

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6362525号  
(P6362525)

(45) 発行日 平成30年7月25日 (2018. 7. 25)

(24) 登録日 平成30年7月6日 (2018. 7. 6)

(51) Int. Cl.	F 1
<b>C 0 9 D</b> 11/30 (2014. 01)	C 0 9 D 11/30
<b>B 4 1 J</b> 2/01 (2006. 01)	B 4 1 J 2/01 5 0 1
<b>B 4 1 M</b> 5/00 (2006. 01)	B 4 1 M 5/00 1 2 0

請求項の数 14 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2014-245209 (P2014-245209)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成26年12月3日 (2014. 12. 3)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2015-129269 (P2015-129269A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成27年7月16日 (2015. 7. 16)	(74) 代理人	100126240
審査請求日	平成29年11月21日 (2017. 11. 21)		弁理士 阿部 琢磨
(31) 優先権主張番号	特願2013-252553 (P2013-252553)	(74) 代理人	100124442
(32) 優先日	平成25年12月5日 (2013. 12. 5)		弁理士 黒岩 創吾
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	岡村 大二
			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	山▲崎▼ 康介
			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】

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、ポリエーテルポリオールに由来するユニット、及び、酸基含有ユニットを有し、

前記ウレタン樹脂の酸価が、40 mg KOH / g 以上 140 mg KOH / g 以下であり、

前記ウレタン樹脂における、ウレタン結合が占める割合（モル％）が、ウレア結合が占める割合（モル％）に対するモル比率で、80.0 / 20.0 以上であり、

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％未満であることを特徴とするインク。

【請求項 2】

さらに色材を含有する請求項 1 に記載のインク。

【請求項 3】

前記ウレタン樹脂における、ウレタン結合が占める割合（モル％）が、ウレア結合が占める割合（モル％）に対するモル比率で、85.0 / 15.0 以上である請求項 1 又は 2 に記載のインク。

## 【請求項 4】

前記ウレタン樹脂における、ウレタン結合が占める割合（モル％）が、ウレア結合が占める割合（モル％）に対するモル比率で、 $90.0/10.0$ 以上である請求項 1 又は 2 に記載のインク。

## 【請求項 5】

前記ウレタン樹脂における、ウレタン結合が占める割合（モル％）が、ウレア結合が占める割合（モル％）に対するモル比率で、 $98.5/1.5$ 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ウレタン樹脂の含有量（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 5 のいずれか 1 項に記載のインク。

10

## 【請求項 7】

前記アンモニウム系イオンによる中和率が、 $2\%$ 以上  $40\%$ 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】

前記アンモニウム系イオンが、 $N^+H(CH_2CH_2OH)_3$ 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】

前記アルカリ金属イオンが、カリウムイオンである請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のインク。

20

## 【請求項 10】

前記色材が、顔料を含む請求項 2 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のインク。

## 【請求項 11】

前記色材が、自己分散顔料を含む請求項 2 乃至 9 のいずれか 1 項に記載のインク。

## 【請求項 12】

前記インク中の前記色材の含有量（質量％）が、インク全質量を基準として、 $0.5$  質量％以上  $10.0$  質量％以下である請求項 2 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のインク。

## 【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 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。

30

## 【請求項 14】

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、

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】

40

## 【0001】

本発明は、インク、インクカートリッジ、及びインクジェット記録方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

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利用頻度が格段に増えてきている。このような用途では、高いレベルの画像の発色性や堅牢性（光、オゾンガス、水などへの耐性）が要求されるため、色材として顔料を用いたインク（顔料インク）が利用されることが多い。

## 【0003】

50

色材として染料を用いたインクと比して、顔料インクで記録される画像の発色性が高い要因は、記録媒体の表面上に存在する色材量が多いためである。これは、染料は記録媒体の内部にまで浸透するのに対し、顔料はインクが記録媒体に付与される過程や付与された後に起こる液体成分の蒸発により、急速に凝集するという特性を有するためである。しかし、顔料インクは、色材である顔料が記録媒体の表面上に存在しやすいため、画像の耐マーカー性が低いという課題を抱えている。

【0004】

顔料インクで記録される画像特性などを向上するために、インクにウレタン樹脂を添加することが検討されている（特許文献1及び2参照）。特許文献1に記載されたインクには、酸基を有するウレタン樹脂が用いられている。また、特許文献2に記載されたインクには、ウレタン結合とウレア結合のモル比率が規定されたウレタン樹脂が用いられており、ウレア結合を有さないウレタン樹脂も開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2005-515289号公報

【特許文献2】特開平09-291242号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

20

本発明者らは、上記のウレタン樹脂を含有するインクについて改めて検討を行った。その結果、ウレタン樹脂を用いることで、画像の耐マーカー性はある程度向上していたが、近年要求されるレベルを満足するまでには至っていなかった。

【0007】

また、従来のウレタン樹脂を含有するインクをインクジェット方式の記録ヘッドから吐出させる場合、インクの吐出安定性や吐出精度が低く、改善の余地がある。特許文献1に記載されたウレタン樹脂は酸価が30mg KOH/g程度と低いため、インクの吐出安定性が不十分であった。

【0008】

また、特許文献2にはウレタン樹脂におけるウレタン結合/ウレア結合のモル比率が80.0/20.0~50.0/50.0であることが開示されている。このようなウレタン樹脂を含有するインクを記録ヘッドから吐出させると、記録ヘッドの吐出口が形成された面（吐出口面）にウレタン樹脂が付着するという現象が発生する。すると、後から吐出されるインク滴が、吐出口面に付着したウレタン樹脂により引っ張られるような状態となり、インク滴の吐出方向が意図した方向からずれてしまう。この現象を、以下「吐出よれ」と呼ぶ。

30

【0009】

吐出よれはインクの吐出方式に関わらずに生じる現象であり、インク滴の吐出方向のずれは、インクが吐出された直後は小さくても、記録媒体に到達するまでの間に大きくなる。吐出よれが生じると、記録媒体におけるインクドットの付着位置が意図した位置とは異なってしまうため、画像中に記録が行われていない箇所がすじ状に生じ、画像品位が大きく低下する。

40

【0010】

本発明者らの検討の結果、ウレア結合を減らしたウレタン樹脂を用いれば、インクの吐出よれは発生しにくい傾向にあることがわかった。しかし、このようなウレタン樹脂を用いても、インクの調製後すぐであれば発生しにくかった吐出よれが、インクが調製されてからある程度時間が経過すると生じるようになることがわかった。

【0011】

したがって、本発明の目的は、吐出安定性に優れ、初期及び経時のいずれにおいても吐出よれの発生が抑制されて吐出精度に優れるとともに、高いレベルの耐マーカー性を有す

50

る画像を記録することができ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】

【0012】

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、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、ポリエーテルポリオールに由来するユニット、及び、酸基含有ユニットを有し、前記ウレタン樹脂の酸価が、 $40\text{ mg KOH/g}$ 以上 $140\text{ mg KOH/g}$ 以下であり、前記ウレタン樹脂における、ウレタン結合が占める割合（モル％）が、ウレア結合が占める割合（モル％）に対するモル比率で、 $80.0/20.0$ 以上であり、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 $45\%$ 未満であることを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、吐出安定性に優れ、初期及び経時のいずれにおいても吐出よれの発生が抑制されて吐出精度に優れるとともに、高いレベルの耐マーカ性性を有する画像を記録することができる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。

20

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、好適な実施の形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。なお、インクジェット用の水性のインクのことを、単に「インク」と記載することがある。本明細書における各種の物性値は、特に断りのない限り常温（ $25^\circ\text{C}$ ）における値である。

【0015】

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の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。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。ハードセグメントは、ポリイソシアネート、短鎖ポリオール（酸基含有ジオールなど）やポリアミン、及び鎖延長剤などに由来するユニットで構成され、主にウレタン樹脂の強度に寄与する。一方、ソフトセグメントは、長鎖ポリオールなどに由来するユニットで構成され、主に樹脂の柔軟性に寄与する。ウレタン樹脂で形成される膜（以下、ウレタン樹脂膜と呼ぶことがある）は、これらのハードセグメント及びソフトセグメントがミクロ相分離構造をとっているため、強度と柔軟性を兼ね備え、高い弾性を発現する。このようなウレタン樹脂膜の特性が、画像の耐マーカ性性の発現に密接に関連している。

30

【0016】

先ず、本発明者らは、記録される画像の耐マーカ性性を向上しながら、インクの吐出安定性を満足するためのウレタン樹脂の構成について検討を行った。その結果、ウレタン樹脂にポリエーテルポリオールに由来するユニット、及び酸基含有ユニットを組み込み、さらにウレタン樹脂の酸価を $40\text{ mg KOH/g}$ 以上 $140\text{ mg KOH/g}$ 以下とすることで、これらの特性を両立できることを見出した。ポリエーテルポリオールを用いたウレタン樹脂で形成される膜は強度と柔軟性のバランスが特に良好であり、また、酸価が $140\text{ mg KOH/g}$ 以下と高すぎないため、耐マーカ性性が向上したと考えられる。また、酸価が $40\text{ mg KOH/g}$ 以上と低すぎないことに加え、ポリオールがエーテル型であることによって、ウレタン樹脂が適度な親水性を有しているため、インクの吐出安定性が高まっていると考えられる。

40

50

## 【0017】

しかし、上記のようなウレタン樹脂を用いると、吐出よれが発生し、インクの吐出精度が低下することがわかった。この原因について本発明者らが検討を行ったところ、ウレタン樹脂中のウレア結合によるものであることが判明した。ウレア結合は2つのN-H結合を有し、このN-H結合に起因して他の材料に対する付着性が高い傾向にある。このため、記録ヘッドの吐出口面にウレタン樹脂が付着しやすくなって、吐出よれが発生し、吐出精度が低下したと考えられる。したがって、ウレア結合を低減すれば吐出精度を向上できることになる。本発明者らの検討の結果、ウレタン樹脂における、ウレタン結合が占める割合を、ウレア結合が占める割合に対するモル比率で、80.0/20.0以上とすれば、インクの吐出精度を向上できることがわかった。

10

## 【0018】

ところが、このようなウレタン樹脂を用いても、インクの調製後すぐであれば発生しにくかった吐出よれが、インクが調製されてからある程度時間が経過すると生じるようになることがわかった。本発明者らはこの原因について検討を行った。ウレタン樹脂を含有するインクは、調製されてからある程度時間が経過すると、ウレタン樹脂の分解が進む。特に、ポリエーテルポリオールを用いたウレタン樹脂が分解するとアルコール成分が生じ、これが酸化されると、インクのpHが下がる。そして、インクのpHが下がると、ウレタン樹脂の正味の中和率が低下し、これに伴ってウレタン樹脂の親水性も低下する。すると、吐出口面を形成する材料へのウレタン樹脂の相互作用が高まるため、ウレタン樹脂が吐出口面に付着しやすくなって吐出よれが発生し、吐出精度が低下したと考えられる。特に、吐出口面を形成する材料として撥水材などの疎水性材料が利用されている場合には、吐出口面へのウレタン樹脂の付着はより生じやすくなる。

20

## 【0019】

そこで、本発明者らは、インクのpHが下がらないようにすることによって、経時の吐出精度の低下を抑制することについての検討を行った。そもそも、インクのpH低下は、ウレタン樹脂が有する、ポリエーテルポリオールに由来するユニットの分解によって生じているので、この分解を抑制する手法の探索を行った。

## 【0020】

例えば、エーテル結合の分解抑制にはフェノール型の酸化防止剤が有効であることが知られている。本発明者らもこの酸化防止剤を用いて性能の確認を行った。その結果、確かにエーテル結合の分解が抑制され、それによってインクのpH低下が抑えられる傾向にはあったものの、吐出精度の低下を抑制するほどの効果は得られなかった。また、pH緩衝剤を用いることについての検討も行ったが、吐出精度の低下を十分に抑制できる程度の使用量とすると、他のインクジェット特性が低下する傾向にあり、実用にはあまり適さないことがわかった。

30

## 【0021】

本発明者らは、インクのpH低下を抑制する別の手法について検討を行った。その結果、ポリエーテルポリオールに由来するユニット及び酸基含有ユニットを有するウレタン樹脂の酸基を、以下のように中和すればよいことを見出した。具体的には、ウレタン樹脂の酸基を、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、を併用して中和する。これに加えて、ウレタン樹脂が有する全ての酸基を基準とした中和率を80%以上とするとともに、アンモニウム系イオンによる中和率を1%以上45%未満とする。このようにすることによって、他のインクジェット特性に大きな影響を及ぼすことなく、経時の吐出精度の低下を抑制できることが判明した。

40

## 【0022】

このような効果が得られる理由を、本発明者らは以下のように推測している。上述の通り、ポリエーテルポリオールを用いたウレタン樹脂が分解するとアルコール成分が生じ、これが酸化されることによって生成したプロトンによりインクのpHが下がる。ここで、アルカリ金属イオンと、アンモニウム系イオンと、によりウレタン樹脂の酸基が中和され

50

ている場合、以下のようになっていると考えられる。すなわち、アルカリ金属イオンにより酸基が中和されているために、インク中におけるウレタン樹脂の存在状態は安定に保たれるため、吐出安定性などのインクジェット特性が損なわれることがない。これに加えて、ウレタン樹脂の近傍に存在するアンモニウム系イオンが、ウレタン樹脂の分解に起因して生成したプロトン効率よく捕捉し、カチオン化するため、インクのpH低下が抑制されていると推測している。

#### 【0023】

一方、アルカリ金属イオン及びアンモニウム系イオンがウレタン樹脂の酸基の中和剤として用いられていない場合、本発明の効果が得られない。例えば、アルカリ金属イオンがpH調整剤などに由来してインク中に存在するだけであるような場合には、ウレタン樹脂の近傍に存在するアルカリ金属イオンがごく少ない。したがって、インク中におけるウレタン樹脂の存在状態が不安定になりやすく、吐出安定性が得られない。同様に、アンモニウム系イオンがpH調整剤などに由来してインク中に存在するだけであるような場合には、ウレタン樹脂の近傍に存在するアンモニウム系イオンがごく少ない。したがって、ウレタン樹脂の分解に起因して生成したプロトン捕捉することができず、インクのpH低下を抑制することができないため、経時の吐出精度の低下を抑制できない。

#### 【0024】

本発明者らは、ポリエーテルポリオールを用いたウレタン樹脂を含有するインクについて検討を行い、以下の事実を確認した。まず、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物を用いて、アルカリ金属イオンのみによって酸基が中和されたウレタン樹脂を準備し、これを含有するインクを調製した。また、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物とトリエタノールアミンなどのアンモニウム系化合物とを用いて、アルカリ金属イオン及びアンモニウム系イオンによって酸基が中和されたウレタン樹脂を準備し、これを含有するインクを調製した。

#### 【0025】

そして、これらのインクについて、インクの使用期間を想定した高温の環境での保存試験を行い、この保存試験の前後の各インクのpHを測定した。その結果、アルカリ金属イオンのみによって酸基が中和されたウレタン樹脂を用いた場合は、保存試験前の吐出精度は良好であったにもかかわらず、保存試験後（経時）にpHがかなり低下しており、吐出精度も低下していた。これに対して、アルカリ金属イオンとアンモニウム系イオンの両方によって酸基が中和されたウレタン樹脂を用いた場合は、保存試験後（経時）にもpHの低下がほとんど生じず、吐出精度も良好な状態が維持されていた。

#### 【0026】

上記の事実をふまえて、本発明者らは、アルカリ金属イオンと、アンモニウム系イオンと、によるウレタン樹脂の酸基の中和率と、インクのpH低下との関係についてさらなる検討を行った。その結果、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%未満であることを満足すればよいことを見出した。このようにすることで、他のインクジェット特性を損なうことなく、インクのpH低下の抑制が図られて、経時の吐出精度が良好に維持される。

#### 【0027】

##### <インク>

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

#### 【0028】

##### （ウレタン樹脂）

本発明のインクに含有させるウレタン樹脂は、その構成ユニットとして、ポリエーテルポリオールに由来するユニット、及び、酸基含有ユニットを有する。さらに、酸価が40mg KOH/g以上140mg KOH/g以下であるとともに、ウレタン結合が占める割合（モル%）が、ウレア結合が占める割合（モル%）に対するモル比率で、80.0/2

10

20

30

40

50

0.0以上であることを要する。これに加えて、ウレタン樹脂が有する酸基が、アルカリ金属イオンと、アンモニウム系イオンと、で中和されていることを要する。さらに、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%未満であることを要する。

#### 【0029】

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。含有量が0.1質量%未満であると、高いレベルの耐マーカ性十分に得られない場合がある。一方、含有量が10.0質量%超であると、インクの粘度が上昇しやすく、高いレベルのインクジェット特性十分に得られない場合がある。

10

#### 【0030】

##### 〔構成ユニット〕

本発明のインクに用いるウレタン樹脂は、ポリエーテルポリオールに由来するユニット、及び、酸基含有ユニットを有する。上述の通り、インクジェット用の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。なお、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。

20

#### 【0031】

##### 〔ポリイソシアネート〕

ポリイソシアネートとしては、脂肪族ポリイソシアネートや芳香族ポリイソシアネートなどが挙げられる。

#### 【0032】

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-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシル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。

30

#### 【0033】

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、 $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ -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。

40

#### 【0034】

ポリイソシアネートは、1種、又は必要に応じて2種以上を用いることができる。上記の中でも、脂肪族ポリイソシアネートを少なくとも用いることが好ましい。

#### 【0035】

##### 〔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。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。本発明のインクに用いるウレ

50

タン樹脂は、ポリエーテルポリオールに由来するユニット、及び、酸基含有ジオールなどに由来する酸基含有ユニットを少なくとも有する必要がある。

【0036】

ポリオールとしては、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長鎖ポリオール；酸基含有ジオールなどの短鎖ポリオール；などが挙げられる。

【0037】

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、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、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、ヘキサメチレングリコール、テトラ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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプ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-プロピレングリコール共重合体；などが挙げられる。

【0038】

上記の中でも、ポリエチレングリコール、ポリ（1,2-ブチレングリコール）、ポリ（1,3-ブチレングリコール）、ポリプロピレングリコールが好ましく、ポリプロピレングリコールがさらに好ましい。これらのポリエーテルポリオールを用いると、ウレタン樹脂膜の強度と柔軟性のバランスが良く、さらに、ウレタン樹脂の親水性も高まるため、画像の耐マーカー性とインクの吐出安定性とをさらに向上することができる。ウレタン樹脂が有するポリエーテルポリオールに由来するユニットの合計量に占める、上記した好適なポリエーテルポリオールに由来するユニットの割合（モル%）は、80.0%以上であることが好ましく、100.0%以下であることが好ましい。

【0039】

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、ピ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、スベリン酸、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。

【0040】

ポリカーボネー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ー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ートジオールな

10

20

30

40

50



どのアルカンジオール系ポリカーボネートジオールなどが挙げられる。また、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネートなどのカーボネー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ートジオールなどが挙げられる。

#### 【0041】

ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオールなどの長鎖ポリオールの数平均分子量は、450以上4,000以下であることが好ましい。中でも、数平均分子量が450以上4,000以下のポリエーテルポリオールを用いることが特に好ましい。長鎖ポリオールの数平均分子量が小さくなると、ウレタン樹脂中のウレタン結合の数が増えることと、ポリオールの硬直性が増すことによって、ウレタン樹脂膜の強度が高まる傾向となる。また、ポリイソシアネートと反応する長鎖ポリオールの数平均分子量が大きくなると、ウレタン樹脂中のウレタン結合の数が少なくなることと、ポリオールの伸張性が増すことによって、ウレタン樹脂膜の柔軟性が高まる傾向となる。したがって、長鎖ポリオールの数平均分子量を450以上4,000以下の範囲内とすることで、ウレタン樹脂膜の強度と柔軟性のバランスが良くなるため、記録される画像の耐マーカー性を特に高いレベルとすることができる。一方、長鎖ポリオールの数平均分子量が450未満であると、ウレタン樹脂膜が硬くて脆くなるため、高いレベルの耐マーカー性が十分に得られない場合がある。また、長鎖ポリオールの数平均分子量が4,000超であると、ウレタン樹脂膜の柔軟性が高くなりすぎるため、やはり、高いレベルの耐マーカー性が十分に得られない場合がある。

#### 【0042】

短鎖ポリオールの具体例である酸基含有ジオールとしては、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基などの酸基を有するジオールが挙げられる。中でも、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のカルボン酸基を有するジオールが好ましく、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸がさらに好ましい。ウレタン樹脂が有する酸基は主に酸基含有ジオールに由来するユニットの酸基であり、この酸基は後述するように中和されていることを要する。本発明においては、ウレタン樹脂の酸価が40mg KOH/g以上140mg KOH/g以下であることを要するが、ウレタン樹脂の酸価は、例えば、酸基含有ジオールの使用量によって調整することができる。

#### 【0043】

##### 〔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、鎖延長剤はプレポリマーの合成後に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、架橋や鎖延長など所望の用途に応じて、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を用いることもできる。

#### 【0044】

##### 〔酸価〕

本発明においては、ウレタン樹脂の酸価が40mg KOH/g以上140mg KOH/g以下であることを要する。酸価が40mg KOH/g未満であるとインクの吐出安定性が不十分となる。一方、酸価が140mg KOH/g超であると、以下の理由からウレタン樹脂膜が脆くなるため、画像の耐マーカー性が不十分となる。酸価が高くなると、ウレタン樹脂に占める、短鎖ポリオールである酸基含有ユニットの割合は高く、逆に、長鎖ポリオールであるポリエーテルポリオールに由来するユニットの割合は低くなる。すると、ウレタン樹脂中のウレタン結合の数は多くなり、長鎖のユニットが少なくなるため、ウレタン樹脂膜の強度が高くなりすぎるとともに、柔軟性が低くなりすぎ、結果としてウレタン樹脂膜が脆くなってしまふからである。酸価は、60mg KOH/g以上であることが好ましく、80mg KOH/g以上であることがさらに好ましく、また、120mg KO

H / g 以下であることが好ましく、100 mg KOH / g 以下であることがさらに好ましい。

【0045】

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。

【0046】

〔ウレタン結合／ウレア結合のモル比率〕

本発明における、ウレタン結合／ウレア結合のモル比率とは、ウレタン樹脂における、ウレタン結合の占める割合（モル％）及びウレア結合が占める割合（モル％）の合計を100.0モル％として、これらの割合を分数の形式で表すものである。そして、上記モル比率が80.0 / 20.0以上であることとは、ウレタン結合が占める割合が80.0モル％以上であることを意味する。したがって、ウレア結合が占める割合は20.0モル％以下（合計の100.0モル％から、ウレタン結合の80.0モル％を引いた値以下）となる。なお、「ウレタン樹脂における、ウレタン結合が占める割合（モル％）の、ウレア結合が占める割合（モル％）に対するモル比率」を、簡単のために「ウレタン結合／ウレア結合のモル比率」と記載することがある。

【0047】

本発明においては、ウレタン樹脂における、ウレタン結合が占める割合（モル％）が、ウレア結合が占める割合（モル％）に対するモル比率で、80.0 / 20.0以上であることを要する。80.0 / 20.0未満（すなわち、ウレタン結合が占める割合が80.0モル％未満）であると、ウレタン樹脂中に存在するウレア結合が多くなるため、記録ヘッドの吐出口面にウレタン樹脂が付着しやすくなるため、初期及び経時の吐出精度が不十分となる。

【0048】

ウレタン結合／ウレア結合のモル比率は、85.0 / 15.0以上であることが好ましい。この範囲を満足する場合、記録ヘッドの吐出口面へのウレタン樹脂の付着が効果的に抑制されるため、初期の吐出精度をより高めることができる。また、ウレタン結合／ウレア結合のモル比率は、90.0 / 10.0以上であることがさらに好ましい。この範囲を満足する場合、初期の吐出精度がより高まるうえに、経時の吐出精度の低下を特に高いレベルで抑制することができる。一方、ウレタン結合／ウレア結合のモル比率は、98.5 / 1.5以下であることが好ましい。この範囲を満足する場合、水素結合性の強いウレア基がある程度の数としてウレタン樹脂に存在することになるため、ハードセグメントによってウレタン樹脂膜の強度が向上し、画像の耐マーカー性をより高いレベルにまで向上することができる。

【0049】

ウレタン結合／ウレア結合のモル比率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ポリイソシアネートと反応させる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じ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。まず、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／ウレア結合のモル比率を算出する。得られたモル比率から、アミン化合物の使用量とモル比率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、所望のモル比率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場合もあるため、同じモル比率とはならないからである。

【0050】

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じ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/ウレア結合のモル比率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/ウレア結合のモル比率が95.0/5.0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5.0モル%になった時点でイオン交換水を添加する。なお、後述する実施例では、この第2の方法によって、ウレタン樹脂におけるウレタン結合/ウレア結合のモル比率を調整した。

10

#### 【0051】

なお、ポリアミンは、ポリイソシアネートと反応させる成分、鎖延長剤、架橋剤などとして用いることができるが、イソシアネート基とアミンとを反応させ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、ウレタン樹脂における、ウレタン結合/ウレア結合のモル比率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。

#### 【0052】

20

ウレタン樹脂におけるウレタン結合/ウレア結合のモル比率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（ $^{13}\text{C}$ -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。

#### 【0053】

まず、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（ポリオールや酸基含有ジオールなど）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、酸基含有ジオール、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、ポリオールと酸基含有ジオールが併用されていれば、（i）ポリイソシアネートとポリオールの反応物、（ii）ポリイソシアネートと酸基含有ジオールの反応物、（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（ $^{13}\text{C}$ -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。

30

#### 【0054】

40

上記の例であれば、（i）と（ii）の反応物からウレタン結合の化学シフトを、また、（iii）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におけるウレタン結合/ウレア結合のモル比率を算出する。なお、例えば、イソシアネートとしてイソホロンジイソシアネートを用いたウレタン樹脂の化学シフトは、測定条件やウレタン樹脂の組成により多少のずれは生じるが、ウレタン結合は155 ppm付近、ウレア結合は158 ppm付近にピークが検出される。

#### 【0055】

後述する実施例では、以下のようにしてウレタン樹脂におけるウレタン結合/ウレア結

50

合のモル比率を求めた。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、カーボン核磁気共鳴法（ $^{13}\text{C}$ -NMR）による核磁気共鳴装置（商品名「Avance 500」、BRUKER Bio Spin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/ウレア結合のモル比率を求めた。

【0056】

〔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を要する。そして、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、アンモニウム系イオンによる中和率が1%以上45%未満であることを要する。全ての酸基を基準とした中和率が80%未満であると、インク中でウレタン樹脂が安定に存在することが困難となり、インクの吐出安定性が不十分となる。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。

【0057】

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、経時の吐出精度が不十分となる。一方、アンモニウム系イオンによる中和率が45%以上であると、インクの吐出安定性が不十分となる。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。アンモニウム系イオンによる中和率が2%以上であると、経時の吐出精度の低下を高いレベルで抑制することができ、40%以下であると、インクの吐出安定性をより高いレベルにまで向上することができる。

【0058】

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。

【0059】

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じ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。

【0060】

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（ $\text{NX}_4^+$ 、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じ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。

【0061】

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

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。

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

10

20

30

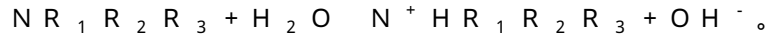
40

50

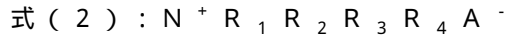
至トリペンチルアミン、モノ乃至トリヘキシルアミンなどの脂肪族アミン；モノ乃至トリエタノールアミン、モノ乃至トリイソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどのアルカノールアミン；などが挙げられる。

【0062】

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。



【0063】



式(2)中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、及び $\text{R}_4$ 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。 $\text{A}^-$ は、1価のアニオンを表す。

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、モノ乃至テトラペンチルアミン塩、モノ乃至テトラヘキシ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( $\text{A}^-$ )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( $\text{F}^-$ )、塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )、臭化物イオン( $\text{Br}^-$ )、ヨウ化物イオン( $\text{I}^-$ )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( $\text{NO}_3^-$ )などが挙げられる。

【0064】

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。



【0065】

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、 $\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (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。 $\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ を用いることによって、経時の吐出精度の低下を特に高いレベルで抑制することができる。

【0066】

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法などを利用して中和剤の種類の特定制と定量を行う。そして、上述の方法により測定した酸価の値から、それぞ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。まず、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制と定量を行った。このようにして得られた中和剤の種類と定量値、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pH5.0~10.0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。

【0067】

〔合成方法〕

本発明のインクに用いるウレタン樹脂は、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（ポリオールや酸基含有ジオール）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以下の有機溶剤を使用してもよい。次いで、鎖延長剤や架橋剤を含む液体中にプレポリマーを添加し、鎖延長反応や架橋反応を行う。その後、所定の中和率となるように、2種類の中和剤を用いてプレポリマーの酸基を中和し、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。

#### 【0068】

##### 〔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。まず、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80,000rpm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。さらに、色材として顔料を用いたインクの場合、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、インクからも以下の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（固形分）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。

#### 【0069】

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（ $^1\text{H}$ -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、酸基含有ジオ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、ウレタン樹脂を熱分解ガスクロマトグラフィーにより分析しても、ポリイソシアネート、ポリオール、酸基含有ジオールなどの種類を確認することができる。また、カーボン核磁気共鳴分光法（ $^{13}\text{C}$ -NMR）により分析を行って、長鎖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。

#### 【0070】

##### （色材）

本発明のインクに用いる色材は、酸性染料、直接染料などの染料；無機顔料、有機顔料などの顔料；が挙げられ、複数を組み合わせて用いてもよい。顔料を用いる場合、その分散方式は、分散剤を必要としない自己分散顔料、分散剤を用いる樹脂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マーカー性を高めるためには、ウレタン樹脂と色材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、色材として顔料を用いる場合は、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。

#### 【0071】

インク中の色材の含有量（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。色材として顔料を用いる場合、上述のウレタン樹脂の含有量の好適な範囲（0.1質量％以上10.0質量％以下）に加えて、以下の質量比率を満たすことが特に好ましい。すなわち、インク全質量を基準とした、ウレタン樹脂の含有量（質量％）が、顔料の含有量（質量％）に対する質量比率で、0.05倍以上2.0倍以下であることが好ましい。質量比率が0.05倍未満であると、高いレベルの画像の耐マーカー性が十分に得られない場合があり、2.0倍超であると、高いレベルのインクの吐出安定性が十分に得られない場合がある。

#### 【0072】

また、本発明のインクは、色材を含有しないクリアインクであってもよい。このような

クリアインクは、色材を含有するインクにより記録された画像の上に重ねて付与することで、画像の耐マーカー性を高めるために使用することができる。

#### 【0073】

##### （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％以下であることが好ましい。

#### 【0074】

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。

#### 【0075】

##### （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。

#### 【0076】

##### （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。

#### 【0077】

##### ＜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、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。インクカートリッジの構造としては、インク収容部が、負圧によりインクを含浸した状態で保持する負圧発生部材を収容する負圧発生部材収容室、及び、負圧発生部材により含浸されない状態でインクを収容するインク収容室で構成されるものが挙げられる。また、上記のようなインク収容室を持たず、インクの全量を負圧発生部材により含浸した状態で保持する構成や、負圧発生部材を持たず、インクの全量を負圧発生部材により含浸されない状態で収容する構成のインク収容部としてもよい。さらに、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。

#### 【0078】

##### ＜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。

#### 【実施例】

#### 【0079】

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。

#### 【0080】

##### <ウレタン樹脂の合成>

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、ポリオール、及び酸基含有ジオールと、300.0部のメチルエチルケトンを入れ、窒素ガス雰囲気下、温度80 で6時間反応させた。次いで、表1に示す使用量の鎖延長剤を添加し、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。なお、ウレタン結合/ウレア結合のモル比率は、鎖延長剤の使用量によって調整した。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に示す使用量の中和剤を添加し、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(固形分)の含有量が20.0%である、ウレタン樹脂1~50を含む液体をそれぞれ得た。表2にウレタン樹脂の特性を示す。なお、表2には便宜上中和剤の種類(KOHやTEAなど)を示しているが、この場合、ウレタン樹脂の酸基は $K^+$ や $N^+H(CH_2CH_2OH)_3$ などのように、使用した中和剤に対応するカチオンによって中和されていることを意味する。

#### 【0081】

表1及び2における略称は以下の通りである。IPDI:イソホロンジイソシアネート、HDI:ヘキサメチレンジイソシアネート、H12MDI:4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、PPG:ポリプロピレングリコール(数平均分子量2,000)、PTMG:ポリテトラメチレングリコール(数平均分子量2,000)、PC:ポリカーボネートジオール(数平均分子量2,000)、PES:ポリエステルポリオール(数平均分子量2,000)、DMPA:ジメチロールプロピオン酸、DMBA:ジメチロールブタン酸、EDA:エチレンジアミン、KOH:水酸化カリウム、LiOH:水酸化リチウム、NaOH:水酸化ナトリウム、TEA:トリエタノールアミン、MonoEA:モノエチルアミン、DiMA:ジメチルアミン、TeEAC:塩化テトラエチルアンモニウム、NH<sub>4</sub>Cl:塩化アンモニウム、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>:硝酸アンモニウム、NH<sub>4</sub>OH:水酸化アンモニウム。

#### 【0082】



【表 1】

表1:ウレタン樹脂の合成に使用した成分

		ポリイソシアネート		ポリオール		酸基含有シオール		鎖延長剤		中和剤			
		種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)
ウレタン樹脂の番号	1	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	10.2	TEA	1.6
	2	HDI	47.0	PPG	124.1	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	10.2	TEA	1.6
	3	Hi 2MDI	70.1	PPG	101.0	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	10.2	TEA	1.6
	4	IPDI	60.5	PTMG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	10.2	TEA	1.6
	5	IPDI	60.2	PPG	107.9	DMBA	31.7	EDA	0.2	KOH	10.2	TEA	1.6
	6	IPDI	47.3	PPG	133.4	DMPA	19.1	EDA	0.2	KOH	6.8	TEA	1.1
	7	IPDI	113.3	PPG	19.7	DMPA	66.9	EDA	0.1	KOH	23.8	TEA	3.7
	8	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	9.0	TEA	1.6
	9	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	11.4	TEA	1.6
	10	IPDI	62.5	PPG	108.0	DMPA	28.7	EDA	0.8	KOH	10.2	TEA	1.6
	11	IPDI	61.8	PPG	108.9	DMPA	28.7	EDA	0.6	KOH	10.2	TEA	1.6
	12	IPDI	61.8	PPG	108.9	DMPA	28.7	EDA	0.6	KOH	10.2	TEA	1.6
	13	IPDI	61.1	PPG	108.8	DMPA	28.7	EDA	0.4	KOH	10.2	TEA	1.6
	14	IPDI	61.1	PPG	108.8	DMPA	28.7	EDA	0.4	KOH	10.2	TEA	1.6
	15	IPDI	60.1	PPG	111.1	DMPA	28.7	EDA	0.1	KOH	10.2	TEA	1.6
	16	IPDI	60.1	PPG	111.1	DMPA	28.7	EDA	0.1	KOH	10.2	TEA	1.6
	17	IPDI	60.0	PPG	111.3	DMPA	28.7	-	0.0	KOH	10.2	TEA	1.6
	18	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	10.7	TEA	0.3
	19	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	10.6	TEA	0.6
	20	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	6.0	TEA	12.8
	21	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	5.5	TEA	14.0
	22	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	10.2	MonoEA	0.5
	23	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	10.2	DiMA	0.5
	24	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	10.2	TeEAC	1.8
	25	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	10.2	NH4Cl	0.6
	26	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	10.2	NH4NO3	0.9
	27	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	LiOH	4.4	TEA	1.6
	28	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	NaOH	7.3	TEA	1.6
	29	IPDI	62.5	PPG	108.0	DMPA	28.7	EDA	0.8	NaOH	7.3	NH4OH	0.4
	30	IPDI	61.8	PPG	108.9	DMPA	28.7	EDA	0.6	NaOH	7.6	NH4OH	0.1
	31	IPDI	61.8	PPG	108.9	DMPA	28.7	EDA	0.6	NaOH	3.9	NH4OH	3.3
	32	IPDI	61.1	PPG	108.8	DMPA	28.7	EDA	0.4	NaOH	7.6	NH4OH	0.1
	33	IPDI	61.1	PPG	108.8	DMPA	28.7	EDA	0.4	NaOH	3.9	NH4OH	3.3
	34	IPDI	60.1	PPG	111.1	DMPA	28.7	EDA	0.1	NaOH	7.6	NH4OH	0.1
	35	IPDI	60.1	PPG	111.1	DMPA	28.7	EDA	0.1	NaOH	3.9	NH4OH	3.3
	36	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	NaOH	7.6	NH4OH	0.1
	37	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	NaOH	3.9	NH4OH	3.3
	38	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	NaOH	7.3	TEA	1.6
	39	IPDI	60.5	PC	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	10.2	TEA	1.6
	40	IPDI	60.5	PES	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	10.2	TEA	1.6
	41	IPDI	46.6	PPG	134.6	DMPA	18.6	EDA	0.2	KOH	6.6	TEA	1.0
	42	IPDI	113.9	PPG	18.6	DMPA	67.4	EDA	0.1	KOH	24.0	TEA	3.7
	43	IPDI	62.7	PPG	107.7	DMPA	28.7	EDA	0.9	KOH	10.2	TEA	1.6
	44	IPDI	66.6	PPG	102.6	DMPA	28.7	EDA	2.1	KOH	10.2	TEA	1.6
	45	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	-	0.0	TEA	28.7
	46	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	10.8	-	0.0
	47	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	8.9	TEA	1.6
	48	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	7.8	TEA	1.6
	49	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	10.7	TEA	0.3
	50	IPDI	60.5	PPG	110.6	DMPA	28.7	EDA	0.2	KOH	5.4	TEA	14.4

【 0 0 8 3 】

【表 2】

表2:ウレタン樹脂の特性

		中和率				酸価 (mgKOH/g)	ウレタン結合 /ウレタン結合 のモル比率
		全酸基の 中和率(%)	中和剤1	中和剤1の 中和率(%)	中和剤2	中和剤2の 中和率(%)	
ウレタン樹脂の番号	1	90	KOH	85	TEA	5	95.0/5.0
	2	90	KOH	85	TEA	5	95.0/5.0
	3	90	KOH	85	TEA	5	95.0/5.0
	4	90	KOH	85	TEA	5	95.0/5.0
	5	90	KOH	85	TEA	5	95.0/5.0
	6	90	KOH	85	TEA	5	40
	7	90	KOH	85	TEA	5	140
	8	80	KOH	75	TEA	5	60
	9	100	KOH	95	TEA	5	60
	10	90	KOH	85	TEA	5	60
	11	90	KOH	85	TEA	5	60
	12	90	KOH	85	TEA	5	60
	13	90	KOH	85	TEA	5	60
	14	90	KOH	85	TEA	5	60
	15	90	KOH	85	TEA	5	60
	16	90	KOH	85	TEA	5	60
	17	90	KOH	85	TEA	5	60
	18	90	KOH	89	TEA	1	60
	19	90	KOH	88	TEA	2	60
	20	90	KOH	50	TEA	40	60
	21	90	KOH	46	TEA	44	60
	22	90	KOH	85	MonoEA	5	60
	23	90	KOH	85	DiMA	5	60
	24	90	KOH	85	TeEAC	5	60
	25	90	KOH	85	NH4Cl	5	60
	26	90	KOH	85	NH4NO3	5	60
	27	90	LiOH	85	TEA	5	60
	28	90	NaOH	85	TEA	5	60
	29	90	NaOH	85	NH4OH	5	60
	30	90	NaOH	89	NH4OH	1	60
	31	90	NaOH	46	NH4OH	44	60
	32	90	NaOH	89	NH4OH	1	60
	33	90	NaOH	46	NH4OH	44	60
	34	90	NaOH	89	NH4OH	1	60
	35	90	NaOH	46	NH4OH	44	60
	36	90	NaOH	89	NH4OH	1	60
	37	90	NaOH	46	NH4OH	44	60
	38	90	NaOH	85	TEA	5	60
	39	90	KOH	85	TEA	5	60
	40	90	KOH	85	TEA	5	60
	41	90	KOH	85	TEA	5	39
	42	90	KOH	85	TEA	5	141
	43	90	KOH	85	TEA	5	60
	44	90	KOH	85	TEA	5	60
	45	90	-	0	TEA	90	60
	46	90	KOH	90	-	0	60
	47	79	KOH	74	TEA	5	60
	48	70	KOH	65	TEA	5	60
	49	90	KOH	89.1	TEA	0.9	60
	50	90	KOH	45	TEA	45	60

## 【0084】

&lt; 色材を含む液体の調製 &gt;

( 顔料分散液 1 )

20.0 g のカーボンブラック、11.0 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、スペクトラムメンブ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カリウムイオンに置換した後、顔料固形分の

濃度を調整して、顔料分散液 1 を得た。顔料分散液 1 には、カウンターイオンがカリウムである（（4 - アミノベンゾイルアミノ） - メタン - 1 , 1 - ジイル）ビスホスホン酸基が粒子表面に結合した自己分散顔料が含まれており、顔料の含有量は 10 . 0 % であった。

【 0 0 8 5 】

（ 顔料分散液 2 ）

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カリウムイオンに置換した後、顔料固形分の濃度を調整して、顔料分散液 2 を得た。顔料分散液 2 には、カウンターイオンがカリウムであるフタル酸基が粒子表面に結合した自己分散顔料が含まれており、顔料の含有量は 10 . 0 % であった。

【 0 0 8 6 】

（ 顔料分散液 3 ）

自己分散顔料を含む市販の顔料分散液（商品名「キャボジェット 470 Y」、キャボット製）を準備した。この自己分散顔料の顔料種は C . I . ピグメントイエロー 74 である。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カリウムイオンに置換した後、顔料固形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、フェニレン基とカウンターイオンがカリウムであるホスホン酸基とを有する官能基が粒子表面に結合した自己分散顔料が含まれており、顔料の含有量は 10 . 0 % であった。

【 0 0 8 7 】

（ 顔料分散液 4 ）

自己分散顔料を含む市販の顔料分散液（商品名「キャボジェット 450 C」、キャボット製）を準備した。この自己分散顔料の顔料種は C . I . ピグメントブルー 15 : 4 である。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カリウムイオンに置換した後、顔料固形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、フェニレン基とカウンターイオンがカリウムであるホスホン酸基とを有する官能基が粒子表面に結合した自己分散顔料が含まれており、顔料の含有量は 10 . 0 % であった。

【 0 0 8 8 】

（ 顔料分散液 5 ）

自己分散顔料を含む市販の顔料分散液（商品名「キャボジェット 465 M」、キャボット製）を準備した。この自己分散顔料の顔料種は C . I . ピグメントレッド 122 である。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カリウムイオンに置換した後、顔料固形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、フェニレン基とカウンターイオンがカリウムであるホスホン酸基とを有する官能基が粒子表面に結合した自己分散顔料が含まれており、顔料の含有量は 10 . 0 % であった。

【 0 0 8 9 】

（ 顔料分散液 6 ）

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 r p m 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た後、高圧容器に移し、圧力 3 . 0 M P a で加圧した後、オゾン濃度が 100 p p m 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

ターイオンをカリウムイオンに置換した後、顔料固形分の濃度を調整して、顔料分散液 6 を得た。顔料分散液 6 には、カウンターイオンがカリウムであるカルボン酸基が粒子表面に結合した自己分散顔料が含まれており、顔料の含有量は 10.0% であった。

#### 【0090】

(顔料分散液 7)

カーボンブラック 10.0 g、20.0 g (固形分) 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% 水酸化カリウム水溶液で中和したものをを用いた。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 (富士フイルム製) 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、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 10.0%、水溶性樹脂の含有量は 20.0% であった。

#### 【0091】

(染料水溶液 1)

C.I. フードブラック 2 を含む市販の染料水溶液 (三菱化学製) を準備した。イオン交換処理を行い、染料のアニオン性基のカウンターイオンをカリウムイオンに置換した後、染料固形分の濃度を調整して、染料水溶液 1 を得た。染料水溶液 1 にはカウンターイオンがカリウムである C.I. フードブラック 2 が含まれており、染料の含有量は 10.0% であった。

#### 【0092】

(染料水溶液 2)

スルホン化銅フタロシアニン染料を含む市販の染料水溶液 (商品名「Project Cyan 1」、富士フイルム製) を準備した。イオン交換処理を行い、染料のアニオン性基のカウンターイオンをカリウムイオンに置換した後、染料固形分の濃度を調整して、染料水溶液 2 を得た。染料水溶液 2 にはカウンターイオンがカリウムであるスルホン化銅フタロシアニン染料が含まれており、染料の含有量は 10.0% であった。

#### 【0093】

<インクの調製>

(実施例 1 ~ 47、及び比較例 1 ~ 12)

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 μm のミクロフィルタ (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、アセチレノール E 100 は川研ファインケミカル製のノニオン性界面活性剤 (アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物) である。なお、実施例 10 のインクには色材を含む液体を使用せず、その代りにイオン交換水を 70.7% とした。

- ・色材を含む液体 (表 3 及び 4 に示す種類) : 40.0%
- ・ウレタン樹脂を含む液体 (ウレタン樹脂の番号を表 3 及び 4 に示す) : 10.0%
- ・グリセリン : 9.0%
- ・ジエチレングリコール : 5.0%
- ・トリエチレングリコール : 5.0%
- ・アセチレノール E 100 : 0.3%
- ・イオン交換水 : 30.7%。

#### 【0094】

(比較例 13 及び 14)

比較例 7 のインクに、少量の水酸化カリウムを添加して pH 調整を行ったものを比較例 13 のインクとした。また、比較例 8 のインクに、少量のトリエタノールアミンを添加して pH 調整を行ったものを比較例 14 のインクとした。なお、比較例 13 及び 14 のインクはアルカリ金属イオン及びアンモニウム系イオンを含有する。しかし、ウレタン樹脂の酸基は、アルカリ金属イオン及びアンモニウム系イオンのいずれか一方のみによって中和されており、他方のイオンはインクに添加されているだけであり、ウレタン樹脂の酸基を

10

20

30

40

50

中和しているものではない。

【 0 0 9 5 】

( 比較例 1 5 )

アクリル樹脂 ( 商品名「ジョンクリル 5 8 6」、B A S F 製、酸価 1 0 8 m g K O H / g ) の酸基の 8 5 % を水酸化カリウム、5 % をトリエタノールアミンで中和した。そして、適量のイオン交換水を添加して、樹脂の含有量が 2 0 . 0 % であるアクリル樹脂 1 を含む液体を調製した。そして、ウレタン樹脂 1 を含む液体を、上記で得られたアクリル樹脂 1 を含む液体に変更した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 5 のインクを調製した。

【 0 0 9 6 】

( 比較例 1 6 )

アクリル樹脂 ( 商品名「ジョンクリル 5 8 6」、B A S F 製、酸価 1 0 8 m g K O H / g ) の酸基の 9 0 % を水酸化カリウムで中和した。そして、適量のイオン交換水を添加して、樹脂の含有量が 2 0 . 0 % であるアクリル樹脂 2 を含む液体を調製した。そして、ウレタン樹脂 2 を含む液体を、上記で得られたアクリル樹脂 2 を含む液体に変更した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 6 のインクを調製した。

【 0 0 9 7 】

< 評価 >

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「P I X U S i P 3 1 0 0」、キヤノン製) に搭載した。本実施例においては、1 / 6 0 0 インチ × 1 / 6 0 0 インチの単位領域に、1 滴当たりの質量が 2 8 n g ± 1 0 % であるインク滴を 1 滴付与する条件で記録したベタ画像の記録デューティを 1 0 0 % と定義する。記録条件は、温度：2 3 、相対湿度：5 5 % 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 A、) 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。

【 0 0 9 8 】

( 耐マーカー性 )

上記のインクジェット記録装置を用いて、普通紙 ( 商品名「P P C 用紙 G F - 5 0 0」、キヤノン製) に、太さ 1 / 1 0 インチの縦罫線を記録して記録物を得た。記録の 5 分後及び 1 日後にそれぞれ、記録物の縦罫線上に黄色のラインマーカー ( 商品名「O P T E X 2」、ゼブラ製) を用いてマーキングし、これに続いて同じラインマーカーで同じ普通紙の非記録部分にマーキングを行った。その後、ラインマーカーのペン先と、非記録部分に行ったマーキングの汚れ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耐マーカー性の評価を行った。なお、画像の耐マーカー性が低い場合、縦罫線上にマーキングを行うと、画像部分の色材がペン先に移って汚れが生じ、その汚れがひどい場合には非記録部分に行ったマーキングに汚れが移りやすくなる。また、記録から時間が経過するにつれて画像が記録媒体に定着していくため、記録後の経過時間が短いほうが耐マーカー性は低くなりやすい。

A : 5 分後及び 1 日後のいずれにおいてもペン先の汚れが少しあったが、非記録部分に行ったマーキングに汚れがほとんどなかった

B : 5 分後においてペン先の汚れがあったが、非記録部分に行ったマーキングに目立たない汚れがあり、1 日後においてはペン先の汚れが少しあったが、非記録部分に行ったマーキングに汚れがほとんどなかった

C : 5 分後及び 1 日後のいずれにおいてもペン先の汚れがひどく、非記録部分に行ったマーキングに汚れが移っていた。

【 0 0 9 9 】

( 吐出安定性 )

上記のインクジェット記録装置を用いて、A 4 サイズの普通紙 ( 商品名「P P C 用紙 G F - 5 0 0」、キヤノン製) に、記録デューティが 1 0 0 % である、1 9 c m × 2 6 c m のベタ画像を 1 0 枚分記録して記録物を得た。得られた 1 0 枚目の記録物におけるベタ画

像を目視で確認して、以下に示す評価基準にしたがって吐出安定性の評価を行った。

A：吐出が安定に行われており、ベタ画像に白すじやかすれは生じていなかった

B：吐出は安定に行われていたが、ベタ画像に若干の白すじやかすれが生じていた

C：吐出が不安定であり、ベタ画像に白すじやかすれが多く生じていた。

【0100】

(吐出精度〔初期〕)

上記のインクジェット記録装置を用いて、A4サイズの普通紙(商品名「PPC用紙GF-500」、キヤノン製)に、記録デューティが100%である、19cm×26cmのベタ画像を2枚分記録した後、30分間記録を行わず、その後再び同様のベタ画像を2枚記録する工程を1サイクルとした。このサイクルを10回繰り返し行った後、「PIXUS iP3100」のノズルチェックパターンを1枚記録した。得られたノズルチェックパターンを目視で確認し、また、上記の記録後の記録ヘッドの吐出口面における付着物の状態を顕微鏡で観察して、以下に示す評価基準にしたがって吐出精度(初期)の評価を行った。なお、この評価には、調製後、常温(25℃)で1週間載置したインクを用いた。

10

A：付着物がごくわずかにあったが、ノズルチェックパターンに乱れはなかった

B：付着物が少しあり、ノズルチェックパターンにも若干の乱れがあった

C：付着物が多くあり、ノズルチェックパターンにも顕著な乱れがあった。

【0101】

(吐出精度〔経時〕)

20

温度70℃の環境で2週間載置したインクを用いること以外は、吐出精度(初期)と同様の操作を行い、以下に示す評価基準にしたがって吐出精度(経時)の評価を行った。

AA：付着物がごくわずかにあったが、ノズルチェックパターンに乱れはなく、かつ、吐出精度(初期)と比較しても同等レベルの吐出精度を維持していた

A：付着物がごくわずかにあったが、ノズルチェックパターンにほとんど乱れがなく、かつ、吐出精度(初期)と比較すると若干の低下はあるものの、ほぼ同等レベルの吐出精度を維持していた

B：付着物が少しあり、ノズルチェックパターンにも若干の乱れがあった

C：付着物が多くあり、ノズルチェックパターンにも顕著な乱れがあった。

【0102】

30

なお、実施例10のインクは色材を含まないため、以下のようにして評価を行った。耐マーカ性性は、比較例1のインクを用いて記録したベタ画像の上に実施例10のインクを重ねて付与するパターンの画像を用いて、上記と同様の手順と評価基準で評価を行った。吐出安定性、吐出精度(初期・経時)は、吐出の状態を見やすくするために、記録媒体としてOHPフィルム(CG3410;住友スリーエム製)を用いた以外は上記と同様の手順と評価基準で評価を行った。

【0103】

【表 3】

表3: インクの組成、評価結果

		インクの組成		評価結果			
		ウレタン樹脂 の番号	色材を含む 液体の種類	耐マーカ-性	吐出 安定性	吐出精度 (初期)	吐出精度 (経時)
実施例	1	1	顔料分散液1	A	A	A	AA
	2	1	顔料分散液2	A	A	A	AA
	3	1	顔料分散液3	A	A	A	AA
	4	1	顔料分散液4	A	A	A	AA
	5	1	顔料分散液5	A	A	A	AA
	6	1	顔料分散液6	A	A	A	AA
	7	1	顔料分散液7	A	A	A	AA
	8	1	染料水溶液1	A	A	A	AA
	9	1	染料水溶液2	A	A	A	AA
	10	1	—	A	A	A	AA
	11	2	顔料分散液1	A	A	A	AA
	12	3	顔料分散液1	A	A	A	AA
	13	4	顔料分散液1	A	A	A	AA
	14	5	顔料分散液1	A	A	A	AA
	15	6	顔料分散液1	A	A	A	AA
	16	7	顔料分散液1	A	A	A	AA
	17	8	顔料分散液1	A	A	A	AA
	18	9	顔料分散液1	A	A	A	AA
	19	10	顔料分散液1	A	A	B	A
	20	11	顔料分散液1	A	A	B	A
	21	12	顔料分散液1	A	A	A	A
	22	13	顔料分散液1	A	A	A	A
	23	14	顔料分散液1	A	A	A	AA
	24	15	顔料分散液1	A	A	A	AA
	25	16	顔料分散液1	B	A	A	AA
	26	17	顔料分散液1	B	A	A	AA
	27	18	顔料分散液1	A	A	A	A
	28	19	顔料分散液1	A	A	A	AA
	29	20	顔料分散液1	A	A	A	AA
	30	21	顔料分散液1	A	B	A	AA
	31	22	顔料分散液1	A	A	A	A
	32	23	顔料分散液1	A	A	A	A
	33	24	顔料分散液1	A	A	A	A
	34	25	顔料分散液1	A	A	A	A
	35	26	顔料分散液1	A	A	A	A
	36	27	顔料分散液1	A	B	A	AA
	37	28	顔料分散液1	A	B	A	AA
	38	29	顔料分散液1	A	B	B	B
	39	30	顔料分散液1	A	B	B	B
	40	31	顔料分散液1	A	B	B	B
	41	32	顔料分散液1	A	B	A	B
	42	33	顔料分散液1	A	B	A	B
	43	34	顔料分散液1	B	B	A	B
	44	35	顔料分散液1	B	B	A	A
	45	36	顔料分散液1	A	B	A	A
	46	37	顔料分散液1	A	B	A	A
	47	38	顔料分散液1	A	B	A	AA

【 0 1 0 4 】

【表 4】

表4: インクの組成、評価結果

		インクの組成		評価結果			
		ウレタン樹脂 の番号	色材を含む 液体の種類	耐マーカ-性	吐出 安定性	吐出精度 (初期)	吐出精度 (経時)
比較例	1	39	顔料分散液1	C	C	A	AA
	2	40	顔料分散液1	C	C	A	AA
	3	41	顔料分散液1	A	C	A	AA
	4	42	顔料分散液1	C	A	A	AA
	5	43	顔料分散液1	A	A	C	C
	6	44	顔料分散液1	A	A	C	C
	7	45	顔料分散液1	A	C	A	AA
	8	46	顔料分散液1	A	A	A	C
	9	47	顔料分散液1	A	C	A	AA
	10	48	顔料分散液1	A	C	A	AA
	11	49	顔料分散液1	A	A	A	C
	12	50	顔料分散液1	A	C	A	AA
	13	45	顔料分散液1	A	C	A	AA
	14	46	顔料分散液1	A	A	A	C
	15	-	顔料分散液1	C	A	B	B
	16	-	顔料分散液1	C	A	B	B



---

フロントページの続き

(72)発明者 椎葉 賢一

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 青鹿 喜芳

(56)参考文献 特開2012-214713(JP,A)

特開2012-214714(JP,A)

米国特許出願公開第2012/0249663(US,A1)

特開2011-144354(JP,A)

米国特許出願公開第2012/0256984(US,A1)

特開2008-24733(JP,A)

特開平10-67958(JP,A)

米国特許出願公開第2008/0207811(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00 - 11/54

B41J 2/01

B41M 5/00