットとして少なくとも有する共重合体が好ましい。なお、以下の記載における（メタ）アクリルとは、アクリル及びメタクリルを示すものとする。

40

【0044】

重合により親水性ユニットとなる、親水性基を有する単量体としては、下記のもものが挙げられる。例えば、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのカルボキシ基を有する酸性単量体、（メタ）アクリル酸-2-ホスホン酸エチルなどのホスホン酸基を有する酸性単量体、これらの酸性単量体の無水物や塩などのアニオン性単量体；（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸3-ヒドロキシプロピルなどのヒドロキシ基を有する単量体；メトキシ（モノ、ジ、トリ、ポリ）エチレングリコ

50

ール（メタ）アクリレートなどのエチレンオキシド基を有する単量体などである。

【 0 0 4 5 】

前記アニオン性単量体の塩を構成するカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、有機アンモニウムなどのイオンが挙げられる。本発明で用いる水溶性樹脂は酸価を有するため、親水性ユニットには、先に挙げたようなアニオン性単量体由来するユニットが含まれる。なお、樹脂は、アルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウムなど）の水酸化物やアンモニア水などの中和剤により中和されることで水溶性となるものが好ましい。また、本発明においては、樹脂の水溶性をより高めることができるため、アニオン性単量体由来するユニットがカリウム塩型であることが好ましい。樹脂の中和剤として一般的に用いられるカチオンの中で、カリウム以外のカチオンを用いた場合は、水溶性樹脂の水への溶解性が相対的に低くなる場合がある。その場合、カルシウム塩を多く含む記録媒体にインクを付与した際に、水溶性樹脂が相対的に凝集しやすくなるため、インクが広がりにくくなり、ドット面積がやや小さくなる場合がある。

【 0 0 4 6 】

また、重合により疎水性ユニットとなる、疎水性基を有する単量体としては、下記のもものが挙げられる。例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ベンジル（メタ）アクリレートなどの芳香環を有する単量体、エチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、（イソ）プロピル（メタ）アクリレート、（*n*-、*i*s*o*-、*t*-）ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートなどの脂肪族基を有する単量体が挙げられる。本発明においては、芳香環を有する単量体由来するユニットを少なくとも有する水溶性樹脂を用いることが好ましい。このような水溶性樹脂には、前記界面活性剤が吸着しやすく、その親水性を高めやすいため、好適である。

【 0 0 4 7 】

本発明のインクを構成する水溶性樹脂は、その重量平均分子量が5,000以上20,000以下のものであることが好ましい。重量平均分子量が5,000未満であると、インクが記録媒体に付与された後に、記録媒体に含まれるカルシウムなどの塩が、インクの系内に溶解した場合であっても、大きな凝集物が形成されづらくなり、発色性を向上させる効果が十分に得られない場合がある。一方、重量平均分子量が20,000を超えると、保存を行う以前であっても、インクの粘度が高くなりすぎ、インクの吐出安定性が十分に高いレベルで得られない場合があるのであまり好ましくない。

【 0 0 4 8 】

（界面活性剤）

本発明のインクには、界面活性剤として、HLB値が13.0以上の、直鎖一級アルコール、直鎖二級アルコール及びイソアルキルアルコールからなる群より選ばれる高級アルコールのエチレンオキシド付加物を含有させることを要する。高級アルコールの好適な具体例としては、例えば、カプリルアルコール、ラウリルアルコール、2級トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、イソセチルアルコール、パルミトレイルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール、リノレイルアルコール、ベヘニルアルコールなどが挙げられる。

【 0 0 4 9 】

本発明においては、高級アルコールの炭素数は12以上22以下であることが好ましい。炭素数が12未満であると、界面活性剤の疎水性が低く、界面活性が低くなりすぎるため好ましくない。一方、炭素数が22を超えると、界面活性剤の疎水性が強くなりすぎ、インク中に安定に存在させることが難しい場合があるので好ましくない。さらには、界面活性剤が効果的に顔料粒子の表面や水溶性樹脂に配向するためには、高級アルコールの炭素数は16以上であることがより好ましい。以上のことから、高級アルコールの炭素数は16以上22以下であることがより好ましい。また、本発明においては、エチレンオキシド基の付加数が、10以上50以下、さらには10以上30以下であることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

本発明においては、インク中の前記界面活性剤の含有量（質量％）が、前記水溶性樹脂の含有量（質量％）に対する質量比率で、0.07倍以上0.70倍以下であることを要する。なお、この質量比率を算出する場合の前記界面活性剤及び前記水溶性樹脂の含有量は、インク全質量を基準とした値であり、本発明が規定する要件を満たさないものは含まない値である。また、インク中に、本発明で規定する要件を満たす界面活性剤や水溶性樹脂が複数種存在する場合には、それぞれの合計量として算出するものとする。

【0051】

また、インク中の前記界面活性剤の含有量（質量％）は、界面活性剤の構造やHLB値にもよるが、インク全質量を基準として、0.10質量％以上2.5質量％以下、さらには、0.30質量％以上2.5質量％以下であることがより好ましい。なお、この界面活性剤の含有量は、本発明で規定する要件を満たす、2種以上の界面活性剤を使用する場合には合計の値である。

10

【0052】

本発明のインクを構成する高級アルコールのエチレンオキサイド付加物は、グリフィン法により求められるHLB値が13.0以上であることを要する。なお、HLB値の上限は後述する通り20.0であり、よって、本発明で使用できる高級アルコールのエチレンオキサイド付加物のHLB値の上限も20.0以下である。

【0053】

ここで、本発明において、界面活性剤のHLB値を規定するために利用しているグリフィン法について説明する。グリフィン法によるHLB値は、界面活性剤の親水基の式量と分子量から下記式（1）により求められ、界面活性剤の親水性や親油性の程度を0.0から20.0の範囲で示すものである。このHLB値が低いほど界面活性剤の親油性すなわち疎水性が高いことを示し、逆に、HLB値が高いほど界面活性剤の親水性が高いことを示す。

20

【0054】

$$HLB\text{値} = 20 \times \frac{\text{界面活性剤の親水基の式量}}{\text{界面活性剤の分子量}} \quad \text{式（1）}$$

【0055】

また、本発明においては、その効果を妨げない限り、前記特定の界面活性剤に加えて、これ以外の、インクジェット用のインクに一般的に使用される公知の界面活性剤をさらに含有させることができる。具体的には、上記以外のポリオキシエチレンアルキルエーテル、アセチレングリコール系化合物、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物、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などのノニオン性界面活性剤や、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ベタイン系化合物などの両性界面活性剤、また、フッ素系化合物、シリコン系化合物などの界面活性剤が挙げられる。インク中のその他の界面活性剤の含有量（質量％）は、界面活性剤の構造やHLB値にもよるが、インク全質量を基準として、0.1質量％以上2.0質量％以下、さらには、0.3質量％以上1.5質量％以下であることが好ましい。

30

【0056】

本発明のインクの表面張力は、38mN/m以下であることが好ましい。表面張力が38mN/m超であると、記録媒体に対するインクの濡れ性が低下するため、記録媒体上でのインクが広がりにくくなり、ドット面積がやや小さくなる場合がある。また、インクの表面張力は25mN/m以上であることが好ましい。表面張力が25mN/m未満であると、記録媒体にインクが過度に浸透しやすくなる傾向があり、その裏面にまでインクが到達し、裏抜けが生じやすくなる場合がある。なお、インクの表面張力の調整は、水溶性有機溶剤や界面活性剤の種類や含有量を適宜決定することにより行うことができる。本発明においては、上記で挙げたその他の界面活性剤の中でも、インクの表面張力を好適な範囲に調整するために、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物を用いることが特に好ましい。なお、インクの表面張力は、白金プレート法により測定した25における

40

50

静的表面張力である。

【0057】

また、本発明のインクの寿命時間50m秒における動的表面張力は42mN/m未満であることが好ましい。この場合も、ドット面積を大きくすることができ、インクの付与量が少ない場合であっても、発色性を高くすることができる。なお、インクの動的表面張力は、最大泡圧法により測定した25における値である。最大泡圧法では、測定対象となる液体中にプローブ（細管）を浸し、プローブの先端部分から気泡を放出するのに必要な最大圧力を測定して、動的表面張力を求める。また、「寿命時間」とは、最大泡圧法において、プローブの先端部分から気泡が離れて新しい表面が形成されてから、最大泡圧時までの時間を意味する。また、「最大泡圧時」とは、気泡の曲率半径と、プローブの先端部分の半径とが等しくなったときをいう。

10

【0058】

（水性媒体）

本発明のインクには、水、又は水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒を水性媒体として含有させることが好ましい。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。特に、本発明のインクは、水性媒体として少なくとも水を含有する水性インクとすることが好ましい。インク中の水の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、50.0質量％以上95.0質量％以下であることが好ましい。また、水溶性有機溶剤としては、従来、例えば、インクジェット用のインクに一般的に使用される公知のものをいずれも用いることができ、1種又は2種以上の水溶性有機溶剤を用いることができる。具体的には、1価又は多価のアルコール類、アルキレン基の炭素数が1～4程度のアルキレングリコール類、平均分子量200～2,000程度のポリエチレングリコール類、グリコールエーテル類、含窒素化合物類などが挙げられる。インク中の水溶性有機溶剤の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、3.0質量％以上50.0質量％以下であることが好ましい。なお、この含有量は、後述する一般式（1）で表される水溶性有機溶剤や、インクの表面張力を調整するための浸透性の高い水溶性有機溶剤を使用する場合には、その含有量を含む値である。

20

【0059】

本発明においては、先に述べた好適な範囲の（静的）表面張力のインクとするために、浸透性が高い水溶性有機溶剤を使用してもよい。このような浸透性が高い水溶性有機溶剤としては、例えば、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオールなどの炭素数が3～8程度の1,2-アルカンジオール類；ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどグリコールエーテル類が挙げられる。前記その他の界面活性剤によりインクの表面張力を調整した場合は、界面活性剤が界面に配向することによりインクの濡れ性が発現するため、記録媒体にインクが付与されてから濡れ性が発現するまでに僅かながらも時間を要する。一方、これらの水溶性有機溶剤は、記録媒体に付与された直後のインクの濡れ性を向上させることができる点で上記その他の界面活性剤を使用するよりも有利である。このような濡れ性が発現するタイミングの相違により、浸透性が高い水溶性有機溶剤を用いると、ドット面積をより大きくすることができ、インクの付与量が少ない場合であっても発色性をより高めることができ、特に好適である。インク中の浸透性が高い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、1.0質量％以上10.0質量％以下であることが好ましい。

30

40

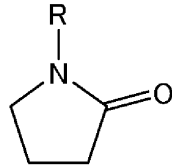
【0060】

本発明者らの検討の結果、上記で説明した構成を満たす本発明のインクに、さらに下記一般式（1）で表される水溶性有機溶剤を含有させることにより、本発明の効果をより高いレベルで得られることを見出した。一般式（1）で表される水溶性有機溶剤は、インク中の前記水溶性樹脂及び前記界面活性剤に対しての親和性が高い。このため、インク中に一般式（1）で表される水溶性有機溶剤が存在することで、前記水溶性樹脂及び前記界面活性剤の運動性が相対的に高くなり、エネルギー的により安定な、水溶性樹脂に界面活性剤が配向した状態となりやすいからであると推測している。

50

【 0 0 6 1 】

一般式(1)



(一般式(1)中、Rは水素原子又は炭素数1乃至5のヒドロシアルキル基である。)

【 0 0 6 2 】

10

一般式(1)で表される水溶性有機溶剤としては、Rが水素原子である2-ピロリドンや、Rが $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ であるN-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドンなどが挙げられる。インク中の一般式(1)で表される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、1.0質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。

【 0 0 6 3 】

(その他の成分)

本発明のインクには、上記成分以外にも必要に応じて、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、尿素、エチレン尿素などの常温で固体の有機化合物を含有させてもよい。また、上記の成分の他に、さらに必要に応じて、pH調整剤、消泡剤、防錆剤、防腐剤、防カビ剤、酸化防止剤、還元防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤などの種々の添加剤をインクに含有させてもよい。本発明のインクのpHは5以上9以下であることが好ましく、このようなpHの範囲に調整するためにはインクジェット用のインクに一般的に使用される公知のpH調整剤を使用してもよい。

20

【 0 0 6 4 】

<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有し、前記インク収容部に、上記で説明した本発明のインクが収容されてなるものである。インクカートリッジの構造としては、インク収容部が、液体のインクを収容するインク収容室、及び負圧によりその内部にインクを保持する負圧発生部材を収容する負圧発生部材収容室で構成されるものが挙げられる。又は、液体のインクを収容するインク収容室を持たず、収容量の全量を負圧発生部材により保持する構成のインク収容部であるインクカートリッジであってもよい。さらには、インク収容部と記録ヘッドとを有するように構成された形態のインクカートリッジとしてもよい。

30

【 0 0 6 5 】

<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、インクジェット方式の記録ヘッドにより上記で説明した本発明のインクを吐出して、記録媒体に画像を記録する方法である。インクを吐出する方式としては、インクに力学的エネルギーを付与する方式やインクに熱エネルギーを付与する方式が挙げられ、本発明においては、熱エネルギーを利用するインクジェット記録方法を採用することが特に好ましい。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るればよい。

40

【 0 0 6 6 】

上述のメカニズムを考慮すると、カルシウム塩を含む記録媒体に画像を記録するために上記で説明した本発明のインクを用いることがより好ましい。このような記録媒体としては、光沢紙や普通紙が挙げられるが、中でも普通紙を用いることが特に好ましい。勿論、本発明のインクジェット記録方法において使用することができる記録媒体はこれらに限られるものではない。

【実施例】

【 0 0 6 7 】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨

50

を超えない限り、下記実施例によって限定されるものではない。なお、文中「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り質量基準である。また、各種の物性は、25において測定した値である。

【0068】

< 顔料分散液の調製 >

(自己分散顔料の表面電荷量)

先ず、自己分散顔料の表面電荷量を測定する方法を説明する。顔料分散液中の自己分散顔料の表面電荷量は、流動電位滴定ユニット (P C D - 5 0 0) を搭載した電位差自動滴定装置 A T - 5 1 0 (京都電子工業製) を用い、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測定した。

【0069】

(顔料分散液 1)

7.7 g の C . I . ピグメントレッド 1 2 2 (比表面積 $140 \text{ m}^2 / \text{g}$)、7 mmol の ((4 - アミノベンゾイルアミノ) - メタン - 1 , 1 - ジイル) ビスホスホン酸ナトリウム塩、20 mmol の硝酸、及び 200 mL の純水を混合した。そして、シルヴァーソン混合機を用いて、室温にて 6 , 0 0 0 r p m で混合した。30 分後、この混合物に、少量の水に溶解させた 20 mmol の亜硝酸ナトリウムをゆっくり添加した。この混合によって混合物の温度は 60 に達し、この状態で 1 時間反応させた。その後、水酸化ナトリウム水溶液を用いて、混合物の pH を 10 に調整した。30 分後、20 mL の純水を加え、スペクトラムメンブランを用いてダイアフィルトレーションを行い、その後、イオン交換法によりナトリウムイオンをカリウムイオンに置換して、顔料の含有量が 10.0 % である分散液を得た。このようにして、顔料粒子の表面に、カウンターイオンがカリウムである ((ベンゾイルアミノ) - メタン - 1 , 1 - ジイル) ビスホスホン酸基が結合している自己分散顔料 1 が水中に分散された状態の顔料分散液 1 を得た。顔料分散液 1 中の自己分散顔料 1 の表面電荷量は $2.0 \text{ } \mu\text{mol} / \text{m}^2$ であった。

【0070】

(顔料分散液 2)

顔料分散液 1 の調製においてナトリウムイオンからカリウムイオンへの置換を行わなかった以外は、顔料分散液 1 と同様の手順により、顔料の含有量が 10.0 % である分散液を得た。このようにして、顔料粒子の表面に、カウンターイオンがナトリウムである ((ベンゾイルアミノ) - メタン - 1 , 1 - ジイル) ビスホスホン酸基が結合している自己分散顔料 2 が水中に分散された状態の顔料分散液 2 を得た。顔料分散液 2 中の自己分散顔料 2 の表面電荷量は $2.0 \text{ } \mu\text{mol} / \text{m}^2$ であった。

【0071】

(顔料分散液 3)

顔料分散液 1 の調製において用いた顔料の種類と使用量を、9.6 g の C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 (比表面積 $90 \text{ m}^2 / \text{g}$) に変えた以外は、顔料分散液 1 と同様の手順により、顔料の含有量が 10.0 % 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 3 の表面電荷量は $1.6 \text{ } \mu\text{mol} / \text{m}^2$ であった。

【0072】

(顔料分散液 4)

顔料分散液 1 の調製において用いた顔料の種類と使用量を、9.6 g の C . I . ピグメントイエロー 7 4 (比表面積 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$) に変えた以外は、顔料分散液 1 と同様の手順により、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 4 の表面電荷量は $1.6 \text{ } \mu\text{mol} / \text{m}^2$ であった。

【0073】

(顔料分散液 5)

顔料分散液 1 の調製において用いた顔料の使用量を 11.8 g に変えた以外は、顔料分散液 1 と同様の手順により、顔料の含有量が 10.0 % 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 5 の表面電荷量は $1.3 \text{ } \mu\text{mol} / \text{m}^2$ であった。

【 0 0 7 4 】

(顔料分散液 6)

顔料分散液 1 の調製において用いた顔料の使用量を 9 . 6 g に変えた以外は、顔料分散液 1 と同様の手順により、顔料の含有量が 1 0 . 0 % である顔料分散液 6 を得た。顔料分散液 6 中の自己分散顔料 6 の表面電荷量は $1 . 6 \mu \text{mol} / \text{m}^2$ であった。

【 0 0 7 5 】

(顔料分散液 7)

顔料分散液 1 の調製において用いた顔料の使用量を 1 . 8 g に変えた以外は、顔料分散液 1 と同様の手順により、顔料の含有量が 1 0 . 0 % である顔料分散液 7 を得た。顔料分散液 6 中の自己分散顔料 7 の表面電荷量は $8 . 0 \mu \text{mol} / \text{m}^2$ であった。

10

【 0 0 7 6 】

(顔料分散液 8)

顔料分散液 1 の調製において用いた顔料の使用量を 1 . 7 g に変えた以外は、顔料分散液 1 と同様の手順により、顔料の含有量が 1 0 . 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 8 の表面電荷量は $8 . 2 \mu \text{mol} / \text{m}^2$ であった。

【 0 0 7 7 】

(顔料分散液 9)

2 5 0 g の C . I . ピグメントレッド 1 2 2 (比表面積 $1 4 0 \text{m}^2 / \text{g}$)、1 L の脱イオン水、及び 7 5 0 m m o l のアミノフェニル - (2 - スルホエチル) スルホン (A P S E S) を混合し、回転数 3 0 0 r p m で 1 0 分間強力に攪拌した。その後、混合物を 6 0 に加熱し、これに、2 0 % の亜硝酸ナトリウム (A P S E S の量を基準として 1 当量) を 1 5 分かけて滴下した。そして、6 0 で 3 時間反応させた。反応物を 7 5 0 m L の脱イオン水で希釈しながら取り出し、脱イオン水を用いてダイアフィルトレーションを行って分散液を精製し固形分の含有量が 2 0 . 0 % である分散液 A を得た。2 . 5 L ステンレス鋼製ビーカーに、1 6 . 6 g のアレンドロン酸ナトリウム ((4 - アミノ - 1 - ヒドロキシブタン - 1 , 1 - ジイル) ビスホスホン酸の一ナトリウム塩) と、6 6 . 3 9 g の脱イオン水を入れた。ここに、固形分の含有量が 2 0 . 0 % である分散液 A の 5 0 0 g を添加し、激しく攪拌した。さらに、攪拌下で、混合物の p H が 1 2 . 7 となるまで、1 0 % の水酸化ナトリウム水溶液を 2 5 m L / 分の速度で添加した。そして、2 5 で 4 時間攪拌した。

20

30

その後、脱イオン水を用いてダイアフィルトレーションを行い、さらに、イオン交換法によりナトリウムイオンをカリウムイオンに置換して、水を加えて、顔料の含有量が 1 0 . 0 % となるように分散して、分散液を調製した。このようにして、顔料粒子の表面に、カウンターイオンがカリウムである ((ベンゼンスルホニルエチルアミノ) 4 - アミノ - 1 - ヒドロキシブタン - 1 , 1 - ジイル) ビスホスホン酸基が結合している自己分散顔料 9 が水中に分散された状態の顔料分散液 9 を得た。顔料分散液 9 中の自己分散顔料 9 の表面電荷量は $2 . 0 \mu \text{mol} / \text{m}^2$ であった。

【 0 0 7 8 】

(顔料分散液 1 0)

5 . 5 g の C . I . ピグメントレッド 1 2 2 (比表面積 $1 4 0 \text{m}^2 / \text{g}$) と、スルファニル酸 4 . 0 g を混合した。次に、この混合物の入った容器を 7 0 のウォーターバスに入れ、強力に攪拌した状態で、これに水 7 4 . 3 2 g に 1 . 6 8 g の亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加えた。その後、塩酸を用いて、混合物の p H を 2 に調整した後、温度を 7 0 に保ち、1 時間強力に攪拌した。得られたスラリーを乾燥させ、顔料粒子の表面に - $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ 基が結合している顔料を調製した。その後、イオン交換法によりナトリウムイオンをカリウムイオンに置換して、水を加えて、顔料の含有量が 1 0 . 0 % となるように分散して、分散液を調製した。このようにして、顔料粒子の表面に、- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{K}$ 基が結合している自己分散顔料 1 0 が水中に分散された状態の顔料分散液 1 0 を得た。顔料分散液 1 0 中の自己分散顔料 1 0 の表面電荷量は $2 . 0 \mu \text{mol} / \text{m}^2$ であった。

40

50

【 0 0 7 9 】

(顔料分散液 1 1)

20 g の水に 9 . 7 g の濃塩酸を溶かした溶液に、5 に冷却した状態で 3 . 1 g の p - アミノ安息香酸を加えた。次に、この溶液の入った容器をアイスバスに入れて液を攪拌することにより溶液を常に 10 以下に保った状態とし、これに 5 の水 35 g に 1 . 68 g の亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加えた。この溶液をさらに 15 分間攪拌後、5 . 5 g の C . I . ピグメントレッド 122 (比表面積 $140 \text{ m}^2 / \text{g}$) を攪拌下で加えた。その後、さらに 15 分間攪拌した。得られたスラリーをろ紙 (標準用濾紙 No . 2 ; アドバンテック製) でろ過した後、粒子を十分に水洗し、110 のオーブンで乾燥させ、顔料粒子の表面に $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COONa}$ 基が結合している顔料を調製した。その後、イオン交換法によりナトリウムイオンをカリウムイオンに置換し、水を加えて、顔料の含有量が 10 . 0 % となるように分散して分散液を調製した。このようにして、顔料粒子の表面に $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOK}$ 基が結合している自己分散顔料 11 が水中に分散された状態の顔料分散液 11 を得た。顔料分散液 11 中の自己分散顔料 11 の表面電荷量は $2.0 \mu\text{mol} / \text{m}^2$ であった。

10

【 0 0 8 0 】

(顔料分散液 1 2)

水溶性樹脂であるスチレン - n - ブチルアクリレート - アクリル酸共重合体 (組成 (モル) 比 67 : 15 : 18) 5 . 0 部を、中和当量 1 となる水酸化カリウムを用いてイオン交換水に溶解させた。この水溶性樹脂の重量平均分子量は 10 , 000 であり、酸価は 120 mg KOH / g である。ここに、10 . 0 g の C . I . ピグメントレッド 122 (比表面積 $140 \text{ m}^2 / \text{g}$) を加え、さらにイオン交換水を加えて調整して合計を 100 . 0 部とした。この混合物を、パッチ式縦型サンドミルを用いて 3 時間分散させた。得られた分散液を遠心分離することで粗大粒子を除去した。その後、ポアサイズ $3.0 \mu\text{m}$ のマイクロフィルター (富士フイルム製) にて加圧ろ過し、イオン交換水を加えて、顔料分散液 12 を得た。顔料分散液 12 中の顔料の含有量は 10 . 0 % 、樹脂の含有量は 5 . 0 % であった。

20

【 0 0 8 1 】

< 水溶性樹脂の合成 >

表 1 の上段に示す各単量体 (単位 : 部) を用いて、常法により共重合させ、水溶性樹脂 1 ~ 8 をそれぞれ合成した。さらに、水溶性樹脂 1 ~ 5 、7 及び 8 は 10 . 0 % の水酸化カリウム水溶液を用いて、また、水溶性樹脂 6 は 10 . 0 % の水酸化ナトリウム水溶液を用いて、水溶性樹脂中の全てのアニオン性基を中和した。その後、適量のイオン交換水を加えて、水溶性樹脂 (固形分) の含有量が 20 . 0 % である樹脂水溶液 1 ~ 8 を調製した。表 1 の下段には水溶性樹脂の特性を示す。

30

【 0 0 8 2 】

表1:水溶性樹脂の組成と特性

		水溶性樹脂の番号							
		1	2	3	4	5	6	7	8
合成に 使用した 単量体	スチレン	69	66	69	72	64	69	73	63
	ブチルアクリレート	15	15		15	15	15	15	15
	ベンジルメタクリレート			15					
	アクリル酸	16		16	13	21	16	12	22
	メタクリル酸		19						
特性	酸価[mgKOH/g]	120	120	120	100	160	120	90	170
	重量平均分子量	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000	10,000
	アニオン性基のカウンターイオン	K	K	K	K	K	Na	K	K

40

【 0 0 8 3 】

< 界面活性剤の構造及び物性 >

50

表 2 に、ノニオン性界面活性剤である、各界面活性剤の構造、HLB 値、並びに、かかる界面活性剤が本発明の規定するところに該当する場合は、高級アルコールの一般式、炭素数、ポリオキシエチレン鎖のモル数も併せて示した。なお、HLB 値は、上述の式(1)に基づいて算出したグリフィン法による値である。表 2 中、NIKKOL BC-20、BT-12、BL-21、BC-150 及び BC-10 (商品名) は日光ケミカルズ製の界面活性剤である。また、EMALEX 512、1825、112、BHA-20、2425 及び CS-30 (商品名) は日本エマルジョン製の界面活性剤である。また、アセチレノール E100 (商品名) は川研ファインケミカル製の界面活性剤である。

【0084】

表2: 界面活性剤の構造及び物性

	構造	HLB値	高級アルコール		エチレンオキサイド基の付加数
			一般式	炭素数	
NIKKOL BC-20	ポリオキシエチレンセチルエーテル	15.7	$C_{16}H_{33}OH$	16	20
EMALEX 512	ポリオキシエチレンオレイルエーテル	13.3	$C_{18}H_{35}OH$	18	12
EMALEX 1825	ポリオキシエチレンイソステアリルエーテル	16.1	$C_9H_{19}CH(C_7H_{15})CH_2OH$	18	25
NIKKOL BT-12	ポリオキシエチレン2級トリデシルエーテル	14.5	$C_6H_{13}CH(C_6H_{13})OH$	13	12
NIKKOL BL-21	ポリオキシエチレンラウリルエーテル	16.6	$C_{12}H_{25}OH$	12	21
EMALEX 112	ポリオキシエチレンセチルエーテル	13.7	$C_{16}H_{33}OH$	16	12
NIKKOL BC-150	ポリオキシエチレンセチルエーテル	19.3	$C_{16}H_{33}OH$	16	150
EMALEX BHA-20	ポリオキシエチレンベヘニルエーテル	14.6	$C_{22}H_{45}OH$	22	20
EMALEX 2425	ポリオキシエチレンデシルテトラデシルエーテル	15.1	$C_{12}H_{25}CH(C_{10}H_{21})CH_2OH$	24	25
EMALEX CS-30	ポリオキシエチレンコレステリルエーテル	14.0	-	25	30
NIKKOL BC-10	ポリオキシエチレンセチルエーテル	12.9	$C_{16}H_{33}OH$	16	10
アセチレノールE100	アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物	13.3	-	14	10

【0085】

< インクの調製 >

表 3 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 1.0 μm のマイクロフィルター (富士フイルム製) にて加圧ろ過を行い、各インクを調製した。なお、ポリエチレングリコールは平均分子量 600 のものを使用し、アレンドロン酸塩としては 1-ヒドロキシブタン-1, 1-ジイルビス (ホスホン酸) カリウムを使用した。実施例 16 のインクは、EMALEX 2425 が水に溶解しにくかったため、攪拌時間をその他のインクの 4 倍としてインクの調製を行った。また、表 3 の下段には、各インク中の顔料の含有量 [%] 及び水溶性樹脂の含有量 [%]、本発明で規定する要件を満たす界面活性剤の含有量 [%]、前記界面活性剤の含有量 / 水溶性樹脂の含有量の質量比率 [倍] の値を示した。得られた各インクについて、自動表面張力計 (商品名: CBVP-Z 型; 協和界面科学製) を用いて、白金プレート法により表面張力を測定したところ、実施例 25 のインクは 38 mN/m 超であったが、それ以外のインクは 38 mN/m 未満であった。

【0086】

表3-1: インクの組成と特性

	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
顔料分散液1	50.0				50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
顔料分散液2		50.0									
顔料分散液3			30.0								
顔料分散液4				30.0							
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											
樹脂水溶液1	12.5	12.5	7.5	7.5					12.5	12.5	12.5
樹脂水溶液2					12.5						
樹脂水溶液3						12.5					
樹脂水溶液4							12.5				
樹脂水溶液5								12.5			
樹脂水溶液6											
樹脂水溶液7											
樹脂水溶液8											
NIKKOL BC-20	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			
EMALEX 512									0.5		
EMALEX 1825										0.5	
NIKKOL BT-12											0.5
NIKKOL BL-21											
EMALEX 112											
NIKKOL BC-150											
EMALEX BHA-20											
EMALEX 2425											
EMALEX CS-30											
NIKKOL BC-10											
アセチレノールE100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
アレンドロン酸塩											
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
2-ピロリドン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン											
1,2-ヘキサジオール											
ジエチレングリコールモノブチルエーテル											
トリエチレングリコールモノブチルエーテル											
水	25.2	25.2	50.2	50.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2
顔料の含有量[%]	5.0	5.0	3.0	3.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
水溶性樹脂の含有量[%]	2.5	2.5	1.5	1.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
界面活性剤の含有量[%]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
界面活性剤/水溶性樹脂[倍]	0.20	0.20	0.33	0.33	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20

【 0 0 8 7 】

表3-2: インクの組成と特性

	実施例							参考例	実施例		参考例
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
顔料分散液1	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0				
顔料分散液2											
顔料分散液3											
顔料分散液4											
顔料分散液5								50.0			
顔料分散液6									50.0		
顔料分散液7										50.0	
顔料分散液8											50.0
顔料分散液9											
顔料分散液10											
顔料分散液11											
顔料分散液12											
樹脂水溶液1	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
樹脂水溶液2											
樹脂水溶液3											
樹脂水溶液4											
樹脂水溶液5											
樹脂水溶液6											
樹脂水溶液7											
樹脂水溶液8											
NIKKOL BC-20						0.175	1.75	0.5	0.5	0.5	0.5
EMALEX 512											
EMALEX 1825											
NIKKOL BT-12											
NIKKOL BL-21	0.5										
EMALEX 112		0.5									
NIKKOL BC-150			0.5								
EMALEX BHA-20				0.5							
EMALEX 2425					0.5						
EMALEX CS-30											
NIKKOL BC-10											
アセチレノールE100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
アレンドロン酸塩											
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
2-ピロリドン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン											
1,2-ヘキサジオール											
ジエチレングリコールモノブチルエーテル											
トリエチレングリコールモノブチルエーテル											
水	25.2	25.2	25.2	25.2	25.2	25.525	23.95	25.2	25.2	25.2	25.2
顔料の含有量[%]	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
水溶性樹脂の含有量[%]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
界面活性剤の含有量[%]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.175	1.75	0.5	0.5	0.5	0.5
界面活性剤/水溶性樹脂[倍]	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.07	0.70	0.20	0.20	0.20	0.20

【 0 0 8 8 】

表3-3: インクの組成と特性

	実施例										参考例
	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	
顔料分散液1	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0			50.0		
顔料分散液2											
顔料分散液3											
顔料分散液4											
顔料分散液5										50.0	
顔料分散液6											
顔料分散液7											
顔料分散液8											
顔料分散液9							50.0	50.0			
顔料分散液10											
顔料分散液11											
顔料分散液12											
樹脂水溶液1	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5		12.5	
樹脂水溶液2											
樹脂水溶液3											
樹脂水溶液4											
樹脂水溶液5											
樹脂水溶液6									12.5		
樹脂水溶液7											
樹脂水溶液8											
NIKKOL BC-20	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
EMALEX 512											
EMALEX 1825											
NIKKOL BT-12										0.5	
NIKKOL BL-21											
EMALEX 112											
NIKKOL BC-150											
EMALEX BHA-20											
EMALEX 2425											
EMALEX CS-30											
NIKKOL BC-10											
アセチレノールE100	0.8	0.8		0.5	0.5	0.5	0.8	0.8	0.8	0.8	
アレンドロン酸塩								0.05			
グリセリン	5.0	10.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	7.5	
ポリエチレングリコール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
2-ピロリドン			5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン	5.0										
1,2-ヘキサジオール				2.0							
ジエチレングリコールモノブチルエーテル					2.0						
トリエチレングリコールモノブチルエーテル						2.0					
水	25.2	25.2	26.3	23.5	23.5	23.5	25.2	25.15	25.2	27.7	
顔料の含有量[%]	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
水溶性樹脂の含有量[%]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
界面活性剤の含有量[%]	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
界面活性剤/水溶性樹脂[倍]	0.20	0.20	0.08	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	

表3-4: インクの組成と特性

	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
顔料分散液1				50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
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	50.0							
顔料分散液11		50.0						
顔料分散液12			50.0					
樹脂水溶液1	12.5	12.5					12.5	12.5
樹脂水溶液2								
樹脂水溶液3								
樹脂水溶液4								
樹脂水溶液5								
樹脂水溶液6								
樹脂水溶液7					12.5			
樹脂水溶液8						12.5		
NIKKOL BC-20	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
EMALEX 512								
EMALEX 1825								
NIKKOL BT-12								
NIKKOL BL-21								
EMALEX 112								
NIKKOL BC-150								
EMALEX BHA-20								
EMALEX 2425								
EMALEX CS-30								0.5
NIKKOL BC-10								
アセチレノールE100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
アレンドロン酸塩								
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
2-ピロリドン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン								
1,2-ヘキサジオール								
ジエチレングリコールモノブチルエーテル								
トリエチレングリコールモノブチルエーテル								
水	25.2	25.2	37.7	37.7	25.2	25.2	25.7	25.2
顔料の含有量[%]	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
水溶性樹脂の含有量[%]	2.5	2.5	3.0	0.0	2.5	2.5	2.5	2.5
界面活性剤の含有量[%]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0	0.0
界面活性剤/水溶性樹脂[倍]	0.20	0.20	0.17	-	0.20	0.20	0.00	0.00

【 0 0 9 0 】

表3-5: インクの組成と特性

	比較例						
	9	10	11	12	13	14	15
顔料分散液1	50.0	50.0	50.0	50.0			
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					50.0		
顔料分散液11						50.0	
顔料分散液12							50.0
樹脂水溶液1	12.5	12.5	12.5				
樹脂水溶液2							
樹脂水溶液3							
樹脂水溶液4							
樹脂水溶液5							
樹脂水溶液6							
樹脂水溶液7							
樹脂水溶液8							
NIKKOL BC-20		0.15	2.0				
EMALEX 512							
EMALEX 1825							
NIKKOL BT-12							
NIKKOL BL-21							
EMALEX 112							
NIKKOL BC-150							
EMALEX BHA-20							
EMALEX 2425							
EMALEX CS-30							
NIKKOL BC-10	0.5						
アセチレノールE100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
アレンドロン酸塩							
グリセリン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリエチレングリコール	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
2-ピロリドン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
N-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン							
1,2-ヘキサジオール							
ジエチレングリコールモノブチルエーテル							
トリエチレングリコールモノブチルエーテル							
水	25.2	25.55	23.7	38.2	38.2	38.2	38.2
顔料の含有量[%]	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
水溶性樹脂の含有量[%]	2.5	2.5	2.5	0.0	0.0	0.0	3.0
界面活性剤の含有量[%]	0.0	0.15	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
界面活性剤/水溶性樹脂[倍]	0.00	0.06	0.80	-	-	-	0.00

【 0 0 9 1 】

< 評価 >

画像の記録には、熱エネルギーの作用によりインクを吐出させる記録ヘッドを搭載するインクジェット記録装置（商品名：P I X U S i P 4 1 0 0；キヤノン製）を改造したものを用いた。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、イエローインクのポジションにセットした。記録条件は、記録ヘッドの吐出口の配置幅分の画像を、記録ヘッドのホームポジションから開始する走査でのみ記録を行う、1パス片方向記

10

20

30

40

50

録とした。本実施例においては、 $1/600\text{ inch} \times 1/600\text{ inch}$ を1ピクセルと定義した。そして、記録媒体へのインクの付与量は、条件1（インクの付与量が少ない場合）では1ピクセルあたり8 ngとし、条件2（インクの付与量が多い場合）では1ピクセルあたり20 ngとした。後述する3種の記録媒体（普通紙）に、条件1及び2のそれぞれについて、1インチ×1インチの大きさのベタ画像を記録した。記録媒体としては、PB PAPER GF-500（キヤノン製）、HP All purpose Paper及びHP Bright White Inkjet Paper（以上、ヒューレットパカード製）を用いた。なお、これらの記録媒体のなかで、GF-500はカルシウムの含有量が少なく、HP All purpose Paper及びHP Bright white Inkjet Paperはカルシウムの含有量が多い。上記で得られた記録物を温度23℃、相対湿度55%で24時間乾燥させた後、分光光度計（商品名：Spectrolino；Gretag Macbeth製）を用いて、光源：D50、視野：2°の条件で各ベタ画像の光学濃度を測定した。

10

【0092】

（インクの付与量が少ない場合の発色性の評価）

3種の記録媒体における、インクの付与量が少ない画像（条件1の画像）の光学濃度の最低値から、インクの付与量が少ない場合の発色性の評価を行った。この評価により、インクの付与量が少ない場合に得られる画像の発色性の程度を知ることができる。具体的には、光学濃度の最低値が高いほど発色性が優れていることを意味する。評価基準は以下の通りである。本発明においては、下記の項目の評価基準で、A及びB以上を許容できるレ

20

A：光学濃度の最低値が0.90以上であった。

B：光学濃度の最低値が0.85以上0.90未満であった。

C：光学濃度の最低値が0.85未満であった。

【0093】

（インクの付与量が少ない場合と多い場合の発色性の比の評価）

3種の記録媒体における、インクの付与量が少ない画像（条件1の画像）の光学濃度と、インクの付与量が多い画像（条件2の画像）の光学濃度との比、すなわち、「条件1の画像の光学濃度/条件2の画像の光学濃度」の値を求めた。3種の記録媒体について得られた値の最低値から、インクの付与量が少ない場合と多い場合の発色性の比の評価を行っ

30

A：光学濃度の比の最低値が0.85以上であった。

B：光学濃度の比の最低値が0.80以上0.85未満であった。

C：光学濃度の比の最低値が0.80未満であった。

【0094】

40

表4: 評価結果

		発色性	発色性の比			発色性	発色性の比
実施例	1	A	A	比較例	1	C	A
	2	A	A		2	C	A
	3	A	A		3	C	A
	4	A	A		4	A	C
	5	A	A		5	A	C
	6	A	A		6	C	A
	7	A	A		7	A	C
	8	A	A		8	A	C
	9	A	A		9	A	C
	10	A	A		10	A	C
	11	A	B		11	C	A
	12	A	B		12	A	C
	13	A	A		13	C	A
	14	A	A		14	C	A
	15	A	A		15	C	C
	16	A	A				
	17	A	A				
	18	A	A				
参考例	19	B	A				
実施例	20	A	A				
	21	A	A				
参考例	22	A	A				
実施例	23	A	A				
	24	A	B				
	25	A	B				
	26	A	A				
	27	A	A				
	28	A	A				
	29	B	A				
	30	A	A				
	31	A	B				
参考例	32	B	B				

【 0 0 9 5 】

実施例 2 1 のインクと比較して、参考例 2 2 のインクは自己分散顔料の表面電荷量が高いため、発色性の比がやや劣っていた。実施例 1 のインクと比較して、実施例 3 0 のインクは官能基の構造が異なる自己分散顔料とアレンドロン酸塩を含有するため、カルシウム塩を多く含む記録媒体に記録した画像に色むらがあった。実施例 1 のインクと比較して、実施例 3 1 のインクは、カウンターイオンがナトリウムイオンであるために水溶性樹脂がより不溶化しやすい。このため、カルシウム塩を多く含む記録媒体においてドット面積がより小さくなり、インクの付与量が少ない場合の発色性がやや低くなった。実施例 1 のインクと比較して、実施例 2 5 のインクは表面張力が 3 8 m N / m 超であるため、カルシウム塩を多く含む記録媒体においてドット面積がより小さくなり、インクの付与量が少ない

場合の発色性がやや低くなった。実施例 1 のインクと比較して、浸透性の高い水溶性有機溶剤を含有する実施例 26 ~ 28 の各インクは、カルシウム塩を多く含む記録媒体においてドット面積がより大きくなり、インクの付与量が少ない場合の発色性がやや高くなった。

フロントページの続き

(72)発明者 森部 鎌志
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 桜田 政美

(56)参考文献 特開2008-050400(JP, A)
特表2009-513802(JP, A)
特表2009-515007(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 11/037
B41J 2/01
B41M 5/00
C09D 11/322