

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6759074号  
(P6759074)

(45) 発行日 令和2年9月23日(2020.9.23)

(24) 登録日 令和2年9月4日(2020.9.4)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 11/38	(2014.01)
B41M 5/00	(2006.01)
B41J 2/01	(2006.01)
	C09D 11/38
	B41M 5/00
	B41J 2/01
	120
	501

請求項の数 16 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2016-227406 (P2016-227406)
(22) 出願日	平成28年11月24日 (2016.11.24)
(65) 公開番号	特開2017-119832 (P2017-119832A)
(43) 公開日	平成29年7月6日 (2017.7.6)
審査請求日	令和1年11月20日 (2019.11.20)
(31) 優先権主張番号	特願2015-255628 (P2015-255628)
(32) 優先日	平成27年12月28日 (2015.12.28)
(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2015-255630 (P2015-255630)
(32) 優先日	平成27年12月28日 (2015.12.28)
(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	100098707 弁理士 近藤 利英子
(74) 代理人	100135987 弁理士 菅野 重慶
(74) 代理人	100168033 弁理士 竹山 圭太
(72) 発明者	山下 佳久 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	根岸 ゆう子 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】

自己分散顔料を含有するインクジェット用の水性インクであって、芳香族スルフィン酸又はその塩、及び芳香族スルホン酸又はその塩を含有することを特徴とする水性インク。

## 【請求項 2】

前記自己分散顔料が、顔料の粒子表面に他の原子団を介してアニオン性基が結合した自己分散顔料である請求項1に記載の水性インク。

## 【請求項 3】

前記自己分散顔料が、顔料の粒子表面にフタル酸基が結合した自己分散顔料である請求項1又は2に記載の水性インク。

## 【請求項 4】

前記自己分散顔料の表面電荷量 (mmol/g) が、0.025mmol/g以上1.000mmol/g以下である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の水性インク。

## 【請求項 5】

前記芳香族スルフィン酸又はその塩に由来するスルフィン酸基の濃度 (mmol/kg) が、0.05mmol/kg以上3.50mmol/kg以下である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の水性インク。

## 【請求項 6】

前記芳香族スルホン酸又はその塩に由来するスルホン酸基の濃度 (mmol/kg) が

10

20

、0.25 mmol/kg 以上 15.00 mmol/kg 以下である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 7】

前記芳香族スルホン酸又はその塩に由来するスルホン酸基の濃度 (mmol/kg) が、前記芳香族スルフィン酸又はその塩に由来するスルフィン酸基の濃度 (mmol/kg) に対するモル比率で、5.0 倍以上 50.0 倍以下である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 8】

前記芳香族スルフィン酸又はその塩の芳香族基の炭素数が、6 以上 10 以下である請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

10

【請求項 9】

前記芳香族スルフィン酸又はその塩が、ベンゼンスルフィン酸、p-トルエンスルフィン酸、1-ナフタレンスルフィン酸、2-ナフタレンスルフィン酸、及びこれらの塩のいずれかである請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 10】

前記芳香族スルホン酸又はその塩の芳香族基の炭素数が、6 以上 10 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。

【請求項 11】

前記芳香族スルホン酸又はその塩が、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、及びこれらの塩のいずれかである請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

20

【請求項 12】

前記自己分散顔料の顔料種が、カーボンブラックである請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

【請求項 13】

前記自己分散顔料の含有量（質量%）が、インク全質量を基準として、0.10 質量% 以上 15.00 質量% 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】

さらに、(i) アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、及び有機アンモニウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のカチオン、及び、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、C<sub>1</sub>O<sup>-</sup>、ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、HCOO<sup>-</sup>、(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>、COOH(COO<sup>-</sup>)、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、及び H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアニオンが結合して構成される塩、及び、(ii) 比誘電率が 3.2 以下の水溶性有機溶剤、の少なくとも一方を含有する請求項 1 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の水性インク。

30

【請求項 15】

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、

40

前記インクが、請求項 1 乃至 14 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 16】

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 14 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】

50

**【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、技術の進化によりインクジェット記録装置の記録速度が飛躍的に高まっており、レーザー記録装置の代替としてビジネス文書印刷の分野にも徐々に導入されている。インクジェット記録装置で普通紙などの記録媒体に画像を記録する際に用いるテキスト用インクとしては、光学濃度の高さを考慮して、自己分散顔料を色材として含有する水性インクが主に用いられている。

**【0003】**

10

水性インクは液媒体として水を含有するため、環境面でのメリットがある一方、水は微量ながら酸素を溶解するため、インクが大気と接触していると、経時的に酸素がインクに取り込まれる。インクに取り込まれた酸素によりインクの構成材料が酸化されると、不要な官能基が生成したり、分解反応が生じたりして、インクの物性が変動してしまうという問題があった。インクの物性が変動すると、記録される画像が当初想定していた性能を維持できないというような影響が生ずることがある。

**【0004】**

構成材料の酸化により発生する課題に対しては、従来、各種の添加剤をインクに配合することが検討されている。例えば、保存安定性を高めるべく、酸化防止剤を配合した染料インクが提案されている（特許文献1）。また、非水性インクに用いる分散樹脂の酸化を抑制すべく、酸化防止剤を配合することが提案されている（特許文献2）。さらに、画像の耐光性を向上すべく、酸化防止剤と紫外線吸収剤を併用した組成物が提案されている（特許文献3）。

20

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0005】**

【特許文献1】特開昭63-139962号公報

【特許文献2】特開2005-290035号公報

【特許文献3】特開2000-034433号公報

**【発明の概要】**

30

**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

しかし、本発明者らの検討の結果、自己分散顔料を色材として用いた水性インクの場合、従来有効であるとされていた酸化防止剤などの添加剤は、必ずしも有効ではないことが判明した。

**【0007】**

したがって、本発明の目的は、自己分散顔料を色材として含有しながらも、保存後においても高品質の画像を記録することが可能な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。

40

**【課題を解決するための手段】****【0008】**

上記の目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明によれば、自己分散顔料を含有するインクジェット用の水性インクであって、芳香族スルフィン酸又はその塩、及び芳香族スルホン酸又はその塩を含有することを特徴とする水性インクが提供される。

**【発明の効果】****【0009】**

本発明によれば、自己分散顔料を色材として含有しながらも、保存後においても高品質の画像を記録することが可能な水性インクを提供することができる。また、本発明によれ

50

ば、この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】

【0010】

【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。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。なお、本発明においては、塩や塩型のアニオン性基は、インク中でイオンに解離して存在し得るが、便宜上、「塩」や「アニオン性基」と表現する。また、自己分散顔料及びインクジェット用の水性インクのことを、単に「顔料」と「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)における値である。また、本発明のインクは水性インクであるので、本発明における「mmol/kg」の単位は、インクの比重を「1g/mL」として算出している。

【0012】

本発明者らは、自己分散顔料を色材として用いた場合であっても、(1)芳香族スルフィン酸又はその塩、及び(2)芳香族スルホン酸又はその塩をインクに含有させることにより、酸化によるインクの物性変動が抑制されることを見出した。このような効果が得られるメカニズムについて、本発明者らは以下のように推測している。

【0013】

芳香族スルフィン酸及びその塩は、一般的に酸化防止剤として機能する化合物である。酸化防止剤は、インクに溶け込んだ酸素を除去し、インクの構成材料の酸化を抑制する。このような作用自体は、フェノール系の酸化防止剤などの一般的な酸化防止剤と同様である。一方、インクジェット用のインクの色材として用いる自己分散顔料は、原料である顔料が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の超微粒子であるので、その表面積は極めて大きい。さらに、顔料粒子の表面構造は複雑であるため、顔料は酸化防止剤を吸着する能力を有している。酸化防止剤がインク中で本来の機能を効率的に発揮するためには、酸化防止剤が顔料の粒子表面に吸着されず、インク中に遊離した状態で存在する方が好ましい。すなわち、酸化防止剤は顔料の粒子表面よりもインク中に遊離した状態で存在する方が安定であるような、高い水溶性を有することが求められる。水溶性の高い酸化防止剤としては、亜硫酸ナトリウムやアスコルビン酸などが知られている。しかし、これらの酸化防止剤はガス成分の発生や熱安定性などの課題があるため、インクジェット用のインクに利用することは困難である。これに対して、芳香族スルフィン酸及びその塩は水溶性が高く、熱的にも安定である。

【0014】

しかし、検討の結果、芳香族スルフィン酸又はその塩のみをインクに含有させても、酸化を抑制する効果は不十分であることがわかった。その理由について、本発明者らは以下のように推測している。芳香族スルフィン酸及びその塩は、不均化しやすいといった特徴を有する化合物である。芳香族スルフィン酸及びその塩は、2分子間で酸化還元反応を起こし、1分子の芳香族スルフェン酸と1分子の芳香族スルホン酸を生成する。このように不均化すると、酸化防止剤としての有効成分である芳香族スルフィン酸及びその塩が消費されてしまい、所望とする酸化抑制効果が得られなくなると考えられる。

【0015】

このような状況下、本発明者らがさらに検討したところ、(1)芳香族スルフィン酸又はその塩に加えて、さらに(2)芳香族スルホン酸又はその塩をインクに含有させることで、所望とする酸化抑制効果が得られることが判明した。芳香族スルホン酸及びその塩を予めインクに含有させておくことで、芳香族スルフィン酸及びその塩が消失しない方向へと不均化の平衡を制御することが可能になったと考えられる。

10

20

30

40

50

## 【0016】

さらに、一般的な酸化防止剤の添加量と比べて、極めて少量の芳香族スルフィン酸又はその塩を添加した場合であっても十分な酸化抑制効果が得られることが判明した。これは、芳香族スルフィン酸及びその塩がインクに溶け込んだ酸素を除去しているのではなく、酸素を不活性化しているためであると本発明者らは推測している。通常、インクに溶け込んだ酸素が消費されると、飽和濃度となるまで新たな酸素が溶け込むので、酸化防止剤は継続的に消費される。しかし、インクに溶け込んだ酸素が消費されず、新たな酸素も溶け込まないため、芳香族スルフィン酸又はその塩を添加量が少量であっても十分な効果が得られたと考えられる。また、芳香族スルフィン酸及びその塩は、一般的な酸化防止剤のなかでも、酸化防止能力が比較的低い部類に属する。この点が有効に作用し、酸素の除去ではなく不活性化という特有の効果をもたらしたものと考えられる。10

## 【0017】

以上のように、本発明のインクは、自己分散顔料を色材として用いたインクであるため、染料や樹脂分散顔料を用いたインクでは達成困難な、ビジネス文書などに要求される優れた光学濃度に対する要求に応えることができる。さらに、酸化抑制効果を發揮する特定の成分を含有させたインクであるため、自己分散顔料の物性変動も抑制され、保存後においても高品質の画像を記録することが可能になったものと考えられる。

## 【0018】

## &lt;水性インク&gt;

本発明の水性インクは、自己分散顔料、芳香族スルフィン酸又はその塩、及び芳香族スルホン酸又はその塩を含有するインクジェット用の水性インクである。なお、本発明のインクは、いわゆる「硬化型インク」である必要はない。したがって、本発明のインクは、外部エネルギーの付加により重合しうる重合性モノマーなどの化合物を含有しなくてもよい。以下、本発明のインクを構成する各成分やインクの物性について詳細に説明する。20

## 【0019】

## (自己分散顔料)

本発明のインクに含有させる自己分散顔料は、顔料の粒子表面に官能基が結合しているものであり、より具体的には、顔料の粒子表面に直接又は他の原子団を介してアニオン性基が結合しているものである。

## 【0020】

## (官能基)

顔料の粒子表面に結合する官能基は、アニオン性基、又は他の原子団とアニオン性基とが結合した基である。アニオン性基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基などを挙げることができる。これらのアニオン性基は塩を形成していてもよい。アニオン性基が塩を形成している場合、これらの各基のプロトンの少なくとも1つがカチオンに置換されている。カチオンとしては、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、及び有機アンモニウムイオンなどを挙げることができる。アルカリ金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのイオンを挙げることができる。有機アンモニウムイオンとしては、モノ乃至トリアルキルアミンなどの脂肪族アミン；モノ乃至トリアルカノールアミンなどの脂肪族アルコールアミンのカチオンやその塩を挙げができる。アニオン性基は、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩型、又はアンモニウム塩型であることが特に好ましい。40

## 【0021】

他の原子団としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基などのアルケレン基；フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基、フェナントレニレン基、ビフェニレン基などのアリーレン基；ピリジレン基、イミダゾリレン基、ピラゾリレン基、ピリジニレン基、チエニレン基、チアゾリレン基などのヘテロアリーレン基；カルボニル基；カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、リン酸エステル基、ホスホン酸エステル基などのエステル基；イミノ基；アミド基；スルホニル基；エーテル基などを挙げができる。また、これらの基を組み合わせた基であってもよい。顔料の粒子表面にアニオン性基50

が直接結合した自己分散顔料よりも、顔料の粒子表面に他の原子団を介してアニオン性基が結合した自己分散顔料を用いることが好ましい。顔料の粒子表面が多様な環境を有しているために、粒子表面に直接結合したアニオン性基も多様な性質を持つこととなり、容易に酸化を受けやすい状態となっているアニオン性基が生成されやすい。このため、顔料の粒子表面にアニオン性基が直接結合した自己分散顔料は、結果として、酸化を受けやすい自己分散顔料となる場合があるためである。加えて、顔料の粒子表面に他の原子団を介してアニオン性基が結合した自己分散顔料は、記録される画像の光学濃度をさらに向上させることができるというメリットもあるため、好適に使用することができる。

#### 【0022】

自己分散顔料は、顔料の粒子表面に他の原子団を介してアニオン性基が結合した自己分散顔料であることが好ましい。なかでも、顔料の粒子表面に結合している官能基が、フタル酸基であることが特に好ましい。

#### 【0023】

##### 〔顔料種と物性値〕

自己分散顔料を構成する顔料（顔料種）としては、例えば、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を用いることができる。なかでも、カーボンブラックや有機顔料を用いることが好ましく、他の顔料に比して粒子表面の反応活性点がより多く、官能基の導入量を高めやすいため、カーボンブラックを用いることが特に好ましい。カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラックなどいずれのカーボンブラックも使用することができる。

#### 【0024】

カーボンブラックのD B P吸油量は、50 mL / 100 g以上200 mL / 100 g以下であることが好ましい。なかでも、120 mL / 100 g以上170 mL / 100 g以下であることがさらに好ましく、120 mL / 100 g以上150 mL / 100 g以下であることが特に好ましい。カーボンブラックのD B P吸油量は、J I S K 6 2 2 1やA S T M D 2 4 1 4に準拠した方法により測定することができる。これらの方法は、100 gのカーボンブラックに搅拌下でフタル酸ジブチルを滴下し、トルクが最大となった時点でのフタル酸ジブチルの添加量を測定する方法である。

#### 【0025】

B E T法によるカーボンブラックの比表面積は、100 m<sup>2</sup> / g以上600 m<sup>2</sup> / g以下であることが好ましい。カーボンブラックのB E T法による比表面積は、J I S K 6 2 1 7やA S T M D 6 5 5 6などに準拠した方法により測定することができる。これらの方法は、脱気したカーボンブラックを液体窒素に浸漬し、平衡に至った際のカーボンブラックの粒子表面に吸着している窒素量を測定する方法である。

#### 【0026】

カーボンブラックの一次粒子径は、10 nm以上40 nm以下であることが好ましい。カーボンブラックは、通常、複数の一次粒子がブドウの房のように立体的に連なった状態で存在する。一次粒子径とは、1つの粒子を形成する最小単位のカーボンブラック（一次粒子）の粒子径を意味する。カーボンブラックの一次粒子径は、透過型又は走査型の電子顕微鏡により、粒子を形成する最小単位のカーボンブラックの粒子径を100点程度観察して測定し、その算術平均値として求めることができる。

#### 【0027】

カーボンブラックの平均粒子径は、50 nm以上200 nm以下であることが好ましい。カーボンブラックの平均粒子径とは、通常存在する形態としてのカーボンブラックの粒子径を意味する。本発明においては、体積基準の粒子径分布の50%累積値 [ D<sub>50</sub> ( nm ) ] として、動的光散乱方式の粒度分布測定装置などを用いて測定することができる。

#### 【0028】

また、有機顔料の一次粒子径は、50 nm以上150 nm以下であることが好ましい。さらに、有機顔料の平均粒子径は、50 nm以上250 nm以下であることが好ましい。

10

20

30

40

50

有機顔料の一次粒子径及び平均粒子径の定義は、いずれもカーボンブラックの一次粒子径及び平均粒子径の定義と同様である。

#### 【0029】

コロイド滴定による表面電荷量の測定は、顔料の粒子径が極端に大きすぎる場合や小さすぎる場合には、その影響を受けることがある。測定精度を高めつつ、インクジェット用のインクとしての吐出特性を高いレベルで得るために、顔料の平均粒子径 ( $D_{50}$ ) が 60 nm 以上 120 nm 以下であることが好ましい。また、顔料の  $D_{90}$  ( 体積基準の粒子径分布の 90 % 累積値 ) は、100 nm 以上 300 nm 以下であることが好ましい。

#### 【0030】

##### 〔含有量〕

10

インク中の自己分散顔料の含有量 ( 質量 % ) は、インク全質量を基準として、0.10 質量 % 以上 15.00 質量 % 以下であることが好ましく、1.00 質量 % 以上 10.00 質量 % 以下であることがさらに好ましい。

#### 【0031】

##### 〔自己分散顔料の製造方法〕

自己分散顔料の製造方法は、酸化タイプと表面修飾タイプに大別される。本発明の水性インクに用いる自己分散顔料は、どのような方法によって製造された自己分散顔料であってもよい。

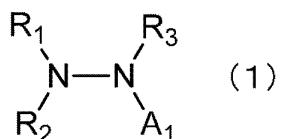
#### 【0032】

酸化タイプの自己分散顔料の製造方法としては、次亜塩素酸などの酸化剤を用いて顔料を酸化する方法；水中でオゾンを用いて顔料を酸化する方法；及びオゾン処理の後に酸化剤により顔料を酸化する方法などを挙げることができる。また、表面修飾タイプの自己分散顔料の製造方法としては、ジアゾニウム塩を生じさせうる化合物、ジアゼン化合物、置換トリアジン化合物、又はアニオン性基を有する化合物を処理剤として用いて、顔料を化学的に処理する方法を挙げることができる。処理剤として用いられる上記のアニオン性基を有する化合物としては、下記一般式 (1)、(2)、及び (3) で表される化合物などがある。但し、酸化によって自己分散顔料を製造する場合、顔料の粒子表面を酸化する過程でアルデヒドやケトンなどの酸化されやすい官能基が生じやすい。このため、表面修飾タイプの製造方法により得られる自己分散顔料を用いることが好ましい。特に、この方法は、顔料の粒子表面に他の原子団を介してアニオン性基が結合した自己分散顔料を効率よく製造し得る観点からも好適である。

20

30

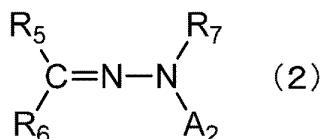
#### 【0033】



(前記一般式 (1) 中、  $R_1$ 、  $R_2$ 、 及び  $R_3$  は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基、カルボン酸エステル基、又は  $-S(=O)_2-R_4$  を表し、  $R_1$ 、  $R_2$ 、 及び  $R_3$  の全てが同時に水素原子となることはない。  $R_4$  は、ヒドロキシ基、又は脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基を表す。  $A_1$  は、カルボン酸基；スルホン酸基；リン酸基；ホスホン酸基；又は脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基に、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、及びホスホン酸基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の親水性基が置換した基を表す)

40

#### 【0034】

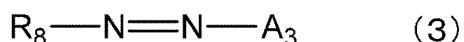


(前記一般式 (2) 中、  $R_5$  及び  $R_6$  は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基及び芳香族

50

基の少なくとも一方を有する基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アシリル基、カルボン酸エステル基、アリールオキシ基、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、又はホスホン酸基を表し、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>が同時に水素原子となることはない。R<sub>7</sub>は、水素原子、脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基、又はカルボン酸エステル基を表す。A<sub>2</sub>は、カルボン酸基；スルホン酸基；リン酸基；ホスホン酸基；又は脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基に、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、及びホスホン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の親水性基が置換した基を表す）

## 【0035】



10

（前記一般式（3）中、R<sub>8</sub>は、シアノ基；又はエステル基、エーテル基、チオエーテル基、ケトン基、及びスルホニル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基と、脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基と、が結合した原子団を表し、A<sub>3</sub>は、脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基に、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、及びホスホン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の親水性基が置換した基を表す）

## 【0036】

一般式（1）、（2）、及び（3）における脂肪族基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基を挙げることができる。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基は、直鎖、分岐鎖、及び環状のいずれであってもよい。直鎖及び分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基の炭素数は1乃至12程度であることが好ましい。また、環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基は、単環及び複合環のいずれであってもよく、環を構成する元素数は3乃至8程度であることが好ましい。脂肪族基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの直鎖飽和アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、2-エチルヘキシル基などの分岐鎖飽和アルキル基；エテニル基、プロペニル基、ブテニル基などのアルケニル基；エチニル基、プロピニル基、ブチニル基などのアルキニル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの環状脂肪族基；などを挙げることができる。脂肪族基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子；ヒドロキシ基；などの置換基を有していてもよい。

20

## 【0037】

一般式（1）、（2）、及び（3）における芳香族基としては、アリール基、ヘテロアリール基を挙げることができる。アリール基やヘテロアリール基は、単環及び複合環のいずれであってもよく、環を構成する元素数は3乃至8程度であることが好ましい。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ビフェニル基などを挙げることができる。また、ヘテロアリール基としては、ピリジル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジニル基、チエニル基、チアゾリル基などを挙げることができる。これらのなかでも、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントレニル基、ビフェニル基、ピリジニル基などが好ましく、フェニル基、ナフチル基などがさらに好ましい。

30

## 【0038】

一般式（1）、（2）、及び（3）における脂肪族基及び芳香族基を有する基としては、上記で挙げたような各基が直接、又は、-O-、-NH-、-CO-、-COO-、-CONH-、-N=N-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-などの一般的なリンカー構造を介して結合した基を挙げができる。官能基の親水性を高めるためには、脂肪族基及び芳香族基を有する基に、リンカー構造を持たせることがさらに好ましい。

40

## 【0039】

一般式（1）及び（2）におけるカルボン酸エステル基は、カルボン酸のエステル結合-C(=O)-O-に、上記で挙げたような脂肪族基が結合した基である。カルボン酸工

50

ステル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n - プロポキシカルボニル基、i - プロポキシカルボニル基、n - ブトキシカルボニル基、t - ブトキシカルボニル基などを挙げることができる。カルボン酸エステル基は、反応の過程でエステルが加水分解し、対応する親水性基（塩や無水物となることもある）の形態となることがある。エステルの加水分解は、酸やアルカリの存在下で加熱や攪拌を行うと生じやすい。

#### 【0040】

一般式(2)におけるR<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>のうち、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アシル基、及びアリールオキシ基について説明する。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などを挙げができる。アルコキシ基は、エーテル結合(-O-)に上記で挙げたような脂肪族基が結合した基である。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、i - プロポキシ基、n - ブトキシ基、t - ブトキシ基などを挙げができる。チオアルコキシ基は、チオエーテル結合(-S-)に上記で挙げたような脂肪族基が結合した基である。チオアルコキシ基としては、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオn - プロポキシ基、チオi - プロポキシ基、チオn - ブトキシ基、チオt - ブトキシ基などを挙げができる。アシル基は、カルボニル結合(-C(=O)-)に上記で挙げたような脂肪族基が結合した基である。アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、n - プロピオニル基、i - プロピオニル基などを挙げができる。アリールオキシ基は、エーテル結合(-O-)に上記で挙げたような芳香族基が結合した基である。アリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基などを挙げができる。

10

20

#### 【0041】

一般式(1)、(2)、及び(3)における親水性基は、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、及びホスホン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種である。これらの親水性基は、化学的に可能な限りにおいて、塩、無水物などの形態であってもよい。カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、及びホスホン酸基が塩を形成している場合、これらの各基のプロトンの少なくとも1つがカチオンに置換されている。カチオンとしては、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、及び有機アンモニウムイオンなどを挙げができる。アルカリ金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのイオンを挙げができる。有機アンモニウムイオンとしては、モノ乃至トリアルキルアミンなどの脂肪族アミン；モノ乃至トリアルカノールアミンなどの脂肪族アルコールアミンのカチオンやその塩を挙げができる。水性インク中では塩はイオンに解離して存在しうるが、便宜上、「塩」と表現する。

30

#### 【0042】

一般式(1)、(2)、及び(3)で表される化合物における、親水性基の置換数は、脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基に存在する水素原子の数と理論上は等しい。例えば、親水性基の置換数は、メチル基では1~3、エチル基では1~5、フェニル基では1~5、ナフチル基では1~7、アントラセニル基では1~9、ピリジル基では1~4である。構造にもよるが、実際には、脂肪族基及び芳香族基の少なくとも一方を有する基の1つ当たりに1~2個の親水性基を置換させれば、顔料を自己分散化することができる。

40

#### 【0043】

##### 〔表面電荷量〕

顔料の粒子表面に直接又は他の原子団を介して結合しているアニオン性基の量は、自己分散顔料の表面電荷量として測定することができる。表面電荷量は、電位差を利用したコロイド滴定により測定することができる。表面電荷量の値が大きいほどアニオン性基が多く、小さいほどアニオン性基が少ないと意味する。自己分散顔料の表面電荷量は、自己分散顔料の固形分1g当たりの量である。後述する実施例においては、流動電位滴定ユニット（P C D - 5 0 0）を搭載した電位差自動滴定装置（商品名「A T - 5 1 0」、京都電子工業製）を使用し、電位差を利用したコロイド滴定により、顔料分散液中の自己分散顔料の表面電荷量を測定した。滴定試薬としては、メチルグリコールキトサンを用いた

50

。なお、インクから適切な方法により抽出した自己分散顔料を用いて表面電荷量を測定することも可能である。

#### 【0044】

自己分散顔料の表面電荷量 (mmol/g) は、0.025 mmol/g 以上 1.00 0 mmol/g 以下であることが好ましい。表面電荷量が 0.025 mmol/g 未満であると、顔料の粒子表面に結合している官能基が少なく、疎水性である粒子表面が露出している部分が多くなりすぎる。このため、親水性である芳香族スルフィン酸が顔料の粒子表面に接近しにくくなり、粒子表面の近傍に存在する酸素による酸化を抑制する効果が低下する場合がある。一方、表面電荷量が 1.000 mmol/g 超であると、顔料の粒子表面に結合している官能基が多く、アニオン性基も多くなる。このため、電荷を有する芳香族スルフィン酸が顔料の粒子表面に接近しにくくなり、粒子表面の近傍に存在する酸素による酸化を抑制する効果が低下する場合がある。10

#### 【0045】

(芳香族スルフィン酸又はその塩)

本発明の水性インクは、芳香族スルフィン酸又はその塩を含有する。芳香族スルフィン酸としては、例えば、ベンゼンスルフィン酸、p-トルエンスルフィン酸、1-ナフタレンスルフィン酸、2-ナフタレンスルフィン酸などの、炭素数 6 以上 10 以下の芳香族基にスルフィン酸基 (-SO<sub>2</sub>H) が置換した化合物を挙げることができる。本発明においては、コンパクトな化合物を用いることが好ましいため、縮合物などを利用する必要はない。なかでも、芳香族基がベンゼン環である、芳香族スルフィン酸又はその塩を用いることが好ましい。芳香族基には、炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基が置換していてもよい。20

#### 【0046】

芳香族スルフィン酸の塩としては、上記で挙げたような芳香族スルフィン酸の、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、及び有機アンモニウム塩などを挙げることができる。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどを挙げることができる。有機アンモニウムとしては、メチルアミン、エチルアミンなどの炭素数 1 以上 3 以下のアルキルアミン類；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、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどの炭素数 1 以上 4 以下のモノ、ジ又はトリアルカノールアミン類などを挙げることができる。芳香族スルフィン酸は、酸型、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩型、又はアンモニウム塩型であることが特に好ましい。30

#### 【0047】

インク中の芳香族スルフィン酸又はその塩の含有量は、分子量によっても好適な範囲が異なるため、スルフィン酸基の濃度で規定することが好ましい。具体的には、インク中の芳香族スルフィン酸又はその塩に由来するスルフィン酸基の濃度 (mmol/kg) は、0.05 mmol/kg 以上 3.50 mmol/kg 以下であることが好ましい。芳香族スルフィン酸又はその塩に由来するスルフィン酸基の濃度が 0.05 mmol/kg 未満であると、酸化による物性変動を抑制する効果がやや低下する場合がある。一方、芳香族スルフィン酸又はその塩に由来するスルフィン酸基の濃度が 3.50 mmol/kg 超であると、インクに溶け込んだ酸素のみならず自己分散顔料の官能基を還元する作用が生じる。このため、インクの物性変動を抑制する効果がやや低下する場合がある。40

#### 【0048】

(芳香族スルホン酸又はその塩)

本発明の水性インクは、芳香族スルホン酸又はその塩を含有する。芳香族スルホン酸としては、例えば、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸などの、炭素数 6 以上 10 以下の芳香族基にスルホン酸基 (-SO<sub>3</sub>H) が置換した化合物を挙げることができる。本発明においては、コンパクトな化合物を用いることが好ましいため、縮合物などを利用する必要はない。なかでも、芳香族基がベンゼン環である、芳香族スルホン酸又はその塩を用いることが好ましい。芳香族基には、炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基が置50

換してもよい。

**【0049】**

芳香族スルホン酸の塩としては、上記で挙げたような芳香族スルホン酸の、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、及び有機アンモニウム塩などを挙げることができる。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどを挙げができる。有機アンモニウムとしては、メチルアミン、エチルアミンなどの炭素数1以上3以下のアルキルアミン類；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、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどの炭素数1以上4以下のモノ、ジ又はトリアルカノールアミン類などを挙げができる。芳香族スルホン酸は、酸型、ナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属塩型、又はアンモニウム塩型であることが特に好ましい。10

**【0050】**

インク中の芳香族スルホン酸又はその塩の含有量は、不均化を抑制する観点から、芳香族スルフィン酸又はその塩の含有量との関係で決定することが好ましい。また、インク中の芳香族スルホン酸又はその塩の含有量は、分子量によっても好適な範囲が異なるため、スルホン酸基の濃度で規定することが好ましい。具体的には、インク中の、芳香族スルホン酸又はその塩に由来するスルホン酸基の濃度は、芳香族スルフィン酸又はその塩に由来するスルフィン酸基の濃度に対するモル比率で、5.0倍以上50.0倍以下であることが好ましい。すなわち、「スルホン酸基の濃度B / スルフィン酸基の濃度A」の値(B / Aの値)は、5.0以上50.0以下であることが好ましい。上記のモル比率が5.0倍未満であると、芳香族スルフィン酸又はその塩の不均化を十分に抑制することが困難になることがある。このため、酸化による物性変動を抑制する効果がやや低下する場合がある。一方、上記のモル比率が50.0倍超であると、芳香族スルフィン酸又はその塩の酸化防止剤としての作用が、過剰の芳香族スルホン酸又はその塩に遮蔽されやすくなる。このため、酸化による物性変動を抑制する効果がやや低下する場合がある。インク中の芳香族スルホン酸又はその塩に由来するスルホン酸基の濃度(mmol/kg)は、0.25mmol/kg以上15.00mmol/kg以下であることが好ましい。20

**【0051】**

自己分散顔料への芳香族スルフィン酸又はその塩、及び芳香族スルホン酸又はその塩の親和性が高いと、顔料の粒子表面により接近して存在しやすくなり、粒子表面の近傍に存在する酸素による酸化を抑制する効果をさらに向上させることができる。このため、自己分散顔料の官能基が、他の原子団として芳香族基を有することが好ましい。さらに、顔料の粒子表面に結合している官能基が、フタル酸基であることが特に好ましい。このとき、芳香族スルフィン酸又はその塩、及び、芳香族スルホン酸又はその塩のそれについて、芳香族基がベンゼン環である化合物を用いることが好ましい。このような組み合わせとすることで、自己分散顔料の官能基と、芳香族スルフィン酸又はその塩、及び芳香族スルホン酸又はその塩とが、共通する構造を有することになり、高い親和性を示すようになる。30

**【0052】**

(その他の塩、比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤)

水性インクには、(i)前述の芳香族スルフィン酸の塩や芳香族スルホン酸の塩以外の塩(以下、「その他の塩」とも記す)や、(ii)比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤を含有させることができる。その他の塩をさらに含有させることで、インク中のイオン濃度が高まるため、自己分散顔料は緩い凝集体を形成する。また、比誘電率が低い水溶性有機溶剤は、自己分散顔料のアニオン性基のイオン解離を抑制する作用を示す。インク中には水が存在するため、自己分散顔料は凝集こそしないものの、緩い凝集体を形成する。その他の塩や、比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤をインクに含有させることで、結果として自己分散顔料の見かけの表面積が減少するため、酸化されにくくなり、物性変動をより効果的に抑制することができる。加えて、その他の塩や、比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤は、記録される画像の光学濃度をさらに向上させることができるというメリット4050

もあるため、好適に使用することができる。

**【0053】**

**[その他の塩]**

その他の塩としては、以下に挙げるようなカチオン及びアニオンが結合して構成されるものを挙げることができる。カチオンは、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、及び有機アンモニウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種である。また、アニオンは、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{HCOO}^-$ 、 $(\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{COOH}(\text{COO}^-)$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、及び $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ からなる群から選ばれる少なくとも1種である。10

**【0054】**

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を挙げることができる。また、有機アンモニウムイオンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミンなどの炭素数1以上3以下のアルキルアミン類；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などの炭素数1以上4以下のアルカノールアミン類；などのカチオンを挙げることができる。

**【0055】**

カチオンとアニオンとが結合して構成される塩としては、例えば、1価のカチオンを( $\text{M}_2$ )として表すと、 $(\text{M}_2)\text{Cl}$ 、 $(\text{M}_2)\text{Br}$ 、 $(\text{M}_2)\text{I}$ 、 $(\text{M}_2)\text{ClO}$ 、 $(\text{M}_2)\text{ClO}_2$ 、 $(\text{M}_2)\text{ClO}_3$ 、 $(\text{M}_2)\text{ClO}_4$ 、 $(\text{M}_2)\text{NO}_2$ 、 $(\text{M}_2)\text{NO}_3$ 、 $(\text{M}_2)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{M}_2)_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{M}_2)\text{HCO}_3$ 、 $\text{HCOO}(\text{M}_2)$ 、 $(\text{COO}(\text{M}_2))_2$ 、 $\text{COOH}(\text{COO}(\text{M}_2))$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}(\text{M}_2)$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO}(\text{M}_2))_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}(\text{M}_2)$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}(\text{M}_2))_2$ 、 $(\text{M}_2)_3\text{PO}_4$ 、 $(\text{M}_2)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{M}_2)\text{H}_2\text{PO}_4$ を挙げができる。なかでも、酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸アンモニウム、クエン酸三ナトリウム、フタル酸カリウム、フタル酸アンモニウムなどが好ましい。20

**【0056】**

インク中のその他の塩の濃度( $\text{mmol/kg}$ )は、インク全質量を基準として、 $2.00 \text{ mmol/kg}$ 以上 $100.00 \text{ mmol/kg}$ 以下であることが好ましく、 $5.00 \text{ mmol/kg}$ 以上 $20.00 \text{ mmol/kg}$ 以下であることがさらに好ましい。上記のその他の塩以外にも、アミノ酸類、タウリン、ベタイン化合物などの分子内塩を用いてもよい。30

**【0057】**

**[比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤]**

水性インク中の比誘電率が32以下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、 $0.50$ 質量%以上 $20.00$ 質量%以下であることが好ましく、 $2.00$ 質量%以上 $8.00$ 質量%以下であることがさらに好ましい。

**【0058】**

水溶性有機溶剤や水の比誘電率は、誘電率計(例えば、商品名「BI-870」(BROOKHAVEN INSTRUMENTS CORPORATION製)など)を用いて、周波数 $10\text{kHz}$ の条件で測定することができる。なお、温度 $25^\circ\text{C}$ で固体の水溶性有機溶剤の比誘電率は、 $50$ 質量%水溶液の比誘電率を測定し、下記式(A)から算出した値とする。通常「水溶性有機溶剤」とは液体を意味するが、本発明においては、 $25^\circ\text{C}$ (常温)で固体であるものも水溶性有機溶剤に含めることとする。40

$$\text{sol} = 2 - \frac{50}{\text{water}} \quad \dots \quad (\text{A})$$

$\text{sol}$ : 25 で固体の水溶性有機溶剤の比誘電率

$50\%$ : 25 で固体の水溶性有機溶剤の 50 質量% 水溶液の比誘電率

$\text{water}$ : 水の比誘電率

**【0059】**

水性のインクに汎用な 25 で固体の水溶性有機溶剤の具体例としては、1,6-ヘキ50

サンジオール、トリメチロールプロパン、エチレン尿素、尿素、数平均分子量1,000のポリエチレングリコールなどを挙げることができる。

#### 【0060】

25 で固体の水溶性有機溶剤の比誘電率を50質量%水溶液の比誘電率から算出する理由は、以下に示す通りである。25 で固体の水溶性有機溶剤のうち、水性インクの構成成分となりうるものには、50質量%を超える高濃度水溶液の調製が困難なものがある。一方、10質量%以下の低濃度水溶液では水の比誘電率が支配的となり、水溶性有機溶剤の確からしい（実効的な）比誘電率の値を得ることは困難である。そこで、本発明者らが検討を行ったところ、インクに用いる25 で固体の水溶性有機溶剤のほとんどが、測定対象となる水溶液を調製可能であり、かつ、算出される比誘電率も本発明の効果と整合することが判明した。以上の理由により、本発明においては50質量%水溶液の比誘電率から、25 で固体の水溶性有機溶剤の比誘電率を算出して用いることとした。25 で固体の水溶性有機溶剤であっても、水への溶解度が低く、50質量%水溶液を調製できないものについては、飽和濃度の水溶液を利用し、上記の $s_0$ を算出する場合に準じて算出した比誘電率の値を便宜的に用いる。10

#### 【0061】

比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤の具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン(32)、トリエタノールアミン(32)、ジエチレングリコール(32)、1,4-ブタンジオール(31)、1,3-ブタンジオール(30)、1,2-プロパンジオール(29)、1,2,6-ヘキサントリオール(29)、2-メチル-1,3-プロパンジオール(28)、2-ピロリドン(28)、1,5-ペンタンジオール(27)、3-メチル-1,3-ブタンジオール(24)、3-メチル-1,5-ペンタンジオール(24)、エタノール(24)、1-(ヒドロキシメチル)-5,5-ジメチルヒダントイン(24)、トリエチレングリコール(23)、テトラエチレングリコール(21)、数平均分子量200のポリエチレングリコール(19)、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール(19)、イソプロパノール(18)、1,2-ヘキサンジオール(15)、n-プロパノール(12)、数平均分子量600のポリエチレングリコール(11)、トリエチレングリコールモノブチルエーテル(10)、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル(9)、1,6-ヘキサンジオール(7)、数平均分子量1,000のポリエチレングリコール(5)などを挙げることができる（括弧内の数値は25における比誘電率である）。比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤の25における蒸気圧は水よりも低いことが好ましい。20

#### 【0062】

水溶性有機溶剤は、その分子構造にもよるが、その比誘電率の低下とともに自己分散顔料の分散状態に影響を及ぼしやすくなる傾向にある。このため、例えば、比誘電率が10以下であるとともに常温で液体である水溶性有機溶剤を用いる場合、その含有量（質量%）は、インク全質量を基準として0.50質量%以下であることが好ましく、0.10質量%以下であることがさらに好ましい。なかでも、比誘電率が10以下であるとともに常温で液体である水溶性有機溶剤は用いないことが特に好ましい。比誘電率が10以下であるとともに常温で液体である水溶性有機溶剤としては、グリコールエーテル類などを挙げることができる。30

#### 【0063】

##### (水性媒体)

水性インクには、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を含有させることができる。水としては、脱イオン水やイオン交換水を用いることが好ましい。水性インク中の水の含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、50.00質量%以上95.00質量%以下であることが好ましい。

#### 【0064】

水溶性有機溶剤は、水溶性であれば特に限定ではなく、アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、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40

ができる。インク中の水溶性有機溶剤（比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤を含む）の含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、5.00質量%以上90.00質量%以下であることが好ましい。また、10.00質量%以上50.00質量%以下であることがさらに好ましい。

#### 【0065】

水溶性有機溶剤の具体例（比誘電率が32以下の水溶性有機溶剤の具体例を含む）としては、メタノール（33）、エタノール（24）、n-プロパノール（12）、イソプロパノール（18）、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールなどの炭素数1乃至4の1価アルコール類；1,2-ブロパンジオール（29）、1,3-ブタンジオール（30）、1,4-ブタンジオール（31）、1,5-ペンタンジオール（27）、1,2-ヘキサンジオール（15）、1,6-ヘキサンジオール（7）、2-メチル-1,3-ブロバンジオール（28）、3-メチル-1,3-ブタンジオール（24）、3-メチル-1,5-ペンタンジオール（24）、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール（19）などの2価アルコール類；1,2,6-ヘキサントリオール（29）、グリセリン（42）、トリメチロールプロパン（34）、トリメチロールエタンなどの多価アルコール類；エチレングリコール（40）、ジエチレングリコール（32）、トリエチレングリコール（23）、テトラエチレングリコール（21）、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、チオジグリコールなどのアルキレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（10）、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル（9）などのグリコールエーテル類；数平均分子量200のポリエチレングリコール（19）、同600のポリエチレングリコール（11）、同1,000のポリエチレングリコール（5）、ポリプロピレングリコールなどの数平均分子量200乃至1,000のポリアルキレングリコール類；2-ピロリドン（28）、N-メチル-2-ピロリドン（32）、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン（38）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルモルホリン、尿素（110）、エチレン尿素（50）、トリエタノールアミン（32）、1-ヒドロキシメチル-5,5-ジメチルヒダントイン（24）などの含窒素化合物類；ジメチルスルホキシド（49）、ビス（2-ヒドロキシエチルスルホン）などの含硫黄化合物類；-ブチロラクトン（42）などの環状エーテル類などを挙げることができる（括弧内の数値は25における比誘電率である）。水溶性有機溶剤の比誘電率は3以上であることが好ましい。水溶性有機溶剤の25における蒸気圧は水よりも低いことが好ましい。

#### 【0066】

##### （樹脂）

水性インクには、樹脂を含有させることができる。樹脂は、(i)自己分散顔料の分散状態をより安定にするため、(ii)記録される画像の耐擦過性などを向上させるため、などの目的でインクに添加することができる。インク中の樹脂の含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、0.10質量%以上10.00質量%以下であることが好ましく、1.00質量%以上5.00質量%以下であることがさらに好ましい。

#### 【0067】

樹脂としては、アニオン性基を有するものが好ましい。樹脂の具体例としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、多糖類、ポリペプチド類などを挙げることができる。なかでも、インクの吐出安定性を確保しやすいことから、アクリル樹脂及びウレタン樹脂が好ましい。また、樹脂の形態としては、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体、及びこれらの組み合わせなどを挙げることができる。

#### 【0068】

水性インク中の樹脂は、水性媒体に溶解した状態であってもよく、水性媒体中に樹脂粒子として分散した状態であってもよい。本発明において樹脂が水溶性であることとは、その樹脂を酸価と当量のアルカリで中和した場合に、動的光散乱法により粒子径を測定しうる粒子を形成しないものであることとする。樹脂の酸価は、30mg KOH / g以上35

10

20

30

40

50

0 mg KOH / g 以下であることが好ましい。また、樹脂の重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求められるポリスチレン換算の重量平均分子量）は、1,000以上100,000以下であることが好ましく、5,000以上50,000以下であることがさらに好ましい。

#### 【0069】

##### (染料)

水性インクには、調色などのために、自己分散顔料の他に、染料をさらに色材として含有させることができる。染料の種類は特に限定されない。染料の具体例としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料、食用染料などを挙げることができ、アニオン性基を有する染料を用いることが好ましい。染料骨格の具体例としては、アゾ、トリフェニルメタン、フタロシアニン、アザフタロシアニン、キサンテン、アントラビリドンなどを挙げができる。また、色相をブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、ブルー、グリーンに分類したときに、自己分散顔料と共に通する色相を有する染料を用いることが好ましい。インク中の染料の含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、0.20質量%以上8.00質量%以下であることが好ましく、0.50質量%以上3.00質量%以下であることがさらに好ましい。

10

#### 【0070】

##### (その他の添加剤)

本発明のインクには、必要に応じて、界面活性剤、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、蒸発促進剤、その他の酸化防止剤、還元防止剤、蒸発促進剤、及びキレート化剤などの種々の添加剤を含有させててもよい。

20

#### 【0071】

界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性などの界面活性剤を挙げることができる。インク中の界面活性剤の含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、0.10質量%以上5.00質量%以下であることが好ましく、0.10質量%以上2.00質量%以下であることがさらに好ましい。

#### 【0072】

界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック共重合体、アセチレングリコール系化合物などのノニオン性界面活性剤を用いることが好ましい。界面活性剤の疎水性基は、自己分散顔料の粒子表面に吸着しやすい。このため、インク中における自己分散顔料の分散状態をより安定に保つことができる。界面活性剤のなかでも、ノニオン性界面活性剤はイオン性基を有しないため、自己分散顔料の官能基と相互作用を起こしにくい一方で、顔料の粒子表面には吸着しやすいからである。また、イオン性界面活性剤を用いる場合、その含有量（質量%）は、インク全質量を基準として0.10質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以下であることがさらに好ましい。なかでも、イオン性界面活性剤は用いないことが特に好ましい。

30

#### 【0073】

##### (インクの物性)

40

本発明の水性インクは、インクジェット方式に適用するインクである。したがって、その物性値を適切に制御することが好ましい。具体的には、25におけるインクの表面張力は、10 mN / m 以上 60 mN / m 以下であることが好ましく、20 mN / m 以上 60 mN / m 以下であることがさらに好ましい。なかでも、30 mN / m 以上 50 mN / m 以下であることが好ましく、30 mN / m 以上 40 mN / m 以下であることが特に好ましい。また、25におけるインクの粘度は、1.0 mPa · s 以上 10.0 mPa · s 以下であることが好ましく、1.0 mPa · s 以上 5.0 mPa · s 以下であることがさらに好ましく、1.0 mPa · s 以上 3.0 mPa · s 以下であることが特に好ましい。25におけるインクのpHは、5.0 以上 10.0 以下であることが好ましい。なかでも、6.0 以上 8.5 以下であることが好ましい。pHが上記の範囲内にあると、自己分散顔

50

料の分散安定性が向上するとともに、芳香族スルフィン酸又はその塩、及び芳香族スルホン酸又はその塩の溶解性も確保される。したがって、保存安定性に優れたインクとすることができる。

#### 【0074】

<反応液>

本発明の水性インクは、反応液と併用することもできる。反応液は、インクと接触することにより自己分散顔料を凝集させるものであり、反応剤を含有する。反応剤としては、例えば、多価金属イオン、カチオン性樹脂などのカチオン性成分や、有機酸など挙げることができる。

#### 【0075】

多価金属イオンとしては、例えば、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、及び $\text{Ba}^{2+}$ などの2価の金属イオン； $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、及び $\text{Y}^{3+}$ などの3価の金属イオンを挙げることができる。反応液に多価金属イオンを含有させるためには、多価金属イオンとアニオンとが結合して構成される多価金属塩（水和物であってもよい）を用いることができる。アニオンとしては、例えば、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{ClO}^-$ 、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{HPo}_4^{2-}$ 、及び $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ などの無機アニオン； $\text{HCOO}^-$ 、 $(\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{COOH}(\text{COO}^-)$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ 及び $\text{C}_6\text{H}_3\text{SO}_3^-$ などの有機アニオンを挙げることができる。反応剤として多価金属イオンを用いる場合、反応液中の多価金属塩換算の含有量（質量%）は、反応液全質量を基準として、1.00質量%以上10.00質量%以下であることが好ましい。

10

#### 【0076】

カチオン性樹脂としては、例えば、1～3級アミンの構造を有する樹脂、4級アンモニウム塩の構造を有する樹脂などを挙げることができる。具体的には、ビニルアミン、アリルアミン、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、エチレンイミン、グアニジンなどの構造を有する樹脂などを挙げることができる。反応液における溶解性を高めるために、カチオン性樹脂と酸性化合物とを併用したり、カチオン性樹脂の4級化処理を施したりすることもできる。反応剤としてカチオン性樹脂を用いる場合、反応液中のカチオン性樹脂の含有量（質量%）は、反応液全質量を基準として、1.00質量%以上10.00質量%以下であることが好ましい。

20

#### 【0077】

有機酸を含有する反応液は、酸性領域（pH 7.0未満、好ましくはpH 2.0～5.0）に緩衝能を有することによって、インク中の自己分散顔料のアニオン性基を酸型にして凝集させるものである。有機酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などのモノカルボン酸及びその塩；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイイン酸、フマル酸、イタコン酸、セバシン酸、ダイマー酸、ピロメリット酸などのジカルボン酸、及びその塩や水素塩；クエン酸、トリメリット酸などのトリカルボン酸、及びその塩や水素塩；オキシコハク酸、DL-リンゴ酸、酒石酸などのヒドロキシカルボン酸及びその塩を挙げることができる。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イオン；アンモニウムイオン；有機アンモニウムイオンなどを挙げることができる。反応液中の有機酸の含有量（質量%）は、反応液全質量を基準として、1.00質量%以上40.00質量%以下であることが好ましい。

30

#### 【0078】

反応液中の反応剤以外の成分としては、水性インクに用いることができるものとして先に挙げた、水、水溶性有機溶剤、その他の添加剤などと同様のものを用いることができる。

40

#### 【0079】

<クリアインク>

本発明の水性インクは、色材を含有しないクリアインクと併用することもできる。クリ

50

インクは、色材を含有するインクで記録された画像上に付与されるものである。クリアインクは、色材を含有するインクにより記録される画像の特性（光沢性、耐擦過性など）を向上するなどの目的で用いられる。色材を含有しない以外、クリアインクの成分としては、水性インクに用いることができるものとして先に挙げた、水、水溶性有機溶剤、その他の添加剤などと同様のものを用いることができる。

#### 【0080】

##### <インクセット>

本発明の水性インクは、色材を含有する別のインクと併用することもできる。本発明の水性インクを、染料を含有するインク（染料インク）や、樹脂分散顔料を含有するインク（樹脂分散顔料インク）と併用すれば、普通紙などの記録媒体に鮮明な画像を記録することができる。10

#### 【0081】

本発明の水性インク、及び染料インクを含むインクセットによれば、染料の退色や変色を抑制することができる。これは以下の理由による。水性インクが所定の添加剤を含有することで、自己分散顔料の酸化が抑制される。水性インクと染料インクが記録媒体において接触した際に、酸化された顔料が、接触した染料を酸化させることがない。これにより、染料の退色や変色が抑制された画像を記録することができる。

#### 【0082】

また、本発明の水性インク、及び樹脂分散顔料インクを含むインクセットによれば、吐出よれを抑制することができる。これは以下の理由による。水性インクが所定の添加剤を含有することで、保存期間が長期になったとしても、自己分散顔料の酸化による水性インクのpHの低下が抑制される。水性インクと樹脂分散顔料インクが記録ヘッドで接触した際に、水性インクのpHが低いことに起因する、樹脂分散顔料インクの樹脂の析出が抑制される。これにより、記録ヘッドに析出した樹脂が付着する事なくなるので、吐出が妨げられることもなく、吐出よれを抑制することができる。20

#### 【0083】

##### <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。30

#### 【0084】

##### <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。

#### 【0085】

10

20

30

40

50

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。

10

### 【実施例】

#### 【0086】

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、成分量に関する「部」と「%」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。

#### 【0087】

##### <顔料分散液の準備>

###### (自己分散顔料の表面電荷量の測定方法)

流動電位滴定ユニット( P C D - 5 0 0 )を搭載した電位差自動滴定装置(商品名「A T - 5 1 0」、京都電子工業製)を使用し、滴定試薬としてメチルグリコールキトサンを用いた電位差滴定により、顔料分散液中の自己分散顔料の表面電荷量を測定した。

20

#### 【0088】

##### (顔料分散液1)

水5.5gに濃塩酸5.0gを溶かして得た溶液を5℃に冷却した状態とし、この状態で4-アミノフタル酸(処理剤)1.6gを加えた。この溶液の入った容器をアイスバスに入れ、攪拌して溶液の温度を10℃以下に保持しながら、5mLのイオン交換水9.0gに亜硝酸ナトリウム1.8gを溶かして得た溶液を加えた。15分間攪拌後、顔料(カーボンブラック、商品名「NIPex170IQ」、オリオンエンジニアドカーボン製、BET比表面積200m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量135mL/100g)6.0gを攪拌下で加え、さらに15分間攪拌してスラリーを得た。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、粒子を十分に水洗し、110℃のオーブンで乾燥させた。イオン交換法により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、適量のイオン交換水を添加して顔料の含有量を調整し、顔料の含有量が15.0%である顔料分散液1を得た。顔料分散液1中の自己分散顔料の表面電荷量は0.340mmol/gであった。

30

#### 【0089】

##### (顔料分散液2)

水5.5gに濃塩酸5.0gを溶かして得た溶液を5℃に冷却した状態とし、この状態で4-アミノフタル酸(処理剤)1.6gを加えた。この溶液の入った容器をアイスバスに入れ、攪拌して溶液の温度を10℃以下に保持しながら、5mLのイオン交換水9.0gに亜硝酸ナトリウム1.8gを溶かして得た溶液を加えた。15分間攪拌後、顔料(カーボンブラック、商品名「NIPex170IQ」、オリオンエンジニアドカーボン製、BET比表面積200m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量135mL/100g)6.0gを攪拌下で加え、さらに15分間攪拌してスラリーを得た。その後、8mol/L水酸化カリウム水溶液を加えて液体のpHを10に調整して分散液を得た。限外ろ過装置(商品名「RP-2100」(アイラ製)、フィルター:ペンシル型モジュール「SAP-0013」(旭化成ケミカルズ製))を使用して分散液から不純物を除去して精製した。精製は、限外ろ過装置で分散液を20mLまで濃縮(ろ液180mLを分取)した後、イオン交換水180mLを添加して分散液を希釀する操作を4回繰り返し、ろ液の電気伝導度が50μS/cm以下となったのを確認することにより行った。イオン交換法によりカウンターイオン

40

50

をナトリウムイオンからアンモニウムイオンに置換した。イオン交換後、回転数 5 , 0 0 0 r p m で 3 0 分間遠心分離して粗大粒子を除去し、適量のイオン交換水を添加して顔料の含有量を調整し、顔料の含有量が 1 5 . 0 % である顔料分散液 2 を得た。顔料分散液 2 中の自己分散顔料の表面電荷量は 0 . 3 4 0 m m o l / g であった。

## 【 0 0 9 0 】

## (顔料分散液 3 )

顔料を C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 (商品名「 H e l i o g e n B l u e D 7 0 7 9 」、 B A S F 製) に変更したこと以外は顔料分散液 1 の調製と同様にして、顔料の含有量が 1 5 . 0 % である顔料分散液 3 を得た。顔料分散液 3 中の自己分散顔料の表面電荷量は、 0 . 1 9 0 m m o l / g であった。

10

## 【 0 0 9 1 】

## (顔料分散液 4 )

顔料 1 8 . 0 g 、イオン交換水 1 8 0 g 、及び処理剤 1 . 0 m m o l / g (但し、顔料に対する量)を、容量 4 0 0 m L のベッセル(アイメックス製)に入れて混合した。顔料としては、カーボンブラック(商品名「 N I P e x 1 7 0 I Q 」、オリオンエンジニアドカーボン製、B E T 比表面積 2 0 0 m<sup>2</sup> / g 、D B P 吸油量 1 3 5 m L / 1 0 0 g )を用いた。処理剤としては、4 - ( 2 - t e r t - プトキシカルボニルヒドラジノ)フタル酸(住化テクノサービス製)を用いた。この処理剤は、一般式(1)中の R<sub>1</sub> 及び R<sub>3</sub> が水素原子、R<sub>2</sub> がカルボン酸 - t e r t - プチルエステル基、A<sub>1</sub> が 3 , 4 - ジカルボキシフェニル基の化合物である。8 m o l / L 水酸化カリウム水溶液を加えて液体の pH を 3 に調整した後、2 5 、回転数 2 , 0 0 0 r p m で 1 2 時間攪拌した。その後、8 m o l / L 水酸化カリウム水溶液を加えて液体の pH を 1 0 に調整して分散液を得た。限外ろ過装置(商品名「 R P - 2 1 0 0 」(アイラ製)、フィルター：ペンシル型モジュール「 S A P - 0 0 1 3 」(旭化成ケミカルズ製))を使用して分散液から不純物を除去して精製した。精製は、限外ろ過装置で分散液を 2 0 m L まで濃縮(ろ液 1 8 0 m L を分取)した後、イオン交換水 1 8 0 m L を添加して分散液を希釈する操作を 4 回繰り返し、ろ液の電気伝導度が 5 0 μ S / c m 以下となったのを確認することにより行った。精製後、回転数 5 , 0 0 0 r p m で 3 0 分間遠心分離して粗大粒子を除去し、顔料の含有量が 1 0 . 0 % である顔料分散液 4 を得た。顔料分散液 4 中の自己分散顔料の表面電荷量は 0 . 2 6 0 m m o l / g であった。

20

## 【 0 0 9 2 】

## (顔料分散液 5 )

原料として、4 - アミノフタル酸(東京化成工業製)、及び 4 - アミノフタル酸に対して 2 倍量(モル比)の p - ベンゼンスルホニルクロリド(東京化成工業製)を用意した。用意したこれらの原料を用いて、国際公開第 2 0 0 1 / 0 0 2 3 5 1 号の記載に準じて、4 - ( 1 , 2 - ビスフェニルスルホニルヒドラジノ)フタル酸を得た。この化合物は、一般式(1)中の R<sub>1</sub> が水素原子、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> がフェニルスルホニル基、A<sub>1</sub> が 3 , 4 - ジカルボキシフェニル基の化合物である。そして、処理剤を 4 - ( 1 , 2 - ビスフェニルスルホニルヒドラジノ)フタル酸に変更したこと以外は、前述の顔料分散液 4 の場合と同様にして、顔料の含有量が 1 5 . 0 % である顔料分散液 5 を得た。顔料分散液 5 中の自己分散顔料の表面電荷量は 0 . 2 5 0 m m o l / g であった。

40

## 【 0 0 9 3 】

## (顔料分散液 6 )

処理剤をアセトン 3 , 4 - ジカルボキシフェニルヒドラゾン(W D B 機能化学製)に変更したこと以外は、前述の顔料分散液 4 の場合と同様にして、顔料の含有量が 1 5 . 0 % である顔料分散液 6 を得た。この処理剤は、一般式(2)中の R<sub>5</sub> 及び R<sub>6</sub> がメチル基、R<sub>7</sub> が水素原子、A<sub>2</sub> が 3 , 4 - ジカルボキシフェニル基の化合物である。顔料分散液 6 中の自己分散顔料の表面電荷量は 0 . 2 4 0 m m o l / g であった。

## 【 0 0 9 4 】

## (顔料分散液 7 )

50

処理剤を 4 - (フェニルスルホニルアゾ)フタル酸 (W D B 機能化学製) に変更したこと以外は、前述の顔料分散液 4 の場合と同様にして、顔料の含有量が 15.0 % である顔料分散液 7 を得た。この処理剤は、一般式 (3) 中の R<sub>8</sub> がフェニルスルホニル基、A<sub>3</sub> が 3,4 - ジカルボキシフェニル基の化合物である。顔料分散液 7 中の自己分散顔料の表面電荷量は 0.250 mmol / g であった。

#### 【0095】

##### (顔料分散液 8)

特表 2003 - 535949 号公報の「実施例 3」の記載を参考にして、オゾンガスを用いて顔料の粒子表面を酸化処理して自己分散顔料を調製した。具体的には、まず、顔料をイオン交換水に予備分散させた後、6 時間オゾン処理した。顔料としては、カーボンブラック (商品名「NIPex 170IQ」、オリオンエンジニアドカーボン製、BET 比表面積 200 m<sup>2</sup> / g、DBP 吸油量 135 mL / 100 g) を用いた。次いで、水酸化カリウムを添加して混合物の pH を 7 程度に調整しながら、液 - 液衝突型の分散機を用いて混合物を 3 時間循環させた。適量のイオン交換水を添加して顔料の含有量を調整し、顔料の含有量が 10.0 % である顔料分散液 8 を得た。顔料分散液 8 中の自己分散顔料の表面電荷量は 0.320 mmol / g であった。

#### 【0096】

##### (顔料分散液 9)

顔料 (カーボンブラック) の粒子表面を酸化剤により酸化処理して製造された自己分散顔料を含有する市販の顔料分散液 (商品名「BONJET BLACK CW-1」、オリエント化学工業製) を顔料分散液 9 として用いた。顔料分散液 9 中の顔料の含有量は 20.0 % であり、自己分散顔料の表面電荷量は 0.330 mmol / g であった。

#### 【0097】

##### (顔料分散液 10)

顔料 (カーボンブラック) の粒子表面を酸化剤により酸化処理して製造された自己分散顔料を含有する市販の顔料分散液 (商品名「Aqua-Black 162」、東海カーボン製) を顔料分散液 10 として用いた。顔料分散液 10 中の顔料の含有量は 19.0 % であり、自己分散顔料の表面電荷量は 0.320 mmol / g であった。

#### 【0098】

##### (顔料分散液 11)

水 5.5 g に濃塩酸 5.0 g を溶かして得た溶液を 5 ℃ に冷却した状態とし、この状態で 4 - アミノフタル酸 (処理剤) 0.16 g を加えた。この溶液の入った容器をアイスバスに入れ、攪拌して溶液の温度を 10 ℃ 以下に保持しながら、5 ℃ のイオン交換水 9.0 g に亜硝酸ナトリウム 0.18 g を溶かして得た溶液を加えた。15 分間攪拌後、顔料 (カーボンブラック、商品名「NIPex 170IQ」、オリオンエンジニアドカーボン製、BET 比表面積 200 m<sup>2</sup> / g、DBP 吸油量 135 mL / 100 g) 6.0 g を攪拌下で加え、さらに 2 分間攪拌した。水酸化カリウム水溶液を添加して、処理剤と亜硝酸ナトリウムとの反応により生じたジアゾニウム化合物をクエンチした。それ以降は、前述の顔料分散液 1 の場合と同様にして、顔料の含有量が 15.0 % である顔料分散液 11 を得た。顔料分散液 11 中の自己分散顔料の表面電荷量は 0.020 mmol / g であった。

#### 【0099】

##### (顔料分散液 12)

顔料を加えた後の攪拌時間を 2 分間としたこと以外は、前述の顔料分散液 11 の場合と同様に処理して、顔料の含有量が 15.0 % である顔料分散液 12 を得た。顔料分散液 12 中の自己分散顔料の表面電荷量は 0.025 mmol / g であった。

#### 【0100】

##### (顔料分散液 13)

5 - アミノ - 1,2,3 - ベンゼントリカルボン酸 2.0 g を処理剤として用いたこと以外は、オープンで乾燥する手順まで、前述の顔料分散液 1 の場合と同様の処理を行った。その後、5 - アミノ - 1,2,3 - ベンゼントリカルボン酸 2.0 g を用いて同様の処理を行った。

10

20

30

40

50

理を繰り返した。この処理を4回繰り返した後は、前述の顔料分散液1の場合と同様に処理して、顔料の含有量が15.0%である顔料分散液13を得た。顔料分散液13中の自己分散顔料の表面電荷量は1.000mmol/gであった。

#### 【0101】

(顔料分散液14)

処理剤による処理回数を8回としたこと以外は、前述の顔料分散液13の場合と同様にして、顔料の含有量が15.0%である顔料分散液14を得た。顔料分散液14中の自己分散顔料の表面電荷量は1.050mmol/gであった。

#### 【0102】

(顔料分散液15)

顔料20.0部、アクリル系樹脂(商品名「Joncryl683」、BASF製、酸価160mgKOH/g)8.0部、水酸化カリウム1.0部、及びイオン交換水71.0部を混合して混合物を得た。顔料としては、カーボンブラック(商品名「NIPex170IQ」、オリオンエンジニアドカーボン製、BET比表面積200m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量135mL/100g)を用いた。得られた混合物を、ガラスピーブズとともにペイントシェーカーに入れ、8時間分散させた。遠心分離処理して粗大粒子を除去した後、顔料に吸着していない樹脂を限外ろ過により除去してイオン交換水を添加し、さらにポアサイズ3.0μmのミクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧ろ過した後、水酸化カリウム水溶液を用いてpHを調整した。適量のイオン交換水を添加して顔料の含有量を調整し、顔料の含有量が15.0%、アクリル系樹脂の含有量が6.0%である顔料分散液15を得た。顔料分散液15中の樹脂により分散された顔料の表面電荷量は、0.39mmol/gであった。

#### 【0103】

(顔料分散液16)

顔料20.0部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩(商品名「デモールN」、花王製)4.0部、及びイオン交換水76.0部を混合して混合物を得た。この混合物を用いたこと以外は、前述の顔料分散液15の場合と同様にして、顔料の含有量が15.0%、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物ナトリウム塩の含有量が3.0%である顔料分散液16を得た。顔料分散液16中の分散剤により分散された顔料の表面電荷量は、0.33mmol/gであった。この表面電荷量は、硫黄の元素分析値から換算して算出した。

#### 【0104】

<樹脂水溶液の調製>

容量200mLのビーカーにアクリル系樹脂(商品名「Joncryl683」、BASF製)10.0部、水酸化カリウム1.0部、及びイオン交換水70.0部を入れ、50で2時間攪拌して樹脂を溶解させた。ポアサイズ0.2μmのミクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧ろ過した後、水酸化カリウム水溶液を加えてpHを調整した。さらに、適量のイオン交換水を添加して、アクリル系樹脂の含有量が10.0%である樹脂水溶液を得た。

#### 【0105】

<インクの調製>

表1-1~1-6の上段に示す各成分(単位:%)を混合し、十分に攪拌した後、ポアサイズ2.5μmのメンブレンフィルター(商品名「HDCIIフィルター」、ポール製)で加圧ろ過して各インクを調製した。イオン交換水の量は、成分の合計量が100.00%となる残量とした。表1-1~1-6中、「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(アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物)の商品名である。水溶性有機溶剤に付したカッコ内の数値は、水溶性有機溶剤の比誘電率である。表1-1~1-6の下段には、スルフィン酸基の濃度A(mmol/kg)、スルホン酸基の濃度B(mmol/kg)、及びB/Aの値(倍)を示した。

#### 【0106】

10

20

30

40

50

表1-1: インクの組成、特性

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
顔料分散液1	20.00							20.00	20.00	20.00
顔料分散液2		20.00								
顔料分散液3			20.00							
顔料分散液4				30.00						
顔料分散液5					30.00					
顔料分散液6						30.00				
顔料分散液7							30.00			
顔料分散液8										
顔料分散液9										
顔料分散液10										
顔料分散液11										
顔料分散液12										
顔料分散液13										
顔料分散液14										
顔料分散液15										
顔料分散液16										
C.I.ダイレクトブルー199								0.30		
C.I.フードブラック2										
C.I.アシッドブラック1										
ベンゼンスルフィン酸Na	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020		
ベンゼンスルフィン酸NH <sub>4</sub>									0.0019	
ベンゼンスルフィン酸										
p-トルエンスルフィン酸Na										
アスコルビン酸Na										
ベンゼンスルホン酸Na	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200		
ベンゼンスルホン酸NH <sub>4</sub>									0.0190	
ベンゼンスルホン酸										
p-トルエンスルホン酸Na										
フタル酸アンモニウム	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
硫酸カリウム										
グリセリン(42)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
トリメチロールプロパン(34)										
ジエチレングリコール(32)										
2-ヒドロトノ(28)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
トリエチレングリコール(23)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
1,2-ヘキサンジオール(15)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
樹脂水溶液								15.00		
アセチレンE100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
イオン交換水	残量	残量								
スルフィン酸基の濃度A (mmol/kg)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
スルホン酸基の濃度B (mmol/kg)	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.08
B/Aの値(倍)	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.0

【 0 1 0 7 】

表1-2: インクの組成、特性

	実施例									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
顔料分散液1	20.00	20.00	20.00							
顔料分散液2										
顔料分散液3										
顔料分散液4										
顔料分散液5										
顔料分散液6										
顔料分散液7										
顔料分散液8				30.00						
顔料分散液9					15.00					
顔料分散液10						15.79				
顔料分散液11							20.00			
顔料分散液12								20.00		
顔料分散液13									20.00	
顔料分散液14										20.00
顔料分散液15										
顔料分散液16										
C.I.ダイレクトブルー199										
C.I.フードブラック2										
C.I.アシッドブラック1										
ベンゼンスルフィン酸Na			0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
ベンゼンスルフィン酸NH <sub>4</sub>										
ベンゼンスルフィン酸	0.0017									
p-トルエンスルフィン酸Na		0.0020								
アスコルビン酸Na										
ベンゼンスルホン酸Na				0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200
ベンゼンスルホン酸NH <sub>4</sub>										
ベンゼンスルホン酸	0.0170									
p-トルエンスルホン酸Na		0.0200	0.0200							
フタル酸アンモニウム	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
硫酸カリウム										
グリセリン(42)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
トリメチロールプロパン(34)										
ジエチレングリコール(32)										
2-ヒドロトノ(28)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
トリエチレングリコール(23)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
1,2-ヘキサンジオール(15)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
樹脂水溶液										
アセチレノールE100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
イオン交換水	残量									
スルフィン酸基の濃度A (mmol/kg)	0.12	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
スルホン酸基の濃度B (mmol/kg)	1.07	1.03	1.03	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
B/Aの値(倍)	8.9	9.4	8.6	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3

【 0 1 0 8 】

表1-3: インクの組成、特性

	実施例								
	21	22	23	24	25	26	27	28	29
顔料分散液1	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
顔料分散液2									
顔料分散液3									
顔料分散液4									
顔料分散液5									
顔料分散液6									
顔料分散液7									
顔料分散液8									
顔料分散液9									
顔料分散液10									
顔料分散液11									
顔料分散液12									
顔料分散液13									
顔料分散液14									
顔料分散液15									
顔料分散液16									
C.I.ダイレクトブルー199									
C.I.フート"ブラック2									
C.I.アシッド"ブラック1									
ベンゼンスルフィン酸Na	0.0007	0.0009	0.0575	0.0600	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
ベンゼンスルフィン酸NH <sub>4</sub>									
ベンゼンスルフィン酸									
p-トルエンスルフィン酸Na									
アスコルビン酸Na									
ベンゼンスルホン酸Na	0.0080	0.0090	0.5500	0.6000	0.0100	0.0107	0.1070	0.1100	0.0200
ベンゼンスルホン酸NH <sub>4</sub>									
ベンゼンスルホン酸									
p-トルエンスルホン酸Na									
フタル酸アンモニウム	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
硫酸カリウム									
グリセリン(42)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
トリメチロールプロパン(34)									
ジエチレングリコール(32)									
2-ヒドロブタン(28)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
トリエチレングリコール(23)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
1,2-ヘキサンジオール(15)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
樹脂水溶液									
アセチレノールE100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
イオン交換水	残量								
スルフィン酸基の濃度A (mmol/kg)	0.04	0.05	3.50	3.65	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
スルホン酸基の濃度B (mmol/kg)	0.45	0.51	30.87	33.67	0.56	0.60	6.00	6.17	1.12
B/Aの値(倍)	11.3	10.2	8.8	9.2	4.7	5.0	50.0	51.4	9.3

【 0 1 0 9 】

表1-4: インクの組成、特性

	実施例								
	30	31	32	33	34	35	36	37	38
顔料分散液1	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	
顔料分散液2									
顔料分散液3									
顔料分散液4									
顔料分散液5									
顔料分散液6									
顔料分散液7									
顔料分散液8								30.00	
顔料分散液9									
顔料分散液10									
顔料分散液11									
顔料分散液12									
顔料分散液13									
顔料分散液14									
顔料分散液15									
顔料分散液16									
C.I.ダイレクトブルー199									
C.I.フート"ブラック2									
C.I.アシッド"ブラック1									
ベンゼンスルフィン酸Na	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0007
ベンゼンスルフィン酸NH <sub>4</sub>									
ベンゼンスルフィン酸									
p-トルエンスルフィン酸Na									
アスコルビン酸Na									
ベンゼンスルホン酸Na	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0030
ベンゼンスルホン酸NH <sub>4</sub>									
ベンゼンスルホン酸									
p-トルエンスルホン酸Na									
フタル酸アンモニウム		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20		
硫酸カリウム	0.16								
グリセリン(42)	12.00	20.00						12.00	20.00
トリメチロールプロパン(34)			20.00					8.00	
ジエチレングリコール(32)				20.00					
2-ヒドロブタン(28)	2.00				20.00				
トリエチレングリコール(23)	5.00					20.00	15.00		
1,2-ヘキサンジオール(15)	1.00						5.00		
樹脂水溶液									
アセチレノールE100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
イオン交換水	残量								
スルフィン酸基の濃度A (mmol/kg)	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.04
スルホン酸基の濃度B (mmol/kg)	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	0.17
B/Aの値(倍)	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	9.3	4.3

【 0 1 1 0 】

表1-5: インクの組成、特性

	参考例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
顔料分散液1					20.00	20.00	20.00	20.00
顔料分散液2								
顔料分散液3								
顔料分散液4								
顔料分散液5								
顔料分散液6								
顔料分散液7								
顔料分散液8								
顔料分散液9								
顔料分散液10								
顔料分散液11								
顔料分散液12								
顔料分散液13								
顔料分散液14								
顔料分散液15	20.00	20.00						
顔料分散液16								
C.I.ダイレクトブルー199								
C.I.フートブラック2			3.00	3.00				
C.I.アシッドブラック1								
ベンゼンスルフィン酸Na	0.0020		0.0020		0.0020			
ベンゼンスルフィン酸NH <sub>4</sub>								
ベンゼンスルフィン酸								
p-トルエンスルフィン酸Na								
アスコルビン酸Na						0.0200	0.0200	
ベンゼンスルホン酸Na	0.0200		0.0200			0.0200	0.0200	
ベンゼンスルホン酸NH <sub>4</sub>								
ベンゼンスルホン酸								
p-トルエンスルホン酸Na								
フタル酸アンモニウム	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
硫酸カリウム								
グリセリン(42)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
トリメチロールプロパン(34)								
ジエチレングリコール(32)								
2-ヒドロイソ(28)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
トリエチレングリコール(23)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
1,2-ヘキサンジオール(15)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
樹脂水溶液								
アセチレノールE100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
スルフィン酸基の濃度A (mmol/kg)	0.12	0.00	0.12	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00
スルホン酸基の濃度B (mmol/kg)	1.12	0.00	1.12	0.00	0.00	1.12	1.12	0.00
B/Aの値(倍)	9.3	-	9.3	-	0.0	-	-	-

【 0 1 1 1 】

表1-6: インクの組成、特性

	比較例							
	5	6	7	8	9	10	11	12
顔料分散液1	20.00	20.00						
顔料分散液2								
顔料分散液3					20.00	20.00	20.00	
顔料分散液4								
顔料分散液5								
顔料分散液6								
顔料分散液7								
顔料分散液8								
顔料分散液9								
顔料分散液10								
顔料分散液11								
顔料分散液12								
顔料分散液13								
顔料分散液14								
顔料分散液15								
顔料分散液16			20.00	20.00	20.00			
C.I.ダイレクトブルー199								
C.I.フート"ブラック2								
C.I.アシッド"ブラック1		0.30						
ベンゼンスルフィン酸Na				0.0020		0.0020		
ベンゼンスルフィン酸NH <sub>4</sub>								
ベンゼンスルフィン酸								
p-トルエンスルフィン酸Na								
アスコルビン酸Na								
ベンゼンスルホン酸Na					0.0200		0.0200	
ベンゼンスルホン酸NH <sub>4</sub>								
ベンゼンスルホン酸								
p-トルエンスルホン酸Na								
フタル酸アンモニウム	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
硫酸カリウム								
グリセリン(42)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
トリメチロールプロパン(34)								
ジエチレングリコール(32)								
2-ヒドロイソブチル(28)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
トリエチレングリコール(23)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
1,2-ヘキサンジオール(15)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
樹脂水溶液								
アセチレノールE100	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
イオン交換水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
スルフィン酸基の濃度A (mmol/kg)	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.12	0.00	0.00
スルホン酸基の濃度B (mmol/kg)	0.00	0.00	0.00	0.00	1.12	0.00	1.12	0.00
B/Aの値(倍)	-	-	-	0.0	-	0.0	-	-

【 0 1 1 2 】

&lt;評価&gt;

10

20

30

40

50

インクに取り込まれた酸素により自己分散顔料の物性が変動すると、このインクにより記録された画像の性能に影響が及ぶ。したがって、本評価では、画像性能の変化を測定することで、酸化による自己分散顔料の物性変動を間接的に見積もった。

#### 【0113】

(インクの大気中の酸素取り込みのシミュレーション)

柔軟性のある $2,000\text{mL}$ のポリテトラフルオロエチレン製ボトルにインク $50\text{g}$ を入れて密栓した。これにより、ボトルの空隙部分は大気で満たされた状態となった。このボトルを $25^{\circ}\text{C}$ で3ヶ月間保存して評価用インクを調製した。なお、ボトル壁を通じて水分の出入りが生じていなかつたことは、インクを入れたボトルの質量が保存前後でほとんど変化しなかつたことにより確認した。また、保存後のボトルが若干変形したインクもあり、ボトル内の酸素が消費されたことが示唆された。10

#### 【0114】

この評価では、酸素の影響だけではなく、保存したことによって自己分散顔料の物性が変動した可能性も考えられる。そこで、正確な評価結果を得るために、大気に代えて窒素を充填して密栓したこと以外は上記と同様のボトルを準備し、これを $25^{\circ}\text{C}$ で3ヶ月間保存して対照インクを調製した。このようにして調製した対照インクについても上記の評価用インクと同様に評価して、大気中の酸素の取りこみによる影響だけを見積もった。比較例1のインクについて、調製直後(保存前)に画像を記録して性能を確認した。その結果、対照インクで記録した場合とほぼ同等の画像が記録されることが確認された。20

#### 【0115】

(物性変動の抑制)

調製した評価用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 iP2700」、キヤノン製)にセットした。そして、記録媒体(普通紙、商品名「PB PAPER GF-500」、キヤノン製)に、標準モードで、1ポイント幅の罫線により $4 \times 4$ のテーブルのパターンを記録した。パーソナル画像品質評価システム(商品名「Personal IAS」、QEA製)を使用し、テーブルの横軸の20箇所の線幅を測定し、平均値 $D(\mu\text{m})$ を求めた。同様に、対照インクについても平均値 $D_{ref}(\mu\text{m})$ を求めた。そして、線幅の変動率 $C(\%) = (D / D_{ref} - 1) \times 100$ の式にしたがって幅の変動率を算出し、保存環境の違いによるインクの物性変動の抑制を評価した。30

#### 【0116】

通常、記録媒体におけるインクの滲みなどを勘案し、所定の線幅になるよう自己分散顔料の選択やインク設計を行っている。したがって、保存前後で線幅が変化する(広くなるのみならず狭くなる)のは好ましいことではない。本発明においては、線幅の変動率 $C(\%)$ が、-10.0以上10.0以下の場合は許容できるレベルとし、-10.0未満及び10.0超を許容できないレベルとした。評価結果を表2に示す。

#### 【0117】

(光学濃度)

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 MP480」、キヤノン製)にセットした。本実施例においては、 $1/600\text{インチ} \times 1/600\text{インチ}$ の単位領域に $25\text{ng} \pm 10\%$ のインクを付与して記録したベタ画像を「記録デューティが100%である」と定義する。そして、記録媒体(普通紙、商品名「キヤノン普通紙・ホワイトSW-101」、キヤノン製)に、記録デューティが100%であるベタ画像( $2\text{cm} \times 2\text{cm} / 1\text{ライン}$ )を記録した。記録の1日後に、反射濃度計(商品名「マクベスRD-918」、マクベス製)を使用してベタ画像の光学濃度を測定し、以下に示す評価基準にしたがって画像の光学濃度を評価した。本発明においては、「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2に示す。40

A：光学濃度が1.50以上であった。

50

B : 光学濃度が 1 . 4 0 以上 1 . 5 0 未満であった。

C : 光学濃度が 1 . 4 0 未満であった。

### 【 0 1 1 8 】

表2:評価結果

		物性変動の抑制			光学 濃度			物性変動の抑制			光学 濃度
		D <sub>ref</sub> (nm)	D (nm)	変動率 C(%)				D <sub>ref</sub> (nm)	D (nm)	変動率 C(%)	
実施例	1	352	353	0.3	A	実施例	28	339	371	9.4	A
	2	353	353	0.0	A		29	421	450	6.9	A
	3	440	481	9.3	B		30	350	353	0.9	A
	4	360	368	2.2	A		31	394	418	6.1	A
	5	349	346	-0.9	A		32	370	390	5.4	A
	6	357	362	1.4	A		33	355	365	2.8	A
	7	355	358	0.8	A		34	352	360	2.3	A
	8	391	379	-3.1	A		35	351	355	1.1	A
	9	366	377	3.0	A		36	351	353	0.6	A
	10	353	355	0.6	A		37	428	462	7.9	B
	11	353	356	0.8	A		38	446	490	9.9	B
	12	350	352	0.6	A	参考例	1	481	477	-0.8	C
	13	350	357	2.0	A		2	488	485	-0.6	C
	14	388	422	8.8	B		3	416	418	0.5	C
	15	378	415	9.8	B		4	410	409	-0.2	C
	16	393	430	9.4	B	比較例	1	358	403	12.6	A
	17	466	512	9.9	A		2	353	429	21.5	A
	18	453	490	8.2	A		3	353	418	18.4	A
	19	339	366	8.0	A		4	355	419	18.0	A
	20	339	371	9.4	A		5	360	432	20.0	A
	21	351	385	9.7	A		6	377	440	16.7	A
	22	354	381	7.6	A		7	490	483	-1.4	C
	23	325	352	8.3	A		8	484	480	-0.8	C
	24	329	360	9.4	A		9	483	480	-0.6	C
	25	360	395	9.7	A		10	443	499	12.6	A
	26	360	389	8.1	A		11	441	510	15.6	A
	27	332	355	6.9	A		12	451	522	15.7	A

### 【 0 1 1 9 】

<水性インクと染料インクとのインクセットの評価>

以下に示す各成分を混合し、十分に攪拌した後、ポアサイズ 0 . 2  $\mu\text{m}$  のミクロフィルター（商品名「セルロースアセテートフィルタ」、アドバンテック製）で加圧ろ過して染料インクを調製した。イエロー染料 1 は、国際公開第 2 0 0 8 / 0 5 3 7 7 6 号の記載を参考にして合成した、遊離酸型として下記式で表される化合物のナトリウム塩である。「アセチレノール E 1 0 0 」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のエチレンオキサイド付加物）の商品名である。

- ・イエロー染料 1 : 3 . 0 0 %
- ・グリセリン : 1 0 . 0 0 %

10

20

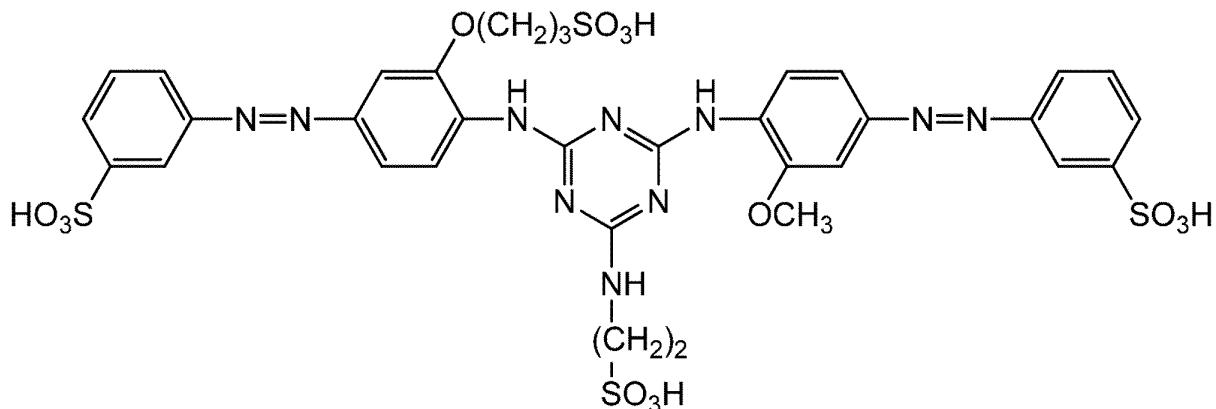
30

40

50

- ・ジエチレングリコール：10.00%
- ・2-ピロリドン：5.00%
- ・アセチレノールE100：0.20%
- ・イオン交換水：71.80%

## 【0120】



## 【0121】

先に調製した実施例1の評価用インクと、上記で得られた染料インクを組み合わせてインクセット1とした。また、先に調製した比較例1の評価用インクと、上記で得られた染料インクとを組み合わせてインクセット2とした。インクセットを構成する各インクを、それぞれインクカートリッジに充填し、上記の光学濃度の評価で用いたものと同じインクジェット記録装置にセットした。そして、標準モードで、各インクの記録デューティを50%ずつとして記録媒体に重ね合わせ、合計の記録デューティが100%であるベタ画像を記録して記録物を得た。記録媒体としては、普通紙（商品名「P B P A P E R G F - 5 0 0」、キヤノン製）を用いた。

## 【0122】

得られた記録物を、温度23、相対湿度55%の暗所に載置して、24時間乾燥させた。記録物のベタ画像の部分のL<sub>1</sub>、a<sub>1</sub>、及びb<sub>1</sub>（試験前のL a b値とする）を測定した。その後、記録物を、温度40、相対湿度55%の暗所に3ヶ月載置した。記録物のベタ画像の部分のL<sub>2</sub>、a<sub>2</sub>、及びb<sub>2</sub>（試験後のL a b値とする）を測定した。測定には、分光光度計（商品名「Spectrolino」、Gretag Macbeth製）を用い、光源：D50、視野：2°の条件で、CIE（国際照明委員会）により規定されたL\* a\* b\*表示系におけるL\*、a\*及びb\*を測定した。試験前後のL a b値から、E（色差）= { (L<sub>1</sub> - L<sub>2</sub>)<sup>2</sup> + (a<sub>1</sub> - a<sub>2</sub>)<sup>2</sup> + (b<sub>1</sub> - b<sub>2</sub>)<sup>2</sup> }<sup>1/2</sup>を算出して評価した。その結果、インクセット1ではEが0.9と小さく、色調変化が抑制されていたが、インクセット2ではEが4.4と大きく、許容できないレベルの色調変化が生じていた。

## 【0123】

<水性インクと樹脂分散顔料インクとのインクセットの評価>

以下に示す各成分を混合し、十分に攪拌した後、ポアサイズ2.5μmのメンブレンフィルター（商品名「HDCIIフィルター」、ポール製）で加圧ろ過して樹脂分散顔料インクを調製した。「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（アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物）の商品名である。

- ・顔料分散液15:30.00%
- ・グリセリン：10.00%
- ・トリエチレングリコール：10.00%
- ・2-ピロリドン：5.00%
- ・アセチレノールE100：0.20%
- ・イオン交換水：44.80%

## 【0124】

先に調製した実施例1の評価用インクと、上記で得られた樹脂分散顔料インクを組み合

10

20

30

40

50

わせてインクセット3とした。また、先に調製した比較例1の評価用インクと、上記で得られた樹脂分散顔料インクとを組み合わせてインクセット4とした。インクセットを構成する各インクを、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 Pro 9000」、キヤノン製）にセットした。評価用インクはグリーンインクのポジションにセットし、樹脂分散顔料インクはレッドインクのポジションにセットした。このインクジェット記録装置は、グリーンインクの吐出口列及びレッドインクの吐出口列を、ひとつの吸引キャップで吸引回復操作する構成となっている。本実施例においては、 $1 / 600$  インチ  $\times 1 / 600$  インチの単位領域に  $22 \text{ ng}$  のインクを付与して記録したベタ画像を「記録デューティが 100 %である」と定義する。記録媒体としては、普通紙（商品名「PB PAPER GF - 500」、キヤノン製）を用いた。

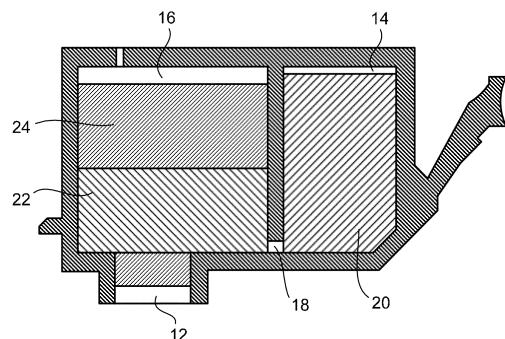
#### 【0125】

吸引回復操作を1回行った後、インクジェット記録装置のノズルチェックパターンを記録した。その後、各インクの記録デューティを $7.5\%$ ずつとして記録媒体に重ね合わせ、合計の記録デューティが $15\%$ であるベタ画像を、標準モードで $300$ 枚分記録した。その後、さらにノズルチェックパターンを記録した。得られたノズルチェックパターンを目視で確認して評価した。その結果、インクセット3ではノズルチェックパターンに乱れがなかったが、インクセット4ではノズルチェックパターンに許容できない乱れがあった。これらと同様の評価を、先に調製した実施例1の対照インク及び比較例1の対照インクを用いて行ったが、いずれの場合もノズルチェックパターンに乱れはなかった。

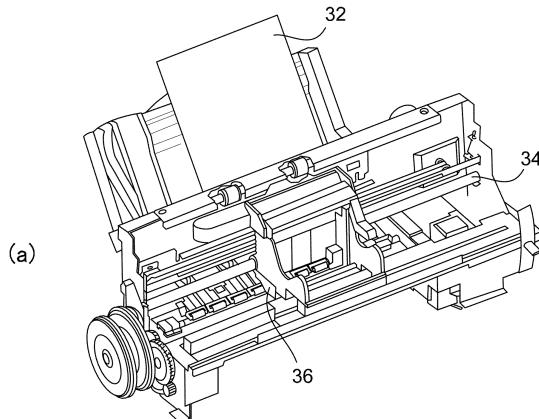
10

20

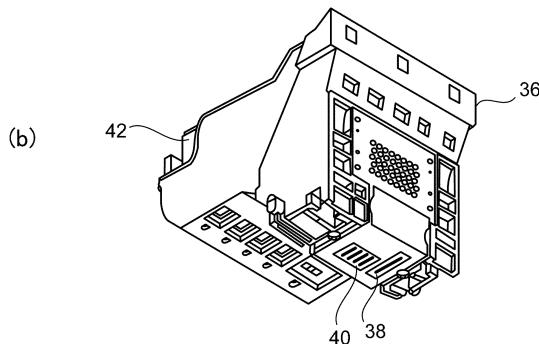
【図1】



【図2】



(a)



(b)

---

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2015-255634(P2015-255634)

(32)優先日 平成27年12月28日(2015.12.28)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(72)発明者 七宮 隆樹

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 梅里 俊之

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 宮地 慧

(56)参考文献 特開2012-086555(JP,A)

特開2009-051082(JP,A)

特開2011-156818(JP,A)

特開2003-291513(JP,A)

特開2006-076306(JP,A)

特開2014-070152(JP,A)

特開2011-046924(JP,A)

特開2013-253234(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 09 D 11

B 41 J

B 41 M

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )