

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6964760号  
(P6964760)

(45) 発行日 令和3年11月10日(2021.11.10)

(24) 登録日 令和3年10月21日(2021.10.21)

(51) Int.Cl.	F I
C09D 11/322 (2014.01)	C09D 11/322
C09D 11/54 (2014.01)	C09D 11/54
B41J 2/21 (2006.01)	B41J 2/21
B41J 2/01 (2006.01)	B41J 2/01 501
B41M 5/00 (2006.01)	B41J 2/01 123

請求項の数 15 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2020-510001 (P2020-510001)	(73) 特許権者	306037311
(86) (22) 出願日	平成31年3月22日 (2019.3.22)		富士フイルム株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2019/012272		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(87) 国際公開番号	W02019/188855	(74) 代理人	110001519
(87) 国際公開日	令和1年10月3日 (2019.10.3)		特許業務法人太陽国際特許事務所
審査請求日	令和2年5月8日 (2020.5.8)	(72) 発明者	河合 将晴
(31) 優先権主張番号	特願2018-69029 (P2018-69029)		神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
(32) 優先日	平成30年3月30日 (2018.3.30)		富士フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	篠原 竜児
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	服部 和雅
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェットインク組成物、画像記録方法、及び、画像記録物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水、  
分散剤、  
平均一次粒径が150nm～400nmである白色無機顔料粒子、及び、  
ガラス転移温度が130以上である樹脂粒子Aを含む  
インクジェットインク組成物。

【請求項2】

前記白色無機顔料粒子として二酸化チタン粒子を含み、前記二酸化チタン粒子の含有量が前記白色無機顔料粒子の全質量に対し、20質量%以上である、請求項1に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項3】

インク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の体積に対する、前記樹脂粒子Aの体積含有率が、80体積%～100体積%である、請求項1又は請求項2に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項4】

インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量×質量%と、インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の含有量y質量%とが、下記式A-1～式A-3の全てを満たす、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のインクジェットインク組成物。

$$\text{式 A - 1 : } x^2 + y^2 \leq 300$$

$$\text{式 A - 2 : } x \leq 5$$

$$\text{式 A - 3 : } y \leq 1$$

【請求項 5】

インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量×質量%と、インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の含有量×質量%とが、下記式 B - 1 ~ 式 B - 3 の全てを満たす、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク組成物。

$$\text{式 B - 1 : } x^2 + y^2 \leq 300$$

$$\text{式 B - 2 : } 1.2x \leq 5$$

$$\text{式 B - 3 : } 1.2y \leq 1$$

10

【請求項 6】

インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量×質量%と、インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の含有量×質量%と、インク組成物の全質量に対する前記分散剤の含有量×質量%とが、下記式 C - 1 ~ C - 4 の全てを満たす、請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク組成物。

$$\text{式 C - 1 : } x^2 + (y + z)^2 \leq 350$$

$$\text{式 C - 2 : } x \leq 5$$

$$\text{式 C - 3 : } y \leq 1$$

$$\text{式 C - 4 : } z \leq 0.1$$

20

【請求項 7】

インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量×質量%と、インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の含有量×質量%と、インク組成物の全質量に対する前記分散剤の含有量×質量%とが、下記式 D - 1 ~ D - 4 の全てを満たす、請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク組成物。

$$\text{式 D - 1 : } x^2 + (y + z)^2 \leq 350$$

$$\text{式 D - 2 : } 1.2x \leq 5$$

$$\text{式 D - 3 : } 1.2y \leq 1$$

$$\text{式 D - 4 : } 2.4z \leq 0.1$$

30

【請求項 8】

前記樹脂粒子 A のガラス転移温度が 130 以上 200 以下である、請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 9】

インク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量に対する、前記分散剤の含有量が、3質量% ~ 20質量%である請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク組成物。

【請求項 10】

インクジェット法により請求項 1 ~ 請求項 9 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク組成物を基材の表面上に付与する工程を含む

40

画像記録方法。

【請求項 11】

前記インクジェットインク組成物を基材の表面上に付与する工程の前に、凝集剤を含む処理液を前記基材の表面上に付与する工程を更に含み、前記インクジェットインク組成物を基材の表面上に付与する工程が、前記基材の表面上の前記処理液が付与された領域の少なくとも一部に、インクジェット法により前記インクジェットインク組成物を付与する工程である、請求項 10 に記載の画像記録方法。

【請求項 12】

前記凝集剤が有機酸である、請求項 11 に記載の画像記録方法。

50

## 【請求項 13】

前記処理液を前記基材の表面上に付与する工程における、前記基材への前記凝集剤の付与量が、 $0.3 \text{ mmol} / \text{m}^2 \sim 2.2 \text{ mmol} / \text{m}^2$ である、請求項 11 又は請求項 12 に記載の画像記録方法。

## 【請求項 14】

前記基材が非浸透性媒体である、請求項 10 ~ 請求項 13 のいずれか 1 項に記載の画像記録方法。

## 【請求項 15】

基材と、請求項 1 ~ 請求項 9 のいずれか 1 項に記載のインクジェットインク組成物の固化物と、を含む画像記録物。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は、インクジェットインク組成物、画像記録方法、及び、画像記録物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

インクジェット法を利用した記録方法は、インクジェットヘッドに設けられた多数のノズルからインク組成物を液滴状に吐出することにより、多種多様な基材に対して高品位の画像を記録できること等の理由から広く利用されている。

インクジェット法を利用した画像記録方法に用いられる、インクジェットインク組成物には種々の形態が提案されている。

20

## 【0003】

例えば、特開 2014 - 210837 号公報には、少なくとも、酸化チタンと顔料分散樹脂と有機溶剤と水とを含有するインクジェット用水性白インキであって、上記顔料分散樹脂として少なくとも - オレフィンとマレイン酸及び / 又は無水マレイン酸とを共重合させた樹脂を使用することを特徴とするインクジェット用水性白インキが記載されている。

## 【0004】

特開 2015 - 183112 号公報には、インク低吸収性又は非吸収性の記録媒体に使用するインクジェットインクセットであって、水及び色材を含有するインク組成物と、ガラス転移温度が 50 以上の第 1 樹脂粒子を含有し、色材を実質的に含有しない第 1 クリアインク組成物と、ガラス転移温度が 50 未満の第 2 樹脂粒子を含有し、色材を実質的に含有しない第 2 クリアインク組成物と、を含む、インクジェットインクセットが記載されている。

30

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

従来から、着色された基材、又は、透明な基材等に対して、白色無機顔料粒子を含むインクジェットインク組成物を用いて画像を記録することが知られている。

このような記録された画像においては、光の透過性が低いこと（「隠蔽性」ともいう。）が求められる場合がある。

40

例えば着色された基材の表面上に画像を記録する場合、上記画像の隠蔽性が高いことにより、上記画像を透過して基材の色が視認されてしまうことが抑制されると考えられる。

また、透明な基材の表面上に画像を記録する場合、上記画像の隠蔽性が高いことにより、上記透明な基材及び上記画像を光が透過してしまい、画像の視認性が低下することが抑制されると考えられる。

また、白色無機顔料粒子を含むインクジェットインク組成物を用いて記録された上記画像を、更に他の有色画像の下に記録される下地として用いることも知られている。

上記下地として、隠蔽性が高い画像を用いることにより、上述のように、基材の色が見えてしまうこと、又は、上記基材及び上記画像を光が透過してしまふことが抑制されるた

50

め、有色画像の視認性が向上されると考えられる。

【0006】

また、インクジェットインク組成物においては、吐出安定性が求められる場合がある。

本開示において、吐出安定性とは、インクジェット方式におけるノズルからのインクジェットインク組成物の吐出時にノズルの詰まりが発生しにくい性質をいう。

特に、上述の隠蔽性を向上させることを目的として、例えば粒径の大きな顔料粒子（例えば、平均一次粒径が400nmを超える等）を用いた場合には、顔料粒子の粒径が大きいためノズルの詰まりが発生しやすくなると考えられる。

以上のように、隠蔽性と吐出安定性を両立することは困難であった。

【0007】

本開示に係る実施形態が解決しようとする課題は、得られる画像における隠蔽性及び吐出安定性に優れたインクジェットインク組成物、上記インクジェットインク組成物を用いた画像記録方法、及び、上記インクジェットインク組成物の固化物を含む画像記録物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

< 1 > 水、

分散剤、

平均一次粒径が150nm～400nmである白色無機顔料粒子、及び、

ガラス転移温度が120℃を超える樹脂粒子Aを含む

インクジェットインク組成物。

< 2 > 上記白色無機顔料粒子として二酸化チタン粒子を含み、上記二酸化チタン粒子の含有量が上記白色無機顔料粒子の全質量に対し、20質量%以上である、上記< 1 >に記載のインクジェットインク組成物。

< 3 > インク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の体積に対する、上記樹脂粒子Aの体積含有率が、80体積%～100体積%である、上記< 1 >又は< 2 >に記載のインクジェットインク組成物。

< 4 > インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量x質量%と、インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の含有量y質量%とが、下記式A-1～式A-3の全てを満たす、上記< 1 >～< 3 >のいずれか1つに記載のインクジェットインク組成物。

$$\text{式 A - 1 : } x^2 + y^2 \leq 300$$

$$\text{式 A - 2 : } x \leq 5$$

$$\text{式 A - 3 : } y \leq 1$$

< 5 > インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量x質量%と、インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の含有量y質量%とが、下記式B-1～式B-3の全てを満たす、上記< 1 >～< 4 >のいずれか1つに記載のインクジェットインク組成物。

$$\text{式 B - 1 : } x^2 + y^2 \leq 300$$

$$\text{式 B - 2 : } 12 \leq x \leq 5$$

$$\text{式 B - 3 : } 12 \leq y \leq 1$$

【0009】

< 6 > インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量x質量%と、インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の含有量y質量%と、インク組成物の全質量に対する上記分散剤の含有量z質量%とが、下記式C-1～C-4の全てを満たす、上記< 1 >～< 5 >のいずれか1つに記載のインクジェットインク組成物。

$$\text{式 C - 1 : } x^2 + (y + z)^2 \leq 350$$

$$\text{式 C - 2 : } x \leq 5$$

10

20

30

40

50

式 C - 3 :  $y \leq 1$

式 C - 4 :  $z \leq 0.1$

< 7 > インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量  $x$  質量%と、インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の含有量  $y$  質量%と、インク組成物の全質量に対する上記分散剤の含有量  $z$  質量%とが、下記式 D - 1 ~ D - 4 の全てを満たす、上記 < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載のインクジェットインク組成物。

式 D - 1 :  $x^2 + (y + z)^2 \leq 350$

式 D - 2 :  $1.2 \leq x \leq 5$

式 D - 3 :  $1.2 \leq y \leq 1$

式 D - 4 :  $2.4 \leq z \leq 0.1$

< 8 > 上記樹脂粒子 A のガラス転移温度が  $120 \leq T_g < 200$  以下である、上記 < 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 つに記載のインクジェットインク組成物。

< 9 > インク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量に対する、上記分散剤の含有量が、 $3 \text{ 質量\%} \leq z < 20 \text{ 質量\%}$  である上記 < 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 つに記載のインクジェットインク組成物。

< 10 > インクジェット法により上記 < 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 つに記載のインクジェットインク組成物を基材の表面上に付与する工程を含む

画像記録方法。

【0010】

< 11 > 上記インクジェットインク組成物を基材の表面上に付与する工程の前に、凝集剤を含む処理液を上記基材の表面上に付与する工程を更に含み、上記インクジェットインク組成物を基材の表面上に付与する工程が、上記基材の表面上の上記処理液が付与された領域の少なくとも一部に、インクジェット法により上記インクジェットインク組成物を付与する工程である、上記 < 10 > に記載の画像記録方法。

< 12 > 上記凝集剤が有機酸である、上記 < 11 > に記載の画像記録方法。

< 13 > 上記処理液を上記基材の表面上に付与する工程における、上記基材への上記凝集剤の付与量が、 $0.3 \text{ mmol/m}^2 \leq \text{付与量} < 2.2 \text{ mmol/m}^2$  である、上記 < 11 > 又は < 12 > に記載の画像記録方法。

< 14 > 上記基材が非浸透性媒体である、上記 < 10 > ~ < 13 > のいずれか 1 つに記載の画像記録方法。

< 15 > 基材と、上記 < 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 つに記載のインクジェットインク組成物の固化物と、を含む画像記録物。

【発明の効果】

【0011】

本開示に係る実施形態によれば、得られる画像における隠蔽性及び吐出安定性に優れたインクジェットインク組成物、上記インクジェットインク組成物を用いた画像記録方法、及び、上記インクジェットインク組成物の固化物を含む画像記録物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、画像記録の実施に用いるインクジェット記録装置の構成例を示す概略構成図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本開示において、「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換

10

20

30

40

50

えてもよい。

本開示において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する上記複数の物質の合計量を意味する。

本開示において、「画像の記録」とは、インク組成物及び必要に応じて処理液を用い、基材上に画像を描き、描いた画像を定着させることを意味する。「画像」とは、インクにより記録される像であればよく、文字、ベタ膜等を含むものとする。

本開示において、「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本開示において、「(メタ)アクリル」は、アクリル及びメタクリルの少なくとも一方を意味し、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの少なくとも一方を意味する。

#### 【0014】

(インクジェットインク組成物)

本開示に係るインクジェットインク組成物(以下、単に「インク組成物」ともいう。)は、水、分散剤、平均一次粒径が150nm~400nmである白色無機顔料粒子(以下、「特定顔料粒子」ともいう。)、及び、ガラス転移温度(Tg)が120 を超える樹脂粒子Aを含む。

また、本開示に係るインク組成物は、白色である特定顔料粒子を含むため、白色インク組成物として好適に用いられる。

#### 【0015】

本開示に係るインク組成物は、得られる画像における隠蔽性及び吐出安定性に優れる。

上記効果が得られる理由は明確ではないが、以下のように推測される。但し、本開示に係るインク組成物は、以下の理由によって限定されることはない。

#### 【0016】

本開示に係るインク組成物は、平均一次粒径が150nm~400nmである白色無機顔料粒子を含む。

上記白色無機顔料粒子の平均一次粒径が150nm以上であり、かつ、後述する樹脂粒子Aにより上記白色無機顔料粒子の間に距離が発生することにより、得られる画像の隠蔽性に優れると考えられる。

また、上記白色無機顔料粒子の平均一次粒径が400nm以下であることにより、吐出時のノズル詰まりが抑制され、吐出安定性に優れると考えられる。

更に、本開示に係るインク組成物は、Tgが120 を超える樹脂粒子Aを含む。

上記樹脂粒子AのTgが120 を超えることにより、記録された画像において、樹脂粒子Aが粒子形状のまま画像中に残りやすく、上記白色無機顔料粒子間で上記樹脂粒子Aがスペーサーのように働くことにより、上記白色無機顔料粒子同士が接触することが抑制されることが考えられる。

このように、上記白色無機顔料粒子の間に距離が確保されることにより、白色無機顔料粒子による光の散乱が増大しやすくなるため、隠蔽性が向上すると考えられる。

#### 【0017】

特開2014-210837号公報に記載のインクジェット用水性白インキにおいては、耐擦性、耐薬品性等の耐性を向上させることを目的として、ガラス転移温度(Tg)が50 ~ 120 である樹脂粒子を含有することが記載されている。

このような、ガラス転移温度が低い樹脂粒子のみを含む場合には、画像における隠蔽性が低くなってしまふ。これは、樹脂粒子のTgが低く、樹脂粒子が柔らかいため、上記白色無機顔料粒子の間の距離が確保されにくいと推測される。

また、特開2015-183112号公報に記載のインクセットにおいては、樹脂粒子を含むインクとして、ガラス転移温度が50 以上の第1樹脂粒子を含有する第1クリアインク組成物が記載されている。上記第1クリアインク組成物は、色材を実質的に含有しないインク組成物であると記載されており、そもそも隠蔽性を向上させるという課題自体

10

20

30

40

50

が存在しない。

以下、本開示に係るインク組成物の詳細について説明する。

【0018】

<特定顔料粒子>

本開示に係るインク組成物は平均一次粒径が150nm～400nmである白色無機顔料粒子(特定顔料粒子)を含む。

【0019】

[平均一次粒径]

特定顔料粒子の平均一次粒径は、隠蔽性及び吐出安定性の観点から、150nm～400nmであることが好ましく、200nm～300nmであることがより好ましい。

特定顔料粒子の平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて測定される値である。測定には、日本電子株式会社製の透過型電子顕微鏡1200EXを用いることができる。

具体的には、カーボン膜を貼り付けたCu200メッシュ(日本電子(株)製)に、1,000倍に希釈したインク組成物を滴下し乾燥させた後、TEMで10万倍に拡大した画像から、重なっていない独立した粒子300個の円相当径を測定し、測定値を平均して平均粒径として求める。

【0020】

[白色無機顔料粒子]

特定顔料粒子として用いられる白色無機顔料粒子としては、特に限定されず公知の白色無機顔料粒子が用いられるが、二酸化チタン粒子( $\text{TiO}_2$ )、酸化亜鉛粒子、硫酸バリウム粒子、酸化珪素粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化マグネシウム粒子、カルシウムシリケート、炭酸カルシウム粒子、カオリン粒子、タルク粒子、コロイダルシリカ粒子等の無機顔料粒子を好適に挙げることができ、二酸化チタン粒子が好ましい。

また、隠蔽性の観点から、白色無機顔料粒子としては、屈折率の大きい粒子が好ましい。屈折率としては、2.0以上が好ましい。また、屈折率が大きい粒子としては、二酸化チタン粒子が好ましい。

二酸化チタンとしては、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型など何れも使用することができるが、屈折率の観点からルチル型が好ましい。また、また、ルチル型はアナターゼ型、ブルッカイト型と比較して光触媒作用が弱いため、樹脂成分、樹脂基材等への影響が小さいという利点がある。

本開示において「屈折率」は、特に断りが無い限り、温度23において波長550nmの可視光で、エリプソメトリーによって測定した値を意味する。

【0021】

[含有量]

本開示に係るインク組成物は、特定顔料粒子を1種単独で含有してもよいし、2種以上を併用してもよい。

また、特定顔料粒子は、二酸化チタン粒子を含み、上記二酸化チタン粒子の含有量が特定顔料粒子の全質量に対し、20質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがより好ましい。上記含有量の上限は特に限定されず、100質量%以下であればよい。

特定顔料粒子の含有量は、インク組成物の全質量に対し、1質量%～20質量%であることが好ましく、3質量%～15質量%であることがより好ましく、5質量%～12質量%であることがより好ましい。

【0022】

<他の顔料粒子>

本開示に係るインク組成物は、他の顔料粒子を更に含有してもよい。

他の顔料粒子としては、白色以外の顔料粒子が挙げられる。

白色以外の顔料粒子としては、有機顔料粒子又は無機顔料粒子が挙げられ、特開2011-94112号公報の段落0029～0041に記載の顔料粒子が好ましく挙げられる

10

20

30

40

50

。本開示において、特定顔料粒子と他の顔料粒子とを併せて「インク組成物に含まれる全ての顔料粒子」ともいう。

【0023】

インク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量（後述する×質量％）は、本開示に係るインク組成物の全質量に対し、1質量％～20質量％であることが好ましく、3質量％～15質量％であることがより好ましく、5質量％～12質量％であることがより好ましい。

【0024】

得られる画像の隠蔽性の観点から、インク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量（後述する×質量％）は、本開示に係るインク組成物の全質量に対し、1質量％以上であることが好ましく、3質量％以上であることが好ましく、5質量％以上であることがより好ましい。

10

また、吐出安定性の観点から、上記含有量は、15質量％以下であることが好ましく、12質量％以下であることがより好ましい。

【0025】

<樹脂粒子A>

本開示に係るインク組成物は、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が120 を超える樹脂粒子Aを含む。

【0026】

20

〔 $T_g$ 〕

樹脂粒子Aの $T_g$ は、120 を超え、隠蔽性の観点からは、125 以上であることが好ましく、135 以上であることがより好ましく、145 以上であることが更に好ましい。上記樹脂粒子Aの $T_g$ の上限は、特に限定されないが、得られる画像の面状を向上させ、隠蔽性を向上する観点からは、300 以下であることが好ましく、200 以下であることがより好ましく、180 以下であることが更に好ましい。

【0027】

本開示において、ガラス転移温度は、実測によって得られる測定 $T_g$ を適用する。

具体的には、測定 $T_g$ としては、（株）日立ハイテクサイエンス製の示差走査熱量計（DSC）EXSTAR6220を用いて通常の測定条件で測定された値を意味する。但し、樹脂の分解等により測定が困難な場合には、下記の計算式で算出される計算 $T_g$ を適用する。計算 $T_g$ は下記の式（1）で計算されるものである。

30

$$1/T_g = (X_i/T_{gi}) \cdots (1)$$

ここで、計算対象となる樹脂は $i = 1$ から $n$ までの $n$ 種のモノマー成分が共重合しているとする。 $X_i$ は $i$ 番目のモノマーの重量分率（ $X_i = 1$ ）、 $T_{gi}$ は $i$ 番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度（絶対温度）である。但し、 $T_{gi}$ は $i = 1$ から $n$ までの和をとる。なお、各モノマーの単独重合体ガラス転移温度の値（ $T_{gi}$ ）は、*Polymer Handbook (3rd Edition) (J. Brandrup, E. H. Immergut 著 (Wiley-Interscience, 1989))*の値を採用する。上記文献に記載されていないモノマーの単独重合体ガラス転移温度の値は、モノマーの単独重合体を作製したのちに上述の測定方法により測定 $T_g$ として得られる。この際、単独重合体の重量平均分子量を10,000以上とすることにより、重量平均分子量による重合体の $T_g$ に対する影響を無視することができる。

40

【0028】

樹脂粒子Aのガラス転移温度は、通常用いられる方法によって適宜制御することができる。例えば、樹脂粒子Aを構成するモノマー（重合性化合物）の種類やその構成比率、樹脂粒子Aを構成する樹脂の分子量等を適宜選択することで、樹脂粒子Aのガラス転移温度を所望の範囲に制御することができる。

【0029】

〔樹脂〕

50

樹脂粒子Aにおける樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、ポリビニル樹脂（例：塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、又はポリビニルブチラール等）、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂（例：フタル酸樹脂等）、アミノ材料（例：メラミン樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アミノアルキド共縮合樹脂、ユリア樹脂、尿素樹脂等）などが挙げられる。

【0030】

上記の樹脂の中でも、樹脂粒子Aとしては、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂の粒子が好ましく、隠蔽性を向上する観点から、アクリル樹脂の粒子が更に好ましい。

10

【0031】

なお、本明細書中において、アクリル樹脂とは、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリレート化合物に由来する構成単位を含む樹脂を意味する。アクリル樹脂は、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリレート化合物に由来する構成単位以外の構成単位を含んでいてもよい。

【0032】

また、樹脂粒子Aを形成する樹脂は、上記に例示された樹脂を構成する構成単位を2種以上含む共重合体であってもよく、2種以上の樹脂の混合物であってもよい。また、樹脂粒子A自体が2種以上の樹脂の混合物からなるもののみならず、2種以上の樹脂が例えば、コア/シェルのように積層されてなる複合樹脂粒子であってもよい。

20

【0033】

樹脂粒子Aとしては、転相乳化法により得られた樹脂粒子Aであることが好ましく、下記の自己分散性樹脂の粒子（自己分散性樹脂粒子）がより好ましい。

ここで、自己分散性樹脂とは、界面活性剤の不存在下、転相乳化法により分散状態としたとき、樹脂自身が有する官能基（特に、カルボキシ基等の酸性基又はその塩）によって、水性媒体中で分散状態となり得る水不溶性樹脂をいう。

ここで、分散状態とは、水性媒体中に水不溶性樹脂が液体状態で分散された乳化状態（エマルジョン）、及び、水性媒体中に水不溶性樹脂が固体状態で分散された分散状態（サスペンション）の両方の状態を含むものである。

また、「水不溶性」とは、水100質量部（25）に対する溶解量が5.0質量部未満（好ましくは1.0質量部未満）であることを指す。

30

【0034】

転相乳化法としては、例えば、樹脂を溶媒（例えば、水溶性溶剤等）中に溶解又は分散させた後、界面活性剤を添加せずにそのまま水中に投入し、樹脂が有する塩生成基（例えば、カルボキシ基などの酸性基）を中和した状態で、攪拌、混合し、溶媒を除去した後、乳化又は分散状態となった水性分散物を得る方法が挙げられる。

【0035】

自己分散性樹脂粒子としては、特開2010-64480号公報の段落0090~0121又は特開2011-068085号公報の段落0130~0167に記載されている自己分散性樹脂粒子の中から選択して用いることができる。特に、上記公報に記載されている自己分散性樹脂粒子の中から、ガラス転移温度が120を超えるものを選択して用いることが好ましい。

40

【0036】

自己分散性樹脂粒子としては、カルボキシ基を有する自己分散性樹脂粒子が好ましい。カルボキシ基を有する自己分散性樹脂粒子のより好ましい形態は、不飽和カルボン酸（好ましくは(メタ)アクリル酸）に由来する構成単位を含む樹脂からなる形態である。

【0037】

カルボキシ基を有する自己分散性樹脂粒子の更に好ましい形態は、脂環族基を有する構成単位と、アルキル基を有する構成単位と、

50

不飽和カルボン酸（好ましくは（メタ）アクリル酸）に由来する構成単位と、を含む樹脂からなる形態である。

上記樹脂中における、脂環族基を有する構成単位の含有量（2種以上存在する場合には総含有量）は、樹脂の全質量に対し、3質量%～95質量%が好ましく、5質量%～75質量%がより好ましく、10質量%～50質量%が更に好ましい。

上記樹脂中における、アルキル基を有する構成単位の含有量（2種以上存在する場合には総含有量）は、樹脂の全質量に対し、5質量%～90質量%が好ましく、10質量%～85質量%がより好ましく、20質量%～80質量%が更に好ましく、30質量%～75質量%が更に好ましく、40質量%～75質量%が更に好ましい。

上記樹脂中における不飽和カルボン酸（好ましくは（メタ）アクリル酸）に由来する構成単位の含有量（2種以上存在する場合には総含有量）は、樹脂の全質量に対し、2質量%～30質量%が好ましく、5質量%～20質量%がより好ましく、5質量%～15質量%が更に好ましい。

10

#### 【0038】

また、カルボキシ基を有する自己分散性樹脂粒子の形態としては、上述した「カルボキシ基を有する自己分散性樹脂粒子の更に好ましい形態」において、脂環族基を有する構成単位を、芳香族基を有する構成単位に変更した形態、又は、脂環族基を有する構成単位に加えて芳香族基を有する構成単位を含む形態も好ましい。

いずれの形態においても、脂環族基を有する構成単位及び芳香族基を有する構成単位の総含有量は、樹脂の全量に対し、3質量%～95質量%が好ましく、5質量%～75質量%がより好ましく、10質量%～50質量%が更に好ましい。

20

#### 【0039】

上記脂環族基を有する構成単位は、脂環式（メタ）アクリレートに由来する構成単位であることが好ましい。

脂環式（メタ）アクリレートとしては、単環式（メタ）アクリレート、2環式（メタ）アクリレート、及び3環式（メタ）アクリレートが挙げられる。

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）アクリレート等のシクロアルキル基の炭素原子数が3～10のシクロアルキル（メタ）アクリレートが挙げられる。

30

2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る。

3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、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（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2種以上を混合して用いることができる。

これらのうち、定着性、耐ブロッキング性、及び自己分散性樹脂粒子の分散安定性の観点から、2環式（メタ）アクリレート又は3環式以上の多環式（メタ）アクリレートが好ましく、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、又はジシクロペンタニル（メタ）アクリレートがより好ましい。

40

#### 【0040】

芳香族基を有する構成単位は、芳香族基含有モノマーに由来する構成単位であることが好ましい。

芳香族基含有モノマーとしては、例えば、芳香族基含有（メタ）アクリレートモノマー（例えば、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、等）、スチレン化合物等が挙げられる。

中でも、樹脂鎖の親水性と疎水性のバランスとインク定着性の観点から、芳香族基含有（メタ）アクリレートモノマーが好ましく、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベ

50

ンジル(メタ)アクリレート、又はフェニル(メタ)アクリレートがより好ましく、フェノキシエチル(メタ)アクリレート又はベンジル(メタ)アクリレートが更に好ましい。

【0041】

アルキル基を有する構成単位は、アルキル基含有モノマーに由来する構成単位であることが好ましい。

アルキル基含有モノマーとしては、例えば、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、n-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等の水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート；N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシブチル(メタ)アクリルアミド等のN-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド；N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-(n-, イソ)プトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-(n-, イソ)プトキシエチル(メタ)アクリルアミド等のN-アルコキシアルキル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

中でも、アルキル(メタ)アクリレートが好ましく、アルキル基の炭素数が1~4であるアルキル(メタ)アクリレートがより好ましく、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、又はブチル(メタ)アクリレートが更に好ましく、メチル(メタ)アクリレートが更に好ましい。

【0042】

樹脂粒子A(好ましくは自己分散性樹脂粒子。以下同じ。)を構成する樹脂の重量平均分子量は、3000~20万であることが好ましく、5000~15万であることがより好ましく、10000~10万であることが更に好ましい。

重量平均分子量が3000以上であると、水溶性成分量を効果的に抑制することができる。また、重量平均分子量を20万以下とすることで、自己分散安定性を高めることができる。

【0043】

樹脂粒子Aを構成する樹脂の重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ(GPC)によって測定された値を意味する。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による測定は、測定装置として、HLC(登録商標)-8020GPC(東ソー(株))を用い、カラムとして、TSK gel(登録商標)Super Multipore HZ-H(4.6mmID×15cm、東ソー(株))を3本用い、溶離液として、THF(テトラヒドロフラン)を用いる。また、測定条件としては、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35ml/min、サンプル注入量を10μl、及び測定温度を40とし、示差屈折率(RI)検出器を用いて行う。

検量線は、東ソー(株)の「標準試料TSK standard, polystyrene」:「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、及び「n-プロピルベンゼン」の8サンプルから作製する。

【0044】

樹脂粒子Aを構成する樹脂は、自己分散性、及び処理液が接触した場合の凝集速度の観点から、酸価が100mg KOH/g以下の樹脂であることが好ましく、酸価は25mg

10

20

30

40

50

KOH / g ~ 100 mg KOH / g の樹脂がより好ましい。

【0045】

樹脂粒子Aの体積平均粒径は、1 nm ~ 200 nmの範囲が好ましく、1 nm ~ 150 nmの範囲がより好ましく、1 nm ~ 100 nmの範囲が更に好ましく、特に好ましくは1 nm ~ 10 nmの範囲である。体積平均粒径が1 nm以上であると製造適性が向上する。また、体積平均粒径が200 nm以下であると保存安定性が向上する。また、樹脂粒子Aの粒径分布に関しては、特に制限はなく、広い粒径分布を持つもの又は単分散の粒径分布を持つもののいずれでもよい。

樹脂粒子Aの体積平均粒径は、光散乱を用いた粒度分布測定装置（例えば、日機装（株）製のマイクロトラックUPA（登録商標）EX150）によって測定される。

10

【0046】

隠蔽性を向上する観点から、樹脂粒子Aの屈折率は、1.0 ~ 1.7が好ましい。

【0047】

樹脂粒子A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。

樹脂粒子A（好ましくは自己分散性樹脂粒子）のインク組成物における含有量（2種以上である場合には総含有量）には特に制限はないが、インク組成物の全質量に対し、1.0質量% ~ 12.0質量%が好ましく、3.0質量% ~ 10.0質量%がより好ましく、5.0質量% ~ 10.0質量%が更に好ましい。

上記含有量が5.0質量%以上であると、画像の隠蔽性がより向上する。

上記含有量が10.0質量%以下であると、インク組成物の吐出安定性をより向上させることができ、また、低温環境下での析出物の発生を抑制する点でも有利である。

20

【0048】

また、本開示に係るインク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の体積に対する、上記樹脂粒子Aの体積含有率は、80体積% ~ 100体積%であることが好ましく、85体積% ~ 100体積%であることがより好ましく、90体積% ~ 100体積%であることが更に好ましい。

「インク組成物に含まれる全ての樹脂粒子」に含まれる樹脂粒子A以外の他の樹脂粒子については後述する。

【0049】

以下に、樹脂粒子Aの具体例を挙げるが、本開示はこれらに限定されるものではない。

30

なお、括弧内は共重合成分の質量比を表す。

・メチルメタクリレート / イソボルニルメタクリレート / メタクリル酸 / メタクリル酸ナトリウム共重合体（70 / 20 / 5 / 5）、Tg : 150

・Joncryl（登録商標）JDX-C3080（ジョンソンポリマー社製）、Tg : 130

・トレパール（登録商標）EP、東レ（株）製、Tg : 190

・トレパール（登録商標）PES、東レ（株）製、Tg : 225

【0050】

<他の樹脂粒子>

本開示に係るインク組成物は、他の樹脂粒子を更に含有してもよい。

40

他の顔料粒子としては、Tgが120以下であること以外は、上述の樹脂粒子Aと同様の樹脂粒子が挙げられる。例えば、樹脂粒子Aにおけるアクリル樹脂粒子において、構成単位の含有割合を変更することによりTgを120以下とした粒子等が挙げられる。

本開示に係るインク組成物が、他の樹脂粒子を更に含むことにより、得られる画像の耐擦性が向上する。

本開示において、樹脂粒子Aと他の樹脂粒子とを併せて「インク組成物に含まれる全ての樹脂粒子」ともいう。

【0051】

得られる画像の隠蔽性の観点から、インク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の含有量（後述するy質量%）は、本開示に係るインク組成物の全質量に対し、1質量%以上である

50

ことが好ましく、3質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましい。

また、吐出安定性の観点から、上記含有量は、15質量%以下であることが好ましく、12質量%以下であることがより好ましい。

#### 【0052】

<分散剤>

インク組成物は、顔料（上述の特定顔料粒子及び他の顔料粒子のいずれか又は両方）を分散するための分散剤を含有してもよい。分散剤としては、ポリマー分散剤、又は低分子の界面活性剤型分散剤のいずれでもよい。また、ポリマー分散剤は、水溶性の分散剤、又は非水溶性の分散剤のいずれでもよい。

10

分散剤としては、例えば、特開2016-145312号公報の段落0080~0096に記載の分散剤が好ましく挙げられる。

#### 【0053】

インク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量に対する、上記分散剤の含有量は、3質量%~20質量%であることが好ましく、4質量%~18質量%であることがより好ましく、5質量%~15質量%であることが更に好ましい。

また、インク組成物の全質量に対する分散剤の含有量（後述するz質量%）は、0.1質量%~2.4質量%であることが好ましく、0.5質量%~2.0質量%であることがより好ましく、0.8質量%~1.5質量%であることが更に好ましい。

#### 【0054】

20

<水>

インク組成物は、水を含有する。

水の含有量は、インク組成物の全質量に対して、好ましくは50質量%~90質量%であり、より好ましくは60質量%~80質量%である。

#### 【0055】

<水溶性溶剤>

インク組成物は、水溶性溶剤の少なくとも1種を含有することが好ましい。

これにより、インク組成物の乾燥抑制又はインク組成物の湿潤の効果を得ることができる。

インク組成物に含有され得る水溶性溶剤は、例えば、噴射ノズルのインク吐出口においてインク組成物が付着乾燥して凝集体ができ、目詰まりするのを防止する乾燥防止剤として用いられ得る。

30

乾燥抑制及び湿潤の観点から、インク組成物に含有される水溶性溶剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性溶剤が好ましい。

また、水溶性溶剤の1気圧（1013.25hPa）における沸点は、80~300が好ましく、120~250がより好ましい。

#### 【0056】

乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性溶剤であることが好ましい。

このような水溶性溶剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類が挙げられる。

40

このうち、乾燥防止剤としては、グリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールが好ましい。

乾燥防止剤は、1種単独で用いても2種以上併用してもよい。乾燥防止剤の含有量は、インク組成物の全質量に対し、10質量%~50質量%の範囲とするのが好ましい。

#### 【0057】

水溶性溶剤は、上記以外にもインク組成物の粘度の調整のために用いられてもよい。

粘度の調整に用いることができる水溶性溶剤の具体例としては、アルコール（例えば、

50

メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)、及びその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。

10

20

この場合、水溶性溶剤は1種単独で用いるほか、2種以上を併用してもよい。

#### 【0058】

<その他の添加剤>

インク組成物は、上記成分以外のその他の成分を含有していてもよい。

その他の成分としては、例えば、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。

#### 【0059】

<各成分の含有量の関係>

得られる画像における隠蔽性と吐出安定性とを両立する観点から、インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量 $x$ 質量%と、インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の含有量 $y$ 質量%とは、下記式A-1~式A-3の全てを満たすことが好ましく、下記式B-1~式B-3の全てを満たすことがより好ましい。

30

#### 【0060】

$$\text{式 A - 1 : } x^2 + y^2 \leq 300$$

$$\text{式 A - 2 : } x \leq 5$$

$$\text{式 A - 3 : } y \leq 1$$

#### 【0061】

$$\text{式 B - 1 : } x^2 + y^2 \leq 300$$

$$\text{式 B - 2 : } 1 \leq x \leq 5$$

$$\text{式 B - 3 : } 1 \leq y \leq 1$$

40

#### 【0062】

また、得られる画像における隠蔽性と吐出安定性とを両立する観点から、インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量 $x$ 質量%と、インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の含有量 $y$ 質量%と、インク組成物の全質量に対する上記分散剤の含有量 $z$ 質量%とは、下記式C-1~式C-4の全てを満たすことが好ましく、下記式D-1~式D-4の全てを満たすことがより好ましい。

50

## 【0063】

式C - 1 :  $x^2 + (y + z)^2$  350

式C - 2 :  $x$  5

式C - 3 :  $y$  1

式C - 4 :  $z$  0.1

## 【0064】

式D - 1 :  $x^2 + (y + z)^2$  350

式D - 2 :  $12x$  5

式D - 3 :  $12y$  1

式D - 4 :  $2.4z$  0.1

10

## 【0065】

<インク組成物の物性>

本開示に係るインク組成物のpHは、4以上10以下が好ましく、5以上9以下がより好ましい。

本開示において、特段の記載がない限り、pHは、温度23、相対湿度55%RHの環境下でpHメータを用いて測定する。

## 【0066】

本開示に係るインク組成物の粘度は、1mPa・s以上30mPa・s以下が好ましく、1.5mPa・s以上20mPa・s以下がより好ましい。

本開示において、特段の記載がない限り、粘度は、TV-20形粘度計（東機産業（株）製）を測定装置として用い、測定温度23、せん断速度1,400s<sup>-1</sup>の条件で測定する。

20

## 【0067】

本開示に係るインク組成物の表面張力は、20mN/m～60mN/mであることが好ましく、20mN/m～45mN/mがより好ましく、25mN/m～40mN/mが更に好ましい。

本開示において、特段の記載がない限り、表面張力は、Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z（協和界面科学（株）製）を用い、プレート法により25の条件下で測定されるものである。

## 【0068】

（画像記録方法）

以下、本開示に係る画像記録方法の一例について説明する。

本開示に係る画像記録方法は、インクジェット法により本開示に係るインク組成物を基材の表面上に付与する工程を含むことが好ましい。

本開示に係る画像記録方法は、必要に応じ、その他の工程を含んでもよい。

30

## 【0069】

本開示に係る画像記録方法によれば、上記インクジェット法におけるインク組成物の吐出安定性に優れ、かつ、隠蔽性に優れた画像が得られる。

上記吐出安定性及び上記隠蔽性の効果が得られる理由については上述のとおりである。

## 【0070】

以下、本開示に係る画像記録方法の一例における各工程について説明する。

40

## 【0071】

<インク付与工程>

インク組成物を基材の表面上に付与する工程（「インク付与工程」ともいう。）は、インクジェット法により本開示に係るインク組成物を基材の表面上に付与する工程である。

インク組成物は、基材に接するように基材の表面上に付与されてもよいし、基材の表面上の後述する処理液が付与された領域の少なくとも一部に接するように付与されてもよいし、基材の表面上に記録された他のインク組成物が付与された領域の少なくとも一部に接するように付与されてもよく、基材の表面上であれば特に限定されない。

本工程により、基材の表面上に選択的にインク組成物を付与でき、これにより、所望と

50

する画像（詳細には、可視画像）を記録できる。

【0072】

インク付与工程においては、本開示に係るインク組成物を1種のみ付与してもよいし、本開示に係るインク組成物を2種以上付与してもよい。

【0073】

インク付与工程におけるインク組成物の付与方法としては、公知のインクジェット法を適用できる。

インクジェット法におけるインク組成物の吐出方式には特に制限はなく、公知の方式、例えば、静電誘引力を利用してインク組成物を吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインク組成物に照射して放射圧を利用してインク組成物を吐出させる音響インクジェット方式、及びインク組成物を加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標））方式等のいずれであってもよい。

インクジェット法としては、特に、特開昭54-59936号公報に記載の方法で、熱エネルギーの作用を受けたインク組成物が急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インク組成物をノズルから吐出させるインクジェット法を有効に利用することができる。

インクジェット法として、特開2003-306623号公報の段落0093~0105に記載の方法も適用できる。

【0074】

インクジェット法によるインク組成物の付与は、インクジェットヘッドのノズルからインク組成物を吐出することにより行う。

インクジェットヘッドの方式としては、短尺のシリアルヘッドを、基材の幅方向に走査させながら記録を行うシャトル方式と、基材の1辺の全域に対応して記録素子が配列されているラインヘッドを用いたライン方式と、がある。

ライン方式では、記録素子の配列方向と交差する方向に基材を走査させることで基材の全面に画像記録を行うことができる。ライン方式では、シャトル方式における、短尺ヘッドを走査するキャリッジ等の搬送系が不要となる。また、ライン方式では、シャトル方式と比較して、キャリッジの移動と基材との複雑な走査制御が不要になり、基材だけが移動する。このため、ライン方式によれば、シャトル方式と比較して、画像記録の高速化が実現される。

【0075】

インクジェットヘッドのノズルから吐出されるインク組成物の液滴量としては、高精細な画像を得る観点で、1 pL（ピコリットル）～10 pLが好ましく、1.5 pL～6 pLがより好ましい。

また、画像のムラ、連続階調のつながりを改良する観点で、異なる液適量を組み合わせで吐出することも有効である。

【0076】

また、インクジェットヘッドは、インク組成物が吐出される面（インク吐出面）に撥液膜を備えていてもよい。撥液膜としては、特開2016-193980号公報の段落0178～0184に記載のものが挙げられる。

【0077】

インク付与工程においては、付与されたインク組成物を加熱乾燥させてもよい。

加熱乾燥を行うための手段としては、ヒータ等の公知の加熱手段、ドライヤ等の公知の送風手段、及び、これらを組み合わせた手段が挙げられる。

インク組成物の加熱乾燥を行うための方法としては、例えば、

基材のインク組成物が付与された面とは反対側からヒータ等で熱を与える方法、

基材のインク組成物が付与された面に温風又は熱風をあてる方法、

基材のインク組成物が付与された面又は処理液が付与された面とは反対側から、赤外線ヒータで熱を与える方法、

10

20

30

40

50

これらの複数を組み合わせた方法、  
等が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

加熱乾燥時の加熱温度は、55 以上が好ましく、60 以上がより好ましく、65 以上が特に好ましい。

加熱温度の上限には特に制限はないが、上限としては、100 が好ましく、90 がより好ましい。

インク組成物の加熱乾燥の時間には特に制限はないが、3秒～60秒が好ましく、5秒～60秒がより好ましく、10秒～45秒が特に好ましい。

【 0 0 7 9 】

また、インク付与工程においては、インク組成物の付与前に、基材（又は、後述する処理液付与工程において、処理液が付与された基材）を加熱してもよい。

加熱温度としては、基材の種類、インク組成物の組成等に応じて適宜設定すればよいが、基材の温度を20 ～50 とすることが好ましく、25 ～40 とすることがより好ましい。

なお、後述する処理液付与工程において、処理液を加熱乾燥させる場合には、処理液の加熱乾燥のための加熱が、インク組成物付与前の基材の加熱を兼ねていてもよい。

【 0 0 8 0 】

〔 基材 〕

本開示に係る画像記録方法において用いられる基材としては、特に限定されないが、紙、コート紙、樹脂基材、金属、セラミック、ガラス、テキスタイル基材等が挙げられる。

本開示に係る画像記録方法においては、隠蔽性の高い画像が得られるため、非浸透性基材を用いることも好ましい。

本開示に係る画像記録方法において非浸透性基材を用いる場合には、本開示に係る画像記録方法は、後述する処理液付与工程を更に含むことが好ましい。

本開示において、「非浸透性基材」とは、水の吸収が少ないか又は水を吸収しない基材を意味し、具体的には、水の吸収量が  $0.3 \text{ g/m}^2$  以下である基材を意味する。

基材の水の吸収量 ( $\text{g/m}^2$ ) は、以下のようにして測定する。

基材のオモテ面（即ち、画像を記録しようとする面）における  $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  の領域に水を接触させ、この状態で25 にて1分間保持する。この1分間の保持によって吸収された水の質量（吸収量 (g)）を求め、得られた吸収量 (g) を単位面積当たりの吸収量 ( $\text{g/m}^2$ ) に換算する。

【 0 0 8 1 】

非浸透性基材としては特に制限はないが、樹脂基材が好ましい。

樹脂基材としては特に限定されないが、例えば熱可塑性樹脂からなる基材が挙げられる。

樹脂基材としては、例えば、熱可塑性樹脂をシート状に成形した基材が挙げられる。

樹脂基材は、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエチレン、又は、ポリイミドを含むことが好ましい。

【 0 0 8 2 】

樹脂基材は、透明な樹脂基材であっても、着色された樹脂基材であってもよいし、少なくとも一部に金属蒸着処理等がなされていてもよい。

本開示において、「透明」とは、23 における波長  $400 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$  における最低透過率が80%以上（好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上）であることを意味する。上記最低透過率は、分光光度計（例えば、（株）島津製作所製、分光光度計UV-2100）を用いて1nm刻みで測定される。

【 0 0 8 3 】

樹脂基材の形状は、特に限定されないが、シート状の樹脂基材であることが好ましく、画像記録物の生産性の観点から、巻き取りによってロールを形成可能なシート状の樹脂基材であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

樹脂基材の厚さとしては、 $10\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0084】

<処理液付与工程>

本開示に係る画像記録方法は、インク組成物を基材の表面上に付与する工程の前に、凝集剤を含む処理液を上記基材の表面上に付与する工程（「処理液付与工程」ともいう。）を更に含み、上記インク組成物を基材の表面上に付与する工程が、上記基材の表面上の上記処理液が付与された領域の少なくとも一部に、インクジェット法により上記インク組成物を付与する工程であることが好ましい。

また、上記基材の表面上の上記処理液が付与された領域の少なくとも一部に、インクジェット法により上記インク付与工程は、インク組成物の付与を、上記基材の表面上の処理液が付与された領域の少なくとも一部に行う以外は、上述のインク組成物を基材の表面上に付与する工程と同様であり、好ましい態様も同様である。

【0085】

非浸透性基材への処理液の付与は、塗布法、インクジェット法、浸漬法などの公知の方法を適用して行うことができる。

塗布法としては、バーコーター（例えばワイヤーバーコーター）、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、グラビアコーター、フレキシコター等を用いた公知の塗布法が挙げられる。

インクジェット法の詳細については、上述したインク付与工程に適用され得るインクジェット法と同様である。

【0086】

単位面積当たりの処理液の付与質量（ $\text{g}/\text{m}^2$ ）としては、インク組成物中の成分を凝集可能であれば特に制限はないが、好ましくは $0.1\ \text{g}/\text{m}^2 \sim 10\ \text{g}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $0.5\ \text{g}/\text{m}^2 \sim 6.0\ \text{g}/\text{m}^2$ 、更に好ましくは $1.0\ \text{g}/\text{m}^2 \sim 4.0\ \text{g}/\text{m}^2$ である。

また、上記基材への上記凝集剤の付与量は、 $0.3\ \text{mmol}/\text{m}^2 \sim 2.2\ \text{mmol}/\text{m}^2$ であることが好ましく、 $0.5\ \text{mmol}/\text{m}^2 \sim 2.0\ \text{mmol}/\text{m}^2$ であることがより好ましく、 $0.8\ \text{mmol}/\text{m}^2 \sim 1.8\ \text{mmol}/\text{m}^2$ であることが更に好ましい。

【0087】

また、処理液付与工程において、処理液の付与前に基材を加熱してもよい。

加熱温度としては、基材の種類又は処理液の組成に応じて適宜設定すればよいが、非浸透性基材の温度を $20 \sim 50$ とすることが好ましく、 $25 \sim 40$ とすることがより好ましい。

【0088】

処理液付与工程では、処理液の付与後であって、上述のインク付与工程の前に、処理液を加熱乾燥させてもよい。

処理液の加熱乾燥を行うための手段としては、ヒータ等の公知の加熱手段、ドライヤ等の公知の送風手段、及び、これらを組み合わせた手段が挙げられる。

処理液の加熱乾燥を行うための方法としては、例えば、  
基材の処理液が付与された面とは反対側からヒータ等で熱を与える方法、  
基材の処理液が付与された面に温風又は熱風をあてる方法、  
基材の処理液が付与された面又は処理液が付与された面とは反対側から、赤外線ヒータで熱を与える方法、  
これらの複数を組み合わせた方法、  
等が挙げられる。

【0089】

加熱乾燥時の加熱温度は、 $35$ 以上が好ましく、 $40$ 以上がより好ましい。

加熱温度の上限には特に制限はないが、上限としては、100 が好ましく、90 がより好ましく、70 が更に好ましい。

加熱乾燥の時間には特に制限はないが、0.5秒～60秒が好ましく、0.5秒～20秒がより好ましく、0.5秒～10秒が特に好ましい。

#### 【0090】

以下、本開示に係る画像記録方法において用いられる処理液の詳細について説明する。

#### 【0091】

〔処理液〕

-凝集剤-

処理液は、多価金属化合物、有機酸、金属錯体、及び水溶性カチオン性ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種の凝集剤を含有する。

これらの中でも、隠蔽性の観点から、処理液は有機酸を含むことが好ましい。

処理液が凝集剤を含有する場合には、記録される画像の密着性がより向上する。詳細には、非浸透性基材に対し、処理液及びインク組成物をこの順に付与して画像を記録する際、非浸透性基材の表面上において、凝集剤が、インク組成物中の成分を凝集させる機能を発揮する。これにより、画像の耐擦性が向上する。

#### 【0092】

<<多価金属化合物>>

多価金属化合物としては、周期表の第2族のアルカリ土類金属（例えば、マグネシウム、カルシウム）、周期表の第3族の遷移金属（例えば、ランタン）、周期表の第13族からのカチオン（例えば、アルミニウム）、ランタニド類（例えば、ネオジム）の塩を挙げることができる。

これらの金属の塩としては、後述する有機酸の塩、硝酸塩、塩化物、又はチオシアン酸塩が好適である。

中でも、好ましくは、有機酸（ギ酸、酢酸、安息香酸塩など）のカルシウム塩若しくはマグネシウム塩、硝酸のカルシウム塩若しくはマグネシウム塩、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、又は、チオシアン酸のカルシウム塩若しくはマグネシウム塩である。

多価金属化合物は、処理液中において、少なくとも一部が多価金属イオンと対イオンとに解離していることが好ましい。

#### 【0093】

<<有機酸>>

有機酸としては、酸性基を有する有機化合物が挙げられる。

酸性基としては、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、硫酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基、カルボキシ基等を挙げることができる。

上記酸性基は、インク組成物の凝集速度の観点から、リン酸基又はカルボキシ基であることが好ましく、カルボキシ基であることがより好ましい。

なお、上記酸性基は、処理液中において、少なくとも一部が解離していることが好ましい。

#### 【0094】

カルボキシ基を有する有機化合物としては、ポリアクリル酸、酢酸、蟻酸、安息香酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸（好ましくは、DL-リンゴ酸）、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、フタル酸、4-メチルフタル酸、乳酸、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、クマリン酸、チオフエンカルボン酸、ニコチン酸、等が好ましい。これらの化合物は、1種類で使用されてもよく、2種類以上併用されてもよい。

#### 【0095】

カルボキシ基を有する有機化合物としては、インク組成物の凝集速度の観点から、2価以上のカルボン酸（以下、多価カルボン酸ともいう。）が好ましく、ジカルボン酸がより好ましい。

ジカルボン酸としては、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、グルタル酸、フ

10

20

30

40

50

マル酸、酒石酸、4-メチルフタル酸、又はクエン酸がより好ましく、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、又はクエン酸が好ましい。

【0096】

有機酸は、 $pK_a$ が低い（例えば、1.0～5.0）ことが好ましい。

これにより、カルボキシ基等の弱酸性の官能基で分散安定化しているインク組成物中の顔料、ポリマー粒子などの粒子の表面電荷を、より $pK_a$ の低い有機酸性化合物と接触させることにより減じ、分散安定性を低下させることができる。

【0097】

有機酸は、 $pK_a$ が低く、水に対する溶解度が高く、価数が2価以上であることが好ましく、インク組成物中の粒子を分散安定化させている官能基（例えば、カルボキシ基等）の $pK_a$ よりも低い $pH$ 領域に高い緩衝能を有する2価又は3価の酸性物質であることがより好ましい。

10

【0098】

<<金属錯体>>

金属錯体としては、金属元素として、ジルコニウム、アルミニウム、及びチタンからなる群から選択される少なくとも1種を含む金属錯体が好ましい。

金属錯体としては、配位子として、アセテート、アセチルアセトネート、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、オクチレングリコレート、プトキシアセチルアセトネート、ラクテート、ラクテートアンモニウム塩、及びトリエタノールアミネートからなる群から選択される少なくとも1種を含む金属錯体が好ましい。

20

【0099】

金属錯体としては、様々な金属錯体が市販されており、本開示においては、市販の金属錯体を使用してもよい。また、様々な有機配位子、特に金属キレート触媒を形成し得る様々な多座配位子が市販されている。そのため、市販の有機配位子と金属とを組み合わせ調製した金属錯体を使用してもよい。

【0100】

金属錯体としては、例えば、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル（株）製「オルガチックスZC-150」）、ジルコニウムモノアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル（株）製「オルガチックスZC-540」）、ジルコニウムビスアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル（株）製「オルガチックスZC-550」）、ジルコニウムモノエチルアセトアセテート（例えば、マツモトファインケミカル（株）製「オルガチックスZC-560」）、ジルコニウムアセテート（例えば、マツモトファインケミカル（株）製「オルガチックスZC-115」）、チタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート）（例えば、マツモトファインケミカル（株）製「オルガチックスTC-100」）、チタンテトラアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル（株）製「オルガチックスTC-401」）、チタンジオクチロキシビス（オクチレングリコレート）（例えば、マツモトファインケミカル（株）製「オルガチックスTC-200」）、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート（例えば、マツモトファインケミカル（株）製「オルガチックスTC-750」）、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル（株）製「オルガチックスZC-700」）、ジルコニウムトリプトキシモノアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル（株）製「オルガチックスZC-540」）、ジルコニウムモノプトキシアセチルアセトネート

30

40

ビス（エチルアセトアセテート）（例えば、マツモトファインケミカル（株）製「オルガチックスZC-570」）、ジルコニウムジプトキシビス（エチルアセトアセテート）（例えば、マツモトファインケミカル（株）製「オルガチックスZC-580」）、アルミニウムトリスアセチルアセトネート（例えば、マツモトファインケミカル（株）製「オルガチックスAL-80」）、チタンラクテートアンモニウム塩（例えば、マツモトファインケミカル（株）製「オルガチックスTC-300」）、チタンラクテート（例えば、マツモトファインケミカル（株）製「オルガチックスTC-310、31

50

5」)、チタントリエタノールアミネート(マツモトファインケミカル(株)製「オルガチックス TC-400」)、塩化ジルコニル化合物(例えば、マツモトファインケミカル(株)製「オルガチックス ZC-126」)が挙げられる。

これらの中で、チタンラクテートアンモニウム塩(例えば、マツモトファインケミカル(株)製「オルガチックス TC-300」)、チタンラクテート(例えば、マツモトファインケミカル(株)製「オルガチックス TC-310、315」)、チタントリエタノールアミネート(例えば、マツモトファインケミカル(株)製「オルガチックス TC-400」)、塩化ジルコニル化合物(例えば、マツモトファインケミカル(株)製「オルガチックス ZC-126」)が好ましい。

#### 【0101】

<<水溶性カチオン性ポリマー>>

水溶性カチオン性ポリマーとしては、ポリアリルアミン、ポリアリルアミン誘導体、ポリ-2-ヒドロキシプロピルジメチルアンモニウムクロリド、ポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロリド)、等が挙げられる。

水溶性カチオン性ポリマーについては、特開2011-042150号公報(特に、段落0156)、特開2007-98610号公報(特に、段落0096~0108)等の公知文献の記載を適宜参照できる。

水溶性カチオン性ポリマーの市販品としては、シャロール(登録商標)DC-303P、シャロールDC-902P(以上、第一工業製薬(株)製)、カチオマスター(登録商標)PD-7、カチオマスターPD-30(以上、四日市合成(株)製)、ユニセンスFPA100L(センカ(株)製)が挙げられる。

#### 【0102】

本開示において、「水溶性」とは、水に一定濃度以上溶解できる性質を指す。

本開示における「水溶性」としては、25 の水100gに対して5g以上(より好ましくは10g以上)溶解する性質が好ましい。

#### 【0103】

凝集剤の含有量には特に制限はない。

インク組成物の凝集速度の観点から、処理液の全量に対する凝集剤の含有量は、0.1質量%~40質量%であることが好ましく、0.1質量%~30質量%であることがより好ましく、1質量%~20質量%であることが更に好ましく、1質量%~10質量%であることが特に好ましい。

#### 【0104】

- 水 -

処理液は、水を含有することが好ましい。

水の含有量は、処理液の全質量に対して、好ましくは50質量%~90質量%であり、より好ましくは60質量%~80質量%である。

#### 【0105】

- 樹脂粒子 -

処理液は樹脂粒子を含んでもよい。処理液が樹脂粒子を含むことにより、密着性に優れた画像が得られる。

樹脂粒子のTgは、得られる画像の密着性を向上する観点から、100 以下が好ましく、75 以下がより好ましい。

処理液中に含まれる樹脂粒子は特に限定されないが、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレア樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等が挙げられ、ポリエステル樹脂又はアクリル樹脂を含むことが好ましく、ポリエステル樹脂を含むことがより好ましい。

#### 【0106】

本開示において用いられる上記樹脂粒子に含まれる樹脂は、ガラス転移温度及び水接触角を向上させる観点から、構造中に脂環式構造又は芳香環式構造を有することが好ましく、芳香環式構造を有することがより好ましい。

10

20

30

40

50

上記脂環式構造としては、炭素数5～10の脂環式炭化水素構造が好ましく、シクロヘキサン環構造、ジシクロペンタニル環構造、ジシクロペンテニル環構造、又は、アダマンタン環構造が好ましい。

上記芳香環式構造としては、ナフタレン環又はベンゼン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

脂環式構造又は芳香環式構造の量としては、特に限定されず、上記樹脂粒子のガラス転移温度及び水接触角が上記範囲内となる量であれば好ましく使用可能であるが、例えば、上記樹脂粒子に含まれる樹脂100gあたり0.01mol～1.5molであることが好ましく、0.1mol～1molであることがより好ましい。

#### 【0107】

本開示に用いられる上記樹脂粒子に含まれる樹脂は、後述する水分散性の樹脂粒子とすることが好ましい観点から、構造中にイオン性基を有することが好ましい。

イオン性基としては、アニオン性基であってもカチオン性基であってもよいが、導入の容易性の観点から、アニオン性基が好ましい。

アニオン性基としては、特に限定されないが、カルボキシ基、又は、スルホ基であることが好ましく、スルホ基であることがより好ましい。

イオン性基の量としては、特に限定されず、上記樹脂粒子が水分散性の樹脂粒子となる量であれば好ましく使用可能であるが、例えば上記樹脂粒子に含まれる樹脂100gあたり0.001mol～1.0molであることが好ましく、0.01mol～0.5molであることがより好ましい。

#### 【0108】

樹脂粒子の含有量には特に制限はない。

処理液の全質量に対する樹脂粒子の含有量は、0.5質量%～30質量%であることが好ましく、1質量%～20質量%であることがより好ましく、1質量%～15質量%であることが特に好ましい。

#### 【0109】

- 水溶性溶剤 -

処理液は、水溶性溶剤の少なくとも1種を含むことが好ましい。

水溶性溶剤としては、公知のものを特に制限なく用いることができる。

水溶性溶剤としては、例えば、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、アルカンジオール（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール（1,2-プロパングジオール）、1,3-プロパングジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-エチル-1,3-ヘキサングジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、1,2-オクタンジオール、1,2-ヘキサングジオール、1,2-ペンタンジオール、4-メチル-1,2-ペンタンジオール等）、ポリアルキレングリコール（例えば、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、ペンタエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等）などの多価アルコール；

ポリアルキレングリコールエーテル（例えば、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリエチレングリコールモノアルキルエーテル、トリプロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル等）などの多価アルコールエーテル；

特開2011-42150号公報の段落0116に記載の、糖類、糖アルコール類、ヒアルロン酸類、炭素原子数1～4のアルキルアルコール類、グリコールエーテル類、2-ピロリドン、及びN-メチル-2-ピロリドン；

等が挙げられる。

中でも、成分の転写の抑制の観点から、多価アルコール、又は、多価アルコールエーテルが好ましく、アルカンジオール、ポリアルキレングリコール、又は、ポリアルキレングリコールエーテルがより好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 0 】

## - 界面活性剤 -

処理液は、界面活性剤の少なくとも1種を含んでもよい。

界面活性剤は、表面張力調整剤又は消泡剤として用いることができる。表面張力調整剤又は消泡剤としては、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ベタイン界面活性剤等が挙げられる。中でも、インク組成物の凝集速度の観点から、ノニオン性界面活性剤又はアニオン性界面活性剤が好ましい。

## 【 0 1 1 1 】

界面活性剤としては、特開昭59-157636号公報の第37~38頁及びリサーチディスクロージャーNo. 308119(1989年)に界面活性剤として挙げた化合物も挙げられる。また、特開2003-322926号、特開2004-325707号、特開2004-309806号の各公報に記載のフッ素(フッ化アルキル系)系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等も挙げられる。

10

## 【 0 1 1 2 】

処理液が界面活性剤を含む場合、処理液における界面活性剤の含有量としては特に制限はないが、処理液の表面張力が50mN/m以下となるような含有量であることが好ましく、20mN/m~50mN/mとなるような含有量であることがより好ましく、30mN/m~45mN/mとなるような含有量であることが更に好ましい。

例えば、処理液が消泡剤としての界面活性剤を含む場合、消泡剤としての界面活性剤の含有量は、処理液の全量に対し、0.0001質量%~1質量%が好ましく、0.001質量%~0.1質量%がより好ましい。

20

## 【 0 1 1 3 】

## - その他の成分 -

処理液は、必要に応じ、上記以外のその他の成分を含んでもよい。

処理液に含有され得るその他の成分としては、固体湿潤剤、コロイダルシリカ、無機塩、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、粘度調整剤、防錆剤、キレート剤、水溶性カチオン性ポリマー以外の水溶性高分子化合物(例えば、特開2013-001854号公報の段落0026~0080に記載された水溶性高分子化合物)、等の公知の添加剤が挙げられる。

## 【 0 1 1 4 】

## - 処理液の物性 -

インク組成物の凝集速度の観点から、処理液の25におけるpHは0.1~3.5であることが好ましい。

処理液のpHが0.1以上であると、非浸透性基材のザラツキがより低減され、画像部の密着性がより向上する。

処理液のpHが3.5以下であると、凝集速度がより向上し、非浸透性基材の表面上におけるインク組成物によるドット(インクドット)の合一がより抑制され、画像のザラツキがより低減される。

処理液の25におけるpHは、0.2~2.0がより好ましい。

## 【 0 1 1 5 】

処理液が凝集剤を含む場合、処理液の粘度としては、インク組成物の凝集速度の観点から、0.5mPa·s~10mPa·sの範囲が好ましく、1mPa·s~5mPa·sの範囲がより好ましい。粘度は、VISCOMETER TV-22(TOKI SANGYO CO. LTD製)を用いて25の条件下で測定されるものである。

30

40

## 【 0 1 1 6 】

処理液の25における表面張力としては、60mN/m以下であることが好ましく、20mN/m~50mN/mであることがより好ましく、30mN/m~45mN/mであることが更に好ましい。処理液の表面張力が範囲内であると、非浸透性基材と処理液との密着性が向上する。処理液の表面張力は、Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z(協和界面科学(株)製)を用い、プレート法によっ

50

て測定されるものである。

【0117】

<その他の工程>

本開示に係る画像記録方法は、その他の工程を更に含んでもよい。

その他の工程としては、例えば、上記基材の表面上に、他のインク組成物を付与する工程等が挙げられる。

上記他のインク組成物を付与する工程は、上述のインク付与工程の前に行われることが好ましい。

上記工程により付与された他のインク組成物（又はその固化物）上に、本開示に係るインク組成物を付与することにより、基材のインク組成物が付与されていない側から観察した場合に、本開示に係るインク組成物が付与された領域を下地として、本開示に係るインク組成物により形成された画像と基材との間に他の画像を記録することが可能となる。

このような画像を形成する場合、透明な基材が好ましく用いられる。

上記他のインク組成物の付与方法としては、特に限定されないが、上述の本開示に係るインク組成物を基材の表面上に付与する工程におけるインクジェット法と同様の方法等が挙げられる。

上記他のインク組成物としては、特に限定されないが、公知の水性インク等が挙げられる。

上記他のインク組成物は、1種類を単独で付与してもよいし、2種以上を付与してもよい。2種以上の上記他のインク組成物を付与することにより、例えば、本開示に係るインク組成物により記録された下地と基材との間に多色画像を記録することも可能となる。

また、他のインク組成物を付与する工程は、上述のインク付与工程の後に行われてもよい。このような態様としては、例えば、上記基材の表面上の本開示に係るインク組成物が付与された領域の少なくとも一部に、他のインク組成物を付与する工程が挙げられる。

上記工程によれば、上記基材の表面上の本開示に係るインク組成物が付与された領域を下地として、本開示に係るインク組成物上に他の画像を記録することが可能となる。

【0118】

(画像記録物)

本開示に係る画像記録物は、基材と、本開示に係るインク組成物の固化物を含む。

本開示に係る画像記録物は、本開示に係る画像記録方法により得られる画像記録物であることが好ましい。

本開示に係る画像記録物における基材は、上述の本開示に係る画像記録方法における基材と同義であり、好ましい態様も同様である。

本開示において「固化物」とは、組成物から、組成物に含まれる水及び/又は溶剤成分の少なくとも一部を除いたものをいい、例えば水及び/又は溶剤成分を含む組成物を乾燥することにより得られる。

【0119】

本開示に係る画像記録物は、上述の本開示に係る画像記録方法における処理液の固化物を更に含むことが好ましい。

上記処理液の固化物は、本開示に係るインク組成物の固化物と、上記基材との間の少なくとも一部に存在することが好ましい。

また、上記処理液の固化物と本開示に係るインク組成物の固化物とは少なくとも一部において接していることが好ましい。

【0120】

また、本開示に係る画像記録物は、更に他のインク組成物の固化物を含んでもよい。他のインク組成物としては、上述の本開示に係る画像記録方法における他のインク組成物と同義であり、好ましい態様も同様である。

上記他のインク組成物の固化物は、本開示に係るインク組成物の固化物の少なくとも一部の上に存在することが好ましい。

【0121】

10

20

30

40

50

本開示に係る画像記録物における、本開示に係るインク組成物の固化物、上記処理液の固化物、及び、上記他のインク組成物の固化物は、1種単独で含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。

【0122】

<ラミネート体>

本開示に係る画像記録物は、画像記録物の画像が記録された側にラミネート基材を更に有するラミネート体であってもよい。

ラミネート体は、例えば、上記画像記録物の画像が記録された側にラミネート用基材をラミネートすることにより得られる。

【0123】

ラミネート用基材は、上記画像記録物の画像が記録された側に直接ラミネートしてもよいし、他の層（例えば接着層）を介してラミネートしてもよい。

【0124】

ラミネート用基材を、上記画像記録物の画像が記録された側に、直接ラミネートする場合のラミネートは、熱圧着、熱融着等の公知の方法によって実施できる。

【0125】

また、ラミネート用基材を、上記画像記録物の画像が記録された側に、接着層を介してラミネートする場合のラミネートは、例えば、上記画像記録物の画像が記録された側に接着剤を塗布し、次いでラミネート基材を載せ、次いで、画像記録物とラミネート基材とを貼り合わせる方法によって実施できる。

また、上記画像記録物の画像が記録された側に接着層を介してラミネートする場合のラミネートは、押し出しラミネート（即ち、サンドイッチラミネート）等の方法によっても実施できる。

【0126】

上記画像記録物の画像が記録された側に接着層を介してラミネートする態様における接着層は、イソシアネート化合物を含むことが好ましい。

接着層がイソシアネート化合物を含む場合には、この接着層と画像のインク由来層との密着性がより向上するため、ラミネート強度をより向上させることができる。

【0127】

ラミネート用基材としては、樹脂基材が好ましい。

樹脂基材としては特に限定されないが、例えば熱可塑性樹脂からなる基材が挙げられる。

樹脂基材としては、例えば、熱可塑性樹脂をシート状に成形した基材が挙げられる。

樹脂基材は、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエチレン、又は、ポリイミドを含むことが好ましい。

【0128】

樹脂基材の形状は、特に限定されないが、シート状の樹脂基材であることが好ましい。

樹脂基材の厚さとしては、10 μm ~ 200 μm が好ましく、10 μm ~ 100 μm がより好ましい。

【0129】

（画像記録装置）

本開示に係る画像記録方法に用いられる画像記録装置は、インクジェット法を行う画像記録手段を含んでいれば、特に制限はない。

インクジェット法を行う画像記録手段としては、例えば、特開2010-83021号公報、特開2009-234221号公報、特開平10-175315号公報等に記載の公知のインクジェット記録装置を用いることができる。

【0130】

以下、本開示に係る画像記録方法に用いることができる画像記録装置の一例について、図1を参照して説明する。

図1に示す画像記録装置は、処理液を付与する処理液付与手段と、インクジェット法を

10

20

30

40

50

行う画像記録手段と、を備える。

ここで、図 1 は、画像記録装置の構成例を示す概略構成図である。

#### 【 0 1 3 1 】

図 1 に示すように、画像記録装置は、基材の供給部 1 1 から基材の搬送方向（図中の矢印方向）に向かって順次、処理液を塗布するローラ材として、アニロックスローラ 2 0 及びこれに当接する塗布ローラ 2 2 を備えた処理液付与部 1 2 と、付与された処理液を乾燥させる加熱手段（不図示）を備えた処理液乾燥ゾーン 1 3 と、各種インク組成物を吐出するインク吐出部 1 4 と、吐出されたインク組成物を乾燥させるインク乾燥ゾーン 1 5 と、が配設されている。

処理液の付与を行わない場合、処理液付与部 1 2 及び処理液乾燥ゾーン 1 3 は省略されていてもよい。

10

#### 【 0 1 3 2 】

この画像記録装置における基材の供給部 1 1 は、基材が装填されたケースから基材を供給する供給部であってもよいし、基材がロール状に巻きつけられたロールから基材を供給する供給部であってもよい。

基材は、供給部 1 1 から、搬送ローラ 4 1 , 4 2 , 4 3 , 4 4 , 4 5 , 4 6 によって、処理液付与部 1 2 、処理液乾燥ゾーン 1 3 、インク吐出部 1 4 、インク乾燥ゾーン 1 5 と順に送られて、集積部 1 6 に集積される。

集積部 1 6 においては、基材をロール状に巻き取ってもよい。

基材の搬送は、図 1 に示すような搬送ローラによる方法のほか、ドラム状部材を用いたドラム搬送方式、ベルト搬送方式、ステージを用いたステージ搬送方式等を採用してもよい。

20

#### 【 0 1 3 3 】

複数配置された搬送ローラ 4 1 , 4 2 , 4 3 , 4 4 , 4 5 , 4 6 のうち、少なくとも 1 つの搬送ローラはモータ（不図示）の動力が伝達された駆動ローラとすることができる。

モータで回転する駆動ローラを定速回転することにより、基材は所定の方向に所定の搬送速度で搬送されるようになっている。

#### 【 0 1 3 4 】

処理液付与部 1 2 には、処理液が貯留された貯留皿に一部を浸漬させて配されたアニロックスローラ 2 0 と、アニロックスローラ 2 0 に当接された塗布ローラ 2 2 と、が設けられている。アニロックスローラ 2 0 は、基材の画像記録面と対向配置された塗布ローラ 2 2 に予め定められた量の処理液を供給するためのローラ材である。アニロックスローラ 2 0 から適量が供給された塗布ローラ 2 2 によって基材の上に処理液が均一に塗布されるようになっている。

30

塗布ローラ 2 2 は、対向ローラ 2 4 と対をなして基材を搬送可能に構成されており、基材は、塗布ローラ 2 2 と対向ローラ 2 4 との間を通過して処理液乾燥ゾーン 1 3 に送られる。

#### 【 0 1 3 5 】

処理液付与部 1 2 の基材の搬送方向の下流側には、処理液乾燥ゾーン 1 3 が配置されている。

40

処理液乾燥ゾーン 1 3 は、ヒータ等の公知の加熱手段、ドライヤ、エアナイフ等の送風を利用した送風手段、或いはこれらを組み合わせた手段を用いて構成することができる。

加熱手段は、基材の処理液付与面（即ち、画像記録面）とは反対側（例えば、基材を自動搬送する場合は基材を載せて搬送する搬送機構の下方）にヒータ等の発熱体を設置する方法、基材の処理液付与面（即ち、画像記録面）に温風又は熱風をあてる方法、赤外線ヒータを用いた加熱法などが挙げられる。また、加熱手段は、上記の方法を複数組み合わせてもよい。

処理液乾燥ゾーン 1 3 では、溶媒除去ローラ等を用いて処理液から溶媒を除去してもよい。

#### 【 0 1 3 6 】

50

インク吐出部 14 は、処理液乾燥ゾーン 13 の基材の搬送方向の下流側に配置されている。

インク吐出部 14 には、ブラック (K)、シアン (C)、マゼンダ (M)、イエロー (Y)、特色インク (A) 及びホワイト (W) の各色インク組成物を貯留するインク貯留部の各々と繋がる記録用ヘッド (インク吐出用ヘッド) 30K、30C、30M、30Y、30A 及び 30W が配置されている。不図示の各インク貯留部には、各色相に対応する着色剤及び水を含むインク組成物が貯留されており、画像の記録に際して必要に応じて各インク吐出用ヘッド 30K、30C、30M、30Y、30A 及び 30W に供給されるようになっている。

本開示に係るインク組成物は白色インク組成物であることが好ましいため、インク吐出用ヘッド 30W は、本開示に係るインク組成物の吐出に用いられるインク吐出用ヘッドであることが好ましい。

図 1 においては、インク吐出用ヘッド 30W は、インク吐出用ヘッド 30A の下流側 (最下流) に配置されているが、インク吐出用ヘッド 30K の上流等に配置されていてもよい。

#### 【0137】

上記特色インク (A) としては、オレンジ、グリーン、パープル、ライトシアン、ライトマゼンタ色のインク組成物等が挙げられる。

本開示に係る画像記録方法に適用する画像記録装置では、インク吐出用ヘッド 30A は、省略されていてもよい。また、インク吐出用ヘッド 30A に加え、その他の特色インク吐出用ヘッドを備えていてもよい。

また、インク吐出用ヘッド 30A の位置は、図 1 中では、便宜上、基材の搬送方向にて、イエロー (Y) インク吐出用ヘッド 30Y の下流側に記載してあるが、特に限定されず、特色インクの明度等を考慮して適宜設定すればよい。

例えば、インク吐出用ヘッド 30A は、イエローインク吐出用ヘッド 30Y とマゼンタインク吐出用ヘッド 30M の間に位置する態様、マゼンタインク吐出用ヘッド 30M とシアンインク吐出用ヘッド 30C の間に位置する態様等が考えられる。

#### 【0138】

インク吐出用ヘッド 30K、30C、30M、30Y、30A 及び 30W は、基材の画像記録面と対向配置された吐出ノズルから、それぞれ画像に対応するインクを吐出する。これにより、基材の画像記録面上に各色インクが付与され、カラー画像が記録される。

#### 【0139】

インク吐出用ヘッド 30K、30C、30M、30Y、30A 及び 30W は、いずれも、基材の表面上に記録される画像の最大記録幅 (最大記録幅) にわたって多数の吐出口 (ノズル) が配列されたフルラインヘッドとなっている。これは、基材の幅方向 (基材の搬送方向と直交する方向) に短尺のシャトルヘッドを往復走査しながら記録を行うシリアル型のものに比べて、基材に高速に画像記録を行うことができる。

本開示においては、シリアル型での記録、又は比較的高速記録が可能な方式、例えば、1 回の走査で 1 ラインを形成するシングルパス方式での記録のいずれを採用してもよいが、本開示に係る画像記録方法によればシングルパス方式でも再現性の高い高品位の画像が得られる。

#### 【0140】

ここでは、インク吐出用ヘッド 30K、30C、30M、30Y、30A 及び 30W は、全て同一構造になっている。

#### 【0141】

処理液の付与量とインク組成物の付与量とは、必要に応じて調節することが好ましい。例えば、基材に応じて、処理液とインク組成物が混合してできる凝集物の粘弾性等の物性を調節する等のために、処理液の付与量を変えてもよい。

#### 【0142】

インク乾燥ゾーン 15 は、インク吐出部 14 の基材の搬送方向の下流側に配置されてい

10

20

30

40

50

る。

インク乾燥ゾーン 15 は、処理液乾燥ゾーン 13 と同様に構成することができる。

【0143】

画像記録装置は、供給部 11 から集積部 16 までの搬送路に、基材に加熱処理を施す加熱手段を更に備えていてもよい。

例えば、処理液乾燥ゾーン 13 の上流側、インク吐出部 14 とインク乾燥ゾーン 15 との間、などの所望の位置に加熱手段を配置することで、基材を所望の温度に昇温させることにより、処理液の乾燥、インク組成物の乾燥、インク組成物の定着等を効果的に行うようにすることが可能になる。

【0144】

また、画像記録装置は、基材の種類（材質、厚み等）、環境温度等によって、基材の表面温度は変化するため、基材の表面温度を計測する計測部と、加熱条件を制御する加熱制御部と、計測部で計測された基材の表面温度の値を加熱制御部にフィードバックする制御部と、を有する加熱制御機構を備えることが好ましい。

画像記録装置が加熱制御機構を備えることで、基材の温度を制御しながら、処理液の付与、インク組成物の付与等を行うことができる。

基材の表面温度を計測する計測部としては、接触又は非接触の温度計が好ましい。

【実施例】

【0145】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

【0146】

<樹脂粒子 A - 1 の合成>

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた三口フラスコに、メチルエチルケトン（281g）を仕込んで、85℃まで昇温した。反応容器内は還流状態を保ちながら、メチルメタクリレート（208g）、イソボルニルメタクリレート（60g）、メタクリル酸（30g）、メチルエチルケトン（66g）、及び「V-601」（富士フイルム和光純薬（株）製）（0.66g）からなる混合溶液を、3時間で滴下が完了するように等速で滴下した。滴下完了後、1時間攪拌後、(1)「V-601」（0.66g）、メチルエチルケトン（3.5g）からなる溶液を加え、2時間攪拌を行った。続いて、(1)の工程を4回繰り返し、更に「V-601」（0.66g）、メチルエチルケトン（3.5g）からなる溶液を加えて3時間攪拌を続けた。60℃に降温後、イソプロピルアルコール（83g）を添加した。

次に、重合溶液 155g（固形分濃度 40 質量%）を秤量し、メチルエチルケトン（7g）、イソプロピルアルコール（23.1g）、20%無水マレイン酸水溶液（0.6g）、2mol/Lの水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液（20g）を加え、反応容器内温度を70℃に昇温した。次に蒸留水190gを滴下し、水分散化せしめた。その後、大気圧下にて反応容器内温度85℃で1時間保った後、反応容器内を減圧にし、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトンを留去し、樹脂粒子 A - 1 の水性分散物（固形分濃度 30 質量%）を得た。樹脂粒子 A - 1 の Tg は 150℃、重量平均分子量は 50,000 であった。

【0147】

<インク組成物の調製>

各実施例又は比較例において、下記に示した組成となるように各成分を混合した後、常温において1時間攪拌して得られた溶液を孔径 5 μm のメンブランフィルターを用いて濾過することによりインク組成物を調製した。

表 1 又は表 2 に記載の含有量の数値、及び、下記組成中の質量部の記載は、インク組成物の全質量を 100 質量%とした場合の各化合物の固形分の質量%を表す。

【0148】

10

20

30

40

50

## 〔組成〕

・表 1 又は表 2 に記載の白色無機顔料粒子：表 1 又は表 2 に記載の量となるように、後述する顔料分散物として添加した。

・分散剤 A（ステアリルメタクリレート／ベンジルメタクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／メタクリル酸のジエチルエタノールアミン 80% 中和物 = 共重合比 20 / 39 / 27 / 14（質量比）の共重合体、 $M_w = 22,000$ ）：表 1 又は表 2 に記載の量となるように、後述する顔料分散物として添加した

・プロピレングリコール（富士フィルム和光純薬（株）製）：20 質量%

・ソルスパース（S O L S P E R S E、登録商標）43000（Nov e o n 社製）：0.100 質量%

・ポリビニルピロリドン K15（東京化成工業（株）製）：0.100 質量%

・サーフィノール 104（日信化学工業（株）製）：1.00 質量%

・スノーテックス（登録商標）XS（日産化学工業（株）製）：0.060 質量%

・下記樹脂粒子分散物：樹脂粒子分散物に含まれる樹脂粒子の合計含有量が、表 1 又は表 2 に記載の合計含有量となる量

・BYK（登録商標）- 024（ビクケミー・ジャパン（株）製）：0.01 質量%

・水：全体で 100 質量%となる残量

## 【0149】

- 分散剤 A の合成 -

攪拌機、冷却管を備えた三口フラスコにジプロピレングリコールを後述するモノマーの全量と同質量を加え、窒素雰囲気下で 85 に加熱した。

ステアリルメタクリレート 9.1 モル当量、ベンジルメタクリレート 34.0 モル当量、ヒドロキシエチルメタクリレート 31.9 モル当量、メタクリル酸 25.0 モル当量、及び、2-メルカプトプロピオン酸 0.8 モル当量を混合した溶液 I と、モノマーの全質量に対し 1 質量%の t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート（日油（株）製パーブチル O）を、モノマーの全質量に対し 20 質量%のジプロピレングリコールに溶解させて得られた溶液 II と、をそれぞれ調製した。上記三口フラスコに溶液 I を 4 時間、溶液 II を 5 時間かけて滴下した。

滴下終了後、更に 2 時間反応させた後、95 に昇温し、3 時間加熱攪拌して未反応モノマーをすべて反応させた。モノマーの消失は核磁気共鳴法（ $^1\text{H-NMR}$ ）法で確認した。

得られた反応溶液を 70 に加熱し、アミン化合物としてジメチルアミノエタノール（ジメチルエタノールアミン）を 20.0 モル当量添加した後、プロピレングリコールを加えて攪拌し、分散剤 A の 30 質量%溶液を得た。

得られたポリマーの構成成分は、 $^1\text{H-NMR}$ により確認した。また、GPCにより求めた重量平均分子量（ $M_w$ ）は 22,000 であった。

なお、分散剤 A における各構成単位の質量比は、ステアリルメタクリレート由来の構成単位 / ベンジルメタクリレート由来の構成単位 / ヒドロキシエチルメタクリレート由来の構成単位 / メタクリル酸由来の構成単位 = 20 / 39 / 27 / 14 であった。ただし、上記質量比は、ジメチルアミノエタノールは含まない値である。

## 【0150】

〔顔料分散物〕

上記白色無機顔料粒子及び上記分散剤 A は、下記のように調製した顔料分散物として添加した。

レディーミル モデル L S G - 4 U - 0 8（アイメックス社製）を使用し、下記の通り顔料分散物を調製した。ジルコニア製の容器に、白色無機顔料粒子、上記分散剤 A の 30 質量%溶液、超純水を加えた。更に、0.5 mm ジルコニアビーズ（TORAY 製トレセラムビーズ）（白色無機顔料粒子：ビーズ = 1.125 : 1（質量比））を加えて、スパチュラで軽く混合した。

ジルコニア製容器をボールミルに入れ、回転数 1000 rpm で 5 時間分散した。分散

10

20

30

40

50

終了後、ろ布でろ過してビーズを取り除き、顔料濃度が4.5質量%の水性顔料分散物である顔料分散物を得た。

また、各実施例又は比較例において、無機顔料粒子の種類及び量並びに分散剤Aの量は、最終的な含有量が表1又は表2に記載の値となり、かつ、顔料濃度が4.5質量%の顔料分散物となるように適宜設定した。

#### 【0151】

〔樹脂粒子分散物〕

各実施例又は比較例において、樹脂粒子を1種単独で含有する場合には、上述の樹脂粒子A-1の水性分散物、又は、後述のEP、PE5、C3080若しくはJ690を樹脂粒子分散物として使用した。

各実施例又は比較例において、樹脂粒子を2種以上含有する場合には、事前に上述の樹脂粒子A-1の水性分散物、及び後述の樹脂粒子C3080若しくはJ690を、表1に記載の「体積比」の欄に記載の体積比となるように混合して混合物を得て、樹脂粒子分散物として使用した。混合物における固形分濃度は30質量%となるようにした。

#### 【0152】

<処理液の調製>

実施例27～35においては、下記に示した組成となるように各成分を混合して、処理液を調製した。

#### 【0153】

〔組成〕

- ・Eastek（登録商標）1100（イーストマンケミカル社製）：10質量%
- ・表2の「凝集剤種」の欄に記載の凝集剤：5質量%
- ・プロピレングリコール（富士フイルム和光純薬（株）製）：10質量%
- ・水：75質量%

#### 【0154】

<隠蔽性の評価>

（株）リコー製GELJET（登録商標）GX5000プリンターヘッドを用意した。上記プリンターヘッドは、96本のノズルが並ぶラインヘッドである。

上記プリンターヘッドを、上述の図1に示すインクジェット記録装置と同様の構成のインクジェット記録装置に固定配置した。

このときの配置は、インクジェット装置のステージの移動方向と同一平面上で直交する方向に対し、96本のノズルが並ぶ方向が75.7°傾斜する配置とした。

#### 【0155】

上記ラインヘッドのインク吐出面には、フッ素化合物を含む撥液膜が設けられている。フッ素化合物を含む撥液膜は、 $C_8F_{17}C_2H_4SiCl_3$ の単分子膜（SAM膜）である。

#### 【0156】

基材として、ポリエチレンテレフタレート（PET）基材（FE2001、厚み12μm、フタムラ化学（株）製）を準備し、実施例1～26及び比較例1～3においては下記のインク付与工程、及び乾燥工程を順次行った。また、実施例27～35においては下記の処理液付与工程、インク付与工程、及び乾燥工程を順次行った。

#### 【0157】

〔処理液付与工程〕

上記PET基材をインクジェット記録装置のステージ上に固定し、次いで記録媒体が固定されたステージを直線方向に500mm/秒で定速移動させながら、記録媒体に処理液をワイヤーバーコーターで約1.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布した。

処理液の付与が終了した箇所において、この箇所への処理液の付与終了時から1.5秒後に、ドライヤを用いて50℃の条件で処理液の乾燥を開始し、処理液の付与終了時から3.5秒後に乾燥を終了した。このときの乾燥時間は2秒となる。

#### 【0158】

10

20

30

40

50

## 〔インク付与工程〕

処理液を付与していない基材（実施例 1～26 又は比較例 1～3）又は処理液の乾燥が終了した基材（実施例 27～35）を、ステージ速度 50 mm/秒で定速移動させながら、記録媒体の処理液が付与された面に対し、上記プリンターヘッドから各実施例又は比較例において調製されたインク組成物をライン方式で吐出し、ベタ膜を形成した。インクの付与量は、乾燥後のインク組成物の固化物の膜厚が 0.8 μm、1 μm、1.5 μm、2 μm、3 μm 又は 4 μm となる量とした。

実施例 27～35 においては、インク組成物の吐出は、処理液の乾燥終了から 2 秒以内に開始した。

インク組成物の吐出条件は、インク液滴量 4.5 pL、吐出周波数 24 kHz、解像度 1200 dpi × 1200 dpi (dot per inch) とした。

また、インク組成物としては、脱気フィルターを通して脱気し、30℃ に温調したものをを用いた。

## 【0159】

## 〔乾燥工程〕

画像記録直後の上記吐出されたインク組成物を 70℃ で 10 秒間乾燥した。

## 【0160】

## 〔評価〕

得られた画像記録物を 30 W の蛍光灯にかざして、蛍光灯の形状が目視可能か否かを判定し、下記評価基準に従い評価した。

評価者と画像記録物の間の距離は 20 cm、画像記録物と蛍光灯管の距離は 2 m とした。

評価結果は表 1 又は表 2 に記載した。膜厚が薄い画像であっても蛍光灯の視認が不可能であるほど、画像の隠蔽性に優れるといえる。すなわち、下記評価基準における評価結果の数値（1～7）が大きいほど、画像の隠蔽性に優れるといえる。

## 【0161】

## - 評価基準 -

7：膜厚が 0.8 μm の画像を用いた場合に、蛍光灯の形状が視認できなかった。

6：膜厚が 0.8 μm の画像を用いた場合には蛍光灯の形状が視認できたが、膜厚が 1 μm の画像を用いた場合に、蛍光灯の形状が視認できなかった。

5：膜厚が 1 μm の画像を用いた場合には蛍光灯の形状が視認できたが、膜厚が 1.5 μm の画像を用いた場合に、蛍光灯の形状が視認できなかった。

4：膜厚が 1.5 μm の画像を用いた場合には蛍光灯の形状が視認できたが、膜厚が 2 μm の画像を用いた場合に、蛍光灯の形状が視認できなかった。

3：膜厚が 2 μm の画像を用いた場合には蛍光灯の形状が視認できたが、膜厚が 3 μm の画像を用いた場合に、蛍光灯の形状が視認できなかった。

2：膜厚が 3 μm の画像を用いた場合には蛍光灯の形状が視認できたが、膜厚が 4 μm の画像を用いた場合に、蛍光灯の形状が視認できなかった。

1：膜厚が 4 μm の画像を用いた場合であっても、蛍光灯の形状が視認できた。

## 【0162】

## ＜吐出安定性の評価＞

各実施例又は比較例において、記録される画像をドット画像（吐出量 4.5 pL、画像形成範囲 7 mm × 9 mm）とした以外は、上記隠蔽性の評価と同様の処理液付与工程、インク付与工程及び乾燥工程を行い、画像を記録した（1 回目の画像記録）。画像記録終了後、画像記録を行わずに 30 分間インクジェット装置を放置（25℃、相対湿度 50% 環境下）した。

放置終了後、2 回目の画像記録として、別の上記 PET 基材を用いて 1 回目の画像記録と同様の方法により画像記録を行った。

2 度目の画像記録終了後、インクジェットヘッドにおける全ノズル数に対するインクが吐出されないノズル（不吐ノズル）数の割合（不吐ノズル率、%）を算出し、下記評価基

10

20

30

40

50

準により評価し、結果を表 1 ~ 表 2 に記載した。

不吐ノズル数が小さいほど、インクジェット吐出安定性により優れるといえる。すなわち、下記評価基準における評価結果の数値 ( 1 ~ 5 ) が大きいほど、吐出安定性に優れるといえる。

【 0 1 6 3 】

- 評価基準 -

- 5 : 上記不吐ノズル率が 2 0 % 未満である。
- 4 : 上記不吐ノズル率が 2 0 % 以上、4 0 % 未満である。
- 3 : 上記不吐ノズル率が 4 0 % 以上、6 0 % 未満である。
- 2 : 上記不吐ノズル率が 6 0 % 以上、8 0 % 未満である。
- 1 : 上記不吐ノズル率が 8 0 % 以上である。

【 0 1 6 4 】

【表 1】

	白色無機顔料粒子				樹脂粒子				分散剂量	TiO <sub>2</sub> / 非晶質粒子	樹脂粒子A / 全樹脂粒子	x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup>	x <sup>2</sup> +(y+z) <sup>2</sup>	D/P	評価						
	酸化チタン粒子		酸化チタン粒子以外		樹脂粒子A		Tg120°C以下の樹脂粒子								合計含有量	隠蔽性	吐出安定性				
	種類	粒径 (nm)	種類	粒径 (nm)	種類	Tg (°C)	種類	Tg (°C)										種類	Tg (°C)	体積比	
																					含有量
実施例1	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	100	100	136	149	10	5	5
実施例2	T2	300	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	100	100	136	149	10	5	5
実施例3	T3	180	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	100	100	136	149	10	2	5
実施例4	T5	400	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	100	100	136	149	10	5	2
実施例5	T1	210	10	なし	-	0	EP	190	1	なし	-	0	6	1	100	100	136	149	10	4	5
実施例6	T1	210	10	なし	-	0	PES	225	1	なし	-	0	6	1	100	100	136	149	10	2	5
実施例7	T1	210	10	なし	-	0	C3080	130	1	なし	-	0	6	1	100	100	136	149	10	3	5
実施例8	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	0.5	なし	-	0	6	1	100	100	136	149	10	4	5
実施例9	T1	210	2	Z1	290	8	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	20	100	136	149	10	3	5
実施例10	なし	-	0	Z1	290	10	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	0	100	136	149	10	2	5
実施例11	T1	210	5	B1	300	5	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	50	100	136	149	10	3	5
実施例12	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	0.8	J690	102	0.2	6	1	100	80	136	149	10	3	5
実施例13	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	0.7	J690	102	0.3	6	1	100	70	136	149	10	2	5
実施例14	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	9	1	100	100	181	200	10	5	5
実施例15	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	12	1	100	100	244	269	10	5	4
実施例16	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	15	1	100	100	325	356	10	5	2
実施例17	T1	210	8	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	100	100	100	113	13	5	5
実施例18	T1	210	8	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	9	1	100	100	145	164	13	5	5
実施例19	T1	210	8	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	12	1	100	100	208	233	13	5	4
実施例20	T1	210	8	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	15	1	100	100	289	320	13	5	3
実施例21	T1	210	12	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	100	100	180	193	8	5	5
実施例22	T1	210	12	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	9	1	100	100	225	244	8	5	4
実施例23	T1	210	12	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	12	1	100	100	288	313	8	5	4
実施例24	T1	210	12	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	15	1	100	100	369	400	8	5	2
実施例25	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	3	100	100	136	181	30	4	3
実施例26	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	0.05	100	100	136	137	1	4	3
比較例1	T4	100	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	-	100	136	149	10	1	5
比較例2	T6	500	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	-	100	136	149	10	4	1
比較例3	T1	210	10	なし	-	0	-	-	0	J690	102	1	6	1	100	0	136	149	10	1	5

【 0 1 6 5 】

10

20

30

40

【表 2】

	白色無機顔料粒子				樹脂粒子				分散剤量	TiO <sub>2</sub> ／特記顔料粒子	樹脂粒子A ／全樹脂粒子	x <sup>2</sup> +y <sup>2</sup>	x <sup>2</sup> +(y+z) <sup>2</sup>	D/P	凝集剤種	凝集剤付与量	評価							
	酸化チタン粒子		酸化チタン粒子以外		樹脂粒子A		Tg120℃以下の樹脂粒子										種類	Tg(°C)	体積比	種類	Tg(°C)	体積比	隠蔽性	吐出安定性
	種類	粒径(nm)	含有量	種類	粒径(nm)	含有量	種類	Tg(°C)																
実施例27	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	100	136	149	10	マロン酸	0.3	7	5		
実施例28	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	100	136	149	10	マロン酸	0.2	5	5		
実施例29	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	100	136	149	10	マロン酸	1.2	7	5		
実施例30	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	100	136	149	10	マロン酸	2.2	7	5		
実施例31	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	100	136	149	10	マロン酸	2.6	5	5		
実施例32	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	100	136	149	10	マロン酸	0.7	7	5		
実施例33	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	100	136	149	10	酢酸	0.7	7	5		
実施例34	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	100	136	149	10	CaCl <sub>2</sub>	0.7	6	5		
実施例35	T1	210	10	なし	-	0	A-1	150	1	なし	-	0	6	1	100	136	149	10	TC-310	0.7	6	5		

10

20

30

40

【0166】

実施例27～実施例35において用いた処理液のうち、凝集剤としてマロン酸を含む処理液のpHは1.7、酢酸を含む処理液のpHは2.7、塩化カルシウムを含む処理液の

50

pHは5.0、TC-310を含む処理液のpHは2.4であった。

【0167】

表1又は表2中の略語は下記の通りである。

【0168】

〔酸化チタン粒子〕

- ・T1：PF-690（石原産業社製）
- ・T2：JR-301（テイカ社製）
- ・T3：JA-11（テイカ社製）
- ・T4：MPT-141（石原産業社製）
- ・T5：R-38L（400nm）（堺化学工業社製）
- ・T6：Titanium Oxide（500nm）（Nanostructured & Amorphous Materials製）

10

上記酸化チタン粒子はいずれもルチル型であり、屈折率は2.70であった。

【0169】

〔酸化チタン以外の白色無機顔料粒子〕

- ・Z1：微細酸化亜鉛（酸化亜鉛、堺化学工業社製）、屈折率2.0
- ・B1：B-34（硫酸バリウム、堺化学工業社製）、屈折率1.6

【0170】

〔樹脂粒子A〕

- ・A-1：上記樹脂粒子A-1、屈折率1.4
- ・EP：トレパール（登録商標）EP、東レ（株）製、屈折率1.6
- ・PES：トレパール（登録商標）PES、東レ（株）製、屈折率1.7
- ・C3080：Joncryl（登録商標）JDX-C3080、ジョンソンポリマー社製、屈折率1.4

20

【0171】

〔Tg120 以下の樹脂粒子〕

- ・J690：Joncryl（登録商標）690、ジョンソンポリマー社製

【0172】

〔凝集剤〕

- ・マロン酸（富士フイルム和光純薬（株）製）
- ・酢酸（富士フイルム和光純薬（株）製）
- ・CaCl<sub>2</sub>（富士フイルム和光純薬（株）製）
- ・TC-310：オルガチックスTC-310（マツモトファインケミカル（株）製、チタンラクトート）

30

【0173】

表1又は表2中、白色無機顔料粒子の「粒径」の欄には、上述の方法により測定した平均一次粒径を記載した。

表1又は表2中、樹脂粒子の「Tg」の欄には、上述の方法により測定した樹脂粒子のガラス転移温度を記載した。

表1又は表2中、「TiO<sub>2</sub>/特定顔料粒子」の欄には、特定顔料粒子の全質量に対する、特定白色無機顔料粒子である二酸化チタン粒子の含有量（質量%）を記載した。

40

表1又は表2中、「樹脂粒子A/全樹脂粒子」の欄には、インク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の体積に対する、上記樹脂粒子Aの体積含有率（体積%）を記載した。

表1又は表2中、「x<sup>2</sup>+y<sup>2</sup>」の欄には、インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量をx質量%、インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の含有量をy質量%とした場合のx<sup>2</sup>+y<sup>2</sup>の値を記載した。

表1又は表2中、「x<sup>2</sup>+(y+z)<sup>2</sup>」の欄には、インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量x質量%と、インク組成物の全質量に対するインク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の含有量y質量%と、インク組成物の全質量に

50

対する分散剤の含有量  $z$  質量%とした場合の  $x^2 + (y + z)^2$  の値を記載した。

表 1 又は表 2 中、「D/P」の欄には、インク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量に対する、分散剤の含有量（質量%）の値を記載した

表 2 中、「凝集剤付与量」の欄には、処理液を基材の表面上に付与する工程における、基材への処理液の付与量（ $\text{mmol}/\text{m}^2$ ）を記載した。

【0174】

表 1 及び表 2 に示すように、水、分散剤、平均一次粒径が  $150\text{nm} \sim 400\text{nm}$  である白色無機顔料粒子、及び、ガラス転移温度が  $120$  を超える樹脂粒子 A を含むインク組成物を用いて画像を記録した実施例 1 ~ 実施例 35 においては、得られる画像における隠蔽性及び吐出安定性に優れていた。

10

【0175】

これらの実施例に対し、白色無機顔料粒子として平均一次粒径が  $100\text{nm}$  である酸化チタンのみを含む比較例 1 においては、隠蔽性が低下した。

また、白色無機顔料粒子として平均一次粒径が  $500\text{nm}$  である酸化チタンのみを含む比較例 2 においては、吐出安定性が低下した。

樹脂粒子として、ガラス転移温度が  $120$  未満の樹脂粒子のみを含む比較例 3 においては、隠蔽性が低下した。

【0176】

実施例 1 ~ 実施例 4 の結果から、特定白色無機顔料粒子の平均一次粒径が  $200\text{nm} \sim 300\text{nm}$  である白色無機顔料粒子を含む場合には、画像の隠蔽性及び吐出安定性の両立

20

に更に優れることがわかる。

【0177】

実施例 1 及び実施例 5 ~ 実施例 7 の結果から、樹脂粒子 A の  $T_g$  が  $120 \sim 200$  である場合には、画像の隠蔽性に更に優れることがわかる。

【0178】

実施例 8 の結果から、インク組成物が樹脂粒子 A として 2 種の樹脂粒子を含む場合であっても、画像の隠蔽性及び吐出安定性が良好であることがわかる。

【0179】

実施例 1 及び実施例 9 ~ 実施例 11 の結果から、特定白色無機顔料粒子として二酸化チタン粒子を含み、上記二酸化チタン粒子の含有量が特定白色無機顔料粒子の全質量に対し

30

、 $20$  質量%以上である場合には、画像の隠蔽性に更に優れることがわかる。

【0180】

実施例 1 及び実施例 12 ~ 実施例 13 の結果から、インク組成物に含まれる全ての樹脂粒子の体積に対する、上記樹脂粒子 A の体積含有率が、 $80$  体積% ~  $100$  体積%である場合には、画像の隠蔽性に更に優れることがわかる。

【0181】

実施例 1 及び実施例 14 ~ 実施例 24 の結果から、上記式 A - 1 ~ 式 A - 3 の全てを満たす場合には、吐出安定性に更に優れ、上記式 B - 1 ~ 式 B - 3 の全てを満たす場合には、吐出安定性に特に優れることがわかる。

実施例 1 及び実施例 14 ~ 実施例 24 の結果から、上記式 C - 1 ~ 式 C - 4 の全てを満たす場合には、吐出安定性に更に優れ、上記式 D - 1 ~ 式 D - 4 の全てを満たす場合には、吐出安定性に特に優れることがわかる。

40

【0182】

実施例 1 及び実施例 25 ~ 実施例 26 の結果から、インク組成物に含まれる全ての顔料粒子の含有量に対する、上記分散剤の含有量が、 $3$  質量% ~  $20$  質量%である場合には、隠蔽性及び吐出安定性に更に優れることがわかる。

【0183】

実施例 27 ~ 実施例 31 の結果から、処理液を基材の表面上に付与する工程における、基材への凝集剤の付与量が、 $0.3\text{mmol}/\text{m}^2 \sim 2.2\text{mmol}/\text{m}^2$  である場合には、隠蔽性に更に優れることがわかる。

50

【 0 1 8 4 】

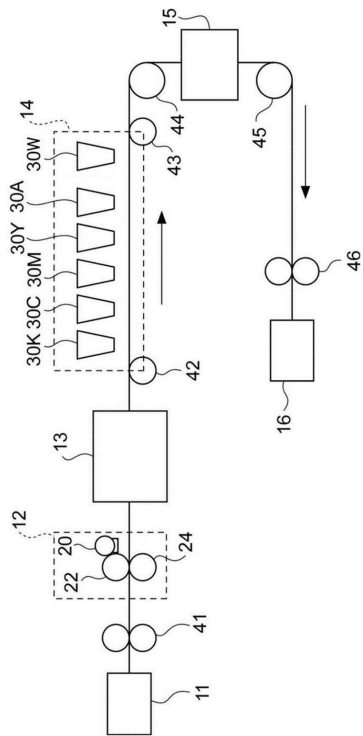
実施例 3 2 ~ 実施例 3 5 の結果から、処理液に含まれる凝集剤が有機酸である場合には、画像の隠蔽性に更に優れることがわかる。

【 0 1 8 5 】

2 0 1 8 年 3 月 3 0 日に出願された日本出願特願 2 0 1 8 - 0 6 9 0 2 9 の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 4 1 M 5/00 1 2 0  
B 4 1 M 5/00 1 0 0  
B 4 1 M 5/00 1 3 2

(72)発明者 杉島 明典  
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 山本 悦司

(56)参考文献 特開2014-185236(JP,A)  
特開2011-046872(JP,A)  
特開2014-043492(JP,A)  
特開2014-210837(JP,A)  
特開2015-183112(JP,A)  
特開2014-040553(JP,A)  
特開2016-212199(JP,A)  
特開2012-213906(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 9 D 1 1 / 0 0 - 1 3 / 0 0  
B 4 1 J 2 / 0 1  
B 4 1 M 5 / 0 0