

(19)日本国特許庁(JP)

**(12)特許公報(B2)**

(11)特許番号  
**特許第7058990号**  
**(P7058990)**

(45)発行日 令和4年4月25日(2022.4.25)

(24)登録日 令和4年4月15日(2022.4.15)

(51)国際特許分類

C 0 9 D	11/30 (2014.01)	F I	C 0 9 D	11/30
B 4 1 J	2/01 (2006.01)		B 4 1 J	2/01
B 4 1 M	5/00 (2006.01)		B 4 1 M	5/00

請求項の数 15 (全29頁)

(21)出願番号 特願2017-234473(P2017-234473)  
 (22)出願日 平成29年12月6日(2017.12.6)  
 (65)公開番号 特開2019-44144(P2019-44144A)  
 (43)公開日 平成31年3月22日(2019.3.22)  
 審査請求日 令和2年12月4日(2020.12.4)  
 (31)優先権主張番号 特願2016-252826(P2016-252826)  
 (32)優先日 平成28年12月27日(2016.12.27)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
     日本国(JP)  
 (31)優先権主張番号 特願2017-171452(P2017-171452)  
 (32)優先日 平成29年9月6日(2017.9.6)  
 (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 100126240  
 弁理士 阿部 琢磨  
 (74)代理人 100124442  
 弁理士 黒岩 創吾  
 (72)発明者 山崎 康介  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キ  
 ャノン株式会社内  
 審査官 川嶋 宏毅

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性インク、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】**

顔料、及び、ウレタン樹脂を含有するインクジェット用の水性のインクであって、前記ウレタン樹脂が、(i)ポリイソシアネート、(ii)ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、及びポリカーボネートポリオールからなる群より選択される少なくとも1種の酸基を有しないポリオール、(iii)酸基を有するポリオール、及び(iv)1級モノアルコール、のそれぞれに由来するユニットを有するとともに、前記ウレタン樹脂の分子末端に存在する、前記酸基を有するポリオールに由来するユニットに基づく酸価が、20mgKOH/g以下であり、かつ、前記ウレタン樹脂中のウレタン結合及びウレア結合の合計に占める、前記ポリイソシアネート及び前記1級モノアルコールに由来するユニットで形成されるウレタン結合の割合(モル%)が、10モル%以上15モル%以下であることを特徴とする水性インク。

**【請求項2】**

前記ウレタン樹脂の分子末端に存在する、前記酸基を有するポリオールに由来するユニットに基づく酸価が、15mgKOH/g以下である請求項1に記載の水性インク。

**【請求項3】**

前記ウレタン樹脂の分子末端に存在する、前記酸基を有するポリオールに由来するユニットに基づく酸価が、0mgKOH/g以上である請求項1又は2に記載の水性インク。

**【請求項4】**

前記ウレタン樹脂の分子末端に存在する、前記酸基を有するポリオールに由来するユニッ

トに基づく酸価が、5 mg KOH / g 以上である請求項 1 又は 2 に記載の水性インク。

【請求項 5】

前記ポリイソシアネートが、ジイソシアネートを含む請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 6】

前記酸基を有しないポリオールが、ポリエーテルポリオールを含む請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 7】

前記酸基を有するポリオールが、カルボン酸基を有するポリオールを含む請求項 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 1 級モノアルコールが、炭素数 1 乃至 6 の 1 級モノアルコールを含む請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 9】

前記ウレタン樹脂の重量平均分子量が、4,000 以上 25,000 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】

前記ウレタン樹脂の酸価が、40 mg KOH / g 以上 140 mg KOH / g 以下である請求項 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】

前記ウレタン樹脂中のウレタン結合及びウレア結合の合計に占める、ウレタン結合の割合（モル%）が、85 モル% 以上 100 モル% 以下である請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 12】

前記ウレタン樹脂が有する酸基が、アルカリ金属イオンと、アンモニウムイオン及び有機アンモニウムイオンの少なくとも一方のアンモニウム系イオンとで中和されており、かつ、前記ウレタン樹脂が有する全ての酸基を基準とした中和率が 80 % 以上であるとともに、前記アンモニウム系イオンによる中和率が 1 % 以上 45 % 未満である請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 13】

30

インク全質量を基準とした、前記ウレタン樹脂の含有量（質量%）が、前記顔料の含有量（質量%）に対する質量比率で、0.05 倍以上 2.00 倍以下である請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 14】

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 13 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。

【請求項 15】

インクを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、

40

前記インクが、請求項 1 乃至 13 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、水性インク、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。

【背景技術】

【0002】

近年、インクジェット記録装置及びそれに用いるインクジェット用のインクには、幅広いユーザーニーズに対応すべく、様々な性能を同時に満たすことが要求されている。発色性

50

に優れた画像を記録媒体の種類によらずに記録可能であることや、光沢性及び写像性に優れた画像を光沢紙などの記録媒体に記録可能であることが要求されている。

### 【0003】

顔料インクで光沢紙や普通紙などの記録媒体に記録される画像の特性を向上するために、ウレタン樹脂を含有するインクが検討されている（特許文献1～4参照）。特許文献1、2及び4に記載されたインクは、イソブタノールやメタノールなどで停止反応を行って得られたウレタン樹脂を含有する。特許文献3に記載されたインクは、分子鎖の末端に酸基を有するユニットが存在するウレタン樹脂を含有する。

### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

10

#### 【0004】

【文献】特開2006-283009号公報

特開2011-102335号公報

特開2012-214712号公報

特開2016-138227号公報

### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

本発明者は、上記顔料インクについて改めて検討を行った。特許文献1～4に記載されたインクはいずれも、記録される画像の光沢性、及び写像性を高いレベルで両立することができていなかった。そして、光沢性、及び写像性を満足しながら、発色性にも優れる画像を記録することができるインクは依然として見出されていない。

20

#### 【0006】

したがって、本発明の目的は、光沢性、写像性、及び発色性に優れる画像を記録することができる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。

#### 【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、本発明のインクは、顔料、及び、ウレタン樹脂を含有するインクジェット用の水性のインクであって、前記ウレタン樹脂が、(i)ポリイソシアネート、(ii)ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、及びポリカーボネートポリオールからなる群より選択される少なくとも1種の酸基を有しないポリオール、(iii)酸基を有するポリオール、及び(iv)1級モノアルコール、のそれぞれに由来するユニットを有するとともに、前記ウレタン樹脂の分子末端に存在する、前記酸基を有するポリオールに由来するユニットに基づく酸価が、20mg KOH / g 以下であり、かつ、前記ウレタン樹脂中のウレタン結合及びウレア結合の合計に占める、前記ポリイソシアネート及び前記1級モノアルコールに由来するユニットで形成されるウレタン結合の割合（モル%）が、10モル%以上15モル%以下であることを特徴とする。

30

#### 【発明の効果】

#### 【0008】

40

本発明によれば、光沢性、写像性、及び発色性に優れる画像を記録することができる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、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ができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0009】

【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。

50

**【発明を実施するための形態】**

**【0010】**

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、さらに本発明を詳細に説明する。本発明においては、化合物が塩である場合は、インク中では塩はイオンに解離して存在し得るが、便宜上、「塩を含有する」と表現する。また、インクジェット用の水性インクのことを、単に「インク」と記載することがある。物性値は、特に断りのない限り、常温(25)における値である。

**【0011】**

ウレタン樹脂とは、広義には、(ポリ)イソシアネートを用いて合成される樹脂である。インクジェット用の水性インクに一般的に用いられるウレタン樹脂は、ポリイソシアネートと、それと反応する成分(ポリオールやポリアミン)を用いて合成され、必要に応じて架橋剤や鎖延長剤も用いられる。このような成分を用いて合成されたウレタン樹脂は、ハードセグメントとソフトセグメントという主に2つのセグメントで構成される。

10

**【0012】**

ハードセグメントは、ポリイソシアネート、ポリアミンや酸基を有するポリオール、及び架橋剤や鎖延長剤などの、分子量が相対的に小さい化合物に由来するユニットで構成される。ハードセグメントにはウレタン結合が多く存在し、ウレタン結合間の水素結合によりハードセグメント部分が密集して存在しやすい。一方、ソフトセグメントは、酸基を有しないポリオールなどの、分子量が相対的に大きい化合物に由来するユニットで構成される。ソフトセグメントは、ハードセグメントと比較すると密集して存在しづらい。

20

**【0013】**

本発明者は、顔料、及びウレタン樹脂を含有するインクを用いて記録した画像について検討した。その結果、ウレタン樹脂の添加により、光沢性及び写像性は向上するものの、記録媒体の種類によっては発色性が低下することがわかった。そこで、本発明者は、光沢性、写像性、及び発色性のそれぞれについて、発現メカニズムを検討した。

**【0014】**

先ず、光沢性については以下のように考えられる。顔料インクにより記録された画像の光沢性は、画像を構成する顔料層中に空隙が生ずると低下しやすい。これは、画像に入射した光が空隙内で散乱(内部散乱)を生じ、反射光が減少するためである。水性インク中のウレタン樹脂は、酸基を有しないポリオールに由来するユニットのエーテル結合やエステル結合に水分子が水和した状態で存在する。水和しているウレタン樹脂は、インクが記録媒体に付与されて、水分が蒸発する過程で生ずる顔料の急激な凝集を抑制することができる。これにより、記録媒体上に形成される顔料層の空隙が減少するとともに、空隙が生成したとしてもウレタン樹脂がその空隙を埋めるような状態となるため、画像に入射した光の内部散乱が減少し、画像の光沢性が向上する。

30

**【0015】**

次に、写像性については以下のように考えられる。ポリイソシアネートと、これと反応する成分(ポリオールやポリアミン)が反応すると、ウレタン結合(-NH-COO-)やウレア結合(-NH-CO-NH-)が生成する。ウレタン結合やウレア結合に存在するイミノ基(-NH-)は、別のウレタン結合やウレア結合に存在するカルボニル基、酸基を有しないポリオールのエーテル結合やエステル結合との間で、分子間水素結合を形成する。これにより、複数のウレタン樹脂鎖の間には大きな相互作用が生ずるため、ウレタン樹脂が存在すると、その組成物の表面エネルギーが高くなる。顔料、及びウレタン樹脂を含有するインクを用いて光沢紙などの記録媒体に記録した画像は、ドットの表面エネルギーが高いために、複数のドットが互いに濡れ広がることによって、ドット間の段差が低減された状態となる。このようにして、顔料層表面の凹凸が少くなり、画像の写像性が向上する。

40

**【0016】**

最後に、発色性については以下のように考えられる。ウレタン樹脂は上述の通り、ウレタン結合が多く存在するハードセグメントと、酸基を有しないポリオールなどで構成される

50

ソフトセグメントと、によって構成される。したがって、ウレタン樹脂の集合体は、マクロ視点から見ると「ブロック」とも言える構造を持ち、特段の設計を行わないウレタン樹脂の場合、ハードセグメントは疎水性が高く、ソフトセグメントは親水性が高くなる傾向にある。そして、この場合は、ウレタン樹脂の分子鎖において、どの位置に親水性基（酸基）が存在するか、によって、分子鎖ごとにセグメント間の親疎水性差が異なるケースが生ずる。特に、親疎水性の差が大きい分子鎖は界面活性剤のような挙動を示すようになり、その分子鎖は浸透性が高くなる。すると、ある分子鎖は浸透性が高く、ある分子鎖は浸透性が低い、というように、ウレタン樹脂の分子によって浸透性が異なるようになる。ウレタン樹脂を用いて光沢性や写像性を向上し得るように設計された従来のインクの場合、ウレタン樹脂の含有量は記録媒体に浸透する分も見込まれたうえで設定されている。このようなインクを用いて普通紙などの記録媒体に画像を記録すると、記録媒体へのウレタン樹脂の浸透に伴い、顔料も記録媒体の内部に沈んでしまうため、発色性が低下する傾向にある。

#### 【0017】

上述のような状況を踏まえ、本発明者は、光沢性と写像性が確保できるようなインク中の含有量としても、記録媒体に浸透しにくいようなウレタン樹脂の構成について検討を行った。検討を進める過程で、浸透性の高いウレタン樹脂は、その分子鎖の末端に「酸基を有するポリオールに由来するユニット」が存在する場合が多く、このユニットに基づく酸価が高いことによる影響で浸透性が高くなっていることを見出した。ウレタン樹脂は、ハードセグメントとソフトセグメントの親疎水性の差が大きいとともに、親疎水性のバランスが親水側に傾くほど、浸透性が高くなる傾向にある。裏を返せば、ウレタン樹脂の浸透を抑制するためには、セグメント間の親疎水性の差を小さくするとともに、そのバランスを疎水側に傾ける必要がある。

#### 【0018】

セグメント間の親疎水性の差を小さくするためには、ウレタン樹脂の分子鎖の末端に存在する「酸基を有するポリオールに由来するユニット」に基づく酸価を低くする必要がある。これにより、分子鎖の内部と末端での親疎水性の偏りが小さくなり、セグメント間の親疎水性の差も小さくなる。また、水性インク中でのウレタン樹脂の存在状態には、ウレタン樹脂の分子鎖の末端に存在するユニットが支配的な影響を与える。例えば、酸基を有するポリオールに由来するユニットが分子鎖の末端に存在すると、ウレタン樹脂は水性媒体になじみやすくなる傾向にある。したがって、分子鎖の末端に存在する「酸基を有するポリオールに由来するユニット」を少なくすれば、セグメント間の親疎水性のバランスを疎水側に傾けることができる。

#### 【0019】

これらを達成し得るウレタン樹脂について本発明者が検討した結果、以下の2つの条件を見出した。1つ目は、ウレタン樹脂の分子末端に存在する「酸基を有するポリオールに由来するユニット」に基づく酸価を $20\text{ mg KOH/g}$ 以下とすることである。このような条件を満足するウレタン樹脂は、その分子鎖の末端に存在する酸基が少ないため、ハードセグメントとソフトセグメントの親疎水性の差が小さくなり、浸透性を低くすることができる。前記酸価が $20\text{ mg KOH/g}$ 超であると、浸透性が高いために、顔料も沈んでしまい、発色性が不十分となる。

#### 【0020】

ウレタン樹脂としての酸価ではなく、分子鎖の末端に存在するユニットに基づく酸価を特定することで、ウレタン樹脂の親疎水性の差をコントロールできる理由を、本発明者は以下のように考えている。水性インクに含有させるウレタン樹脂の酸価は、主に酸基を有するポリオールに由来するユニットの割合でコントロールする。ウレタン樹脂としての酸価が高くなるということは、以下の2つの意味合いを持つ。すなわち、酸基を有するポリオールに由来するユニットの割合が大きくなることによって、ウレタン樹脂は水になじみやすくなる。一方、酸基を有するポリオールによる鎖延長反応が生じ、ウレタン樹脂の分子鎖が長くなることによって、ウレタン樹脂は水になじみにくくなる。したがって、結局の

ところ、ウレタン樹脂としての酸価は、親疎水性の差という点では支配的な要素とはならない。このため、分子鎖の末端に存在するユニットに基づく酸価をコントロールすることが重要となる。

#### 【0021】

ハードセグメントとソフトセグメントの親疎水性の差を小さくすべく、分子鎖の末端に存在する「酸基を有するポリオールに由来するユニット」を減らして、当該ユニットに基づく酸価を下げるとき、ウレタン樹脂が水になじみにくくなる傾向となる。すると、ウレタン樹脂の分子鎖がインク中で広がらずに、1分子で絡み合って存在しやすくなるので、複数のウレタン樹脂鎖の間に相互作用が生じにくくなり、写像性が不十分となる。

#### 【0022】

このような写像性の低下を抑制するのが、2つ目の条件である。具体的には、ウレタン樹脂中のウレタン結合及びウレア結合の合計に占める、ポリイソシアネート及び1級モノアルコールに由来するユニットで形成されるウレタン結合の割合（モル%）が、5モル%以上20モル%以下であることを要する。分子鎖の末端に、ポリイソシアネートと1級モノアルコールとの反応によって生ずるウレタン結合を導入することで、複数のウレタン樹脂鎖の末端で分子間水素結合が形成され、大きな相互作用が生じ、先に述べたメカニズムにより写像性を向上することができる。1級ではなく、2級や3級のモノアルコールは構造が嵩高いので、立体障害により複数のウレタン樹脂鎖が互いに接近しづらく、相互作用が小さいため、写像性が不十分となる。また、前記割合が5モル%未満であると、相互作用は生ずるもの不足し、写像性が不十分となる。前記割合が20モル%超であると、写像性は向上するものの、相互作用が大きくなりすぎるため、インクが記録媒体に付与され、水分が蒸発する過程で生ずる顔料の急激な凝集を抑制することができず、光沢性が不十分となる。

#### 【0023】

##### <インク>

以下、本発明のインクジェット用の水性インクを構成する各成分について詳細に説明する。

#### 【0024】

##### (ウレタン樹脂)

上述の通り、インクジェット用の水性インクに一般的に用いられるウレタン樹脂は、少なくとも、ポリイソシアネートと、それと反応する成分（ポリオールやポリアミン）を用いて合成され、必要に応じて架橋剤や鎖延長剤も用いられる。本発明のインクに用いるウレタン樹脂は、ポリイソシアネート、酸基を有しないポリオール、酸基を有するポリオール、及び1級モノアルコールを用いて合成することができる。このウレタン樹脂は、分子末端に存在する、酸基を有するポリオールに由来するユニットに基づく酸価が、20mgKOH/g以下であることを要する。さらに、ウレタン樹脂中のウレタン結合及びウレア結合の合計に占める、ポリイソシアネート及び1級モノアルコールに由来するユニットで形成されるウレタン結合の割合（モル%）が、5モル%以上20モル%以下であることを要する。本発明においては、ウレタン樹脂についての「ユニット」とは、1の単量体に由来する繰り返し単位のことを指すものとする。以下、合成によりウレタン樹脂の構成ユニットとなる各単量体について説明する。

#### 【0025】

なお、ウレタン樹脂が有する特定のポリイソシアネートに由来するユニットによる作用を効率よく発揮させるためには、アクリル樹脂鎖が組み込まれているようなウレタン樹脂（いわゆるウレタン・アクリル複合樹脂）とすることはあまり好ましくない。また、活性エネルギー線硬化型のウレタン樹脂、すなわち重合性基を有するウレタン樹脂とすることもあまり好ましくない。

#### 【0026】

##### [ポリイソシアネート]

本発明のインクに用いるウレタン樹脂は、ポリイソシアネートに由来するユニットを有する。本発明における「ポリイソシアネート」とは、分子中に2以上のイソシアネート基を

10

20

30

40

50

有する化合物を意味する。ポリイソシアネートとしては、脂肪族や芳香族のポリイソシアネートなどが挙げられる。なかでも、脂肪族ポリイソシアネートが好ましく、環状構造を有する脂肪族ポリイソシアネートがさらに好ましい。ポリイソシアネートとしては、ジイソシアネートを用いることが好ましい。また、例えば、アロファネート構造、ウレトジョン構造、イソシアヌレート構造、ビウレット構造などを持つ多官能ポリイソシアネートを使用する場合は少量とする、又は、使用しないことが好ましい。

#### 【0027】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネートなどの鎖状構造を有するポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンなどの環状構造を有するポリイソシアネート；などが挙げられる。10

#### 【0028】

芳香族ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジベンジルジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、，，，，-テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。20

#### 【0029】

ウレタン樹脂が有する、ポリイソシアネートに由来するユニットの割合(モル%)は、10.0モル%以上80.0モル%以下であることが好ましく、20.0モル%以上60.0モル%以下であることがさらに好ましい。

#### 【0030】

##### 〔ポリオール、ポリアミン〕

上記のポリイソシアネートとの反応によってウレタン樹脂を構成するユニットとなる成分としては、ポリオールやポリアミンを用いることができる。本発明における「ポリオール」とは、分子中に2以上のヒドロキシ基を有する化合物を意味し、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどの酸基を有しないポリオール；酸基を有するポリオール；などが挙げられる。また、本発明における「ポリアミン」とは、分子中に2以上の「アミノ基、イミノ基」を有する化合物を意味する。ポリオールやポリアミンは、1種、又は必要に応じて2種以上を用いることができる。30

#### 【0031】

ウレタン樹脂が有する、ポリオール、及びポリアミンに由来するユニットの割合(モル%)は、10.0モル%以上80.0モル%以下であることが好ましく、20.0モル%以上60.0モル%以下であることがさらに好ましい。40

#### 【0032】

##### 〔酸基を有しないポリオール〕

ポリエーテルポリオールとしては、アルキレンオキサイド及びポリオール類の付加重合物；(ポリ)アルキレングリコールなどのグリコール類；などが挙げられる。アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、-オレフィンオキサイドなどが挙げられる。また、アルキレンオキサイドと付加重合するポリオール類としては、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、150

, 4 - シクロヘキサンジオール、1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、4 , 4 - ジヒドロキシフェニルプロパン、4 , 4 - ジヒドロキシフェニルメタン、水素添加ビスフェノールA、ジメチロール尿素及びその誘導体などのジオール；グリセリン、トリメチロールプロパン、1 , 2 , 5 - ヘキサントリオール、1 , 2 , 6 - ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、トリメチロールメラミン及びその誘導体、ポリオキシプロピレントリオールなどのトリオール；などが挙げられる。グリコール類としては、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ブロピレングリコール、ジブロピレングリコール、トリブロピレングリコール、ポリブロピレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの（ポリ）アルキレングリコール；エチレングリコール - ブロピレングリコール共重合体；などが挙げられる。

#### 【0033】

ポリエステルポリオールとしては、酸エステルなどが挙げられる。酸エステルを構成する酸成分としては、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸などの芳香族ジカルボン酸；前記芳香族ジカルボン酸の水素添加物などの脂環族ジカルボン酸；マロン酸、コハク酸、酒石酸、シュウ酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、アルキルコハク酸、リノレイン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの脂肪族ジカルボン酸；などが挙げられる。これらの無水物、塩、誘導体（アルキルエステル、酸ハライド）なども酸成分として用いることができる。また、酸成分とエステルを形成する成分としては、ジオール、トリオールなどのポリオール類；（ポリ）アルキレングリコールなどのグリコール類；などが挙げられる。ポリオール類やグリコール類としては、上記のポリエーテルポリオールを構成する成分として例示したものが挙げられる。

#### 【0034】

ポリカーボネットポリオールとしては、公知の方法で製造されるポリカーボネットポリオールを用いることができる。具体的には、ポリヘキサメチレンカーボネットジオールなどのアルカンジオール系ポリカーボネットジオールなどが挙げられる。また、アルキレンカーボネット、ジアリールカーボネット、ジアルキルカーボネットなどのカーボネット成分やホスゲンと、脂肪族ジオール成分と、を反応させて得られるポリカーボネットジオールなどが挙げられる。

#### 【0035】

酸基を有しないポリオールの数平均分子量は、400以上4,000以下であることが好ましい。酸基を有しないポリオールは、ポリエーテルポリオールであることが好ましく、なかでも、ポリブロピレングリコールであることがさらに好ましい。ポリエーテルポリオールの構造中のアルキレンオキサイド部分に水分子が水和するため、インクが記録媒体に付与されて、水分が蒸発する過程で生ずる顔料の急激な凝集を抑制することができる。結果として、顔料層中の空隙が減少するので、画像の光沢性をさらに向上することができる。ポリエーテルポリオールのなかでも特に、ポリブロピレングリコールを用いたウレタン樹脂は、プロピレンオキサイド構造における分岐したメチル基の作用により顔料の粒子近傍に存在しやすくなる。すると、顔料の凝集を特に効率よく抑制することができるとともに、顔料層中の空隙を埋めるような状態となりやすいため、光沢性を特に向上することができる。

#### 【0036】

ウレタン樹脂が有する、ポリオールに由来するユニットの合計量に占める、酸基を有しないポリオールに由来するユニットの割合（モル%）は、以下のようにすることが好ましい。すなわち、5 . 0 モル%以上50 . 0 モル%以下であることが好ましく、5 . 0 モル%以上40 . 0 モル%以下であることが好ましい。

#### 【0037】

[酸基を有するポリオール]

10

20

30

40

50

酸基を有するポリオールとしては、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基などの酸基を有するポリオールが挙げられる。酸基はカルボン酸基であることが好ましい。カルボン酸基を有するポリオールとしては、ジメチロール酢酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロール酪酸などが挙げられる。なかでも、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸が好ましく、ジメチロールプロピオン酸が特に好ましい。酸基を有するポリオールの酸基は塩型であってもよく、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のイオン、アンモニウムイオン、ジメチルアミンなどの有機アミンのカチオンなどが挙げられる。なお、汎用の酸基を有するポリオールの分子量は高くても400程度であるので、酸基を有するポリオールに由来するユニットは、基本的にはウレタン樹脂のハードセグメントとなる。

10

#### 【0038】

ウレタン樹脂が有する、ポリオールに由来するユニットの合計量に占める、酸基を有するポリオールに由来するユニットの割合（モル%）は、以下のようにすることが好ましい。すなわち、50.0モル%以上95.0モル%以下であることが好ましく、60.0モル%以上90.0モル%以下であることがさらに好ましい。

#### 【0039】

##### 〔ポリアミン〕

ポリアミンとしては、ジメチロールエチルアミン、ジエタノールメチルアミン、ジプロパノールエチルアミン、ジブタノールメチルアミンなどの複数のヒドロキシ基を有するモノアミン；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキシレンジアミン、イソホロンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、水素添加ジフェニルメタンジアミン、ヒドラジンなどの2官能ポリアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペنتアミン、ポリアミドポリアミン、ポリエチレンポリイミンなどの3官能以上のポリアミン；などが挙げられる。便宜上、複数のヒドロキシ基と、1つの「アミノ基、イミノ基」を有する化合物も「ポリアミン」として列挙した。なお、汎用の酸基を有するポリオールと同様に汎用のポリアミンの分子量は高くても400程度であるので、ポリアミンに由来するユニットは、基本的にはウレタン樹脂のハードセグメントとなる。

20

#### 【0040】

ウレタン樹脂に占める、ポリアミンに由来するユニットの割合（モル%）は、以下のようにすることが好ましい。すなわち、10.0モル%以下であることが好ましく、5.0モル%以下であることがさらに好ましい。前記割合は、0.0モル%であってもよい。

30

#### 【0041】

##### 〔1級モノアルコール〕

上記のポリイソシアネートとの反応によってウレタン樹脂を構成するユニットとなる成分としては、1級モノアルコールを用いる。本発明における「1級モノアルコール」とは、炭化水素鎖の1級炭素原子にヒドロキシ基が1つ置換した化合物を意味する。炭化水素鎖は、具体的には、直鎖状、分岐鎖状のものが挙げられ、なかでも、直鎖状の炭化水素鎖が好ましい。また、炭化水素鎖の炭素数は1乃至30が好ましく、1乃至12がさらに好ましく、1乃至6が特に好ましい。

40

#### 【0042】

1級モノアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ペントノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-トリアコンタノールなどの直鎖の1級モノアルコール；2-メチルプロパン-1-オール、3-メチル-1-ブタノールなどの分岐鎖の1級モノアルコール；などが挙げられる。立体障害が小さく、分子末端で分子間相互作用を効率よく発揮させることによって、写像性をさらに高めることができるため、1級モノアルコールのなかでもメタノールが特に好ましい。

#### 【0043】

ウレタン樹脂が有する、1級モノアルコールに由来するユニットの割合（モル%）は、以

50

下のようにすることが好ましい。すなわち、1.0モル%以上80.0モル%以下であることが好ましく、5.0モル%以上50.0モル%以下であることがさらに好ましく、10.0モル%以上30.0モル%以下であることが特に好ましい。

#### 【0044】

##### [架橋剤、鎖延長剤]

ウレタン樹脂には、架橋剤や鎖延長剤が用いられていてもよい。通常、架橋剤はプレポリマーの合成の際に用いられ、鎖延長剤は予め合成されたプレポリマーに対して鎖延長反応を行う際に用いられる。基本的には、架橋剤や鎖延長剤としては、架橋や鎖延長などの目的に対応して、水や、上記で挙げたポリイソシアネート、ポリオール、ポリアミンなどから適宜に選択して用いることができる。鎖延長剤として、ウレタン樹脂を架橋させることができるもの用いることもできる。

10

#### 【0045】

##### [中和剤]

ウレタン樹脂が有する酸基は、アルカリ金属イオンと、アンモニウムイオン及び有機アンモニウムイオンの少なくとも一方のアンモニウム系イオンと、によって中和されていることが好ましい。そして、ウレタン樹脂が有する全ての酸基を基準とした中和率が80%以上であるとともに、アンモニウム系イオンによる中和率が1%以上45%未満であることが好ましい。全ての酸基を基準とした中和率が80%未満であると、インク中のウレタン樹脂の凝集性が高まり、インクの間欠吐出安定性が低下する場合がある。全ての酸基を基準とした中和率は100%以下であることが好ましい。また、アンモニウム系イオンによる中和率が1%未満であると、ウレタン樹脂の分解に起因して生じたプロトンによるインクのpH低下が抑制できず、インク中でウレタン樹脂が不安定となり凝集性が高まる。その結果、インクの間欠吐出安定性が低下する場合がある。また、アンモニウム系イオンによる中和率が45%以上であると、インク蒸発時のウレタン樹脂の凝集性が高まり間欠吐出安定性が低下する場合がある。また、アンモニウム系イオンによる中和率は2%以上40%以下であることが好ましい。

20

#### 【0046】

なお、アルカリ金属イオンによる中和率は、全ての酸基を基準とした中和率と、アンモニウム系イオンによる中和率との兼ね合いにより決定すればよい。具体的には、アルカリ金属イオンによる中和率は45%以上99%未満であることが好ましく、46%以上98%以下であることがさらに好ましい。

30

#### 【0047】

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る。ウレタン樹脂が有する酸基をアルカリ金属イオンで中和するためには、アルカリ金属の水酸化物（水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を用いることができる。この場合、アルカリ金属の水酸化物のイオン解離によって生ずるアルカリ金属イオンにより、ウレタン樹脂が有する酸基が中和される。アルカリ金属イオンとしては、カリウムイオンを用いることがより好ましい。

#### 【0048】

また、アンモニウム系イオンとしては、アンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ )や、有機アンモニウムイオン( $\text{N}X_4^+$ 、Xは水素原子又は有機基を表すとともに、Xのうち少なくとも1つは有機基である)が挙げられる。ウレタン樹脂が有する酸基をアンモニウム系イオンで中和するためには、式(1)で表される化合物や式(2)で表される化合物を用いることができる。この場合、これらの化合物のイオン化ないしはイオン解離によって生ずるアンモニウム系イオンにより、ウレタン樹脂が有する酸基が中和される。なお、以下の記載における「モノ乃至トリ」は、モノ、ジ、トリを表し、「モノ乃至テトラ」は、モノ、ジ、トリ、テトラを表す。

40

#### 【0049】

式(1) :  $\text{N R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3$

式(1)中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、及び $\text{R}_3$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1乃至6のア

50

ルキル基、又は炭素数 1 乃至 6 のヒドロキシアルキル基を表す。

【 0 0 5 0 】

式(1)で表される化合物としては、アンモニア；モノ乃至トリメチルアミン、モノ乃至トリエチルアミン、モノ乃至トリプロピルアミン、モノ乃至トリブチルアミン、モノ乃至トリペンチルアミン、モノ乃至トリヘキシリルアミンなどの脂肪族アミン；モノ乃至トリエタノールアミン、モノ乃至トリイソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどのアルカノールアミン；などが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

式(1)で表される化合物はインク中において以下のようにしてイオン化し、生成したアンモニウム系イオンによりウレタン樹脂の酸基が中和される。

10

【 0 0 5 2 】



【 0 0 5 3 】

式(2) :  $N^+ R_1 R_2 R_3 R_4 A^-$

式(2)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、及びR<sub>4</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1乃至6のアルキル基、又は炭素数1乃至6のヒドロキシアルキル基を表す。A<sup>-</sup>は、1価のアニオンを表す。

【 0 0 5 4 】

式(2)で表される化合物としては、アンモニウム塩；モノ乃至テトラメチルアミン塩、モノ乃至テトラエチルアミン塩、モノ乃至テトラプロピルアミン塩、モノ乃至テトラブチルアミン塩、モノ乃至テトラベンチルアミン塩、モノ乃至テトラヘキシリルアミン塩などの脂肪族アミン塩；モノ乃至テトラエタノールアミン塩、モノ乃至テトライソプロパノールアミン塩などのアルカノールアミン塩；などが挙げられる。式(2)で表される化合物(アンモニウム塩、アミン塩)を構成する1価のアニオン(A<sup>-</sup>)としては、水酸化物イオン；ハロゲン化物イオン；1価の無機酸のアニオン；などが挙げられる。ハロゲン化物イオンとしては、フッ素イオン(F<sup>-</sup>)、塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)、臭化物イオン(Br<sup>-</sup>)、ヨウ化物イオン(I<sup>-</sup>)などが挙げられる。1価の無機酸のアニオンとしては、硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)などが挙げられる。

20

【 0 0 5 5 】

式(2)で表される化合物はインク中において以下のようにしてイオン解離し、生成したアンモニウム系イオンによりウレタン樹脂の酸基が中和される。

30

【 0 0 5 6 】



【 0 0 5 7 】

ウレタン樹脂の酸基を中和するためには、式(1)で表される化合物のイオン化により生成するアンモニウム系イオンを用いることが好ましく、N<sup>+</sup>H(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>(トリエタノールアミン由来のカチオン)を用いることがさらに好ましい。N<sup>+</sup>H(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>を用いることによって、ウレタン樹脂の分解に起因して生じたプロトンによるインクのpH低下を効果的に抑制できるため、間欠吐出安定性の低下を特に高いレベルで抑制することができる。

40

【 0 0 5 8 】

ウレタン樹脂における酸基の中和剤の種類は、インクから分取したウレタン樹脂を利用して分析を行うことができる。分取したウレタン樹脂を水で希釈したものを試料として、電気泳動クロマトグラフィーにより中和剤の分離を行った後、質量分析法やNMR法などをを利用して中和剤の種類の特定と定量を行う。そして、上述の方法により測定した酸価の値から、それの中和剤による中和率を算出することができる。後述する実施例では、以下のようにして分析を行った。先ず、ウレタン樹脂を含む液体を水で希釈して試料を調製した。この試料を用いて、電気泳動クロマトグラフィー(商品名「Agilent 1600 CE」、アジレント・テクノロジー製)により中和剤の分離を行い、質量分析法により中和剤の種類の特定と定量を行った。このようにして得られた中和剤の種類と定量値

50

、及び上述の方法により測定した酸価の値から、それぞれの中和剤による中和率を算出した。なお、インクジェット用の水性インクの一般的な pH である pH 5.0 ~ 10.0 程度の範囲内であれば、インクを調製する通常の手順を行っても、ウレタン樹脂の酸基の中和剤が変更されることはないと言える。

#### 【 0 0 5 9 】

##### [ ウレタン樹脂の物性、特性 ]

[ ウレタン樹脂の分子末端に存在する、酸基を有するポリオールに由来するユニットに基づく酸価 ]

ウレタン樹脂の分子末端に存在する、酸基を有するポリオールに由来するユニットに基づく酸価は、20 mg KOH / g 以下であることを要し、15 mg KOH / g 以下であることが好ましい。また、前記酸価は、0 mg KOH / g 以上であることが好ましく、5 mg KOH / g 以上であることがさらに好ましい。上述の通り、前記酸価が20 mg KOH / g 超であると、発色性が不十分となる。

10

#### 【 0 0 6 0 】

ウレタン樹脂の分子末端に存在する、酸基を有するポリオールに由来するユニットに基づく酸価を調整する方法としては、例えば、以下の2つの方法が挙げられる。第1の方法としては、ウレタン樹脂を合成する際に、酸基を有するポリオールを多段階に分けて反応させる方法が挙げられる。また、第2の方法としては、ウレタン樹脂を合成する際に、未反応のイソシアネート基の残存率を調整し、それよりも少ないモル比で酸基を有するポリオールを反応させる方法が挙げられる。より具体的には、例えば、プレポリマーを合成する際に、その末端に存在するイソシアネート基の残存率、及び所望のウレタン結合の比率とするための1級モノアルコールの使用量に基づいて、酸基を有するポリオールの使用量を調整する。酸基を有するポリオールの使用量と、分子鎖の末端に存在する「酸基を有するポリオールに由来するユニット」に基づく酸価とは、鎖延長反応が生ずるため、逆比例の関係となる。したがって、酸基を有するポリオールの使用量を増やすと前記酸価は小さくなり、逆に、酸基を有するポリオールの使用量を減らすと前記酸価は大きくなる。後述する実施例では、この第2の方法によって、ウレタン樹脂の分子末端に存在する、酸基を有するポリオールに由来するユニットに基づく酸価を調整した。

20

#### 【 0 0 6 1 】

ウレタン樹脂の分子末端に存在する、酸基を有するポリオールに由来するユニットに基づく酸価は、以下のようにして算出することができる。ウレタン樹脂について、カーボン核磁気共鳴分光法 ( <sup>13</sup>C - NMR ) により分析を行い、分子鎖の内部と末端に存在するカルボン酸基由来のピーク積算値をそれぞれ算出する。そして、全てのカルボン酸基由来のピーク積算値に占める、分子鎖の末端に存在するカルボン酸基由来のピーク積算値の割合を算出する。これにより、ウレタン樹脂の分子末端に存在する、酸基を有するポリオールに由来するユニットに基づく酸価を算出することができる。

30

#### 【 0 0 6 2 】

##### [ 特定のユニットで形成されるウレタン結合の割合 ]

ウレタン樹脂中のウレタン結合及びウレア結合の合計に占める、ポリイソシアネート及び1級モノアルコールに由来するユニットで形成されるウレタン結合の割合 ( モル % ) は、5 モル % 以上 20 モル % 以下であることを要する。前記割合は、10 モル % 以上 15 モル % 以下であることが好ましい。上述の通り、前記割合が 5 モル % 未満であると、光沢性、及び写像性が不十分となり、前記割合が 20 モル % 超であると、光沢性が不十分となる。

40

#### 【 0 0 6 3 】

ポリイソシアネート及び1級モノアルコールに由来するユニットで形成されるウレタン結合の割合を調整する方法としては、例えば、以下の2つの方法が挙げられる。第1の方法としては、ウレタン樹脂を合成する際のアミン化合物の使用量を調整する方法が挙げられる。この方法では、アミン化合物とイソシアネート基の反応により生ずるウレア結合の量をコントロールする。また、第2の方法としては、ウレタン樹脂を水に転相する際に、未反応のイソシアネート基の残存率を調整する方法が挙げられる。この方法では、水とイソ

50

シアネート基との反応により生ずるウレア結合の量をコントロールする。後述する実施例では、この第2の方法によって、ポリイソシアネート及び1級モノアルコールに由来するユニットで形成されるウレタン結合の割合を調整した。

#### 【0064】

特定のユニットで形成されるウレタン結合の割合は、以下のようにして算出することができる。ウレタン樹脂について、カーボン核磁気共鳴分光法(13C-NMR)により分析を行い、ウレタン結合由来のピーク位置とその積算値から、分子鎖の末端に存在するユニットが1級モノアルコールに由来するものであることを確認することができる。また、これにより、ポリイソシアネート及び1級モノアルコールに由来するユニットによって形成されるウレタン結合の割合を確認することができる。

10

#### 【0065】

##### 〔酸価〕

ウレタン樹脂の酸価は、5mg KOH/g以上200mg KOH/g以下であることが好ましい。さらには、40mg KOH/g以上140mg KOH/g以下であることが好ましい。なかでも、30mg KOH/g以上90mg KOH/g以下であることが好ましく、40mg KOH/g以上90mg KOH/g以下であることがさらに好ましく、60mg KOH/g以上90mg KOH/g以下であることが特に好ましい。この酸価は、ウレタン樹脂の分子末端に存在する、酸基を有するポリオールに由来するユニットに基づく酸価を含む値である。ウレタン樹脂の酸価は、例えば、ウレタン樹脂に占める、酸基を有するポリオールに由来するユニットの割合によって調整することができる。

20

#### 【0066】

ウレタン樹脂の酸価は滴定法により測定することができる。後述する実施例では、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、テトラヒドロフランに溶解させたウレタン樹脂について、酸価を測定した。この際、滴定試薬としては、水酸化カリウムのエタノール溶液を用いた。

#### 【0067】

##### 〔重量平均分子量〕

ウレタン樹脂の重量平均分子量は、4,000以上25,000以下であることが好ましい。ウレタン樹脂の重量平均分子量が4,000未満であると、ウレタン樹脂中のウレタン結合が少なくなる傾向にあり、分子間相互作用が起こりにくくなるため、画像の写像性が十分に得られない場合がある。一方、ウレタン樹脂の重量平均分子量が25,000超であると、ウレタン樹脂が顔料を物理的に巻き込み、立体障害の大きい状態で凝集しやすくなり、顔料層中の空隙が減少しづらくなるため、画像の光沢性が十分に得られない場合がある。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により得られるポリスチレン換算の値である。

30

#### 【0068】

##### 〔ウレタン結合の割合〕

ウレタン樹脂中のウレタン結合及びウレア結合の合計に占める、ウレタン結合の割合(モル%)は、85モル%以上100モル%以下であることが好ましい。この割合を算出する対象のウレタン結合は、上記の特定のユニットで形成されるウレタン結合を含む、ウレタン樹脂中のすべてのウレタン結合である。以下、「ウレタン樹脂中のウレタン結合及びウレア結合の合計に占める、ウレタン結合の割合(モル%)」を、簡単のために「ウレタン結合の割合」と記載することがある。ウレア結合は2つの-NH-を有するため、-NH-が1つであるウレタン結合に比べて、より強い分子間水素結合を形成する。ウレタン結合の割合が85モル%未満であると、画像の光沢性が十分に得られない場合がある。これは、ウレア結合が多くなり、より強固な分子間水素結合が形成されるので、ウレタン樹脂が顔料を物理的に巻き込み、立体障害の大きい状態で凝集しやすくなり、顔料層中の空隙が減少しづらくなるためである。

40

#### 【0069】

50

ウレタン樹脂中のウレタン結合の割合を調整する方法としては、例えば、以下の2つの方法が挙げられる。第1の方法としては、ウレタン樹脂を合成する際のアミン化合物の使用量を調整する方法が挙げられる。この方法では、アミン化合物とイソシアネート基の反応により生ずるウレア結合の量をコントロールする。具体的には、以下の方法でウレタン樹脂の合成を行う。先ず、アミン化合物の使用量を異ならせて複数種のウレタン樹脂を合成し、後述する方法によって、ウレタン結合の割合を算出する。得られたウレタン結合の割合から、アミン化合物の使用量とウレタン結合の割合との関係を調べて検量線を作成し、この検量線を利用して、所望のウレタン結合の割合を有するウレタン樹脂を合成するために必要となるアミン化合物の使用量を決定する。なお、予め検量線を作成するのは、同種のアミン化合物を使用したとしても、その他の成分が異なると反応率などが変わるものもあるため、同じウレタン結合の割合とはならないからである。

10

#### 【0070】

第2の方法としては、ウレタン樹脂を水に転相する際に、未反応のイソシアネート基の残存率を調整する方法が挙げられる。この方法では、水とイソシアネート基との反応により生ずるウレア結合の量をコントロールする。具体的には、以下の方法でウレタン樹脂の合成を行う。ウレタン樹脂の合成反応の途中で、フーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)によって、ポリイソシアネートの使用量に対するイソシアネート基の残存率を確認する。イソシアネート基の残存率は、反応時間やポリイソシアネートの使用量などを変えることで調整することができる。そして、イソシアネート基の残存率が、所望のウレタン結合の割合と同じ値になった時点で反応系にイオン交換水を添加する。例えば、ウレタン結合の割合が95モル%であるウレタン樹脂を合成する場合には、仕込んだポリイソシアネート由来のイソシアネート基の残存率が5モル%になった時点でイオン交換水を添加する。後述する実施例では、この第2の方法によって、ウレタン樹脂中のウレタン結合の割合を調整した。

20

#### 【0071】

イソシアネート基とアミンが反応するとウレア結合が形成される。したがって、ポリアミンを用いる場合には、ウレタン樹脂中のウレタン結合の割合が所望の比率になるようにその使用量を決定することが好ましい。

#### 【0072】

ウレタン樹脂中のウレタン結合の割合は以下のようにして確認することができる。具体的には、重水素化ジメチルスルホキシドに溶解させたウレタン樹脂について、カーボン核磁気共鳴法(<sup>13</sup>C-NMR)による分析を行って算出した、ウレタン結合とウレア結合のピークの積算値の比から求める。ただし、ウレタン結合とウレア結合のピークの位置は、ウレタン樹脂の合成に使用した化合物の種類によって異なる。したがって、ウレタン樹脂の合成に使用した化合物についてのウレタン結合とウレア結合のピークの位置を調べる必要がある。その方法を以下に示す。

30

#### 【0073】

先ず、ウレタン樹脂の組成、具体的には、ポリイソシアネートと、それと反応する成分(ポリオールやポリアミンなど)を分析する。なお、ウレタン樹脂の組成の分析方法については、後述する手法を利用することができる。次いで、当該ポリイソシアネートに対応するウレタン結合及びウレア結合の化学シフトを確認するため、以下の操作を行う。ポリイソシアネート、及び、それと反応する成分(ポリオール、ポリアミン、水)を1種ずつ用いて、反応物を調製する。例えば、酸基を有しないポリオールとポリアミンが併用されれば、(i)ポリイソシアネートと酸基を有しないポリオールの反応物、(ii)ポリイソシアネートとポリアミンの反応物、(iii)ポリイソシアネートと水の反応物、をそれぞれ調製する。このようにして調製した反応物を重水素化ジメチルスルホキシドに溶解させ、カーボン核磁気共鳴法(<sup>13</sup>C-NMR)により分析を行って、各反応物についてのウレタン結合及びウレア結合の化学シフトを確認する。

40

#### 【0074】

上記の例であれば、(i)の反応物からウレタン結合の化学シフトを、また、(ii)と

50

( i i i ) の反応物からウレア結合の化学シフトを、それぞれ確認する。そして、得られたそれぞれの化学シフトから、ウレタン結合とウレア結合のピークを特定し、それらのピークの積算値の比からウレタン樹脂中のウレタン結合の割合を算出する。

#### 【 0 0 7 5 】

後述する実施例では、以下のようにしてウレタン樹脂中のウレタン結合の割合を求めた。合成したウレタン樹脂を含む液体に過剰の酸（塩酸）を添加し、析出したウレタン樹脂を分取し、乾燥させた。これを重水素化ジメチルスルホキシドに溶解させたものを試料とした。この試料について、カーボン核磁気共鳴法（<sup>13</sup>C-NMR）による核磁気共鳴装置（商品名「A v a n c e 5 0 0」、B R U K E R B i o S p i n 製）により、ウレタン結合及びウレア結合の化学シフトのピーク積算値を求めた。そして、これらのピーク積算値の比率から、ウレタン結合の割合を求めた。10

#### 【 0 0 7 6 】

##### 〔ウレタン樹脂の状態〕

ウレタン樹脂は、インクを構成する水性媒体に溶解し、粒径を有しない状態で存在するもの（水溶性のウレタン樹脂）であっても、また、インクを構成する水性媒体に分散し、粒径を有する状態で存在するもの（水分散性のウレタン樹脂）であってもよい。水不溶性のウレタン樹脂は、樹脂粒子の状態でインク中に存在する。

#### 【 0 0 7 7 】

ウレタン樹脂が「水溶性」であるか「水分散性」であるかについては、以下に示す方法にしたがって判断することができる。先ず、酸価相当のアルカリ（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）により中和されたウレタン樹脂を含む液体（樹脂固形分：10質量%）を用意する。次いで、用意した液体を純水で10倍（体積基準）に希釈して試料溶液を調製する。そして、試料溶液中の樹脂の粒径を動的光散乱法により測定した場合に、粒径を有する粒子が測定された場合に、その樹脂は「樹脂粒子」であると判断することができる。この際の測定条件は、例えば、S e t Z e r o : 30秒、測定回数：3回、測定時間：180秒、形状：真球形、屈折率：1.59、とすることができる。粒度分布測定装置としては、動的光散乱法による粒度分析計（例えば、商品名「U P A - E X 1 5 0」、日機装製）などを使用することができる。勿論、使用する粒度分布測定装置や測定条件などは上記に限られるものではない。20

#### 【 0 0 7 8 】

##### 〔ウレタン樹脂の合成方法〕

ウレタン樹脂の合成方法としては、従来、ウレタン樹脂の合成方法として一般的に利用されているもののいずれも利用することができる。例えば、以下の方法が挙げられる。ポリイソシアネート、及び、それと反応する化合物（ポリオールやポリアミン）を、イソシアネート基が多くなるような使用量として反応させ、分子の末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを合成する。この際、必要に応じて沸点100以下の中性溶剤を使用してもよく、また、中和剤を用いてプレポリマーの酸基を中和する。その後、1価モノアルコール、鎖延長剤、架橋剤などを含む液体中にプレポリマーを添加し、停止反応、鎖延長反応、架橋反応などを行う。次いで、有機溶剤を使用した場合には除去して、ウレタン樹脂を得る。30

#### 【 0 0 7 9 】

ウレタン樹脂の合成に用いる化合物（ポリイソシアネート、ポリオール、ポリアミンなど）の1分子当たりの反応基（イソシアネート基、ヒドロキシ基、アミノ基、イミノ基など）の数は、所望とするウレタン樹脂の特性に合わせて決定する。例えば、1分子当たり1つの反応基を持つ化合物は、ウレタン樹脂の末端に存在するユニットとなる。また、1分子当たり2つ以上の反応基を持つ化合物は、ウレタン樹脂を構成する他のユニットに挟まれる位置に存在するユニットとなり、なかでも、1分子当たり3つ以上の反応基を持つ化合物は、ウレタン樹脂を架橋させるためのユニットとなる。ウレタン樹脂を架橋させたい場合には、所望の架橋度に応じて、構成ユニットとして1分子当たり3つ以上の反応基を持つ化合物に由来するユニットを用いればよい。逆に、ウレタン樹脂を架橋させたくない

10

20

30

40

50

場合には、構成するユニットとして1分子当たり1つ又は2つの反応基を持つ化合物に由来するユニットのみを用いればよい。

#### 【0080】

##### 〔分析方法〕

ウレタン樹脂の組成は、以下の方法によって分析することができる。先ず、ウレタン樹脂を含有するインクから、ウレタン樹脂を抽出する方法について説明する。具体的には、インクを80,000 rpmで遠心分離して分取した上澄み液に、過剰の酸（塩酸など）を添加して析出したウレタン樹脂を抽出することができる。また、前記上澄み液を乾固させることによってウレタン樹脂を分取することもできる。また、顔料を溶解しないが、ウレタン樹脂は溶解するような有機溶剤（ヘキサンなど）を用いて、インクからウレタン樹脂を抽出することもできる。なお、インクからも分析を行うことはできるが、上述の方法によって抽出したウレタン樹脂（固体分）を用いることで、より精度が高い分析を行うことができる。

10

#### 【0081】

上記のようにして分取したウレタン樹脂を乾燥させた後、重水素化ジメチルスルホキシドに溶解させて測定対象の試料を調製する。そして、この試料について、プロトン核磁気共鳴法（<sup>1</sup>H-NMR）により分析を行って得られたピークの位置から、ポリイソシアネート、ポリオール、ポリアミン、1級モノアルコールなどの種類を確認することができる。さらに、各成分の化学シフトのピークの積算値の比から、組成比を算出することもできる。また、カーボン核磁気共鳴分光法（<sup>13</sup>C-NMR）により分析を行って、酸基を有しないポリオールの単位ユニットの繰り返し数を求め、数平均分子量を算出することができる。なお、熱分解ガスクロマトグラフィーにより分析を行っても、ポリイソシアネート、ポリオール、ポリアミン、1級モノアルコールなどの種類を確認することができる。

20

#### 【0082】

##### 〔含有量〕

インク中のウレタン樹脂の含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、0.1質量%以上10.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上3.0質量%以下であることがさらに好ましい。また、インク全質量を基準とした、ウレタン樹脂の含有量（質量%）は、顔料の含有量（質量%）に対する質量比率で、0.05倍以上2.00倍以下であることが好ましい。前記質量比率が0.05倍未満であると、顔料に対してウレタン樹脂が少なすぎるため、顔料層の表面を平滑にする作用が弱く、画像の写像性が十分に得られない場合がある。一方、前記質量比率が2.00倍超であると、顔料に対してウレタン樹脂が多すぎるため、顔料層中の空隙に入りきれないウレタン樹脂が生じ、顔料層の表面の平滑性が若干低下するため、画像の光沢性が十分に得られない場合がある。

30

#### 【0083】

##### 〔顔料〕

本発明のインクに用いる色材は、無機顔料や有機顔料などの顔料である。顔料種としては、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が挙げられる。また、調色などの目的のために、顔料に加えてさらに染料などを併用してもよい。インク中の顔料の含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、0.5質量%以上10.0質量%以下であることが好ましく、1.0質量%以上10.0質量%以下であることがさらに好ましい。

40

#### 【0084】

顔料の分散方式としては、樹脂分散剤を用いる樹脂分散顔料、樹脂分散剤を必要としない自己分散顔料などのいずれの方式を採用してもよい。ウレタン樹脂の膜特性を効率よく発揮させて画像の耐擦過性を高めるためには、ウレタン樹脂と顔料との相互作用をある程度抑制することが好ましい。したがって、アクリル樹脂などの、ウレタン樹脂とは異なる樹脂を分散剤として用いた樹脂分散顔料、分散剤を必要としない自己分散顔料を使用することが好ましい。

#### 【0085】

50

樹脂分散顔料に用いる樹脂分散剤としては、インクジェット用のインクに使用可能な公知の（共）重合体をいずれも用いることができる。好適な樹脂分散剤としては、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有する共重合体（アクリル樹脂など）が挙げられる。親水性ユニットとしては、（メタ）アクリル酸やその塩などの親水性単量体に由来するユニットが挙げられる。また、疎水性ユニットとしては、スチレンやその誘導体、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；（メタ）アクリル酸エステルなどの脂肪族基を有する単量体などの疎水性単量体に由来するユニットが挙げられる。

#### 【0086】

自己分散顔料としては、顔料の粒子表面に直接又は他の原子団（-R-）を介してアニオン性基が結合したものを用いることができる。アニオン性基としては、-COOM、-SO<sub>3</sub>M、-PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>などが挙げられる。Mとしては、それぞれ独立に、水素原子；アルカリ金属；アンモニウム（NH<sub>4</sub>）；有機アンモニウムが挙げられる。他の原子団（-R-）としては、アルキレン基；アリーレン基；アミド基；スルホニル基；イミノ基；カルボニル基；エステル基；エーテル基；これらの基を組み合わせた基などが挙げられる。

10

#### 【0087】

##### （水性媒体）

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のインクである。水としては、脱イオン水（イオン交換水）を用いることが好ましい。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、10.0質量%以上90.0質量%以下であることが好ましく、50.0質量%以上90.0質量%以下であることがさらに好ましい。

20

#### 【0088】

水性媒体はさらに水溶性有機溶剤を含有してもよい。水溶性有機溶剤は、水溶性であれば特に制限はなく、1価ないしは多価のアルコール、（ポリ）アルキレングリコール、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。

#### 【0089】

##### （その他の添加剤）

本発明のインクは、上記した成分以外にも必要に応じて、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの多価アルコール類や、尿素、エチレン尿素などの尿素誘導体などの、常温で固体の水溶性有機化合物を含有してもよい。さらに、本発明のインクは、必要に応じて、界面活性剤、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤、及び水溶性樹脂など、種々の添加剤を含有してもよい。

30

#### 【0090】

##### （インクの物性）

本発明においては、25における、インクのpH、静的表面張力、粘度が以下の範囲内であることが好ましい。pHは5.0以上10.0以下であることが好ましく、7.0以上9.5以下であることがさらに好ましい。静的表面張力は30mN/m以上45mN/m以下であることが好ましく、35mN/m以上40mN/m以下であることがさらに好ましい。また、粘度は1.0mPa·s以上5.0mPa·s以下であることが好ましい。

40

#### 【0091】

##### <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

50

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。

#### 【 0 0 9 2 】

##### < 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。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る。本発明においては、インクに熱エネルギーを付与してインクを吐出する方式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ればよい。

10

#### 【 0 0 9 3 】

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。

20

#### 【 実施例 】

#### 【 0 0 9 4 】

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。

30

#### 【 0 0 9 5 】

略称は以下の通りである。I P D I : イソホロンジイソシアネート、H 1 2 M D I : 4 , 4' - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、H D I : ヘキサメチレンジイソシアネート、T D I : トリレンジイソシアネート、M D I : ジフェニルメタンジイソシアネート、P P G : ポリプロピレングリコール、P E S : ポリエステルポリオール、T 6 0 0 2 : 1 , 6 - ヘキサンジオール系ポリカーボネート(数平均分子量 2,000、旭化成製)、T 5 6 5 2 : 1 , 6 - ヘキサンジオール + 1 , 5 - ペンタンジオール系ポリカーボネート(数平均分子量 2,000、旭化成製)、P T M G : ポリテトラメチレングリコール、P E G : ポリエチレングリコール、E D A : エチレンジアミン、D E T A : ジエチレントリアミン、N P G : ネオペンチルグリコール、T M P : トリメチロールプロパン、D M P A : ジメチロールプロピオン酸、D M B A : ジメチロールブタン酸、T E A : トリエタノールアミン。なお、P P G、P E S、P T M G、P E G に付した数値は数平均分子量である。

40

#### 【 0 0 9 6 】

##### < ウレタン樹脂の合成 >

##### ( ウレタン樹脂 1 ~ 5 1 )

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、及び還流管を備えた 4 つ口フラスコに、表 1 に示す使用量のポリイソシアネート、酸基を有しないポリオールを入れ、窒素ガス雰囲気下、温度 100 で 2 時間反応させた。次いで、表 1 に示す使用量の酸基を有するポリオール、1 5 0 . 0 部のメチルエチルケトンを添加した。そして、F T - I R によりイソシアネート基の残存率を確認し、所望の残存率になるまで温度 78 で反応させた。さらに、表 1 に

50

示す使用量のモノアルコール、及び 300.0 部のイオン交換水を添加し、反応液を得た。得られた反応液を温度 40 まで冷却した後、イオン交換水を添加して、ホモミキサーで高速攪拌しながら、表 1 に示す種類の中和剤を、酸基の中和率が表 1 に示す値となる使用量で添加し、樹脂を含む液体を得た。得られた液体から、加熱減圧下でメチルエチルケトンを留去することで、ウレタン樹脂（固体分）の含有量が 30.0 % である、ウレタン樹脂 1 ~ 51 を含む液体をそれぞれ得た。

#### 【0097】

(ウレタン樹脂 52)

特許文献 1 の実施例 1（中和に関する成分を除く）に準じてウレタン樹脂を合成した後、イオン交換水を添加して、ホモミキサーで高速攪拌しながら、中和剤を表 1 に示す中和率となる使用量で添加し、樹脂を含む液体を得た。得られた液体から、加熱減圧下で溶剤を留去することで、ウレタン樹脂（固体分）の含有量が 30.0 % である、ウレタン樹脂 52 を含む液体を得た。10

#### 【0098】

(ウレタン樹脂 53)

特許文献 2 の実施例 1（中和に関する成分を除く）に準じてウレタン樹脂を合成した後、イオン交換水を添加して、ホモミキサーで高速攪拌しながら、中和剤を表 1 に示す中和率となる使用量で添加し、樹脂を含む液体を得た。得られた液体から、加熱減圧下で溶剤を留去することで、ウレタン樹脂（固体分）の含有量が 30.0 % である、ウレタン樹脂 53 を含む液体を得た。20

#### 【0099】

(ウレタン樹脂 54)

特許文献 3 の PU - 1 の合成方法（中和に関する成分を除く）に準じてウレタン樹脂を合成した後、イオン交換水を添加して、ホモミキサーで高速攪拌しながら、中和剤を表 1 に示す中和率となる使用量で添加し、樹脂を含む液体を得た。得られた液体から、加熱減圧下で溶剤を留去することで、ウレタン樹脂（固体分）の含有量が 30.0 % である、ウレタン樹脂 54 を含む液体を得た。20

#### 【0100】

(ウレタン樹脂 55)

特許文献 4 のウレタン樹脂 16 の合成方法（中和に関する成分を除く）に準じてウレタン樹脂を合成した後、イオン交換水を添加して、ホモミキサーで高速攪拌しながら、中和剤を表 1 に示す中和率となる使用量で添加し、樹脂を含む液体を得た。得られた液体から、加熱減圧下で溶剤を留去することで、ウレタン樹脂（固体分）の含有量が 30.0 % である、ウレタン樹脂 55 を含む液体を得た。30

#### 【0101】

(ウレタン樹脂 56)

攪拌機、温度計、冷却器、及び窒素ガス導入管を備えた 4 口フラスコに、33.0 部の IPDI、及び 49.6 部の PPG2,000を入れ、窒素ガス雰囲気下、温度 100 で 2 時間反応させた。次いで、1.8 部の NPG、4.8 部の DMPA、10.8 部のグリコール酸、及び 150.0 部のメチルエチルケトンを添加した。そして、FT - IR によりイソシアネート基の残存率を確認し、所望の残存率になるまで温度 80 で反応させ、反応液を得た。得られた反応液を温度 40 まで冷却した後、イオン交換水を添加して、ホモミキサーで高速攪拌しながら、中和剤を表 1 に示す中和率となる使用量で添加し、樹脂を含む液体を得た。得られた液体から、加熱減圧下でメチルエチルケトンを留去することで、ウレタン樹脂（固体分）の含有量が 30.0 % である、ウレタン樹脂 56 を含む液体を得た。40

#### 【0102】

(ウレタン樹脂の合成条件、特性)

表 1 及び 2 に、上記したウレタン樹脂の合成条件、及び特性を示す。「ウレタン樹脂の分子末端に存在する、酸基を有するポリオールに由来するユニットに基づく酸価」を「分子

末端の酸価」と表記する。また、「ウレタン結合及びウレア結合の合計に占める、ポリイソシアネート及び1級モノアルコールに由来するユニットで形成されるウレタン結合の割合」を、「モノアルコールに基づくウレタン結合の割合」と表記する。また、「ウレタン結合及びウレア結合の合計に占める、ウレタン結合の割合」を、「ウレタン結合の割合」と表記する。

## 【0103】

【表1】

表1:ウレタン樹脂の合成条件

	ポリイソシアネート(部)	酸基を有しない ポリオール(部)	鎖延長剤 (部)	酸基を有する ポリオール(部)	モノアルコール(部)	中和剤1		中和剤2	
						種類	中和率 (%)	種類	中和率 (%)
ウ レ タ ン 樹 脂 の 番 号	1	IPDI:34.5	PPG2,000:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	85	TEA 5
	2	H12MDI:39.8	PPG2,000:44.5	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	85	TEA 5
	3	HOI:26.9	PPG2,000:57.3	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.4	KOH	85	TEA 5
	4	TDI:27.8	PPG2,000:56.5	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.4	KOH	85	TEA 5
	5	MDI:38.2	PPG2,000:46.1	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	85	TEA 5
	6	IPDI:34.5	PES2,000:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	85	TEA 5
	7	IPDI:34.5	T6002:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	85	TEA 5
	8	IPDI:34.5	T5652:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	85	TEA 5
	9	IPDI:34.5	PTMG2,000:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	85	TEA 5
	10	IPDI:34.5	PEG2,000:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	85	TEA 5
	11	IPDI:34.4	PPG2,000:49.8	DETA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	85	TEA 5
	12	IPDI:34.4	PPG2,000:49.6	NPG:0.5	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	85	TEA 5
	13	IPDI:34.4	PPG2,000:49.7	TMP:0.4	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	85	TEA 5
	14	IPDI:34.3	PPG2,000:48.7	EDA:0.3	DMBA:15.4	メタノール:1.3	KOH	85	TEA 5
	15	IPDI:34.3	PPG2,000:49.5	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.8	KOH	85	TEA 5
	16	IPDI:33.9	PPG2,000:49.0	EDA:0.3	DMPA:13.9	イソブチル:2.9	KOH	85	TEA 5
	17	IPDI:32.8	PPG2,000:47.4	EDA:0.3	DMPA:13.5	デカノール:6.0	KOH	85	TEA 5
	18	IPDI:32.4	PPG2,000:46.9	EDA:0.3	DMPA:13.3	ドデカノール:7.0	KOH	85	TEA 5
	19	IPDI:26.8	PPG2,000:62.1	EDA:0.2	DMPA:9.4	メタノール:1.0	KOH	85	TEA 5
	20	IPDI:45.8	PPG1,000:31.0	EDA:0.4	DMPA:21.1	メタノール:1.7	KOH	85	TEA 5
	21	IPDI:34.9	PPG2,000:49.2	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.5	KOH	85	TEA 5
	22	IPDI:34.0	PPG1,000:50.5	EDA:0.3	DMPA:14.2	メタノール:1.1	KOH	85	TEA 5
	23	IPDI:32.1	PPG2,000:52.9	EDA:0.3	DMPA:14.3	メタノール:0.5	KOH	85	TEA 5
	24	IPDI:33.2	PPG2,000:51.4	EDA:0.3	DMPA:14.2	メタノール:0.9	KOH	85	TEA 5
	25	IPDI:33.6	PPG2,000:51.0	EDA:0.3	DMPA:14.2	メタノール:1.0	KOH	85	TEA 5
	26	IPDI:35.3	PPG2,000:48.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.6	KOH	85	TEA 5
	27	IPDI:35.5	PPG2,000:48.5	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.6	KOH	85	TEA 5
	28	IPDI:37.0	PPG2,000:46.6	EDA:0.3	DMPA:14.0	メタノール:2.1	KOH	85	TEA 5
	29	IPDI:34.5	PPG2,000:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	85	TEA 5
	30	IPDI:34.5	PPG2,000:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	85	TEA 5
	31	IPDI:34.5	PPG2,000:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	85	TEA 5
	32	IPDI:34.5	PPG2,000:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	85	TEA 5
	33	IPDI:39.6	PPG2,000:43.0	EDA:1.7	DMPA:14.1	メタノール:1.5	KOH	85	TEA 5
	34	IPDI:39.3	PPG2,000:43.6	EDA:1.6	DMPA:14.1	メタノール:1.5	KOH	85	TEA 5
	35	IPDI:33.2	PPG2,000:51.5	-	DMPA:14.2	メタノール:1.2	KOH	85	TEA 5
	36	IPDI:34.5	PPG2,000:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	90	-
	37	IPDI:34.5	PPG2,000:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	89	TEA 1
	38	IPDI:34.5	PPG2,000:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	88	TEA 2
	39	IPDI:34.5	PPG2,000:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	88	TEA 40
	40	IPDI:34.5	PPG2,000:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	46	TEA 44
	41	IPDI:34.5	PPG2,000:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	45	TEA 45
	42	IPDI:34.5	PPG2,000:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	-	-	TEA 90
	43	IPDI:34.5	PPG2,000:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.3	KOH	74	TEA 5
	44	IPDI:35.6	PPG2,000:48.3	EDA:0.3	DMPA:14.1	メタノール:1.7	KOH	75	TEA 5
	45	IPDI:38.0	PES2,000:45.2	EDA:1.6	DMPA:14.2	メタノール:1.0	-	-	TEA 90
	46	IPDI:34.8	PPG2,000:50.6	EDA:0.3	DMPA:14.3	-	KOH	85	TEA 5
	47	IPDI:34.5	PPG2,000:49.8	EDA:0.3	DMPA:14.1	2-ブロヘンゾール:1.3	KOH	85	TEA 5
	48	IPDI:33.9	PPG2,000:49.0	EDA:0.3	DMPA:13.9	tert-ブチル:2.9	KOH	85	TEA 5
	49	IPDI:33.5	PPG1,000:46.7	EDA:0.3	DMPA:14.2	メタノール:0.9	KOH	85	TEA 5
	50	IPDI:31.8	PPG2,000:53.3	EDA:0.3	DMPA:14.3	メタノール:0.4	KOH	85	TEA 5
	51	IPDI:37.6	PPG2,000:45.7	EDA:0.3	DMPA:14.0	メタノール:2.4	KOH	85	TEA 5
	52						KOH	85	TEA 5
	53						KOH	85	TEA 5
	54	IPDI:31.3	PPG2,000:54.0	EDA:0.5	DMPA:14.4	-	KOH	85	TEA 5
	55	IPDI:44.5	PTMG2,000:41.5	NPG:3.0	DMPA:11.0	メタノール:200	KOH	85	TEA 5
	56	IPDI:33.0	PPG2,000:49.6	NPG:1.8	DMPA:4.8	クリコル酸:10.8	KOH	85	TEA 5

## 【0104】

10

20

30

40

50

【表2】

表2: ワレタン樹脂の特性

	全酸基 の中和率 (%)	分子 末端 の酸価 (mgKOH/g)	モノアルコール に基づく ウレタン結合 の割合(%)	重量 平均 分子量	ウレタン結合 の割合(%)	酸価 (mgKOH/g)	
ワ レ タ ン 樹 脂 の 番 号	1	90	12	13	12,000	97	59
	2	90	12	13	12,000	97	59
	3	90	12	13	12,000	97	59
	4	90	12	13	12,000	97	59
	5	90	12	13	12,000	97	59
	6	90	12	13	12,000	97	59
	7	90	12	13	12,000	97	59
	8	90	12	13	12,000	97	59
	9	90	12	13	12,000	97	59
	10	90	12	13	12,000	97	59
	11	90	12	13	12,000	97	59
	12	90	12	13	12,000	97	59
	13	90	12	13	12,000	97	59
	14	90	12	13	12,000	97	59
	15	90	12	13	12,000	97	59
	16	90	12	13	12,000	97	58
	17	90	12	13	12,000	97	56
	18	90	12	13	12,000	97	56
	19	90	12	13	12,000	97	40
	20	90	12	13	12,000	97	90
	21	90	0	14	12,000	97	59
	22	90	20	11	12,000	97	59
	23	90	12	5	12,000	97	60
	24	90	12	9	12,000	97	59
	25	90	12	10	12,000	97	59
	26	90	12	15	12,000	97	59
	27	90	12	16	12,000	97	59
	28	90	12	20	12,000	97	59
	29	90	12	13	3,600	97	59
	30	90	12	13	4,000	97	59
	31	90	12	13	25,000	97	59
	32	90	12	13	27,500	97	59
	33	90	12	13	12,000	84	59
	34	90	12	13	12,000	85	59
	35	90	12	12	12,000	100	59
	36	90	12	13	12,000	97	59
	37	90	12	13	12,000	97	59
	38	90	12	13	12,000	97	59
	39	90	12	13	12,000	97	59
	40	90	12	13	12,000	97	59
	41	90	12	13	12,000	97	59
	42	90	12	13	12,000	97	59
	43	79	12	13	12,000	97	59
	44	80	12	13	12,000	97	59
	45	90	12	9	3,600	84	59
	46	90	12	13	12,000	97	60
	47	90	12	13	12,000	97	59
	48	90	12	13	12,000	97	58
	49	90	22	10	12,000	97	59
	50	90	12	4	12,000	97	60
	51	90	12	22	12,000	97	59
	52	90	0	0	7,800	100	35
	53	90	0	0	102,000	100	74
	54	90	21	0	50,000	95	60
	55	90	0	24	12,000	100	46
	56	90	80	0	15,000	100	100

## 【0105】

&lt;顔料分散液の調製&gt;

(顔料分散液1)

10.0 g の顔料（カーボンブラック）、20.0 g の水溶性樹脂、70.0 g の水を混合し、混合物を得た。水溶性樹脂としては、酸価 200 mg KOH / g、重量平均分子量 10,000 のスチレン - アクリル酸共重合体を 10.0 % 水酸化ナトリウム水溶液で中和したものを用いた。サンドグラインダーを用いてこの混合物を 1 時間分散した後、遠心分離により不純物を除去し、さらにポアサイズ 3.0 μm のミクロフィルター（富士フィルム製）にて加圧ろ過を行った。次いで、顔料固形分の濃度を調整して、pH が 10.0 である顔料分散液1を得た。顔料分散液1には、水溶性樹脂（樹脂分散剤）により分散された顔料が含まれており、顔料の含有量は 30.0 %、樹脂の含有量は 15.0 % であった。

10

20

30

40

50

**【0106】**

(顔料分散液2)

10.0 g のカーボンブラック、66.7 g のウレタン樹脂1を含む液体、23.3 g の水を混合し、混合物を得た。サンドグラインダーを用いてこの混合物を1時間分散した後、遠心分離により不純物を除去し、さらにボアサイズ3.0 μmのミクロフィルター（富士フィルム製）にて加圧ろ過を行った。次いで、顔料固体分の濃度を調整して、pHが10.0である顔料分散液2を得た。顔料分散液2には、ウレタン樹脂1により分散された顔料が含まれており、顔料の含有量は30.0%、樹脂の含有量は15.0%であった。

**【0107】**

(顔料分散液3)

20.0 g のカーボンブラック、7.0 mmolの((4-アミノベンゾイルアミノ)-メタン-1,1-ジイル)ビスホスホン酸のナトリウム塩、20.0 mmolの硝酸、及び200.0 mLの純水を混合した。そして、シルヴァーソン混合機を用いて、室温にて6,000 rpmで混合した。30分後、この混合物に少量の水に溶解させた20.0 mmolの亜硝酸ナトリウムをゆっくり添加した。この混合によって混合物の温度は60に達し、この状態で1時間反応させた。その後、水酸化ナトリウム水溶液を用いて、混合物のpHを10に調整した。30分後、20.0 mLの純水を加え、スペクトラムメンプランを用いてダイアフィルトレーションを行った。イオン交換処理を行い、自己分散顔料のアニオン性基のカウンターイオンをナトリウムイオンからカリウムイオンに置換した後、顔料固体分の濃度を調整して、顔料分散液3を得た。顔料分散液3には、粒子表面に-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CONH-CH(PO(OK)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>基が結合した自己分散顔料が含まれてあり、顔料の含有量は30.0%であった。

**【0108】**

(顔料分散液4)

5.5 g の水に5.0 g の濃塩酸を溶かした溶液に、温度5に冷却した状態で4-アミノ-1,2-ベンゼンジカルボン酸1.5 g を加えた。次いで、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以下に保った状態にし、これに5の水9.0 g に亜硝酸ナトリウム1.8 g 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、6.0 g のカーボンブラックを攪拌下で加えた。その後、さらに15分間攪拌し、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）でろ過した後、顔料粒子を十分に水洗し、温度110のオーブンで乾燥させ、自己分散顔料を調製した。イオン交換処理を行い、自己分散顔料のアニオン性基のカウンターイオンをナトリウムイオンからカリウムイオンに置換した後、顔料固体分の濃度を調整して、顔料分散液4を得た。顔料分散液4には、粒子表面に-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-(COOK)<sub>2</sub>基が結合した自己分散顔料が含まれてあり、顔料の含有量は30.0%であった。

**【0109】**

(顔料分散液5)

500.0 g のイオン交換水、及び、15.0 g のカーボンブラックを混合し、15,000 rpmで30分間攪拌して、顔料を予備湿潤させた。ここに4,485 g のイオン交換水を加え、高圧ホモジナイザーで分散させて、分散液Aを得た。この分散液A中の顔料の平均粒子径は110 nmであった。得られた分散液Aを高圧容器に移し、圧力3.0 MPaで加圧した後、オゾン濃度が100 ppmであるオゾン水を導入することによって顔料のオゾン酸化処理を行い、分散液Bを得た。水酸化カリウムを用いて分散液BのpHを10.0に調整した後、顔料固体分の濃度を調整して、顔料分散液5を得た。顔料分散液5には、粒子表面に-COO<sub>K</sub>基が結合した自己分散顔料が含まれており、顔料の含有量は30.0%であった。

**【0110】**

(顔料分散液6)

500.0 g のカーボンブラック、45.0 g のアミノフェニル(2-スルホエチル)ス

10

20

30

40

50

ルホン（A P S E S）、900.0 g の蒸留水を反応器に入れた。そして、温度55°、回転数300 rpmで20分間攪拌した。ここに、40.0 g の25.0%の亜硝酸ナトリウム水溶液を15分間かけて滴下した後、さらに50.0 g の蒸留水を加えた。そして、温度60°で2時間反応させ、反応物を得た。得られた反応物を蒸留水で希釈しながら取り出し、顔料固形分の濃度を調整して、顔料の含有量が15.0%である分散液を得た。その後、遠心分離により不純物を除去し、分散液Cを得た。この分散液Cには、顔料の粒子表面にA P S E S が結合した顔料が含まれていた。

#### 【0111】

この分散液C中の顔料に結合した官能基のモル数を求めるために、以下の操作を行った。  
ナトリウムイオン電極（1512A-10C；堀場製作所製）を用いて、分散液C中のナトリウムイオン濃度を測定し、顔料の固形分あたりのモル数（モル/g）に換算した。次いで、室温で、ペンタエチレンヘキサミン（P E H A）溶液に、顔料の含有量が15.0%である分散液Cを強力に攪拌しながら1時間かけて滴下し、混合物を得た。このときのP E H A溶液中のP E H Aの濃度は、上記で測定したナトリウムイオンのモル数の1~10倍量とし、溶液量は分散液Cと同量とした。この混合物を18~48時間攪拌した後、不純物を除去し、分散液Dを得た。分散液D中には、粒子表面にA P S E S を介してP E H Aが結合した顔料が含まれており、顔料の含有量は10.0%であった。

10

#### 【0112】

水溶性樹脂であるスチレン-アクリル酸共重合体（重量平均分子量8,000、酸価140 mg KOH/g、分散度Mw/Mn 1.5 [Mw：重量平均分子量、Mn：数平均分子量]）を準備した。この水溶性樹脂190.0 g を1,800 g の蒸留水中に添加し、樹脂を中和するのに必要な水酸化カリウムを加え、攪拌により溶解させて、樹脂水溶液を得た。得られた樹脂水溶液に、顔料の含有量が10.0%である分散液Dの500.0 g を攪拌しながら滴下し、混合物を得た。そして、上記の混合物を蒸発皿に移し、温度150°で15時間加熱し、液体成分を蒸発させ、その後乾燥物を室温まで冷却した。次いで、水酸化カリウムでpHを9.0に調整した蒸留水中に、この乾燥物を添加し、分散機を用いて分散させた。さらに、攪拌下で1.0 mol/Lの水酸化カリウム水溶液を添加して、液体のpHを10~11に調整した。その後、脱塩及び精製により不純物と粗大粒子を除去し、顔料分散液6を得た。顔料分散液6には、高分子（水溶性樹脂であるスチレン-アクリル酸共重合体）を含む有機基が粒子表面に結合している樹脂結合型自己分散顔料が含まれており、顔料分の含有量は30.0%、樹脂分の含有量は15.0%であった。

20

#### 【0113】

##### （顔料分散液7）

顔料をC.I.ピグメントブルー15:3（クラリアント製）に変えたこと以外は、前述の顔料分散液1の場合と同様にして、顔料分散液7を得た。顔料分散液7には、水溶性樹脂（樹脂分散剤）により分散された顔料が含まれており、顔料の含有量は30.0%、樹脂の含有量は15.0%であった。

30

#### 【0114】

##### （顔料分散液8）

顔料をC.I.ピグメントレッド122（クラリアント製）に変えたこと以外は、前述の顔料分散液1の場合と同様にして、顔料分散液8を得た。顔料分散液8には、水溶性樹脂（樹脂分散剤）により分散された顔料が含まれており、顔料の含有量は30.0%、樹脂の含有量は15.0%であった。

40

#### 【0115】

##### （顔料分散液9）

顔料をC.I.ピグメントイエロー74（クラリアント製）に変えたこと以外は、前述の顔料分散液1の場合と同様にして、顔料分散液9を得た。顔料分散液9には、水溶性樹脂（樹脂分散剤）により分散された顔料が含まれており、顔料の含有量は30.0%、樹脂の含有量は15.0%であった。

#### 【0116】

50

## &lt;インクの調製&gt;

下記に示す各成分を混合し、十分に攪拌した後、ポアサイズ $3.0\text{ }\mu\text{m}$ のミクロフィルター（富士フィルム製）にて加圧ろ過を行い、各インクを調製した。なお、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（アセチレンギリコールエチレンオキサイド付加物）であり、イオン交換水の残部とは、インクの全成分の合計量が100.0%となる量のことである。

- ・顔料分散液（表3及び4に示す種類）：10.0%
- ・ウレタン樹脂を含む液体（表3及び4に示す種類）：表3及び4に示す使用量（%）
- ・グリセリン：9.0%
- ・トリエチレンギリコール：5.0%
- ・アセチレノールE100：0.1%
- ・イオン交換水：残部。

## 【0117】

## &lt;評価&gt;

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 PR09500」、キヤノン製）に搭載した。この記録装置のインク1滴あたりの吐出量は3.5ng±10%以内である。記録条件は、温度：23、相対湿度：55%とした。本発明においては以下の各評価項目の評価基準において、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及び4に示す。なお、表3及び4には各インクの特性も合わせて示した。

10

## 【0118】

## (光沢性)

上記のインクジェット記録装置を用いて、光沢紙（商品名「キヤノン写真用紙・光沢プロPT-201」、キヤノン製）に、1/600インチ×1/600インチの単位領域に6滴（約22ng）のインクを付与する条件のベタ画像を記録した記録物を得た。記録の1日後に、デジタルヘイズメーター（商品名「マイクロヘイズプラス」、BYK製）を用いてベタ画像の20°グロスを測定し、以下に示す評価基準にしたがって光沢性の評価を行った。

20

A：20°グロスが40以上であった

30

B：20°グロスが30以上40未満であった

C：20°グロスが30未満であった。

## 【0119】

## (写像性)

上記のインクジェット記録装置を用いて、光沢紙（商品名「キヤノン写真用紙・光沢プロPT-201」、キヤノン製）に、1/600インチ×1/600インチの単位領域に8滴（約30ng）のインクを付与する条件のベタ画像を記録した記録物を得た。ベタ画像について、10cm間隔で配置した2本の蛍光灯を観察光源として使用し、2m離れた位置から画像に蛍光灯を投影した。ベタ画像に投影された蛍光灯の形状を、照明角度45度、観察角度45度の条件下、目視で確認し、以下に示す評価基準にしたがって写像性の評価を行った。

40

A：投影された2本の蛍光灯のエッジ部分にぼやけが認められなかった

B：投影された2本の蛍光灯のエッジ部分が若干ぼやけていた

C：投影された2本の蛍光灯の境目がわからなかった。

## 【0120】

## (発色性)

上記のインクジェット記録装置を用いて、2種の普通紙に、1/600インチ×1/600インチの単位領域に6滴（約22ng）のインクを付与する条件のベタ画像を記録した記録物を得た。普通紙としては、「PAPER」（商品名、キヤノン製）、及び「Bright White Inkjet Paper」（商品名、ヒューレットパッカー

50

ド製)を用いた。記録の1日後に、反射濃度計(商品名「マクベスR D - 9 1 8」、マクベス製)を用いてベタ画像の光学濃度を測定し、2種の普通紙における平均値から、以下に示す評価基準にしたがって発色性の評価を行った。括弧内の評価基準は、顔料がカーボンブラックではないインクの場合に適用するものである。

- A : 光学濃度の平均値が1.3以上(0.8以上)であった
- B : 光学濃度の平均値が1.2以上1.3未満(0.7以上0.8未満)であった
- C : 光学濃度の平均値が1.2未満(0.7未満)であった。

#### 【0121】

##### (間欠吐出安定性)

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 3 1 0 0」、キヤノン製)に搭載した。この記録装置のインク1滴当たりの吐出体積は $2.8 \text{ ng} \pm 10\%$ である。温度 $15 \pm 2$ 、相対湿度10%の環境で、記録ヘッドの全ての吐出口から、駆動周波数を5kHzとして、10,000滴のインクをそれぞれ吐出させた。その後、0.5インチ分の空白を設けた後、1の吐出口からインクを吐出させて、幅4ドット(インク4滴分)の横罫線を記録した。さらにその後、インクの吐出を1.5秒間休止した後、上記と同じ1の吐出口からインクを吐出させて、幅4ドットの横罫線を再び記録した。このようにして、1.5秒間の吐出休止の前後に記録した2つの横罫線の状態を目視で確認して、以下に示す評価基準にしたがって間欠吐出安定性の評価を行った。

10

A A : 吐出休止後の横罫線に乱れがなく、吐出休止前後の2つの横罫線における線幅も同等であった

20

A : 吐出休止後の横罫線に乱れはあったが、吐出休止前後の2つの横罫線における線幅は同等であった

B : 吐出休止後の横罫線に乱れがあり、吐出休止前の線幅に比べて、吐出休止後の横罫線における線幅が細くなっていた

C : 吐出休止後の横罫線に乱れがあり、吐出休止前の線幅に比べて、吐出休止後の横罫線における線幅がかなり細くなっていた。

#### 【0122】

30

40

50

【表3】

表3: インクの組成・特性、評価結果

顔料 分散液 の番号	インクの組成、特性					評価結果					
	ウレタン樹脂を含む 液体	インク中の 含有量		A/Bの 質量 比率 (倍)	光沢性	写像性	発色性	間欠 吐出 安定性			
		ウレタン 樹脂 の番号	使用量 (%)	顔料 A(%)	ウレタン 樹脂 B(%)						
実施例	1	1	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	A	AA	
	2	2	1	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	3	3	1	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	4	4	1	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	5	5	1	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	6	6	1	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	7	7	1	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	8	8	1	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	9	9	1	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	10	1	2	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	11	1	3	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	12	1	4	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	13	1	5	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	14	1	6	5.0	3.0	1.5	0.5	B	A	AA	
	15	1	7	5.0	3.0	1.5	0.5	B	A	AA	
	16	1	8	5.0	3.0	1.5	0.5	B	A	AA	
	17	1	9	5.0	3.0	1.5	0.5	B	A	AA	
	18	1	10	5.0	3.0	1.5	0.5	B	A	AA	
	19	1	11	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	20	1	12	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	21	1	13	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	22	1	14	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	23	1	15	5.0	3.0	1.5	0.5	B	A	AA	
	24	1	16	5.0	3.0	1.5	0.5	B	A	AA	
	25	1	17	5.0	3.0	1.5	0.5	B	A	AA	
	26	1	18	5.0	3.0	1.5	0.5	B	A	AA	
	27	1	19	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	28	1	20	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	29	1	21	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
	30	1	22	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	AA	
参考例	31	1	23	5.0	3.0	1.5	0.5	A	B	A	AA
参考例	32	1	24	5.0	3.0	1.5	0.5	A	B	A	AA
実施例	33	1	25	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	A	AA
実施例	34	1	26	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	A	AA
参考例	35	1	27	5.0	3.0	1.5	0.5	B	A	A	AA
参考例	36	1	28	5.0	3.0	1.5	0.5	B	A	A	AA
実施例	37	1	29	5.0	3.0	1.5	0.5	B	A	A	AA
	38	1	30	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	A	AA
	39	1	31	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	A	AA
	40	1	32	5.0	3.0	1.5	0.5	B	A	A	AA
	41	1	33	5.0	3.0	1.5	0.5	B	B	A	AA
	42	1	34	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	A	AA
	43	1	35	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	A	AA
	44	1	36	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	A	B
	45	1	37	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	A	AA
	46	1	38	5.0	3.0	1.5	0.5	B	A	A	AA
	47	1	39	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	A	AA
	48	1	40	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	A	AA
	49	1	41	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	A	A
	50	1	42	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	A	B
	51	1	43	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	A	A
	52	1	44	5.0	3.0	1.5	0.5	A	A	A	AA
	53	1	1	0.4	3.0	0.12	0.04	A	A	B	AA
	54	1	1	0.5	3.0	0.15	0.05	A	A	A	AA
	55	1	1	20.0	3.0	6.0	2.0	A	A	A	AA
	56	1	1	22.0	3.0	6.6	2.2	B	B	A	AA
参考例	57	1	45	0.4	3.0	0.12	0.04	B	B	B	B

10

20

30

40

【0 1 2 3】

50

【表4】

表4:インクの組成・特性、評価結果

	顔料分散液の番号	インクの組成、特性				評価結果					
		ウレタン樹脂を含む液体	インク中の含有量	A/Bの質量比率(倍)		光沢性	写像性	発色性	間欠吐出安定性		
比較例	1	1	0.0	3.0	0.0	0.0	C	C	A	AA	
	2	1	46	5.0	3.0	1.5	C	C	A	AA	
	3	1	47	5.0	3.0	1.5	C	C	A	AA	
	4	1	48	5.0	3.0	1.5	C	C	A	AA	
	5	1	49	5.0	3.0	1.5	A	A	C	AA	
	6	1	50	5.0	3.0	1.5	A	C	A	AA	
	7	1	51	5.0	3.0	1.5	C	A	A	AA	
	8	1	52	5.0	3.0	1.5	C	C	A	AA	
	9	1	53	5.0	3.0	1.5	C	C	A	AA	
	参考例	1	54	5.0	3.0	1.5	0.5	C	C	A	AA
	2	1	55	5.0	3.0	1.5	0.5	C	A	A	AA
	3	1	56	5.0	3.0	1.5	0.5	C	C	A	AA

10

20

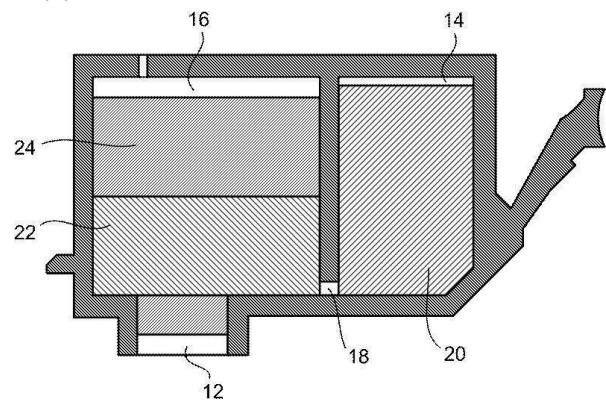
30

40

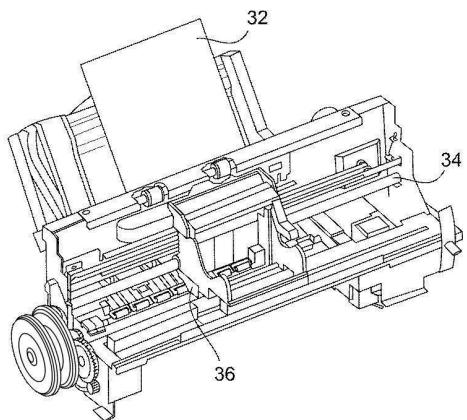
50

【図面】

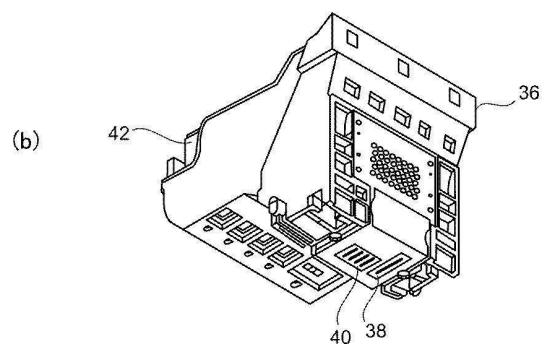
【図 1】



【図 2】



(a)



(b)

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献
- 特開2016-138259 (JP, A)  
特開2015-187254 (JP, A)  
国際公開第2012/073563 (WO, A1)  
特開2015-143351 (JP, A)  
特開2016-138227 (JP, A)  
特開2015-163678 (JP, A)  
特開2015-129269 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- C09D 11/30  
B41J 2/01  
B41M 5/00