

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-1391

(P2010-1391A)

(43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)

|                   |                  |            |   |             |
|-------------------|------------------|------------|---|-------------|
| (51) Int.Cl.      |                  | F I        |   | テーマコード (参考) |
| <b>C09D 11/00</b> | <b>(2006.01)</b> | C09D 11/00 |   | 2H186       |
| <b>B41M 5/00</b>  | <b>(2006.01)</b> | B41M 5/00  | E | 4J039       |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

|           |                              |          |                           |
|-----------|------------------------------|----------|---------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-161863 (P2008-161863) | (71) 出願人 | 000006747                 |
| (22) 出願日  | 平成20年6月20日 (2008. 6. 20)     |          | 株式会社リコー                   |
|           |                              |          | 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号    |
|           |                              | (74) 代理人 | 100094466                 |
|           |                              |          | 弁理士 友松 英爾                 |
|           |                              | (74) 代理人 | 100116481                 |
|           |                              |          | 弁理士 岡本 利郎                 |
|           |                              | (72) 発明者 | 成瀬 充                      |
|           |                              |          | 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 |
|           |                              |          | 会社リコー内                    |
|           |                              | (72) 発明者 | 羽切 稔                      |
|           |                              |          | 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式 |
|           |                              |          | 会社リコー内                    |

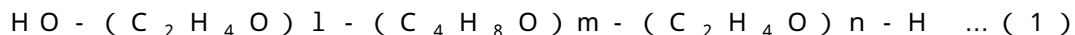
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録用インク、インクカートリッジ及びそれを用いた画像記録装置

## (57) 【要約】

【課題】 平滑紙、非平滑紙の何れでも高画像濃度が実現できる記録用インク、該インクを用いたインクカートリッジ、及びそれらを用いた画像記録装置、画像形成方法、画像形成物の提供。

【解決手段】 水、色材及び下記一般式(1)で表されるポリオキシエチレン-ポリオキシブチレン-ポリオキシエチレンブロック共重合体含有することを特徴とする記録用インク。



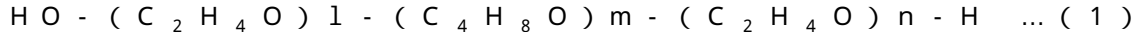
〔上記式中、mは2～70の整数、l及びnは、(l+n)=4～1035の値を満足する正の整数を表し、共重合体分子量に対しポリオキシエチレン部位の占める割合が50～90%である。〕

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水、色材及び下記一般式(1)で表されるポリオキシエチレン-ポリオキシブチレン-ポリオキシエチレンブロック共重合体を含むことを特徴とする記録用インク。



〔上記式中、mは2～70の整数、l及びnは、 $(l+n)=4\sim1035$ の値を満足する正の整数を表し、共重合体分子量に対しポリオキシエチレン部位の占める割合が50～90%である。〕

## 【請求項 2】

mが14～55の整数である請求項1記載の記録用インク。

10

## 【請求項 3】

請求項1又は2記載の記録用インクを容器中に収容したインクカートリッジ。

## 【請求項 4】

請求項3記載のインクカートリッジを搭載した画像記録装置。

## 【請求項 5】

記録用インクを画像支持体上にインクジェット方式で吐出させて記録を行う請求項4記載の画像記録装置。

## 【請求項 6】

請求項1又は2記載の記録用インクを用いてインクジェット方式で記録を行うことを特徴とする画像記録方法。

20

## 【請求項 7】

請求項5記載の画像記録装置で画像が形成された画像形成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、媒体上に着色したり画像形成したりするための記録用インクに関するものであり、記録画像濃度が良好なインクあるいは画像記録用インク及び該インクを用いて画像を形成させる記録用装置に関するものである。

本発明は、特にインクジェットプリンター等の画像記録分野に有用である。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

記録用インクは、その色材特性を利用した様々な用途に使用される。例えば、ペン等の筆記用インク、はんこ用インク、塗料、液状インクを利用した画像形成装置(湿式印刷機やインクジェットプリンター)等に利用される。

これら記録用インクは、媒体上に塗布あるいは転液され乾燥されることで皮膜あるいは画像が形成される。

近年、環境面や安全性の面から水系インクへの要望が高くなっている。しかしながら、水系インクは媒体の影響を受け易く、皮膜や画像に各種の問題を引き起こしている。特に媒体に紙を使用する場合は顕著である。即ち、水性インクは乾燥までに時間を要し紙との相溶性も良好なため紙への浸透性が高く、特に未コーティングの比較的平滑な紙の場合には、色材が紙中に浸透することにより、形成された色材の色濃度が低くなってしまうという、溶剤インクでは見られなかった問題が生じている。

40

## 【0003】

色濃度を上げるにはインクに含まれる色材の量を増加させる必要があるが、色材量を増やすとコストが高くなるばかりでなく、溶媒中の色材濃度が高くなることにより、色材の凝集や析出が発生し、インク液の液安定性が悪くなる等の問題があった。また画像や皮膜の表面が荒れることにより見た目が悪い等の問題があった。さらに、画像のこすれに対する強度も弱まり、媒体同士のこすれ等により画像や皮膜が一部欠落してしまう(以下、耐スミア性が劣ると表現する)という問題もあった。

特に近年、他の記録方式に比べてプロセスが簡単でフルカラー化が容易であり、簡略な

50

構成の装置であっても高解像度の画像が得られる利点があることから普及してきたインクジェット記録方式は、熱等で発生した圧力により少量のインクを飛翔させ、紙などの被画像形成体に付着させたのち素早く乾燥させて（被画像形成体に浸透させて）画像を形成するため、インク付着量をあまり上げられず、画像濃度の課題は更に深刻なものとなる。

#### 【 0 0 0 4 】

特許文献 1 には、ポリオキシエチレン - ポリオキシブチレン - ポリオキシエチレンのブロック共重合体を添加して表面張力を調整することが提案されている。しかし、共重合体分子量に対しポリオキシエチレン部位の占める割合が、10 ~ 30 % と低いものであり、上質紙など平滑紙の場合はある程度の画像濃度の向上が見られるが、非平滑紙の場合は色材が紙内に浸透しやすく、画像濃度向上効果は小さい。

10

また、特許文献 2 には、インクジェットインクにポリオキシエチレン - ポリオキシブチレン共重合体の添加が提案されているが、画像濃度向上効果は不十分である。

また、特許文献 3 には、インクジェット用にアルキル側鎖を有するポリエチレンオキサイド - ポリブチレンオキサイドが提案されているが、画像濃度向上効果は小さい。

また、特許文献 4 には、消泡剤としてブチレンオキサイド / エチレンオキサイド / ブチレンオキサイドのブロック共重合体の添加が提案されているが、画像濃度向上効果はほとんどない。

#### 【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 4 - 3 5 2 8 6 1 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 2 - 1 1 4 9 3 2 号公報

20

【特許文献 3】特開 2 0 0 7 - 0 9 1 6 2 4 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 6 - 0 2 8 2 6 2 号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【 0 0 0 6 】

前述した特許文献 1 記載の従来技術のように、共重合体分子量に対しポリオキシエチレン部位の占める割合が低いと十分な画像濃度は得られない。そこで本発明は、平滑紙、非平滑紙の何れでも高画像濃度が実現できる記録用インク、該インクを用いたインクカートリッジ、及びそれらを用いた画像記録装置、画像形成方法、画像形成物の提供を目的とする。

30

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【 0 0 0 7 】

本発明者らが鋭意検討した結果、水と色材を含む水性の記録用インク中に、前記一般式 ( 1 ) で表される特定のポリオキシエチレン - ポリオキシブチレン - ポリオキシエチレンブロック共重合体 ( 以下、ブロック共重合体  $\alpha$  という ) を含有させることにより、インクの保存安定性が向上し、かつ非平滑紙でも高画像濃度が得られることを見出し本発明に至った。

即ち、上記課題は、次の 1 ) ~ 7 ) の発明によって解決される。

1 ) 水、色材及び下記一般式 ( 1 ) で表されるポリオキシエチレン - ポリオキシブチレン - ポリオキシエチレンブロック共重合体を含有することを特徴とする記録用インク。

40



〔上記式中、 $m$  は 2 ~ 70 の整数、 $l$  及び  $n$  は、 $(l + n) = 4 \sim 1035$  の値を満足する正の整数を表し、共重合体分子量に対しポリオキシエチレン部位の占める割合が 50 ~ 90 % である。〕

2 )  $m$  が 14 ~ 55 の整数である 1 ) 記載の記録用インク。

3 ) 1 ) 又は 2 ) 記載の記録用インクを容器中に収容したインクカートリッジ。

4 ) 3 ) 記載のインクカートリッジを搭載した画像記録装置。

5 ) 記録用インクを画像支持体上にインクジェット方式で吐出させて記録を行う 4 ) 記載の画像記録装置。

6 ) 1 ) 又は 2 ) 記載の記録用インクを用いてインクジェット方式で記録を行うこと

50

を特徴とする画像記録方法。

7) 5) 記載の画像記録装置で画像が形成された画像形成物。

【0008】

以下、上記本発明について詳しく説明する。

本発明の記録用インクは、水、色材及び前記一般式(1)で表されるブロック共重合体 $\alpha$ を含有することを特徴とする。

ブロック共重合体 $\alpha$ の特徴は次の(a)~(c)である。

(a)一般式(1)で示されるように、中央部がポリオキシブチレン(親油基)、両端部がポリオキシエチレン(親水基)で、親油基の両末端に親水基を有するブロック共重合体であること

(b)末端部位がアルキル基等で修飾されていないこと

(c)共重合体分子量に対するポリオキシエチレン部位の占める割合が50~90%であること

ブロック共重合体 $\alpha$ を用いると、平滑紙だけでなく非平滑紙においても画像濃度が向上する理由は定かではない。しかし、ブロック共重合体 $\alpha$ は水中でゲル化能力を有し、インク中での添加量に対する増粘率が非常に高いため、インクが紙上に塗布された時、インクの乾燥と共にインク内のブロック共重合体 $\alpha$ の含有濃度が上昇しゲル化して急激に増粘し、非平滑紙でも色材が染込むことなく表面に留まるため、高画像濃度が得られると考えられる。

【0009】

上記(a)については、ブロック共重合体 $\alpha$ のゲル化は、親水基であるポリオキシエチレン部位が水素結合することによって起こると考えられるが、両端部が親水基でなくポリオキシブチレン部位の親油基であるものは水素結合しにくく、ゲル化の効果が低いため非平滑紙での高画像濃度効果はほとんどない(比較例9参照)。

上記(b)についても同様であり、一方の端だけがポリオキシエチレン部位を有するもの(一方のポリオキシエチレン部位の端部がアルキル付加されているもの)は、水素結合しにくく、ゲル化の効果が低いため非平滑紙での高画像濃度効果はほとんどない(比較例11参照)。

またポリオキシブチレン部位をポリオキシプロピレン部位に変更したものは、アゼカ社やBASF社のプルロニック型界面活性剤として市販されているが、ポリオキシプロピレン部位はポリオキシブチレン部位に比べ親油性が低いため、ゲル化効果は低く、水中濃度に対する粘度変化はあまり高くないようである。

【0010】

また、上記(c)のように、共重合体分子量に対するポリオキシエチレン部位の占める割合も重要であり、この割合が低いと、表面張力低下に伴う平滑紙への画像形成での画像濃度向上効果は見られるものの、水素結合の能力が低いためかゲル化の能力が低く、非平滑紙への画像形成の場合、顔料が紙に浸透し易いので画像濃度向上効果が小さい。

そこで検討した結果、前記割合が50~90%であれば、インク中のブロック共重合体 $\alpha$ の含有濃度に対する粘度変化が十分に大きく、平滑紙、非平滑紙ともに画像濃度を向上させられることが分かった。

前記割合が50%未満では、インク中のブロック共重合体 $\alpha$ の含有濃度に対する粘度変化が小さいためか非平滑紙への画像濃度向上効果は小さい。また90%を超えると親水性が強くなりすぎ、親油基であるポリオキシブチレンの効果が薄れ、非平滑紙での画像濃度向上の効果が小さくなる。

【0011】

また、ポリオキシブチレン部位の分子量も重要であり、 $m = 2 \sim 70$ (分子量144~5040)、好ましくは、 $m = 14 \sim 55$ (分子量1008~3960)であり、より好ましくは、 $m = 25 \sim 41$ (分子量1800~2962)である。144未満であると、親油基であるポリオキシブチレンが少ないために親水性が強くなり非平滑紙での画像濃度向上効果が少ない。また5040を超えると疎水性が強くなるため、水への溶解性が低く

10

20

30

40

50

なり、画像濃度向上効果が小さくなる。画像濃度への効果は1008～3960でより大きくなり、1800～2962で最も大きい。

#### 【0012】

前記一般式(1)中の $n$ 、 $m$ 、 $l$ は、色材やインク材料の種類によって適宜選択されるが、 $m$ は前述したとおりである。

$n$ 、 $l$ は、前記一般式(1)で表されるブロック共重合体 $\alpha$ の分子量に対する、ポリオキシエチレン部位の分子量「 $(C_2H_4O)_n$ と $(C_2H_4O)_l$ の分子量の和」の割合( $Y\%$ )が50～90%になる整数であり、好ましくは60～80%となる整数である。この数は、下記数式から $(n+1)$ が整数になるように計算すれば、容易に求めることができる。この場合、少数点以下の数値は四捨五入される。

$$n+1 = (72m+18)Y / (4400-44Y)$$

例えば、 $m=28$ の場合、 $(n+1)$ が46( $Y=50\%$ )～416( $Y=90\%$ )の範囲となる。

$m=2\sim70$ であるから、50～90%を満たす $(n+1)$ の範囲は、4～1035である。

#### 【0013】

ブロック共重合体 $\alpha$ は、一般的には、オートクレーブ等の機密容器中、窒素ガス雰囲気中、90～140℃、0.5～5kg/cm<sup>3</sup>の圧力条件下、ブチレングリコールと水酸化カリウムの中に酸化ブチレンを滴下して付加重合させ、その後、同様な条件で酸化エチレンを付加重合させる等の従来の方法で得られ、その際、酸化ブチレンと酸化エチレンの添加モル比を変えることにより、ポリオキシブチレンとポリオキシエチレンの比率を変えることができるが、これに限定されず、従来公知の方法で合成可能である。

また日本油脂社製のプロノンBシリーズ、例えばB205、B206、B207、B208、B208.5等の市販品としても入手可能である。

#### 【0014】

ブロック共重合体 $\alpha$ の添加量は、インクの方法構成によっても異なるが、インク全量に対し0.05～30重量%、好ましくは0.5～20重量%、更に好ましくは1～15重量%が望ましい。0.05重量%以上であれば画像濃度効果が向上する傾向にあり、30重量%を超えるとゲル化が発生し始めるため、インク液が高粘度化してしまう。

ブロック共重合体 $\alpha$ は、インクを作成する工程で直接添加してもよいし、まず色材に添加し、ジルコニアビーズやガラスビーズを使用したメディア分散や、超音波分散装置等の一般的な分散装置で分散して色材分散体を作成した後、該分散体を用いてインクを作成しても良い。

#### 【0015】

本発明で用いる色材は特に限定されず、種々の無機色材や有機色材を使用できる。

インクジェット用インクとして用いる場合は、光による退色や水系インクの面から色材として顔料を用いることが望ましい。

インクジェット用途として好ましい顔料を例示すると、黒色顔料としては、カーボンブラックであり、例えば、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ガスブラック等が挙げられる。また、カーボンブラック表面を酸化処理やアルカリ処理したものや、各種の界面活性剤や樹脂で被覆したりグラフト処理やカプセル化処理したカーボンブラックも使用可能である。

#### 【0016】

マゼンタ顔料としては、ピグメントレッド5、ピグメントレッド7、ピグメントレッド12、ピグメントレッド48(Ca)、ピグメントレッド48(Mn)、ピグメントレッド57(Ca)、ピグメントレッド57:1、ピグメントレッド112、ピグメントレッド122、ピグメントレッド123、ピグメントレッド168、ピグメントレッド184、ピグメントレッド202、ピグメントバイオレット19等が挙げられる。

シアン顔料としては、ピグメントブルー1、ピグメントブルー2、ピグメントブルー3、ピグメントブルー15、ピグメントブルー15:3、ピグメントブルー15:4、ピグ

10

20

30

40

50

メントブルー 16、ピグメントブルー 22、ピグメントブルー 60、バットブルー 4、バットブルー 60 等が挙げられる。

【0017】

イエロー顔料としては、ピグメントイエロー 1、ピグメントイエロー 2、ピグメントイエロー 3、ピグメントイエロー 12、ピグメントイエロー 13、ピグメントイエロー 14、ピグメントイエロー 16、ピグメントイエロー 17、ピグメントイエロー 73、ピグメントイエロー 74、ピグメントイエロー 75、ピグメントイエロー 83、ピグメントイエロー 93、ピグメントイエロー 95、ピグメントイエロー 97、ピグメントイエロー 98、ピグメントイエロー 114、ピグメントイエロー 120、ピグメントイエロー 128、ピグメントイエロー 129、ピグメントイエロー 138、ピグメントイエロー 150、ピグメントイエロー 151、ピグメントイエロー 154、ピグメントイエロー 155、ピグメントイエロー 180 等が挙げられる。

10

【0018】

なお、イエロー顔料としてピグメントイエロー 74、マゼンタ顔料としてピグメントレッド 122、ピグメントバイオレット 19、シアン顔料としてピグメントブルー 15 を用いることにより、色調、耐光性が優れ、バランスの取れたインクを得ることができる。

上記顔料を用いた顔料分散体中、或いは顔料インク中における濃度は 0.1 ~ 50 重量 % が好ましく、0.1 ~ 30 重量 % が特に好ましい。

更に本発明では、色材として、分散剤等の界面活性剤や樹脂で被覆したりグラフト処理やカプセル化処理したものをを用いることが好ましい。

20

【0019】

本発明で使用する分散剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両面界面活性剤、ノニオン界面活性剤等が挙げられ、必要に応じて何れも使用できる。

アニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルスルホカルボン酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、N-アシルアミノ酸及びその塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩、ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩、ロジン酸石鹸、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノール型燐酸エステル、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物、アルキル型燐酸エステル、アルキルアリルスルホン酸塩、ジエチルスルホ琥珀酸塩、ジエチルヘキシルスルホ琥珀酸塩、ジオクチルスルホ琥珀酸塩等が挙げられる。

30

カチオン界面活性剤としては、例えば、2-ビニルピリジン誘導体、ポリ-4-ビニルピリジン誘導体等が挙げられる。

【0020】

両面界面活性剤としては、例えば、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシン、その他イミダゾリン誘導体等が挙げられる。

ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、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オレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシアリルアルキルエーテル等のエーテル系；ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート及びポリオキシエチレンジステアレート等のエステル系；2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール及び3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等のアセチレングリコール系等が挙げられる。

40

【0021】

50

顔料としてカーボンブラックを選んだ場合の分散剤はナフタレンスルホン酸塩ホルマリ  
ン縮合物が最も好ましい。特に顔料固形分が20重量%以上の高固形分の場合には、他の  
分散剤と比較してその効果は特に顕著である。

またカーボンブラックとしては、BET表面積が $100 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、一次  
粒子径が $10 \sim 30 \text{ nm}$ のものが、特に印字画像の濃度が高く安定しており好ましい。

分散剤の添加量は顔料の種類により適宜選択する必要があるが、顔料1重量部に対して  
 $0.005 \sim 5$ 重量部が好ましい。

顔料としてカーボンブラックを用いた場合には、顔料1重量部に対し分散剤が $0.01$   
 $\sim 2$ 重量部でも実用上問題のない均一な分散が得られるが、最も好ましいのは顔料1重量  
部に対し $0.02 \sim 0.5$ 重量部である。 $0.01 \sim 2$ 重量部の範囲であれば、顔料の分散性  
が向上すると共に分散液やインクの経時安定性が向上する傾向にある。特に $0.02$   
 $\sim 0.5$ 重量部の範囲では顔料分散体及びインクの経時安定性が最も向上する。

#### 【0022】

分散媒としては水を用いることが望ましい。しかし、必要に応じて各種有機溶剤を併用  
してもよい。

また、本発明で用いる顔料分散体には、各種添加剤を配合することができる。例えば水  
溶性有機媒体としてメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等の  
アルコール、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、ブ  
ロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール、N-メチルピロリドン、2-ピロ  
リドン等のピロリドン誘導体、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、モノエタノ  
ールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン等、また  
ノニオン、アニオン、カチオン、両性の各種の界面活性剤、防腐剤等が挙げられる。

#### 【0023】

本発明で用いるカーボンブラック分散体は、カーボンブラック、分散剤、水、必要に応  
じて各種添加剤をサンドミル、ボールミル、ローミル、ビーズミル、ナノマイザー、ホ  
モジナイザー、超音波分散機等の公知の分散機で分散することによって得られる。

このとき、分散剤の使用量を前述のように重量基準で顔料1に対し $0.1 \sim 2$ の割合に  
するとともに、湿式分散処理を採用するのが好適である。なお本発明で言う湿式分散処理  
とは、顔料、分散剤、水、必要に応じて水溶性有機溶剤の混合物を、前記サンドミル、ボ  
ールミル、ローミル、ビーズミル、ナノマイザー、ホモジナイザー等により、いわゆる  
湿式分散方式で微粉碎・分散する処理のことである。

このようにして得られた顔料分散体は、特に顔料系インクジェット用インクに好適に用  
いることができる。

#### 【0024】

顔料系インクジェット用インクは公知の方法、例えば、本発明に係る顔料分散体、水、  
水溶性有機溶剤、界面活性剤等を攪拌混合し、フィルター、遠心分離装置等で粗大粒子を  
ろ過し、必要に応じて脱気することによって得られる。なお、該インクに於けるカーボン  
ブラックの濃度はインク全量に対して $1 \sim 20$ 重量%が好ましい。 $1$ 重量%未満では画像  
濃度が低いため印字の鮮明さに欠け、 $20$ 重量%より多いとインクの粘度が高くなる傾向  
があるばかりでなく、ノズルの目詰まりが発生しやすくなる。また該インクには、必要に  
応じて前記顔料分散体への添加剤で記した材料と同様の材料を配合することが出来る。

例えば、水溶性有機溶剤の含有量は、インク全量に対して $0 \sim 50$ 重量%、好ましくは  
 $5 \sim 40$ 重量%、更に好ましくは $10 \sim 35$ 重量%である。

このようにして得られた本発明の顔料系インクジェット用インクは、容器中に収容して  
インクカートリッジとして好適に用いることが出来る。また本発明の顔料系インクジェッ  
トインクは、例えば紙のような画像支持体に吐出させ記録(印字)を行って画像形成する  
インクジェットプリント装置により、画像形成することができる。

印字する方法としては連続噴射型あるいはオンデマンド型が挙げられる。オンデマンド  
型としてはピエゾ方式、サーマル方式、静電方式等が挙げられる。

#### 【発明の効果】

## 【 0 0 2 5 】

本発明によれば、平滑紙、非平滑紙の何れでも高画像濃度が実現できる記録用インク、該インクを用いたインクカートリッジ、及びそれらを用いた画像記録装置、画像形成方法、画像形成物を提供できる。

## 【実施例】

## 【 0 0 2 6 】

以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない限りこれらの実施例を適宜変化したものも本発明の範囲内である。なお、例中の「部」及び「%」は重量基準である。

## 【 0 0 2 7 】

実施例 1 ~ 1 5

## &lt; 顔料分散体の作成 &gt;

下記の材料をプレミックスした後、ディスクタイプのビーズミル（シンマルエンタープライゼス社 K D L 型バッチ式）で 0 . 3 m m ジルコニアビーズを用いて周速 1 0 m / s 、液温 1 0 で 5 分間分散し、次いで遠心分離機（久保田商事社製 M o d e l - 3 6 0 0 ）で粗大粒子を遠心分離して、平均粒子径約 1 2 0 n m 、標準偏差 5 1 . 2 n m の顔料分散体（カーボンブラック分散体）を得た。

- ・カーボンブラック N I P E X 1 5 0 - I Q ( d e g u s s a 社製：ガスブラック) ... 2 0 部
- ・ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物 N a 塩  
( 1 0 % 水溶液、竹本油脂社製：A - 4 5 P N ) ... 3 0 部
- ・蒸留水 ... 5 0 部

## &lt; 記録用インクの実験 &gt;

下記処方材料を 3 0 分混合攪拌して実施例 1 ~ 1 5 の記録用インクを作成した。

- ・顔料分散体（顔料濃度 2 0 % ） ... 4 0 . 0 部
- ・グリセリン ... 5 . 5 部
- ・1 , 3 - ブタンジオール ... 1 6 . 5 部
- ・2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサジオール ... 2 . 0 部
- ・フッ素系界面活性剤（デュボン社製 Z o n y l F S - 3 0 0 、固形分濃度 4 0 % ） ... 2 . 5 部
- ・自己乳化型ポリウレタン樹脂エマルジョン（三井化学ポリウレタン社製、W - 5 0 2 5 : 固形分濃度 3 0 % 、平均粒子径 = 8 . 2 n m ） ... 1 0 部
- ・下記表 1 の実施例 1 ~ 1 5 の各欄に示すブロック共重合体 α ... 5 部
- ・蒸留水 ... 1 8 . 5 部

## 【 0 0 2 8 】

比較例 1 ~ 1 0

実施例 1 で用いたブロック共重合体 α に替えて、ブロック共重合体 α と基本構造は同じであるが、l、m、n が異なる、表 2 の比較例 1 ~ 1 0 の各欄に示すポリオキシエチレン - ポリオキシブチレン - ポリオキシエチレンブロック共重合体を用いた点以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 ~ 1 0 の記録用インクを作成した。

## 【 0 0 2 9 】

比較例 1 1

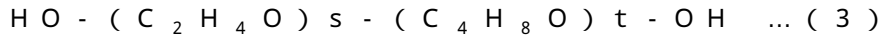
実施例 1 で用いたブロック共重合体 α に替えて、下記一般式（2）で表されるポリオキシエチレン - ポリオキシブチレンブロック共重合体であって、表 2 の比較例 1 1 の欄に示すものに変えた点以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 1 の記録用インクを作成した。



## 【 0 0 3 0 】

比較例 1 2

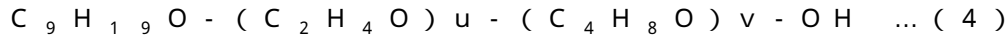
実施例 1 で用いたブロック共重合体  $\alpha$  に替えて、下記一般式 (3) で表されるポリオキシエチレン - ポリオキシブチレンランダム共重合体であって、表 2 の比較例 12 の欄に示すものに変えた点以外は、実施例 1 と同様にして比較例 12 の記録用インクを作成した。



【0031】

比較例 13

実施例 1 で用いたブロック共重合体  $\alpha$  に替えて、下記一般式 (4) で表されるポリオキシエチレン - ポリオキシブチレンブロック共重合体ノニルエーテルであって、表 2 の比較例 13 の欄に示すものに変えた点以外は、実施例 1 と同様にして比較例 13 の記録用インクを作成した。



【0032】

< 評価 >

上記実施例及び比較例の記録用インクを用いて、画像濃度を評価した。

即ち、各記録用インクを、EPSON社製インクジェットプリンターEM-930Cのインクカセットに充填し、平滑紙としてリコー社製マイペーパー、非平滑紙としてゼロックス社製PPC用紙4024を用い、それぞれ1枚ずつ印字し、印字画像をXrite濃度計で測定した。その結果を下記表1、表2に示す。

画像濃度は数値が大きい方が良好であるが、表1、表2から分かるように、比較例1～13（比較例10を除く）の画像濃度は、平滑紙で1.14～1.23、非平滑紙で1.03～1.11であったのに対し、実施例1～15では、平滑紙で1.27～1.35、非平滑紙で1.16～1.25と非常に良好であった。また、比較例10のブロック共重合体 $\alpha$ は、インク中に溶解せず評価不能であった。

【0033】

10

20

【表 1】

|        | 界面活性剤             |      |              |                                                     | 評価結果                                               |                                  |
|--------|-------------------|------|--------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------|
|        |                   | 式の整数 |              | (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) の<br>分子量比率<br>(%) | (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)の<br>分子量<br>(計算値) | 画像濃度<br>(平滑紙)<br>マイペーパー<br>X4024 |
| 実施例 1  | ブロック共重合体 $\alpha$ | m=28 | n+l<br>=46   | 50                                                  | 2016                                               | 1.29                             |
| 実施例 2  | ブロック共重合体 $\alpha$ | m=28 | n+l<br>=69   | 60                                                  | 2016                                               | 1.32                             |
| 実施例 3  | ブロック共重合体 $\alpha$ | m=28 | n+l<br>=185  | 80                                                  | 2016                                               | 1.35                             |
| 実施例 4  | ブロック共重合体 $\alpha$ | m=28 | n+l<br>=416  | 90                                                  | 2016                                               | 1.32                             |
| 実施例 5  | ブロック共重合体 $\alpha$ | m=14 | n+l<br>=93   | 80                                                  | 1008                                               | 1.29                             |
| 実施例 6  | ブロック共重合体 $\alpha$ | m=17 | n+l<br>=113  | 80                                                  | 1224                                               | 1.32                             |
| 実施例 7  | ブロック共重合体 $\alpha$ | m=25 | n+l<br>=165  | 80                                                  | 1800                                               | 1.34                             |
| 実施例 8  | ブロック共重合体 $\alpha$ | m=41 | n+l<br>=270  | 80                                                  | 2952                                               | 1.34                             |
| 実施例 9  | ブロック共重合体 $\alpha$ | m=55 | n+l<br>=362  | 80                                                  | 3960                                               | 1.31                             |
| 実施例 10 | ブロック共重合体 $\alpha$ | m=12 | n+l<br>=80   | 80                                                  | 864                                                | 1.29                             |
| 実施例 11 | ブロック共重合体 $\alpha$ | m=69 | n+l<br>=453  | 80                                                  | 4968                                               | 1.28                             |
| 実施例 12 | ブロック共重合体 $\alpha$ | m=2  | n+l<br>=4    | 52                                                  | 144                                                | 1.27                             |
| 実施例 13 | ブロック共重合体 $\alpha$ | m=2  | n+l<br>=33   | 90                                                  | 144                                                | 1.28                             |
| 実施例 14 | ブロック共重合体 $\alpha$ | m=70 | n+l<br>=115  | 50                                                  | 5040                                               | 1.31                             |
| 実施例 15 | ブロック共重合体 $\alpha$ | m=70 | n+l<br>=1035 | 90                                                  | 5040                                               | 1.33                             |

10

20

30

【表 2】

|        | 界面活性剤                        |            |              |                                                     |                                                    | 評価結果                    |                         |
|--------|------------------------------|------------|--------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
|        |                              | 式の整数       |              | (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O) の<br>分子量比率<br>(%) | (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)の<br>分子量<br>(計算値) | 画像濃度<br>(平滑紙)<br>マイペーパー | 画像濃度<br>(非平滑紙)<br>X4024 |
| 比較例 1  | ブロック共重合体 α と<br>l,m,nが異なるもの  | m=28       | n+l<br>=41   | 47                                                  | 2016                                               | 1.20                    | 1.10                    |
| 比較例 2  | ブロック共重合体 α と<br>l,m,nが異なるもの  | m=28       | n+l<br>=878  | 95                                                  | 2016                                               | 1.20                    | 1.11                    |
| 比較例 3  | ブロック共重合体 α と<br>l,m,nが異なるもの  | m=16       | n+l<br>=23   | 47                                                  | 1152                                               | 1.16                    | 1.08                    |
| 比較例 4  | ブロック共重合体 α と<br>l,m,nが異なるもの  | m=13       | n+l<br>=9    | 29                                                  | 936                                                | 1.23                    | 1.05                    |
| 比較例 5  | ブロック共重合体 α と<br>l,m,nが異なるもの  | m=2        | n+l<br>=3    | 45                                                  | 144                                                | 1.14                    | 1.03                    |
| 比較例 6  | ブロック共重合体 α と<br>l,m,nが異なるもの  | m=2        | n+l<br>=70   | 95                                                  | 144                                                | 1.16                    | 1.05                    |
| 比較例 7  | ブロック共重合体 α と<br>l,m,nが異なるもの  | m=70       | n+l<br>=102  | 47                                                  | 5040                                               | 1.15                    | 1.09                    |
| 比較例 8  | ブロック共重合体 α と<br>l,m,nが異なるもの  | m=70       | n+l<br>=2184 | 95                                                  | 5040                                               | 1.16                    | 1.08                    |
| 比較例 9  | ブロック共重合体 α と<br>l,m,nが異なるもの  | m=1        | n+l<br>=8    | 80                                                  | 72                                                 | 1.19                    | 1.11                    |
| 比較例 10 | ブロック共重合体 α と<br>l,m,nが異なるもの  | m=80       | n+l<br>=525  | 80                                                  | 5760                                               | インクに<br>溶解せず<br>評価不能    | インクに<br>溶解せず<br>評価不能    |
| 比較例 11 | 一般式(2)の BO-EO-BO<br>ランダム共重合体 | p+r<br>=28 | q=46         | 50                                                  | 2016                                               | 1.14                    | 1.09                    |
| 比較例 12 | 一般式(3)の EO-BO<br>ランダム共重合体    | t=28       | s=46         | 50                                                  | 2016                                               | 1.15                    | 1.08                    |
| 比較例 13 | 一般式(4)の RO-EO-BO<br>ランダム共重合体 | v=2        | u=12         | —                                                   | 144                                                | 1.14                    | 1.08                    |

10

20

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 伏見 寛之

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

(72)発明者 長谷川 慎

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

F ターム(参考) 2H186 BA10 DA14 FB08 FB13 FB16 FB17 FB22 FB25 FB29 FB48

FB57

4J039 AE07 BE01 BE12 BE22 CA06 GA24