

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6639239号  
(P6639239)

(45) 発行日 令和2年2月5日 (2020. 2. 5)

(24) 登録日 令和2年1月7日 (2020. 1. 7)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 11/326 (2014. 01)

C O 9 D 11/326

B 4 1 J 2/01 (2006. 01)

B 4 1 J 2/01 5 O 1

B 4 1 M 5/00 (2006. 01)

B 4 1 M 5/00 1 2 O

請求項の数 14 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2016-1720 (P2016-1720)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成28年1月7日 (2016. 1. 7)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2016-138252 (P2016-138252A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成28年8月4日 (2016. 8. 4)	(74) 代理人	100098707
審査請求日	平成30年12月28日 (2018. 12. 28)		弁理士 近藤 利英子
(31) 優先権主張番号	特願2015-11093 (P2015-11093)	(74) 代理人	100135987
(32) 優先日	平成27年1月23日 (2015. 1. 23)		弁理士 菅野 重慶
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	柿川 浩志
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	河部 美奈子
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性インク、インクカートリッジ、及びインクジェット記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料、前記顔料を分散するための水溶性アクリル樹脂、水溶性ウレタン樹脂、及びノニオン性のフッ素系界面活性剤を含有するインクジェット用の水性インクであって、

前記水溶性アクリル樹脂は、2 種以上のモノマーに由来する2 以上のユニットを有する共重合体であるとともに、前記2 以上のユニットのうち、単独重合体のガラス転移温度  $T_g$  が0 以上のモノマーに由来するユニットの割合が95.0 質量%以上であり、

前記水溶性ウレタン樹脂の重量平均分子量が6,000 以上であることを特徴とする水性インク。

【請求項 2】

前記水溶性ウレタン樹脂の重量平均分子量が30,000 以下である請求項1 に記載の水性インク。

【請求項 3】

静的表面張力が25.0 mN/m 以上である請求項1 又は2 に記載の水性インク。

【請求項 4】

静的表面張力が40.0 mN/m 以下である請求項3 に記載の水性インク。

【請求項 5】

前記フッ素系界面活性剤が、直鎖状のパーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物である請求項1 乃至4 のいずれか1 項に記載の水性インク。

【請求項 6】

前記直鎖状のパーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物のパーフルオロアルキル基の炭素原子数が、6以下である請求項5に記載の水性インク。

【請求項7】

前記顔料の含有量（質量％）が、インク全質量を基準として、0.05質量％以上15.00質量％以下である請求項1乃至6のいずれか1項に記載の水性インク。

【請求項8】

前記水溶性アクリル樹脂の含有量（質量％）が、インク全質量を基準として、0.01質量％以上5.00質量％以下である請求項1乃至7のいずれか1項に記載の水性インク。

【請求項9】

前記水溶性ウレタン樹脂の含有量（質量％）が、インク全質量を基準として、0.10質量％以上5.00質量％以下である請求項1乃至8のいずれか1項に記載の水性インク。

【請求項10】

前記フッ素系界面活性剤の含有量（質量％）が、インク全質量を基準として、0.01質量％以上0.50質量％以下である請求項1乃至9のいずれか1項に記載の水性インク。

【請求項11】

前記水溶性アクリル樹脂の重量平均分子量が、1,000以上30,000以下である請求項1乃至10のいずれか1項に記載の水性インク。

【請求項12】

前記水溶性アクリル樹脂が、（メタ）アクリル酸に由来する親水性ユニットと、芳香環を持つモノマーに由来する疎水性ユニットと、を有する請求項1乃至11のいずれか1項に記載の水性インク。

【請求項13】

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12のいずれか1項に記載の水性インクであることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項14】

インクをインクジェット方式の記録ヘッドから吐出して記録媒体に画像を記録するインクジェット記録方法であって、  
前記インクが、請求項1乃至12のいずれか1項に記載の水性インクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性インク、インクカートリッジ、及びインクジェット記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、インクジェット記録方法に用いるインクとして、顔料を色材として含有するインク（顔料インク）が広く使用されるようになってきている。このような顔料インクに対しては、銀塩写真に匹敵する高品位な画像を記録可能であることが要求されている。さらに、記録される画像の高画質化に伴って記録速度の向上も望まれている。

【0003】

しかし、顔料はインク中で粒子の形態で存在しているため、顔料インクで記録した画像は、水性媒体中に染料が溶解している染料インクで記録した画像と比べて光沢性が低いという課題がある。また、記録される画像の高画質化に対応すべく、フッ素系界面活性剤など種々の機能性材料が顔料インクに添加されている。機能性材料を含有する顔料インクを記録媒体に付与すると、顔料及び機能性材料が記録媒体の表面に堆積する。このため、顔

10

20

30

40

50

料層に次に付着するインクの浸透性が低下して、インクのドットが広がり、ドット同士が局所的につながって画像に濃淡が生じる、ビーディング現象が生じやすいといった課題もある。ビーディングが生じると、ベタ画像にムラが生じたように視認される。

#### 【 0 0 0 4 】

上記の課題を解決すべく、これまでも種々の提案がなされている。例えば、特定のイエロー顔料、水溶性アクリル樹脂、水溶性ウレタン樹脂、HLB値が13以上のポリオキシエチレンアルキルエーテル、及びトリエチレングリコールなどの水溶性有機溶剤を含有するインクが提案されている（特許文献1）。また、ジペプチド及びパーフロロ低級炭化水素基含有のアニオン性フッ素系界面活性剤を含有する、画像濃度、定着性、及びインク乾燥性を向上させるインクが提案されている（特許文献2）。

10

#### 【 0 0 0 5 】

また、カチオン性ポリマー及び酸性沈殿剤を含有する定着剤液、アニオン性顔料、ノニオン性界面活性剤、アニオン性バインダー、並びに有機溶剤を含有するインクを用いるインクジェット記録システムが提案されている（特許文献3）。さらに、顔料、顔料分散剤として機能する親水性基を有するスチレン系共重合体、バインダー、及び水を含有するインクジェット記録用のインクが提案されている（特許文献4）。

#### 【 先行技術文献 】

#### 【 特許文献 】

#### 【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 2 - 0 7 2 3 5 9 号 公 報

20

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 1 - 1 9 0 4 0 6 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 6 - 1 5 9 9 0 7 号 公 報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 1 3 - 0 8 2 8 8 5 号 公 報

#### 【 発明の概要 】

#### 【 発明が解決しようとする課題 】

#### 【 0 0 0 7 】

特許文献1で提案されたインクを用いると、画像の光沢性、発色性、及び耐候性は向上した。しかし、耐ビーディング性のレベルについては満足のものではなかった。また、特許文献2で提案されたインクはアニオン性フッ素系界面活性剤を含有するため、記録媒体の表面上でインクの粘度が上昇した。そして、インクの粘度上昇に伴って目止め作用が大きくなるため、耐ビーディング性及び光沢性のいずれのレベルについても満足のものではなかった。さらに、特許文献3で提案された記録システムで用いるインクについて定着剤液を併用せずに検討したところ、光沢性のレベルについては満足のものではなかった。また、特許文献4で提案されたインクは、耐ビーディング性及び光沢性のいずれのレベルについても満足のものではなかった。

30

#### 【 0 0 0 8 】

したがって、本発明の目的は、ビーディングが目立たず、かつ、優れた光沢性を有する画像を記録することが可能なインクジェット用の水性インクを提供することにある。また、本発明の別の目的は、前記水性インクを用いたインクカートリッジ、及びインクジェット記録方法を提供することにある。

40

#### 【 課題を解決するための手段 】

#### 【 0 0 0 9 】

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、前記顔料を分散するための水溶性アクリル樹脂、水溶性ウレタン樹脂、及びノニオン性のフッ素系界面活性剤を含有するインクジェット用の水性インクであって、前記水溶性アクリル樹脂は、2種以上のモノマーに由来する2以上のユニットを有する共重合体であるとともに、前記2以上のユニットのうち、単独重合体のガラス転移温度 $T_g$ が0以上のモノマーに由来するユニットの割合が95.0質量%以上であり、前記水溶性ウレタン樹脂の重量平均分子量が6,000以上であることを特徴とする水性インクが提供される。

#### 【 発明の効果 】

50

## 【 0 0 1 0 】

本発明によれば、ビーディングが目立たず、かつ、優れた光沢性を有する画像を記録することが可能なインクジェット用の水性インクを提供することができる。また、本発明によれば、この水性インクを用いたインクカートリッジ、及びインクジェット記録方法を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 1 】

【図 1】本発明のインクカートリッジの一実施形態を模式的に示す断面図である。

【図 2】本発明のインクジェット記録方法に用いられるインクジェット記録装置の一例を模式的に示す図であり、( a ) はインクジェット記録装置の主要部の斜視図、( b ) はヘッドカートリッジの斜視図である。

10

## 【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 2 】

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、さらに本発明を詳細に説明する。また、インクジェット用の水性インクのことを、単に「インク」と記載することがある。本発明における各種の物性値は、特に断りのない限り 2 5 における値である。

## 【 0 0 1 3 】

検討の結果、顔料、顔料を分散するための水溶性アクリル樹脂、水溶性ウレタン樹脂、及びノニオン性のフッ素系界面活性剤をインクに含有させることで、ビーディングが抑制され、かつ、優れた光沢性を有する画像を記録可能になることが判明した。このような効果が得られるメカニズムについて、本発明者らは以下のように推測している。

20

## 【 0 0 1 4 】

まず、画像に光沢性を付与するために、水溶性アクリル樹脂を樹脂分散剤として用いた樹脂分散顔料、及び水溶性ウレタン樹脂を含有するインクについて検討を行った。しかし、画像の光沢性については一定の効果が得られたものの、耐ビーディング性のレベルについては満足いくものではなかった。次いで、耐ビーディング性を向上させるべく、ノニオン性のフッ素系界面活性剤をインクに添加してさらに検討を行った。しかし、ノニオン性のフッ素系界面活性剤を添加したインクを用いると、ノニオン性のフッ素系界面活性剤を含有しないインクを用いた場合に比べて、得られる画像の光沢性が低下するとともに、耐ビーディング性のレベルも向上しないことがわかった。特に、フッ素系界面活性剤を添加することでインクの浸透性は向上したが、ドット同士が局所的につながって画像に濃淡が生じているように観察された。このような画像の濃淡が生じた理由について、本発明者らは以下のように推測している。

30

## 【 0 0 1 5 】

フッ素系界面活性剤を構成する疎水性基（パーフルオロアルキル基）は、水性インクに使用しうる各種界面活性剤のなかでも非常に強い疎水性を示すため、界面への配向能力が非常に高い。このため、樹脂分散顔料及び水溶性ウレタン樹脂を含有するインク中において、フッ素系界面活性剤は、顔料の粒子表面と樹脂分散剤との吸着交換を少なからず起こしていると考えられる。フッ素系界面活性剤が顔料の粒子表面に吸着すると、フッ素系界面活性剤は顔料とともに記録媒体の表面上に残りやすくなるため、形成される顔料層の表面にフッ素系界面活性剤が存在することになる。フッ素原子を有する化合物が表面に存在する場合、顔料層の表面エネルギーは、一般的に低くなる。このため、フッ素系界面活性剤が顔料層の表面に存在することで、後から付与されるインクが弾かれてしまう。これにより、ドット同士が局所的につながって画像に濃淡が生じてしまい、耐ビーディング性が不十分となると考えられる。

40

## 【 0 0 1 6 】

一方、水溶性ウレタン樹脂は、形成される顔料層の表面エネルギーを高めることによって、後から付与されるインクを顔料層に対して濡れやすくさせる性質を有する。すなわち、フッ素系界面活性剤と水溶性ウレタン樹脂をインクに含有させるということは、顔料層の表面におけるインクの弾きと濡れという観点で相反する特性を有する材料を併用したこ

50

とになる。フッ素界面活性剤が顔料層の表面に存在すると、水溶性ウレタン樹脂が存在しても後から付与されるインクが均一に濡れないために、複数のドット間に段差が生じて画像の光沢性が低下すると考えられる。さらに、顔料の粒子表面に吸着したフッ素系界面活性剤は樹脂分散顔料の分散状態を微妙に不安定化させるため、顔料の凝集力が強まり、形成される顔料層の表面の平滑性が低下するとともに、インクの濡れ性も低下する。以上の理由により、顔料層に対するインクの濡れ性が低下し、画像の光沢性が低下すると考えられる。

#### 【 0 0 1 7 】

本発明者らは、フッ素界面活性剤をインクに添加することで記録媒体へのインクの浸透性を向上させるとともに、水溶性ウレタン樹脂を選択的に顔料層の表面に残すことができれば、画像の光沢性と耐ビーディング性を両立させることができると推測した。そして、かかる推測の下、顔料を分散するための水溶性アクリル樹脂、インクに添加する水溶性ウレタン樹脂、及びフッ素系界面活性剤の関係について引き続き検討した。その結果、以下に示す(1)水溶性アクリル樹脂、(2)水溶性ウレタン樹脂、及び(3)フッ素系界面活性剤を用いることで、画像の光沢性及び耐ビーディング性を向上させることが可能となることを見出した。

(1) 2種以上のモノマーに由来する2以上のユニットを有する共重合体であるとともに、2以上のユニットのうち、単独重合体のガラス転移温度 $T_g$ が0以上のモノマーに由来するユニットの割合が95.0質量%以上である水溶性アクリル樹脂

(2) 重量平均分子量が6,000以上である水溶性ウレタン樹脂

(3) ノニオン性のフッ素系界面活性剤

#### 【 0 0 1 8 】

(ビーディング抑制)

まず、上記の(1)水溶性アクリル樹脂、(2)水溶性ウレタン樹脂、及び(3)フッ素系界面活性剤を用いることで、画像の耐ビーディング性が向上するメカニズムについて説明する。顔料を分散するための樹脂分散剤として上記の(1)水溶性アクリル樹脂を用いることで、樹脂のミクロブラウン運動が可能となる自由体積を抑えることができ、樹脂の可動域を小さくすることができる。これは、共重合体のガラス転移温度が高くなるために、水溶性アクリル樹脂のなかでもこのような特性を有する樹脂は、立体的に剛直となりやすい傾向にあるからである。また、ノニオン性のフッ素系界面活性剤は、電子密度が高いフッ素原子を有するので、分子全体が硬く、柔軟性が乏しい。このため、樹脂分散剤の可動域が小さくなると顔料の粒子表面へのノニオン性のフッ素系界面活性剤の吸着が抑えられる。これにより、樹脂分散顔料の凝集が抑制され、記録媒体へのインクの浸透を阻害する目止め作用を生じにくくさせることができる。さらに、水溶性ウレタン樹脂はインクに溶解しているため、ノニオン性フッ素系界面活性剤が水溶性ウレタン樹脂に吸着することはほとんどない。このため、インクが記録媒体に付与された後、水溶性ウレタン樹脂は界面に迅速に配向し、表面エネルギーを高める作用が発揮されやすくなることで、記録媒体へのインクの浸透性を向上させることができる。

#### 【 0 0 1 9 】

また、ノニオン性のフッ素系界面活性剤は、イオン性のフッ素系界面活性剤に比べて親水性部の水溶性が低い。このため、ノニオン性のフッ素系界面活性剤を含有するインクは、記録媒体に付与された後に水分が蒸発しても急激に粘度が上昇しないと考えられる。また、ノニオン性のフッ素系界面活性剤と重量平均分子量6,000以上の水溶性ウレタン樹脂が共存すると、粘度上昇は緩やかとなる。これにより、水溶性ウレタン樹脂は顔料層の表面に残存するとともに、ノニオン性のフッ素系界面活性剤はインク中の液体成分とともに記録媒体に浸透すると考えられる。したがって、ノニオン性のフッ素系界面活性剤は顔料層の表面に残りにくく、表面エネルギーが低くなりすぎないことで、インクの弾きが生じないため、記録媒体へのインクの浸透性が向上する。以上より、画像の耐ビーディング性が向上すると考えられる。

#### 【 0 0 2 0 】

(光沢性)

次に、上記の(1)水溶性アクリル樹脂、(2)水溶性ウレタン樹脂、及び(3)フッ素系界面活性剤を用いることで、画像の光沢性が向上するメカニズムについて説明する。上述のように、樹脂分散顔料の凝集が抑制されることによって、平滑な顔料層が形成される。さらに、ノニオン性のフッ素系界面活性剤と重量平均分子量6,000以上の水溶性ウレタン樹脂が共存することで粘度上昇は緩やかとなる。これにより、水溶性ウレタン樹脂が記録媒体の表面上に効率的に残存する。したがって、顔料の粒子間に水溶性ウレタン樹脂が密に充填されて、顔料層の表面エネルギーが高くなり、複数のドット間に段差が生じにくくなるため、画像の光沢性が向上すると考えられる。

【0021】

10

<インク>

本発明のインクは、顔料、顔料を分散するための水溶性アクリル樹脂、水溶性ウレタン樹脂、及びノニオン性のフッ素系界面活性剤を含有するインクジェット用の水性インクである。本発明のインクは、互いに接触した際に反応や増粘を生じる液体と併用する必要はない。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。

【0022】

(顔料)

本発明のインクは、色材として顔料を含有する。顔料としては、当該技術分野で公知のカーボンブラックなどの無機顔料や有機顔料を挙げることができる。なかでも、カーボンブラックや有機顔料を用いることが好ましい。インク中の顔料の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、0.05質量%以上15.00質量%以下であることが好ましく、0.10質量%以上10.00質量%以下であることがさらに好ましい。

20

【0023】

顔料の平均一次粒子径は、10nm以上300nm以下であることが好ましい。顔料の平均一次粒子径が10nm未満であると一次粒子同士の相互作用が強くなるため、インクの保存安定性がやや低下する場合がある。一方、顔料の平均一次粒子径が300nm超であると、画像の彩度や光沢性がやや低下する場合がある。

【0024】

顔料は、記録される画像の耐擦過性などを考慮し、水溶性アクリル樹脂によってインク中に分散されている。本発明における「水溶性アクリル樹脂によってインク中に分散された顔料」の具体例としては以下に示すものを挙げることができる。なかでも、画像の光沢性の観点から、(1)の態様が好ましい。

30

(1)水溶性アクリル樹脂が顔料の粒子表面に物理吸着したもの

(2)顔料の粒子の表面に水溶性アクリル樹脂中の有機基が化学的に結合して改質された樹脂結合型自己分散顔料

(3)水溶性アクリル樹脂で被覆したマイクロカプセル型顔料

【0025】

(水溶性アクリル樹脂(樹脂分散剤))

本発明のインクは、インク中に顔料を分散するための水溶性アクリル樹脂(以下、「樹脂分散剤」とも記す)を含有する。本発明において、アクリル樹脂とは、(メタ)アクリル酸や(メタ)アクリルエステルに由来する(メタ)アクリル構造を持つユニット少なくとも有する樹脂を意味する。アクリル樹脂とは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルエステルなどのアクリル系モノマーに由来するユニットを持つ樹脂である。この水溶性アクリル樹脂は、2種以上のモノマーに由来する2以上のユニットを有する共重合体である。水溶性アクリル樹脂は、親水性ユニット及び疎水性ユニットを構成ユニットとして有する樹脂であることが好ましい。なお、以下の記載における「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」及び「メタクリル」を意味し、「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」及び「メタクリレート」を意味する。

40

【0026】

50

親水性ユニット（酸基やヒドロキシ基などの親水性基を有するユニット）は、例えば、親水性基を有するモノマーを重合することで形成することができる。親水性基を有するモノマーの具体例としては、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのカルボキシ基を有する酸性モノマー、これらの酸性モノマーの無水物や塩などのアニオン性モノマー；（メタ）アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸 3 - ヒドロキシプロピルなどのヒドロキシ基を有するモノマー；メトキシ（モノ、ジ、トリ、ポリ）エチレングリコール（メタ）アクリレートなどのエチレンオキシド基を有するモノマーなどを挙げることができる。親水性ユニットとしては、アニオン性モノマーに由来するユニットを用いることが好ましい。また、水溶性アクリル樹脂中の、親水性ユニットに占めるアニオン性モノマーに由来するユニットの割合が 90 . 0 質量%以上であることが好ましく、95 . 0 質量%以上であることがさらに好ましい。なかでも、前記割合が 100 . 0 質量%、すなわち親水性ユニットがアニオン性モノマーに由来するユニットのみで構成されていることが特に好ましい。

10

#### 【0027】

酸性モノマーの塩を構成するカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、有機アンモニウムなどのイオンを挙げることができる。本発明のインクに用いる水溶性アクリル樹脂は、顔料を安定に分散させるために酸価を有することが好ましい。このためには、親水性ユニットに、上述のアニオン性モノマーに由来するユニットが含まれることが好ましい。アニオン性ユニットを有する水溶性アクリル樹脂は、通常、アルカリ金属（リチウム、ナトリウム、カリウムなど）の水酸化物やアンモニア水などの中和剤により中和されることで水溶性を呈する。

20

#### 【0028】

疎水性ユニット（酸基やヒドロキシ基などの親水性基を有しないユニット）は、例えば、疎水性基を有するモノマーを重合することで形成することができる。疎水性基を有するモノマーの具体例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ベンジル（メタ）アクリレートなどの芳香環を有するモノマー；エチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、（イソ）プロピル（メタ）アクリレート、（*n*-、*i*s*o*-、*t*-）ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートなどの脂肪族基を有するモノマー（すなわち、（メタ）アクリルエステル系モノマー）などを挙げることができる。

30

#### 【0029】

水溶性アクリル樹脂は、（メタ）アクリル酸に由来するユニットを親水性ユニットとして有するとともに、芳香環を有するモノマーに由来するユニットを疎水性ユニットとして有することが好ましい。さらに、水溶性アクリル樹脂は、メタアクリル酸に由来するユニットを親水性ユニットとして有するとともに、スチレン及び $\alpha$ -メチルスチレンの少なくとも一方のモノマーに由来するユニットを疎水性ユニットとして有することが好ましい。これらの水溶性アクリル樹脂は、顔料との相互作用が特に生じやすいために好適である。

#### 【0030】

また、水溶性アクリル樹脂は、2以上のユニットのうち、単独重合体のガラス転移温度  $T_g$  が 0 以上のモノマーに由来するユニットの割合が 95 . 0 質量%以上であることを要する。前記割合が 95 . 0 質量%未満であると、以下の理由により画像の耐ビーディング性及び光沢性のいずれも不十分となる。すなわち、顔料の樹脂分散剤である水溶性アクリル樹脂の可動域が大きくなり、顔料の粒子表面へのノニオン性のフッ素系界面活性剤が吸着しやすくなる。すると、記録される画像の表面にフッ素系界面活性剤が存在することになるだけでなく、顔料の凝集も抑制できないためである。前記割合は 100 . 0 質量%以下であることが好ましい。

40

#### 【0031】

単重合体のガラス転移温度  $T_g$  ( ) は、例えば、JIS K 6240 : 2011にしたがって、示差走査熱量計 (DSC) などの熱分析装置を使用する通常の方法によって測定することができる。一般的なモノマーの単独重合体のガラス転移温度  $T_g$  ( ) を表

50

1 に示す。これらの値は、例えば、POLYMER HANDBOOK JOHN WILEY & SONS, INC. 及び高分子データベース (<http://polymer.nims.go.jp/>) などに記載されている。

【 0 0 3 2 】

表1:モノマー種とT<sub>g</sub>

種類	略記号	単独重合体の ガラス転移温度 T <sub>g</sub> (°C)
メタクリル酸	MAA	228
α-メチルスチレン	αMSt	168
アクリル酸	AA	110
メチルメタクリレート	MMA	105
スチレン	St	100
ベンジルメタクリレート	BzMA	54
酢酸ビニル	VAc	32
n-ブチルメタクリレート	nBMA	20
ベンジリアクリレート	BzA	12
メチリアクリレート	MA	9
2-エチルヘキシルメタクリレート	2EHMA	-10
n-ブチリアクリレート	nBA	-54
2-エチルヘキサリルアクリレート	2EHA	-60
ラウリルメタクリレート	LMA	-65

【 0 0 3 3 】

水溶性アクリル樹脂（樹脂分散剤）の分子構造は特に限定されず、直鎖状、分鎖状、ランダム共重合体、及びブロック共重合体などのいずれであってもよい。

【 0 0 3 4 】

本発明のインクに用いる樹脂分散剤は、水溶性のアクリル樹脂であることを要する。本発明における「水溶性アクリル樹脂」とは、水性媒体に溶解し、粒子径を有しない状態で水性媒体中に存在しうるアクリル樹脂を意味する。樹脂分散剤が水分散性（水不溶性）であると、インクの保存安定性がやや低下するとともに、顔料の分散性が不安定になる。このため、インクが記録媒体に付与される際に水分の蒸発とともに著しく増粘してしまい、得られる画像の光沢性が顕著に低下する。

【 0 0 3 5 】

複数種の樹脂を含有するインクについて、顔料を分散させている樹脂の種類がいずれのものであるかについては、以下に示す方法で判断することができる。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、12,000rpmで1時間遠心分離する。これにより、水溶性有機溶剤や分散に寄与しない樹脂などが含まれる液層と、顔料を含む沈降成分とを分離し、沈降成分を回収する。このようにして回収した沈降成分に含まれている樹脂が、顔料を分散させている樹脂であると判断することができる。すなわち、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（樹脂分散剤）である。一方、液層に主成分として含まれている樹脂は、顔料の分散に寄与しない樹脂である。本発明のインクにおいては、顔料を含む沈降成分に主成分として含まれている樹脂が、水溶性アクリル樹脂であることを要する。

【 0 0 3 6 】

また、アクリル樹脂やウレタン樹脂が水溶性であるか否かについては、以下に示す方法にしたがって判断することができる。まず、酸価相当のアルカリ（水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）により中和された樹脂を含む液体（樹脂固形分：10質量％）を用意する。次いで、用意した液体を純水で10倍（体積基準）に希釈して試料溶液を調製する



。そして、試料溶液中の樹脂の粒子径を動的光散乱法により測定した場合に、粒子径を有する粒子が測定されない場合に、その樹脂は水溶性であると判断することができる。この際の測定条件は、例えば、以下のようにすることができる。

【測定条件】

Set Zero : 30 秒

測定回数 : 3 回

測定時間 : 180 秒

【0037】

粒度分布測定装置としては、動的光散乱法による粒度分析計（例えば、商品名「UPA-EX150」、日機装製）などを使用することができる。勿論、使用する粒度分布測定装置や測定条件などは上記に限られるものではない。

10

【0038】

水溶性アクリル樹脂の酸価は、50 mg KOH / g 以上 350 mg KOH / g 以下であることが好ましく、80 mg KOH / g 以上 250 mg KOH / g 以下であることがさらに好ましい。水溶性アクリル樹脂の酸価が 50 mg KOH / g 未満であると、インクの吐出性がやや低下する場合がある。一方、水溶性アクリル樹脂の酸価が 350 mg KOH / g 超であると、インクの保存安定性がやや低下する場合がある。水溶性アクリル樹脂の酸価は、電位差滴定などにより求めることができる。

【0039】

水溶性アクリル樹脂の重量平均分子量  $M_w$  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。また、水溶性アクリル樹脂の多分散度（重量平均分子量  $M_w$  と数平均分子量  $M_n$  の比（ $M_w / M_n$ ））は、1.0 以上 3.0 以下であることが好ましい。水溶性アクリル樹脂の重量平均分子量  $M_w$ 、数平均分子量  $M_n$ 、及び多分散度  $M_w / M_n$  は、JIS ハンドブック化学分析 K0124 に準拠し、サイズ排除クロマト法（GPC 法）により測定することができる。

20

【0040】

インク中の水溶性アクリル樹脂の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、0.01 質量％以上 5.00 質量％以下であることが好ましく、0.02 質量％以上 3.00 質量％以下であることがさらに好ましい。また、インク中の水溶性アクリル樹脂の含有量（質量％）は、顔料の含有量（質量％）に対する質量比率で、0.05 倍以上 5.0 倍以下であることが好ましく、0.1 倍以上 2.0 倍以下であることがさらに好ましい。

30

【0041】

（水溶性ウレタン樹脂）

本発明のインクは、水溶性ウレタン樹脂を含有する。本発明における「水溶性ウレタン樹脂」とは、水性媒体に溶解し、粒子径を有しない状態で水性媒体中に存在しうるウレタン樹脂を意味する。ウレタン樹脂が水溶性であるか否かについては、具体的には、前述の水溶性アクリル樹脂の場合と同様の方法で判断することができる。

【0042】

ウレタン樹脂エマルションや水分散性（水不溶性）ウレタン樹脂のような水性媒体中で粒子径を有する状態で存在しうるウレタン樹脂を用いると、成膜性が低く、画像の光沢性が不十分になる。また、水性媒体中で粒子径を有する状態で存在しうるウレタン樹脂は、疎水部が多い。このため、ノニオン性のフッ素系界面活性剤と共存すると、フッ素系界面活性剤がウレタン樹脂の疎水部に吸着し、記録される画像の表面にフッ素系界面活性剤が存在することになるため、ピーディングを抑制することができない。

40

【0043】

水溶性ウレタン樹脂は、例えば、ポリイソシアネートとポリオールとを反応させて得ることができる。また、鎖延長剤をさらに反応させたものであってもよい。さらに、ウレタン樹脂とその他の樹脂とを結合させたハイブリッド型の樹脂であってもよい。

【0044】

50

水溶性ウレタン樹脂の重量平均分子量は、6,000以上である。水溶性ウレタン樹脂の重量平均分子量が6,000未満であると、ノニオン性のフッ素系界面活性剤と共存させた場合であっても、インクの緩やかな粘度上昇が起らず、形成される顔料層に水溶性ウレタン樹脂が残存しなくなる。このため、顔料層の表面が濡れやすくなり、画像の光沢性が不十分になる。

#### 【0045】

水溶性ウレタン樹脂の重量平均分子量は、30,000以下であることが好ましい。水溶性ウレタン樹脂の重量平均分子量が30,000超であると、水溶性ウレタン樹脂の成膜性がさらに高まって目止め作用が大きくなるため、耐ピーディング性が低下する場合がある。水溶性ウレタン樹脂の重量平均分子量は、10,000以上20,000以下であることがさらに好ましい。また、水溶性ウレタン樹脂の酸価は、10mg KOH/g以上110mg KOH/g以下であることが好ましい。

#### 【0046】

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や芳香族ポリイソシアネートなどを用いることができる。脂肪族ジ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、ヘキサ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、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネートなどの鎖状構造を有するポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンなどの環状構造を有するポリイソシアネート；などを挙げることができる。

#### 【0047】

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、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、, , , -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどを挙げることができる。

#### 【0048】

ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールなどの数平均分子量が450~4,000程度である長鎖ポリオール；親水性基を有するポリオールなどの短鎖ポリオール；などを用いることができる。長鎖ポリオールのなかでも、ポリエーテルポリオールを用いて合成された水溶性ウレタン樹脂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合成された水溶性ウレタン樹脂は加水分解しにくいいため、インクを長期間保存した後であっても光沢性に優れる画像を記録することができる。

#### 【0049】

ポリエーテルポリオールとしては、アルキレンオキサイド及びポリオール類の付加重合物；(ポリ)アルキレングリコールなどのグリコール類；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、-オレフィンオキサイドなどを挙げることができる。また、アルキレンオキサイドと付加重合するポリオール類としては、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、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、水

10

20

30

40

50

素添加ビスフェノールA、ジメチロール尿素及びその誘導体などのジオール；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、トリメチロールメラミン及びその誘導体、ポリオキシプロピレントリオールなどのトリオール；などを挙げることができる。グリコール類としては、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、トリエチレングリコール、テトラ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、トリプロピレングリコール、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、ネオペンチルグリコールなどの(ポリ)アルキレングリコール；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。

10

#### 【0050】

ポリエステルポリオールとしては、酸エステルなどを挙げることができる。酸エステルを構成する酸成分としては、フタル酸、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の芳香族ジカルボン酸；前記芳香族ジカルボン酸の水素添加物などの脂環族ジカルボン酸；マロン酸、コハク酸、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、アルキルコハク酸、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、イタコン酸などの脂肪族ジカルボン酸；などを挙げることができる。これらの無水物、塩、誘導体(アルキルエステル、酸ハライド)なども酸成分として用いることができる。また、酸成分とエステルを形成する成分としては、ジオール、トリオールなどのポリオール類；(ポリ)アルキレングリコールなどのグリコール類；などを挙げることができる。ポリオール類やグリコール類としては、上記のポリエーテルポリオールを構成する成分として例示したものを挙げることができる。

20

#### 【0051】

ポリカーボネートポリオールとしては、公知の方法で製造されるポリカーボネートポリオールを用いることができる。具体的には、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールなどのアルカンジオール系ポリカーボネートジオールなどを挙げることができる。また、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やホスゲンと、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などを挙げることができる。

30

#### 【0052】

短鎖ポリオールの具体例である親水性基を有するポリオールとしては、構造中にカルボキシ基、スルホン酸基、ホスホン酸基などの酸基；カルボニル基、ヒドロキシ基などの親水性基を含むポリオールを挙げることができる。特に、長鎖ポリオールに加えて、ジメチロールプロピオン酸やジメチロールブタン酸などの酸基を有するポリオールをさらに用いて合成された水溶性ウレタン樹脂を用いることが好ましい。酸基は塩の形態であってもよい。塩を構成するカチオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、有機アンモニウムなどのイオンを挙げることができる。

#### 【0053】

鎖延長剤は、ポリイソシアネートとポリオールとを反応させて得られる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。鎖延長剤としては、ジメチロールエチルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどの多価アミン；ポリエチレンポリイミンなどの多価イミン；ネオペンチルグリコール、ブチルエチルプロパンジオールなどの多価アルコールを用いることができる。なかでも、多価アルコールを鎖延長剤として用いることが好ましい。多価アルコールを鎖延長剤として用いて合成された水溶性ウレタン樹脂を用いると、画像の光沢性をより効果的に向上させることができる。また、多価アルコールのなかでもネオペンチルグリコールが特に好ましい。

40

#### 【0054】

多価アミンや多価イミンを鎖延長剤として用いて合成された水溶性ウレタン樹脂は、そ

50

の構造中にカチオン性の部分を有するために凝集しやすい。このため、記録される画像の平滑性が低下しやすく、画像の光沢性の向上効果がやや低下する場合がある。これに対して、ネオペンチルグリコールなどの多価アルコールを鎖延長剤として用いて合成された水溶性ウレタン樹脂は、その構造中にカチオン性の部分を有しないため、画像の光沢性を特に効果的に向上させることができる。

【 0 0 5 5 】

インク中の水溶性ウレタン樹脂の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、0 . 1 0 質量％以上 5 . 0 0 質量％以下であることが好ましく、0 . 1 0 質量％以上 3 . 0 0 質量％以下であることがさらに好ましい。なかでも、0 . 5 0 質量％以上 1 . 5 0 質量％以下であることが特に好ましい。また、インク中の水溶性ウレタン樹脂の含有量（質量％）は、水溶性アクリル樹脂の含有量（質量％）に対する質量比率で、0 . 1 倍以上 5 . 0 倍以下であることが好ましい。水溶性アクリル樹脂の含有量に対する水溶性ウレタン樹脂の含有量の質量比率が 0 . 1 倍未満であると、水溶性ウレタン樹脂が水溶性アクリル樹脂に比べて相対的に少なくなり、水溶性ウレタン樹脂による顔料の隙間の充填が十分に埋まらないことがある。このため、画像の光沢性の向上効果がやや低下する場合がある。一方、水溶性アクリル樹脂の含有量に対する水溶性ウレタン樹脂の含有量の質量比率が 5 . 0 倍より大きいと、水溶性ウレタン樹脂が水溶性アクリル樹脂に比べ相対的に多くなるため、インクの吐出性を高いレベルで維持できなくなる場合がある。

【 0 0 5 6 】

（ノニオン性のフッ素界面活性剤）

本発明のインクは、ノニオン性のフッ素系界面活性剤を含有する。ノニオン性のフッ素系界面活性剤としては、汎用のものを用いることができる。ノニオン性のフッ素系界面活性剤としては、親水性部がポリオキシエチレン鎖で構成されている、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルアミノオキサイド付加物、パーフルオロアルキルスルホンアミドオキシエチレン付加物などを挙げることができる。なかでも、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物が特に好ましい。

【 0 0 5 7 】

ノニオン性のフッ素系界面活性剤としては、水への溶解性が良好ものを用いることが好ましい。上記のノニオン性のフッ素系界面活性剤の例のうち、高く水への溶解性が良好ものとしては、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物を挙げることができる。より具体的には、以下商品名で、メガファック F - 4 7 0、F - 4 4 4（以上、D I C 製）；サーフロン S - 1 4 1、S - 1 4 5（以上、旭硝子製）；ゾニール F S - 3 1 0 0（デュポン製）などを挙げることができる。

【 0 0 5 8 】

ノニオン性のフッ素系界面活性剤は、直鎖状のパーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物であることが好ましい。分岐状のパーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物を用いると、疎水性部であるパーフルオロアルキル基と親水性部であるエチレンオキサイド基との極性の差が顕著に大きくなる。このため、分岐状のパーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物と、重量平均分子量 6 , 0 0 0 以上の水溶性ウレタン樹脂とが共存すると、粘度上昇が急激に進みやすくなるため、画像の光沢性が低下する場合がある。

【 0 0 5 9 】

また、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物のパーフルオロアルキル基の炭素原子数は、6 以下であることが好ましい。炭素原子数が 6 よりも大きいと、らせん形状を有する炭素鎖の周囲を原子半径の大きなフッ素原子が覆い、炭素鎖が長くなるため、パーフルオロアルキル基がより剛直で柔軟性の低い棒状構造となる。このため、疎水性部の安定性が増大して疎水性が強くなるので、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物は顔料の粒子表面により吸着しやすくなる。このため、画像の耐ピーディング性や光沢性を向上させる効果が低下する場合がある。前記炭素原子数は、2 以上であることが好ましく、4 以上であることがさらに好ましい。

【 0 0 6 0 】

インク中のノニオン性のフッ素界面活性剤の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、0.01質量％以上0.50質量％以下であることが好ましく、0.01質量％以上0.30質量％以下であることがさらに好ましい。インク中のノニオン性のフッ素系界面活性剤の含有量は、インクの表面張力が25.0mN/m以上となるように決定することが好ましい。

#### 【0061】

（水性媒体）

本発明のインクは、水、又は水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を含有する。水は、脱イオン水（イオン交換水）を用いることが好ましい。インク中の水の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、10.00質量％以上90.00質量％以下

10

#### 【0062】

水溶性有機溶剤は、水溶性であれば特に制限はなく、アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、グリコールエーテル、含窒素極性溶媒、含硫黄極性溶媒などを用いることができる。インク中の水溶性有機溶剤の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、3.00質量％以上50.00質量％以下、さらには15.00質量％以上40.00質量％以下であることが好ましい。水溶性有機溶剤の含有量が上記した範囲を外れると、高いレベルのインクの吐出安定性が十分に得られない場合がある。

#### 【0063】

（その他の添加剤）

20

本発明のインクは、上記した成分以外にも必要に応じて、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの多価アルコール類や、尿素やその誘導体などの、常温で固体の水溶性有機化合物を含有してもよい。さらに、本発明のインクは、必要に応じて、界面活性剤、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防霉剤、酸化防止剤、還元防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤、及びその他の樹脂など、種々の添加剤を含有してもよい。本発明のインクには、前述のノニオン性のフッ素界面活性剤以外の一般的な界面活性剤をさらに含有させることも可能である。特に、アセチレングリコール系界面活性剤とノニオン性のフッ素界面活性剤を併用することで、インクの安定性を向上させることができる。

#### 【0064】

（インクの表面張力）

30

本発明のインクの静的表面張力は、25.0mN/m以上であることが好ましく、26.0mN/m以上であることがさらに好ましい。本発明者らは、インクの静的表面張力を変化させて記録媒体にインクが付与されて浸透していく過程を観察した。その結果、インクの静的表面張力が25.0mN/m以上であると、インクの付与量が多い領域での浸透性が向上することがわかった。これは、顔料層の空隙や細孔において、後から付与されるインクに働く毛管力（顔料層がインクを吸収する能力）と、重量平均分子量が6,000以上の水溶性ウレタン樹脂を含有するインクの濡れ広がりとのバランスが好適であるためと考えられる。インクの静的表面張力が25.0mN/m未満であると、インクは濡れ広がるものの毛管力が低下するためにインクの浸透性が低くなり、耐ピーディング性がやや低下する場合がある。

40

#### 【0065】

さらに、インクの静的表面張力が26.0mN/m以上であると、インクに働く毛管力が最適化される。このため、重量平均分子量が6,000以上の水溶性ウレタン樹脂が効率的に顔料層に残り、インクの濡れ広がりが大きくなるために画像の光沢性がさらに向上する。インクの静的表面張力は、40.0mN/m以下であることが好ましく、35.0mN/m以下であることがさらに好ましく、30.0mN/m以下であることが特に好ましい。

#### 【0066】

<インクカートリッジ>

本発明のインクカートリッジは、インクと、このインクを収容するインク収容部とを備

50

える。そして、このインク収容部に収容されているインクが、上記で説明した本発明のインクである。図1は、本発明のインクカートリッジの一実施形態を模式的に示す断面図である。図1に示すように、インクカートリッジの底面には、記録ヘッドにインクを供給するためのインク供給口12が設けられている。インクカートリッジの内部はインクを収容するためのインク収容部となっている。インク収容部は、インク収容室14と、吸収体収容室16とで構成されており、これらは連通口18を介して連通している。また、吸収体収容室16はインク供給口12に連通している。インク収容室14には液体のインク20が収容されており、吸収体収容室16には、インクを含浸状態で保持する吸収体22及び24が収容されている。インク収容部は、液体のインクを収容するインク収容室を持たず、収容されるインク全量を吸収体により保持する形態であってもよい。また、インク収容部は、吸収体を持たず、インクの全量を液体の状態で収容する形態であってもよい。さらには、インク収容部と記録ヘッドとを有するように構成された形態のインクカートリッジとしてもよい。

10

【0067】

&lt;インクジェット記録方法&gt;

本発明のインクジェット記録方法は、上記で説明した本発明のインクをインクジェット方式の記録ヘッドから吐出して記録媒体に画像を記録する方法である。インクを吐出する方式としては、インクに力学的エネルギーを付与する方式や、インクに熱エネルギーを付与する方式が挙げられる。本発明においては、インクに熱エネルギーを付与してインクを吐出する方式を採用することが特に好ましい。本発明のインクを用いること以外、インク

20

【0068】

図2は、本発明のインクジェット記録方法に用いられるインクジェット記録装置の一例を模式的に示す図であり、(a)はインクジェット記録装置の主要部の斜視図、(b)はヘッドカートリッジの斜視図である。インクジェット記録装置には、記録媒体32を搬送する搬送手段(不図示)、及びキャリッジシャフト34が設けられている。キャリッジシャフト34にはヘッドカートリッジ36が搭載可能となっている。ヘッドカートリッジ36は記録ヘッド38及び40を具備しており、インクカートリッジ42がセットされるように構成されている。ヘッドカートリッジ36がキャリッジシャフト34に沿って主走査方向に搬送される間に、記録ヘッド38及び40から記録媒体32に向かってインク(不図示)が吐出される。そして、記録媒体32が搬送手段(不図示)により副走査方向に搬送されることによって、記録媒体32に画像が記録される。

30

【0069】

本発明のインクを用いて記録する対象の記録媒体としては、どのようなものを用いてもよいが、普通紙や、コート層を有する記録媒体(光沢紙やアート紙)などの、浸透性を有する紙を用いることが好ましい。特に、インク中の顔料粒子の少なくとも一部を記録媒体の表面やその近傍に存在させることができる、コート層を有する記録媒体を用いることが好ましい。このような記録媒体は、画像を記録した記録物の使用目的などに応じて選択することができる。例えば、写真画質の光沢感を有する画像を得るのに適している光沢紙や、絵画、写真、及びグラフィック画像などを好みに合わせて表現するために、基材の風合い(画用紙調、キャンバス地調、和紙調など)を生かしたアート紙などを用いることができる。なかでも、コート層の表面が光沢性を持つ、いわゆる光沢紙を用いることが特に好ましい。

40

【実施例】

【0070】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、下記の実施例によって何ら限定されるものではない。なお、成分量に関して「部」及び「%」と記載しているものは特に断らない限り質量基準である。

【0071】

&lt;水溶性アクリル樹脂の合成&gt;

50

表2に示す各モノマー（単位：部）を常法により共重合させてアクリル樹脂1～7を合成した。得られたアクリル樹脂に、酸価と当量となる10.0%の水酸化カリウム水溶液、及び適量のイオン交換水を加えて、樹脂（固形分）の含有量が20.0%であるアクリル樹脂1～7の水溶液を得た。アクリル樹脂1～7の水溶液を純水で10倍（体積基準）に希釈した試料について、動的光散乱法による粒度分析計（商品名「UPA-EX150」、日機装製）を用い、Set Zero：30秒、測定回数：3回、測定時間：180秒の条件で粒子径を測定した。その結果、いずれのアクリル樹脂も粒子径は測定されず、水溶性であることが確認された。単重合体のガラス転移温度 $T_g$ （ $^{\circ}\text{C}$ ）は、示差走査熱量計（商品名「Q200」、ティー・エイ・インスツルメント製）を用い、JISK6240：2011にしたがって測定した。この際、乾燥させた樹脂を測定試料として用い、室温（25 $^{\circ}\text{C}$ ）から200 $^{\circ}\text{C}$ まで、10 $^{\circ}\text{C}$ /分の速度で昇温させてガラス転移温度を測定した。なお、表2中のモノマーの種類（略記号）は、表1に示したものと同一であり、 $T_g$ は単重合体のガラス転移温度、 $M_w$ は分子量を示す。

【0072】

表2:アクリル樹脂の組成、特性

	モノマー								$T_g \geq 0^{\circ}\text{C}$ 以上 のモノマーユニット の割合(%)	樹脂の酸価 (mgKOH/g)
	種類	St	BzMA	LMA	$\alpha$ MSt	nBA	MAA	AA		
	$T_g(^{\circ}\text{C})$	100	54	-65	168	-54	228	110		
	$M_w$	104.15	176.21	254.41	118.18	128.17	86.09	72.06		
アクリル 樹脂の 番号	1	68.0		5.0			27.0		95.0	175
	2	50.0	23.0				27.0		100.0	175
	3	69.0			10.0			21.0	100.0	165
	4	73.0					27.0		100.0	175
	5	74.0				5.0		21.0	95.0	165
	6	63.0		10.0			27.0		90.0	175
	7	71.0				8.0		21.0	92.0	165

【0073】

#### < 水不溶性アクリル樹脂の合成 >

特開2008-266363号公報の製造例1の記載を参考にし、水不溶性ポリマーを合成した。得られた水不溶性ポリマーに、酸価と当量となる10.0%の水酸化カリウム水溶液、及び適量のイオン交換水を加えて、樹脂（固形分）の含有量が20.0%であるアクリル樹脂8の水分散液を得た。得られた水分散液についてアクリル樹脂1～7の水溶液の場合と同様にして動的光散乱法による測定を行ったところ、粒子径が測定され、水不溶性であることが確認された。

【0074】

#### < 水溶性ウレタン樹脂の合成 >

温度計、攪拌機、窒素導入管、及び冷却管を備えた4つ口フラスコに、数平均分子量1,000のポリ（プロピレン）グリコール240.0g、イソホロンジイソシアネート282.0g、及びジブチル錫ジラウレート0.007gを入れた。窒素ガス雰囲気下、温度100 $^{\circ}\text{C}$ で5時間反応させた。温度65 $^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却した後、ジメチロールプロピオン酸110g、ネオペンチルグリコール10.0g、及びメチルエチルケトン447.8gを添加し、温度80 $^{\circ}\text{C}$ で表3に示す反応時間で反応させた。その後、メタノールを加えて反応を停止させた。これにより、酸価55mgKOH/g、ポリスチレン換算の重量平均分子量が表3に示す値である直鎖状構造を有する水溶性のウレタン樹脂1～5を得た。得られたウレタン樹脂に、酸価と当量の水酸化カリウム及び適量のイオン交換水を加えて温度80 $^{\circ}\text{C}$ で中和溶解して、樹脂（固形分）の含有量が10.0%であるウレタン樹脂1～5の水溶液を得た。ウレタン樹脂1～5の水溶液を純水で10倍（体積基準）に希釈した試料について、動的光散乱法による粒度分析計（商品名「UPA-EX150」、日機装製）を用い、Set Zero：30秒、測定回数：3回、測定時間：180秒の条件で粒子径を測定した。その結果、いずれのウレタン樹脂も粒子径は測定されず、水溶性である

ことが確認された。

【 0 0 7 5 】

表3:ウレタン樹脂の合成条件、特性

ウレタン樹脂 の番号	反応時間 (hr)	重量平均分子量
1	12	15,000
2	5	6,000
3	23	30,000
4	24	31,000
5	4.5	5,800

10

【 0 0 7 6 】

< 顔料分散液の調製 >

表 4 - 1 及び 4 - 2 の上段に示す各成分（単位：部）及び 0 . 3 m m のジルコニアビーズ 8 5 部をバッチ式縦型サンドミル（アイメックス製）に入れ、水冷しながら 3 時間分散させた後、遠心分離して粗大粒子を含む非分散物を除去した。次いで、ポアサイズの 3 . 0  $\mu$  m のセルロースアセテートフィルター（アドバンテック製）にて加圧ろ過して、顔料分散液 1 ~ 1 4 を調製した。表 4 - 1 及び 4 - 2 の下段には顔料の含有量（％）及び樹脂の含有量（％）を示す。なお、表 4 - 1 及び 4 - 2 中の材料の詳細を以下に示す。

【 0 0 7 7 】

20

・ C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3 （商品名「ホスタパームブルー B 2 G」、クラリアント製）

・ C . I . ピグメントイエロー 7 4 （商品名「ハンザイエロー 5 G X B」、クラリアント製）

・ C . I . ピグメントレッド 2 5 4 （商品名「イルガフォアレッド B T - C F」、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）

・ カーボンブラック（商品名「ブラックパールズ 8 8 0」、キャボット製）

・ 固溶体顔料（ C . I . ピグメントレッド 2 0 2 及び C . I . ピグメントバイオレット 1 9 の固溶体、商品名「クロモフタルジェットマゼンタ 2 B C」、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）

30

・ ポリオキシエチレンセチルエーテル（商品名「N I K K O L B C - 4 0」、日光ケミカルズ製）

【 0 0 7 8 】



表4-1: 顔料分散液の組成、特性

	顔料分散液								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C.I.ヒグメントブルー15:3	12.0								
C.I.ヒグメントイエロー74		12.0							
C.I.ヒグメントレッド254			12.0						
カーボンブラック				12.0					
固溶体顔料					12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
アクリル樹脂1の水溶液	24.0	24.0	24.0	24.0	24.0				
アクリル樹脂2の水溶液						24.0			
アクリル樹脂3の水溶液							24.0		
アクリル樹脂4の水溶液								24.0	
アクリル樹脂5の水溶液									24.0
アクリル樹脂6の水溶液									
アクリル樹脂7の水溶液									
アクリル樹脂8の水溶液									
ウレタン樹脂1の水溶液									
ポリオキシエチレンセチルエーテル									
イオン交換水	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0
顔料の含有量(%)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
樹脂の含有量(%)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0

10

20

【 0 0 7 9 】

表4-2: 顔料分散液の組成、特性

	顔料分散液				
	10	11	12	13	14
C.I.ヒグメントブルー15:3					
C.I.ヒグメントイエロー74					
C.I.ヒグメントレッド254					
カーボンブラック					
固溶体顔料	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
アクリル樹脂1の水溶液					
アクリル樹脂2の水溶液					
アクリル樹脂3の水溶液					
アクリル樹脂4の水溶液					
アクリル樹脂5の水溶液					
アクリル樹脂6の水溶液				24.0	
アクリル樹脂7の水溶液					24.0
アクリル樹脂8の水溶液		24.0			
ウレタン樹脂1の水溶液			48.0		
ポリオキシエチレンセチルエーテル	6.0				
イオン交換水	82.0	64.0	40.0	64.0	64.0
顔料の含有量(%)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
樹脂の含有量(%)	0.0	4.0	4.0	4.0	4.0

30

40

【 0 0 8 0 】

&lt; インクの調製 &gt;

( 実施例 1 ~ 1 8 、 比較例 1 ~ 1 3 )

表 5 - 1 ~ 5 - 4 の上段に示す各成分 ( 単位 : % ) を混合し、十分攪拌した後、ポアサ

50

イズが  $0.8 \mu\text{m}$  であるセルロースアセテートフィルター（アドバンテック製）にて加圧する過して各インクを調製した。表 5 - 1 ~ 5 - 4 の下段には、表面張力計（商品名「D Y - 3 0 0」、協和界面科学製）を使用して 2 5 で測定した各インクの静的表面張力（ $\text{mN/m}$ ）を示す。表 5 - 1 ~ 5 - 4 中の材料の詳細を以下に示す。なお、比較例 4 のインクについては、以下の手順にしたがって、顔料を分散させている樹脂が水溶性のウレタン樹脂であることを確認した。まず、比較例 4 のインクを希釈して全固形分の含有量が 1 0 質量％程度になるように調整した液体を、1 2 , 0 0 0 r p m で 1 時間遠心分離して液層と沈降成分に分離し、液層を回収した。回収した液層中の樹脂を、N M R 分析及び G P C 法により分析したところ、主成分がアクリル樹脂 1 であったことから、顔料の分散に寄与する樹脂がウレタン樹脂 1 であることを確認した。

10

**【 0 0 8 1 】**

- ・界面活性剤 1（パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、商品名「ゾニール F S - 3 1 0 0」、デュポン製）
- ・界面活性剤 2（パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、商品名「ゾニール F S O - 1 0 0」、デュポン製）
- ・界面活性剤 3（分岐パーフルオロアルケニルエチレンオキサイド付加物、商品名「フタージェント 2 5 1」、ネオス製）
- ・界面活性剤 4（アセチレングリコールエチレンオキサイド付加物、商品名「アセチレノール E 1 0 0」、川研ファインケミカル製）
- ・界面活性剤 5（パーフルオロアルキルカルボン酸塩、商品名「メガファック F - 4 1 0」、D I C 製）
- ・界面活性剤 6（パーフルオロアルキルアミン、商品名「サーフロン S - 2 2 1」、旭硝子製）
- ・防腐剤（商品名「プロキセル G X L」、アーチケミカルズ製）

20

**【 0 0 8 2 】**

表5-1: インクの組成、特性

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
顔料分散液1	40.00								
顔料分散液2		40.00							
顔料分散液3			40.00						
顔料分散液4				40.00					
顔料分散液5					40.00				
顔料分散液6						40.00			
顔料分散液7							40.00		
顔料分散液8								40.00	
顔料分散液9									40.00
顔料分散液10									
顔料分散液11									
顔料分散液12									
顔料分散液13									
顔料分散液14									
ウレタン樹脂1の水溶液	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
ウレタン樹脂2の水溶液									
ウレタン樹脂3の水溶液									
ウレタン樹脂4の水溶液									
ウレタン樹脂5の水溶液									
アクリル樹脂1の水溶液									
界面活性剤1	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
界面活性剤2									
界面活性剤3									
界面活性剤4									
界面活性剤5									
界面活性剤6									
グリセリン	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
1,2-ヘキサンジオール	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
防腐剤	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
イオン交換水	30.73	30.73	30.73	30.73	30.73	30.73	30.73	30.73	30.73
静的表面張力(mN/m)	27.0	27.3	26.9	27.3	27.0	26.9	27.3	27.0	27.1

【 0 0 8 3 】

表5-2: インクの組成、特性

	実施例								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
顔料分散液1									
顔料分散液2									
顔料分散液3									
顔料分散液4									
顔料分散液5	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
顔料分散液6									
顔料分散液7									
顔料分散液8									
顔料分散液9									
顔料分散液10									
顔料分散液11									
顔料分散液12									
顔料分散液13									
顔料分散液14									
ウレタン樹脂1の水溶液				9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	
ウレタン樹脂2の水溶液	9.00								
ウレタン樹脂3の水溶液		9.00							
ウレタン樹脂4の水溶液			9.00						9.00
ウレタン樹脂5の水溶液									
アクリル樹脂1の水溶液									
界面活性剤1	0.07	0.12	0.07	0.09	0.10	0.20			
界面活性剤2								0.10	0.20
界面活性剤3							0.10		
界面活性剤4									
界面活性剤5									
界面活性剤6									
グリセリン	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
1,2-ヘキサジオール	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
防腐剤	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
イオン交換水	30.73	30.68	30.73	30.71	30.70	30.60	30.70	30.70	30.60
静的表面張力(mN/m)	26.8	27.2	27.2	26.0	25.0	24.0	27.0	26.8	24.0

【 0 0 8 4 】

表5-3: インクの組成、特性

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
顔料分散液1							
顔料分散液2							
顔料分散液3							
顔料分散液4							
顔料分散液5							40.00
顔料分散液6							
顔料分散液7							
顔料分散液8							
顔料分散液9							
顔料分散液10	40.00						
顔料分散液11		40.00					
顔料分散液12			40.00	40.00			
顔料分散液13					40.00		
顔料分散液14						40.00	
ウレタン樹脂1の水溶液	9.00	9.00	9.00		9.00	9.00	
ウレタン樹脂2の水溶液							
ウレタン樹脂3の水溶液							
ウレタン樹脂4の水溶液							
ウレタン樹脂5の水溶液							9.00
アクリル樹脂1の水溶液				4.50			
界面活性剤1	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
界面活性剤2							
界面活性剤3							
界面活性剤4							
界面活性剤5							
界面活性剤6							
グリセリン	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
1,2-ヘキサジオール	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
防腐剤	1.20	0.20	0.20	0.20	1.20	1.20	1.20
イオン交換水	29.73	30.73	30.73	35.23	29.73	29.73	29.73
静的表面張力(mN/m)	27.0	27.0	27.0	27.0	27.2	27.3	26.8

【 0 0 8 5 】

表5-4: インクの組成、特性

	比較例					
	8	9	10	11	12	13
顔料分散液1						
顔料分散液2						
顔料分散液3						
顔料分散液4						
顔料分散液5	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00	40.00
顔料分散液6						
顔料分散液7						
顔料分散液8						
顔料分散液9						
顔料分散液10						
顔料分散液11						
顔料分散液12						
顔料分散液13						
顔料分散液14						
ウレタン樹脂1の水溶液				9.00	9.00	9.00
ウレタン樹脂2の水溶液						
ウレタン樹脂3の水溶液						
ウレタン樹脂4の水溶液						
ウレタン樹脂5の水溶液						
アクリル樹脂1の水溶液		4.50				
界面活性剤1	0.07	0.07				
界面活性剤2						
界面活性剤3						
界面活性剤4			1.00	1.00		
界面活性剤5					0.10	
界面活性剤6						0.10
グリセリン	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
1,2-ヘキサジオール	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
防腐剤	0.20	0.20	0.20	0.20	1.20	1.20
イオン交換水	39.73	35.23	38.80	29.80	29.70	29.70
静的表面張力(mN/m)	26.8	27.0	29.0	29.0	27.0	26.8

## 【 0 0 8 6 】

( 比較例 1 4 )

特許文献 2 の実施例 ( インク製造例 5 ) の記載を参考にし、フタロシアニン顔料含有ポリマー微粒子 3 . 5 %、ウレタン樹脂エマルジョン 1 0 % ( 但し、固形分として)、及びフッ素系界面活性剤 0 . 3 % を含有するインク ( 比較例 1 4 ) を調製した。なお、フタロシアニン顔料含有ポリマー微粒子のポリマーにおける T g が 0 以上のモノマーユニットの割合は 4 5 . 0 % である。また、フッ素系界面活性剤はパーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物である。さらに、ウレタン樹脂は水不溶性である。

## 【 0 0 8 7 】

( 比較例 1 5 )

特許文献 3 の実施例 1 の記載を参考にし、アニオン性カーボンブラック顔料 3 %、ポリウレタンバインダー 1 . 2 %、及びフッ素系界面活性剤 0 . 0 3 % を含有するインク ( 比較例 1 5 ) を調製した。なお、アニオン性カーボンブラック顔料は、カーボンブラックの粒子表面に酸価 1 6 5 m g K O H / g のスチレン / アクリル酸共重合体 ( T g が 0 以上

のモノマーユニットの割合は100.0%)が結合したものである。また、フッ素系界面活性剤は、直鎖状のパーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物であり、パーフルオロアルキル基の炭素原子数は6である。さらに、ポリウレタンバインダーの重量平均分子量は5,500である。

【0088】

(比較例16)

特許文献4の調製例26の記載を参考にし、マイクロカプセル化マゼンタ顔料7.0%、バインダー樹脂11.3%、及びフッ素系界面活性剤0.05%を含有するインク(比較例16)を調製した。なお、バインダー樹脂は、水分散性(水不溶性)ウレタン樹脂である。また、フッ素系界面活性剤は、直鎖状のパーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物であり、パーフルオロアルキル基の炭素原子数は6である。

10

【0089】

<評価>

熱エネルギーによりインクを吐出する記録ヘッドを搭載したインクジェット記録装置(商品名「PIXUS Pro 9500」、キヤノン製)を用いて以下に示す評価を行った。上記のインクジェット記録装置では、解像度が600dpi×600dpiで、1/600インチ×1/600インチの単位領域に3.5ngのインク滴を8滴付与する条件で記録した画像を、記録デューティが100%であると定義する。本発明においては、以下に示す評価基準で、「A」及び「B」を許容できるレベル、「C」を許容できないレベルとした。評価結果を表6に示す。

20

【0090】

(耐ビーディング性)

調製した各インクを用いて、光沢紙(商品名「PT-101」、キヤノン製)に記録デューティが10~150%の範囲で10%刻みとした15種のベタ画像を4パスにて記録した。記録したベタ画像におけるビーディング現象の発生の有無を確認し、以下に示す評価基準にしたがって耐ビーディング性を評価した。

A:記録デューティが100~150%のインク付与量が多い領域において、目視でも10倍に拡大してもビーディング現象が確認できず、画像が均一であった。

B:記録デューティが100~150%のインク付与量が多い領域において、目視でもビーディング現象がわずかに確認された。

30

C:記録デューティが100~150%のインク付与量が多い領域において、目視でもビーディング現象が確認され、画像が不均一であった。

【0091】

(光沢性)

上記「耐ビーディング性」の評価において記録した画像のうち、記録デューティが100%であるベタ画像について、10cm間隔で配置した2本の蛍光灯を観察光源として使用し、2m離れた位置から画像に対して蛍光灯を投影した。画像に投影された蛍光灯の形状を、照明角度45度、観察角度45度の条件下、目視で確認し、以下に示す評価基準にしたがって画像の光沢性を評価した。

A:2本の蛍光灯が画像にはっきり投影されていた。

40

B:投影された2本の蛍光灯のエッジ部分が若干ぼやけていた。

C:投影された2本の蛍光灯の境目がわからなかった。

【0092】

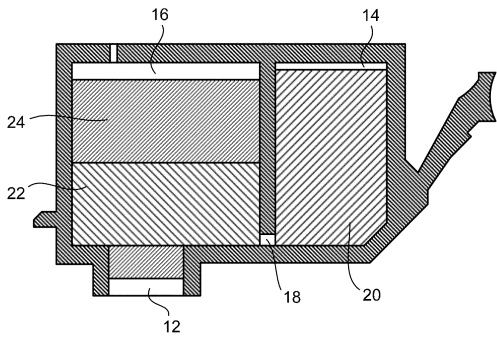
表6: 評価結果

		耐ヒートディング性	光沢性			耐ヒートディング性	光沢性
実施例	1	A	A	比較例	1	C	C
	2	A	A		2	C	C
	3	A	A		3	C	C
	4	A	A		4	C	C
	5	A	A		5	C	C
	6	A	A		6	C	C
	7	A	A		7	B	C
	8	A	A		8	C	C
	9	A	A		9	C	C
	10	A	A		10	C	C
	11	A	A		11	C	B
	12	B	A		12	B	C
	13	A	A		13	C	C
	14	A	B		14	C	C
	15	B	B		15	B	C
	16	A	B		16	C	C
	17	B	B				
	18	B	B				

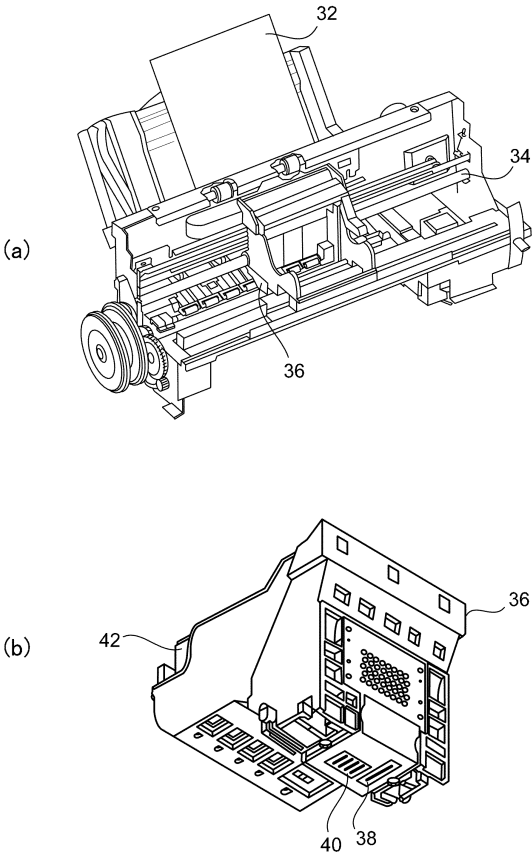
10

20

【 図 1 】



【 図 2 】





---

フロントページの続き

(72)発明者 山本 将史

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 緒形 友美

(56)参考文献 特開2012-072359(JP,A)  
特開2006-159907(JP,A)  
特開2008-163238(JP,A)  
特開2007-191556(JP,A)  
特開2011-190406(JP,A)  
特開2019-119788(JP,A)  
国際公開第2003/097753(WO,A1)  
国際公開第2004/092285(WO,A1)  
国際公開第2016/181797(WO,A1)  
特開2006-070123(JP,A)  
特開2005-048016(JP,A)  
特表2016-520670(JP,A)  
特開2013-253230(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D	11/326
B41J	2/01
B41M	5/00