(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-132979
(P2017-132979A)
(43)公開日　平成29年8月3日(2017.8.3)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C09D 11/322	***(2014.01)***	C09D	11/322		2C056
B41M 5/00	***(2006.01)***	B41M	5/00	120	2H186
B41J 2/01	***(2006.01)***	B41J	2/01	501	4J039

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 29 頁）

(21)出願番号　特願2016-192450 (P2016-192450)
(22)出願日　平成28年9月30日 (2016.9.30)
(31)優先権主張番号　特願2016-10899 (P2016-10899)
(32)優先日　平成28年1月22日 (2016.1.22)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

(71)出願人　000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74)代理人　100098707
弁理士　近藤　利英子
(74)代理人　100135987
弁理士　菅野　重慶
(72)発明者　政田　陽平
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　寺田　匡宏
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号　キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】インク、インクカートリッジ、及び画像記録方法

(57)【要約】
【課題】高温保存前後のいずれにおいても発色性に優れた画像を記録することが可能なインクを提供する。
【解決手段】顔料、樹脂、水溶性有機溶剤、及び水を含有するインクである。インクを水で５００倍に希釈するとともに、その濃度が１．５ｍＭとなるようにＣａＣｌ$_2$を添加して調製した第１の液体中の固形分の凝集速度が、１．５ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以下であり、かつ、インクを６０℃で２週間保存した後に水で５００倍に希釈するとともに、その濃度が５ｍＭとなるようにＣａＣｌ$_2$を添加して調製した第２の液体中の固形分の凝集速度が、２．０ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以上である。
【選択図】なし

10

【特許請求の範囲】
【請求項１】
顔料、樹脂、水溶性有機溶剤、及び水を含有するインクであって、
前記インクを水で５００倍に希釈するとともに、その濃度が１．５ｍＭとなるようにＣａＣｌ$_2$を添加して調製した第１の液体中の固形分の凝集速度が、１．５ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以下であり、かつ、
前記インクを６０℃で２週間保存した後に水で５００倍に希釈するとともに、その濃度が５ｍＭとなるようにＣａＣｌ$_2$を添加して調製した第２の液体中の固形分の凝集速度が、２．０ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以上であることを特徴とするインク。
【請求項２】
前記顔料が、顔料の粒子表面にホスホン酸基が直接又は他の原子団を介して結合したホスホン酸系自己分散顔料であることを特徴とする請求項１に記載のインク。
【請求項３】
前記ホスホン酸基が、ビスホスホン酸基である請求項２に記載のインク。
【請求項４】
前記樹脂が、エステル結合を有するモノマーに由来する構成単位を含む請求項１乃至３のいずれか１項に記載のインク。
【請求項５】
前記水溶性有機溶剤が、グリセリン、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、重量平均分子量１０，０００以下のポリエチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、ジグリセロール、トリエチレングリコール、及びテトラエチレングリコールからなる群より選択される少なくとも１種である請求項１乃至４のいずれか１項に記載のインク。
【請求項６】
さらに界面活性剤を含有する請求項１乃至５のいずれか１項に記載のインク。
【請求項７】
インクと、前記インクを収容するインク収容部とを備えたインクカートリッジであって、
前記インクが、請求項１乃至６のいずれか１項に記載のインクであることを特徴とするインクカートリッジ。
【請求項８】
記録媒体にインクを付与するインク付与工程を有する画像記録方法であって、
前記インクが、請求項１乃至６のいずれか１項に記載のインクであることを特徴とする画像記録方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、インク、インクカートリッジ、及び画像記録方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
インクジェット記録方法は、原理が単純でありながらも簡便に高品位のカラー画像を記録することができるため、近年、著しく発展している画像記録方法の一つである。そして、これまで主流であった家庭での文書や写真などの画像記録だけでなく、オフィスや産業用途でも急速に普及しつつある。
【０００３】
従来、普通紙などの記録媒体に記録される画像の光学濃度を向上させることを目的として、様々なインクの組成が検討されている。例えば、カルシウム指数値の高い官能基が結合した自己分散顔料と、ポリウレタンプリポリマーの分散液とを配合した、発色性の良好な画像を記録しうるインクが提案されている（特許文献１）。
【先行技術文献】

【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特表２０１３－５３５５４８号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
本発明者らが検討したところ、特許文献１で提案されたインクを用いれば、発色性が良好な画像を記録できることが判明した。しかしながら、特許文献１で提案されたインクを、例えば６０℃前後の高温で一定期間保存すると、記録される画像の発色性が顕著に低下することも判明した。
【０００６】
したがって、本発明の目的は、高温保存前後のいずれにおいても発色性に優れた画像を記録することが可能なインクを提供することにある。また、本発明の別の目的は、このインクを用いたインクカートリッジ及び画像記録方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
上記の目的は以下の本発明によって達成される。すなわち、本発明によれば、顔料、樹脂、水溶性有機溶剤、及び水を含有するインクであって、前記インクを水で５００倍に希釈するとともに、その濃度が１．５ｍＭとなるようにＣａＣｌ$_2$を添加して調製した第１の液体中の固形分の凝集速度が、１．５ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以下であり、かつ、前記インクを６０℃で２週間保存した後に水で５００倍に希釈するとともに、その濃度が５ｍＭとなるようにＣａＣｌ$_2$を添加して調製した第２の液体中の固形分の凝集速度が、２．０ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以上であることを特徴とするインクが提供される。
【発明の効果】
【０００８】
本発明によれば、高温保存前後のいずれにおいても発色性に優れた画像を記録することが可能なインクを提供することができる。また、本発明によれば、上記のインクを用いたインクカートリッジ及び画像記録方法を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【０００９】
【図１】本発明の画像記録方法に用いる画像記録装置の一例を示す模式図である。
【図２】記録媒体の水の吸収係数Ｋａを説明する吸収曲線の一例を示す図である。
【図３】実施例１、比較例１及び比較例６のインクを６０℃で２週間保存する前（初期）に測定した塩化カルシウム濃度と凝集速度の関係を示すグラフである。
【図４】実施例１、比較例１及び比較例６のインクを６０℃で２週間保存後（保存後）に測定した塩化カルシウム濃度と凝集速度の関係を示すグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではない。本明細書における各種の物性値は、特に断りのない限り常温（２５℃）における値である。本発明者らは、高温保存前後のいずれにおいても発色性に優れた画像を記録しうる、顔料及び樹脂を含有する水性インクついて検討した。その結果、以下に示す（１）及び（２）の要件を満たすことで、高温保存前後のいずれにおいても発色性に優れた画像を記録可能となることを見出した。
（１）インクを水で５００倍に希釈するとともに、その濃度が１．５ｍＭとなるようにＣａＣｌ$_2$を添加して調製した第１の液体中の固形分の凝集速度が、１．５ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以下である。
（２）インクを６０℃で２週間保存した後に水で５００倍に希釈するとともに、その濃度が５ｍＭとなるようにＣａＣｌ$_2$を添加して調製した第２の液体中の固形分の凝集速度が、２．０ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以上である。

【００１１】
上記（１）及び（２）の要件を満たすことで、高温保存前後のいずれにおいても発色性に優れた画像を記録可能なインクが得られるメカニズムについては必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。
【００１２】
発色性に優れた画像を記録するには、インク中の顔料を記録媒体中に浸透させず、なるべく記録媒体の表面近傍に留まらせる必要があるため、記録媒体の表面で顔料を素早く凝集させ、記録媒体中への顔料の浸透を抑制することが重要である。すなわち、顔料の凝集が浸透よりも早ければ、記録媒体の表面近傍に顔料が留まることになるので、光学濃度が高く、発色性に優れた画像を記録することができると考えられる。
【００１３】
記録媒体の表面で顔料を素早く凝集させるには、例えば、インク中における顔料同士の衝突頻度を高めて凝集確率を向上させる；記録媒体上におけるイオン濃度やｐＨの変化などの環境変化によって顔料の分散破壊を生じさせる、などの対策が必要である。また、インクの着滴により記録媒体から溶出するイオンとの反応により顔料を凝集させる、などの対策も考えられる。すなわち、（ｉ）インク中の固形分濃度を高める；（ｉｉ）インクのｐＨを下げる；（ｉｉｉ）インクの塩強度を高める；（ｉｖ）イオンと反応しうる官能基が粒子表面に結合した顔料を用いる、などの方法が考えられる。
【００１４】
しかし、顔料を高濃度に含有するインクが輸送中や保存中に高温に曝されると、顔料同士の衝突頻度が保存中にさらに上昇するため、顔料がインク中で凝集しやすくなる。同様に、ｐＨの低下又は塩強度の上昇によって顔料同士の反発力を弱めたインクが輸送中や保存中に高温に曝されると、衝突頻度が上昇した顔料がインク中で凝集しやすくなる。その結果、顔料の分散安定性が低下してしまい、沈殿や増粘が生じやすくなる。また、イオンと反応する官能基が粒子表面に結合した顔料の場合、高温によって官能基が脱離し、記録媒体から溶出するイオンとの反応性が低下するため、記録媒体の表面で顔料の凝集が生じにくくなって画像の発色性が低下してしまう。すなわち、高温に曝されても発色性の良好な画像を記録するには、高温保存前の顔料（固形分）の凝集速度を一定値以下に制御するとともに、高温保存後の顔料（固形分）の凝集速度を一定値以上に制御することが必要である。
【００１５】
凝集速度の範囲は、画像を記録する記録媒体のインク浸透速度によっても多少相違する。本発明のインクは、例えば、ブリストー法により測定されるインクの浸透係数が、０．１ｍＬ・ｍ$^{-2}$・ｍｓ$^{-1/2}$以上３．０ｍＬ・ｍ$^{-2}$・ｍｓ$^{-1/2}$以下の記録媒体（普通紙やインクジェット用紙など）に画像を記録するインクとして特に有効である。
【００１６】
（凝集速度）
本発明のインクを水で５００倍に希釈するとともに、その濃度が１．５ｍＭとなるようにＣａＣｌ$_2$を添加して調製した第１の液体中の固形分の凝集速度は、１．５ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以下である。また、本発明のインクを６０℃で２週間保存した後に水で５００倍に希釈するとともに、その濃度が５ｍＭとなるようにＣａＣｌ$_2$を添加して調製した第２の液体中の固形分の凝集速度は、２．０ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以上である。なお、第１の液体中の固形分の凝集速度は、１．５ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以下であることが好ましく、０．７ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以下であることがさらに好ましい。また、第２の液体中の固形分の凝集速度は、２．０ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以上であることが好ましく、２．０ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以上４．０ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以下であることがさらに好ましい。
【００１７】
第１の液体中の固形分の凝集速度が１．５ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以下であるため、本発明のインクは、高温保存した場合であっても凝集による沈降や増粘が生じにくい。また、第２の液体中の固形分の凝集速度が２．０ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以上であるため、本発明のイ

ンクを用いれば、普通紙やインクジェット用紙などの一般的なインク浸透速度の記録媒体に高発色な画像を記録することができる。

【００１８】

第１及び第２の液体中の固形分のそれぞれの凝集速度が、記録される画像の発色性に及ぼす影響については必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のように推測している。記録媒体の表面には、記録媒体の白色度や不透明度を向上させるための成分である炭酸カルシウムなどが存在している。このため、着滴したインク中にカルシウムなどの金属イオンが溶出すると、インク中の固形分の分散性が破壊され、顔料凝集が生ずる。記録媒体によって炭酸カルシウムなどの成分の含有量は多少相違するが、ほとんどは記録媒体の表面に偏在しているため、着滴するインクにとっては大きな差ではない。このため、第１及び第２の液体中の固形分のそれぞれの凝集速度と、普通紙やインクジェット用紙などの一般的な記録媒体の表面上におけるインク中の固形分の凝集速度とは、相関関係にあると言える。したがって、第１及び第２の液体中の固形分のそれぞれの凝集速度を制御したことで、高温保存前後のいずれにおいても発色性に優れた画像を記録することが可能なインクが得られたと考えられる。

【００１９】

第１の液体中の固形分の凝集速度及び第２の液体中の固形分の凝集速度は、例えば、インクのｐＨの調整、インク中の顔料や樹脂粒子の濃度調節、インクへの塩の添加などによって、所定の範囲に適宜調整することができる。

【００２０】

さらに発色性に優れた画像を記録するには、本発明のインクを水で５００倍に希釈するとともに、その濃度が５ｍＭとなるように$CaCl_2$を添加して調製した液体（第３の液体）中の固形分の凝集速度が、２．０ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ以上であることが好ましい。また、第２の液体中の固形分の凝集速度が、第１の液体中の固形分の凝集速度よりも遅いことが、インクの保存安定性のために好ましい。

【００２１】

（凝集速度の測定方法）

第１及び第２の液体中の固形分の凝集速度は、International Conference on Digital Printing Technologies, September 2002; p.383-387, Yuan Yu et.al. "Coagulation Kinetics of Surface Modified Pigment Particles"の記載を参考にして測定することができる。すなわち、インク希釈液に所定量の塩化カルシウム溶液を添加した後、顔料の粒径の経時変化を測定し、粒径の増大速度を「凝集速度」として測定及び算出する。

【００２２】

顔料粒径の測定装置としては、濃厚系粒径アナライザー（商品名「ＦＰＡＲ－１０００」、大塚電子製）を使用することができる。５００倍に希釈したインクに、所定濃度となる量の塩化カルシウム溶液を添加して混合した後、顔料粒径の測定を直ちに開始する。顔料粒径は、２秒間隔で９００秒間測定する。測定終了後、粒径変化の初期の傾きを求め、凝集速度とする。そして、種々の塩化カルシウム濃度（測定時の濃度が０．５～１０ｍＭ）で凝集速度を測定する。なお、インクの希釈率は、インク同士の相互作用を保持するために測定可能な濃度となる５００倍（但し、質量基準で）とした。

【００２３】

＜インク＞

本発明のインクは、顔料、樹脂、水溶性有機溶剤、及び水を含有する。以下、本発明のインクを構成する成分やインクの物性などについて詳細に説明する。

【００２４】

（顔料）

顔料としては、樹脂分散顔料及び自己分散顔料などの水中に分散しうる顔料をいずれも用いることができる。顔料の種類としては、無機顔料及び有機顔料を挙げることができ、インクに使用可能な公知の顔料をいずれも用いることができる。

【００２５】

無機顔料としては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、ランプブラックなどを挙げることができる。より具体的には、以下に示す市販のカーボンブラックを用いることができる。すなわち、以下商品名で、レイヴァン：７０００、５７５０、５２５０、５０００ＵＬＴＲＡ、３５００、２０００、１５００、１２５５、１２５０、１２００、１１９０ＵＬＴＲＡ－ＩＩ、１１７０（以上、コロンビア製）；モナク：７００、８００、８８０、９００、１０００、１１００、１３００、１４００、２０００（以上、キャボット製）；ブラックパールズ：８８０、８００、Ｌ（以上、キャボット製）；カラーブラックＦＷ１、ＦＷ２、ＦＷ２Ｖ、ＦＷ１８、ＦＷ２００、Ｓ１５０、Ｓ１６０、Ｓ１７０（以上、デグッサ製）；プリンテックス：８５、９５、１４０Ｕ、１４０Ｖ、Ｕ、Ｖ（以上、デグッサ製）；スペシャルブラック：６、５、４Ａ、４（以上、デグッサ製）；Ｎｏ．９００、Ｎｏ．１０００、Ｎｏ．２２００Ｂ、Ｎｏ．２３００、Ｎｏ．２３５０、Ｎｏ．２４００Ｒ、ＭＣＦ－８８（以上、三菱化学製）などを挙げることができる。また、新たに調製したカーボンブラックを用いることもできる。

【００２６】

有機顔料としては、シアン顔料、マゼンタ顔料、及びイエロー顔料などを用いることができる。シアン顔料としては、銅フタロシアニン顔料を用いることが好ましい。銅フタロシアニン顔料の具体例としては、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１、２、３、１５、１５：２、１５：３、１５：４、１６、２２、６０などを挙げることができる。マゼンタ顔料としては、キナクリドン顔料を用いることが好ましい。キナクリドン顔料の具体例としては、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｒｅｄ　５、７、１２、４８、４８：１、５７、１１２、１２２、１２３、１４６、１６８、１８４、２０２、２０７などを挙げることができる。イエロー顔料としては、アゾ顔料を用いることが好ましい。アゾ顔料の具体例としては、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｙｅｌｌｏｗ　１２、１３、１４、１６、１７、７４、８３、９３、９５、９７、９８、１１４、１２８、１２９、１５１、１５４などを挙げることができる。

【００２７】

顔料としては、顔料粒子の表面に親水性基が結合した自己分散顔料や、樹脂分散剤により分散された樹脂分散顔料を用いることができる。樹脂分散顔料としては、樹脂分散剤を使用した樹脂分散顔料、顔料粒子の表面を樹脂で被覆したマイクロカプセル顔料、及び顔料粒子の表面に樹脂を含む有機基が化学的に結合した樹脂結合顔料のいずれであってもよい。なお、分散方法の異なる顔料を併用してもよく、２種以上の顔料を組み合わせて用いてもよい。

【００２８】

インク中の顔料の含有量は、インク全質量を基準として、０．１質量％以上１０．０質量％以下であることが好ましく、１．０質量％以上８．０質量％以下であることがさらに好ましい。顔料の含有量が０．１質量％未満であると、記録される画像の光学濃度が不十分になる場合がある。一方、顔料の含有量が１０．０質量％超であると、吐出安定性などが不十分になる場合がある。

【００２９】

インク中の顔料の含有量と、後述する樹脂粒子の含有量の合計は、インク全質量を基準として、３０質量％以下であることが好ましく、２０質量％以下であることがさらに好ましい。顔料の含有量と樹脂粒子の含有量の合計が３０質量％超であると、インクの吐出安定性などが不十分になる場合がある。

【００３０】

［自己分散顔料］

本発明における「自己分散顔料」とは、顔料粒子の表面に少なくとも１種の親水性基が直接又は他の原子団（－Ｒ－）を介して結合した顔料を意味する。親水性基としては、－ＣＯＯＭ、－SO_3Ｍ、－PO_3ＨＭ、－PO_3M_2などを挙げることができる。上記式中、「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ことが

好ましい。また、インクの吐出安定性が良好となるため、上記式中の「Ｍ」は、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さらに好ましい。また、顔料粒子の表面に結合する、親水性基及び他の原子団（－Ｒ－）を含む置換基は、－ＣＱ（ＰＯ$_3$Ｍ$_2$）$_2$で表される構造を有する基であることが好ましい。上記式中、「Ｑ」は、Ｒ’、ＯＲ’、ＳＲ’、又はＮＲ’$_2$を表す。なお、「Ｒ’」は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アシル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。アルキル基としては、メチル基、エチル基を挙げることができる。アシル基としては、アセチル基、ベンゾイル基を挙げることができる。アラルキル基としては、ベンジル基を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基を挙げることができる。顔料粒子の表面に結合する、親水性基及び他の原子団（－Ｒ－）を含む置換基としては、－ＣＨ（ＰＯ$_3$Ｍ$_2$）$_2$で表される構造を有する基であることが特に好ましい。

【００３１】

他の原子団（－Ｒ－）としては、アミド基、アミノ基、ケトン基、エステル基、エーテル基、炭素数１乃至１２のアルキレン基、フェニレン基、置換フェニレン基、又はナフチレン基、及び置換ナフチレン基を挙げることができる。なかでも、他の原子団（－Ｒ－）としては、－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－ＣＯＮＨ－（ベンズアミド構造）又は－Ｃ$_6$Ｈ$_4$－ＳＯ$_2$ＮＨ－（ベンゼンスルホンアミド構造）を含む基であることが好ましい。なお、他の原子団（－Ｒ－）の炭素原子には、複数のホスホン酸基が結合していてもよい。具体的には、ビスホスホン酸基やトリホスホン酸基が結合した原子団が顔料粒子の表面に結合した自己分散顔料を用いることが好ましい。親水性基のインク中での形態は、その一部が解離した状態であってもよく、すべてが解離した状態であってもよい。

【００３２】

無機顔料の自己分散顔料としては、カーボンブラックなどの公知の無機顔料粒子の表面に親水性基を導入した顔料（自己分散カーボンブラックなど）を挙げることができる。自己分散カーボンブラックの具体例としては、以下商品名で、ＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴ２００、３００、３５２Ｋ、４００（以上、キャボット製）などを挙げることができる。

【００３３】

有機顔料の自己分散顔料としては、公知の有機顔料粒子の表面に親水性基を導入した、自己分散シアン顔料、自己分散マゼンタ顔料、自己分散イエロー顔料などを挙げることができる。自己分散シアン顔料の具体例としては、以下商品名で、ＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴ２５０Ｃ、４５０Ｃ、５５４Ｂ（以上、キャボット製）などを挙げることができる。自己分散マゼンタ顔料の具体例としては、以下商品名で、ＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴ２６０Ｍ、２６５Ｍ、４６５Ｍ、（以上、キャボット製）を挙げることができる。また、自己分散イエロー顔料の具体例としては、以下商品名で、ＣＡＢ－Ｏ－ＪＥＴ２７０Ｙ、４７０Ｙ、７４０Ｙ（以上、キャボット製）を挙げることができる。

【００３４】

記録される画像の発色性の観点から、自己分散顔料として、顔料の粒子表面にホスホン酸基が直接又は他の原子団を介して表面に結合したホスホン酸系自己分散顔料を用いることが好ましい。他の原子団（－Ｒ－）の炭素原子には、複数のホスホン酸基が結合していてもよい。具体的には、ビスホスホン酸基やトリホスホン酸基が結合した原子団が顔料粒子の表面に結合したホスホン酸系自己分散顔料を用いることが好ましい。なかでも、ビスホスホン酸基が結合した原子団が顔料粒子の表面に結合したホスホン酸系自己分散顔料を用いると、記録される画像の発色性が向上するために特に好ましい。

【００３５】

［顔料の分析方法］

インク中の顔料が自己分散顔料であるか否かについて検証するための分析方法としては、以下に示す方法を挙げることができる。まず、インクを酸析した後、遠心分離して沈殿物を採取する。なお、試料が顔料分散体である場合は、顔料分散体を酸析した後、沈殿物を採取する。次いで、採取した沈殿物をシャーレに取って水を流し込み、撹拌して再分散させる。１日放置後、シャーレに沈殿物が生ずることなく、顔料が分散していれば、自己

分散顔料であると判断することができる。
【００３６】
インク中の自己分散顔料がホスホン酸基を有するか否かについては、ＩＣＰ発光分析装置により分析することで検証することができる。具体的には、ＩＣＰ発光分析装置を使用して分析し、リン元素が確認されれば、自己分散顔料がホスホン酸基を有すると判断することができる。
【００３７】
［樹脂分散顔料］
樹脂分散顔料に含まれる樹脂分散剤としては、インクジェット用のインクに従来から用いられている樹脂分散剤を用いることができる。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定される、樹脂分散剤のポリスチレン換算の重量平均分子量は、１，０００以上３０，０００以下であることが好ましく、３，０００以上１５，０００以下であることがさらに好ましい。樹脂分散剤の酸価は、５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上３５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上２５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがさらに好ましい。酸価が上記の範囲内である樹脂分散剤を用いると、顔料の分散安定性及びインクの吐出安定性が向上する。樹脂分散剤の酸価は、電位差滴定により測定することができる。
【００３８】
インク中の樹脂分散剤の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、０．１質量％以上５．０質量％以下であることが好ましく、０．５質量％以上３．０質量％以下であることがさらに好ましい。また、インク中の顔料の含有量（質量％）は、樹脂分散剤の含有量（質量％）に対する質量比率で、３倍超であることが好ましく、３．３倍以上であることがさらに好ましく、４倍以上１０倍以下であることが特に好ましい。
【００３９】
また、インク中の顔料の含有量（質量％）は、樹脂粒子などの樹脂の含有量（質量％）に対する質量比率で、０．３倍以上５．０倍以下であることが好ましく、０．５倍以上２．０倍以下であることがさらに好ましい。
【００４０】
樹脂分散剤は、水溶性であることが好ましい。本発明における「樹脂が水溶性である」とは、酸価と当量のアルカリで樹脂を中和した場合に、水系媒体中で粒径を有しない状態となることを意味する。樹脂分散剤を調製する際に用いるモノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルナフタレン、α，β－エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、アクリルアミド、及びこれらの誘導体などを挙げることができる。これらのモノマーは、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。モノマーのうちの少なくとも１つは、親水性モノマーであることが好ましい。親水性モノマーとしては、アクリル酸及びメタクリル酸の少なくともいずれかを用いることが好ましい。特に、アクリル酸及びメタクリル酸のそれぞれに由来するユニットを有する共重合体を樹脂分散剤として用いることが好ましい。また、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体、及びこれらの塩などを用いることもできる。さらに、ロジン、シェラック、デンプンなどの天然樹脂を樹脂分散剤として用いてもよい。
【００４１】
［顔料が樹脂分散剤によって分散されているか否かの判断方法］
まず、インクを濃縮又は希釈して全固形分の含有量が１０質量％程度になるように調製した液体を用意する。次いで、この液体を１２，０００ｒｐｍで１時間遠心分離して、顔料を含有する沈降成分を回収する。なお、液相には、水溶性有機溶剤や分散に寄与しない樹脂などの成分が含まれている。そして、回収した沈降成分に樹脂が含まれている場合は、この樹脂（樹脂分散剤）によって顔料が分散されていたと判断することができる。なお、沈降成分に主成分として含まれている樹脂が、顔料の分散に寄与する樹脂分散剤であり、液層に主成分として含まれている樹脂が、顔料の分散に寄与しない、樹脂分散剤以外の

樹脂である。
【００４２】
＜樹脂＞
本発明のインクは、樹脂を含有する。樹脂は、インク粘度の観点から、樹脂粒子の状態でインクに含有されていることが好ましい。本発明における「樹脂粒子」とは、「水系媒体中に分散状態で存在しうる樹脂からなる粒子」を意味する。樹脂粒子としては、ポリウレタン樹脂粒子やアクリル樹脂粒子が好ましい。また、その分子構造中にエステル結合を含む樹脂からなる樹脂粒子を用いることが好ましい。
【００４３】
インク中の樹脂の含有量は、インク全質量を基準として、０．１質量％以上１５．０質量％以下であることが好ましく、１．０質量％以上８．０質量％以下であることがより好ましい。樹脂の含有量が上記範囲内であることで、画像の堅牢性とインクの吐出安定性をより向上させることができる。
【００４４】
樹脂粒子の５０％累積体積平均粒径（D_{50}）は、１ｎｍ以上２００ｎｍ以下であることが好ましく、１００ｎｍ以上２００ｎｍ以下であることがさらに好ましい。また、樹脂粒子の重量平均分子量は、ポリスチレン標準試料を使用し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定することができる。ＧＰＣの装置などは、例えば、以下に示すものを使用することができる。また、ポリスチレン標準試料としては、商品名「ＰＳ－１」、「ＰＳ－２」（Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｌａｂｏｒａｔｏｒｉｅｓ製）を用いることができる。
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）
【００４５】
［ポリウレタン樹脂粒子］
〔ポリウレタン樹脂粒子の物性〕
ＧＰＣにより測定されるポリウレタン樹脂粒子のポリスチレン換算の重量平均分子量は、５，０００以上１５０，０００以下であることが好ましく、８，０００以上１００，０００以下であることがさらに好ましい。ポリウレタン樹脂粒子の重量平均分子量が上記の範囲内であることで、画像の耐擦過性、インクの保存安定性及びインクの吐出安定性をより向上させることができる。
【００４６】
ポリウレタン樹脂粒子の酸価は、１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがさらに好ましい。また、ポリウレタン樹脂粒子のガラス転移温度（Ｔｇ）は、－８０℃以上であることが好ましく、－５０℃以上であることがさらに好ましい。また、ポリウレタン樹脂粒子のガラス転移温度（Ｔｇ）は、１２０℃以下であることが好ましく、１００℃以下であることがさらに好ましい。
【００４７】
〔ポリウレタン樹脂粒子の製造方法〕
ポリウレタン樹脂粒子は、従来、一般的に用いられている方法にしたがって製造することができる。例えば、以下の方法にしたがってポリウレタン樹脂を製造することができる。まず、酸基を有しないポリオールと、メチルエチルケトンなどの有機溶剤とを混合して十分に撹拌し、ポリオールを溶解させた後、ポリイソシアネート及び酸基を有するジオールを加えて反応させ、ウレタンプレポリマー溶液を得る。次いで、得られたウレタンプレポリマー溶液を中和した後、イオン交換水を添加し、ホモミキサーで高速撹拌して乳化させる。乳化後、鎖延長剤を加えて鎖延長反応すれば、ポリウレタン樹脂粒子を得ることができる。以下、ポリウレタン樹脂粒子を構成する材料について説明する。
【００４８】

（１）ポリイソシアネート

ポリウレタン樹脂粒子を構成するポリウレタン樹脂は、通常、ポリイソシアネートに由来するユニットを含む。本発明における「ポリイソシアネート」とは、２以上のイソシアネート基を有する化合物を意味する。ポリイソシアネートとしては、脂肪族ポリイソシアネート、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を挙げることができる。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の含有割合は、樹脂全体を基準として、１０．０質量％以上８０．０質量％以下であることが好ましい。

【００４９】

脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、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－ジイソシアネートを挙げることができる。脂環族ポリイソシアネートの具体例としては、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、ジシクロヘキシルメタン４，４’－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レンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサンを挙げることができる。芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、トリレンジイソシアネート、２，２’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジベンジルジイソシアネート、１，５－ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、１，３－フェニレンジイソシアネート、１，４－フェニレンジイソシアネートを挙げることができる。芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、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、α，α，α，α－テトラメチルキシリレンジイソシアネートを挙げることができる。これらのポリイソシアネートは、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。上記のポリイソシアネートのなかでも、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン４，４’－ジイソシアネートが好ましい。

【００５０】

（２）酸基を有しないポリオール

ポリウレタン樹脂粒子を構成するポリウレタン樹脂は、酸基を有しないポリオールに由来するユニットを含むことが好ましい。ポリウレタン樹脂中の酸基を有しないポリオールに由来するユニットの含有割合は、ポリウレタン樹脂全体を基準として、０．１質量％以上８０．０質量％以下であることが好ましい。

【００５１】

酸基を有しないポリオールとしては、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などを挙げることができる。酸基を有さないポリオールの炭素数は、１３以上２５０以下であることが好ましい。ＧＰＣにより測定される、酸基を有しないポリオールのポリスチレン換算の数平均分子量は、６００以上４，０００以下であることが好ましい。

【００５２】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、酸成分と、ポリアルキレングリコール、２価アルコール、又は３価以上の多価アルコールとのエステルを挙げることができる。酸成分としては、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸などを挙げることができる。芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、オルトフタル酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、２，５－ナフタレンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸などを挙げることができる。脂環族ジカルボン酸としては、上記の芳香族ジカルボン酸の水素添加物などを挙げることができる。脂肪族ジカルボン酸としては、マロン酸、琥珀酸、酒石酸、シ

ュウ酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、アルキル琥珀酸、リノレイン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸などを挙げることができる。また、これらの酸成分の酸無水物、アルキルエステル、又は酸ハライドなどの反応性誘導体も、ポリエステルポリオールを構成する酸成分として用いることができる。これらの酸成分は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００５３】

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、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を挙げることができる。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を挙げることができる。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を挙げることができる。これらのポリエステルポリオールは、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００５４】

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を挙げることができる。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、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を挙げることができる。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を挙げることができる。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を挙げることができる。アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、α－オレフィンオキサイドなどを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、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００５５】

ポリカーボネートジオールとしては、従来公知の方法で製造されるポリカーボネートジオールを用いることができる。例えば、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネートなどのカーボネート成分又はホスゲンと、脂肪族ジオール成分とを反応させて得られるポリカーボネートジオールを用いることができる。これらのポリカーボネートジオールは、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００５６】

上記の酸基を有しないポリオールのなかでも、ポリエーテルポリオールを用いることが好ましい。ポリエーテルポリオールを用いて製造したポリウレタン樹脂粒子を使用すると、形成される樹脂膜が適度な柔軟性を有するため、画像の耐擦過性をさらに向上させることができる。また、ポリエーテルポリオールは比較的親水性が高いため、インクの吐出安定性を向上させることができる。ポリエーテルポリオールのなかでも、ポリプロピレングリコールが特に好ましい。

【００５７】

（３）酸基を有するジオール

ポリウレタン樹脂粒子を構成するポリウレタン樹脂は、酸基を有するジオールに由来するユニットを含むことが好ましい。本発明における「酸基を有するジオール」とは、カル

ボキシル基、スルホン酸基、及びリン酸基などの酸基を有するジオールを意味する。酸基を有するジオールは、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の形態で用いてもよい。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やジメチロールブタン酸を用いることが好ましい。これらの酸基を有するジオールは、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。ポリウレタン樹脂中の酸基を有するジオールに由来するユニットの含有割合は、ポリウレタン樹脂全体を基準として、５．０質量％以上４０．０質量％以下であることが好ましい。

【００５８】

（４）鎖延長剤

ポリウレタン樹脂粒子を製造する際に鎖延長剤を使用してもよい。鎖延長剤は、ウレタンプレポリマー中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しうる化合物である。鎖延長剤の具体例としては、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を挙げることができる。

【００５９】

鎖延長剤の具体例として、さらに、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－ヘキサンジオール、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－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、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を挙げることができる。これらの鎖延長剤は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００６０】

［アクリル樹脂粒子］

〔アクリル樹脂粒子の物性〕

ＧＰＣにより測定されるアクリル樹脂粒子のポリスチレン換算の重量平均分子量は、１００，０００以上３，０００，０００以下であることが好ましく、３００，０００以上１，０００，０００以下であることがさらに好ましい。アクリル樹脂粒子の重量平均分子量が上記範囲内であることで、画像の耐擦過性、インクの保存安定性及びインクの吐出安定性をより向上させることができる。

【００６１】

アクリル樹脂粒子の酸価は、１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、２５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上１４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがさらに好ましい。アクリル樹脂粒子のガラス転移温度（Ｔｇ）は、－２０℃以上であることが好ましく、－１０℃以上であることがさらに好ましく、２５℃以上であることが特に好ましい。また、アクリル樹脂粒子のガラス転移温度（Ｔｇ）は、１２０℃以下であることが好ましく、１００℃以下であることがさらに好ましい。

【００６２】

〔アクリル樹脂粒子に用いるモノマー〕

アクリル樹脂粒子を構成するアクリル樹脂を得るために用いるモノマーとしては、（メタ）アクリル系モノマーを挙げることができる。（メタ）アクリル系モノマーの具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル

（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル；アクリル酸、メタクリル酸などの（メタ）アクリル酸を挙げることができる。アクリル樹脂は、（メタ）アクリル系モノマーの単重合体であってもよく、（メタ）アクリル系モノマーとその他のモノマーとの共重合体であってもよい。その他のモノマーとしては、例えば、ビニルエステル類、オレフィン類、スチレン類、クロトン類、イタコン類、マレイン酸類、フマル酸類、アクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルケトン類、グリシジルエステル類、不飽和ニトリル類などを挙げることができる。アクリル樹脂が共重合体である場合、共重合体中の（メタ）アクリル系モノマーに由来するユニットの含有割合は、共重合体全体を基準として、６０モル％以上であることが好ましい。なお、顔料として自己分散顔料を用いる場合には、その分子構造中にエステル結合を含む樹脂からなる樹脂粒子を用いることが好ましい。

【００６３】

（水）

本発明のインクは、水を含有する水性インクである。水としては脱イオン水（イオン交換水）を用いることが好ましい。インク中の水の含有量は、インク全質量を基準として、５０質量％以上９０質量％以下であることが好ましい。

【００６４】

（水溶性有機溶剤）

本発明のインクは、水溶性有機溶剤を含有する。本発明における「水溶性有機溶剤」とは、「２０℃の水への溶解度が５００ｇ／Ｌ以上である有機溶剤」を意味する。水溶性有機溶剤としては、インクに使用可能な公知の水溶性有機溶剤をいずれも用いることができる。水溶性有機溶剤の具体例としては、アルコール類、グリコール類、アルキレングリコール類、ポリエチレングリコール類、含窒素化合物類、含硫黄化合物類などを挙げることができる。これらの水溶性有機溶剤は、１種単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。インクの粘度調整の観点から、グリセリン、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、重量平均分子量１０，０００以下のポリエチレングリコール、１，３－プロパンジオール、ジグリセロールを用いることが好ましい。さらには、ポリエチレングリコール及びグリセリンを用いることが好ましい。ポリエチレングリコールの数平均分子量は、４００以上２，０００以下であることが好ましい。インク中における水溶性有機溶剤の含有量は、インク全質量を基準として、５０質量％以下であることが好ましく、５質量％以上４５質量％以下であることがさらに好ましい。

【００６５】

（界面活性剤）

本発明のインクは、さらに界面活性剤を含有することが好ましい。界面活性剤を含有させることで、インクの吐出安定性や記録媒体上でのインクのドットの広がりやすさをより向上させることができる。界面活性剤としては、従来公知の界面活性剤をいずれも用いることができる。なかでも、ノニオン性界面活性剤が好ましい。ノニオン性界面活性剤のなかでも、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、アセチレングリコールなどのエチレンオキサイド付加物、フッ素系界面活性剤、及びシリコン系界面活性剤が好ましい。

【００６６】

インク中の界面活性剤の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、０．１質量％以上３．０質量％以下であることが好ましく、０．５質量％以上１．５質量％以下であることがさらに好ましい。界面活性剤の含有量が上記の範囲内であることで、インクの吐出の安定性や記録媒体上でのインクのドットの拡がりやすさをより向上させることができる。

【００６７】

（添加剤）

本発明のインクは、必要に応じて、上記の界面活性剤以外の界面活性剤、ｐＨ調整剤、表面滑り剤、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。
【００６８】
ｐＨ調整剤としては、緩衝能を有するアミン化合物を用いることが好ましい。緩衝能を有するアミン化合物としては、Ｎ－ブチルジエタノールアミンなどを挙げることができる。また、表面滑り剤としては、フッ素系界面活性剤やポリエチレンワックスなどを用いることができる。
【００６９】
＜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備える。そして、このインク収容部に、上記で説明した本発明のインクが収容されている。インク収容部としては、例えば、液体のインクを収容するインク収容室と、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と、を有するものを挙げることができる。また、液体のインクを収容するインク収容室を備えず、インク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を備えたインクカートリッジであってもよい。さらに、インク収容部と、記録ヘッドと、を備えた形態のインクカートリッジであってもよい。
【００７０】
＜画像記録方法＞
本発明の画像記録方法は、上記で説明した本発明のインクを記録媒体に付与するインク付与工程を有する。また、本発明の画像記録方法は、さらに、記録媒体を搬送する搬送工程と、インクが付与された記録媒体を加熱する加熱工程と、を有することが好ましい。
【００７１】
図１は、本発明の画像記録方法に用いる画像記録装置の一例を示す模式図である。図１に示す画像記録装置においては、ロール状に巻かれた記録媒体を使用し、画像を記録した記録媒体を、再度ロール状に巻き取る形態が示されている。すなわち、図１に示す画像記録装置は、記録媒体供給手段１と、インク付与手段２と、加熱手段３と、記録媒体回収手段４と、を備える。記録媒体供給手段１は、ロール状に巻かれた記録媒体を保持して供給するためのユニットである。インク付与手段２は、記録媒体供給手段１から送出された記録媒体にインクを付与するためのユニットである。加熱手段３は、インクが付与された記録媒体を加熱するためのユニットである。そして、記録媒体回収手段４は、インクが付与されて画像が記録された記録媒体を巻き取るためのユニットである。記録媒体は、ローラー対やベルトなどの搬送部材を含む搬送手段により、図１中の実線で示した搬送経路に沿って搬送され、各ユニットにおいて処理される。なお、記録媒体回収手段４でロール状に巻き取された記録媒体を別の装置などに供給し、記録媒体を所望の大きさに切断したり、製本したりするなどの処理を行ってもよい。
【００７２】
搬送工程における記録媒体の搬送速度は、５０ｍ／分以上であることが好ましく、１００ｍ／分以上であることが好ましい。また、乾燥性などの観点から、１色当たりのインクの打ち込み量は、１．０ｍｇ／ｃｍ^{2}以下であることが好ましく、０．８ｍｇ／ｃｍ^{2}以下であることがさらに好ましい。
【００７３】
記録媒体には、搬送時に適度な張力が付与されていることが好ましい。すなわち、画像記録装置は、記録媒体に張力を付与する張力付与手段をさらに備えることが好ましい。具体的には、記録媒体供給手段１と記録媒体回収手段４との間の搬送経路において、記録媒体に張力を付与する張力付与部や、記録媒体に付与される張力を調整する張力調整部などを設ければよい。記録媒体に張力が付与されると、インク中の水による、記録媒体を構成する繊維の膨潤が抑制される。記録媒体を構成する繊維が膨潤すると、繊維間の空隙が増加してインクの浸透速度が上昇する。しかし、インクの浸透速度が上昇すると、インクは記録媒体の表面と直交する方向に深く浸透しやすくなるため、画像の光学濃度が不足する場合がある。これに対して、記録媒体に張力を付与すると記録媒体を構成する繊維の膨潤

が抑制されるため、インクの浸透速度の上昇による画像の光学濃度の低下を抑制することができる。

【００７４】

記録媒体に付与する張力は、２０Ｎ／ｍ以上とすることが好ましく、３０Ｎ／ｍ以上とすることがさらに好ましく、４０Ｎ／ｍ以上１００Ｎ／ｍ以下とすることが特に好ましい。記録媒体に付与する張力を２０Ｎ／ｍ以上とすることで、インク中の水による、記録媒体を構成する繊維の膨潤をより効率的に抑制することができる。

【００７５】

（インク付与工程）

インク付与工程は、記録媒体にインクを付与する工程である。記録媒体にインクを付与する方式としては、インクジェット方式を採用することが好ましい。すなわち、本発明の画像記録方法は、インクジェット記録方法であることが好ましい。インクジェット方式としては、サーマルインクジェット方式であっても、ピエゾインクジェット方式であってもよい。サーマルインクジェット方式は、インクに熱エネルギーを付与して記録ヘッドの吐出口からインクを吐出させる方式である。また、ピエゾインクジェット方式は、ピエゾ素子を用いて記録ヘッドの吐出口からインクを吐出させる方式である。本発明の画像記録方法においては、樹脂粒子を含有するとともに、固形分濃度が比較的高いインクを用いることから、インクの吐出安定性の観点で、ピエゾインクジェット方式によってインクを記録媒体に付与することが好ましい。

【００７６】

記録ヘッドは、シリアルタイプの記録ヘッドであっても、フルラインタイプの記録ヘッドであってもよい。シリアルタイプの記録ヘッドは、記録媒体の搬送方向と交差する方向に記録ヘッドを走査して画像を記録する記録ヘッドである。また、フルラインタイプの記録ヘッドは、複数のノズルが記録媒体の最大幅をカバーする範囲に配列された記録ヘッドである。より高速に画像を記録できることから、フルラインタイプのインクジェット記録ヘッドを使用することが好ましい。フルラインタイプのインクジェット記録ヘッドは、記録媒体の搬送方向に対して直行する方向にノズル列が配列されたものであることが好ましい。また、フルラインタイプのインクジェット記録ヘッドは、通常、インクの色ごとに複数設けられているとともに、それぞれの記録ヘッドが記録媒体の搬送方向に沿って順に平行に配列されていることが好ましい。

【００７７】

（加熱工程）

加熱工程は、インクが付与された記録媒体の表面温度が７０℃以上となるように加熱する工程である。本発明における「インクが付与された記録媒体の表面温度」とは、インクが記録媒体に付与された時点を０秒とした場合に、０．５秒搬送された位置における記録媒体の表面温度を意味する。例えば、記録媒体の搬送速度を「Ｖ」ｍ／分と仮定する。このように仮定した場合、記録媒体におけるインクの付与領域Ｘが、インクが付与された位置から搬送方向に沿って「（Ｖ×０．５）／６０」ｍ移動した位置における付与領域Ｘの表面温度を測定すればよい。なお、フルラインタイプのインクジェット記録ヘッドの場合における「インクが付与された位置」とは、記録ヘッドの直下の位置を意味する。後述する実施例においては、非接触赤外温度計デジタル放射温度センサー（商品名「ＦＴ－Ｈ２０」、キーエンス製）を使用し、記録媒体の表面から概ね垂直方向に１０ｃｍ離れた位置から記録媒体の表面温度を測定した。

【００７８】

加熱工程においては、インクが付与された記録媒体の表面温度が８０℃以上となるように加熱することが好ましい。また、記録媒体が熱によって変形することを防止する観点から、表面温度が１４０℃以下となるように加熱することが好ましい。記録媒体を加熱する方法としては、ヒーターを設けて記録媒体の表面側（インクが付与される側）から加熱する方法、裏面側から加熱する方法、及び両面を加熱する方法などを挙げることができる。

【００７９】

インクの付与前から付与後にかけて連続して記録媒体を加熱してもよい。インクの付与前は、記録媒体が加熱されていない、又は表面温度７０℃未満に加熱されていることが好ましく、６０℃以下に加熱されていることがさらに好ましく、４０℃以下に加熱されていることが特に好ましい。

【００８０】

記録媒体を加熱する際には、例えば、加圧ローラーなどを使用して記録媒体を加圧してもよい。記録媒体を加圧することで、画像の定着性を向上させることができる。記録媒体を加圧する際には、加熱工程のすべての過程にわたって加圧しなくてもよく、加熱工程の一部の過程でのみ加圧してもよい。また、記録媒体を多段階で加圧してもよく、加熱工程の後にさらに加圧工程を有していてもよい。

【００８１】

（記録媒体）

記録媒体としては、従来、一般的に用いられている記録媒体をいずれも使用することができる。なかでも、記録媒体の水の吸収係数Ｋａは、０．１ｍＬ・m^{-2}・$ms^{-1/2}$以上であることが好ましく、０．２ｍＬ・m^{-2}・$ms^{-1/2}$以上であることがさらに好ましく、０．３ｍＬ・m^{-2}・$ms^{-1/2}$以上であることが特に好ましい。記録媒体の水の吸収係数Ｋａを導出する方法としては、ＪＡＰＡＮ　ＴＡＰＰＩ紙パルプ試験方法Ｎｏ．５１の「紙及び板紙の液体吸収性試験方法」に記載されたブリストー法を用いる。ブリストー法については多くの市販図書に説明があるため、詳細な説明は省略するが、濡れ時間Ｔｗ及び粗さ指数Ｖｒ（ｍＬ／m^2）により、吸収係数Ｋａ（ｍＬ・m^{-2}・$ms^{-1/2}$）が定義される。図２は、記録媒体の水の吸収係数Ｋａを説明する吸収曲線の一例を示す図である。図２に示す吸収曲線は、液体が記録媒体に接触した後、濡れ時間Ｔｗを経て記録媒体の内部への浸透が始まるという浸透モデルに基づく。濡れ時間Ｔｗ後における直線の傾きが吸収係数Ｋａである。この吸収係数Ｋａは、記録媒体の内部への液体の浸透速度に対応する。濡れ時間Ｔｗは、図２に示すように、吸収係数Ｋａを算出するための最小二乗法による近似直線Ａと、液体の転移量Ｖ及び粗さ指数Ｖｒで表される「Ｖ＝Ｖｒ」の直線Ｂとの交点ＡＢを求め、この交点ＡＢまでの時間として算出される。なお、記録媒体に浸透させる液体（水）の温度は２５℃とする。すなわち、本発明における水の吸収係数Ｋａは、２５℃の水の吸収係数Ｋａである。

【００８２】

記録媒体としては、白色度や不透明度を向上させる目的で、カオリン、タルクなどの鉱物；炭酸カルシウム、二酸化チタン、シリカなどの填料がその表面に付与された記録媒体を使用することが好ましい。なかでも、炭酸カルシウムはカオリンやタルクよりも白色度が高く、二酸化チタンやシリカなどよりも安価であるために好ましい。本発明の画像記録方法で用いる記録媒体中のカルシウムの含有量は、水素以外のすべての元素の合計を基準として、１質量％以上５質量％以下であることが好ましい。

【００８３】

記録媒体は、所望のサイズに予めカットされたものであってもよく、ロール状に巻かれた長尺であって、画像記録後に所望のサイズにカットされるものであってもよい。なかでも、張力を付与しやすいため、ロール状に巻かれた長尺の記録媒体を用いることが好ましい。

【実施例】

【００８４】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。なお、成分量の記載について「部」及び「％」とあるのは、特に断りのない限り質量基準である。

【００８５】

＜顔料分散体の調整＞

（自己分散顔料液１（ＳＤＰ１））

ピグメントイエロー２０．０ｇ、（（４－アミノベンゾイルアミノ）－メタン－１，１

－ジイル）ビスホスホン酸のナトリウム塩７４、７．０ｍｍｏｌ、硝酸２０．０ｍｍｏｌ、及び純水２００．０ｍＬを混合した。シルヴァーソン混合機を用いて、室温、６，０００ｒｐｍで３０分混合して混合物を得た。得られた混合物に、少量の水に溶解させた亜硝酸ナトリウム２０．０ｍｍｏｌをゆっくり添加した。亜硝酸ナトリウムの混合によって混合物の温度は６０℃に達し、この状態で１時間反応させた。その後、水酸化ナトリウム水溶液を添加して混合物のｐＨを１０に調整した。３０分後、純水２０．０ｍＬを加え、スペクトラムメンブランを用いてダイアフィルトレーションした後、顔料固形分の濃度を調整して、顔料の含有量が１５．０％の自己分散顔料分散液１（ＳＤＰ１）を得た。ＳＤＰ１には、顔料粒子の表面にカウンターイオンがナトリウムである（（４－アミノベンゾイルアミノ）－メタン－１，１－ジイル）ビスホスホン酸基が結合した自己分散顔料が含まれていた。

【００８６】

（樹脂分散顔料液１（ＲＤＰ１））

機械的撹拌装置を備えた５００ｍＬナスフラスコを超音波発生装置の槽内に入れた。このナスフラスコ中に、ビニル樹脂（酸価８０ｍｇＫＯＨ／ｇ）２．５ｇ、及びテトラヒドロフラン１２０ｍＬを入れ、超音波をかけながら内容物を撹拌した。また、別の容器に、ピグメントイエロー７４　１０ｇ、及びテトラヒドロフラン１２０ｍＬを入れた。顔料粒子の表面が溶媒で十分濡れるまで遊星式撹拌機（クラボウ製）を使用して混合した後、内容物を上記のナスフラスコ中に添加して混合した。ビニル樹脂の中和率が１００％となるまで水酸化カリウム水溶液を滴下注入して転相させた後、６０分間プレミキシングした。その後、微粒化装置（商品名「ナノマイザー　ＮＭ２－Ｌ２００ＡＲ」、吉田機械興業製）を使用して２時間分散させて分散液を得た。ロータリエバポレータを使用して得られた分散液からテトラヒドロフランを留去し、濃度調整して、顔料の含有量が１５％の樹脂分散顔料液１（ＲＤＰ１）を得た。

【００８７】

（樹脂分散顔料分散液１（ＲＤＰ２））

ビニル樹脂の量を１０ｇとしたこと以外は、前述のＲＤＰ１の場合と同様にして、顔料の含有量が１５％の樹脂分散顔料液２（ＲＤＰ２）を得た。

【００８８】

＜樹脂の調製＞

（アクリル樹脂粒子１（ＡＣＰ１））

アクリル酸エチル１００部、メタクリル酸メチル９部、メタクリル酸エチル５部、アクリル酸０．５部、及びメタクリル酸０．５部を含有する単量体混合物を調製した。撹拌装置、温度調節器、及び還流式冷却器を備えたフラスコ内に、水４０部及び重合開始剤として過硫酸ナトリウム０．４部を入れ、７０℃に昇温した。このフラスコ内に、単量体混合物１１５部、分子量調節剤としてｎ－ブチルメルカプタン０．０２部、乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム１部、及び水６０部を添加し、撹拌して乳化させてプレエマルジョンを調製した。調製したプレエマルジョンをフラスコから取り出した。取り出したプレエマルジョンの全量を、８０℃に調温した別のフラスコ内に３時間かけて連続的に供給及び撹拌した。その後、８０℃で２時間半撹拌して重合反応させて、アクリル樹脂粒子１（ＡＣＰ１）を含有する固形分濃度４０％の分散液を得た。得られた分散液中のＡＣＰ１の数平均粒子径は８０ｎｍであった。

【００８９】

（アクリル樹脂粒子２（ＡＣＰ２））

アクリル酸エチルに代えて、アクリル酸２－エチルヘキシルを用いたこと以外は、前述のＡＣＰ１の場合と同様にして、アクリル樹脂粒子２（ＡＣＰ２）を含有する固形分濃度４０％の分散液を得た。得られた分散液中のＡＣＰ２の数平均粒子径は１２０ｎｍであった。

【００９０】

（アクリル樹脂粒子３（ＡＣＰ３））

アクリル酸メチル５０部、アクリル酸エチル５０部、メタクリル酸ブチル１０部、メタクリル酸メチル４部、アクリル酸０．５部、及びメタクリル酸０．５部を単量体として用いた。このこと以外は、前述のＡＣＰ１の場合と同様にして、アクリル樹脂粒子３（ＡＣＰ３）を含有する固形分濃度４０％の分散液を得た。得られた分散液中のＡＣＰ３の数平均粒子径は１００ｎｍであった。

【００９１】

（アクリル樹脂粒子４（ＡＣＰ４））

３００ｍＬの４つ口フラスコに、スチレン１０部、ｎ－ブチルアクリレート５４部、メタクリル酸メチル２４部、アクリル酸２－エチルヘキシル５３部、及び蒸留水１００ｇを入れた。このフラスコに、撹拌シール、撹拌棒、還流冷却管、セプタムラバー、及び窒素導入管を取り付け、７０℃の恒温槽中、３００ｒｐｍで内容物を撹拌しながら１時間窒素置換した。蒸留水１００ｇに溶解させた過硫酸カリウム（Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ製）をシリンジにてフラスコ内に注入し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー及びＮＭＲで重合状況をモニタリングしながら重合して重合反応物を得た。得られた重合反応物を遠心分離した後、蒸留水中に再分散させる工程を繰り返して、樹脂粒子を精製した。その後、エバポレータを用いて濃縮し、アクリル樹脂粒子４（ＡＣＰ４）を含有する固形分濃度４０％の分散液を得た。得られた分散液中のＡＣＰ４の数平均粒子径は７４ｎｍであった。

【００９２】

（アクリル樹脂粒子５（ＡＣＰ５））

５００ｍＬの４つ口フラスコを用いるとともに、スチレン１００部、ｎ－ブチルアクリレート５４部、メタクリル酸ブチル２４部、アクリル酸２－エチルヘキシル５３部、及び蒸留水２００ｇを用いた。これらのこと以外は、前述のＡＣＰ４の場合と同様にして、アクリル樹脂粒子５（ＡＣＰ５）を含有する固形分濃度４０％の分散液を得た。得られた分散液中のＡＣＰ５の数平均粒子径は１１１ｎｍであった。

【００９３】

（アクリル樹脂粒子６（ＡＣＰ６））

５００ｍＬの４つ口フラスコを用いるとともに、α－メチルスチレン８０部、ｎ－ブチルアクリレート５０部、メタクリル酸エチル３４部、アクリル酸２－エチルヘキシル６０部、及び蒸留水２００ｇを用いた。これらのこと以外は、前述のＡＣＰ４の場合と同様にして、アクリル樹脂粒子６（ＡＣＰ６）を含有する固形分濃度４０％の分散液を得た。得られた分散液中のＡＣＰ６の数平均粒子径は１２１ｎｍであった。

【００９４】

（ウレタン樹脂粒子１～３（ＰＵ－１～３））

特表２０１３－５２７２６７号公報の実施例の記載を参考にして、以下の手順にしたがってウレタン樹脂粒子を調製した。

【００９５】

［プレポリマー合成ステップ］

表１に示す種類及び量の各成分、及び１滴の触媒を、乾燥窒素のブランケット下、９３～９９℃で混合しながら１．５時間反応させた。触媒としては、商品名「ＦＡＳＣＡＴ（登録商標）２００３」（２－エチルヘキサン酸及びオクタン酸第１スズ、ＰＭＣ　ＯＲＧＡＮＯＭＥＴＡＬＬＩＣＳ製）を用いた。反応後、溶媒（ＮＭＰ）及び酸（ＤＭＰＡ）を反応器に充填し、ＮＣＯ：ＯＨ比（モル比）が２：１となるように、さらに１時間反応させてプレポリマー１～３をそれぞれ得た。プレポリマーにおける残留イソシアネート（ＮＣＯ）の量は、ジブチルアミン（ＤＢＡ）及び１Ｍ　ＨＣｌを用いて滴定した。得られた混合物を５４℃に冷却し、中和剤を充填した。１５分混合した後、以下に示すプレポリマー分散ステップでプレポリマーを水中に分散させた。なお、表１中の略号の意味を以下に示す。

「Ｈ１２ＭＤＩ」：１，１’－メチレンビス－（４－イソシアナトシクロヘキサン）（Ｄｅｓｍｏｄｕｒ　Ｗ＝Ｂａｙｅｒ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ製）

「ＨＮＡ」：１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、及びアジピン酸から得られたポリエステルジオール
「ＤＭＰＡ」ジメチロールプロピオン酸
「ＮＭＰ」：１－メチル－２－ピロリドン
「ＴＥＡ」：トリエチルアミン

【００９６】

表1

量(部)	プレポリマー1	プレポリマー2	プレポリマー3
H12MDI	39	37	44.8
HNA	57	59	50.2
DMPA	4	4	4.9
NMP	18	10	23
TEA	2.6	2.6	4.1

【００９７】

［プレポリマー分散ステップ及びウレタン樹脂粒子生成ステップ］

表２に示す量のプレポリマーを、室温条件下、脱イオン水に約１０分間混合しながら充填して、ＮＣＯ末端ポリウレタンプレポリマーを形成した。２０分間混合した後、表２に示す量のヒドラジン水溶液（Ｈｄｙ）エキステンダーとして添加し、ウレタン樹脂粒子１～３（ＰＵ１～３）をそれぞれ含有する分散液を得た。

【００９８】

表2

量(g)	PU-1	PU-2	PU-3
プレポリマー1	600		
プレポリマー2		600	
プレポリマー3			600
水	748.5	915	763
Hdy	26.3	28.9	31.7

【００９９】

（ウレタン樹脂粒子４（ＰＵ－４））

還流冷却管、窒素導入管、温度計、及び撹拌機を備えた４つ口フラスコを用意した。このフラスコに、イソホロンジイソシアネート（バイエル製）１７０ｇ、ポリエチレングリコール（キシダ化学、数平均分子量１０００）３１０ｇ、ジメチロールプロピオン酸（日本化成製）７２ｇ、及びアセトニトリル２５０ｇを入れた。窒素雰囲気下、反応液温度を７５℃に調整し、反応触媒としてオクチル酸第１錫（ＡＰＩコーポレーション製）微量を加え、反応率９９％以上となるまで６時間反応させた。４０℃まで冷却した後、トリエチルアミン５９．５ｇを加えて十分に撹拌して中和した。水６５０ｇを添加して撹拌した後、減圧下、アセトニトリル及び水の一部を除去して、ウレタン樹脂粒子４（ＰＵ－４）を含有する固形分濃度３０％の分散液を得た。ＰＵ－４を構成するウレタン樹脂の重量平均分子量は１０，０００であった。

【０１００】

＜インクの調製＞

各成分を表３－１～３－３及び４に記載の量（％）となるように混合した。なお、合計１００％となるように水を添加した。十分撹拌して分散させた後、ガラスフィルター（商品名「ＡＰ２０」、ＭＩＬＬＩＰＯＲＥ製）でろ過して、各インク（インク１～４４）を

調製した。表３－１～３－３及び４中の「顔料の量（％）」及び「樹脂の量（％）」は、それぞれ、インク中における「顔料の固形分の量（％）」及び「樹脂の固形分の量（％）」を意味する。表３－１～３－３及び４中の略称は以下の通りである。

【０１０１】

［顔料］

「ＣＯＪ４００Ｋ」：ブラック自己分散顔料、商品名「キャボジェット４００」（キャボット製）

「ＣＯＪ４５０Ｃ」：シアン自己分散顔料、商品名「キャボジェット４５０Ｃ」（キャボット製）

「ＣＯＪ４６５Ｍ」：マゼンタ自己分散顔料、商品名「キャボジェット４６５Ｍ」（キャボット製）

「ＣＯＪ４８０Ｖ」：マゼンタ自己分散顔料、商品名「キャボジェット４８０Ｖ」（キャボット製）

「ＣＯＪ４７０Ｙ」：イエロー自己分散顔料、商品名「キャボジェット４７０Ｙ」（キャボット製）

「ＣＯＪ２７０Ｙ」：ブラック自己分散顔料、商品名「キャボジェット２７０Ｙ」（キャボット製）

【０１０２】

［樹脂］

「ＡＣ－２７１４」：アクリル樹脂粒子（アルバーディンク製）

「ＭＡＣ３４」：アクリル樹脂粒子（アルバーディンク社製）

「ＡＰＵ１０６１０」：アクリル／ポリエステル／ポリカーボネート／ポリウレタン樹脂粒子（アルバーディンク製）

「Ｕ１９９ＶＰ」：ポリエステルポリウレタン樹脂粒子（アルバーディンク製）

「Ｕ４０００ＶＰ」：脂肪族系ポリウレタン樹脂粒子（アルバーディンク製）

「ＣＲ７２８」：アクリル樹脂粒子（ルブリゾール製）

「ＪＣ５３２Ｊ」：アクリル－スチレン樹脂粒子（ＢＡＳＦ製）

「Ａ６６２」：アクリル－スチレン樹脂粒子（ＤＳＭ製）

「Ｒ４０００」：ポリウレタン樹脂粒子（ＤＳＭ製）

【０１０３】

［水溶性有機溶剤］

「Ｇｌｙ」：グリセリン

「ＤＥＧ」：ジエチレングリコール

「２－Ｐｙ」：２－ピロリドン

「ＰＥＧ４００」：ポリエチレングリコール（数平均分子量４００）

「ＰＥＧ８００」：ポリエチレングリコール（数平均分子量８００）

「１，３－ＰＤ」：１，３－プロパンジオール

「ＴＥＧ」：トリエチレングリコール

「１，２－ＨＤ」：１，２－ヘキサンジオール

【０１０４】

［界面活性剤］

「ＡＥ１００」：商品名「アセチレノールＥ１００」（川研ファインケミカル製）

「ＡＥ６０」：商品名「アセチレノールＥ６０」（川研ファインケミカル製）

「ＡＥ４０」：商品名「アセチレノールＥ４０」（川研ファインケミカル製）

「Ｄ８００」：商品名「ダイノール８００」（エアプロダクツ製）

「Ｄ６０４」：商品名「ダイノール６０４」（エアプロダクツ製）

「Ｅ１０４Ｐ」：商品名「エマルゲン１０４Ｐ」（花王製）

「Ｆ４４４」：商品名「メガファックＦ－４４４」（ＤＩＣ製）

【０１０５】

［添加剤］

「ＫＨＣＯ$_3$」：炭酸水素カリウム無水和物
「ＦＳ－６４」：イオン性フッ素系界面活性剤（デュポン製）
「ＷＡＸ」：ＰＥワックスエマルション（商品名「ＡＱＵＡＣＥＲ　５３１」、ＢＹＫ製）

【０１０６】
＜凝集速度の測定＞
前述の「凝集速度の測定方法」にしたがって、高温保存前後のインクを用いて調製した第１の液体中の固形分の凝集速度（凝集速度（１））、及び第２の液体中の固形分の凝集速度（凝集速度（２））を測定した。すなわち、５００倍に希釈したインクに、所定濃度となる量の塩化カルシウム溶液を添加して混合した後、顔料粒径の測定を直ちに開始した。顔料粒径は、２秒間隔で９００秒間測定した。また、顔料粒径の測定装置としては、濃厚系粒径アナライザー（商品名「ＦＰＡＲ－１０００」、大塚電子製）を使用した。測定終了後、粒径変化の初期の傾きを求め、凝集速度とした。測定した凝集速度（１）（ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ）及び凝集速度（２）（ｎｍ／ｓｅｃｏｎｄ）を表３－１～３－３及び４に示す。なお、表４中、比較例１０及び１２の「凝集速度（２）」の欄における「凝集」とは、６０℃で２週間保存後のインク中に固形分（沈殿）が生じており、凝集速度を測定できなかったことを意味する。また、実施例１、比較例１及び比較例６のインクを６０℃で２週間保存する前（初期）に測定した塩化カルシウム濃度と凝集速度の関係を示すグラフを図３に示す。さらに、実施例１、比較例１及び比較例６のインクを６０℃で２週間保存後（保存後）に測定した塩化カルシウム濃度と凝集速度の関係を示すグラフを表４に示す。

【０１０７】

表3－1：インクの組成

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
インク		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
顔料	SDP1	5	7	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	COJ400K												
	COJ450C												
	COJ465M												
	COJ480V												
	COJ470Y												
	COJ270Y												
	RDP1												
樹脂	ACP1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	8		
	ACP2											5	
	ACP3												5
	ACP4												
	PU-1												
	PU-2												
	PU-3												
	AC-2714												
	MAC34												
	APU10610												
	U199VP												
	U4000VP												
	CR728												
水溶性有機溶剤	Gly	15	15	20	20	20	15	15	15	15	15	15	15
	DEG	5	5				5	5	5	5	5		5
	2-Py											5	
	PEG400			10									
	PEG800	6	3				6	6	6	6	3	6	6
	1,3-PD				7								
	TEG					6							
	1,2-HD											1	1
界面活性剤	AE100	1									1		
	AE60											1	
	AE40												1
	D800		1						1	1			
	D604			1	1	1							
	E104P						1						
	F444							1					
添加剤	$KHCO_3$												
	FS-64								0.1				
	WAX									0.5			
主媒体	水	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残
凝集速度(1)(nm/second)		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
凝集速度(2)(nm/second)		>3.0	>3.0	>3.0	>3.0	>3.0	>3.0	>3.0	>3.0	>3.0	>3.0	>3.0	>3.0

【０１０８】

表3－2:インクの組成

		実施例											
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
インク		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
顔料	SDP1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
	COJ400K											5	
	COJ450C												5
	COJ465M												
	COJ480V												
	COJ470Y												
	COJ270Y												
	RDP1												
樹脂	ACP1											5	5
	ACP2												
	ACP3												
	ACP4	5											
	PU-1		5										
	PU-2			5									
	PU-3				5								
	AC-2714					5							
	MAC34						5						
	APU10610							5					
	U199VP								5				
	U4000VP									5			
	CR728										5		
水溶性有機溶剤	Gly	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	DEG	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	2-Py												
	PEG400												
	PEG800	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	1,3-PD												
	TEG												
	1,2-HD												
界面活性剤	AE100											1	1
	AE60												
	AE40												
	D800	1											
	D604		1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	E104P												
	F444												
添加剤	$KHCO_3$												
	FS-64												
	WAX												
主媒体	水	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残
凝集速度(1)(nm/second)		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
凝集速度(2)(nm/second)		2.8	2.6	2.1	2.4	>3.0	>3.0	>3.0	>3.0	>3.0	>3.0	>3.0	>3.0

【０１０９】

表３－３:インクの組成

		実施例							
		25	26	27	28	29	30	31	32
インク		25	26	27	28	29	30	31	32
顔料	SDP1								
	COJ400K								
	COJ450C								
	COJ465M	5							
	COJ480V		5						
	COJ470Y			5					
	COJ270Y				10	6			5
	RDP1						10	6	5
樹脂	ACP1	5	5	5	1	1	3	3	
	ACP2								3
	ACP3								
	ACP4								
	PU-1								
	PU-2								
	PU-3								
	AC-2714								
	MAC34								
	APU10610								
	U199VP								
	U4000VP								
	CR728								
水溶性有機溶剤	Gly	15	15	15	10	10	10	10	10
	DEG	5	5	5			3		
	2-Py				2	2		5	5
	PEG400								
	PEG800	6	6	6	3	5	3	3	3
	1,3-PD								
	TEG								
	1,2-HD								
界面活性剤	AE100	1	1	1	1				
	AE60						1		
	AE40								
	D800								
	D604					1		1	1
	E104P								
	F444								
添加剤	$KHCO_3$					5		5	
	FS-64								
	WAX								
主媒体	水	残	残	残	残	残	残	残	残
凝集速度(1)(nm/second)		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
凝集速度(2)(nm/second)		>3.0	>3.0	>3.0	2.4	2.1	>3.0	2.2	2.8

【０１１０】

表4:インクの組成

		比較例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
インク		33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
顔料	SDP1	10	5	5	5	5	5	5					
	COJ270Y								6	6	6		6
	RDP2											5	
樹脂	ACP1	5											
	ACP5		5						5	5	5	1	
	ACP6			5									
	JC532J				5								5
	PU-4					5							
	A662						5						
	R4000							5					
水溶性有機溶剤	Gly	10	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	DEG	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	PEG800	1	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	1,2-HD		1	1	1								
界面活性剤	AE40		1	1	1	1	1	1					
	D604	1							1	1	1	1	1
添加剤	$KHCO_3$									1	15		
	HCl												(pH4)
主媒体	水	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残	残
凝集速度(1)(nm/second)		2.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.9	<0.1	2.4
凝集速度(2)(nm/second)		>3.0	1.2	<0.1	<0.1	<0.1	1.8	0.35	<0.1	<0.1	凝集	<0.1	凝集

【０１１１】

＜評価＞

ピエゾタイプのインクジェットヘッド（商品名「ＫＪ４」、京セラ製、ノズル密度６００ｄｐｉ）を搭載した、図１に示す構成を有するインクジェット記録装置を使用して記録媒体に画像を記録した。記録条件は、温度２５℃、相対湿度５５％、インク吐出周波数３９ｋＨｚ、記録媒体の搬送速度１００ｍ／ｍｉｎ、記録時のインク吐出体積１ドット当たり約１３ｐＬとした。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１３ｎｇのインク滴を１ドット付与する条件が、記録デューティーが１００％であると定義される。

【０１１２】

（画像の発色性（高温保存前））

上記のインクジェット記録装置を使用し、３ｃｍ×３ｃｍサイズのベタ画像（記録デューティー１００％）を記録媒体に記録した。使用した記録媒体の種類は以下に示す通りである。

ＤＬ９０８４：坪量９１ｇ／m^2、三菱製紙製

ＯＫプリンス：坪量６４ｇ／m^2、王子製紙製

Ｖｉｖｉｄｊｅｔ：坪量８８ｇ／m^2、Ｄｏｍｔｏｒ製

ＮＥＸＴ　ＩＪ：坪量８１ｇ／m^2、日本製紙製

【０１１３】

反射濃度計（商品名「ＲＤ１９Ｉ」、グレタグマクベス製）を使用して記録した画像の光学濃度を測定し、以下に示す評価基準にしたがって画像の発色性（高温保存前）を評価した。評価結果を表５－１及び５－２に示す。なお、以下の評価基準において、「Ａ」を好ましいレベルとし、「Ｂ」を許容できないレベルとした。

［ブラックインク、シアンインク］

Ａ：光学濃度が、１．３以上であった。

Ｂ：光学濃度が、１．３未満であった。

［マゼンタインク、イエローインク］

Ａ：光学濃度が、１．２以上であった。

Ｂ：光学濃度が、１．２未満であった。

【０１１４】

（画像の発色性（高温保存後））

調製直後のインク（高温保存前のインク）、及び密閉して６０℃で２週間保存した後に室温に戻したインク（高温保存後のインク）を用意した。上記のインクジェット記録装置を使用し、上記２種類のインクをそれぞれ用いて３ｃｍ×３ｃｍサイズのベタ画像（記録デューティー１００％）を記録媒体に記録した。分光測色計（商品名「ｉ１　Ｐｕｂｌｉｓｈ　Ｐｒｏ２、Ｘ－ｒｉｔｅ製）を使用して記録した画像のＬａｂ値を測定し、下記式（２）より、高温保存前のインクで記録した画像と、高温保存後のインクで記録した画像との色差ΔＥを算出した。

$$\Delta E = ((L_b^{*2} - L_a^{*2}) + (a_b^{*2} - a_a^{*2}) + (b_b^{*2} - b_a^{*2}))^{1/2} \quad \cdots (1)$$

L_b^*：高温保存前のインクで記録した画像の明度

L_a^*：高温保存後のインクで記録した画像の明度

a_b^*：高温保存前のインクで記録した画像のａ*

a_a^*：高温保存後のインクで記録した画像のａ*

b_b^*：高温保存前のインクで記録した画像のｂ*

b_a^*：高温保存後のインクで記録した画像のｂ*

【０１１５】

そして、以下に示す評価基準にしたがって画像の発色性（高温保存後）を評価した。評価結果を表５－１及び５－２に示す。なお、以下の評価基準において、「Ａ」及び「Ｂ」を好ましいレベルとし、「Ｃ」を許容できないレベルとした。

Ａ：色差ΔＥが、２未満であった。

Ｂ：色差ΔＥが、２以上、３未満であった。

Ｃ：色差ΔＥが、３以上であった。

【０１１６】

表５－１：評価結果

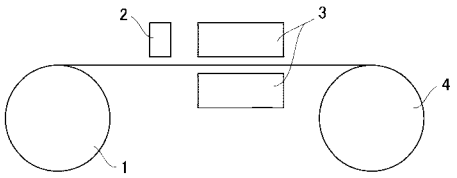
	インク	記録媒体	画像の発色性	
			高温保存前	高温保存後
実施例1	1	DL9084	A	A
実施例2	1	OKﾌﾟﾘﾝｽ	A	A
実施例3	1	Vividjet	A	A
実施例4	1	NEXT IJ	A	A
実施例5	2	DL9084	A	A
実施例6	3	DL9084	A	A
実施例7	4	DL9084	A	A
実施例8	5	DL9084	A	A
実施例9	6	DL9084	A	A
実施例10	7	DL9084	A	A
実施例11	8	DL9084	A	A
実施例12	9	DL9084	A	A
実施例13	10	DL9084	A	A
実施例14	11	DL9084	A	A
実施例15	12	DL9084	A	A
実施例16	13	DL9084	A	A
実施例17	14	DL9084	A	B
実施例18	15	DL9084	A	B
実施例19	16	DL9084	A	A
実施例20	17	DL9084	A	A
実施例21	18	DL9084	A	A
実施例22	19	DL9084	A	B
実施例23	20	DL9084	A	A
実施例24	21	DL9084	A	A
実施例25	22	DL9084	A	A
実施例26	23	DL9084	A	A
実施例27	24	DL9084	A	A
実施例28	25	DL9084	A	A
実施例29	26	DL9084	A	A
実施例30	27	DL9084	A	A
実施例31	28	DL9084	A	B
実施例32	29	DL9084	A	B
実施例33	30	DL9084	A	A
実施例34	31	DL9084	A	B
実施例35	32	DL9084	A	A

【０１１７】

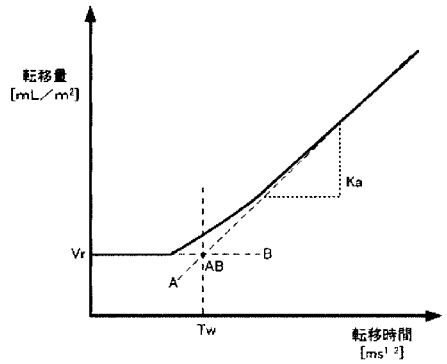
表５－２：評価結果

	インク	記録媒体	画像の発色性	
			高温保存前	高温保存後
比較例1	33	DL9084	A	－
比較例2	34	DL9084	A	C
比較例3	35	DL9084	A	C
比較例4	36	DL9084	A	C
比較例5	37	DL9084	A	C
比較例6	38	DL9084	A	C
比較例7	39	DL9084	A	C
比較例8	40	DL9084	B	C
比較例9	41	DL9084	B	C
比較例10	42	DL9084	A	－
比較例11	43	DL9084	B	C
比較例12	44	DL9084	A	－

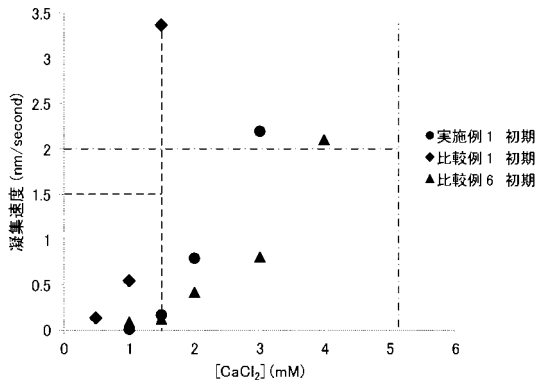
【図１】



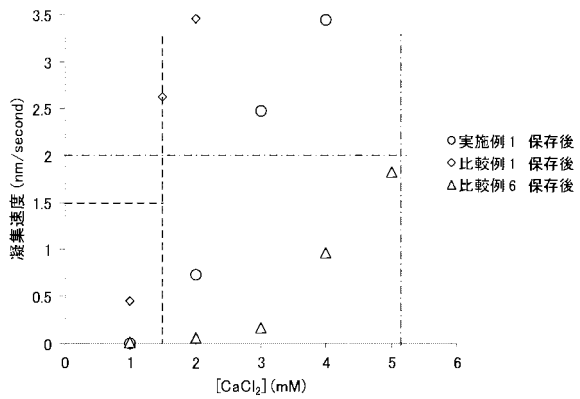
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(72)発明者　河村　英孝
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　田谷　彰大
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　大塚　正宣
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　青谷　貴治
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　小池　祥司
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　吉正　泰
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

Ｆターム(参考) 2C056 FC02
2H186 BA08 BA10 DA07 DA12 DA14 FB11 FB17 FB22 FB25 FB29
FB30 FB48 FB50 FB55 FB58
4J039 AD09 AE04 BE01 BE12 BE22 CA05 DA02 EA29 EA44 EA46
GA24