

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6025352号
(P6025352)

(45) 発行日 平成28年11月16日(2016.11.16)

(24) 登録日 平成28年10月21日(2016.10.21)

| | |
|------------------------------|--------------------|
| (51) Int.Cl. | F I |
| C09D 11/322 (2014.01) | C O 9 D 11/322 |
| B41M 5/00 (2006.01) | B 4 1 M 5/00 E |
| B41J 2/01 (2006.01) | B 4 1 M 5/00 A |
| | B 4 1 J 2/01 5 O 1 |

請求項の数 17 (全 38 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2012-53587 (P2012-53587) | (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 |
| (22) 出願日 | 平成24年3月9日(2012.3.9) | (74) 代理人 | 100126240 弁理士 阿部 琢磨 |
| (65) 公開番号 | 特開2012-214713 (P2012-214713A) | (74) 代理人 | 100124442 弁理士 黒岩 創吾 |
| (43) 公開日 | 平成24年11月8日(2012.11.8) | (72) 発明者 | 岡村 大二 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ ノン株式会社内 |
| 審査請求日 | 平成27年3月9日(2015.3.9) | (72) 発明者 | 山▲崎▼ 康介 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ ノン株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2011-75884 (P2011-75884) | | |
| (32) 優先日 | 平成23年3月30日(2011.3.30) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2011-75885 (P2011-75885) | | |
| (32) 優先日 | 平成23年3月30日(2011.3.30) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | |

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、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】

ポリイソシアネート、酸基を有さないポリエーテルポリオール、及び酸基を有するジオール、のそれぞれに由来するユニットを有するポリウレタン樹脂と、自己分散顔料を含有するインクジェット用インクであって、

前記酸基を有さないポリエーテルポリオールが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(1,2-ブチレングリコール)、及びポリ(1,3-ブチレングリコール)から選ばれる少なくとも1種を含み、かつ、前記ポリウレタン樹脂中の酸基を有さないポリエーテルポリオールに由来するユニット全量に占める、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(1,2-ブチレングリコール)、及びポリ(1,3-ブチレングリコール)から選ばれる少なくとも1種に由来するユニットの割合(mol%)が、80mol%以上であり、

前記ポリエーテルポリオールの数平均分子量が450以上4,000以下であり、

前記ポリウレタン樹脂中のウレタン結合の占める割合(mol%)が、前記ポリウレタン樹脂中のウレア結合の占める割合(mol%)に対して、mol比率で85.0/15.0以上100.0/0以下であり、

前記酸基を有するジオールが、ジメチロールプロピオン酸及びジメチロールブタン酸から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、前記酸基を有するジオールに由来するユニットに基づくポリウレタン樹脂の酸価が、40mg KOH/g以上140mg KOH/g以下であることを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項 2】

前記ポリウレタン樹脂に占める、ポリイソシアネートに由来するユニットの割合（質量％）が、10質量％以上80質量％以下である請求項1に記載のインクジェット用インク。

【請求項 3】

前記ポリウレタン樹脂に占める、酸基を有さないポリエーテルポリオールに由来するユニットの割合（質量％）が、0.1質量％以上80.0質量％以下である請求項1又は2に記載のインクジェット用インク。

【請求項 4】

前記ポリウレタン樹脂に占める、酸基を有するジオールに由来するユニットの割合（質量％）が、5.0質量％以上40.0質量％以下である請求項1乃至3の何れか1項に記載のインクジェット用インク。

10

【請求項 5】

前記ポリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネートを含み、前記ポリウレタン樹脂中の前記ポリイソシアネートに由来するユニット全量に占める、前記ヘキサメチレンジイソシアネートに由来するユニットの割合（mol％）が、10mol％以上90mol％以下である請求項1乃至4の何れか1項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 6】

前記ポリウレタン樹脂の酸価が、40mg KOH/g以上150mg KOH/g以下である請求項1乃至5の何れか1項に記載のインクジェット用インク。

20

【請求項 7】

前記ポリウレタン樹脂が架橋されている請求項1乃至6の何れか1項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 8】

前記ポリウレタン樹脂中のウレタン結合の占める割合（mol％）が、前記ポリウレタン樹脂中のウレア結合の占める割合（mol％）に対して、mol比率で85.0/15.0以上98.5/1.5以下である請求項1乃至7の何れか1項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 9】

前記酸基を有さないポリエーテルポリオールが、ポリプロピレングリコールを含む請求項1乃至8の何れか1項に記載のインクジェット用インク。

30

【請求項 10】

前記インク中の前記ポリウレタン樹脂の含有量（質量％）が、インク全質量を基準として、0.1質量％以上10.0質量％以下である請求項1乃至9の何れか1項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 11】

前記インク中の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、0.1質量％以上15.0質量％以下である請求項1乃至10の何れか1項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 12】

前記インク中の前記ポリウレタン樹脂の含有量（質量％）が、前記自己分散顔料のインク全質量を基準とした含有量（質量％）に対して、質量比率で0.05倍以上2.00倍以下である請求項1乃至11の何れか1項に記載のインクジェット用インク。

40

【請求項 13】

更に、塩を含有する請求項1乃至12の何れか1項に記載のインクジェット用インク。

【請求項 14】

前記塩の陰イオンが、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO^- 、 ClO^{2-} 、 ClO^{3-} 、 ClO^{4-} 、 NO^{2-} 、 NO^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCOO^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO}^-)_2$ から選ばれる少なくとも1種である請求項13に記載のインクジェット用インク。

50

【請求項 15】

インクを収容するインク収容部を有するインクカートリッジであって、前記インク収容部に収容されたインクが、請求項 1 乃至 14 の何れか 1 項に記載のインクジェット用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で吐出する工程を有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 の何れか 1 項に記載のインクジェット用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。

【請求項 17】

顔料及びポリウレタン樹脂を含有するインクをインクジェット方式の記録ヘッドから吐出させて記録媒体に付与する工程、及び、前記インク中の前記顔料の分散状態を不安定化させ、かつ、前記ポリウレタン樹脂の溶解性を低下させる液体組成物を前記インクと少なくとも一部で重なるように記録媒体に付与する工程を有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 の何れか 1 項に記載のインクジェット用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。

10

【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、かかる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に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、インクジェット用インクに求められ、重視される性能としては、インクの信頼性（吐出安定性、吐出精度など）、画質（高画像濃度など）、及び画像の堅牢性（耐擦過性、耐マーカ性など）が挙げられる。これらの性能を向上するために、種々のポリウレタン樹脂を添加した顔料インクが検討されている（特許文献 1～4）。特許文献 1 には、酸基を有するポリウレタン樹脂分散体と自己分散顔料を含有する水性インクジェットインクが開示されている。特許文献 2 には、ヒドロキシル基を 3 個以上有する化合物を構成成分として含み、かつ、ポリオールなどで構成されるソフトセグメントにカルボキシル基を有するポリウレタン樹脂を含有する顔料分散体が開示されている。特許文献 3 には、ウレタン結合とウレア結合の比を規定したポリウレタン樹脂を含有する水性顔料インクが開示されている。特許文献 4 には、ウレア結合を有さないポリウレタン樹脂を含有する水性顔料インクが開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特表 2005 - 515289 号公報

【特許文献 2】特開 2008 - 179657 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 291242 号公報

【特許文献 4】特開 2004 - 285344 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、本発明者らの検討の結果、ポリウレタン樹脂を添加した従来の顔料インクは、インクの信頼性、画質及び画像の堅牢性の改善が図られてはいるものの、要求されるレベルを満足するまでには至っていないことが分かった。

【0005】

本発明者らの検討によると、特許文献 1 のようなポリウレタン樹脂を用いた場合、酸価が 20～30 mg KOH / g 程度と低く、インクの吐出安定性が十分でないことが分かった。特許文献 2 で開示されているように、3 つ以上ヒドロキシル基を有する化合物がヒド

50

ロキシル基を有する全化合物を基準として10mol%以上であるポリウレタン樹脂は、過度に剛直化してしまい、得られる画像が脆く堅牢性が十分でないことが分かった。更に、特許文献2のポリウレタン樹脂は、酸価が30mg KOH/gと低く、インクの吐出安定性が十分でないことが分かった。

【0006】

また、特許文献3のポリウレタン樹脂は、ウレタン結合とウレア結合のmol比率が、80/20~50/50であることが示されている。本発明者らの検討の結果、特許文献3のようなポリウレタン樹脂を含有するインクを、インクジェット方式の記録ヘッドから吐出すると、記録ヘッドの吐出口が形成された面(以下「フェイス」とする)にインク中の樹脂成分が付着する「フェイス濡れ」が発生する。このとき、フェイスに付着した樹脂成分の影響を受け、吐出されたインク滴の飛翔方向が意図した方向からずれてしまう。このズレは、インク滴が吐出された直後は小さくても、記録媒体に到達するまでの間に大きくなり、画像としては一部のドットがよれるなどの問題として認識される(以下「画像ヨレ」とする)。この画像ヨレは、サーマルインクジェット方式だけではなく、ピエゾ素子を利用したインクジェット方式においても、同様に生じる。

10

【0007】

一方、特許文献4のポリウレタン樹脂はウレア結合を有さない。そのため、上述の画像ヨレは発生しにくい。しかしながら、樹脂分散顔料を用いているため、所望のレベルの画像濃度が得られなかった。

【0008】

したがって、本発明の目的は、高い画像濃度、高いレベルの画像の耐擦過性及び耐マーカ性性を有し、インクの吐出安定性に優れ、フェイス濡れによる画像ヨレを抑制することができるインクジェット用インクを提供することにある。また、本発明の別の目的は、上記本発明の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。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明にかかるインクジェット用インクは、ポリイソシアネート、酸基を有さないポリエーテルポリオール、及び酸基を有するジオール、のそれぞれに由来するユニットを有するポリウレタン樹脂と、自己分散顔料を含有し、前記酸基を有さないポリエーテルポリオールが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(1,2-ブチレングリコール)、及びポリ(1,3-ブチレングリコール)から選ばれる少なくとも1種を含み、かつ、前記ポリウレタン樹脂中の酸基を有さないポリエーテルポリオールに由来するユニット全量に占める、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(1,2-ブチレングリコール)、及びポリ(1,3-ブチレングリコール)から選ばれる少なくとも1種に由来するユニットの割合(mol%)が、80mol%以上であり、前記ポリエーテルポリオールの数平均分子量が450以上4,000以下であり、前記ポリウレタン樹脂中のウレタン結合の占める割合(mol%)が、前記ポリウレタン樹脂中のウレア結合の占める割合(mol%)に対して、mol比率で85.0/15.0以上100.0/0以下であり、前記酸基を有するジオールが、ジメチロールプロピオン酸及びジメチロールブタン酸から選ばれる少なくとも1種であり、かつ、前記酸基を有するジオールに由来するユニットに基づくポリウレタン樹脂の酸価が、40mg KOH/g以上140mg KOH/g以下であることを特徴とする。

30

40

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、高い画像濃度、高いレベルの画像の耐擦過性及び耐マーカ性性を有し、インクの吐出安定性に優れ、フェイス濡れによる画像ヨレを抑制することができるインクジェット用インクを提供することができる。また、本発明の別の実施態様によれば、前記インクを用いたインクカートリッジ及びインクジェット記録方法を提供することができ

50

る。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、好適な実施の形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。本発明のインクジェット用インク（以下「インク」とする）は、ポリイソシアネート、酸基を有さないポリオール、並びに、ジメチロールプロピオン酸及びジメチロールブタン酸から選ばれる少なくとも1種のそれぞれに由来するユニットを有するポリウレタン樹脂と自己分散顔料を含有するインクジェット用インクであって、前記酸基を有さないポリオールが、酸基を有さないポリエーテルポリオールを含み、かつ、前記酸基を有さないポリオールに由来するユニット全量に占める、前記酸基を有さないポリエーテルポリオールに由来するユニットの割合（mol%）が、80mol%以上であり、前記ポリエーテルポリオールの数平均分子量が450以上4,000以下であり、前記ポリウレタン樹脂中のウレタン結合の占める割合（mol%）が、前記ポリウレタン樹脂中のウレア結合の占める割合（mol%）に対して、mol比率で85.0/15.0以上100/0以下であり、前記ジメチロールプロピオン酸及びジメチロールブタン酸から選ばれる少なくとも1種に由来するユニットに基づくポリウレタン樹脂の酸価が、40mg KOH/g以上140mg KOH/g以下であることを特徴とする。

10

【0012】

本発明者らは、まず、種々のポリウレタン樹脂を添加した顔料インクについて検討を行った。その結果、従来手法に倣って、インクの吐出安定性を高めるために、酸価が高い、即ち、親水性が高いポリウレタン樹脂を用いて検討を行ったが、画像の堅牢性（耐擦過性及び耐マーカ性）が著しく低くなる場合があることが分かった。この要因について、本発明者らが検討を重ねたところ、ポリウレタン樹脂を構成する化合物が大きく影響していることを見出した。詳細を以下に示す。

20

【0013】

ポリウレタン樹脂の構造は、ポリイソシアネートと短鎖のジオール、鎖延長剤などで構成されるハードセグメントと、ポリオールなどで構成されるソフトセグメントの主に2つのセグメントを有する。ハードセグメントが強度、ソフトセグメントが柔軟性に主に寄与しており、両セグメントがマイクロ相分離構造をとることで、ポリウレタン樹脂膜は強度と柔軟性を併せ持った高い弾性を発現できる。そして、このような膜特性が画像の堅牢性の発現に密接に関連している。

30

【0014】

上述のように、親水性が高いポリウレタン樹脂を得るには、ポリウレタン樹脂の酸価を高めることが一般的である。そして、ポリウレタン樹脂の酸価は、ポリウレタン樹脂中の酸基を有する化合物に由来するユニットの量におおよそ依存する。したがって、ポリウレタン樹脂の酸価を高めるには、ポリウレタン樹脂を合成する際に用いる酸基を有する化合物の使用量を増やす必要がある。ポリウレタン樹脂を合成する際に用いることが可能な酸基を有する化合物としては、一般的に、(a)酸基を有するポリオール及び(b)酸基を有するジオールが挙げられる。

【0015】

(a)酸基を有するポリオールとしては、例えば、カルボン酸変性ポリカプロラクトンジオールのような酸変性させたポリオールが挙げられる。しかし、酸基を有する化合物として酸基を有するポリオールのみを用いてポリウレタン樹脂を合成すると、画像の耐擦過性及び耐マーカ性が著しく低下してしまうことが分かった。この現象は、酸価が高い場合ではもちろんのこと、酸価が低い場合、即ち、酸基を有するポリオールの使用量が少ない場合であっても、同様に発生した。これは、酸基を有するポリオールを用いて合成したポリウレタン樹脂は、ソフトセグメント中に酸基を有することで、強度と柔軟性のバランスが崩れてしまうからであると考えられる。以上より、酸基を有する化合物として酸基を有するポリオールのみを用いて合成したポリウレタン樹脂をインクに使用しても、高いレベルのインクの吐出安定性及び画像の堅牢性は得られないことが分かった。

40

50

【 0 0 1 6 】

一方、(b)酸基を有するジオールとしては、ジメチロールプロピオン酸(以下、DMPAとする)やジメチロールブタン酸(以下、DMBAとする)が挙げられる。ポリウレタン樹脂の酸価を高めるために、DMPAやDMBAの使用量を増加させるのに伴い、ヒドロキシル基も多くなる。そのため、DMPAやDMBAと同様にヒドロキシル基を持ちイソシアネートと反応する、ポリオール成分の使用量は、DMPAやDMBAの使用量の増加に伴い相対的に減少させる必要がある。その結果、ソフトセグメントが減少し柔軟性が低下するため、ポリウレタン樹脂膜は非常に剛直になり、得られる画像の堅牢性が低くなってしまふ。つまり、酸基を有するジオールであるDMPAやDMBAを用いて酸価を高めたポリウレタン樹脂をインクに使用すると、インクの吐出安定性は向上するが、画像の堅牢性が低くなることが分かった。

10

【 0 0 1 7 】

以上の検討から、本発明者らは、酸価が高い、つまり、親水性が高いポリウレタン樹脂を用いると画像の堅牢性が著しく低くなる要因は、ポリウレタン樹脂の構造と大きく関連していることが分かった。そして、酸価の高低のみに着目してポリウレタン樹脂の親疎水性を変化させるのではなく、ポリウレタン樹脂に特有の構造であるハードセグメントとソフトセグメントという2つのセグメント構造に着目して、ポリウレタン樹脂を設計する必要があることを見出した。

【 0 0 1 8 】

これらの結果を受けて、本発明者らが種々のポリウレタン樹脂について検討を行ったところ、ポリウレタン樹脂を合成する際に用いる酸基を有する化合物として、酸基を有するジオールであるDMPA及びDMBAから選ばれる少なくとも1種を用いることが重要であると分かった。更に、この酸基を有するジオールに由来するユニットに基づくポリウレタン樹脂の酸価を40mg KOH/g以上140mg KOH/g以下とすることと、ポリオールとして、数平均分子量が450以上4,000以下である酸基を有さないポリエーテルポリオールを用いることが重要であるとの結論に至った。この理由を、以下に詳細に示す。

20

【 0 0 1 9 】

一般的に、ポリウレタン樹脂を合成する際には、ポリオールとして、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンポリオールなどが用いられる。これらの中でも、ポリエーテルポリオールは非常に柔軟性が高い。したがって、ポリウレタン樹脂を合成する際に、酸基を有するジオールを用いたとしても、ポリエーテルポリオールで構成されるソフトセグメントは、上述したようなソフトセグメントの減少による柔軟性の低下が起こりにくい。そのため、ある程度酸価を高めても、十分な柔軟性を維持することができる。本発明者らが検討したところ、酸基を有するジオールに由来するユニットに基づくポリウレタン樹脂の酸価が140mg KOH/g以下であれば、十分に柔軟性を維持でき、高い画像の堅牢性が達成できることが分かった。一方、酸基を有するジオールに由来するユニットに基づくポリウレタン樹脂の酸価が40mg KOH/g未満では、前提となるインクの吐出安定性が低くなってしまふ。以上よりポリエーテルポリオール及び酸基を有するジオールを用いる場合は、酸基を有するジオールに由来するユニットに基づくポリウレタン樹脂の酸価は40mg KOH/g以上140mg KOH/g以下である必要がある。

30

40

【 0 0 2 0 】

また、上記のポリエーテルポリオールの柔軟性に関しては、その分子量によっても大きく変化することが分かった。ポリエーテルポリオールの分子量について本発明者らが検討したところ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により得られるポリスチレン換算の数平均分子量が、450以上4,000以下である必要があることが分かった。ポリエーテルポリオールの分子量が450より小さいと、ポリオールの分子鎖が短いため、柔軟性が低下し、ポリウレタン樹脂の柔軟性が強度に対して弱くなる。一方、ポリエーテルポリオールの分子量が4,000より大きいと、ポリオールの分子鎖が長い

50

、柔軟性が高くなり過ぎてしまい、ポリウレタン樹脂の強度が柔軟性に対して弱くなる。何れの場合においても、ポリウレタン樹脂の強度と柔軟性のバランスが崩れることで、画像の耐擦過性及び耐マーカ性低下してしまう。

【0021】

これまで述べてきた構成のポリウレタン樹脂を用いることで、インクの吐出安定性と画像の堅牢性（耐擦過性及び耐マーカ性）が著しく向上することが分かった。しかし、本発明者らが検討した結果、このようなポリウレタン樹脂をインクジェット方式の記録ヘッドから吐出すると、フェイス濡れが発生し、画像ヨレが生じてしまうという別の課題が発生することが分かった。

【0022】

本発明者らが種々のポリウレタン樹脂について検討を行った結果、ポリウレタン樹脂中にウレア結合を多く有するポリウレタン樹脂ほど、上記のフェイス濡れが顕著に発生するとの知見を得た。これは、1つのウレア結合中に2つ存在するN-H結合が、フェイスと相互作用をすることで、ポリウレタン樹脂がフェイスに付着しやすくなるものと推測される。

【0023】

上記の知見を基にウレタン結合とウレア結合のmol比を種々変化させたポリウレタン樹脂を用意し、画像ヨレの発生の有無を確認したところ、上記の構成に加えてウレア結合を低減したポリウレタン樹脂であると画像ヨレの発生が抑制されることが分かった。具体的には、ポリウレタン樹脂中のウレタン結合の占める割合（mol%）が、前記ポリウレタン樹脂中のウレア結合の占める割合（mol%）に対して、mol比率で85.0/15.0以上100.0/0以下である必要がある。尚、上記mol比率を調整する方法については後述する。

【0024】

また、このようなウレア結合を低減したポリウレタン樹脂を用いると、インクの吐出安定性も更に向上することが分かった。これは、ウレア結合由来の水素結合の減少に伴いポリマー分子内や分子間での相互作用が弱くなることによって、インク中におけるポリマー分子の自由度が高くなり、ポリマー分子中の酸基に水分子がより付加しやすくなることで親水性が高くなるためと考えられる。尚、ウレタン結合も水素結合するが、ウレア結合と比較して水素結合力が弱いので、ポリマー分子中の酸基への水分子の付加を阻害しない。

【0025】

更に、このようなウレア結合を低減したポリウレタン樹脂と共にインク中に使用する顔料として、自己分散顔料を用いると、高いレベルの画像の耐擦過性及び耐マーカ性に加えて、高い画像濃度を達成できることが分かった。この理由を本発明者らは以下のように推測している。

【0026】

一般的に、自己分散顔料は、樹脂分散顔料と比較して、水分蒸発に伴う顔料凝集速度が速いことから、記録媒体において速やかに凝集を起し、顔料粒子が記録媒体の表面近傍に残留することにより高い画像濃度を発現しやすいという特徴を有している。

【0027】

一方、ポリウレタン樹脂中のウレア結合は、自己分散顔料粒子表面の官能基と水素結合をしやすい。そのため、自己分散顔料粒子表面にポリウレタン樹脂が相互作用し、ポリウレタン樹脂は樹脂分散剤のようにふるまい、自己分散顔料の分散が安定化する傾向となる。その結果、上述の記録媒体における速やかな凝集が起りにくく、自己分散顔料本来の高い画像濃度が達成されない。そこで、ウレア結合を低減したポリウレタン樹脂を用いると、顔料粒子表面とポリウレタン樹脂の相互作用が弱くなるため、顔料は記録媒体上で速やかに凝集を起すことができる。その結果、自己分散顔料本来の高い画像濃度が達成されるものである。

【0028】

以上のメカニズムのように、各構成が相乗的に効果を及ぼし合うことによって、本発明

10

20

30

40

50

の効果を達成することが可能となる。

【0029】

[インクジェット用インク]

以下、本発明のインクジェット用インクを構成する各成分について、それぞれ説明する。

【0030】

< ポリウレタン樹脂 >

本発明のインクに使用するポリウレタン樹脂について、以下に詳細に示す。

【0031】

(ポリイソシアネート)

本発明において「ポリイソシアネート」とは、2つ以上のイソシアネート基を有する化合物を意味する。本発明に用いることができるポリイソシアネートとしては、具体的に、脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。ポリウレタン樹脂に占める、ポリイソシアネートに由来するユニットの割合(質量%)は、10質量%以上80質量%以下であることが好ましい。

【0032】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2 - メチルペンタン - 1, 5 - ジイソシアネート、3 - メチルペンタン - 1, 5 - ジイソシアネートなどが挙げられる。脂環族ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、4, 4 - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルジイソシアネート、1, 3 - ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンなどが挙げられる。芳香族ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、2, 2 - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4 - ジベンジルジイソシアネート、1, 5 - ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 3 - フェレンジイソシアネート、1, 4 - フェレンジイソシアネートなどが挙げられる。芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、 C_6H_4 - テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。これらのポリイソシアネートは、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。本発明においては、上記ポリイソシアネートの中でも、ヘキサメチレンジイソシアネートを用いることが好ましい。更には、ヘキサメチレンジイソシアネートとその他のポリイソシアネートを併用することがより好ましい。この理由は以下の通りである。

【0033】

ヘキサメチレンジイソシアネート(以下、HDIとする)は、直鎖構造で立体障害が小さく、分子の対称性が高いため、HDIを用いてポリウレタン樹脂を合成すると、ウレタン結合由来の水素結合によりHDI分子同士が集合した構造をとりやすい。そのため、HDIを用いて合成したポリウレタン樹脂は、構成要素としてポリイソシアネートを含むハードセグメントがより局在化している。その結果、連続したソフトセグメント中にハードセグメントが存在する海島構造のミクロ相分離となりやすく、ポリウレタン樹脂の柔軟性が非常に高くなる。一方、分子内に分岐構造や環構造を有するようなHDI以外のポリイソシアネートは、立体障害が大きく分子同士が水素結合しにくい。しかし、環構造同士の相互作用や疎水性相互作用により、ハードセグメントが多く存在することになるため、ポリウレタン樹脂の強度が非常に高くなる。したがって、HDIとその他のポリイソシアネートを併用することで、ポリウレタン樹脂はHDI由来の柔軟性とその他のポリイソシアネート由来の強度を共に有することとなり、より高いレベルの画像の耐擦過性と耐マーカ

10

20

30

40

50

一性を得ることができるものである。

【0034】

ポリウレタン樹脂中のポリイソシアネートに由来するユニット全量に占める、HDIに由来するユニットの割合(mol%)が、10mol%以上90mol%以下であることが好ましい。この範囲において、上記のHDI及びHDI以外のポリイソシアネートに由来する強度と柔軟性の向上効果のバランスが良く、画像の耐擦過性及び耐マーカ性が更に向上するものである。

【0035】

(酸基を有さないポリエーテルポリオール)

本発明に使用する酸基を有さないポリエーテルポリオールは、上述の通り、GPCにより得られるポリスチレン換算の数平均分子量が、450以上4,000以下である。ポリウレタン樹脂に占める、酸基を有さないポリエーテルポリオールに由来するユニットの割合(質量%)は、0.1質量%以上80.0質量%以下であることが好ましい。尚、本発明において、酸基を有さないポリエーテルポリオールと共に、更に、ポリエーテルポリオール以外の酸基を有さないポリオールを用いてポリウレタン樹脂を合成してもよい。その場合は、ポリウレタン樹脂中の全ての酸基を有さないポリオールに由来するユニットに占める、酸基を有さないポリエーテルポリオールに由来するユニットの割合(mol%)が、80mol%以上100mol%以下であることが好ましい。特に、ひまし油変性ポリオールは、インクの吐出安定性の観点から、用いないことが好ましい。

【0036】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリアルキレングリコール、及び、アルキレンオキサイドと2価アルコール又は3価以上の多価アルコールとの付加重合物が挙げられる。前記ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリ(1,2-ブチレングリコール)、ポリ(1,3-ブチレングリコール)、エチレングリコール-プロピレングリコール共重合体などが挙げられる。前記2価アルコールとしては、ヘキサメチレングリコール、テトラメチレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、4,4-ジヒドロキシフェニルプロパン、4,4-ジヒドロキシフェニルメタンなどが挙げられる。前記3価以上の多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,5-ヘキサントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。前記アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、 α -オレフィンオキサイドなどが挙げることができる。これらのポリエーテルポリオールは、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。

【0037】

本発明においては、上記酸基を有さないポリエーテルポリオールが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(1,2-ブチレングリコール)、及びポリ(1,3-ブチレングリコール)から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。これらのポリエーテルポリオールを用いると、ポリウレタン樹脂の強度及び柔軟性が増し、更に親水性が高くなることで、画像の耐擦過性及び耐マーカ性、インクの吐出安定性が更に向上することが確認された。ポリウレタン樹脂中のポリエーテルポリオールに由来するユニット全量に占める、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(1,2-ブチレングリコール)及びポリ(1,3-ブチレングリコール)に由来するユニットの割合(mol%)が、80mol%以上100mol%以下であることが好ましい。特に、酸基を有さないポリエーテルポリオールがポリプロピレングリコールを含むことがより好ましい。これは、ポリプロピレングリコールを用いると、ポリウレタン樹脂膜の強度と柔軟性のバランスが良くなることによると考えられる。

【0038】

(酸基を有するジオール)

本発明のインクに用いるポリウレタン樹脂は、酸基を有するジオールとして、DMPA及びDMBAから選ばれる少なくとも1種に由来するユニットを有する。これらは、Li、Na、Kなどのアルカリ金属塩や、アンモニア、ジメチルアミンなどの有機アミン塩などの形態で存在してもよい。これらは、必要に応じて1種又は2種を用いることができる。ポリウレタン樹脂に占める、酸基を有するジオールに由来するユニットの割合(質量%)は、5.0質量%以上40.0質量%以下であることが好ましい。

【0039】

(鎖延長剤)

鎖延長剤は、ウレタンプレポリマーのポリイソシアネートユニットのうち、ウレタン結合を形成しなかった残存イソシアネート基と反応する化合物である。本発明においては、ポリウレタン樹脂中のウレタン結合とポリウレタン樹脂中のウレア結合のmol比率が、85.0/15.0以上100.0/0以下となるのであれば、ポリウレタン樹脂を合成する際に鎖延長剤を使用してもよい。鎖延長剤としては、例えば、トリメチロールメラミン及びその誘導体、ジメチロールウレア及びその誘導体、ジメチロールエチルアミン、ジエタノールメチルアミン、ジプロパノールエチルアミン、ジブタノールメチルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキシレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、イソホロンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、水素添加ジフェニルメタンジアミン、ヒドラジンなどの多価アミン化合物、ポリアミドポリアミン、ポリエチレンポリイミンなどが挙げられる。また、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。これらの鎖延長剤は、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。

【0040】

(架橋剤)

本発明のインクに用いるポリウレタン樹脂は、架橋剤によって架橋されていることが好ましい。ポリウレタン樹脂を架橋する方法としては、上述したポリイソシアネート、ポリオール、鎖延長剤として、架橋剤として働く3官能以上の化合物を用いる方法が挙げられる。

【0041】

架橋されたポリウレタン樹脂は、上述したポリウレタン樹脂のミクロ相分離構造のうち、ハードセグメントがより多く存在することになる。これは、例えば、3官能の架橋剤を用いた場合、1つの架橋剤に対して、ウレタン結合が3つ形成して形成されるためである。その結果、強度が非常に強くなる。更に、互いに近傍に存在するウレタン結合が多くなるため、ウレタン結合間の水素結合が多くなる。その結果、ハードセグメントがより密に集合した形で存在することになるため、海島構造のミクロ相分離となりやすく、ポリウレタン樹脂の柔軟性も高く維持することができる。したがって、架橋されたポリウレタン樹脂は、強度が非常に高く、更に柔軟性も有することで、画像の耐擦過性及び耐マーカ性がより向上する。

【0042】

本発明において、架橋剤として用いることができる3官能以上の化合物としては、3官能以上のポリイソシアネート、3官能以上のポリオール、及び、3官能以上の鎖延長剤が挙げられる。架橋されたポリウレタン樹脂は、これらの群から選ばれる少なくとも1種を用いてポリウレタン樹脂を合成することによって得られる。3官能以上のポリイソシアネートとしては、ポリイソシアヌレート型ポリイソシアネート、アダクト型ポリイソシアネ

10

20

30

40

50

ート、ビューレット型ポリイソシアネートなどが挙げられる。3官能以上のポリオールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,5-ヘキサントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ポリオキシプロピレントリオール、上記のポリエーテルポリオールにグリコールを付加した化合物などが挙げられる。3官能以上の鎖延長剤としては、トリメチロールメラミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミンなどが挙げられる。これらの架橋剤の中でも、好ましくは、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリオキシプロピレントリオールから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0043】

(架橋されたポリウレタン樹脂か否かの判断方法)

本発明者らの検討により、あるポリウレタン樹脂が架橋されたポリウレタン樹脂か否かは、ゲル分率によって判断できることが分かった。ポリウレタン樹脂のゲル分率とは、ポリウレタン樹脂を特定の溶剤で溶かしたときに、溶かされずに残存している部分をゲル(架橋構造はゲルとして残る)とし、この残存したゲルの質量と、溶剤で溶かす前のポリウレタン樹脂の質量の質量比を意味する。ゲル分率は、膜化したポリウレタン樹脂の溶剤溶解性から測定される、架橋度を表す指標である。したがって、架橋度が高いものほど、ゲル分率は高くなる。本発明においては、以下の方法によって、ゲル分率を測定し、架橋されたポリウレタン樹脂か否かの判断を行う。

【0044】

後述する方法で抽出したポリウレタン樹脂フィルムをテトラヒドロフラン(THF)に浸漬し、23で24時間放置する。その後、THFに不溶分のポリウレタン樹脂フィルムの質量(秤量値:A)を量り取り、浸漬前の質量(秤量値:B)で除したTHFゲル分率($A/B \times 100$)を算出する。本発明においては、このTHFゲル分率が88質量%以上100質量%以下であれば、架橋されたポリウレタン樹脂であると判断するものとする。

【0045】

(ウレタン結合とウレア結合のmol比率)

上述の通り、本発明のインクに用いるポリウレタン樹脂中のウレタン結合の占める割合(mol%)が、前記ポリウレタン樹脂中のウレア結合の占める割合(mol%)に対して、mol比率で85.0/15.0以上100.0/0以下である。本発明においては、ウレタン結合とウレア結合のmol比率が、85.0/15.0以上98.5/1.5以下であることが更に好ましい。98.5/1.5以下であると、画像の耐擦過性及び耐マーカー性がより向上する。

【0046】

本発明において、ポリウレタン樹脂のウレタン結合基とウレア結合基のmol比率を調整する方法としては、以下の2つの方法が挙げられる。

【0047】

第1の方法としては、ポリウレタン樹脂を合成する際のアミン系の化合物の使用量を調整する方法が挙げられる。これは、アミン系の化合物とイソシアネート基が反応することで、ウレア結合が生じるためである。アミン系の化合物としては、具体的には、アミン系の鎖延長剤などが挙げられる。より具体的には、以下の方法で合成を行う。まず、アミン系の化合物の使用量を複数種かえて合成したポリウレタン樹脂を用意し、後述する測定方法を用いて、それぞれのポリウレタン樹脂のウレタン結合とウレア結合のmol比率を算出する。その結果から、アミン系の化合物の使用量と、ウレタン結合とウレア結合のmol比率の相関関係に関する知見を得ることで、所望のウレタン結合基とウレア結合基のmol比率のポリウレタン樹脂を得るための仕込み量を決定する。このように予め、アミン系の化合物の使用量とmol比率の相関関係を調べる必要があるのは以下の理由からである。即ち、同じアミン系の化合物を使用したとしても、その他の原料の種類が異なると、反応率などが変わってしまい、同じウレタン結合とウレア結合のmol比率のポリウレタン樹脂が得られないからである。

【0048】

第2の方法としては、ポリウレタン樹脂を水に転相する際の、未反応のイソシアネート基の残存率を調整する方法が挙げられる。これは、水とイソシアネート基が反応することで、ウレア結合が生じるためである。より具体的には、以下の方法で合成を行う。まず、ポリウレタン樹脂を合成中に、フーリエ変換型赤外分光光度計（FT-IR）によって、仕込みのポリイソシアネート由来のイソシアネート基の残存率を確認する。そして、イソシアネート基の残存率が、所望のウレタン結合基とウレア結合基のmol比率と同じになったら、反応系中にイオン交換水を添加する。例えば、ウレタン結合基とウレア結合基のmol比率が95.0/5.0のポリウレタン樹脂を合成する場合には、仕込みのポリイソシアネート由来のイソシアネート基の残存率が5mol%になった時点で、イオン交換水を添加する。イソシアネート基の残存率は、反応時間やポリイソシアネートの仕込み量などを変えることで調整することができる。後述する実施例では、この第2の方法によって、ポリウレタン樹脂のウレタン結合とウレア結合のmol比率を調整した。

10

【0049】

（ポリウレタン樹脂の特性）

本発明のインクに用いるポリウレタン樹脂の含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、0.1質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。0.1質量%より小さいと、画像の耐擦過性及び耐マーカ性向上効果が十分に得られない場合がある。また、10.0質量%より大きいと、インクの吐出安定性の向上効果が十分に得られない場合がある。インクには、本発明の効果を損なわない限り、上記ポリウレタン樹脂以外の樹脂を更に含有させてもよい。

20

【0050】

また、インク中の前記ポリウレタン樹脂の含有量（質量%）が、後述する自己分散顔料のインク全質量を基準とした含有量（質量%）に対して、質量比率で0.05倍以上2.00倍以下であることが好ましい。上記の質量比率で0.05倍より小さいと、画像の耐擦過性及び耐マーカ性向上効果が十分に得られない場合がある。また、上記の質量比率で2.00倍より大きいと、インクの吐出安定性の向上効果が十分に得られない場合がある。

【0051】

本発明のインクに用いるポリウレタン樹脂のGPCにより得られるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は、30,000より大きく150,000以下であることが好ましい。30,000以下であると、ポリウレタン樹脂の強度が低くなり、画像の耐擦過性及び耐マーカ性向上効果が十分に得られない場合がある。150,000より大きいと、インクの粘度が上昇し易く、インクの吐出安定性の向上効果が十分に得られない場合がある。

30

【0052】

本発明のインクに用いるポリウレタン樹脂の酸価は40mg KOH/g以上150mg KOH/g以下であることが好ましい。また、上述の通り、酸基を有するジオールに由来するユニットに基づくポリウレタン樹脂の酸価は40mg KOH/g以上140mg KOH/g以下である必要がある。酸基を有するジオールに由来するユニットに基づくポリウレタン樹脂の酸価は、より好ましくは、45mg KOH/g以上100mg KOH/g以下である。

40

【0053】

（ポリウレタン樹脂の合成方法）

本発明におけるポリウレタン樹脂の合成方法は、従来、一般的に用いられている方法を何れも用いることができる。例えば、以下の方法が挙げられる。ポリイソシアネート、酸基を有さないポリオール、酸基を有するジオールを反応させ、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを合成する。その後、中和剤により、上記ウレタンプレポリマー中の酸基を中和する。ついで、この中和ウレタンプレポリマーを、鎖延長剤や架橋剤を含有する水溶液中に投入して反応させた後、系内に有機溶剤を含有する場合はそれ

50

を除去して得ることができる。

【0054】

本発明者らが検討を行ったところ、2種類のポリイソシアネート（第1のポリイソシアネート及び第2のポリイソシアネート）を用いて、ウレア結合を低減したポリウレタン樹脂を合成する場合には、以下の合成方法を用いることで、ウレタン結合基とウレア結合基のmol比率を調整しつつ、高分子量のポリウレタン樹脂が得られるため、特に好ましいことが分かった。具体的には、先ず、第1のポリイソシアネート、酸基を有さないポリオール、酸基を有するジオールを混合し反応させる。このとき、FT-IRを用いて、反応系内のイソシアネート基の残存率がゼロになるまで反応を続け、プレポリマーの溶液を得る。したがって、このプレポリマー中には、第1のポリイソシアネートに由来するイソシアネート基は残存していない。得られたプレポリマーの溶液に、更に第2のポリイソシアネートを添加し、FT-IRにより反応系内の未反応のイソシアネート基の残存率が所望の値になるまで反応を行う。更に、鎖延長剤や架橋剤を添加し、反応を行い、ポリウレタン樹脂溶液を得る。そして、得られたポリウレタン樹脂溶液を水に転相することで、所望のウレタン結合基とウレア結合基のmol比率のポリウレタン樹脂分散体を得られる。この合成方法は、第1のポリイソシアネートが、イソホロンジイソシアネートの場合に、画像の耐擦過性や耐マーカ性向上するため、特に好ましく用いられる。尚、本発明者らが検討したところ、あるポリウレタン樹脂がこの合成方法で合成したかどうかは、以下の方法により検証することが可能である。前記第1のポリイソシアネートに対する、第1のポリイソシアネートと酸基を有するジオールとの間に生じたウレタン結合のmol比率をXとし、前記第2のポリイソシアネートに対する、第2のポリイソシアネートと酸基を有するジオールとの間に生じたウレタン結合のmol比率をYとしたときに、 $X > Y$ の関係を満たす場合、上記の合成方法により合成されたポリウレタン樹脂であると判断することができる。尚、X及びYは、後述する核磁気共鳴法（NMR）により測定することができる。

【0055】

（ポリウレタン樹脂の分析方法）

得られたポリウレタン樹脂の組成、分子量、酸価に関しては、インクを遠心分離し、その沈降物と上澄み液を調べることで解析することができる。顔料は有機溶剤に不溶であるため、ポリウレタン樹脂を溶剤抽出によって分離することもできる。インクの状態でも各解析を行うことができるが、ポリウレタン樹脂を抽出しておくこと、精度がより高まる。具体的な手法としては、インクを80,000rpmで遠心分離し、その上澄み液を塩酸などで酸析し、乾燥させる。

【0056】

（1）ポリウレタン樹脂の組成

上記の乾燥させた酸析物を重水素化ジメチルスルホキシド（重DMSO）に溶解し、プロトン核磁気共鳴法（ ^1H -NMR）により測定する。この測定により得られるピーク的位置や、前記乾燥させた酸析物を熱分解ガスクロマトグラフィーにより測定することで、ポリイソシアネート、酸基を有さないポリエーテルポリオール、酸基を有するジオールの種類を確認できる。また、それぞれの化学シフトのピークの積算値の比から、それぞれの組成比を算出することができる。ポリウレタン樹脂中のポリイソシアネートに由来するユニット全量に占めるHDIに由来するユニットの割合も、この方法により算出することができる。

【0057】

（2）ポリウレタン樹脂のウレタン結合とウレア結合のmol比率の測定方法

ポリウレタン樹脂のウレタン結合とウレア結合のmol比率は、重DMSOに溶解させたポリウレタン樹脂の酸析物をカーボン核磁気共鳴法（ ^{13}C -NMR）で測定し、そのウレタン結合とウレア結合のピークの積算値の比から求めることができる。ただし、ウレタン結合とウレア結合のピーク的位置は、使用するポリウレタン樹脂の原料となる化合物（ポリイソシアネート、酸基を有さないポリエーテルポリオール、酸基を有するジオール）の種類によって変わってしまう。したがって、使用するポリウレタン樹脂の原料となる

化合物におけるウレタン結合とウレア結合のピークの位置を調べる必要がある。その方法を以下に示す。

【0058】

まず、上記で特定したポリウレタン樹脂の原料となる化合物（ポリイソシアネート、酸基を有さないポリエーテルポリオール、酸基を有するジオール）をそれぞれ用意する。そして次に、（i）ポリイソシアネートと酸基を有さないポリエーテルポリオールの反応物、（ii）ポリイソシアネートと酸基を有するジオールの反応物、（iii）ポリイソシアネートと水の反応物をそれぞれ合成する。そして、これらを乾燥させたものをそれぞれ重DMSOに溶解し、 ^{13}C -NMRを測定する。（i）及び（ii）の結果から、それぞれの反応物のウレタン結合に由来するピークの位置を確認することができ、（iii）の結果から、ウレア結合に由来するピークの位置を確認することができる。例えば、ポリイソシアネートとしてイソホロンジイソシアネートを用いた場合は、ウレタン結合のピークは155 ppm付近、ウレア結合のピークは、158 ppm付近に現れる。

10

【0059】

（3）ポリウレタン樹脂の酸価の測定方法

ポリウレタン樹脂全体の酸価は滴定法により測定することができる。後述する実施例では、ポリマーをTHFに溶解し、電位差自動滴定装置AT510（京都電子工業製）を用いて、水酸化カリウムエタノール滴定液によって電位差滴定することで測定した。

【0060】

また、酸基を有するジオール（DMPA及びDMBA）に由来する酸価は、以下の方法で測定することができる。まず、重DMSOに溶解させたポリウレタン樹脂の酸析物を ^{13}C -NMRで測定する。その結果から、DMPA及びDMBAの第4級炭素原子に由来するピークとその他の化合物（例えば、アクリル酸など）に由来する酸基のピークの積算値の比から、DMPA及びDMBAと酸基を有するその他の化合物のmol比率を算出する。そして、上記で測定したポリウレタン樹脂全体の酸価にDMPA及びDMBAのmol比率をかけることで、酸基を有するジオールであるDMPA及びDMBAに由来する酸価が得られる。尚、DMPA及びDMBAの第4級炭素原子に由来するピークは、それぞれ65 ppm付近、60 ppm付近に現れる。また、DMPA及びDMBA以外にその他の酸基を有する化合物を用いていないことが分かっている場合には、酸基を有するジオールに由来する酸価も上記の滴定法により測定することができる。

20

30

【0061】

（4）ポリウレタン樹脂の平均分子量の測定方法

ポリウレタン樹脂の平均分子量はGPCにより得られる。本発明においてGPC測定は、装置：Alliance GPC 2695（Waters製）、カラム：Shodex KF-806Mの4連カラム（昭和電工製）、検出器：RI（屈折率）を用いて行い、ポリスチレン標準試料として、PS-1及びPS-2（Polymer Laboratories製）を用いて平均分子量を算出した。

【0062】

（5）酸基を有さないポリエーテルポリオールの数平均分子量の測定方法

重DMSOに溶解させたポリウレタン樹脂をカーボン核磁気共鳴法（ ^{13}C -NMR）により測定することで、酸基を有さないポリエーテルポリオールの繰返し数を算出し、その数平均分子量を算出することができる。

40

【0063】

<自己分散顔料>

本発明のインクには、少なくとも1種の親水性基が直接、又は、他の原子団を介して顔料粒子の表面に結合している自己分散顔料を含有させる。尚、インク中の親水性基の形態は、その一部が解離又は全てが解離した状態の何れの形態であってもよい。

【0064】

本発明のインクに使用することのできる顔料としては、カーボンブラックなどの無機顔料及び有機顔料が挙げられ、インクジェット用インクに使用可能なものとして公知の顔料

50

を何れも使用することができる。本発明者らの検討によると、無機顔料を用いた場合の方が、ポリウレタン樹脂が顔料に対して物理吸着を起こしやすいため、有機顔料を用いた場合と比べて、画像の耐擦過性及び耐マーカ性向上する効果が高く、より好ましい。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、0.1質量％以上15.0質量％以下、更には、1.0質量％以上8.0質量％以下であることが好ましい。含有量が1.0質量％より小さいと、画像濃度が十分に得られない場合がある。含有量が8.0質量％より大きいと、耐固着性などのインクジェット特性が十分に得られない場合がある。

【0065】

自己分散顔料としては、例えば、顔料粒子の表面に親水性基を導入した顔料（親水性基修飾型自己分散顔料）、顔料粒子の表面に高分子を含む有機基を導入した顔料（樹脂結合型自己分散顔料）が挙げられる。このような自己分散顔料を用いることにより、顔料をインク中に分散するための分散剤の添加が不要となる、又は、分散剤の添加量を少量とすることができる。本発明においては、上記の低分子修飾型自己分散顔料を用いることがより好ましい。また、顔料としては、自己分散カーボンブラックを用いることが好ましい。自己分散カーボンブラックは、記録媒体に付与されてから、インクの蒸発などによりインクの状態変化（インクの粘度の上昇、色材の会合や凝集）が起こりやすいという特徴を有しており、高い画像濃度を実現するために非常に有用である。

【0066】

（親水性基修飾型自己分散顔料）

顔料粒子表面に導入される親水性基としては、 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-PO_3HM$ 、 $-PO_3M_2$ などのアニオン性基が挙げられる。尚、式中「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である。本発明においては、アンモニウム又は有機アンモニウムの場合と比較して、インクの吐出安定性が良好となるため、「M」がリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属であることが好ましい。上記親水性基は、顔料粒子表面に直接、又は、他の原子団（ $-R-$ ）を介して結合していてもよい。他の原子団（ $-R-$ ）としては、炭素原子数1乃至12の直鎖又は分岐のアルキレン基、フェニレン基やナフチレン基などのアリーレン基、アミド基、スルホニル基、アミノ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基が挙げられる。また、これらの基を組合せた基などが挙げられる。

【0067】

（樹脂結合型自己分散顔料）

この分散方式で使用する樹脂は、インクジェット用のインクに従来から用いられているものを何れも好ましく使用することができる。中でも、アクリル酸系樹脂が特に好ましい。顔料に結合する樹脂は、GPCにより得られるポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000乃至12,000の範囲のものが好ましく、特に3,000乃至8,000の範囲のものが好ましい。また、樹脂はその酸価が50mg KOH/g以上300mg KOH/g以下の範囲のものが好ましい。特に、120mg KOH/g以上250mg KOH/g以下の範囲のものが好ましい。

【0068】

<水性媒体>

本発明のインクには、水、又は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を用いることができる。インク中の水溶性有機溶剤の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、3.0質量％以上50.0質量％以下であることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、従来、インクジェット用のインクに一般的に用いられているものを何れも用いることができる。例えば、炭素数1乃至4のアルキルアルコール類、アミド類、ケトン類、ケトアルコール類、エーテル類、ポリアルキレングリコール類、グリコール類、アルキレン基の炭素原子数が2乃至6のアルキレングリコール類、多価アルコール類、アルキルエーテルアセテート類、多価アルコールのアルキルエーテル類、含窒素化合物類、含硫黄化合物類などが挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は、必要に応じて1種又は2種以上

10

20

30

40

50

を用いることができる。水は脱イオン水（イオン交換水）を用いることが好ましい。インク中の水の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、50.0質量％以上95.0質量％以下であることが好ましい。尚、25℃におけるインクの粘度は6cps以下であることが好ましく、例えば水性媒体の構成や含有量によって調整することができる。25℃におけるインクの粘度が6cpsより大きいと、インクの吐出安定性の向上効果が十分に得られない場合がある。

【0069】

<塩>

本発明のインクは、更に塩を含有することが好ましい。本発明において、「塩」とは、陽イオンと陰イオンが電荷を中和する形で生じた化合物を意味する。本発明においては、塩は、インク中において、一部又は全部が解離した状態で存在していてもよく、そのように塩が解離した状態で存在することを含めて、「塩を含有する」と表現する。本発明のインクにおいて、塩を含有することで、記録媒体での顔料の凝集が促進されるため、画像濃度が著しく向上する。

10

【0070】

本発明のインクに用いることができる塩としては、以下の陽イオンと陰イオンの組合せが挙げられる。具体的に、陽イオンとしては、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ などの1価の金属イオン、アンモニウムイオン、有機アンモニウムイオンなどが挙げられる。陰イオンとしては、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO^- 、 ClO_2^- 、 ClO_3^- 、 ClO_4^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 $HCOO^-$ 、 CH_3COO^- 、 $C_2H_4(COO^-)_2$ 、 $C_6H_5COO^-$ 、 $C_6H_4(COO^-)_2$ などが挙げられる。

20

【0071】

本発明のインク中の塩の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、0.01質量％以上10.0質量％以下であることが好ましい。0.01質量％より小さいと、画像濃度の向上効果が十分に得られない場合がある。また、10.0質量％より大きいと、インクの保存安定性の向上効果が十分に得られない場合がある。

【0072】

<その他の添加剤>

本発明のインクは、上記の成分以外にも必要に応じて、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの多価アルコール類や、尿素、エチレン尿素などの尿素誘導体など、常温で固体の水溶性有機化合物を含有してもよい。更に、本発明のインクは必要に応じて、上記ポリアクリレート樹脂以外の樹脂、界面活性剤、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤、蒸発促進剤、及びキレート化剤などの種々の添加剤を含有してもよい。ポリアクリレート樹脂以外の樹脂を更に含有する場合、インク中における全ての樹脂の含有量の合計がインク全質量を基準として0.01質量％以上10.00質量％以下であることが好ましい。

30

【0073】

[インクカートリッジ]

本発明のインクカートリッジは、インクを収容するインク収容部を有し、前記インク収容部に、上記で説明した本発明のインクが収容されてなるものである。インクカートリッジの構造としては、インク収容部が、液体のインクを収容するインク収容室、及び負圧によりその内部にインクを保持する負圧発生部材を収容する負圧発生部材収容室で構成されるものが挙げられる。又は、液体のインクを収容するインク収容室を持たず、収容量の全量を負圧発生部材により保持する構成のインク収容部であるインクカートリッジであってもよい。更には、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。

40

【0074】

[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、記録信号に応じて、インクジェット方式により記録ヘッドの吐出口からインクを吐出させて記録媒体に記録を行うインクジェット記録方法

50

であり、上記で説明した本発明のインクを使用するものである。本発明においては特に、インクに熱エネルギーを作用させて記録ヘッドの吐出口からインクを吐出させる方式のインクジェット記録方法が好ましい。また、本発明においては、記録ヘッドのフェイスが撥水処理されていることが好ましい。記録ヘッドのフェイスの撥水処理方法としては、特定の方法に限定されないが、例えば、シリコン系の材料やフッ素系の材料である撥水剤で記録ヘッドのフェイスを処理する方法が挙げられる。撥水剤としては、例えば、K P - 8 0 1 (信越化学製)、ディフェンサ (D I C 製)、サイトップ C T X - 1 0 5、8 0 5 (旭硝子製)、テフロン (登録商標) A F (デュポン製) 等が挙げられる。その他には、フッ素含有シラン系の化合物も撥水剤として用いることができる。尚、本発明における「記録」とは、記録媒体に対して本発明のインクを用いて記録する態様、ガラス、プラスチック、フィルムなどの非浸透性の基材に対して本発明のインクを用いてプリントを行う態様を含む。記録媒体としては、普通紙や、透気性支持体 (紙など) 上に無機顔料及びバインダーを含有する多孔質性インク受容層を備えた、所謂、光沢紙が挙げられる。本発明においては、特に普通紙に対して本発明のインクを用いた場合に、特に本発明の効果が発揮されるため好ましい。

10

【 0 0 7 5 】

また、本発明のインクジェット記録方法は、インクをインクジェット方式の記録ヘッドから吐出させて記録媒体に付与する工程 (A) に加えて、更に、後述する液体組成物を前記インクと少なくとも一部で重なるように記録媒体に付与する工程 (B) を有することが好ましい。工程 (A) の後に工程 (B) を行っても、工程 (B) の後に工程 (A) を行っても構わない。また、同じ工程を 2 回以上行うような場合、例えば、工程 (A) 工程 (B) 工程 (A) や、工程 (B) 工程 (A) 工程 (B) でも構わない。特に、工程 (B) の後に工程 (A) を行う過程を含むことが画像の耐擦過性及び画像濃度の向上効果が大きく、より好ましい。

20

【 0 0 7 6 】

〔液体組成物〕

本発明のインクは、インク中の顔料の分散状態を不安定化させ、かつ、ポリウレタン樹脂の溶解性を低下させる液体組成物と共に用いることもできる。これは、顔料が反応剤と反応して急速に凝集し、記録媒体の表面近傍に顔料が留まることにより、画像濃度が高くなる。更に、ポリウレタン樹脂も反応剤と反応して、溶解性が低下し析出することで、凝集した顔料近傍にポリウレタン樹脂が存在する状態となるため、画像の耐擦過性及び耐マーカー性を向上することができる。本発明において、「インク中の顔料の分散状態を不安定化させる」とは、インク中において静電反発力などによって分散している顔料粒子間の、静電反発力を打ち消すことによって、顔料粒子同士の反発力が弱まり、顔料粒子が凝集することを意味する。また、「ポリウレタン樹脂の溶解性を低下させる」とは、樹脂中の酸基に水分子が付加すること (水和) によってインク中に溶解 (分散) しているポリウレタン樹脂の、水和を阻害することで、不溶化させることを意味する。

30

【 0 0 7 7 】

本発明において、液体組成物は、インクで記録した画像に影響を及ぼさないために、無色、乳白色又は白色であることが好ましい。そのため、可視光の波長域である 4 0 0 n m 乃至 7 8 0 n m の波長域における最大吸光度 A_{max} と最小吸光度 A_{min} の比 A_{max} / A_{min} が 1 . 0 以上 2 . 0 以下であることが好ましい。これは、可視光の波長域において、吸光度のピークを実質的に有さないか、有していてもピークの強度が極めて小さいことを意味する。本発明の液体組成物は、色材を含有しないことが好ましい。尚、液体組成物を希釈して吸光度を測定してもよい。これは、液体組成物の最大吸光度 A_{max} と最小吸光度 A_{min} の値は共に希釈倍率に比例するため、 A_{max} / A_{min} の値は希釈倍率に依存しないからである。以下、液体組成物を構成する各成分について、それぞれ説明する。

40

【 0 0 7 8 】

< 反応剤 >

50

本発明において、液体組成物は、インク中の顔料の分散状態を不安定化させ、かつ、ポリウレタン樹脂の溶解性を低下させる反応剤を含有することが好ましい。具体的に、反応剤としては、多価金属イオンや有機酸などが挙げられる。液体組成物中の反応剤の含有量（質量％）は、液体組成物全質量を基準として、3.0質量％以上20.0質量％以下であることが好ましい。3.0質量％より少ないと、顔料の分散を不安定化させる作用が弱く、画像濃度の向上効果が十分に得られない場合がある。20.0質量％より多いと、反応剤が析出する場合があり、インクジェット特性が十分に得られない場合がある。

【0079】

（多価金属イオン）

本発明において、液体組成物に用いる多価金属イオンとしては、2価以上の金属イオンが挙げられる。2価の金属イオンとしては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム及びラジウムなどのアルカリ土類金属、3価以上の金属イオンとしてはアルミニウム、イットリウム、ジルコニウム、鉄やその他の遷移金属イオンが挙げられる。本発明において、前記多価金属イオンは水酸化物、塩化物、硝酸塩などの塩の形態で液体組成物に添加することができ、解離して生じるイオンとして用いられてもよい。

【0080】

本発明においては、反応性などの観点から、カルシウムイオン、アルミニウムイオン、及びイットリウムイオンから選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。更には、カルシウムイオンを用いることがより好ましい。また、塩の溶解性などの観点から、硝酸塩の形態で添加されることが好ましい。その一例として、硝酸カルシウムなどが挙げられる。

【0081】

（有機酸）

本発明において、「有機酸」とは、有機化合物のうち酸であることを意味する。本発明において、液体組成物に用いる有機酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などのモノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸などのジカルボン酸；リンゴ酸、酒石酸などのヒドロキシカルボン酸が挙げられる。本発明において、前記有機酸はアルカリ金属イオンなどの塩の形態で液体組成物に添加することができ、解離して生じるイオンとして用いられてもよい。

【0082】

また、反応剤として有機酸を用いる場合は、液体組成物のpHが、3.5以上5.5以下であることが好ましい。液体組成物のpHが3.5より小さい場合は、インクジェット記録装置に用いられる部材などの酸腐食が発生する場合がある。pHが5.5より大きい場合は、画像の耐擦過性及び耐マーカー性の向上効果が十分に得られない場合がある。尚、液体組成物のpHは、25における値であり、一般的なpHメータを用いて測定することができる。更に、反応剤として有機酸を用いる場合は、液体組成物がpH緩衝作用を有することが好ましい。尚、本発明において、「液体組成物がpH緩衝作用を有する」とは、液体組成物とインクを等量ずつ混合した場合のpHが、液体組成物のpHから実質的に変化しないことを意味する。本発明において、この「液体組成物のpHから実質的に変化しない」とは、具体的には、上記pHの変化が0.1以内である。

【0083】

<水性媒体及びその他の添加剤>

液体組成物には、水、又は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を用いることができる。液体組成物中の水溶性有機溶剤の含有量（質量％）は、液体組成物全質量を基準として、3.0質量％以上50.0質量％以下であることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、インクに使用可能なものとして挙げた水溶性有機溶剤と同様のものを使用することができる。水は脱イオン水（イオン交換水）を用いることが好ましい。液体組成物中の水の含有量（質量％）は、液体組成物全質量を基準として、50.0質量％以上95.0質量％以下であることが好ましい。また、液体組成物には、上記のインクに使用可能なものとして挙げたその他の添加剤と同様のものを使用することができる。特に、本発

10

20

30

40

50

明においては、液体組成物のpHは、3.5以上5.5以下とすることが好ましく、このためにはpH調整剤を用いて調整することができる。pH調整剤としては、例えば、酢酸、メタンスルホン酸などの有機酸、硫酸、硝酸などの無機酸、アルカリ金属の水酸化物などの塩基が挙げられる。

【実施例】

【0084】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明する。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。尚、以下の実施例の記載において、「部」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。尚、略称は以下の通りである。

I P D I : イソホロンジイソシアネート

M D I : ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート

H D I : ヘキサメチレンジイソシアネート

P P G : ポリプロピレングリコール

P E G : ポリエチレングリコール

P (1 2 B G) : ポリ (1 , 2 - ブチレングリコール)

P (1 3 B G) : ポリ (1 , 3 - ブチレングリコール)

P T M G : ポリテトラメチレングリコール

P C : ポリカーボネートジオール

P E S : ポリエステルポリオール

P C L : ポリカプロラクトンポリオール

D M P A : ジメチロールプロピオン酸

D M B A : ジメチロールブタン酸

T M P : トリメチロールプロパン

G l y : グリセリン

P E : ペンタエリスリトール

P P T : ポリオキシプロピレントリオール (アクトコール 3 2 - 1 6 0 ; 武田薬品工業製)

E D A : エチレンジアミン

【0085】

< ポリウレタン樹脂分散体の調製 >

(ポリウレタン樹脂分散体 P U - 1 ~ 4 0 の調製)

温度計、攪拌機、窒素導入管、還流管を備えた4つ口フラスコに、ポリイソシアネート (A 部及び B 部) とポリオール (C 部) 、酸基を有するジオール (D 部) 、及び、メチルエチルケトン (3 0 0 部) を仕込み、窒素ガス雰囲気下 8 0 °C で 6 時間反応させた。その後、架橋剤 (E 部) を添加し、F T - I R によりイソシアネート基の残存率を確認することで、所望のウレタン結合基とウレア結合基の m o l 比率になるまで、8 0 °C で反応させた。尚、ウレタン結合基とウレア結合基の m o l 比率の調整方法の詳細は上述の通りである。反応後、4 0 °C まで冷却してイオン交換水を添加し、ホモミキサーで高速攪拌しながら、水酸化カリウム水溶液を添加した。この樹脂溶液を加熱減圧下でメチルエチルケトンを留去し、固形分 2 0 質量%、重量平均分子量 3 5 , 0 0 0 以上であるポリウレタン樹脂分散体 P U - 1 ~ 4 0 を得た。各ポリウレタン樹脂分散体の調製条件を表 1 に示す。得られたポリウレタン樹脂の酸価、ウレタン結合基とウレア結合基の m o l 比率、ゲル分率を、上記の測定方法により測定した。各ポリウレタン樹脂分散体の特性を表 2 に示す。

【0086】

(ポリウレタン樹脂分散体 P U - 4 5 の調製)

温度計、攪拌機、窒素導入管、還流管を備えた4つ口フラスコに、I P D I (4 9 . 5 部) と P P G (数平均分子量 : 2 , 0 0 0) (1 0 3 . 7 部) 、 D M P A (2 8 . 7 部) 、及び、メチルエチルケトン (3 0 0 部) を仕込み、窒素ガス雰囲気下 8 0 °C で 7 時間反応させた。このとき、F T - I R により、イソシアネート基の残存率がゼロであることが

10

20

30

40

50

確認された。次に、HDI（14.3部）を添加し、80 で反応させた。その後、架橋剤としてTMP（3.8部）を添加し、FT-IRによりイソシアネート基の残存率を確認し、ウレタン結合基とウレア結合基のmol比率が、95.0/5.0になるまで、80 で反応させた。反応後、40 まで冷却してイオン交換水を添加し、ホモキサーで高速攪拌しながら、水酸化カリウム水溶液を添加した。この樹脂溶液を加熱減圧下でメチルエチルケトンを留去し、固形分20質量%、重量平均分子量50,000であるポリウレタン樹脂分散体PU-45を得た。得られたポリウレタン樹脂の酸価、ウレタン結合基とウレア結合基のmol比率、ゲル分率を、上記の測定方法により測定した。ポリウレタン樹脂分散体PU-45の特性を表2に示す。

【0087】

【表1】

ポリウレタン(PU)樹脂分散体の調製条件

| PU樹脂分散体 No. | ポリイソシアネート | | | | ポリオール | | | 酸基を有するジオール | | 架橋剤 | |
|-------------|-----------|-------|-----|-------|---------|--------|-------|------------|-------|---------|---------|
| | 種類 | A (部) | 種類 | B (部) | 種類 | 数平均分子量 | C (部) | 種類 | D (部) | 種類 | E (部) |
| PU-1 | IPDI | 32.0 | HDI | 24.2 | PPG | 2000 | 111.2 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-2 | MDI | 37.5 | HDI | 24.0 | PPG | 2000 | 106.0 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-3 | IPDI | 31.9 | HDI | 24.1 | PPG | 2000 | 108.5 | DMBA | 31.7 | TMP | 3.8 |
| PU-4 | IPDI | 32.9 | HDI | 24.9 | PPG | 2000 | 110.0 | DMPA | 28.7 | Gly | 3.8 |
| PU-5 | IPDI | 31.5 | HDI | 23.9 | PPG | 2000 | 112.1 | DMPA | 28.7 | PE | 3.8 |
| PU-6 | IPDI | 31.5 | HDI | 23.9 | PPG | 2000 | 112.1 | DMPA | 28.7 | PPT | 3.8 |
| PU-7 | IPDI | 32.0 | HDI | 24.2 | PPG | 2000 | 111.2 | DMPA | 28.7 | TMP/Gly | 2.2/1.6 |
| PU-8 | IPDI | 32.0 | HDI | 24.2 | PEG | 2000 | 111.2 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-9 | IPDI | 32.0 | HDI | 24.2 | P(12BG) | 2000 | 111.2 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-10 | IPDI | 32.0 | HDI | 24.2 | P(13BG) | 2000 | 111.2 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-11 | IPDI | 32.0 | HDI | 24.2 | PTMG | 2000 | 111.2 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-12 | IPDI | 32.0 | HDI | 24.2 | PPG | 2000 | 111.2 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-13 | IPDI | 32.0 | HDI | 24.2 | PPG | 2000 | 111.2 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-14 | IPDI | 32.0 | HDI | 24.2 | PPG | 2000 | 111.2 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-15 | IPDI | 32.0 | HDI | 24.2 | PPG | 2000 | 111.2 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-16 | IPDI | 32.0 | HDI | 24.2 | PPG | 2000 | 111.2 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-17 | IPDI | 31.6 | HDI | 23.9 | PPG | 2000 | 112.8 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.0 |
| PU-18 | IPDI | 32.9 | HDI | 24.9 | PPG | 2000 | 108.0 | DMPA | 28.7 | TMP | 5.7 |
| PU-19 | IPDI | 30.3 | HDI | 22.9 | PPG | 2000 | 118.1 | DMPA | 28.7 | - | - |
| PU-20 | IPDI | 61.4 | HDI | 5.2 | PPG | 2000 | 100.9 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-21 | IPDI | 7.0 | HDI | 47.4 | PPG | 2000 | 113.1 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-22 | IPDI | 57.7 | HDI | 4.3 | PPG | 2000 | 105.5 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-23 | IPDI | 5.8 | HDI | 44.6 | PPG | 2000 | 117.1 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-24 | IPDI | 68.1 | - | 0 | PPG | 2000 | 99.4 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-25 | IPDI | 25.3 | HDI | 19.2 | PPG | 2000 | 132.6 | DMPA | 19.1 | TMP | 3.8 |
| PU-26 | IPDI | 27.0 | HDI | 20.4 | PPG | 2000 | 127.3 | DMPA | 21.5 | TMP | 3.8 |
| PU-27 | IPDI | 45.5 | HDI | 34.4 | PPG | 2000 | 68.5 | DMPA | 47.8 | TMP | 3.8 |
| PU-28 | IPDI | 59.0 | HDI | 44.6 | PPG | 2000 | 25.7 | DMPA | 66.9 | TMP | 3.8 |
| PU-29 | IPDI | 46.9 | HDI | 35.5 | PPG | 450 | 85.2 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-30 | IPDI | 29.1 | HDI | 22.0 | PPG | 4000 | 116.4 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-31 | IPDI | 32.0 | HDI | 24.2 | PPG | 2000 | 111.2 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-32 | IPDI | 23.6 | HDI | 17.9 | PPG | 2000 | 137.9 | DMPA | 16.7 | TMP | 3.8 |
| PU-33 | IPDI | 60.6 | HDI | 45.9 | PPG | 2000 | 20.4 | DMPA | 69.3 | TMP | 3.8 |
| PU-34 | IPDI | 48.6 | HDI | 36.8 | PPG | 400 | 82.1 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-35 | IPDI | 28.1 | HDI | 21.2 | PPG | 6000 | 118.2 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-36 | IPDI | 68.1 | - | 0 | PPG | 2000 | 99.4 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-37 | IPDI | 32.0 | HDI | 24.2 | PC | 2000 | 111.2 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-38 | IPDI | 32.0 | HDI | 24.2 | PES | 2000 | 111.2 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-39 | IPDI | 32.0 | HDI | 24.2 | PCL | 2000 | 111.2 | DMPA | 28.7 | TMP | 3.8 |
| PU-40 | IPDI | 70.6 | - | - | PPG | 2000 | 100.8 | DMPA | 28.6 | TMP/EDA | 4.0/3.2 |

【 0 0 8 8 】

10

20

30

40

【表 2】

ポリウレタン(PU)樹脂分散体の特性

| PU樹脂分散体 No. | 酸価 (mgKOH/g) | | ウレタン結合 /ウレア結合 (mol比率) | PU樹脂中の ポリイソシアネート に由来するユニット 全量に占める、 HDIに由来する ユニットの割合 (mol%) | ゲル分率 (%) |
|-------------|--------------|---------------------------|-----------------------|--|----------|
| | PU樹脂の酸価 | 酸基を有するジオールに由来するユニットに基づく酸価 | | | |
| PU-1 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-2 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-3 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-4 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-5 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-6 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-7 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-8 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-9 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-10 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-11 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-12 | 60 | 60 | 85.0/15.0 | 50 | 94 |
| PU-13 | 60 | 60 | 90.0/10.0 | 50 | 94 |
| PU-14 | 60 | 60 | 98.5/1.5 | 50 | 94 |
| PU-15 | 60 | 60 | 98.6/1.4 | 50 | 94 |
| PU-16 | 60 | 60 | 100.0/0 | 50 | 94 |
| PU-17 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 88 |
| PU-18 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 100 |
| PU-19 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 81 |
| PU-20 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 10 | 94 |
| PU-21 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 90 | 94 |
| PU-22 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 9 | 94 |
| PU-23 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 91 | 94 |
| PU-24 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 0 | 94 |
| PU-25 | 40 | 40 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-26 | 45 | 45 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-27 | 100 | 100 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-28 | 140 | 140 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-29 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-30 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-31 | 60 | 60 | 84.0/16.0 | 50 | 94 |
| PU-32 | 35 | 35 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-33 | 145 | 145 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-34 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-35 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-36 | 60 | 60 | 100.0/0 | 0 | 94 |
| PU-37 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-38 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-39 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |
| PU-40 | 60 | 60 | 84.0/16.0 | 0 | 94 |
| PU-45 | 60 | 60 | 95.0/5.0 | 50 | 94 |

【 0 0 8 9 】

< 顔料分散体の調製 >

(顔料分散体 A の調製)

カーボンブラックの表面に親水性基が結合した自己分散カーボンブラック顔料として市販されている Cab-O-Jet 400 (Cabot 製) を水で希釈し、十分攪拌して顔料分散体 A を得た。顔料分散体 A の顔料 (固形分) の含有量は 15.0 質量%、pH は 9.0 であり、顔料の平均粒子径は 130 nm であった。

【 0 0 9 0 】

(顔料分散体 B の調製)

5.5 g の水に 5 g の濃塩酸を溶かした溶液に、5 に冷却した状態で 4 - アミノ - 1

10

20

30

40

50

、2-ベンゼンジカルボン酸1.5gを加えた。次に、この溶液の入った容器をアイスバスに入れることで溶液を常に10以下に保った状態にし、これに5の水9gに亜硝酸ナトリウム1.8gを溶かした溶液を加えた。この溶液を更に15分間攪拌後、比表面積が220m²/g、DBP吸油量が105mL/100gであるカーボンブラック6gを攪拌下に加えた。その後、更に15分間攪拌し、得られたスラリーをろ紙(商品名:標準用濾紙No.2;アドバンテック製)でろ過した後、粒子を十分に水洗した。これを110のオーブンで乾燥させ、自己分散カーボンブラックを調製した。更に、得られた自己分散カーボンブラックに水を加えて顔料の含有量が10.0質量%となるように分散させ、分散液を調製した。上記の方法により、カーボンブラック粒子表面に-C₆H₃-(COONa)₂基が結合した自己分散カーボンブラックが水中に分散された状態の顔料分散体を得た。その後、イオン交換法を用いて顔料分散体のナトリウムイオンをカリウムイオンに置換することによって、カーボンブラックの表面に-C₆H₃-(COOK)₂基が結合したカーボンブラックが分散された顔料分散体Bを得た。尚、上記で調製した顔料分散体Bの顔料(固形分)の含有量は10.0質量%、pHは8.0であり、顔料の平均粒子径は80nmであった。

【0091】

(顔料分散体Cの調製)

比表面積が220m²/g、DBP吸油量が112mL/100gであるカーボンブラック500g、アミノフェニル(2-スルホエチル)スルホン45g、蒸留水900gを反応器に入れ、温度55、回転数300rpmで20分間攪拌した。その後、25質量%の亜硝酸ナトリウム40gを15分間滴下し、更に蒸留水50gを加え、60で2時間反応させた。得られた反応物を蒸留水で希釈しながら取り出し、固形分含有量が15.0質量%となるように調製した。更に、遠心分離処理及び精製処理を行い、不純物を除去して、分散液(1)を得た。分散液(1)中のカーボンブラックは、表面にアミノフェニル(2-スルホエチル)スルホンの官能基が結合した状態であった。この分散液(1)中における、カーボンブラックに結合した官能基のmol数を以下のようにして求めた。分散液(1)中のナトリウムイオンを、プローブ式ナトリウム電極で測定し、得られた値をカーボンブラック粉末当りに換算して、カーボンブラックに結合した官能基のmol数を求めた。次に、分散液(1)をペンタエチレンヘキサミン溶液中に滴下した。この際、ペンタエチレンヘキサミン溶液を強力に攪拌しながら室温に保ち、1時間かけて分散液(1)を滴下した。このとき、ペンタエチレンヘキサミンの含有量は、先に測定したナトリウムイオンのmol数の1~10倍とし、溶液の量は分散液(1)と同量とした。更に、この混合物を18乃至48時間攪拌した後、精製処理を行い、固形分含有量が10.0質量%の分散液(2)を得た。分散液(2)中のカーボンブラックは、表面にペンタエチレンヘキサミンが結合した状態であった。

【0092】

次に、重量平均分子量が8,000、酸価が140mgKOH/g、多分散度Mw/Mn(重量平均分子量Mw、数平均分子量Mn)が1.5であるスチレン-アクリル酸共重合体を190g秤量した。これに1,800gの蒸留水を加え、樹脂を中和するのに必要な水酸化カリウムを加えて、攪拌して樹脂を溶解することで、スチレン-アクリル酸共重合体水溶液を調製した。次に、分散液(2)500gを、上記で得られたスチレン-アクリル酸共重合体水溶液中に攪拌下で滴下した。この分散液(2)及びスチレン-アクリル酸共重合体水溶液の混合物を蒸発皿に移し、150で15時間加熱して、乾燥させた後、乾燥物を室温に冷却した。次いで、水酸化カリウムを用いてpHを9.0に調整した蒸留水に上記で得られた乾燥物を加えて、分散機を用いて分散し、更に攪拌下で1.0規定の水酸化カリウム水溶液を添加して、液体のpHを10乃至11に調整した。その後、脱塩、精製処理を行って不純物及び粗大粒子を除去した。上記の方法により、樹脂結合型カーボンブラックが水中に分散された状態の顔料分散体Cを得た。顔料分散体Cの顔料(固形分)の含有量は10.0質量%、pHは10.1であり、顔料の平均粒子径は130nmであった。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

(顔料分散体 D の調製)

酸価が 2 0 0 m g K O H / g で重量平均分子量が 1 0 , 0 0 0 のスチレン - アクリル酸共重合体を 1 0 質量 % 水酸化カリウム水溶液で中和した。そして、比表面積が 2 1 0 m² / g、DBP 吸油量が 7 4 m L / 1 0 0 g であるカーボンブラック 1 0 部、中和したスチレン - アクリル酸共重合体 (固形分) 2 0 部、及び水 7 0 部を混合した。この混合物を、サンドグラインダーを用いて 1 時間分散した後、遠心分離処理を行って粗大粒子を除去し、ポアサイズ 3 . 0 μ m のマイクロフィルター (富士フィルム製) にて加圧ろ過を行った。上記の方法により、カーボンブラックが樹脂によって水中に分散された状態の顔料分散体 D を得た。顔料分散体 D の顔料 (固形分) の含有量は 1 0 . 0 質量 %、p H は 1 0 . 0 であり、顔料の平均粒子径は 1 2 0 n m であった。

10

【 0 0 9 4 】

(顔料分散体 E の調製)

上記 (顔料分散体 D の調製) において、スチレン - アクリル酸共重合体を上記で得られたポリウレタン樹脂分散体 P U - 1 とした以外は、同様にして、カーボンブラックがポリウレタン樹脂によって水中に分散された状態の顔料分散体 E を得た。顔料分散体 E の顔料 (固形分) の含有量は 1 0 . 0 質量 %、p H は 1 0 . 0 であり、顔料の平均粒子径は 1 2 0 n m であった。

【 0 0 9 5 】

< インクの調製 >

20

上記で得られた顔料分散体及びポリウレタン樹脂分散体、更に塩を表 3 及び 4 に示す組合せで、下記各成分と混合した。尚、イオン交換水の残部は、インクを構成する全成分の合計が 1 0 0 . 0 質量 % となる量のことである。

- | | |
|---|-------------|
| ・ 顔料分散体 | 表 3 及び 4 参照 |
| ・ ポリウレタン樹脂分散体 (樹脂 (固形分) の含有量は 2 0 . 0 質量 %) | 表 3 及び 4 参照 |
| ・ 塩 | 表 3 及び 4 参照 |
| ・ グリセリン | 9 . 0 質量 % |
| ・ ジエチレングリコール | 5 . 0 質量 % |
| ・ トリエチレングリコール | 5 . 0 質量 % |
| ・ アセチレノール E 1 0 0 (界面活性剤 : 川研ファインケミカル製) | 0 . 1 質量 % |
| ・ イオン交換水 | 残部 |

30

これを十分攪拌して分散した後、ポアサイズ 3 . 0 μ m のマイクロフィルター (富士フィルム製) にて加圧ろ過を行い、各インクを調製した。

【 0 0 9 6 】

【表 3】

インクの調製条件

| 実施例No. | 顔料分散体 | | PU樹脂分散体 | | PU樹脂の 含有量/ 顔料の 含有量 (倍) | 塩 | |
|--------|-------|--------------|---------|--------------|------------------------------------|----|--------------|
| | No. | 含有量 (質量%) | No. | 含有量 (質量%) | | 種類 | 含有量 (質量%) |
| 実施例1 | A | 20.00 | PU-1 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例2 | B | 30.00 | PU-1 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例3 | C | 30.00 | PU-1 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例4 | A | 20.00 | PU-2 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例5 | A | 20.00 | PU-3 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例6 | A | 20.00 | PU-4 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例7 | A | 20.00 | PU-5 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例8 | A | 20.00 | PU-6 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例9 | A | 20.00 | PU-7 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例10 | A | 20.00 | PU-8 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例11 | A | 20.00 | PU-9 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例12 | A | 20.00 | PU-10 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 参考例13 | A | 20.00 | PU-11 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例14 | A | 20.00 | PU-12 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例15 | A | 20.00 | PU-13 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例16 | A | 20.00 | PU-14 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例17 | A | 20.00 | PU-15 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例18 | A | 20.00 | PU-16 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例19 | A | 20.00 | PU-17 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例20 | A | 20.00 | PU-18 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例21 | A | 20.00 | PU-19 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例22 | A | 20.00 | PU-20 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例23 | A | 20.00 | PU-21 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例24 | A | 20.00 | PU-22 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例25 | A | 20.00 | PU-23 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例26 | A | 20.00 | PU-24 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例27 | A | 20.00 | PU-25 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例28 | A | 20.00 | PU-26 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |

【 0 0 9 7 】

10

20

【表 4】

| インクの調製条件 | | | | | | | |
|----------|-------|--------------|---------|--------------|------------------------------------|----------|--------------|
| 実施例No. | 顔料分散体 | | PU樹脂分散体 | | PU樹脂の 含有量/ 顔料の 含有量 (倍) | 塩 | |
| | No. | 含有量 (質量%) | No. | 含有量 (質量%) | | 種類 | 含有量 (質量%) |
| 実施例29 | A | 20.00 | PU-27 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例30 | A | 20.00 | PU-28 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例31 | A | 20.00 | PU-29 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例32 | A | 20.00 | PU-30 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 実施例33 | A | 20.00 | PU-1 | 7.50 | 0.50 | フタル酸カリウム | 0.20 |
| 実施例34 | A | 20.00 | PU-1 | 7.50 | 0.50 | 安息香酸カリウム | 0.20 |
| 実施例35 | A | 20.00 | PU-1 | 7.50 | 0.50 | 硫酸カリウム | 0.20 |
| 実施例36 | A | 20.00 | PU-1 | 7.50 | 0.50 | クエン酸カリウム | 0.20 |
| 実施例37 | A | 20.00 | PU-1 | 0.75 | 0.05 | - | 0 |
| 実施例38 | A | 20.00 | PU-1 | 30.00 | 2.00 | - | 0 |
| 実施例39 | A | 20.00 | PU-1 | 0.60 | 0.04 | - | 0 |
| 実施例40 | A | 20.00 | PU-1 | 30.75 | 2.05 | - | 0 |
| 実施例41 | A | 20.00 | PU-45 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 比較例1 | A | 20.00 | PU-31 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 比較例2 | A | 20.00 | PU-32 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 比較例3 | A | 20.00 | PU-33 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 比較例4 | A | 20.00 | PU-34 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 比較例5 | A | 20.00 | PU-35 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 比較例6 | D | 30.00 | PU-36 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 比較例7 | A | 20.00 | PU-37 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 比較例8 | A | 20.00 | PU-38 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 比較例9 | A | 20.00 | PU-39 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 比較例10 | D | 20.00 | PU-11 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 比較例11 | E | 30.00 | PU-1 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |
| 比較例12 | A | 20.00 | - | 0 | 0 | - | 0 |
| 比較例13 | A | 20.00 | - | 0 | 0 | フタル酸カリウム | 0.20 |
| 参考例1 | D | 30.00 | PU-1 | 15.00 | 1.00 | - | 0 |
| 参考例2 | D | 30.00 | PU-24 | 15.00 | 1.00 | - | 0 |
| 参考例3 | A | 20.00 | PU-40 | 7.50 | 0.50 | - | 0 |

【0098】

また、以下の方法でポリウレタン樹脂を調製し、比較例14～20のインクを調製した。

【0099】

(比較例14)

特許文献4(特開2004-285344号公報)の実施例1を参考に、以下の方法で比較例14のインクを調製した。ポリテトラメチレンエーテルグリコール35部、トリエチレングリコール3部、ジメチロールプロピオン酸16部、テトラメチレンキシリレンジイソシアネート9部、イソホロンジイソシアネート25部をアセトン溶媒中、窒素気流下で反応させてウレタンプレポリマーを得た。このウレタンプレポリマーを、トリエチルアミン12部を含有する脱イオン水に滴下して分散し、減圧脱アセトンを行い、ポリウレタン樹脂分散体PU-41を得た。得られたPU-41の固形分は30質量%、重量平均分子量は20,840、酸価は69mg KOH/gであった。次に、スチレン-アクリル酸系共重合体であるジョンクリル683(ジョンソンポリマー製;酸価160mg KOH/g、重量平均分子量8,000)のカリウム塩の2.5質量%水溶液10.4部、イオン交換水71.5部、グリセリン5部、プロキセルGXL(S)(アビシア製)0.1部、カーボンブラックMCF88(三菱化学製)13部を用意する。そして、これらをビーズミル分散機に入れ0.8mmのジルコニアビーズを用いて、粒子径分布をモニターして平均

10

20

30

40

50

分散粒子径が61.9nmとなるまで分散する。その後、遠心分離し、5μmのフィルターで濾過して粗大粒子を除去してカーボンブラック分散体を得た。このカーボンブラック分散体に、PU-41を26部添加して混合した後、トリエチレングリコールモノブチルエーテル32.5部、グリセリン32.5部、サーフィノール465（エアプロダクト製）を3.25部、イオン交換水130.75部を加えて比較例14のインクを作製した。

【0100】

（比較例15）

特許文献2（特開2008-179657号公報）の実施例1を参考に、以下の方法で比較例15のインクを調製した。温度計、攪拌機、窒素導入管、冷却管を設置した4つ口フラスコに、ブラクセル205BA（ダイセル化学工業製）95g、トリメチロールプロパン11g、メチルエチルケトン120g、および1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン0.54gを投入した。ブラクセル205BAは、ジメチロールブタン酸をラクトン変性したカルボン酸変性ポリカプロラクトンジオールである。これらを30分間攪拌した後、イソホロンジイソシアネート74gを4つ口フラスコに投入し、窒素雰囲気下、室温で1時間攪拌した後、70℃に昇温し4時間反応を行った。反応後、室温まで冷却し、濃度が60質量%であるウレタンプレポリマー溶液を得た。更に、50質量%の水酸化カリウム水溶液17.1g及びイオン交換水350gを四つ口フラスコ中に投入し、ウレタンプレポリマー溶液250gと共に室温で30分間攪拌した。窒素雰囲気下で80℃に昇温後、2時間鎖延長反応を行った。反応後、ロータリーエバポレーターとアスピレーターを用いてメチルエチルケトンと一部の水を除去した後、回収量が429gになるようにイオン交換水を添加し、ポリウレタン濃度35質量%のポリウレタン樹脂分散体PU-42を得た。得られたPU-42の酸価は70mg KOH/g、重量平均分子量は47,000であった。

【0101】

次に、カーボンブラックMA-100（三菱化学製）3kgを水10kgに混合した後、次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素濃度12%）4.5kgに投入し、100～105℃で10時間攪拌し、得られた生成物をろ過した。乾燥して得られたウェット結晶を水で洗浄した後、80℃で乾燥し、2.5kgの酸化処理カーボンブラックを得た。次に、酸化処理カーボンブラックとイオン交換水を混合しスラリーを作製した。作製したスラリーはポリメチルメタクリレート透析モジュール フィルトライザーB3-20A（東レ製）を用いて透析を行った後に乾燥して、酸化処理カーボンブラック中のナトリウムイオンと塩素イオンの除去を行い、酸化処理カーボンブラック透析物を得た。次に、酸化処理カーボンブラック透析物120g、トリエチレングリコールモノブチルエーテル180g、イオン交換水700gと混合し、ホモディスパーで攪拌してスラリーを作製した。スラリーを入れたビーカーを循環式ビーズミル分散機ダイノミルKDL-A（ウイリー・エ・バッコフエン製）とチューブでつなぎ、メディアとして直径0.3mmのジルコニアビーズを使用して1,600rpmで分散処理を3時間継続して水性ブラック顔料分散体を得た。次に前記水性ブラック顔料分散体41.7gに、50質量%の水酸化カリウム水溶液0.7g、イオン交換水0.5g及びポリウレタン樹脂分散体PU-42（固形分35質量%）7.1gを加え、水性ブラック顔料分散体（顔料の含有量：10質量%、ポリウレタン樹脂の含有量：5質量%）を作製した。次いで、前記水性ブラック顔料分散体17.5gに、イオン交換水25.8g、グリセリン3.5g、2-ピロリドン1.7g、エチレングリコール1.5gを加え、比較例15のインクを作製した。

【0102】

（比較例16）

特許文献1（特表2005-515289号公報）の実施例1を参考に、以下の方法で比較例16のインクを調製した。国際公開第01/94476号パンフレットに従って製造されたオゾン酸化により表面処理された自己分散カーボンブラック6.5部、ポリウレタン分散体ヒブリドール580（エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ製）0.1部、ポリウレタン分散体メイス85-302-1（メイス・アドヘッシブ・アンド・コーテ

10

20

30

40

50

イングス製) 1.5部、グリセリン 9.5部、エチレングリコール 6部、サーフィノール 465 (エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製) 0.8部、水 75.6部を混合し、比較例 16 のインクを作製した。

【0103】

(比較例 17)

特許文献 3 (特開平 9 - 291242 号公報) の比較例 3 を参考に、以下の方法で比較例 17 のインクを調製した。温度計、攪拌機、還流冷却管および窒素ガス導入管を備えた反応器中に、ポリテトラメチレングリコール (分子量 3,000、水酸基価 38 mg KOH/g) 184.9部、ポリエチレングリコール (分子量 2,000、水酸基価 56 mg KOH/g) 15.1部、2,2-ジメチロールプロピオン酸 21.5部、メチルエチルケトン 200.0部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら 50 に加熱した。更に、イソホロンジイソシアネート 71.6部を添加後 80 に昇温し 2.5時間反応させ、イソシアネート基含有プレポリマー溶液を得た。次に、30 に冷却し、プロピレングリコール 6.9部、メチルエチルケトン 22.9部の溶解液を滴下した後、70 まで昇温して反応を終了した。次に、28質量%アンモニア水 9.8部と水 900部の混合液を滴下し、脱溶剤操作を行うことにより、ウレア結合基を有さないポリウレタン樹脂分散体 PU-43を得た。PU-43の酸価は 30 mg KOH/g、pH は 8.5、固形分は 25.0質量%であった。

【0104】

次に、エチレン-アクリル酸共重合体プリマコール 5983 (ダウ・ケミカル日本製; 酸価 156 mg KOH/g、メルトインデックス 500 g/10分) 250.0部に、10質量%の水酸化ナトリウム水溶液 278.6部、イオン交換水 471.4部を加え、中和した後、加熱溶解して固形分 25質量%、pH 9.0のエチレン-アクリル酸共重合体の水溶液を得た。得られたエチレン-アクリル酸共重合体の水溶液 40.3部、ポリウレタン樹脂分散体 PU-43 17.3部を混合し、樹脂組成物を得た。次いで、得られた樹脂組成物 57.6部に、フタロシアニン系青色顔料リオールブルー FG-7350 (東洋インキ製造製) 15.0部、シリコーン系消泡剤 0.3部、ポリエチレンワックス分散体 (固形分 40質量%) 2.0部、エチルアルコール 4.5部、イオン交換水 20.6部を加え、比較例 17 のインクを作製した。

【0105】

(比較例 18)

特開 2003 - 342502 号公報の実施例 3 を参考に、以下の方法で比較例 18 のインクを調製した。市販のカーボンブラック MA 8 (三菱化学製) 250g をイオン交換水 1,000ml によく混合して分散した後、これにペルオキソ二硫酸アンモニウムを 1,000g を投入して、60~70 で 8時間攪拌した。得られたスラリーを分画分子量 10,000 の限外濾過膜 (東洋濾紙社製) で濾液電導度が 0.5 ms/cm 以下まで脱塩した。さらに、固形分濃度を 20質量%まで濃縮し、25質量%の水酸化カリウム水溶液を 20g 滴下し、pH を 8 に調整した。最終的には固形分濃度 15質量%の自己分散カーボンブラック分散体 CB-1 を調製した。得られた CB-1 中のカーボンブラックは平均粒子径 85nm、多分散指数 0.15、ゼータ電位 -50mV であった。

【0106】

次に、自己分散カーボンブラック分散体 CB-1 とアクリルアミド系樹脂スミレーズレジジン 7200A (住化ケムテックス製)、ポリウレタン樹脂スーパーフレックス 150 (第一工業製薬製) を各々の固形分の質量比が 5.0:0.1:0.1 になるように調合し 10分間攪拌後、ジエチレングリコール 20質量%およびアセチレノール EH 0.10質量%を添加し、最終的にインク中のカーボンブラック (固形分) の含有量が 5質量%になるように水を加え、1時間攪拌を行った。さらに得られたインクを 3μm のメンブランフィルター (東洋濾紙製) を用いて限外濾過し、比較例 18 のインクを作製した。

【0107】

(比較例 19)

10

20

30

40

50

特開2003-342502号公報の実施例4を参考に、以下の方法で比較例19のインクを調製した。アクリルアミド系樹脂スミレズレジン7200Aをポリゾールコーガム15H(昭和高分子製)に、ポリウレタン樹脂スーパーフレックス150をポリウレタン樹脂スーパーフレックス300にした以外は、比較例18と同様にして、比較例19のインクを作製した。

【0108】

(比較例20)

特開2008-280363号公報の実施例1を参考に、以下の方法で比較例20のインクを調製した。還流冷却管、及び窒素導入管、温度計を備えた攪拌機付き反応器に、ひまし油変性ジオール(豊国製油製;数平均分子量732)202部、ひまし油変性ジオール(豊国製油製;数平均分子量431)32部、ジメチロールプロピオン酸79部、ポリオキシエチレンエーテルグリコールPEG#600(日本油脂製)43部、プロピレングリコール13部、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート76部、水添MDI(ジシクロヘキシルメタン-ジイソシアネート)155部、メチルエチルケトン400部を加えて75℃まで昇温し、昇温後1時間にジブチル錫ラウリートを0.3部加える。更に75℃にて保温してイソシアネート基が0.1mol%以下となるまで反応して得られた反応物を45℃以下まで冷却し、攪拌しながら25質量%のアンモニア水40部、純水1,400部を加え転相した。攪拌しながら20~60℃にてメチルエチルケトンを減圧溜去して、固形分の含有量が33質量%、PH6.7のポリウレタン樹脂分散体PU-44を得た。得られたポリウレタン樹脂分散体PU-443部に、自己分散カーボンブラック分散体アクアブラック174(東海カーボン製;固形分20質量%)500部を加え、その後、室温で2時間攪拌して、比較例20のインクを作製した。

【0109】

<評価>

本発明においては下記の各評価項目の評価基準において、AAA~Bが好ましいレベルとし、C及びDは許容できないレベルとした。尚、下記の各評価は、インクジェット記録装置PIXUS iP3100(キヤノン製)を用いて行った。記録条件は、温度:23℃、相対湿度:55%、1滴あたりの吐出量:28ng(±10%以内)とした。また、上記インクジェット記録装置では、解像度600dpi×600dpiで1/600インチ×1/600インチの単位領域に約28ngのインクを1滴付与する条件で記録された画像を、記録デューティが100%であると定義するものである。

【0110】

(画像濃度)

上記で得られた各インクをインクカートリッジに充填し、上記インクジェット記録装置に装着した。そして、PPC用紙GF-500(キヤノン製)、PPC用紙4024(ゼロックス製)、PPC用紙ブライトホワイト(ヒューレッドパカード製)、PPC用紙ハンマーミルジェットプリント(インターナショナルペーパー製)の4種類の記録媒体に対して、2cm×2cmのベタ画像(記録デューティ100%の画像)を印刷した。得られたベタ画像を1日放置した後、反射濃度計マクベスRD-918(マクベス製)を用いて画像濃度を測定し、評価を行った。画像濃度の評価基準は以下の通りである。評価結果を表5及び表6に示す。

【0111】

- AA: 4種類の記録媒体の画像濃度の平均が1.40以上であり、最高画像濃度は1.60以上であった
- A: 4種類の記録媒体の画像濃度の平均が1.40以上であったが、最高画像濃度は1.55以上1.60未満であった
- B: 4種類の記録媒体の画像濃度の平均が1.40以上であったが、最高画像濃度は1.55未満であった
- C: 4種類の記録媒体の画像濃度の平均が1.40未満であった。

【0112】

10

20

30

40

50

(画像の耐擦過性)

上記で得られた各インクをインクカートリッジに充填し、上記インクジェット記録装置に装着した。そして、PPC用紙GF-500(キヤノン製)に、1.0インチ×0.5インチのベタ画像(記録デューティ100%の画像)を記録した。記録から10分後及び1日後に、得られたベタ画像の上に、シルボン紙及び面圧40g/cm²の分銅を置き、ベタ画像とシルボン紙を擦り合わせた。その後、シルボン紙及び分銅を取り除き、ベタ画像の汚れ具合やシルボン紙の白地部への転写を目視により観察した。画像の耐擦過性の評価基準は下記の通りである。評価結果を表5及び表6に示す。

【0113】

AAA: 10分後及び1日後において、白地部の汚れが見られなかった

10

AA: 10分後において、白地部の汚れがほとんど見られなかった。かつ、1日後において、白地部の汚れが見られなかった

A: 10分後及び1日後において、白地部の汚れがほとんど見られなかった

B: 10分後において、白地部の汚れが見られるが、目立たないレベルであった。

かつ、1日後において、白地部の汚れがほとんど見られなかった

C: 10分後及び1日後において、白地部の汚れが見られた

D: 10分後及び1日後において、白地部が著しく汚れていた。

【0114】

(画像の耐マーカー性)

上記で得られた各インクをインクカートリッジに充填し、上記インクジェット記録装置に装着した。そして、PPC用紙GF-500(キヤノン製)に、太さ1/10インチの縦罫線を記録した。記録から5分後、及び1日後に、得られた縦罫線に黄色ラインマーカーOPTEX2(ゼブラ製)を用いてマーキングし、その後すぐに記録媒体の白地部にマーキングし、マーカーのペン先の汚染及び白地部のマーキングの汚れを確認した。画像の耐マーカー性の評価基準は下記の通りである。評価結果を表5及び表6に示す。

20

【0115】

AAA: 5分後及び1日後において、マーカーのペン先に着色の汚染がなく、白地部へマーキングしても汚れが発生しなかった

AA: 5分後において、マーカーのペン先に着色の汚染があるが、白地部へマーキングしても汚れがほとんど発生しなかった。かつ、1日後において、マーカーのペン先に着色の汚染がなく、白地部へマーキングしても汚れが発生しなかった

30

A: 5分後及び1日後において、マーカーのペン先に着色の汚染があるが、白地部へマーキングしても汚れがほとんど発生しなかった

B: 5分後において、マーカーのペン先に着色の汚染があるが、白地部へマーキングしても汚れが目立たないレベルであった。かつ、1日後において、マーカーのペン先に着色の汚染があるが、白地部へマーキングしても汚れがほとんど発生しなかった

C: 5分後及び1日後において、マーカーのペン先に着色の汚染があり、白地部へマーキングすると汚れが見られた

D: 5分後及び1日後において、マーカーのペン先に着色の汚染が激しくあり、白地部へマーキングすると著しく汚れが見られた。

40

【0116】

(インクの吐出安定性)

上記で得られた各インクをインクカートリッジに充填し、上記インクジェット記録装置に装着した。そして、PPC用紙GF-500(キヤノン製)に、19cm×26cmのベタ画像(記録デューティ100%の画像)を、10枚記録した。このとき10枚目のベタ画像を目視で観察することにより、インクの吐出安定性を評価した。インクの吐出安定性の評価基準は下記の通りである。評価結果を表5及び表6に示す。

A: 白スジやカスレが見られず、正常に印字されていた

B: 白スジやカスレが僅かに見られたが、ほとんど気にならないレベルであった

C: 吐出が不安定で、画像に白スジやカスレが見られた。

50

【 0 1 1 7 】

(画像ヨレの抑制)

上記で得られた各インクをインクカートリッジに充填し、上記インクジェット記録装置に装着した。そして、P P C用紙G F - 5 0 0 (キヤノン製)に、1 9 c m × 2 6 c mのベタ画像(記録デューティ1 0 0 %の画像)を、2枚記録した。そして、インクジェット記録装置を3 0分間放置した後、上記と同様の画像を、2枚記録する工程を1サイクルとし、これを1 0サイクル繰り返した。その後、上記インクジェット記録装置(P I X U S i P 3 1 0 0)のノズルチェックパターンを1枚記録した。このときのノズルチェックパターンを目視で観察することにより、画像ヨレの抑制を評価した。更に、記録ヘッドを取り外し、フェイスを顕微鏡で観察することで、フェイス濡れが発生しているかどうかを確認した。画像ヨレ及びフェイス濡れの評価基準は下記の通りである。評価結果を表5及び表6に示す。

10

【 0 1 1 8 】

A A : ノズルチェックパターンに乱れは確認されず、画像ヨレの発生は抑制されていた。また、フェイス濡れも発生していなかった

A : ノズルチェックパターンに乱れは確認されず、画像ヨレの発生は抑制されていた。また、フェイス濡れは僅かに発生していた

B : ノズルチェックパターンに若干の乱れが確認されたが目立たないレベルであり、画像ヨレの発生は抑制されていた。また、フェイス濡れが少し発生していた

C : ノズルチェックパターンに乱れが顕著に確認され、正常な画像が得られず、画像ヨレが生じた。また、フェイス濡れが発生していた。

20

【 0 1 1 9 】

【表5】

評価結果

| 実施例No. | 画像の評価 | | | インクの評価 | |
|--------|-------|------|-------|--------|---------|
| | 画像濃度 | 耐擦過性 | 耐マーカ性 | 吐出安定性 | 画像ヨレの抑制 |
| 実施例1 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例2 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例3 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例4 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例5 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例6 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例7 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例8 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例9 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例10 | A | B | B | A | A |
| 実施例11 | A | AAA | AAA | B | A |
| 実施例12 | A | AAA | AAA | B | A |
| 参考例13 | A | AAA | AAA | B | A |
| 実施例14 | A | AAA | AAA | A | B |
| 実施例15 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例16 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例17 | A | B | B | A | A |
| 実施例18 | A | B | B | A | A |
| 実施例19 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例20 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例21 | A | B | B | A | A |
| 実施例22 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例23 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例24 | A | B | B | A | A |
| 実施例25 | A | B | B | A | A |
| 実施例26 | A | B | B | A | A |
| 実施例27 | A | AAA | AAA | B | A |
| 実施例28 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例29 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例30 | A | B | B | A | A |
| 実施例31 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例32 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例33 | AA | AAA | AAA | A | A |
| 実施例34 | AA | AAA | AAA | A | A |
| 実施例35 | AA | AAA | AAA | A | A |
| 実施例36 | AA | AAA | AAA | A | A |
| 実施例37 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例38 | A | AAA | AAA | A | A |
| 実施例39 | A | B | B | A | A |
| 実施例40 | A | AAA | AAA | B | A |
| 実施例41 | A | AAA | AAA | A | A |

10

20

30

【 0 1 2 0 】

【表 6】

| 実施例No. | 画像の評価 | | | インクの評価 | |
|--------|-------|------|--------|--------|---------|
| | 画像濃度 | 耐擦過性 | 耐マーカ-性 | 吐出安定性 | 画像ヨレの抑制 |
| 比較例1 | A | AAA | AAA | A | C |
| 比較例2 | A | AAA | AAA | C | A |
| 比較例3 | A | C | C | A | A |
| 比較例4 | A | C | C | A | A |
| 比較例5 | A | C | C | A | A |
| 比較例6 | A | C | C | A | A |
| 比較例7 | A | C | C | C | A |
| 比較例8 | A | C | C | C | A |
| 比較例9 | A | C | C | C | A |
| 比較例10 | C | AAA | AAA | C | A |
| 比較例11 | C | B | C | C | A |
| 比較例12 | A | C | C | A | A |
| 比較例13 | AA | D | D | A | A |
| 比較例14 | C | D | D | B | A |
| 比較例15 | A | D | D | C | A |
| 比較例16 | A | C | C | C | A |
| 比較例17 | C | D | D | C | A |
| 比較例18 | B | C | C | C | C |
| 比較例19 | B | C | C | C | C |
| 比較例20 | A | C | C | C | A |
| 参考例1 | C | AAA | AAA | A | A |
| 参考例2 | C | A | A | A | AA |
| 参考例3 | B | AAA | AAA | B | C |

10

20

【0121】

実施例1及び実施例41において、記録から3分後に、上記の(画像の耐擦過性)及び(画像の耐マーカ-性)と同様の評価を行ったところ、何れの評価結果も、実施例1より実施例41の方が良好であった。

【0122】

<インクの調製>

(インク1)

上記で得られた顔料分散体A及びポリウレタン樹脂分散体PU-1を下記各成分と混合した。

- ・顔料分散体A(顔料(固形分)の含有量は10.0質量%) 30.0質量%
- ・ポリウレタン樹脂分散体PU-1(樹脂(固形分)の含有量は20.0質量%) 7.5質量%
- ・グリセリン 9.0質量%
- ・ジエチレングリコール 5.0質量%
- ・トリエチレングリコール 5.0質量%
- ・アセチレノールE100(界面活性剤:川研ファインケミカル製) 1.0質量%
- ・イオン交換水 42.5質量%

30

これを十分攪拌して分散した後、ポアサイズ3.0μmのマイクロフィルター(富士フィルム製)にて加圧ろ過を行い、インク1を調製した。

【0123】

(インク2)

上記で得られた顔料分散体B及びポリウレタン樹脂分散体PU-1を下記各成分と混合した。

- ・顔料分散体B(顔料(固形分)の含有量は10.0質量%) 30.0質量%
- ・ポリウレタン樹脂分散体PU-1(樹脂(固形分)の含有量は20.0質量%) 7.5質量%
- ・グリセリン 9.0質量%

40

50

- ・ジエチレングリコール 5.0 質量%
- ・トリエチレングリコール 5.0 質量%
- ・アセチレノール E 1 0 0 (界面活性剤：川研ファインケミカル製) 1.0 質量%
- ・イオン交換水 42.5 質量%

これを十分攪拌して分散した後、ポアサイズ 3.0 μm のマイクロフィルター (富士フィルム製) にて加圧ろ過を行い、インク 2 を調製した。

【 0 1 2 4 】

< 液体組成物の調製 >

(液体組成物 1)

下記各成分を混合した。尚、イオン交換水の残部は、インクを構成する全成分の合計が 10 100.0 質量%となる量のことである。

- ・反応剤：硝酸カルシウム 5.0 質量%
- ・グリセリン 5.0 質量%
- ・1, 5 - ペンタンジオール 5.0 質量%
- ・トリメチレングリコール 7.0 質量%
- ・アセチレノール E 1 0 0 (界面活性剤：川研ファインケミカル製) 0.1 質量%
- ・イオン交換水 残部

これを十分攪拌して分散した後、ポアサイズ 3.0 μm のマイクロフィルター (富士フィルム製) にて加圧ろ過を行い、液体組成物 1 を調製した。

【 0 1 2 5 】

(液体組成物 2)

反応剤である硝酸カルシウムを硝酸アルミニウムとした以外は液体組成物 1 と同様にして液体組成物 2 を得た。

【 0 1 2 6 】

(液体組成物 3)

反応剤である硝酸カルシウムを硝酸イットリウムとした以外は液体組成物 1 と同様にして液体組成物 3 を得た。

【 0 1 2 7 】

(液体組成物 4)

反応剤である硝酸カルシウムを硝酸マグネシウムとした以外は液体組成物 1 と同様にして液体組成物 4 を得た。

【 0 1 2 8 】

(液体組成物 5)

下記各成分を混合した。尚、イオン交換水の残部は、インクを構成する全成分の合計が 10 100.0 質量%となる量のことである。

- ・反応剤：クエン酸ナトリウム 10.0 質量%
- ・グリセリン 5.0 質量%
- ・1, 5 - ペンタンジオール 5.0 質量%
- ・トリメチロールプロパン 7.0 質量%
- ・N I K K O L B C - 2 0 (界面活性剤：日光ケミカルズ製) 1.0 質量%
- ・イオン交換水 残部

これを十分攪拌して分散した後、ポアサイズ 3.0 μm のマイクロフィルター (富士フィルム製) にて加圧ろ過を行った。更に、硫酸を用いて、pH を 4.0 とした液体組成物 5 を調製した。

【 0 1 2 9 】

(液体組成物 6)

pH を 3.0 とした以外は液体組成物 5 と同様にして液体組成物 6 を得た。

【 0 1 3 0 】

(液体組成物 7)

pH を 3.5 とした以外は液体組成物 5 と同様にして液体組成物 7 を得た。

【 0 1 3 1 】

(液体組成物 8)

pH を 5 . 5 とした以外は液体組成物 5 と同様にして液体組成物 8 を得た。

【 0 1 3 2 】

(液体組成物 9)

pH を 6 . 0 とした以外は液体組成物 5 と同様にして液体組成物 9 を得た。

【 0 1 3 3 】

上記の液体組成物 1 ~ 9 の吸光度を、非希釈の液体組成物を用いて、日立ダブルビーム分光光度計 U - 2 9 0 0 (日立ハイテクノロジーズ製) によって測定した。その結果、何れの液体組成物も 4 0 0 nm 乃至 7 8 0 nm の波長域における最大吸光度 A_{max} と最小吸光度 A_{min} の比 A_{max} / A_{min} が 1 . 0 以上 2 . 0 以下であった。

【 0 1 3 4 】

< 評価 >

本発明においては下記の各評価項目の評価基準において、A A A ~ B が好ましいレベルとし、C 及び D は許容できないレベルとした。尚、下記の(画像濃度)、(画像の耐擦過性)、及び(画像の耐マーカ性)の各評価は、インクジェット記録装置 P I X U S P r o 9 5 0 0 (キヤノン製)を用いて行った。記録条件は、温度: 2 3 、相対湿度: 5 5 % とした。上記で得られたインク及び液体組成物を、それぞれインクカートリッジに充填し、表 7 に示す組合せでセットとし、インクジェット記録装置 P I X U S P r o 9 5 0 0 に装着した。このとき、イエローの位置にインクを、グレーの位置に液体組成物を装着した。記録方法は、ヘッドのノズル幅分の記録をホームポジションから反ホームポジションへのスキャン時のみ記録を行う、1 スキャン片方向記録とした。同一パスで液体組成物を付与し、その後同じ領域にインクを重ねて付与して画像を得た。上記インクジェット記録装置では、解像度 6 0 0 d p i × 6 0 0 d p i で 1 / 6 0 0 インチ × 1 / 6 0 0 インチの単位領域(1 ピクセル)に約 1 6 n g のインクを 1 滴付与する条件で記録された画像を、インクの記録デューティが 1 0 0 % であると定義するものである。また、1 ピクセルに約 7 n g の液体組成物を 1 滴付与する条件で記録された画像を、液体組成物の記録デューティが 1 0 0 % であると定義するものである。

【 0 1 3 5 】

(画像濃度)

上記で得られたインク及び液体組成物をカートリッジに充填し、上記インクジェット記録装置に装着した。そして、P P C 用紙 G F - 5 0 0 (キヤノン製)、P P C 用紙 4 0 2 4 (ゼロックス製)、P P C 用紙ブライトホワイト(ヒューレッドパカード製)、P P C 用紙ハンマーミルジェットプリント(インターナショナルペーパー製)の 4 種類の記録媒体に対して、2 c m × 2 c m のベタ画像(インク及び液体組成物の記録デューティ 1 0 0 % の画像)を印刷した。得られたベタ画像を 1 日放置した後、反射濃度計マクベス R D - 9 1 8 (マクベス製)を用いて画像濃度を測定し、評価を行った。画像濃度の評価基準は以下の通りである。評価結果を表 7 に示す。

【 0 1 3 6 】

A A : 4 種類の記録媒体の画像濃度の平均が 1 . 4 0 以上であり、最高画像濃度は 1 . 6 0 以上であった

A : 4 種類の記録媒体の画像濃度の平均が 1 . 4 0 以上であったが、最高画像濃度は 1 . 5 5 以上 1 . 6 0 未満であった

B : 4 種類の記録媒体の画像濃度の平均が 1 . 4 0 以上であったが、最高画像濃度は 1 . 5 5 未満であった

C : 4 種類の記録媒体の画像濃度の平均が 1 . 4 0 未満であった。

【 0 1 3 7 】

(画像の耐擦過性)

上記で得られたインク及び液体組成物をカートリッジに充填し、上記インクジェット記録装置に装着した。そして、P P C 用紙 G F - 5 0 0 (キヤノン製)に、1 . 0 インチ ×

0.5インチのベタ画像（インク及び液体組成物の記録デューティ100%の画像）を記録した。

【0138】

（1）記録から3分後の画像の耐擦過性の評価

記録から3分後に、得られたベタ画像の上に、シルボン紙及び面圧40g/cm²の分銅を置き、ベタ画像とシルボン紙を擦り合わせた。その後、シルボン紙及び分銅を取り除き、ベタ画像の汚れ具合やシルボン紙の白地部への転写を目視により観察した。画像の耐擦過性の評価基準は下記の通りである。評価結果を表7に示す。

【0139】

AA：3分後において、白地部の汚れが見られなかった

A：3分後において、白地部の汚れがほとんど見られなかった

B：3分後において、白地部の汚れが見られるが、目立たないレベルであった

C：3分後において、白地部の汚れが見られた

D：3分後において、白地部が著しく汚れていた。

10

【0140】

（2）記録から10分後及び1日後の画像の耐擦過性の評価

記録から10分後及び1日後に、得られたベタ画像の上に、シルボン紙及び面圧40g/cm²の分銅を置き、ベタ画像とシルボン紙を擦り合わせた。その後、シルボン紙及び分銅を取り除き、ベタ画像の汚れ具合やシルボン紙の白地部への転写を目視により観察した。画像の耐擦過性の評価基準は下記の通りである。評価結果を表7に示す。

20

【0141】

AAA：10分後及び1日後において、白地部の汚れが見られなかった

AA：10分後において、白地部の汚れがほとんど見られなかった。かつ、1日後において、白地部の汚れが見られなかった

A：10分後及び1日後において、白地部の汚れがほとんど見られなかった

B：10分後において、白地部の汚れが見られるが、目立たないレベルであった。

かつ、1日後において、白地部の汚れがほとんど見られなかった

C：10分後及び1日後において、白地部の汚れが見られた

D：10分後及び1日後において、白地部が著しく汚れていた。

【0142】

（画像の耐マーカー性）

上記で得られたインク及び液体組成物をカートリッジに充填し、上記インクジェット記録装置に装着した。そして、PPC用紙GF-500（キヤノン製）に、太さ1/10インチの縦罫線を記録した。

30

【0143】

（1）記録から3分後の画像の耐マーカー性の評価

記録から3分後に、得られた縦罫線に黄色ラインマーカーOPTEX2（ゼブラ製）を用いてマーキングし、その後すぐに記録媒体の白地部にマーキングし、マーカーのペン先の汚染及び白地部のマーキングの汚れを確認した。画像の耐マーカー性の評価基準は下記の通りである。評価結果を表7に示す。

40

【0144】

AA：3分後において、マーカーのペン先に着色の汚染がなく、白地部へマーキングしても汚れが発生しなかった

A：3分後において、マーカーのペン先に着色の汚染があるが、白地部へマーキングしても汚れがほとんど発生しなかった

B：3分後において、マーカーのペン先に着色の汚染があるが、白地部へマーキングしても汚れが目立たないレベルであった

C：3分後において、マーカーのペン先に着色の汚染があり、白地部へマーキングすると汚れが見られた

D：3分後において、マーカーのペン先に着色の汚染が激しくあり、白地部へマーキ

50

ングすると著しく汚れが見られた。

【 0 1 4 5 】

(2) 記録から 5 分後及び 1 日後の画像の耐マーカ性の評価

記録から 5 分後及び 1 日後に、得られた縦罫線に黄色ラインマーカー O P T E X 2 (ゼブラ製) を用いてマーキングし、その後すぐに記録媒体の白地部にマーキングし、マーカーのペン先の汚染及び白地部のマーキングの汚れを確認した。画像の耐マーカ性の評価基準は下記の通りである。評価結果を表 7 に示す。

【 0 1 4 6 】

A A A : 5 分後及び 1 日後において、マーカーのペン先に着色の汚染がなく、白地部へマーキングしても汚れが発生しなかった

A A : 5 分後において、マーカーのペン先に着色の汚染があるが、白地部へマーキングしても汚れがほとんど発生しなかった。かつ、1 日後において、マーカーのペン先に着色の汚染がなく、白地部へマーキングしても汚れが発生しなかった

A : 5 分後及び 1 日後において、マーカーのペン先に着色の汚染があるが、白地部へマーキングしても汚れがほとんど発生しなかった

B : 5 分後において、マーカーのペン先に着色の汚染があるが、白地部へマーキングしても汚れが目立たないレベルであった。かつ、1 日後において、マーカーのペン先に着色の汚染があるが、白地部へマーキングしても汚れがほとんど発生しなかった

C : 5 分後及び 1 日後において、マーカーのペン先に着色の汚染があり、白地部へマーキングすると汚れが見られた

D : 5 分後及び 1 日後において、マーカーのペン先に着色の汚染が激しくあり、白地部へマーキングすると著しく汚れが見られた。

【 0 1 4 7 】

【表 7】

液体組成物とインクの組合せと評価結果

| 実施例 | 液体組成物No. | インクNo. | 画像濃度 | 画像の評価 | | | |
|-------|----------|--------|------|----------------|--------------------------|----------------|-------------------------|
| | | | | 耐擦過性 | | 耐マーカ性 | |
| | | | | (1)記録から 3分後 | (2)記録から 10分後 及び1日後 | (1)記録から 3分後 | (2)記録から 5分後 及び1日後 |
| 実施例42 | 液体組成物1 | インク1 | AA | AAA | AA | AAA | AA |
| 実施例43 | 液体組成物1 | インク2 | AA | AAA | AA | AAA | AA |
| 実施例44 | 液体組成物2 | インク1 | AA | AAA | AA | AAA | AA |
| 実施例45 | 液体組成物3 | インク1 | AA | AAA | AA | AAA | AA |
| 実施例46 | 液体組成物4 | インク1 | AA | AAA | A | AAA | A |
| 実施例47 | 液体組成物5 | インク1 | AA | AAA | AA | AAA | AA |
| 実施例48 | 液体組成物6 | インク1 | AA | AAA | AA | AAA | AA |
| 実施例49 | 液体組成物7 | インク1 | AA | AAA | AA | AAA | AA |
| 実施例50 | 液体組成物8 | インク1 | AA | AAA | AA | AAA | AA |
| 実施例51 | 液体組成物9 | インク1 | AA | AAA | B | AAA | B |

【 0 1 4 8 】

実施例 4 8 のように、液体組成物の p H が 3 . 5 より小さい場合では、p H 3 . 5 以上のもの (例えば、実施例 4 9) と比較して、液体組成物と接する部材との接液性が劣っていた。

フロントページの続き

- (72)発明者 森部 謙志
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 奥村 晃一郎
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 椎葉 賢一
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 岸 宏光
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 仁科 努

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2011/0014439(US, A1)
特表2008-512539(JP, A)
特開2009-051926(JP, A)
国際公開第2009/143418(WO, A1)
特開2006-335858(JP, A)
特開2010-168466(JP, A)
特開2008-126600(JP, A)
特開2004-149806(JP, A)
特開2004-285344(JP, A)
特開2000-001639(JP, A)
欧州特許出願公開第02257604(EP, A1)
国際公開第2009/115831(WO, A1)
特表2011-519380(JP, A)
米国特許出願公開第2008/0103251(US, A1)
欧州特許出願公開第01799734(EP, A1)
国際公開第2006/027544(WO, A1)
中国特許出願公開第101056908(CN, A)
韓国特許第10-2007-0054233(KR, B1)
米国特許出願公開第2011/0039028(US, A1)
欧州特許出願公開第02285918(EP, A1)
特表2011-523964(JP, A)
米国特許出願公開第2008/0174643(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 11/00 - 54