

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5573001号
(P5573001)

(45) 発行日 平成26年8月20日 (2014. 8. 20)

(24) 登録日 平成26年7月11日 (2014. 7. 11)

(51) Int.Cl.		F I	
C09D 11/30	(2014.01)	C09D 11/30	
B41M 5/00	(2006.01)	B41M 5/00	E
B41J 2/01	(2006.01)	B41J 3/04	1 O 1 Y
C09C 3/10	(2006.01)	C09C 3/10	
C09C 1/00	(2006.01)	C09C 1/00	

請求項の数 12 (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願2009-127259 (P2009-127259)
 (22) 出願日 平成21年5月27日 (2009. 5. 27)
 (65) 公開番号 特開2010-275377 (P2010-275377A)
 (43) 公開日 平成22年12月9日 (2010. 12. 9)
 審査請求日 平成24年3月6日 (2012. 3. 6)

(73) 特許権者 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (72) 発明者 後藤 寛
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 審査官 吉田 邦久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット用インク、インクカートリッジ、インクジェット記録装置、インクジェット記録方法、及びインク記録物

(57) 【特許請求の範囲】

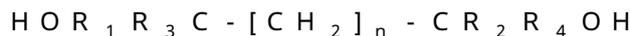
【請求項1】

水分散性着色剤、水溶性有機溶剤、フッ素系界面活性剤、抑泡剤及び水を含むインクジェット用インクであって、

前記抑泡剤が一般式 (I) で表される化合物であり、

前記フッ素系界面活性剤が、一般式 (II) で表される化合物を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

一般式 (I)



ただし、一般式 (I) 中、R₁ および R₂ は、独立に炭素原子 3 ~ 6 個を有するアルキル基であり、R₃ および R₄ は、独立に炭素原子 1 ~ 2 個を有するアルキル基であり、n は 1 ~ 6 の整数である。

一般式 (II)



ただし、一般式 (II) 中、n は 2 ~ 6 の整数であり、a は 1 5 ~ 5 0 の整数であり、Y' は - C_b H_{2b+1} (b は 1 1 ~ 1 9 の整数である) 又は - C H₂ C H (O H) C H₂ - C_d F_{2d+1} (d は 2 ~ 6 の整数である) を表す。

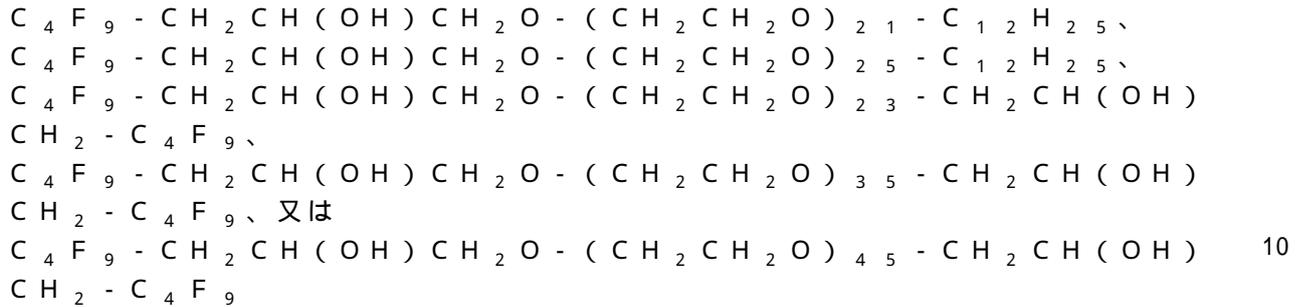
【請求項2】

前記一般式 (I) で表される化合物が、2, 4, 7, 9 - テトラメチルデカン - 4, 7 - ジオール又は 2, 5, 8, 1 1 - テトラメチルドデカン - 5, 8 - ジオールであることを特徴と

する請求項 1 に記載のインクジェット用インク。

【請求項 3】

前記一般式 (I I) で表される化合物が、



であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット用インク。

【請求項 4】

前記水分散性着色剤が顔料であり、該顔料が自己分散可能な顔料及び樹脂により被覆された顔料からなる群の中から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 一項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 5】

前記樹脂により被覆された顔料の被覆樹脂が水不溶性ビニルポリマーであり、該水不溶性ビニルポリマーが、

(A) 一般式 (V I) で表されるモノマー、

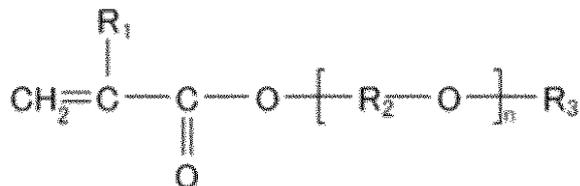
(B) 塩生成基含有モノマー、及び

(C) 疎水性モノマー

を含有するモノマー混合物を重合させたものであることを特徴とする請求項 4 に記載のインクジェット用インク。

一般式 (V I)

【化 1】



ただし、一般式 (V I) 中、 R_1 は水素原子又はメチル基であり、 R_2 は炭素数 2 ~ 8 のアルキレン基又は水素原子がフェニル基で置換された炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基であり、 n は 2 ~ 30 の数であり、 R_3 は炭素数 2 ~ 30 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を表す。

【請求項 6】

前記 (C) 疎水性モノマーが、

(C - 1) 一般式 (V I I) で表されるモノマー、

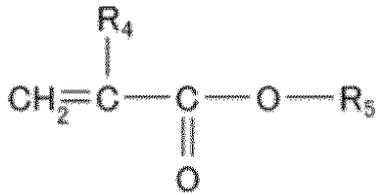
(C - 2) 一般式 (V I I I) で表されるモノマー、及び、

(C - 3) マクロマー、

から選ばれた 1 種以上を含有することを特徴とする請求項 5 に記載のインクジェット用インク。

一般式 (V I I)

【化 2】

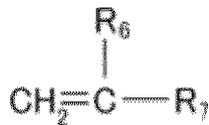


ただし、一般式 (V I I) 中、 R_4 は水素原子又はメチル基であり、 R_5 は炭素数 1 ~ 22 のアルキル基、炭素数 6 ~ 22 のアリール基、アルキルアリール基、若しくはアリールアルキル基、又は炭素数 3 ~ 22 の環式炭化水素基を表す。

10

一般式 (V I I I)

【化 3】



ただし、一般式 (V I I I) 中、 R_6 は水素原子又はメチル基であり、 R_7 は置換基を有しても良いフェニル基、ピフェニル基、又はナフタレン基を表す。

【請求項 7】

温度 25、湿度 15% 環境下で実質的に質量変化がなくなるまで放置したインク残さの粘度が 3000 mPa·s 以下であり、

20

酸により pH を 7 に調整したインク調整物の粘度が 500 mPa·s 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 8】

浸透剤として、2-エチル-1,3-ヘキサジオール及び 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールのいずれかを含有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のインクジェット用インクを容器中に収容してなるインクカートリッジ。

30

【請求項 10】

請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のインクジェット用インクに刺激を印加し、前記インクジェット用インクを飛翔させて画像を形成するインク飛翔工程を含むことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のインクジェット用インクに刺激を印加し、前記インクジェット用インクを飛翔させて記録用メディアに画像を形成するインク飛翔手段を有するインクジェット記録装置。

【請求項 12】

記録用メディア上に、請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載のインクジェット用インクを飛翔させて形成された画像を有してなることを特徴とするインク記録物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット用インク、インクカートリッジ、インクジェット記録装置、インクジェット記録方法、及びインク記録物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、インクジェット用インクとしては、その発色性の良さや信頼性の高さ等の点から染料インクが主流であった。しかし、染料インクは耐水性や耐光性に劣るという欠点を有

50

していることから、近年に至り、顔料インクに注目が集まっている。

【0003】

この顔料インクに関しては、印字品位を向上させるため、あるいは高速印字を達成するために様々な手法が取り入れられている。その手法の一つとして、高い浸透性を持たせた高粘度のインクを使用することが挙げられる。

【0004】

例えば、着色剤としてポリマー微粒子に色材を含有させた着色微粒子の水分散体を用い、特定のフッ素系界面活性剤を用いたインクが提案されている（特許文献1、特許文献2参照）。これらのインクは、従来のインクに比べて高粘度であるが表面張力が低く、普通紙の印字において、ビヒクルは速やかに浸透し、色材成分が表面に残りやすくなるという特徴がある。その結果、高彩度、高発色濃度であり、しかも裏抜けの少ない画像が得られる。

【0005】

しかし、一般的に、ポリマー微粒子を用いると凝集性が高くなり吐出安定性が低下する。また、フッ素系界面活性剤を使用するとインクの表面張力が低下して起泡し易くなり、高粘度化により消泡もし難くなることから、インクカートリッジへの充填性が低下する。

【0006】

インクの消泡性を高めるために、消泡剤を用いることが提案されている（特許文献3参照）。このインクは、着色剤をポリマーで包含して水に分散可能にした分散体を含むものであって、界面活性剤としてアセチレングリコール系界面活性剤、さらに特定の構造のエチレンオキシ変性シリコン化合物を消泡剤として含有する。このインクによると、消泡剤を用いることにより泡立ちの課題は解決されるとしている。しかしながら、この消泡剤は、消泡の機構上、水性インクに溶解し難く、吐出安定性が一層低下する問題がある。

【0007】

以上のように、普通紙に高速で印字して高品位な画像を形成するために、高粘度、高浸透性のインクが提案されているが、このようなインクは泡立ち易く充填性に課題がある。充填性の課題を解決するために、消泡剤を用いた場合にはインクの安定性を確保するのが難しくなるため、使いこなすのが難しいのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2006-316243号公報

【特許文献2】特開2006-83243号公報

【特許文献3】特開2005-97597号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

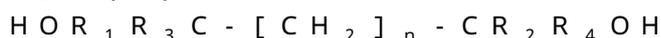
本発明は、従来技術における前記諸問題を解決し、普通紙に高品位な画像の形成が可能であり、保存安定性、充填性に優れたインクジェット用インク、該インクジェット用インクを用いたインクカートリッジ、インクジェット記録装置、インクジェット記録方法、及びインク記録物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、本発明のインクジェット用インクは、水分散性着色剤、水溶性有機溶剤、フッ素系界面活性剤、抑泡剤及び水を含み、前記抑泡剤が一般式(I)で表される化合物であり、前記フッ素系界面活性剤が、一般式(II)で表される化合物を含有することを特徴とする。

一般式(I)



ただし、一般式(I)中、 R_1 および R_2 は、独立に炭素原子3~6個を有するアルキル

10

20

30

40

50

基であり、 R_3 および R_4 は、独立に炭素原子 1 ~ 2 個を有するアルキル基であり、 n は 1 ~ 6 の整数である。

【0011】

この場合、前記一般式 (I) で表される化合物が、2, 4, 7, 9 - テトラメチルデカン - 4, 7 - ジオール又は 2, 5, 8, 11 - テトラメチルドデカン - 5, 8 - ジオールであることが好ましい。

【0012】

この場合、前記フッ素系界面活性剤が、一般式 (II) 乃至 (V) で表される化合物から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

一般式 (II)



ただし、一般式 (II) 中、 n は 2 ~ 6 の整数であり、 a は 15 ~ 50 の整数であり、 Y' は $-C_b H_{2b+1}$ (b は 11 ~ 19 の整数である) 又は $-CH_2 CH(OH) CH_2 - C_d F_{2d+1}$ (d は 2 ~ 6 の整数である) を表す。

一般式 (III)

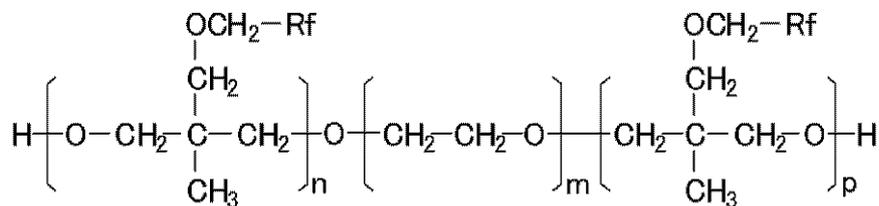


ただし、一般式 (III) 中、 j は 0 ~ 10 を表し、 k は 0 ~ 40 の整数を表す。

一般式 (IV)

【0013】

【化1】

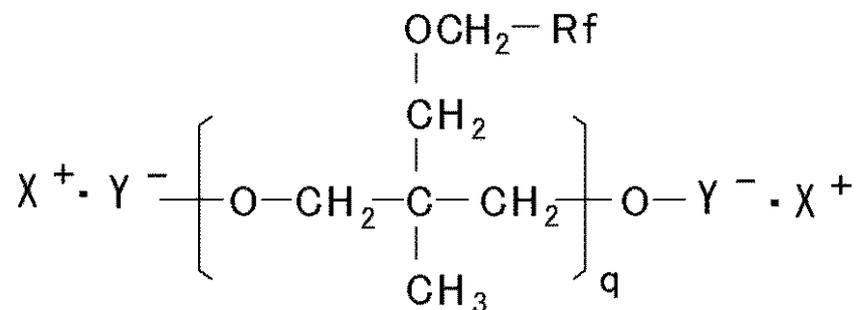


ただし、一般式 (IV) 中、 Rf はパーフルオロアルキル基を表す。 m は 6 ~ 25 の整数を表し、 n 及び p は 1 ~ 4 の整数を表す。

一般式 (V)

【0014】

【化2】



ただし、一般式 (V) 中、 Rf はパーフルオロアルキル基を表す。 X は第 4 級アンモニウム基；ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；トリエチルアミン、トリエタノールアミンを表し、 Y は $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_4^-$ を表す。 q は 1 ~ 6 の整数を表す。

【0015】

この場合、前記一般式 (II) で表される化合物が、 $C_4 F_9 - CH_2 CH(OH) CH_2 O - (CH_2 CH_2 O)_{21} - C_{12} H_{25}$ 、 $C_4 F_9 - CH_2 CH(OH) CH_2 O - (CH_2 CH_2 O)_{25} - C_{12} H_{25}$ 、 $C_4 F_9 - CH_2 CH(OH) CH_2 O -$

10

20

30

40

50

(CH₂CH₂O)₂₃-CH₂CH(OH)CH₂-C₄F₉、C₄F₉-CH₂CH(OH)CH₂O-(CH₂CH₂O)₃₅-CH₂CH(OH)CH₂-C₄F₉、又はC₄F₉-CH₂CH(OH)CH₂O-(CH₂CH₂O)₄₅-CH₂CH(OH)CH₂-C₄F₉であることが好ましい。

【0016】

この場合、前記水分散性着色剤が顔料であり、該顔料が自己分散可能な顔料及び樹脂により被覆された顔料からなる群の中から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0017】

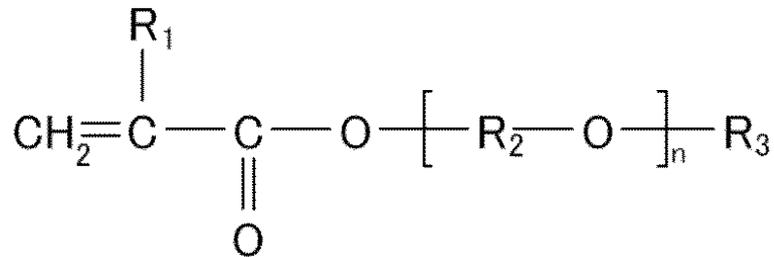
この場合、前記樹脂により被覆された顔料の被覆樹脂が水不溶性ビニルポリマーであり、該水不溶性ビニルポリマーが、(A)一般式(VI)で表されるモノマー、(B)塩生成基含有モノマー、及び(C)疎水性モノマーを含有するモノマー混合物を重合させたものであることが好ましい。

10

一般式(VI)

【0018】

【化3】



20

ただし、一般式(VI)中、R₁は水素原子又はメチル基であり、R₂は炭素数2~8のアルキレン基又は水素原子がフェニル基で置換された炭素数2~4のアルキレン基であり、nは2~30の数であり、R₃は炭素数2~30の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を表す。

【0019】

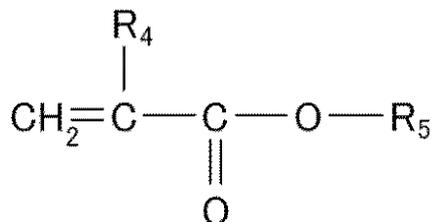
この場合、前記(C)疎水性モノマーが、(C-1)一般式(VII)で表されるモノマー、(C-2)一般式(VIII)で表されるモノマー、及び、(C-3)マクロマー、から選ばれた1種以上を含有することが好ましい。

30

一般式(VII)

【0020】

【化4】



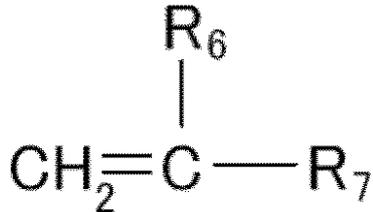
40

ただし、一般式(VII)中、R₄は水素原子又はメチル基であり、R₅は炭素数1~22のアルキル基、炭素数6~22のアリール基、アルキルアリール基、若しくはアリールアルキル基、又は炭素数3~22の環式炭化水素基を表す。

一般式(VIII)

【0021】

【化5】



ただし、一般式(VIII)中、 R_6 は水素原子又はメチル基であり、 R_7 は置換基を有しても良いフェニル基、ピフェニル基、又はナフタレン基を表す。

【0022】

10

この場合、温度25℃、湿度15%環境下で実質的に質量変化がなくなるまで放置したインク残さの粘度が3000mPa・s以下であり、酸によりpHを7に調整したインク調整物の粘度が500mPa・s以上であることが好ましい。

【0023】

この場合、浸透剤として、2-エチル-1,3-ヘキサジオール及び2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールのいずれかを含有することが好ましい。

【0024】

本発明のインクカートリッジは、本発明のインクジェット用インクを容器中に収容してなる。

【0025】

20

本発明のインクジェット記録方法は、本発明のインクジェット用インクに刺激を印加し、前記インクジェット用インクを飛翔させて画像を形成するインク飛翔工程を含むことを特徴とする。

【0026】

本発明のインクジェット記録装置は、本発明のインクジェット用インクに刺激を印加し、前記インクジェット用インクを飛翔させて記録用メディアに画像を形成するインク飛翔手段を有する。

【0027】

本発明のインク記録物は、記録用メディア上に、本発明のインクジェット用インクを飛翔させて形成された画像を有してなる。

30

【発明の効果】

【0028】

以下の詳細且つ具体的な説明より明らかなように、本発明によると、従来における諸問題を解決でき、普通紙に高品位な画像の形成が可能であり、保存安定性、充填性に優れたインクジェット用インク、該インクジェット用インクを用いたインクカートリッジ、インクジェット記録装置、インクジェット記録方法、及びインク記録物の提供が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本実施形態のインクカートリッジを示す概略図である。

【図2】図1のインクカートリッジの変形例を示す概略図である。

40

【図3】インクカートリッジ装填部のカバーを開いた状態の本実施形態のインクジェット記録装置の斜視図である。

【図4】図3のインクジェット記録装置の全体構成を説明する断面図である。

【図5】本実施形態のインクジェット記録装置のインクジェットヘッドを示す概略拡大図である。

【図6】本実施形態のインクジェット記録装置の維持装置を含むサブシステム例の要部平面説明図である。

【図7】本実施形態のインクジェット用インクの起泡性・消泡性試験結果を示す図である。

【図8】本実施形態のインクジェット用インクの起泡性・消泡性試験結果を示す図である

50

。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。

【0031】

<<インクジェット用インク>>

本実施形態のインクジェット用インクは、水分散性着色剤、水溶性有機溶剤、フッ素系界面活性剤、抑泡剤及び水を含み、前記抑泡剤が前記一般式(I)で表される化合物である。

【0032】

<抑泡剤>

本実施形態において、前記抑泡剤は、インクジェット用インクに微量添加することによって、その発泡を抑えるために用いられる。ここで、発泡とは液体が薄い膜になって空気を包むことである。この泡の生成にはインクジェット用インクの表面張力や粘度等の特性が関与する。即ち、水のように表面張力が高い液体は、液体の表面積をできるだけ小さくしようとする力が働くために、発泡し難い。これに対し、高粘度で高浸透性のインクジェット用インクは、表面張力が低いために発泡し易く、溶液の粘性により生成した泡が維持されやすく消泡し難い。

【0033】

通常、抑泡剤は、泡膜の表面張力を局部的に低下させて泡を破壊するか、発泡液に不溶な抑泡剤を発泡液表面に点在させることで泡を破壊する。インクジェット用インクに界面活性剤として表面張力を低下させる働きが極めて強いフッ素系界面活性剤を用いた場合には、前者の機構による抑泡剤を用いても泡膜の表面張力を局部的に低下させることができないため、通常は用いられない。そのため、後者の発泡液に不溶な抑泡剤が用いられるが、この場合、溶液に不溶な抑泡剤によりインクジェット用インクの安定性が低下する。

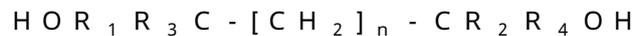
【0034】

これに対し前記一般式(I)の抑泡剤は、表面張力を低下させる働きがフッ素系界面活性剤ほど強くないものの、該フッ素系界面活性剤に対する相溶性が高い。このため、抑泡剤が効率的に泡膜に取り込まれ、フッ素系界面活性剤と抑泡剤との表面張力の違いにより泡膜の表面が局部的に不均衡な状態となり、泡が破壊すると考えられる。

【0035】

本実施形態において前記抑泡剤としては、一般式(I)で表される化合物が用いられる。

一般式(I)



ただし、一般式(I)中、 R_1 および R_2 は、独立に炭素原子3~6個を有するアルキル基であり、 R_3 および R_4 は、独立に炭素原子1~2個を有するアルキル基であり、 n は1~6の整数である。

【0036】

前記一般式(I)で表される化合物の好ましい例としては、2,4,7,9-テトラメチルデカン-4,7-ジオール、2,5,8,11-テトラメチルドデカン-5,8-ジオールが挙げられ、抑泡性効果とインクへの相溶性が高い理由により2,5,8,11-テトラメチルドデカン-5,8-ジオールが特に好ましい。

【0037】

前記抑泡剤の前記インクにおける含有量は、0.01~10質量%が好ましく、0.1~5質量%がより好ましい。前記抑泡剤の含有量が0.01質量%未満であると、泡を抑える効果が得られないことがあり、10質量%を超えると、抑泡性効果が頭打ちになる上に、粘度、粒径等のインク物性に悪影響が出ることがある。

【0038】

<フッ素系界面活性剤>

前記フッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤が用いられ、特に一般式 (I I) 乃至 (V) で表される化合物から選択される少なくとも 1 種が好適に用いられる。

【 0 0 3 9 】

一般式 (I I)

$C_n F_{2n+1} - CH_2 CH(OH) CH_2 - O - (CH_2 CH_2 O)_a - Y'$
 ただし、一般式 (I I) 中、 n は 2 ~ 6 の整数であり、 a は 15 ~ 50 の整数であり、 Y' は $-C_b H_{2b+1}$ (b は 11 ~ 19 の整数である) 又は $-CH_2 CH(OH) CH_2 - C_d F_{2d+1}$ (d は 2 ~ 6 の整数である) を表す。

【 0 0 4 0 】

一般式 (I I I)

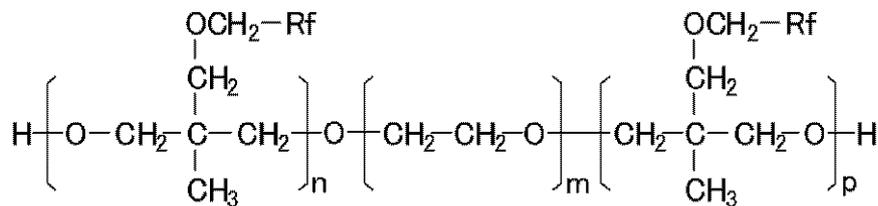
$CF_3 CF_2 (CF_2 CF_2)_j - CH_2 CH_2 O (CH_2 CH_2 O)_k H$
 ただし、一般式 (I I I) 中、 j は 0 ~ 10 を表し、 k は 0 ~ 40 の整数を表す。

【 0 0 4 1 】

一般式 (I V)

【 0 0 4 2 】

【 化 6 】



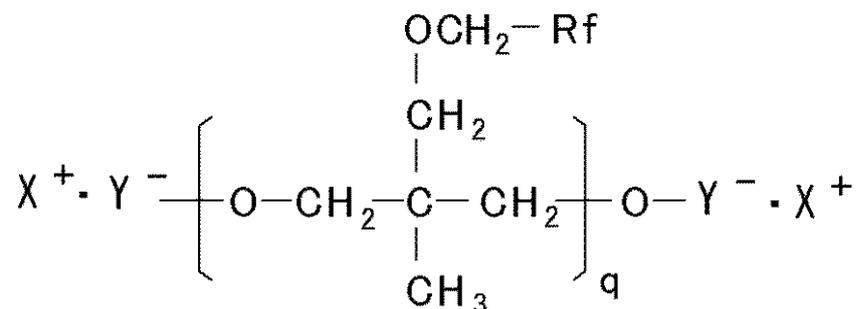
ただし、一般式 (I V) 中、 Rf はパーフルオロアルキル基を表す。 m は 6 ~ 25 の整数を表し、 n 及び p は 1 ~ 4 の整数を表す。

【 0 0 4 3 】

一般式 (V)

【 0 0 4 4 】

【 化 7 】



【 0 0 4 5 】

ただし、一般式 (V) 中、 Rf はパーフルオロアルキル基を表す。 X は第 4 級アンモニウム基；ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；トリエチルアミン、トリエタノールアミンを表し、 Y は $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_4^-$ を表す。 q は 1 ~ 6 の整数を表す。

【 0 0 4 6 】

前記一般式 (I I) で表されるの化合物の好ましい例としては、表面張力を下げる能力が高く浸透性が高い等の理由により次の a) ~ u) 式の化合物が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

10

20

30

40

【化 8】

- a) $C_4F_9-COO-(CH_2CH_2O)_{23}-C_{12}H_{25}$
- b) $C_4F_9-SO_2N(CH_3)-(CH_2CH_2O)_{21}-C_{12}H_{25}$
- c) $C_4F_9-CH_2CH_2O-(CH_2CH_2O)_{25}-C_{12}H_{25}$
- d) $H(CF_2)_4-CH_2OCH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{21}-C_{14}H_{29}$
- e) $C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{21}-C_{12}H_{25}$
- f) $C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{25}-C_{12}H_{25}$
- g) $C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{30}-C_{12}H_{25}$
- h) $C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{20}-C_{14}H_{29}$
- i) $C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{30}-C_{14}H_{29}$
- j) $C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{23}-C_{16}H_{33}$
- k) $C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{20}-C_{16}H_{33}$
- l) $C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{25}-C_{16}H_{33}$
- m) $C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{30}-C_{16}H_{33}$
- n) $C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{40}-C_{16}H_{33}$
- o) $C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{20}-C_{18}H_{37}$
- q) $C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{30}-C_{18}H_{37}$
- r) $C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{40}-C_{18}H_{37}$
- s) $C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{23}-CH_2CH(OH)CH_2-C_4F_9$
- t) $C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{35}-CH_2CH(OH)CH_2-C_4F_9$
- u) $C_4F_9-CH_2CH(OH)CH_2O-(CH_2CH_2O)_{45}-CH_2CH(OH)CH_2-C_4F_9$

【 0 0 4 8 】

この中でも、一般式 (I) の化合物と相溶性が良好な e)、 f)、 s)、 t) 又は u) 式の化合物が特に好ましい。

【 0 0 4 9 】

前記一般式 (I I) で表される化合物において、グリフィンの H L B 値は、水性インクへの溶解性の理由により、10 ~ 16 であることが好ましい。また、前記一般式 (I I) で表される化合物において、ポリオキシエチレン基 [(C H ₂ C H ₂ O) _a 部分] の分子量 (M W E O) とフルオロアルキル基 (C _n F _{2 n + 1} 部分及び C _m F _{2 m + 1} 部分) の分子量 (M W F) とが、界面活性剤としての機能及び水への溶解性バランス等の理由により、式 : M W E O / M W F = 2 . 2 ~ 1 0 の関係を満たすことが好ましい。

【 0 0 5 0 】

前記一般式 (I I I) で表される化合物において、水溶性界面活性剤機能の理由により、j は 0 ~ 1 0 が好ましく、k は 0 ~ 4 0 が好ましい。前記一般式 (I I I) で表される化合物としては、市販品のフッ素系界面活性剤を用いることができ、例えば、サーフロン S - 1 1 1、S - 1 1 2、S - 1 1 3、S - 1 2 1、S - 1 3 1、S - 1 3 2、S - 1 4 1、S - 1 4 5 (いずれも旭硝子株式会社製) ; フルラード F C - 9 3、F C - 9 5、F C - 9 8、F C - 1 2 9、F C - 1 3 5、F C - 1 7 0 C、F C - 4 3 0、F C - 4 3 1、F C - 4 4 3 0 (いずれも住友スリーエム株式会社製) ; メガファック F - 4 7 0、F - 1 4 0 5、F - 4 7 4 (いずれも大日本インク化学工業株式会社製) ; ゾニール F S - 3 0 0、F S N、F S N - 1 0 0、F S O (いずれもデュポン社製) ; エフトップ E F - 3 5 1、E F - 3 5 2、E F - 8 0 1、E F - 8 0 2 (いずれもジェムコ社製) などが挙げられる。これらの中でも、信頼性と発色向上に関して良好なゾニール F S - 3 0 0、F S N、F S N - 1 0 0、F S O (いずれもデュポン社製) が特に好適である。これら市販品は、数種類の分子量を持つ化合物の混合物前記であり、一般式 (I I I) における j 及び k が分布を有している場合が多いが、本発明の効果においては問題ない。

【 0 0 5 1 】

前記一般式 (I V) で表される化合物において、R f としては、界面活性剤機能の理由により、特にパーフルオロアルキル基が好ましい。該パーフルオロアルキル基としては、

炭素数が 1 ~ 10 のものが好ましく、1 ~ 3 のものがより好ましい。このような、パーフルオロアルキル基としては、 $-C_n F_{2n-1}$ (ただし、 n は 1 ~ 10 の整数を表す。) で表されるものが挙げられ、例えば、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_4F_9$ 、などが挙げられる。これらの中でも、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ が特に好ましい。 m 、 n 、及び p は、整数を表し、 n は 1 ~ 4、 m は 6 ~ 25、 p は 1 ~ 4 が好ましい。

【0052】

前記一般式 (V) で表される化合物において、 Rf としては前記一般式 (IV) と同様のパーフルオロアルキル基が好ましく、例えば、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_4F_9$ などが好適に用いられる。前記一般式 (V) で表される化合物において、 X はカチオン基を表し、例えば、第 4 級アンモニウム基；ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；トリエチルアミン、トリエタノールアミン、などが挙げられ、これらの中でも第 4 級アンモニウム基が特に好ましい。前記一般式 (V) で表される化合物において、 Y はアニオン基を表し、例えば、 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_4^-$ 、 $-PO_4^-$ 、などが挙げられる。 q は、整数を表し、例えば、1 ~ 6 が好ましい。

10

【0053】

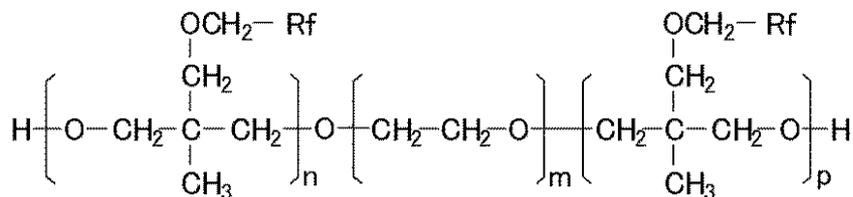
前記一般式 (IV) 及び前記一般式 (V) から選択される少なくとも 1 種のフッ素系界面活性剤としては、特に下記一般式 (IV-I) 及び (V-I) で表される化合物から選択される少なくともいずれかは、安全性の面からも好適である。

一般式 (IV-I)

【0054】

【化 9】

20



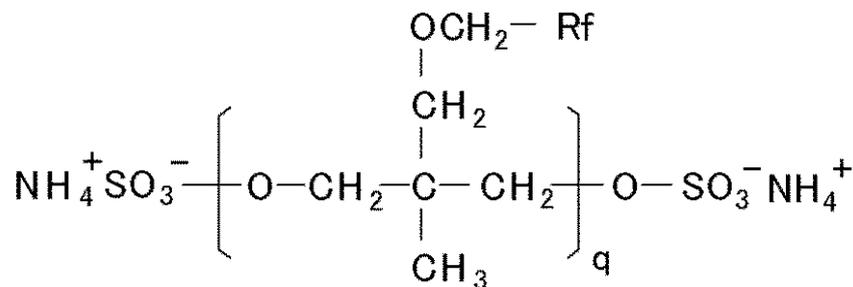
ただし、前記一般式 (IV-I) 中、 Rf は $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ を表す。 n は 1 ~ 4、 m は 6 ~ 25、 p は 1 ~ 4 である。

30

一般式 (V-I)

【0055】

【化 10】



40

【0056】

ただし、前記一般式 (V-I) 中、 Rf は $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ を表す。 q は 1 ~ 6 である。

【0057】

前記フッ素系界面活性剤の前記インクにおける含有量は、0.01 ~ 10 質量% が好ましく、0.03 ~ 5 質量% がより好ましい。前記フッ素系界面活性剤の含有量が 0.01 質量% 未満であると、目視で実感できるレベルの発色性向上効果が得られないことがあり、10 質量% を超えると、発色性向上効果が頭打ちになる上に、粘度、粒径等のインク物

50

性に悪影響が出ることもある。

【 0 0 5 8 】

本実施形態のインクジェット用インクには、前記一般式 (I I) 乃至 (V) から選択される少なくとも 1 種のフッ素系界面活性剤を 1 種単独で使用してもよく、又は 2 種以上組み合わせ使用してもよい。更に、その他のフッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、アセチレングリコール系界面活性剤などを併用することもできる。

【 0 0 5 9 】

< 水分散性着色剤 >

前記水分散性着色剤としては、耐候性の面から主として顔料が用いられるが、色調調整の目的で耐候性を劣化させない範囲内で同時に染料を含有しても構わない。前記顔料としては、特に制限はなく目的に応じて適宜選択することができ、黒色あるいはカラーの無機顔料あるいは有機顔料などを、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

10

【 0 0 6 0 】

前記無機顔料としては、酸化チタン及び酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエローに加え、コンタクト法、ファーンズ法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。

【 0 0 6 1 】

前記有機顔料としては、アゾ顔料 (アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む)、多環式顔料 (例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など)、染料キレート (例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。これらの顔料のうち、特に、水と親和性の良いものが好ましく用いられる。

20

【 0 0 6 2 】

本実施形態のインクジェット用インクにおいて好適に用いられる顔料の具体例としては、黒色用として、ファーンズブラック、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等のカーボンブラック (C . I . ピグメントブラック 7) 類、または銅、鉄 (C . I . ピグメントブラック 1 1)、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック (C . I . ピグメントブラック 1) 等の有機顔料が挙げられる。

30

【 0 0 6 3 】

カラー用としては、C . I . ピグメントイエロー 1、3、12、13、14、17、24、34、35、37、42 (黄色酸化鉄)、53、55、74、81、83、95、97、98、100、101、104、408、109、110、117、120、128、138、150、151、153、183、C . I . ピグメントオレンジ 5、13、16、17、36、43、51、C . I . ピグメントレッド 1、2、3、5、17、22、23、31、38、48 : 2、48 : 2 (パーマネントレッド 2 B (Ca))、48 : 3、48 : 4、49 : 1、52 : 2、53 : 1、57 : 1 (プリリアントカーミン 6 B)、60 : 1、63 : 1、63 : 2、64 : 1、81、83、88、101 (べんがら)、104、105、106、108 (カドミウムレッド)、112、114、122 (キナクリドンマゼンタ)、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、219、C . I . ピグメントバイオレット 1 (ローダミンレーキ)、3、5 : 1、16、19、23、38、C . I . ピグメントブルー 1、2、15、15 : 1、15 : 2、15 : 3 (フタロシアニンブルー)、16、17 : 1、56、60、63、C . I . ピグメントグリーン 1、4、7、8、10、17、18、36 等が挙げられる。

40

【 0 0 6 4 】

50

水分散性着色剤が顔料である場合の特により好ましい形態としては、以下の第1～第2の形態が挙げられる。

1) 第1形態では前記水分散性着色剤は、表面に少なくとも1種の親水基を有し、分散剤の不存在下で水性インク中に自己分散可能な顔料(以下、「自己分散性顔料」と称することもある)を含有する。

2) 第2形態では前記水分散性着色剤は、ポリマー微粒子に水不溶乃至水難溶性の色材を含有させてなるポリマーエマルジョン(樹脂により被覆された顔料の水分散物)を含有する。

【0065】

前記第1形態の自己分散性顔料は、顔料の表面に少なくとも1種の親水基が直接もしくは他の原子団を介して結合するように表面改質されたものである。該表面改質は、顔料の表面に、ある特定の官能基(スルホン基やカルボキシル基等の官能基)を化学的に結合させるか、あるいは、次亜ハロゲン酸又はその塩の少なくともいずれかを用いて湿式酸化処理するなどの方法が用いられる。

【0066】

例えば、自己分散型カーボンブラックとしては、イオン性を有するものが好ましく、アニオン性に帯電したものとカチオン性に帯電したものが好適である。前記アニオン性親水基としては、例えば、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3HM$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NHCO R$ (ただし、Mは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表わす。Rは、炭素原子数1～12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基又は置換基を有してもよいナフチル基を表わす)等が挙げられる。これらの中でも、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ がカラー顔料表面に結合されたものを用いることが好ましい。これらの中でも、顔料の表面に $-COOM$ が結合され、水中に分散している自己分散型顔料は、分散安定性が向上するばかりではなく、高品位な印字品質が得られるとともに、印字後の記録用メディアの耐水性がより向上する。

【0067】

また、前記親水基中における「M」は、アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、等が挙げられる。前記有機アンモニウムとしては、例えば、モノ乃至トリメチルアンモニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウムが挙げられる。前記アニオン性に帯電したカラー顔料を得る方法としては、カラー顔料表面に $-COONa$ を導入する方法として、例えば、カラー顔料を次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法、スルホン化による方法、ジアゾニウム塩を反応させる方法が挙げられる。

【0068】

前記カチオン性親水基としては、例えば、第4級アンモニウム基が好ましく、カーボンブラック表面に結合されたものが好適である。

【0069】

前記自己分散性顔料の体積平均粒径(D_{50})は、インク中において $0.01 \sim 0.16 \mu m$ が好ましい。

【0070】

前記第2形態の樹脂により被覆された顔料としては、上記顔料に加え、ポリマー微粒子に顔料を含有させたポリマーエマルジョンを使用することが好ましい。ポリマー微粒子に顔料を含有させたポリマーエマルジョンとは、ポリマー微粒子中に顔料を封入したものと、又はポリマー微粒子の表面に顔料を吸着させたものである。この場合、全ての顔料が封入又は吸着している必要はなく、本発明の効果が損なわれない範囲で該顔料がエマルジョン中に分散にしている必要はない。ポリマーエマルジョンを形成するポリマー(ポリマー微粒子におけるポリマー)としてはビニル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、及びポリウレタン系ポリマー等が挙げられるが、好ましく用いられるポリマーは後記の水不溶性ビニルポリマーである。

【0071】

10

20

30

40

50

前記水分散性着色剤の前記インクジェット用インクにおける含有量は、固形分で2～15質量%が好ましく、3～10質量%がより好ましく、4～8質量%が更に好ましい。前記含有量が2質量%未満であると、インクの発色性及び画像濃度が低くなってしまふことがあり、15質量%を超えると、インクが増粘して吐出安定性が低下することがある。

【0072】

<水不溶性ビニルポリマー>

次に前記水不溶性ビニルポリマーについて詳細に説明する。水不溶性ビニルポリマーは、(A)一般式(I)で表されるモノマー〔モノマー(A)〕、(B)塩生成基含有モノマー〔モノマー(B)〕、(C)疎水性モノマー〔モノマー(C)〕を含有するモノマー混合物を重合させて得られる。これらのモノマーは、必要に応じて、各モノマーの所要量を混合して組成物としても良いし、本発明の課題を解決できる範囲内で、モノマー(A)、(B)、(C)以外のモノマーを追加して用いることもできる。

10

【0073】

モノマー(A)は、一般式(I)で表されるものである。モノマー(A)を用いることにより、印字濃度が高く、保存安定性に優れた水系インクを得ることができるという利点がある。前記モノマー(A)の末端アルキル基は、紙の表面に着色剤を留め易くする作用を有するとともに、水系インクに対して優れた分散安定性を付与する。

【0074】

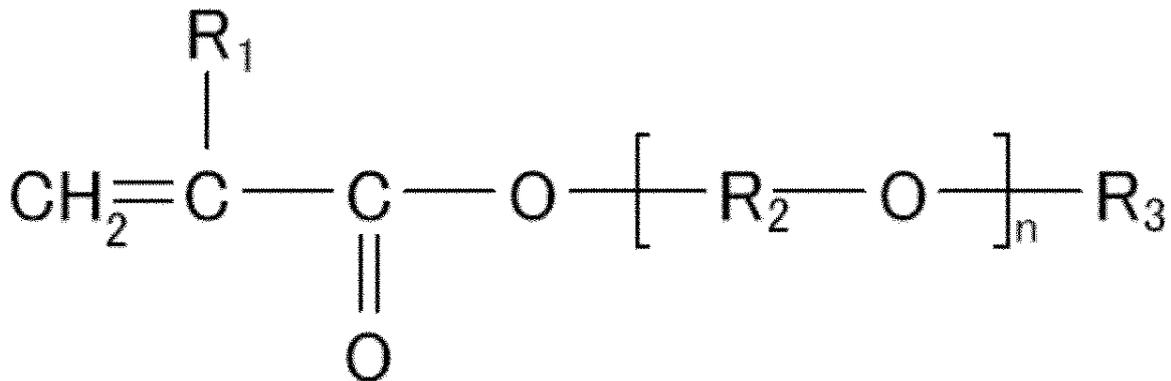
また、モノマー(A)は、特定の水性有機溶剤に対して高い相溶性を示すことから、インク中に特定の水性有機溶剤を含有する場合には、水分が蒸発して平衡状態に達したインク残さにおいてもポリマー粒子に分散安定性を付与できる。

20

一般式(VI)

【0075】

【化11】



30

【0076】

一般式(VI)において、R₁は、重合性の観点から、水素原子又はメチル基が好ましい。また、R₂は炭素数2～8のアルキレン基又は水素原子がフェニル基で置換された炭素数2～4のアルキレン基であるが、炭素数2～4のエチレン基、プロピレン基、ブチレン基が好ましい。nは、平均付加モル数であり、2～30の数であるが、印字濃度及び保存安定性の観点から、2～25の数が好ましく、2～15の数が更に好ましく、2～10の数が特に好ましい。n個のR₂は同一でも異なってもよく、異なる場合は、ブロック付加及びランダム付加のいずれもでよい。R₃は炭素数2～30の直鎖又は分岐鎖のアルキル基であるが、高い印字濃度及び良好な保存安定性の観点から炭素数2～22のアルキル基が好ましく、炭素数8～18のアルキル基がより好ましく、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル(ラウリル)基、テトラドデシル(ミリスチル)基、ヘキサデシル(セチル)基及びオクタデシル(ステアリル)基が特に好ましい。

40

【0077】

モノマー(A)としては、オクトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、オクトキシポリ(エチレングリコール・プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリ

50

レート、オクトキシポリ(エチレングリコール・ブチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ラウロキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ラウロキシポリ(エチレングリコール・プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ステアロキシポリ(エチレングリコール・プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0078】

前記モノマー(A)は、脂肪族アルコール末端(-OH)をアルキレンオキシドで重合し、その重合した末端基(-OH)をエーテル化する方法により得られる。商業的に入手しうるモノマー(A)の具体例としては、共栄社化学(株)製のライトアクリレートEA
C、日本油脂(株)の50POEP-800B、PLE200、PSE-400が挙げられる。

10

【0079】

水不溶性ビニルポリマーを重合するのに用いられる前記モノマー混合物におけるモノマー(A)の含有量は、印字濃度及びインク粘度の観点から、3~25質量%、好ましくは5~20質量%である。

【0080】

前記モノマー(B)としては、塩生成基含有モノマーが用いられる。本実施形態において塩生成基モノマーとは、中和反応により塩を生成する塩生成基を有するモノマーを言う。本実施形態において好適に用いられる塩生成基含有モノマーとしては、アニオン生成基
を有するアニオン性モノマーが挙げられる。このアニオン生成基は、水中でアニオンを生成して静電反発によりポリマー分散体に分散安定性を付与するとともに、インクが記録メディアに着弾した場合には、pH変化により静電反発力を失い、顔料の定着を促進する。アニオン性モノマーは、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

20

【0081】

アニオン性モノマーとしては、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー及び不飽和リン酸モノマーから選ばれた1種以上が挙げられる。

【0082】

不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸
等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

30

【0083】

不飽和スルホン酸モノマーとしては、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル(メタ)アクリル酸エステル、ビス-(3-スルホプロピル)-イタコン酸エステル等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0084】

不飽和リン酸モノマーとしては、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス(メタクリロキシエチル)ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

40

【0085】

アニオン性モノマーの中では、印字濃度及び保存安定性の観点から、不飽和カルボン酸モノマーが好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸がより好ましい。

【0086】

水不溶性ビニルポリマーを重合するのに用いられる前記モノマー混合物におけるモノマー(B)の含有量は、印字濃度及び保存安定性の観点から、3~25質量%、好ましくは5~20質量%、更に好ましくは12~14質量%である。モノマー(B)の含有量が3

50

質量%よりも小さい場合には、塩基物質に溶解し難くなり顔料への被覆がし辛くなる等の問題がある。

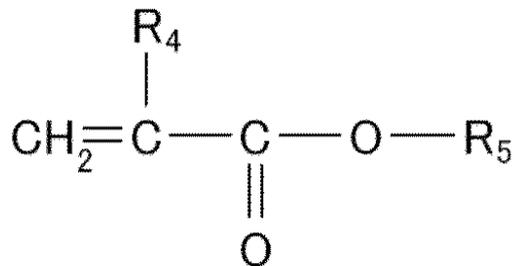
【0087】

前記モノマー(C)としては、記録物に耐水性を付与するために、疎水性モノマーが用いられる。本実施形態において好適に用いられる前記モノマー(C)としては、(C-1)一般式(VII)で表されるモノマー、(C-2)一般式(VIII)で表されるモノマー、(C-3)マクロマーが挙げられる。

一般式(VII)

【0088】

【化12】

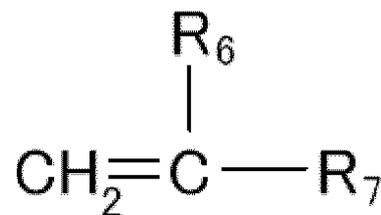


(式中、R₄は水素原子又はメチル基、R₅は炭素数1~22のアルキル基、炭素数6~22のアリール基、アルキルアリール基若しくはアリールアルキル基又は炭素数3~22の環式炭化水素基を示す。)

一般式(VIII)

【0089】

【化13】



(式中、R₆は水素原子又はメチル基、R₇は置換基を有しても良いフェニル基、ビフェニル基、又はナフタレン基を示す。)

【0090】

これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。モノマー(C)は、印字濃度及び耐擦過性の観点から、(C-2)芳香環含有モノマー及び(C-3)マクロマーから選ばれた1種以上が含有されていることが好ましい。

【0091】

(C-1)のアルキル基を有するモノマーとしては、R₄がメチル基のモノマーが好ましく、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、(イソ)プロピル(メタ)アクリレート、(イソ又はターシャリー)ブチル(メタ)アクリレート、(イソ)アミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(イソ)オクチル(メタ)アクリレート、(イソ)デシル(メタ)アクリレート、(イソ)ドデシル(メタ)アクリレート、(イソ)ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート等のエステル部分が炭素数1~22のアルキル基である(メタ)アクリレートが挙げられる。これらは2種以上を混合して用いることができる。なお、前記(イソ又はターシャリー)及び(イソ)は、これらの基が存在している場合とそうでない場合の双方を意味し、これらの基が存在していない場合には、ノルマルを示す。また、(メタ)アクリレートは、メタアクリレートとアクリレートの両方を意味する。以下においても同様である。(C-1)のアリール基を有するモノマーとしては、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は

10

20

30

40

50

2種以上を混合して用いることができる。

【0092】

(C-1)の環式炭化水素基を有するモノマーとしては、炭素数3以上の単環式、二環式、さらには三環式以上の多環式(メタ)アクリレートである。具体的には、炭素数3以上の単環式(メタ)アクリレートとしては、シクロプロピル(メタ)アクリレート、シクロブチル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘプチル(メタ)アクリレート、シクロオクチル(メタ)アクリレート、シクロノニル(メタ)アクリレート、シクロデシル(メタ)アクリレート等が挙げられ、二環式(メタ)アクリレートとしては、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート等が挙げられ、三環式(メタ)アクリレートとしてはアダマンチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中では、保存安定性の観点から、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレートが好ましい。これらは2種以上を混合して用いることができる。

10

【0093】

(C-2)の芳香環含有モノマーとしては、R₆が水素又はメチル基のモノマーが好ましく、耐水性の観点から、スチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、4-ビニルビフェニル、から選ばれた1種以上が好ましい。これらの中では、印字濃度及び耐擦過性の観点から、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン及びビニルナフタレンから選ばれた1種以上がより好ましい。

20

【0094】

(C-3)のマクロマーとしては、片末端に重合性官能基を有し、好ましくは数平均分子量が400~500, 000、より好ましくは600~12,000であるマクロマーが挙げられる。

【0095】

マクロマーの具体例としては、片末端に重合性官能基を有するスチレン系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するシリコン系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するメチルメタクリレート系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するスチレン・アクリロニトリル系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するブチルアクリレート系マクロマー、片末端に重合性官能基を有するイソブチルメタクリレート系マクロマー等が挙げられる。これらの中では、着色剤を含む水不溶性ビニルポリマー粒子の形成が容易であることから、片末端に重合性官能基を有するスチレン系マクロマーが好ましい。

30

【0096】

片末端に重合性官能基を有するスチレン系マクロマーとしては、片末端に重合性官能基を有するスチレン単独重合体、及び片末端に重合性官能基を有するスチレンと他のモノマーとの共重合体が挙げられる。片末端に重合性官能基を有するスチレン系マクロマーの中では、分散性の観点から、片末端に重合性官能基としてアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有するスチレン系マクロマーが好ましい。

【0097】

商業的に入手しうるスチレン系マクロマーとしては、東亜合成(株)製のAS-6(S), AN-6(S), HS-6(S)等が挙げられる。なお、マクロマーの数平均分子量は、溶媒として1mmol/Lのドデシルジメチルアミン含有クロロホルムを用いたゲルクロマトグラフィーにより、標準物質としてポリスチレンを用いて測定される。

40

【0098】

水不溶性ビニルポリマーを重合するに用いられる前記モノマー混合物におけるモノマー(C)の含有量は、保存安定性及び耐水性の観点から、50~95質量%、好ましくは60~85質量%である。

【0099】

モノマー(C)として(C-2)の芳香環含有モノマーを用いたとき、前記モノマー(C)中、芳香環含有モノマーの含有量は、水不溶性ビニルポリマーを重合するに用いられ

50

る前記モノマー混合物における芳香環含有モノマーの含有量は、耐擦過性、及びインク粘度の観点から、好ましくは30～80質量%、より好ましくは35～75質量%である。

【0100】

モノマー(C)として(C-3)のマクロマーを用いたとき、前記モノマー(C)中、マクロマーの含有量は、耐水性及び耐擦過性の観点から、好ましくは3～40質量%、より好ましくは5～25質量%である。

【0101】

水不溶性ビニルポリマーの重量平均分子量(後述する製造例に記載の方法で測定)は、印字濃度と吐出安定性の観点から、好ましくは3,000～300,000、より好ましくは5,000～200,000である。

【0102】

水不溶性ビニルポリマーは、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の重合法により、モノマー(A)、(B)、(C)を重合させることによって製造される。これらの重合法の中では、溶液重合法が好ましい。溶液重合法で用いる溶媒は、極性有機溶媒であることが好ましい。極性有機溶媒が水混和性を有する場合には、水と混合して用いることもできる。極性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1～3の脂肪族アルコール;アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類;酢酸エチル等のエステル類等が挙げられる。これらの中では、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン又はこれらと水との混合液が好ましい。必要に応じて、トルエンを用いてもよい。

【0103】

重合の際には、ラジカル重合開始剤を用いることができる。ラジカル重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物が好適である。また、t-ブチルペルオキシオクトエート、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジベンゾイルオキシド等の有機過酸化物を使用することもできる。重合開始剤の量は、モノマー混合物1モルあたり、好ましくは0.001～5モル、より好ましくは0.01～2モルである。

【0104】

重合の際には、更に重合連鎖移動剤を添加してもよい。重合連鎖移動剤の具体例としては、オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール等のメルカプタン類;ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲンジスルフィド類;テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類;四塩化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化炭化水素類;ペンタフェニルエタン等の炭化水素類;アクロレイン、メタクロレイン、アリルアルコール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、ターピノーレン、 α -テルピネン、 β -テルピネン、ジペンテン、 α -メチルスチレンダイマー、9,10-ジヒドロアントラセン、1,4-ジヒドロナフタレン、インデン、1,4-シクロヘキサジエン等の不飽和環状炭化水素化合物;2,5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環状化合物等が挙げられる。これらの重合連鎖移動剤は、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0105】

モノマーの重合条件は、使用するラジカル重合開始剤、モノマー、溶媒の種類等によって異なるので一概には決定することができない。通常、重合温度は、好ましくは30～100、より好ましくは50～85であり、重合時間は、好ましくは2～24時間である。また、重合雰囲気は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

【0106】

重合反応の終了後、反応溶液から再沈澱、溶媒留去等の公知の方法により、生成した水不溶性ビニルポリマーを単離することができる。また、得られた水不溶性ビニルポリマー

10

20

30

40

50

は、再沈澱を繰り返したり、膜分離、クロマトグラフ法、抽出法等により、未反応のモノマー等を除去して精製することができる。

【0107】

<水不溶性ビニルポリマーにより被覆された顔料の水分散体>

前記水分散性着色剤として、前記水不溶性ビニルポリマーにより被覆された顔料の水分散体を得る方法としては、前記水不溶性ビニルポリマーを有機溶媒に溶解させ、前記顔料、水、中和剤及び必要に応じて界面活性剤を加えて混練した後、必要に応じて水で希釈し、有機溶媒を留去して水系にする方法が好ましい。

【0108】

前記顔料の量は、印字濃度及び水不溶性ビニルポリマー粒子に対する含有させやすさの観点から、前記水不溶性ビニルポリマー100質量部に対して、好ましくは20~1200質量部、より好ましくは50~900質量部、更に好ましくは65~600質量部である。

10

【0109】

前記有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒及びエーテル系溶媒が好ましく、これらの中の親水性有機溶媒がより好ましい。アルコール系溶媒としては、イソプロパノール、n-ブタノール、第3級ブタノール、イソブタノール、ジアセトンアルコール等が挙げられる。ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等が挙げられる。これらの溶媒の中では、アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトンが好ましく、必要に応じて、トルエンを併用してもよい。

20

【0110】

中和剤として、塩基が使用され、具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の3級アミン類、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。中和度には、特に限定がない。通常、得られる水分散体の液性が中性、例えば、pHが4~10であることが好ましい。

【0111】

塩生成性基の種類に応じて、塩生成基を水酸化ナトリウム又は酢酸で、100%中和させた後の水不溶性ビニルポリマーの25%の水に対する溶解度は、水系インクの低粘度化の観点から10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、1質量%以下であることが更に好ましい。

30

【0112】

本実施形態の水分散体中及び水系インク中、着色剤を含有する水不溶性ビニルポリマー粒子の平均粒子径は、ノズルの目詰まり防止及び保存安定性の観点から、好ましくは0.01~0.50 μm 、より好ましくは0.02~0.30 μm 、更に好ましくは0.04~0.20 μm である。

【0113】

<水溶性有機溶剤>

本実施形態に用いられる水溶性有機溶剤としては、例えば、多価アルコール類、多価アルコールアルキルエーテル類、多価アルコールアリールエーテル類、含窒素複素環化合物、アミド類、アミン類、含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレンが挙げられる。

40

【0114】

本実施形態の水溶性有機溶剤は、水分散性着色剤、特に、顔料を含有する水不溶性ビニルポリマー粒子と相溶することにより、長期間保存してインクの水分が蒸発した場合においても、顔料が凝集することを防ぎ、優れた保存安定性を付与する。また、本実施形態の水溶性有機溶剤は、インクが開放状態で放置されても、水溶性有機溶剤が多量の水分を保持することにより、インクの流動性を付与する。

【0115】

50

尚、本実施形態において、温度 25 、湿度 15 % 環境下で実質的に質量変化がなくなるまで放置したインク残さの粘度は 3000 mPa・s 以下であることが望ましく、水溶性有機溶剤を用いて、このような特性のインクを処方する方策の一例を説明する。先ず、平衡水分量の高い水溶性有機溶剤を用いることにより、インクの水分が蒸発して平衡状態に達した場合にも、水溶性有機溶剤が多量の水分を保持し、インクの極端な粘度上昇を抑えることができる。

【0116】

本実施形態において、前記平衡水分量の高い水溶性有機溶剤とは、温度 23 、湿度 80 % 環境中の平衡水分量が 30 wt % 以上、好ましくは 40 wt % 以上である水溶性有機溶剤を言う（以後、水溶性有機溶剤 A とする）。このような水溶性有機溶剤 A を用いること
10
 ことで、インクの水分が蒸発して水分平衡に達した場合においても、水溶性有機溶剤 A が多量の水分を保持して粘度上昇を防ぐことができる。なお、平衡水分量とは、水溶性有機溶剤と水との混合物を一定温度、湿度の空气中に開放して、溶液中の水の蒸発と空气中の水のインクへの吸収が平衡状態になったときの水分量を言う。具体的には、平衡水分量は、塩化カリウム飽和水溶液を用いデシケーター内の温湿度を温度 23 ± 1 、湿度 80 ± 3 % に保ち、このデシケーター内に各水溶性有機溶剤を 1 g ずつ秤量したシャーレを質量変化がなくなるまでの期間保管し、次の式により求めることができる。

平衡水分量 (%) = {水溶性有機溶剤に吸収した水分量 / (水溶性有機溶剤量 + 水溶性有機溶剤に吸収した水分量)} × 100

【0117】

前記水溶性有機溶剤 A の沸点は、好ましくは 140 以上であり、より好ましくは 250 以上である。水溶性有機溶剤 A の沸点が 140 以上であれば、通常のインクの使用環境下において気化が生じないため、水溶性有機溶剤の気化により保持できる水分が減少することを防ぐことができる。

【0118】

また、本実施形態のインクにおいて、温度 25 、湿度 15 % 環境下で実質的に質量変化がなくなるまで放置したインク残さの粘度が 3000 mPa・s 以下にするように処方するためには、顔料を含有する水不溶性ビニルポリマー粒子と水溶性有機溶媒との親和性についても考慮する必要がある。一般に、ポリマー粒子の水分散体を含有するインクは、水分が蒸発することにより分散安定性を失い凝集する。しかし、顔料を含有する水不溶性
30
 ビニルポリマー粒子水分散体と親和性の高い水溶性有機溶剤が存在する場合には、水分が蒸発した溶液中においても分散体が分散性を維持し、急激な粘度上昇を防ぐことができる。より具体的には、ポリマー粒子としてモノマー (A)、(B) 及び (C) を含有するビニルポリマーを用いる場合には、水溶性有機溶剤として多価アルコール類を用いるとポリマー粒子が多価アルコールに相溶し、水分が蒸発したインクの粘度上昇を抑えることができる。

【0119】

以上の点から本実施形態で好適に用いられる水溶性有機溶剤 A としては、温度 23 、湿度 80 % 環境中の平衡水分量が 30 wt % 以上の多価アルコール類が挙げられる。このような水溶性有機溶剤 A の具体例としては、1, 2, 3 - ブタントリオール (bp 175 / 33 hPa、38 wt %)、1, 2, 4 - ブタントリオール (bp 190 - 191 / 24 hPa、41 wt %)、グリセリン (bp 290 、49 wt %)、ジグリセリン (bp 270 / 20 hPa、38 wt %)、トリエチレングリコール (bp 285 、39 wt %)、テトラエチレングリコール (bp 324 - 330 、37 wt %)、ジエチレングリコール (bp 245 、43 wt %)、1, 3 - ブタンジオール (bp 203 - 204 、35 wt %) 等が挙げられる。この中でもグリセリン、1, 3 - ブタンジオールは水分を含んだ場合に低粘度化することや顔料分散体が凝集せず安定に保てるなどの理由により特に好適に用いられる。上記水溶性有機溶剤 A を水溶性有機溶剤全体の 50 wt % 以上用いた場合、吐出安定性確保やインク吐出装置の維持装置での廃インク固着防止に優れるため好ましい。

10

20

30

40

50

【0120】

本実施形態のインクジェット用インクは、水溶性有機溶剤A以外にも、必要に応じて前記の水溶性有機溶剤Aの一部に代えて、または前記の水溶性有機溶剤Aに加えて、23、80%での平衡水分量が30wt%未満の水溶性有機溶剤（以後水溶性有機溶剤Bと言う）を併用することができる。このような水溶性有機溶剤Bとしては、例えば、多価アルコール類、多価アルコールアルキルエーテル類、多価アルコールアリアルエーテル類、含窒素複素環化合物、アミド類、アミン類、含硫黄化合物類、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン、その他の湿潤剤、などが挙げられる。

【0121】

水溶性有機溶剤Bの多価アルコール類の具体例としては、例えば、ジプロピレングリコール（bp232）、1,5-ペンタンジオール（bp242）、3-メチル-1,3-ブタンジオール（bp203）、プロピレングリコール（bp187）、2-メチル-2,4-ペンタンジオール（bp197）、エチレングリコール（bp196-198）、トリプロピレングリコール（bp267）、ヘキシレングリコール（bp197）、ポリエチレングリコール（粘調液体～固体）、ポリプロピレングリコール（bp187）、1,6-ヘキサジオール（bp253-260）、1,2,6-ヘキサントリオール（bp178）、トリメチロールエタン（固体、mp199-201）、トリメチロールプロパン（固体、mp61）などが挙げられる。

10

【0122】

前記多価アルコールアルキルエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル（bp135）、エチレングリコールモノブチルエーテル（bp171）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（bp194）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（bp197）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（bp231）、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル（bp229）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（bp132）などが挙げられる。前記多価アルコールアリアルエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノフェニルエーテル（bp237）、エチレングリコールモノベンジルエーテルなどが挙げられる。

20

【0123】

前記含窒素複素環化合物としては、例えば、2-ピロリドン（bp250、mp25.5、47-48wt%）、N-メチル-2-ピロリドン（bp202）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（bp226）、 ϵ -カプロラクタム（bp270）、 γ -ブチロラクトン（bp204-205）などが挙げられる。前記アミド類としては、例えば、ホルムアミド（bp210）、N-メチルホルムアミド（bp199-201）、N,N-ジメチルホルムアミド（bp153）、N,N-ジエチルホルムアミド（bp176-177）などが挙げられる。前記アミン類としては、例えば、モノエタノールアミン（bp170）、ジエタノールアミン（bp268）、トリエタノールアミン（bp360）、N,N-ジメチルモノエタノールアミン（bp139）、N-メチルジエタノールアミン（bp243）、N-メチルエタノールアミン（bp159）、N-フェニルエタノールアミン（bp282-287）、3-アミノプロピルジエチルアミン（bp169）などが挙げられる。前記含硫黄化合物類としては、例えば、ジメチルスルホキシド（bp139）、スルホラン（bp285）、チオジグリコール（bp282）などが挙げられる。その他の固体湿潤剤としては、糖類などが好ましい。

30

40

【0124】

該糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類、四糖類を含む）、多糖類、などが挙げられる。具体的には、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、マルトース、セロピオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などが挙げられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還

50

元糖（例えば、糖アルコール（一般式： $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ただし、 n は2～5の整数を表す）で表わされる。）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ酸などが挙げられる。これらの中でも、糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどが挙げられる。

【0125】

前記顔料を含有する水不溶性ビニルポリマー粒子と前記水溶性有機溶剤Aとの質量比は、ヘッドからのインク吐出安定性に非常に影響があり、さらにインクジェット記録装置の維持装置での廃インク固着防止にも影響がある。前記顔料を含有する水不溶性ビニルポリマー粒子の固形分が高いのに前記水溶性有機溶剤Aの配合量が少ないとノズルのインクメニスカス付近の水分蒸発が進み吐出不良をもたらすことがある。前記顔料を含有する水不溶性ビニルポリマー粒子と前記水溶性有機溶剤Aとの質量比は、好ましくは1：2～1：10であり、より好ましくは、1：3～1：8である。ここで、顔料を含有する水不溶性ビニルポリマー粒子の質量と前記水溶性有機溶剤Aが平衡時（温度25、湿度80%）に保持できる水の質量の比は、好ましくは、1：0.2～1：7であり、より好ましくは1：0.6～1：4である。

10

【0126】

前記水溶性有機溶剤の前記インクジェット用インク中における含有量は、20～50質量%が好ましく、25～45質量%がより好ましい。前記含有量が25質量%未満であると、吐出安定性低下し、維持装置で廃インクが固着する可能性がある。また、50質量%を超えると、紙面上での乾燥性に劣り、普通紙上の文字品位が低下することがある。

20

【0127】

<浸透剤>

本実施形態のインクジェット用インクは、浸透剤として、炭素数8～11のポリオール化合物又は炭素数8～11のグリコールエーテル化合物の少なくとも1種を含有することが好ましい。浸透剤は、前記水溶性有機溶剤とは別なものであり、湿潤性が全くない訳ではないが、前記水溶性有機溶剤よりも比較的少ないので、非湿潤剤性ということができる。ここで、非湿潤剤性とは、25の水中において0.2～5.0質量%の間の溶解度を有することを意味する。これらの浸透剤の中でも、2-エチル-1,3-ヘキサジオール〔溶解度：4.2%（25）〕、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール〔溶解度：2.0%（25）〕が特に好適に用いられる。これらの浸透剤は、モノマー（A）、（B）、（C）を重合してなる水不溶性ビニルポリマーとの相溶性が良く、水分が蒸発したインク残さの粘度上昇を生じさせない点で好ましい。

30

【0128】

その他のポリオール化合物として、脂肪族ジオールとしては、例えば、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジメチル-2,4-ペンタンジオール、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール、5-ヘキセン-1,2-ジオールなどが挙げられる。

【0129】

その他の併用できる浸透剤としては、インク中に溶解し、所望の物性に調整できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールクロロフェニルエーテル等の多価アルコールのアルキル及びアリールエーテル類、エタノール等の低級アルコール類、などが挙げられる。

40

【0130】

前記浸透剤の前記インクジェット用インクにおける含有量は、0.1～4.0質量%が好ましい。前記含有量が0.1質量%未満であると、速乾性が得られず滲んだ画像となることがあり、4.0質量%を超えると、着色剤の分散安定性が損なわれ、ノズルが目詰まりしやすくなったり、また記録用メディアへの浸透性が必要以上に高くなり、画像濃度の

50

低下や裏抜けが発生することがある。

【0131】

< pH調整剤 >

前記 pH調整剤としては、調合されるインクジェット用インクに悪影響を及ぼさずに pHを8~11に調整できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アルコールアミン類、アルカリ金属元素の水酸化物、アンモニウム水酸化物、ホスホニウム水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、などが挙げられる。前記 pHが8未満及び11を超えるとインクジェットのヘッドやインク供給ユニットを溶かし出す量が大きく、インクの変質や漏洩、吐出不良などの不具合が生じることがある。

【0132】

前記アルコールアミン類としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール等が挙げられる。前記アルカリ金属元素の水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。前記アンモニウムの水酸化物としては、例えば、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物、第4級ホスホニウム水酸化物などが挙げられる。前記アルカリ金属の炭酸塩としては、例えば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。

【0133】

本実施形態のインクは、粘度の pH依存性が高いことから、pH調整剤を顔料凝集防止剤として添加し、インク保管中にインク pHが低下して顔料が凝集・増粘しないように調整することで信頼性の高いインクが得られる。

【0134】

< その他の成分 >

前記その他の成分としては、特に制限はなく、必要に応じて適宜選択することができ、例えば、水分散性樹脂、防腐防黴剤、キレート試薬、防錆剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、酸素吸収剤、光安定化剤、などが挙げられる。

【0135】

前記水分散性樹脂としては、造膜性（画像形成性）に優れ、かつ高撥水性、高耐水性、高耐候性を備えて、高耐水性で高画像濃度（高発色性）の画像記録に有用である。前記水分散性の具体例としては、縮合系合成樹脂、付加系合成樹脂、天然高分子化合物などが挙げられる。

【0136】

前記縮合系合成樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリ（メタ）アクリル樹脂、アクリル-シリコーン樹脂、フッ素系樹脂などが挙げられる。前記付加系合成樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルエステル系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、不飽和カルボン酸系樹脂などが挙げられる。前記天然高分子化合物としては、例えば、セルロース類、ロジン類、天然ゴムなどが挙げられる。この中でも、特にポリウレタン樹脂微粒子、アクリル-シリコーン樹脂微粒子及びフッ素系樹脂微粒子が好ましい。

【0137】

前記水分散性樹脂の平均粒子径（D50）は、分散液の粘度と関係しており、組成が同じものでは粒径が小さくなるほど同一固形分での粘度が大きくなる。インクが過剰な高粘度にならないためにも水分散性樹脂の平均粒子径（D50）は50nm以上であることが好ましい。また、粒径が数十 μm になるとインクジェットヘッドのノズル口より大きくなるため使用できない。ノズル口より小さくとも粒子径の大きな粒子がインク中に存在すると吐出安定性を悪化させる。そこで、インク吐出安定性を阻害させないために平均粒子径（D50）は200nm以下がより好ましく、150nm以下が更に好ましい。

【0138】

また、前記水分散性樹脂は、前記水分散着色剤を紙面に定着させる働きを有し、常温で

10

20

30

40

50

被膜化して色材の定着性を向上させることが好ましい。そのため、前記水分散性樹脂の最低造膜温度(MFT)は30以下であることが好ましい。また、前記水分散性樹脂のガラス転移温度が-40以下になると樹脂皮膜の粘稠性が強くなり印字物にタックが生じるため、ガラス転移温度が-30以上の水分散性樹脂であることが好ましい。

【0139】

前記水分散性樹脂の前記インクジェット用インクにおける含有量は、固形分で1~15質量%が好ましく、2~7質量%がより好ましい。ここで、前記着色剤、着色剤中の顔料、及び前記水分散性樹脂の固形分含有量は、例えば、インク中から水分散性着色剤と水分散性樹脂分のみを分離する方法により測定することができる。また、前記水分散性着色剤として顔料を用いている場合には、熱質量分析により質量減少率を評価することで水分散性着色剤と水分散性樹脂との比率を測定できる。また、水分散性着色剤の分子構造が明らかかな場合には、顔料や染料ではNMRを用いて水分散性着色剤の固形分量を定量することが可能であり、重金属原子、分子骨格に含まれる無機顔料、含金有機顔料、含金染料では蛍光X線分析を用いることで水分散性着色剤の固形分量を定量することが可能である。

10

【0140】

前記防腐防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、等が挙げられる。前記キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウム等がある。

20

【0141】

前記防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどが挙げられる。

【0142】

前記酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤(ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む)、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、などが挙げられる。

【0143】

前記紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ニッケル錯塩系紫外線吸収剤、などが挙げられる。

30

【0144】

<インクジェット用インク製法>

本実施形態のインクジェット用インクは、水分散性着色剤、水溶性有機溶剤、フッ素系界面活性剤、一般式(I)の抑泡剤及び水、更に必要に応じて他の成分を水性媒体中に分散又は溶解し、更に必要に応じて攪拌混合して製造する。前記分散は、例えば、サンドミル、ホモジナイザー、ボールミル、ペイントシャイカー、超音波分散機等により行うことができ、攪拌混合は通常の攪拌羽を用いた攪拌機、マグネチックスターラー、高速の分散機等で行うことができる。

40

【0145】

<インクジェット用インク物性>

本実施形態のインクジェット用インクの物性としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、粘度、表面張力、pH等が以下の範囲であることが好ましい。

【0146】

前記インクジェット用インクの25での粘度は5~20mPa・sが好ましい。前記インクジェット用インクの粘度が5mPa・s以上とすることによって、印字濃度や文字品位を向上させる効果が得られる。一方、インクジェット用インクの粘度を20mPa・

50

s以下に抑えることで、吐出安定性を確保することができる。本実施形態における、インクジェット用インクの粘度はJIS K 7117-2により円錐平板型回転粘度計により測定される粘度である。該粘度は、例えば、粘度計(RE-80L、RE-550L、東機産業株式会社製)を使用して、25で測定することができる。

【0147】

本実施形態のインクジェット用インクは、水分量が通常50wt%より多く、樹脂と顔料の総量が通常3wt%より多いことから、溶媒蒸発率は、通常50~97wt%となる。

【0148】

また、前記インクジェット用インクを温度25、湿度15%環境下で実質的に質量変化がなくなるまで放置したインク残さの粘度は、好ましくは3000mPa・s以下、より好ましくは、2500mPa・s以下である。インク残さの粘度を3000mPa・sより大きい場合には、水分が蒸発したインク残さがインクジェット記録装置の維持機構に固着する可能性がある。

【0149】

尚、本発明においてインクジェット用インクを温度25、湿度15%環境下で実質的に質量変化がなくなるまで放置する方法は、以下のとおりである。一般的に市販されている温湿度コントロール可能な恒温恒湿器を用い、温度25、湿度15%環境下で前記インクジェット用インクの揮発成分を揮発させ、1時間毎に前記インクジェット用インクの質量を測定しながら実質的に質量変化がなくなるまで放置する。ここで実質的に質量変化がなくなるとは、1時間当たりの揮発成分蒸発率の変化が1%以下に達することを意味する。

【0150】

前記インクジェット用インクを酸によりpHを7に調整したインク調整物の25における粘度は、好ましくは500mPa・s以上、より好ましくは1000mPa・s以上である。インク調整物の粘度が500Pa・sより小さい場合には、紙表面に顔料が留まり難く、画像濃度及び彩度が低下することがある。また、前記インクジェット用インクを酸によりpHを7に調整したインク調整物の平均粒子径(D50)は、調整前のインク平均粒子径(D50)の5倍以上であり、より好ましくは10倍以上、更に好ましくは30倍以上である。インク調整物の平均粒子径(D50)が、調整前のインクの平均粒子径(D50)の5倍より小さい場合には、紙表面に顔料が留まり難く発色性向上効果が低減することがある。

【0151】

ここで、酸によるインクの調整は、インクジェット用インクのpHをpHメータにより測定しながら、1N塩酸を滴下することにより行われる。pH7としたインク調整物の粘度を500mPa以上とすることにより、インクが普通紙などのpHが7以下の記録用メディアの表面に付着すると、急激に粘度が増加し、顔料を紙の表面に留めることができる。ここで普通紙とは、インクジェット専用紙のように基材上にインク受容層を有している記録用メディアとは異なり、前記インク受容層を有していないオフィスなどで使用されるコピー紙などの紙のことを言う。普通紙の紙面pHは、通常4~7である。

【0152】

前記インクジェット用インクのpHとしては、25でpHが7より大きく、8以上が好ましく、pH9以上がより好ましい。普通紙上での発色性を改良する為に、普通紙紙面pHで凝集・増粘を生じさせ着色剤成分を紙表面に残す方法として、前記顔料を含有する水不溶性ビニルポリマー粒子がpH7以下で凝集・増粘を生じる工夫をおこなった。そこで、前記インクジェット用インクのpHを7より大きく必要がある。しかし、前記インクジェット用インクのpHを11以上と高くすると人体におよぼす安全性(皮膚刺激性)やインクジェット記録装置等に使用される部品の劣化を増進させる可能性が高くなる副作用がある。

【0153】

前記インクジェット用インクの静的表面張力としては、25 で、30 mN/m以下が好ましい。前記静的表面張力が、30 mN/mを超えると、吸収性が低い記録用メディア上のインクの浸透及びレベリングが起こり難く、乾燥時間の長時間化を招くことがある。

【0154】

本実施形態のインクジェット用インクの着色としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックなどが挙げられる。これらの着色を2種以上併用したインクセットを使用して記録を行うと、多色画像を形成することができ、全色併用したインクセットを使用して記録を行うと、フルカラー画像を形成することができる。

【0155】

本実施形態のインクジェット用インクは、常温で記録、乾燥を行うインクジェット記録装置に用いられるだけでなく、例えば、印字又は印字前後に被記録用紙及び前記インクを50～200 で加熱し、印字定着を促進する機能を有するインクジェット記録装置に使用することもできる。更に、本実施形態のインクジェット用インクは、以下の本実施形態のインクカートリッジ、インクジェット記録方法、インクジェット記録装置、及びインク記録物に特に好適に使用することができる。

【0156】

<インクカートリッジ>

本実施形態のインクカートリッジは、本発明のインクジェット用インクを容器中に収容してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の部材等を有してなる。前記容器としては、特に制限はなく、目的に応じてその形状、構造、大きさ、材質等を適宜選択することができ、例えば、アルミニウムラミネートフィルム、樹脂フィルム等で形成されたインク袋などを少なくともも有するもの、などが好適に挙げられる。

【0157】

次に、インクカートリッジについて、図1及び図2を参照して説明する。ここで、図1は、本実施形態のインクカートリッジを示す概略図であり、図2は図1のインクカートリッジの変形例を示す概略図である。図1に示すように、インク注入口(242)から本発明のインクジェット用インクがインク袋(241)内に充填され、排気した後、該インク注入口(242)は融着により閉じられる。使用時には、ゴム部材からなるインク排出口(243)に、図3で後述するインクジェット記録装置本体(101)の針が刺されて、前記インクが装置本体(101)に供給される。

【0158】

インク袋(241)は、透気性のないアルミニウムラミネートフィルム等の包装部材により形成されている。このインク袋(241)は、図2に示すように、通常、プラスチック製のカートリッジケース(244)内に収容され、各種インクジェット記録装置に着脱可能に装着して用いられるようになっている。

【0159】

本実施形態のインクカートリッジ(201)は、本発明のインクジェット用インクを収容し、各種インクジェット記録装置に着脱可能に装着して用いることができ、また、後述するインクジェット記録装置に着脱可能に装着して用いるのが特に好ましい。

【0160】

<インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置>

本実施形態のインクジェット記録方法は、インク飛翔工程を少なくとも含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程、例えば、刺激発生工程、制御工程等を含む。本実施形態のインクジェット記録装置は、インク飛翔手段を少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の手段、例えば、刺激発生手段、制御手段等を有してなる。本実施形態のインクジェット記録方法は、本実施形態のインクジェット記録装置により好適に実施することができ、前記インク飛翔工程は前記インク飛翔手段により好適に行うことができる。また、前記その他の工程は、前記その他の手段により好適に行うことができる。

。

10

20

30

40

50

【 0 1 6 1 】

- インク飛翔工程及びインク飛翔手段 -

前記インク飛翔工程は、本発明のインクジェット用インクに、刺激（エネルギー）を印加し、前記インクジェット用インクを飛翔させて記録用メディアに画像を形成する工程である。前記インク飛翔手段は、前記本発明のインクジェット用インクに、刺激（エネルギー）を印加し、該インクジェット用インクを飛翔させて記録用メディアに画像を形成する手段である。前記インク飛翔手段としては、特に制限はなく、例えば、インク吐出用の各種のノズル、などが挙げられる。

【 0 1 6 2 】

本実施形態においては、前記インクジェットヘッドの液室部、流体抵抗部、振動板、及びノズル部材の少なくとも一部がシリコン及びニッケルの少なくともいずれかを含む材料から形成されることが好ましい。また、前記インクジェットノズルのノズル直径は、30 μm以下が好ましく、1 ~ 20 μmがより好ましい。

【 0 1 6 3 】

前記刺激（エネルギー）は、例えば、前記刺激発生手段により発生させることができ、前記刺激としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、熱（温度）、圧力、振動及び光などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、熱、圧力が好適に挙げられる。

【 0 1 6 4 】

ここで、本実施形態のシリアル型インクジェット記録装置の一態様について、図面を参照しながら説明する。図3に示すインクジェット記録装置は、装置本体（101）と、該装置本体（101）に用紙を装填するための給紙トレイ（102）と、前記装置本体（101）に装填され画像が形成（記録）された用紙をストックするための排紙トレイ（103）と、インクカートリッジ装填部（104）とを有する。該インクカートリッジ装填部（104）の上面には、操作キーや表示器などの操作部（105）が配置されている。前記インクカートリッジ装填部（104）は、インクカートリッジ（201）の脱着を行うための開閉可能な前カバー（115）を有している。

【 0 1 6 5 】

装置本体（101）内には、図4及び図5に示すように、図示を省略している左右の側板に横架したガイド部材であるガイドロッド（131）とステア（132）とでキャリッジ（133）を主走査方向に摺動自在に保持し、主走査モータ（不図示）によって図5の矢示方向に移動走査する。

【 0 1 6 6 】

キャリッジ（133）には、イエロー（Y）、シアン（C）、マゼンタ（M）、ブラック（Bk）の各色の記録用インク滴を吐出する4個のインクジェット記録用ヘッドからなる記録ヘッド（134）を複数のインク吐出口を主走査方向と交叉する方向に配列し、インク滴吐出方向を下方に向けて装着している。

【 0 1 6 7 】

記録ヘッド（134）を構成するインクジェット記録用ヘッドとしては、圧電素子などの圧電アクチュエータ、発熱抵抗体などの電気熱変換素子を用いて液体の膜沸騰による相変化を利用するサーマルアクチュエータ、温度変化による金属相変化を用いる形状記憶合金アクチュエータ、静電力を用いる静電アクチュエータなどインクを吐出するためのエネルギー発生手段として備えたものなどを使用できる。

【 0 1 6 8 】

ここで、本実施形態に係る吐出装置の維持装置を含むサブシステム（91）の構成例について図6を参照して説明する。図6は同システムの要部平面説明図である。このサブシステムのフレーム（維持装置フレーム）（111）には、キャップ保持機構である2つのキャップホルダ（112A）、（112B）と、清浄化手段としての弾性体を含むワイピング部材であるワイパーブレード（93）と、キャリッジロック（115）とがそれぞれ昇降可能（上下動可能）に保持されている。また、ワイパーブレード（93）とキャップ

10

20

30

40

50

ホルダ(112A)との間には空吐出受け(94)が配置され、ワイパーブレード(93)のクリーニングを行なうために、フレーム(111)の外側からワイパーブレード(93)を空吐出受け(94)の清掃部材であるワイパークリーナ側に押し付けるための清掃部材であるクリーナコロ(96)を含むクリーナ手段であるワイパークリーナが揺動可能に保持されている。

【0169】

なお、キャリッジが走査するシリアル型(シャトル型)インクジェット記録装置に適用した例で説明したが、ライン型ヘッドを備えたライン型インクジェット記録装置にも同様に適用することができる。

【0170】

<インク記録物>

本実施形態のインクジェット記録装置及びインクジェット記録方法により記録された記録物は、本実施形態のインク記録物である。本実施形態のインク記録物は、記録用メディア上に、本実施形態のインクジェット用インクを用いて形成された画像を有してなる。前記記録用メディアとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、普通紙、光沢紙、特殊紙、布、フィルム、OHPシート、汎用印刷紙などが挙げられるが、特にpH7以下の普通紙に好適に用いられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記インク記録物は、高画質で滲みがなく、経時安定性に優れ、各種の印字乃至画像の記録された資料等として各種用途に好適に使用することができる。

【実施例】

【0171】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0172】

《製造例1~6》

反応容器内に、メチルエチルケトン20質量部、重合連鎖移動剤(2-メルカプトエタノール)0.03質量部、及び表1に示す各モノマー(質量部表示)のうちのそれぞれ10質量%ずつを入れて混合し、窒素ガス置換を十分にを行い、混合溶液を得た。

【0173】

一方、滴下ロート中に、表1に示す各モノマー(質量部表示)のうちの残りの90質量%ずつを仕込み、次いで重合連鎖移動剤(2-メルカプトエタノール)0.27質量部、メチルエチルケトン60質量部及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.2質量部を入れて混合し、十分に窒素ガス置換を行い、混合溶液を得た。

【0174】

窒素雰囲気下、反応容器内の混合溶液を攪拌しながら75℃まで昇温し、滴下ロート中の混合溶液を3時間かけて徐々に反応容器内に滴下した。滴下終了後、その混合溶液の液温を75℃で2時間維持した後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.3質量部をメチルエチルケトン5質量部に溶解した溶液を該混合溶液に加え、更に75℃で2時間、85℃で2時間熟成させ、ポリマー溶液を得た。

【0175】

得られたポリマー溶液の一部を、減圧下、105℃で2時間乾燥させ、溶媒を除去することによって単離した。標準物質としてポリスチレン、溶媒として60mmol/Lのリン酸及び50mmol/Lのリチウムプロマイド含有ジメチルホルムアミドを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより重量平均分子量を測定した。

【0176】

なお、表1に示す各化合物の詳細は、以下のとおりである。

*エトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート：一般式(I)において、nが9、R₁がメチル基、R₂がエチレン基、R₃がエチル基であるモノマー

*オクトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート：一般式(I)において、nが

10

20

30

40

50

6、 R_1 がメチル基、 R_2 がエチレン基、 R_3 がオクチル基であるモノマー

*オクトキシポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノメタクリレート：
一般式(I)において、 n が6(ポリエチレングリコールの平均付加モル数が4、ポリプロ
ピレングリコールの平均付加モル数が2)、 R_1 がメチル基、 R_2 がエチレン基及びプロ
ピレン基、 R_3 がオクチル基であり、オキシエチレン基とオキシエチレンプロピレン基
とがランダム付加したモノマー

*ラウロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート：一般式(I)において、 n が
4、 R_1 がメチル基、 R_2 がエチレン基、 R_3 がドデシル基であるモノマー

*ステアロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート：一般式(I)において、 n
が9、 R_1 がメチル基、 R_2 がエチレン基、 R_3 がオクタデシル基であるモノマー

*ポリエチレングリコールモノメタクリレート：一般式(I)において、 n が15、 R_1
がメチル基、 R_2 がエチレン基、 R_3 が水素原子であるモノマー

*メタクリル酸：三菱瓦斯化学(株)製、商品名：GE-110(MAA)

*メタクリル酸2-エチルヘキシル：三菱レイヨン(株)製、商品名：アクリエステルE
H

*スチレンモノマー：新日鉄化学(株)製、商品名：スチレンモノマー

*スチレンマクロマー：東亜合成(株)製、商品名：AS-6S(スチレンマクロマー)、
数平均分子量6000

【0177】

【表1】

	モノマー	製造例					
		1	2	3	4	5	6
(A)	エトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート	10					
	オクトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート		10				
	オクトキシポリエチレングリコール ・ポリプロピレングリコールモノメタクリレート			10			
	ラウロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート				10		
	ステアロキシポリエチレングリコールモノメタクリレート					10	
	ポリエチレングリコールモノメタクリレート						10
(B)	メタクリル酸	12	12	14	14	14	12
	メタクリル酸2-エチルヘキシル	22	22	20	20	20	22
(C)	スチレンモノマー	46	46	46	46	46	46
	スチレンマクロマー	10	10	10	10	10	10
	重量平均分子量	3200	4100	4000	3000	3200	4000
	中和度	90	90	90	90	90	90

【0178】

《調整例1~7》

製造例1~6で得られたポリマーをメチルエチルケトンで50%に調整した溶液77部
にメチルエチルケトン90部、及び中和剤(5N水酸化ナトリウム水溶液)を所定量加え
てメタクリル酸を中和(中和度90%)した後、イオン交換水370部、更に着色剤とし
て表2記載の顔料を90部加え、ディスパー混合し、更に分散機(マイクロフルイダイザ
ーM-140K、150MPa)で20パス処理した。なお、カーボンブラックNipe
x150を用いたものは、分散機のパス処理を5パスにした。

【0179】

得られた水分散体に、イオン交換水100部を加え、攪拌した後、減圧下、60℃でメ
チルエチルケトンを除去し、更に一部の水を除去した後、5 μ mのフィルター〔アセチル
セルロース膜、外径：2.5cm、富士写真フイルム株式会社製〕を取り付けた容量25
mLの針なしシリンジ〔テルモ株式会社製〕で濾過し、粗大粒子を除去し、水分散体を得
た(固形分として25%)。

【0180】

【表2】

	製造例ポリマー	顔料
調整例1	製造例1	カーボンブラック Nipex150 (デグサ社製)
調整例2	製造例2	C.I.ピグメントイエロー74 (大日精化工業株式会社製)
調整例3	製造例3	C.I.ピグメントレッド122 (大日精化工業株式会社製)
調整例4	製造例4	C.I.ピグメントブルー15:3 (大日精化工業株式会社製)
調整例5	製造例5	カーボンブラック Nipex150 (デグサ社製)
調整例6	製造例6	C.I.ピグメントレッド122 (大日精化工業株式会社製)
調整例7	製造例6	C.I.ピグメントブルー15:3 (大日精化工業株式会社製)

【0181】

(実施例1～5, 9, 参考例6～8及び比較例1～12)

- インクジェット用インクの作製 -

各インクジェット用インクの製造は、以下の手順で行った。まず、表3及び表4に示す、水溶性有機溶剤、浸透剤、界面活性剤、防カビ剤、抑泡剤、pH調整剤及び水を混合し、1時間攪拌を行い均一に混合した。この混合液に、顔料分散体、抑泡剤を添加し、1時間攪拌した。この分散液を平均孔径5.0µmのポリビニリデンフロライドメンブランフィルターにて加圧濾過し、粗大粒子やごみを除去して、実施例1～5, 9, 参考例6～8及び比較例1～12の各インクジェット用インクを作製した。

【0182】

【表3】

成分(質量%)		実施例					参考例			実施例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
顔料分散体	調整例1(カーボンブラック Nipex150)	42.9	—	—	—	—	—	—	—	—
	調整例2(C.I.ピグメントイエロー74)	—	28.6	—	—	—	—	—	—	—
	調整例3(C.I.ピグメントレッド122)	—	—	40.0	—	—	—	—	—	—
	調整例4(C.I.ピグメントブルー15:3)	—	—	—	28.6	—	—	—	—	—
	調整例5(カーボンブラック Nipex150)	—	—	—	—	45.7	—	—	—	—
	調整例6(C.I.ピグメントレッド122)	—	—	—	—	—	45.7	—	—	—
	調整例7(C.I.ピグメントブルー15:3)	—	—	—	—	—	—	28.6	—	—
	自己分散顔料分散体① CaboJet#300	—	—	—	—	—	—	—	50.0	—
	自己分散顔料分散体② CaboJet#260m	—	—	—	—	—	—	—	—	46.7
湿潤剤	1,3-ブタンジオール	—	26.0	22.0	27.0	—	21.6	25.3	10.0	15.0
	3-メチル-1,3-ブタンジオール	17.0	—	—	—	16.5	—	—	20.0	5.0
	1,2,4-ブタントリオール	—	—	5.0	—	3.5	—	—	—	—
	グリセリン	17.0	13.0	10.0	13.5	13.0	14.4	12.7	10.0	15.0
浸透剤	2-エチル-1,3-ヘキサジオール	2.0	2.0	2.0	—	2.0	—	2.0	—	2.0
	2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール	—	—	—	2.0	—	2.0	—	—	—
抑泡剤	2,4,7,9-テトラメチルデカン-4,7-ジオール	0.4	—	—	—	0.4	0.4	—	—	—
	2,5,8,11-テトラメチルデカン-5,8-ジオール	—	0.4	0.4	0.4	—	—	0.3	0.2	0.24
フッ素系界面活性剤	一般式(II)-e)の化合物	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—
	一般式(II)-f)の化合物	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—
	一般式(II)-s)の化合物	—	—	0.1	—	—	—	—	—	0.06
	一般式(II)-c)の化合物	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—
	一般式(II)-w)の化合物	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—
	一般式(III)の化合物	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—
	一般式(IV)-I)の化合物	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—
	一般式(V)-I)の化合物	—	—	—	—	—	—	—	0.05	—
防カビ剤	Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
pH調整剤	2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール	0.3	0.4	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.7	0.5
	純水	残量								
	合計(質量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【0183】

【表4】

成分(質量%)		比較例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
顔料分散体	調整例1(カーボンブラック Nipex150)				36.6								
	調整例4(C.I.ヒグメントブルー15:3)					28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6
	調整例7(C.I.ヒグメントブルー15:3)		28.6										
	自己分散顔料分散体① CabotJet#300			43.3									
	自己分散顔料分散体② CabotJet#260m	46.7											
湿潤剤	1. 3-ブタンジオール			15.0		27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
	3-メチル-1, 3-ブタンジオール		15.0										
	プロピレングリコール	25.0	10.0										
	1, 2, 4-ブタントリオール		5.0										
	グリセリン	8.5		15.0	15.0	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
	2-(2-(2-ブトキシエチル)エチル)エタノール				5.0								
浸透剤	2-エチル-1,3-ヘキサンジオール		2.0	1.0									
	2,2,4-トリメチル-1,3-ヘンタンジオール					2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
抑泡剤(消泡剤)	2,5,8,11-テトラメチルデカン-5,8-ジオール					0.4	0.4				0.5		
	ANTIFORM1266							0.4					
	BYK-1615								0.4				
	KM-72F									0.4			
フッ素系界面活性剤	一般式(III)の化合物			0.1									
	一般式(IV)の化合物						0.1	0.1	0.1				
	一般式(V)の化合物				0.05								
界面活性剤	オルフィンEXP4001		0.6			0.1						0.1	
	ソフタノールEP-7025	0.5			0.45		0.1						0.1
防カビ剤	Proxel GXL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
pH調整剤	2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール	0.3	0.2			0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	純水	残量											
	合計(質量%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

10

【0184】

尚、表3及び表4における単位は質量部である。表3及び表4中の略号などは下記の意味を表す。

20

* 自己分散顔料分散体1: Cabot社製、CabotJet#300、固形分15質量%

* 自己分散顔料分散体2: Cabot社製、CabotJet#260m、固形分15質量%

* 一般式(III)の化合物: ゴニールFS-300 ポリオキシエチレンパーフロアルキルエーテル、式中jは6~8、kは26以上を示す(Dupont社製、有効成分40質量%)

* 一般式(IV)-Iの化合物: 式中n=4、m=21、p=4、及びRf=CF₂CF₃を示す

* 一般式(V)-Iの化合物: 式中q=6、及びRf=CF₂CF₃を示す

30

* オルフィンEXP4001: アセチレングリコール系界面活性剤、日信化学工業社製、有効成分80質量%

* ソフタノールEP-7025: ポリオキシアルキレンアルキルエーテル(日本触媒株式会社製、成分100質量%)

* Proxel GXL: 1,2-benzisothiazolin-3-oneを主成分とした防カビ剤(アビシア社製、成分20質量%、ジプロピレングリコール含有)

* ANTI FORM1266: シリコン系消泡剤(東レ・ダウコーニング株式会社製、成分100質量%)

* BYK-1615: シリコン系消泡剤(ビックケミー・ジャパン株式会社製、成分100質量%)

40

* KM-72F: 自己乳化型シリコン消泡剤(信越シリコン株式会社製、成分100質量%)

【0185】

次に、以下に示す評価方法にて、実施例1~5, 9, 参考例6~8及び比較例1~12の各インクジェット用インクを評価した。結果を表5乃至表7に示す。

【0186】

< 固形分濃度 >

インク中の顔料と樹脂(被覆樹脂又は水分散性樹脂)の合計含有量(質量%)を算出した。

【0187】

50

< 粘度 >

インクの粘度は、粘度計（RE - 550 L、東機産業株式会社製、コーンロータ 1 ° 34 × R 24）を使用して、25 の粘度を測定した。また、インクの pH を pH メータ HM - 30 R（TOA - DKK 社製）により測定しながら、1 N 塩酸をインクに滴下して、pH を 7 に調整したインク中和物を作成し、前記の粘度計により 25 における粘度を測定した。更に、下記の方法により、インクを温度 25 、湿度 15 % 環境下で実質的に質量変化がなくなるまで放置してインク残さを得た。このインク残さについて、前記の粘度計 RE - 550 L により 25 における粘度を測定した。

【 0 1 8 8 】

[インク残さ]

実施例及び比較例の記録インクを、33 mm 口径のガラス製シャーレに、小数点 4 桁まで測定可能な精密上皿電子天秤で 2.5 g 秤量採取した。次いで、温度 25 ± 0.5 、湿度 15 ± 5 % に設定した ESPEC 製恒温恒湿器（Model PL - 3KP）に常圧にて保管し、1 時間毎に個々のサンプルを取り出して質量を測定し、1 時間当たりの質量変化が全インク質量に対し 1 % 以下になるまで保管を続けた。得られたインク残さを精密上皿電子天秤で秤量した。次いで、このインク残さを RE - 550 L 形粘度計（東機産業株式会社製）コーンロータ 3 ° × R 14 用いて 25 の粘度を測定した。

【 0 1 8 9 】

< 平均粒子径 >

粒度分布測定装置（日機装（株）製、ナノトラック UPA - EX 150）で、インクの前平均粒子径（D50 %）を測定した。

【 0 1 9 0 】

< 表面張力 >

インクの静的表面張力は、全自動表面張力計（CBVP - Z、協和界面科学株式会社製）を使用して、25 で測定した。

【 0 1 9 1 】

< pH >

インクの pH は、pH メータ HM - 30 R（TOA - DKK 社製）を使用して、25 で測定した。

【 0 1 9 2 】

< 起泡性・消泡性 >

起泡性・消泡性試験は、プリンタ初期充填性及びメンテナンス性の代用試験として実施する。

【 0 1 9 3 】

1) 起泡性

容量 100 ml のメスシリンダーに評価インクを 10 ml 入れ、このメスシリンダーを 10 恒温水槽に 30 分以上浸漬し、評価インクの液温を安定化させた。次いで、メスシリンダーに内径 1 mm の空気注入管を取り付け、空気注入管の先端をインク底面から 5 mm の高さに合わせて取り付ける。さらに、加圧装置の空気圧を 20 gf / cm² に設定し、加圧装置の弁を開くと同時にストップウォッチで時間の計測を始め 30 秒後のメスシリンダーのメモリ泡高さを測定し、下記評価基準に基づいて評価した。

[例：目盛り 100 ml の場合 100 - 10（サンプル量）= 高さ 90 ml と記す]

* 30 秒以内に目盛り 100 ml に達した場合は、起泡性試験を中止する。

〔 評価基準 〕

：泡高さ 50 ml 未満 ， ：泡高さ 50 ml ~ 90 ml の範囲 ， × : 30 秒以内に目盛り 100 ml に達した場合

【 0 1 9 4 】

2) 消泡性

前記起泡性試験において空気を 30 秒間吹き込んだ後にすみやかに加圧装置の弁を閉じ、自然に泡が消えるのを観察し、300 秒後の泡高さを測定した。

10

20

30

40

50

〔評価基準〕

：空気吹き込み停止直後泡高さ50ml未満，　　：300秒後の泡高さ50ml未満，　　x：300秒後の泡高さ50ml以上

【0195】

起泡性・消泡性試験の結果を図7及び8に示す。なお、図7及び8では時間0～300秒において泡高さ0mlであった実施例3～5，9，参考例8，比較例5，6，9，10の結果の記載を省略した。

【0196】

- 印写評価の準備I -

温度25±0.5、15±5%RHに調整された環境下、インクジェットプリンタ（I P S i O GX-5000、株式会社リコー製）を用い、インクの吐出量が均しくなるように piezo素子の駆動電圧を変動させ、記録用メディアに同じ付着量のインクが付くように設定を行った。

10

【0197】

< 初期充填性 >

インクが充填されていないインクジェットプリンタ（I P S i O GX-5000、株式会社リコー製）に、前記インクを充填した直後に、印刷設定メンテナンスでノズルチェックパターンを印刷出力し、ノズル抜け及びインクの混色を確認し、下記評価基準に基づいて評価した。

20

〔評価基準〕

：ノズル抜け及び混色なし，　　：ノズル抜けなし、混色あり，　　x：ノズル抜け発生

【0198】

< 吐出安定性 >

まずMicrosoft社製Word2000にて一色当りA4サイズ用紙の面積5%をベタ画像にて塗りつぶすチャートを作成した。次に、作成したチャートを記録用メディアType6200（株式会社NB SRLコー製）に連続200枚×5セット打ち出し、打ち出し後の各ノズルの吐出乱れから評価した。印字モードはプリンタ添付のドライバで普通紙のユーザー設定より「普通紙 - 標準速い」モードを「色補正なし」と変更したモードを使用した。

30

〔評価基準〕

：吐出乱れなし
：若干吐出乱れあり
x：吐出乱れあり、もしくは吐出しない部分あり

【0199】

- 印写評価の準備II -

温度23±0.5、50±5%RHに調整された環境下、インクジェットプリンタ（I P S i O GX-5000、株式会社リコー製）を用い、インクの吐出量が均しくなるように piezo素子の駆動電圧を変動させ、記録用メディアに同じ付着量のインクが付くように設定を行った。

40

【0200】

< 画像濃度 >

Microsoft社製Word2000にて作成した64point文字「」の記載のあるチャートをType6200（株式会社NB SRLコー製）に打ち出し、印字面の「」部をX-Rite938にて測色し、下記評価基準により判定した。印字モードはプリンタ添付のドライバで普通紙のユーザー設定より「普通紙 - 標準速い」モードを「色補正なし」と変更したモードを使用した。

〔評価基準〕

：Black　　：1.2以上、
　　Yellow　　：0.8以上、

50

M a g e n t a : 1 . 0 以上、
 C y a n : 1 . 0 以上
 : B l a c k : 1 . 1 5 以上 1 . 2 未満、
 Y e l l o w : 0 . 7 5 以上 0 . 8 未満、
 M a g e n t a : 0 . 9 5 以上 1 . 0 未満、
 C y a n : 0 . 9 5 以上 1 . 0 未満
 x : B l a c k : 1 . 1 5 未満、
 Y e l l o w : 0 . 7 5 未満、
 M a g e n t a : 0 . 9 5 未満、
 C y a n : 0 . 9 5 未満

10

【0201】

<耐水性>

画像濃度試験と同様にチャートをType 6200に打ち出し、印字面の「 」部を温度23、50%RHで24時間乾燥させ、そのチャートを30 の水に1分間浸漬後、静かに引き上げ静置乾燥を行い、下記評価基準により判定した。

〔評価基準〕

: 色の滲み出しなし
 x : 色の滲み出しあり

【0202】

<耐光性>

画像濃度試験と同様にチャートをType 6200に打ち出し、印字面の「 」部を温度23、50%RHで24時間乾燥させた。この画像部をアトラス社製ウェザオメータCi35AWを用いて、70、50%RH、ブラックパネル温度89 の環境下、屋外太陽光近似のキセノン放射照度0.35W/m²(340nm)で24時間照射し、前後の退色、色変化を以下の評価基準で判定した。

〔評価基準〕

: ほとんど変化がない
 : 変化は認められるが許容できる
 x : 退色、色変化が大きい

20

【0203】

<乾燥性>

画像濃度試験と同様にチャートをType 6200に打ち出し、印字直後に印字面の「 」部に濾紙を押し当て、転写の有無にて判定した。

〔評価基準〕

: 転写汚れなし
 : わずかな転写汚れあり
 x : 転写汚れあり

30

【0204】

<固着性>

温度28±0.5、湿度15±5%に調整された環境下、インクジェットプリンタ(IPSIO GX-5000、株式会社リコー製)を用い、インクの吐出量が均しくなるようにピエゾ素子の駆動電圧を変動させ後、ヘッドクリーニング操作を1時間毎に連続10回実施し、この操作を10時間繰り返し、合計ヘッドクリーニング100回実施したのち、12時間放置後維持装置のワイパー部及びワイパークリーナー部のインク固着性を目視で判定した。

〔評価基準〕

: インク固着なし
 : わずかにインク固着あり
 x : インク固着あり

40

【0205】

50

< 保存安定性 >

前記粘度計を用い、保存前の粘度と、密封した容器中で70、14日保存後に測定した粘度から保存安定度を次式に従って求め、以下の評価基準に基づいて評価した。

【0206】

【数1】

$$\text{保存安定度 (\%)} = \left(\frac{\text{〔保存後の粘度〕}}{\text{〔保存前の粘度〕}} \right) \times 100$$

【0207】

〔評価基準〕

: 100 ± 10% 以内。

: 100 ± 10% 超 ~ 20% 未満。

× : 100 ± 20% 以上。

【0208】

各評価の結果、抑泡剤を使用せずに界面活性剤を使用した比較例1~4, 11, 12は、起泡性が高く、消泡性が低かった。特に界面活性剤としてフッ素系界面活性剤を使用した場合(比較例2, 3)にはその傾向が強かった。フッ素系界面活性剤とシリコン系抑泡剤を使用した比較例7~9は起泡性が低いものの吐出安定性に劣る結果であった。フッ素系界面活性剤を使用せずに(I)式の抑泡剤を使用した、比較例5, 6, 10は起泡性が低いものの保存安定性に劣る結果であった。フッ素系界面活性剤と(I)式の抑泡剤を併用した実施例は画像濃度、吐出安定性、保存安定性が高く、起泡性が低い結果となった。

【0209】

【表5】

	インク物性						
	固形分濃度 (%)	粘度 (mPa·s)	平均粒子径 (nm)	表面張力 (mN/m)	pH	起泡性	消泡性
実施例1	10.73	8.18	95.0	22.9	9.63	○	○
実施例2	7.15	8.12	105.4	24.1	9.54	○	○
実施例3	10.00	8.26	98.8	19.9	9.47	○	○
実施例4	7.15	8.31	86.1	20.1	9.56	○	○
実施例5	11.43	7.98	101.5	20.6	9.66	○	○
参考例6	11.43	8.18	81.8	25.7	9.32	△	△
参考例7	7.15	8.11	130.4	25.5	9.62	△	△
参考例8	7.50	6.54	105.2	26.3	9.54	○	○
実施例9	7.00	6.03	88.1	20.8	9.35	○	○
比較例1	7.00	6.35	88.7	34.8	9.23	△	△
比較例2	7.20	7.75	129.3	29.8	9.35	△	△
比較例3	6.50	5.84	103.8	23.7	8.04	×	×
比較例4	9.15	3.82	97.3	27.6	8.30	×	×
比較例5	7.15	8.27	88.2	27.7	9.75	○	○
比較例6	7.15	8.27	103.8	27.5	9.75	○	○
比較例7	7.15	7.96	82.9	20.2	9.80	○	○
比較例8	7.15	7.94	82.2	19.8	9.75	○	○
比較例9	7.15	7.78	90.8	19.7	9.70	○	○
比較例10	7.15	8.33	88.0	31.4	9.87	○	○
比較例11	7.15	8.60	88.4	29.4	9.78	△	△
比較例12	7.15	8.52	92.4	33.2	9.70	×	△

【0210】

【表 6】

	乾燥インク残さ	インク調整物 (インクpHを7に調整)
	粘度 (mPa・s)	粘度 (mPa・s)
実施例1	905	1200<
実施例2	599	1100
実施例3	2104	1200<
実施例4	864	900
実施例5	1015	1200<
参考例6	2850	1200<
参考例7	1577	585
参考例8	324	17.9
実施例9	167	14.7
比較例1	962	164
比較例2	60000<	527
比較例3	175	5.75
比較例4	60000<	864
比較例5	945	980
比較例6	972	1040
比較例7	870	950
比較例8	855	920
比較例9	886	960
比較例10	925	935
比較例11	830	975
比較例12	954	945

10

20

【 0 2 1 1 】

30

【表 7】

	画像評価					インク評価		
	吐出安定性	画像濃度	耐水性	耐光性	乾燥性	固着性	初期充填性	保存安定性
実施例1	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○	○	○	○	○
参考例6	○	○	○	○	○	△	△	○
参考例7	△	○	○	○	○	○	△	○
参考例8	△	○	△	○	○	○	○	○
実施例9	△	○	△	○	○	○	○	△
比較例1	△	×	△	○	×	△	△	×
比較例2	×	△	○	○	△	×	△	○
比較例3	○	△	△	○	○	○	×	○
比較例4	×	○	○	○	○	×	×	△
比較例5	○	△	○	○	○	○	○	×
比較例6	△	△	○	○	○	○	○	×
比較例7	×	○	○	○	○	○	○	△
比較例8	×	○	○	○	○	○	○	○
比較例9	×	○	○	○	○	○	△	○
比較例10	○	×	○	○	○	○	○	△
比較例11	○	×	○	○	○	○	△	○
比較例12	△	×	○	○	○	○	△	×

10

20

【産業上の利用可能性】

30

【0212】

本発明のインクジェット用インクは、インクジェット記録方式により記録を行うプリンタ、ファクシミリ装置、複写装置、プリンタ/ファックス/コピー複合機、などに好適に適用することができる。

【符号の説明】

【0213】

[図1～図5]

- 101 装置本体
- 102 給紙トレイ
- 103 排紙トレイ
- 104 インクカートリッジ装填部
- 105 操作部
- 111 上カバー
- 112 前面
- 115 前カバー
- 131 ガイドロッド
- 132 ステータス
- 133 キャリッジ
- 134 記録ヘッド
- 135 サブタンク

40

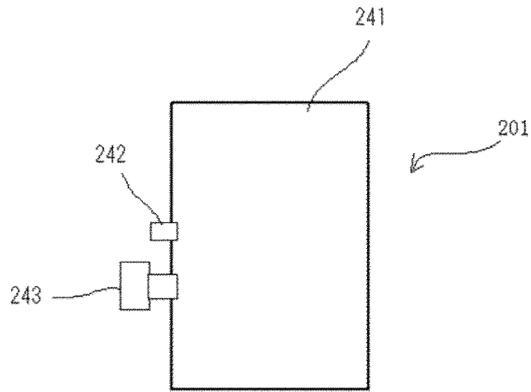
50

1 4 1	用紙積載部	
1 4 2	用紙	
1 4 3	給紙コロ	
1 4 4	分離パッド	
1 4 5	ガイド	
1 5 1	搬送ベルト	
1 5 2	カウンタローラ	
1 5 3	搬送ガイド	
1 5 4	押さえ部材	
1 5 5	先端加圧コロ	10
1 5 6	帯電ローラ	
1 5 7	搬送ローラ	
1 5 8	テンションローラ	
1 6 1	ガイド部材	
1 7 1	分離爪	
1 7 2	排紙ローラ	
1 7 3	排紙コロ	
1 8 1	両面給紙ユニット	
1 8 2	手差し給紙部	
2 0 1	インクカートリッジ	20
2 4 1	インク袋	
2 4 2	インク注入口	
2 4 3	インク排出口	
2 4 4	カートリッジケース	

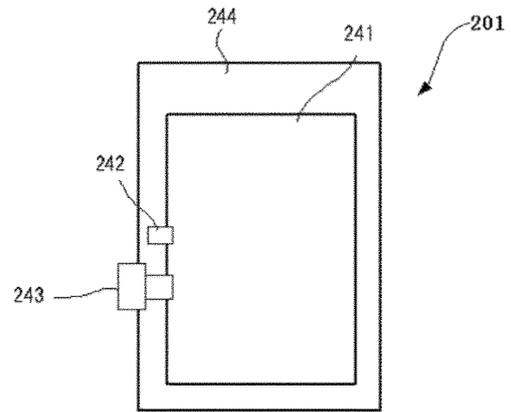
[図 6 について]

9 1	サブシステム	
9 2	キャップ	
9 2 a	吸引用キャップ	
9 2 b	キャップ	
9 2 c	キャップ	30
9 2 d	キャップ	
9 3	ワイパーブレード	
9 4	空吐出受け	
9 6	クリーナコロ	
1 1 1	フレーム	
1 1 2	キャップホルダ	
1 1 2 A	キャップホルダ	
1 1 2 B	キャップホルダ	
1 1 5	キャリッジロック	
1 1 9	可撓性チューブ	40

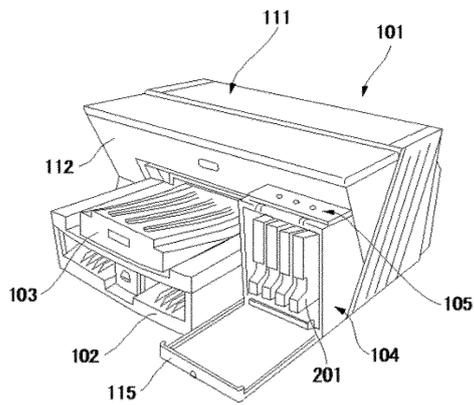
【 図 1 】



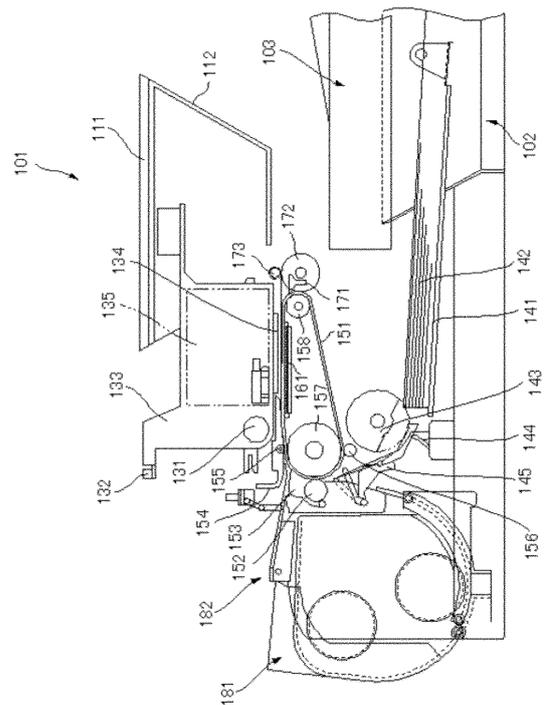
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2008-074883(JP,A)
特開2003-205203(JP,A)
国際公開第03/097717(WO,A1)
特開2006-316243(JP,A)
特開2005-042095(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D	11/30
B41M	5/00
C09C	1/00
C09C	3/10