

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6789744号
(P6789744)

(45) 発行日 令和2年11月25日 (2020. 11. 25)

(24) 登録日 令和2年11月6日 (2020. 11. 6)

(51) Int. Cl.	F I
C 0 9 D 11/40 (2014. 01)	C 0 9 D 11/40
B 4 1 M 5/00 (2006. 01)	B 4 1 M 5/00 1 2 O
B 4 1 J 2/01 (2006. 01)	B 4 1 M 5/00 1 0 O
	B 4 1 M 5/00 1 1 O
	B 4 1 J 2/01 5 0 1
請求項の数 12 (全 27 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2016-182698 (P2016-182698)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成28年9月20日 (2016. 9. 20)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2018-48215 (P2018-48215A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成30年3月29日 (2018. 3. 29)	(74) 代理人	100098707
審査請求日	令和1年9月3日 (2019. 9. 3)		弁理士 近藤 利英子
		(74) 代理人	100135987
			弁理士 菅野 重慶
		(74) 代理人	100168033
			弁理士 竹山 圭太
		(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	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】 画像記録方法、インクセット、及びインクセットの調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

顔料、樹脂粒子、有機溶剤、界面活性剤、及び水をそれぞれ含有する第1のインク並びに第2のインクを記録媒体に付与する工程を有する画像記録方法であって、

前記界面活性剤の水における臨界ミセル濃度 c_1 (質量%) と、前記第1のインク中及び前記第2のインク中のそれぞれの前記界面活性剤の濃度 c_2' 及び c_2'' (質量%) とが、 $c_1 \times 2 \leq c_2'$ 及び $c_1 \times 2 \leq c_2''$ の関係を満たし、

前記界面活性剤が、親水性基及び親油性基を有する、グリフィン法により測定される HLB 値が 13 未満の界面活性剤であり、

前記界面活性剤が、下記一般式 (1) で表され、

前記第1のインク中の前記界面活性剤の含有量 V_1 (質量%) が、前記第2のインク中の前記界面活性剤の含有量 V_2 (質量%) よりも多く、

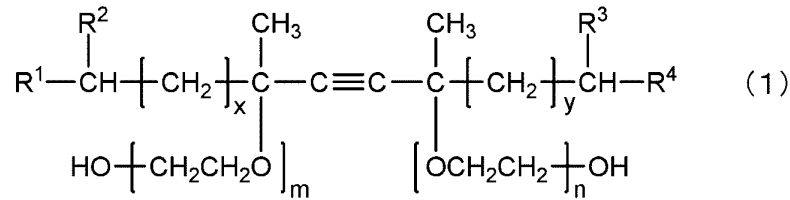
前記第1のインクから前記界面活性剤を除いた液体組成物 X に前記含有量 V_2 (質量%) となるように前記界面活性剤を添加した液体組成物 X' と、前記第2のインクから前記界面活性剤を除いた液体組成物 Y に前記含有量 V_2 (質量%) となるように前記界面活性剤を添加した液体組成物 Y' とが、下記条件 A を満たすことを特徴とする画像記録方法。

【条件 A】：水に対する吸収係数 K_a が $0.1 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ より大きく $0.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ 以下である評価用記録媒体に、前記液体組成物 X' の記録領域 X' と、前記液体組成物 Y' の記録領域 Y' とを互いに接触するように記録した場合に、前記記録領域 Y' から流れ出た前記液体組成物 Y' が前記記録領域 X' へと流れ

10

20

込む。



(前記一般式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に炭素数1乃至3のアルキル基を表し、 x 及び y は、それぞれ独立に1乃至5の数を表し、 $m+n$ は、2乃至8の数を表す)

【請求項2】

さらに、前記第1のインク及び前記第2のインクが付与された前記記録媒体を加熱する工程を有する請求項1に記載の画像記録方法。

【請求項3】

前記記録媒体を表面温度70℃以上に加熱する請求項2に記載の画像記録方法。

【請求項4】

記録する画像の記録解像度(dpi)に対する搬送速度(m/分)の比の値が0.125以上となるように、前記記録媒体を搬送する請求項1乃至3のいずれか1項に記載の画像記録方法。

【請求項5】

前記記録媒体の水に対する吸収係数 K_a が、 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ 以下である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の画像記録方法。

【請求項6】

前記樹脂粒子が、ポリウレタン樹脂粒子又はアクリル樹脂粒子である請求項1乃至5のいずれか1項に記載の画像記録方法。

【請求項7】

前記第1のインク中の前記樹脂粒子の含有量(質量%)が、前記第1のインク的全質量を基準として、0.1質量%以上15.0質量%以下であり、

前記第2のインク中の前記樹脂粒子の含有量(質量%)が、前記第2のインク的全質量を基準として、0.1質量%以上15.0質量%以下である請求項1乃至6のいずれか1項に記載の画像記録方法。

【請求項8】

前記界面活性剤のグリフィン法によって測定されるHLB値が、9.5以下である請求項1乃至7のいずれか1項に記載の画像記録方法。

【請求項9】

前記有機溶剤が、グリセリン又はジエチレングリコールである請求項1乃至8のいずれか1項に記載の画像記録方法。

【請求項10】

前記第1のインク及び第2のインクが、いずれも水性インクである請求項1乃至9のいずれか1項に記載の画像記録方法。

【請求項11】

顔料、樹脂粒子、有機溶剤、界面活性剤、及び水をそれぞれ含有する第1のインク並びに第2のインクの組み合わせを含むインクセットであって、

前記界面活性剤の水における臨界ミセル濃度 c_1 (質量%)と、前記第1のインク中及び前記第2のインク中のそれぞれの前記界面活性剤の濃度 c_2' 及び c_2'' (質量%)とが、 $c_1 \times 2 \leq c_2'$ 及び $c_1 \times 2 \leq c_2''$ の関係を満たし、

グリフィン法により測定される前記界面活性剤のHLB値が、13未満であり、

前記界面活性剤が、下記一般式(1)で表され、

前記第1のインク中の前記界面活性剤の含有量 V_1 (質量%)が、前記第2のインク中の前記界面活性剤の含有量 V_2 (質量%)よりも多く、

前記第1のインクから前記界面活性剤を除いた液体組成物Xに前記含有量 V_2 (質量%

10

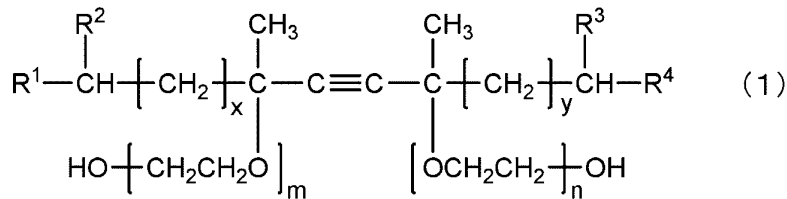
20

30

40

50

）となるように前記界面活性剤を添加した液体組成物 X' と、前記第 2 のインクから前記界面活性剤を除いた液体組成物 Y に前記含有量 V_2 （質量％）となるように前記界面活性剤を添加した液体組成物 Y' とが、下記条件 A を満たすことを特徴とするインクセット。
 [条件 A]：水に対する吸収係数 K_a が $0.1 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ より大きく $0.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ 以下である記録媒体に、前記液体組成物 X' の記録領域 X' と、液体組成物 Y' の記録領域 Y' とを互いに接触するように記録した場合に、前記記録領域 Y' から流れ出た前記液体組成物 Y' が前記記録領域 X' へと流れ込む。



10

（前記一般式（1）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に炭素数 1 乃至 3 のアルキル基を表し、 x 及び y は、それぞれ独立に 1 乃至 5 の数を表し、 $m + n$ は、2 乃至 8 の数を表す）

【請求項 1 2】

顔料、樹脂粒子、有機溶剤、界面活性剤、及び水をそれぞれ含有する第 1 のインク並びに第 2 のインクの組み合わせを含むインクセットの調製方法であって、

前記界面活性剤の水中における臨界ミセル濃度 c_1 （質量％）と、前記第 1 のインク中及び前記第 2 のインク中のそれぞれの前記界面活性剤の濃度 c_2' 及び c_2'' （質量％）とが、 $c_1 \times 2 \leq c_2'$ 及び $c_1 \times 2 \leq c_2''$ の関係を満たし、

20

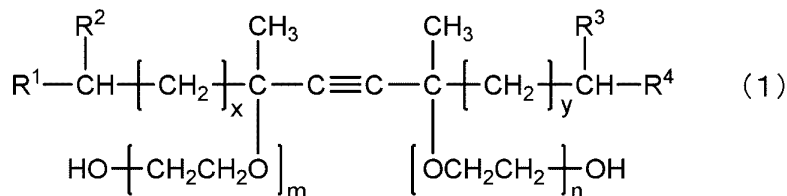
グリフィン法により測定される前記界面活性剤の HLB 値が、1.3 未満であり、
 前記界面活性剤が、下記一般式（1）で表され、

前記第 1 のインク中の前記界面活性剤の含有量 V_1 （質量％）が、前記第 2 のインク中の前記界面活性剤の含有量 V_2 （質量％）よりも多く、

前記第 1 のインクから前記界面活性剤を除いた液体組成物 X に、前記含有量 V_2 （質量％）となるように前記界面活性剤を添加した液体組成物 X' と、前記第 2 のインクから前記界面活性剤を除いた液体組成物 Y に、前記含有量 V_2 （質量％）となるように前記界面活性剤を添加した液体組成物 Y' とが、下記条件 A を満たすように、前記第 1 のインク及び前記第 2 のインクを調製することを特徴とするインクセットの調製方法。

30

[条件 A]：水に対する吸収係数 K_a が $0.1 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ より大きく $0.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ 以下である記録媒体に、前記液体組成物 X' の記録領域 X' と、液体組成物 Y' の記録領域 Y' とを互いに接触するように記録した場合に、前記記録領域 Y' から流れ出た前記液体組成物 Y' が前記記録領域 X' へと流れ込む。



40

（前記一般式（1）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に炭素数 1 乃至 3 のアルキル基を表し、 x 及び y は、それぞれ独立に 1 乃至 5 の数を表し、 $m + n$ は、2 乃至 8 の数を表す）

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、画像記録方法、インクセット、及びインクセットの調製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、インクジェット記録装置などの画像記録装置に対しては、高画質な画像をより高速で記録可能であることが要求されている。但し、複数種のインクを用いて高速印刷する

50

場合、記録媒体にインクが吸収される前に隣接するインクが付与されるので、隣接するインク同士が記録媒体上で混ざってしまう、いわゆるブリード現象が生じやすいという課題があった。

【0003】

このようなブリード現象を抑制すべく、使用する複数種のインク同士の表面張力の関係に着目した検討がなされてきた。例えば、表面張力の差が 1.0 mN/m 以下である複数のインクを用いるインクジェット記録方法が提案されている（特許文献1）。また、カラーインク用の水溶性有機溶剤の表面張力が、ブラックインク用の水溶性有機溶剤の表面張力よりも高い、フッ素系界面活性剤を含有するインクで構成されたインクセットが提案されている（特許文献2）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2010-064478号公報

【特許文献2】特開2007-146135号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、本発明者らの検討の結果、特許文献1で提案された記録方法や、特許文献2で提案されたインクセットを用いた記録方法では、依然としてブリード現象が発生する場合があることがわかった。また、特許文献2で提案されたインクセットを構成するインクは、フッ素系界面活性剤を含有するために表面張力が低く、インクのリフィルが遅くなりやすい。このため、高速印刷時に吐出不良が生じやすいといった新たな課題が生ずることが判明した。

20

【0006】

したがって、本発明の目的は、高速印刷した場合であっても吐出不良が生じにくく、ブリード現象が抑制された画像を記録することが可能な画像記録方法を提供することにある。また、本発明の目的は、前記画像記録方法に用いるインクセット、及びこのインクセットの調製方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

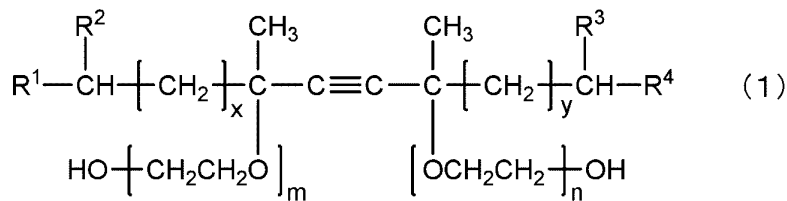
【0007】

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、樹脂粒子、有機溶剤、界面活性剤、及び水をそれぞれ含有する第1のインク並びに第2のインクを記録媒体に付与する工程を有する画像記録方法であって、前記界面活性剤の水中における臨界ミセル濃度 c_1 （質量％）と、前記第1のインク中及び前記第2のインク中のそれぞれの前記界面活性剤の濃度 c_2' 及び c_2'' （質量％）とが、 $c_1 \times 2 < c_2'$ 及び $c_1 \times 2 < c_2''$ の関係を満たし、前記界面活性剤が、親水性基及び親油性基を有する、グリフィン法により測定されるHLB値が13未満の界面活性剤であり、前記界面活性剤が、下記一般式（1）で表され、前記第1のインク中の前記界面活性剤の含有量 V_1 （質量％）が、前記第2のインク中の前記界面活性剤の含有量 V_2 （質量％）よりも多く、
前記第1のインクから前記界面活性剤を除いた液体組成物Xに前記含有量 V_2 （質量％）となるように前記界面活性剤を添加した液体組成物X'と、前記第2のインクから前記界面活性剤を除いた液体組成物Yに前記含有量 V_2 （質量％）となるように前記界面活性剤を添加した液体組成物Y'とが、下記条件Aを満たすことを特徴とする画像記録方法が提供される。

40

〔条件A〕：水に対する吸収係数 K_a が $0.1 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ より大きく $0.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ 以下である評価用記録媒体に、前記液体組成物X'の記録領域X'と、前記液体組成物Y'の記録領域Y'とを互いに接触するように記録した場合に、前記記録領域Y'から流れ出た前記液体組成物Y'が前記記録領域X'へと流れ込む。

50



(前記一般式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に炭素数1乃至3のアルキル基を表し、 x 及び y は、それぞれ独立に1乃至5の数を表し、 $m+n$ は、2乃至8の数を表す)

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、高速印刷した場合であっても吐出不良が生じにくく、ブリード現象が抑制された画像を記録することが可能な画像記録方法を提供することができる。また、本発明によれば、前記画像記録方法に用いるインクセット、及びこのインクセットの調製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で用いる画像記録装置の一例を示す模式図である。

【図2】記録媒体の吸収係数 K_a を説明する吸収曲線の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

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。なお、本発明においては、化合物が塩である場合は、インク中では塩はイオンに解離して存在しているが、便宜上、「塩を含有する」と表現する。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。また、物性値は、特に断りのない限り、常温(25℃)における値とする。

【0011】

本発明者らは、複数種のインク同士の表面張力の関係に着目した特許文献1及び2で提案された記録方法等であっても、依然としてブリード現象が発生する原因について検討をした。特許文献1及び2で提案された記録方法等では、複数種のインク相互の「流れ込み」を抑制する観点からインク同士の表面張力の関係を規定していた。しかしながら、検討の結果、「流れ込み」以外の要因もブリード現象の発生に影響を及ぼしていることが分かった。すなわち、複数種のインク相互の「流れ込み」は、インク同士の表面張力の関係を規定するだけでは完全には制御することができないことが判明した。

【0012】

そこで、本発明者らは、複数種のインク相互の「流れ込み」の関係を以下に示す方法にしたがって把握する試験方法を見出した。すなわち、第1の液体組成物の記録領域と、第2の液体組成物の記録領域とを互いに接触するように評価用記録媒体に記録した場合に、流れ出た液体組成物がいずれの記録領域へと流れ込んでいるのかを目視で確認して、流れ込みの把握を評価する。このとき、液体吸収性の高い普通紙などを評価用記録媒体として用いると、液体の流れ込みの発生が分かりにくくなる。一方、液体吸収性をほとんど有しないガラスや塩化ビニルフィルムなどを評価用記録媒体として用いると、液体組成物の流れ込みが両方向に発生する場合があります、判別しにくくなる。このため、評価用記録媒体としては、水に対する吸収係数 K_a が、 $0.1 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ より大きく $0.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ 以下の記録媒体を用いる。このような記録媒体としては、印刷用紙を挙げることができる。市販の印刷用紙としては、以下商品名で、OKトップコート+(王子製紙製、 $K_a = 0.18 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$)、特菱アート(三菱製紙製、 $K_a = 0.12 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$)、リサイクルコートT-6(日本製紙製、 $K_a = 0.29 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$)などを挙げることができる。

【0013】

次いで、本発明者らは、上記の試験方法によって複数種のインク相互の「流れ込み」の

10

20

30

40

50

関係を把握したインクセットを用いて画像を記録する際に、ブリード現象を抑制する方法について検討した。その結果、以下に示す(i)～(iii)の要件を満たす本発明の画像記録方法を見出すに至った。

(i) 親水性基及び親油性基を有する、グリフィン法により測定されるHLB(Hydrophilic-Lipophile Balance)値が13未満である界面活性剤をインクに含有させる。

(ii) 界面活性剤の水中における臨界ミセル濃度 c_1 (質量%)と、インク中の界面活性剤の濃度 c_2 (質量%)とが、 $c_1 \times 2 \leq c_2$ の関係を満たす。

(iii) 界面活性剤の含有量をインク毎に調整する。

【0014】

具体的には、インクから界面活性剤を除いた液体組成物X及びYに、含有量V(質量%)となるように界面活性剤をそれぞれ添加した液体組成物X'及びY'が、下記条件Aを満たす場合を想定する。この場合に、液体組成物Xに含有量が V_1 (質量%)となるように界面活性剤を添加して調製したインクを「第1のインク」とし、液体組成物Yに含有量が V_2 (質量%)となるように界面活性剤を添加して調製したインクを「第2のインク」とする。なお、第1のインクから界面活性剤を除いた液体組成物Xに含有量 V_2 (質量%)となるように界面活性剤を添加した液体組成物X'と、第2のインクから界面活性剤を除いた液体組成物Yに含有量 V_2 (質量%)となるように界面活性剤を添加した液体組成物Y'とが、下記条件Aを満たす。さらに、第1のインク中の界面活性剤の含有量 V_1 (質量%)が、第2のインク中の界面活性剤の含有量 V_2 (質量%)よりも多い。そして、含有量 V_2 (質量%)が下記条件Aを満足するように導き出された「V(質量%)」以上であるインクセットを調製して用いることによって、ブリード現象が抑制された画像を記録することができる。

[条件A]: 水に対する吸収係数 K_a が $0.1 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ より大きく $0.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ 以下である評価用記録媒体に、液体組成物X'の記録領域X'と、液体組成物Y'の記録領域Y'とを互いに接触するように記録する。この場合に、記録領域Y'から流れ出た液体組成物Y'が記録領域X'へと流れ込む。

【0015】

本発明者らは、上記の試験方法によって複数種のインク相互の「流れ込み」の関係を把握したインクセットについて、流れ込まれる方の記録領域を構成するインクにより多くの界面活性剤を添加する必要があることを見出した。記録媒体上に着滴したインクは、記録媒体からの溶出物や、液滴体積に対する気液界面の比率の増加などに伴い、インクタンク中における静的な物性と異なる物性に变化していると考えられる。複数種のインク相互の「流れ込み」は、变化した物性のうち、表面張力の差に起因して生ずると考えられる。このため、流れ込まれる方のインクにより多くの界面活性剤を添加することによって、表面張力の差が低減されたと考えられる。

【0016】

インクセットを構成するインクに含有させる界面活性剤は、親水性基及び親油性基を有する。さらに、グリフィン法により測定される界面活性剤のHLB値は、13未満である。ブリード現象が顕著に表れる記録媒体は、オフセットコート紙などのインクの浸透性が低く、親油性である。親油性基を有するHLB値が13未満の界面活性剤は、親油性の記録媒体に吸着しやすく、記録媒体の表面を親水化することができる。このため、親油性基を有するHLB値が13未満の界面活性剤を含有するインクを用いれば、記録媒体の表面に馴染んで撥かれない画像を記録することができる。これに対して、HLB値が高い界面活性剤は記録媒体の表面に吸着しにくいため、この界面活性剤を含有するインクは記録媒体上で撥かれやすい。また、親油性基を有さず、疎水性かつ疎油性のパーフルオロ基を有するフッ素系界面活性剤などは、インクの表面張力を極端に低下させてしまう。したがって、親油性基を有しないフッ素系界面活性剤などの界面活性剤を含有するインクは、記録ヘッドへのリフィルが遅くなるために吐出不良が生じやすい。

【0017】

H L B 値が 13 未満の界面活性剤は、水に対する溶解度が低く、水性インク中に 0.1 質量%も溶解しないものも多い。検討の結果、界面活性剤を吸着しうる樹脂を界面活性剤と併用することで、水に対する溶解度が低い界面活性剤もインク中に安定して存在させることを見出した。また、インク滴が記録媒体に着滴すると、界面活性剤は吸着していた樹脂から脱離するとともに必要な箇所に再吸着して、記録媒体におけるインク撥きや、ブリード現象の抑制などの機能が発揮されることがわかった。ブリード現象の抑制に必要な界面活性剤のインク中の濃度 c_2 (質量%) は、界面活性剤の水中における臨界ミセル濃度 c_1 (質量%) の 2 倍以上である。すなわち、インクに溶解しない大部分の界面活性剤を樹脂に吸着させる必要があるとともに、樹脂には界面活性剤を吸着しうる機能を有することが必要である。

10

【0018】

樹脂が界面活性剤を吸着する能力は、樹脂水溶液の表面張力を計測する事で推測することができる。水に界面活性剤を添加していくと、水の表面張力は臨界ミセル濃度まで徐々に低下し、臨界ミセル濃度に達した以降は変化しなくなる。これに対して、樹脂水溶液に界面活性剤を添加していくと、一定割合の界面活性剤が樹脂に吸着するため、気液界面に吸着する界面活性剤の量が、樹脂を含有しない場合に比べて減少する。したがって、水と樹脂水溶液を比較すると、界面活性剤の濃度が同一であっても、樹脂水溶液の方が表面張力の低下割合が小さい。樹脂水溶液に界面活性剤を添加していき、表面張力が変化しなくなった時点での界面活性剤の濃度を c_3 (質量%) とする。この濃度 c_3 (質量%) が、臨界ミセル濃度 c_1 (質量%) の 2 倍以上であれば、樹脂水溶液中の樹脂を用いたインクは、ブリード現象の抑制に必要な量の界面活性剤を含有させることができると判断することができる。なお、本発明者らが検討したところ、樹脂のうち、エマルションのような樹脂粒子の方が、水溶性の樹脂に比べて、界面活性剤の吸着性能が高いことが判明した。

20

【0019】

< 画像記録方法 >

本発明の画像記録方法は、顔料、樹脂粒子、有機溶剤、界面活性剤、及び水をそれぞれ含有する第 1 のインク並びに第 2 のインクを記録媒体に付与する工程 (インク付与工程) を有する。本発明の画像記録方法は、さらに、前記第 1 のインク及び前記第 2 のインクが付与された前記記録媒体を加熱する工程 (加熱工程) を有することが、ブリード現象をより高いレベルで抑制することができるため好ましい。

30

【0020】

図 1 は、本発明の画像記録方法で用いる画像記録装置の一例を示す模式図である。図 1 では、ロール状に巻かれた記録媒体に画像を記録した後、記録媒体を再度ロール状に巻き取る態様が示されている。図 1 に示す画像記録装置は、記録媒体供給手段 1、インク付与手段 2、加熱手段 3、及び記録媒体回収手段 4 の各ユニットを備える。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、記録媒体を加熱するためのユニットである。記録媒体回収手段 4 は、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からなる搬送手段によって、搬送経路に沿って搬送され、各ユニットで処理される。記録媒体回収手段 4 でロール状に巻き取ら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。記録媒体の搬送速度は、50 m / 分以上であることが好ましく、100 m / 分以上であることがさらに好ましい。

40

【0021】

記録する画像の記録解像度 (dpi) に対する搬送速度 (m / 分) の比の値が 0.125 以上となるように、記録媒体を搬送することが好ましく、0.167 以上となるように記録媒体を搬送することがさらに好ましい。記録解像度 (dpi) に対する搬送速度 (m / 分) の比の値を上記の範囲内とすることで、インクの色毎に異なる記録媒体への着滴時間の差を小さくすることができ、記録順番によるインク滲みへの影響を抑えることができる。

50

【0022】

記録媒体を搬送する際には、記録媒体に張力を付与することが好ましい。すなわち、画像記録装置が、記録媒体に張力を付与する張力付与手段を備えることが好ましい。具体的には、図1における記録媒体供給手段1と記録媒体回収手段4との間の搬送機構において、記録媒体に張力を付与する張力付与部や、記録媒体に付与する張力を調整する張力調整部などを設ければよい。

【0023】

記録媒体に付与する張力は、 20 N/m 以上とすることが好ましく、 30 N/m 以上とすることがさらに好ましく、 40 N/m 以上 100 N/m 以下とすることが特に好ましい。すなわち、インク付与工程においては、所定の張力が付与されている記録媒体にインクを付与することが好ましい。記録媒体に付与する張力を 20 N/m 以上とすることで、インク中の水による繊維の膨潤を効率的に抑制することができる。

10

【0024】

(インク付与工程)

インク付与工程では、記録媒体にインクを付与する。インクを記録媒体に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は、インクに熱エネルギーを作用させて記録ヘッドの吐出口からインクを吐出させるサーマルインクジェット方式であっても、 piezo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 piezoインクジェット方式であってもよい。

20

【0025】

本発明の画像記録方法は、1パス記録方式であることが好ましい。本明細書における「1パス記録方式」とは、記録ヘッドと記録媒体との1回の相対走査によって、記録媒体上の単位領域に記録すべき画像を完成させる記録方式をいう。また、「記録ヘッドと記録媒体との相対走査」とは、記録媒体上の単位領域に対する記録ヘッドの相対的な走査、又は、記録ヘッドに対する記録媒体の単位領域の相対的に走査をいう。なかでも、記録ヘッドの吐出口の配列長さに対応する領域の画像を、記録ヘッドの1回の走査(記録媒体の幅方向の走査)により記録する記録方式がより好ましい。

【0026】

(加熱工程)

加熱工程では、第1のインク及び第2のインクが付与された記録媒体を加熱する。特に、記録媒体を表面温度 70 以上に加熱することが好ましく、 80 以上に加熱することがさらに好ましい。また、熱による記録媒体の変形を防止する観点から、 140 以下に加熱することが好ましい。本明細書における「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秒後の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。具体的には、記録媒体の搬送速度を $V(\text{m/分})$ とする。そして、記録媒体におけるインクの記録領域 X が、インクが付与された位置(図1中のA)から、記録媒体の搬送方向に沿って「 $V \times 0.5 / 60(\text{m})$ 」移動した位置(図1中のB)における表面温度を測定する。実施例においては、非接触赤外温度計(商品名「デジタル放射温度センサーFT-H20」、キーエンス製)を使用し、表面から略垂直方向に 10 cm 離れた位置から記録媒体の表面温度を測定した。

30

40

【0027】

記録媒体を加熱する方法としては、ヒーターを設け、記録媒体の表面側(インクが付与される側)及び裏面側の少なくともいずれかから加熱する方法などを挙げることができる。加熱工程では、インクの付与前からインクの付与後にかけて連続して加熱してもよい。なかでも、インクが記録媒体に付与される前は加熱しない、又は記録媒体の表面温度が 60 以下となるように加熱することが好ましい。特に、インクが記録媒体に付与される前は加熱しない、又は 40 以下となるように加熱することがさらに好ましい。

【0028】

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

50

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。なお、加熱工程のすべてで加圧せず、加熱工程の一部において加圧してもよく、多段階に加圧してもよい。また、加熱工程とは別に、さらに加圧工程を有していてもよい。

【0029】

<インクセット>

本発明の画像記録方法で用いるインクセットは、第1のインク及び第2のインクの組み合わせを含む。インクセットは、第1のインク及び第2のインク以外のインク（第3のインク、第4のインク、...）を含んでいてもよい。そして、複数のインクのうちの少なくとも2つのインクが、前述の関係を満たしていればよい。但し、インクセットに含まれるすべてのインクが、前述の関係を満たすことがさらに好ましい。例えば、第1のインク、第2のインク、及び第3のインクによりインクセットが構成される場合、第1のインクと第2のインク、第1のインクと第3のインク、及び第2のインクと第3のインクが、いずれも前述の関係を満たすことが好ましい。

10

【0030】

（インク）

本発明のインクセットを構成する第1のインク及び第2のインクは、顔料、樹脂粒子、有機溶剤、界面活性剤、及び水をそれぞれ含有する。以下、本発明のインクセットを構成するインクに用いることができる成分について説明する。

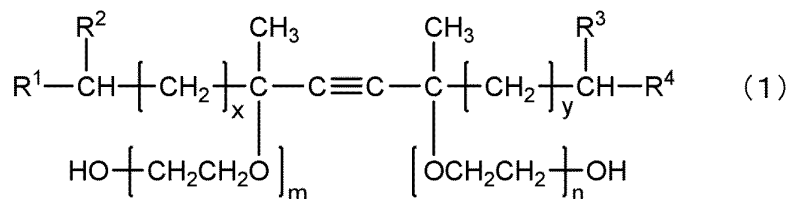
【0031】

〔界面活性剤〕

第1のインク及び第2のインクに含有させる界面活性剤は、親水性基及び親油性基を有する、グリフィン法により測定されるHLB値が13未満、好ましくは4以上10以下の界面活性剤である。また、界面活性剤は、下記一般式(1)で表されることが好ましい。界面活性剤の市販品としては、以下商品名で、アセチレノールE40、E60（以上、川研ファインケミカル製）；ダイノール800、810（以上、エアープロダクツ製）；エマルゲン103、104、106、108（以上、花王製）などを挙げるができる。

20

【0032】



30

（前記一般式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に炭素数1乃至3のアルキル基を表し、 x 及び y は、それぞれ独立に1乃至5の数を表し、 $m+n$ は、2乃至8の数を表す）

【0033】

インク中の界面活性剤の含有量は、インク全質量を基準として、0.01質量%以上3.00質量%以下であることが好ましい。また、インクには、上記の界面活性剤とは異なるノニオン性界面活性剤をさらに含有させてもよい。ノニオン性界面活性剤をインクに含有させる場合、インク中の上記の界面活性剤の含有量は、ノニオン性界面活性剤の含有量に対する質量比率で、0.1倍以上2倍以下とすることが好ましい。

40

【0034】

〔顔料〕

顔料としては、インクに使用可能な公知の顔料をいずれも使用することができる。顔料を色材として用いることで、記録される画像の耐水性を向上させることができる。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15.0質量%以下であることが好ましく、1.0質量%以上10.0質量%以下であることがさらに好ましい。

【0035】

分散方法の違いにより顔料を分類すると、樹脂を分散剤として用いた樹脂分散タイプの

50

顔料や、顔料の粒子の表面に親水性基を導入した自己分散顔料などを挙げることができる。なお、樹脂分散顔料としては、樹脂分散剤を用いた樹脂分散顔料；顔料の粒子表面を樹脂で被覆したマイクロカプセル顔料；顔料の粒子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などがある。分散方法の異なる顔料をインクに併用してもよい。顔料としては、カーボンブラックや有機顔料を用いることが好ましい。顔料は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0036】

自己分散顔料は、顔料の粒子表面に直接又は他の原子団（-R-）を介して親水性基が結合した顔料である。親水性基としては、-COOM、-SO₃M、-PO₃HM、-PO₃M₂などを挙げることができる。上記式中の「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。アンモニウムや有機アンモニウムの場合と比較して、インクの吐出安定性が良好となるため、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好ましい。親水性基は、インク中において、その一部又全部が解離していてもよい。他の原子団（-R-）としては、炭素原子数1乃至12のアルキレン基、置換フェニレン基、非置換フェニレン基、置換ナフチレン基、非置換ナフチレン基を挙げることができる。

10

【0037】

自己分散無機顔料としては、カーボンブラックなどの公知の無機顔料の粒子表面に親水性基を導入したものをを用いることができる。自己分散カーボンブラックの市販品としては、以下商品名で、CAB-O-JET200、300、352K、400（以上、キャボット製）を挙げることができる。

20

【0038】

自己分散有機顔料としては、公知の有機顔料の粒子表面に親水性基を導入したものをを用いることができる。有機顔料としては、従来公知のシアン顔料、マゼンタ顔料、及びイエロー顔料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。具体的には、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。また、自己分散シアン顔料の市販品としては、例えば、CAB-O-JET250C、450C、554B（以上、キャボット製）を挙げることができる。

【0039】

30

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。具体的には、C.I. Pigment Red 5、7、12、48、48:1、57、112、119、122、123、146、168、184、202、207などを挙げることができる。自己分散マゼンタ顔料の市販品としては、例えば、CAB-O-JET260M、265M、465M、480V（以上、キャボット製）を挙げることができる。

【0040】

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。具体的には、C.I. Pigment Yellow 12、13、14、16、17、74、83、93、95、97、98、114、128、129、151、154を挙げることができる。自己分散イエロー顔料の市販品としては、例えば、CAB-O-JET270Y、470Y、740Y（以上、キャボット製）を挙げることができる。

40

【0041】

インクに用いる顔料が樹脂分散タイプの顔料である場合には、親水性部位と疎水性部位を有する樹脂を分散剤として用いることが好ましい。樹脂としては、アクリル樹脂やウレタン樹脂を用いることができる。アクリル樹脂は、例えば、アクリル酸やメタクリル酸などのカルボキシ基を有するモノマーと、スチレンなどの芳香族基を有するモノマーとを共重合して得られる樹脂である。また、ウレタン樹脂は、例えば、ジメチロールプロピオン酸などアニオン性基を有するジオールを用いて得られる樹脂である。

【0042】

分散剤として用いる樹脂（樹脂分散剤）の酸価は、50mg KOH / g 以上300mg

50

KOH/g 以下であることが好ましい。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定されるポリスチレン換算の樹脂分散剤の重量平均分子量は、1,000 以上 15,000 以下であることが好ましい。樹脂分散剤のインク中の含有量は、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、0.2 質量% 以上 4.0 質量% 以下であることがさらに好ましい。インク中の樹脂分散剤の含有量は、顔料の含有量に対する質量比率で、0.1 倍以上 1.0 倍以下であることが好ましい。

【0043】

ブラックインク用の顔料としては、カーボンブラックを用いることが好ましい。カーボンブラックの市販品としては、以下用品名で、Raven: 1060、1080、1170、1200、1250、1255、1500、2000、3500、5250、5750、7000、5000 ULTRA II、1190 ULTRA II (以上、コロンビアン・カーボン製); Black Pearls L、MOGUL-L、Regal: 400R、660R、330R、Monarch: 800、880、900、1000、1300、1400 (以上、キャボット製); Color Black: FW1、FW2、FW200、18、S160、S170、Special Black: 4、4A、6、Printex: 35、U、140U、V、140V (以上、デグッサ製); No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、No. 2600、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100 (以上、三菱化学製) を挙げることができる。

【0044】

シアンインク用の顔料としては、銅フタロシアニン顔料を用いることが好ましい。カラーインデックス No. としては、C.I. Pigment Blue 1、2、3、15、15:2、15:3、15:4、16、22、60 を挙げることができる。

【0045】

マゼンタインク用の顔料としては、キナクリドン顔料を用いることが好ましい。カラーインデックス No. としては、C.I. Pigment Red 5、7、12、48、48:1、57、112、122、123、146、168、184、202、207 を挙げることができる。

【0046】

イエローインク用の顔料としては、アゾ顔料を用いることが好ましい。カラーインデックス No. としては、C.I. Pigment Yellow 12、13、14、16、17、74、83、93、95、97、98、114、128、129、151、154 を挙げることができる。

【0047】

[染料]

インクには、色材として、顔料とともに染料を用いることもできる。染料としては、スルホン酸基やカルボキシ基などのアニオン性基を有する水溶性の染料を用いることが好ましい。染料の具体例としては、カラーインデックスに記載された、酸性染料、直接染料、反応性染料などを挙げることができる。また、カラーインデックスに記載されていない染料であっても、スルホン酸基やカルボキシ基などのアニオン性基を有する染料であれば用いることができる。

【0048】

[有機溶剤]

有機溶剤としては、水溶性有機溶剤を用いることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、一般的なインクに使用可能なものを用いることができる。水溶性有機溶剤としては、例えば、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用いることができる。なかでも、グリセリン、ジエチレングリコールが好ましい。インク中の有機溶剤の含有量 (質量%) は、イン

ク全質量を基準として、30.0質量%以上であることが好ましく、40.0質量%以上90.0質量%以下であることがさらに好ましい。

【0049】

〔水〕

インクに用いる水は、脱イオン水（イオン交換水）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、10.0質量%以上60.0質量%以下であることが好ましい。

【0050】

〔樹脂粒子〕

本発明の画像記録方法で用いるインクセットを構成するインクは、インク粘度や界面活性剤の吸着性能の観点から樹脂粒子を含有する。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を用いることが好ましい。インク中の樹脂粒子の含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、0.1質量%以上15.0質量%以下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。樹脂粒子の含有量が0.1質量%未満であると、画像の堅牢性が不足することがある。一方、樹脂粒子の含有量が15.0質量%超であると、画像の耐固着性などが不足することがある。

【0051】

（1）ポリウレタン樹脂粒子

〔1〕ポリウレタン樹脂粒子の物性

ポリウレタン樹脂粒子のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、5,000より大きく150,000以下であることが好ましい。また、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5,000以下であると、ポリウレタン樹脂粒子の強度が低くなり、画像の耐擦過性が不足する場合がある。一方、ポリウレタン樹脂粒子の重量平均分子量が150,000超であると、インクの保存安定性や吐出安定性などが不足する場合がある。なお、樹脂粒子の重量平均分子量は、例えば、以下に示す装置等を使用して測定及び算出することができる。

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）

ポリスチレン標準試料：PS-1及びPS-2（Polymer Laboratories製）

【0052】

ポリウレタン樹脂粒子の酸価は、100mg KOH/g以下であることが好ましく、5mg KOH/g以上30mg KOH/g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酸価は、滴定法により測定することができる。例えば、樹脂粒子をテトラヒドロフラン（THF）に溶解し、電位差自動滴定装置（商品名「AT510」、京都電子工業製）を使用し、水酸化カリウムエタノール滴定液により電位差滴定することで、酸価を測定することができる。ポリウレタン樹脂粒子のガラス転移温度は、-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、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。

【0053】

〔2〕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、一般的に用いられている従来の方法によって製造することができる。例えば、酸基を有しないポリオールをメチルエチルケトンなどの有機溶剤中で十分に攪拌し溶解させた後、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、ホモキサナーで高速攪拌することで乳化する。鎖延長剤をさらに添加し、鎖延長反応を行えば、ポリウレタン樹脂粒子を製造することができる。

【 0 0 5 4 】

〔 2 - 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は、通常、ポリイソシアネートに由来するユニットを有する。本明細書における「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。ポリウレタンに占める、ポリイソシアネートに由来するユニットの割合は、10.0質量%以上80.0質量%以下であることが好ましい。

【 0 0 5 5 】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、テトラメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1,5-ジイソシアネートを挙げることができる。脂環族ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、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。

【 0 0 5 6 】

芳香族ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジベンジルジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,3-フェ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。

【 0 0 5 7 】

芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、
、
、
-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る用いることができる。上記ポリイソシアネートの中でも、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、及びジシクロヘキシルメタン4,4'-ジイソシアネートから選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

〔 2 - 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は、通常、酸基を有しないポリオールに由来するユニットを有する。ポリウレタンに占める、酸基を有しないポリオールに由来するユニットの割合は、0.1質量%以上80.0質量%以下であることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

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。酸基を有しないポリオールの炭素原子数は、13以上250以下であることが好ましい。また、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。

【 0 0 6 0 】

ポリエステルポリオールとしては、酸成分と、ポリアルキレングリコールや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、ピ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、及び酸ハライドなどの反応性誘導体などを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用いることができる。

【0061】

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。多価アルコールのうち、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用いることができる。

【0062】

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や、アルキレンオキサイドと、多価アルコールとの付加重合物など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。多価アルコールのうち、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用いることができる。

【0063】

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挙げることができる。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用いることができる。

【0064】

酸基を有しないポリオールとしては、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ることで、柔軟性が適度に発現した樹脂膜が形成されるため、画像の耐擦過性を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さらに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を用いることが特に好ましい。

【0065】

[2-3] 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は、酸基を有するジオールに由来するユニットを有することが好ましい。本明細書における「酸基を有するジオール」とは、カル

10

20

30

40

50

ボキシ基、スルホン酸基、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状態でも存在してもよい。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、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る用いることができる。ポリウレタンに占める、酸基を有するジオールに由来するユニットの割合は、5.0質量%以上40.0質量%以下であることが好ましい。

【0066】

[2-4] 鎖延長剤

ポリウレタン樹脂粒子を製造する際には、鎖延長剤を用いてもよい。鎖延長剤は、ウレタンプレポリマーに含まれるポリイソシアネートに由来するユニットのうち、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、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。

【0067】

さらに、鎖延長剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール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る用いることができる。

【0068】

(2) アクリル樹脂粒子

本明細書における「アクリル樹脂粒子」とは、粒径を有する状態で水性媒体中に分散して存在する、アクリル樹脂によって構成された粒子を意味する。粒径を有しない状態で水性溶媒中に存在する、いわゆる水溶性アクリル樹脂を用いると、界面活性剤の吸着性能が低く、必要な界面活性剤をインク中に含有させることが困難になる場合がある。

【0069】

[1] アクリル樹脂粒子の製造方法

以下、一例を挙げつつ、アクリル樹脂粒子の製造方法について説明する。300mLの四つ口フラスコに所定量のモノマー及び蒸留水100gを入れる。攪拌シール、攪拌棒、還流冷却管、セプタムラバー、及び窒素導入管をフラスコに取り付け、70の恒温槽中、300rpmで攪拌しながら1時間窒素置換する。蒸留水100gに溶解させた重曹開始剤をシリンジにてフラスコ内に注入して重合を開始する。GPC及びNMRによって重合状況をモニターし、所望の重合反応物を得る。遠心分離した後、得られた沈殿物を蒸留水中に再分散させる工程を繰り返すことで、精製されたアクリル樹脂の水分散体（アクリル樹脂粒子）を得ることができる。得られたアクリル樹脂粒子は、必要に応じて、エバポレーターや限外ろ過などにより濃縮してもよい。

【0070】

重合開始剤としては、通常のラジカル重合で使用されるものと同様のものを用いることができる。重合開始剤としては、過硫酸カリウム、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライドなどを挙げることができる。重合時には、乳化剤、連鎖移動

剤、中和剤などを常法に準じて使用することができる。乳化剤としては、ラウリル硫酸ナトリウムなどのアニオン性界面活性剤の他、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤を挙げることができる。連鎖移動剤としては、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、キサントゲン類（ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソブチルキサントゲンジスルフィドなど）、ジペンテン、インデン、1,4-シクロヘキサジエン、ジヒドロフラン、キサンテンを挙げることができる。中和剤としては、アンモニア、無機アルカリの水酸化物などを挙げることができる。無機アルカリの水酸化物としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムが好ましい。

【0071】

[2] 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製造する際に用いるモノマーとしては、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、ステアシル（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、これらのモノマーの単重合体であってもよく、その他のモノマーとの共重合体であってもよい。上記のモノマーと共重合させるモノマーとしては、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。共重合体とする場合は、共重合体全体に占める、（メタ）アクリル酸アルキルエステルや（メタ）アクリル酸に由来するユニットの割合が、モル比率で、60%以上であることが好ましい。

【0072】

[3] アクリル樹脂粒子の物性

アクリル樹脂粒子の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、10nm以上200nm以下であることがさらに好ましく、150nm以下であることが特に好ましい。アクリル樹脂粒子の D_{50} は、以下に示す方法により測定する。まず、樹脂粒子分散体を純水で50倍（体積基準）に希釈して測定用試料を調製する。そして、動的光散乱式の粒度分析計（例えば、商品名「UPA-EX150」（日機装製））を使用し、SetZero:30s、測定回数:3回、測定時間:180秒、屈折率:1.5の条件で、樹脂粒子の D_{50} を測定する。

【0073】

[4] アクリル樹脂粒子の含有量

インク中のアクリル樹脂粒子の含有量（質量%）は、インク全質量を基準として、0.1質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。アクリル樹脂粒子の含有量が0.1質量%未満であると、画像の耐擦過性の向上効果が不足することがある。一方、アクリル樹脂粒子の含有量が10.0質量%超であると、インクの吐出安定性の向上効果が不足することがある。

【0074】

[その他の成分]

本発明のインクセットを構成するインクには、必要に応じて、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの多価アルコール類や、尿素、エチレン尿素などの尿素誘導体など、常温で固体の水溶性有機化合物を含有させてもよい。さらに、インクには、必要に応じて、上記以外の界面活性剤、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤、蒸発促進剤、及びキレート化剤などの種々の添加剤を含有させてもよい。

【0075】

(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ものをいずれも用いることができる。なかでも、水に対する吸収係数 K_a が $0.1\text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ 以上である記録媒体

10

20

30

40

50

を用いることが好ましい。また、吸収係数 K_a が $0.2 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ 以上である記録媒体を用いることがさらに好ましく、 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ 以上である記録媒体を用いることが特に好ましい。記録媒体の吸収係数 K_a 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」に記載されたプリストー法を用いることができる。プ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 T_w 、吸収係数 K_a ($\text{mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$)、及び粗さ指数 V_r (mL / m^2) により定義される。

【0076】

図2は、記録媒体の吸収係数 K_a 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 T_w 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いたものである。濡れ時間 T_w の後における直線の傾きが吸収係数 K_a であり、この吸収係数 K_a は記録媒体の内部への液体の浸透速度に対応している。濡れ時間 T_w は、吸収係数 K_a 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 、粗さ指数 V_r で表される $V = V_r$ の直線 B との交点 AB を求め、この交点 AB までの時間として求めることができる。記録媒体に浸透させる液体としては、25 の水を用いる。すなわち、本明細書における「吸収係数 K_a 」は、25 の水に対する吸収係数である。

10

【0077】

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、ロール状に巻かれたものであってもよい。ロール状に巻かれた記録媒体を使用する場合には、画像記録後に記録媒体を所望のサイズにカットすればよい。前述のように、記録媒体に張力を付与する場合には、張力を付与しやすいため、ロール状に巻かれた記録媒体を用いることが好ましい。

20

【実施例】

【0078】

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。

【0079】

< 実施例 1 >

(液体組成物 Y-1、M-1、C-1、K-1 の調製)

30

界面活性剤を含有しないこと以外は、最終的に調製しようとするインクと同一組成の液体組成物 Y-1、M-1、C-1、K-1 を調製した。具体的には、表1に示す材料を混合し、十分攪拌した後、ガラスフィルター（商品名「AP20」、MILLIPORE 製）でろ過した。水酸化カリウム水溶液を適宜添加して pH を 9.5 に調整して、液体組成物 Y-1、M-1、C-1、K-1 を調製した。

【0080】

表1: 液体組成物の調製 (単位: 部)

		液体組成物			
		Y-1	M-1	C-1	K-1
顔料 ^{*1}	Cab-o-jet470Y	5.0	—	—	—
	Cab-o-jet465M	—	5.0	—	—
	Cab-o-jet450C	—	—	5.0	—
	Cab-o-jet400	—	—	—	5.0
ポリウレタン樹脂分散体 ^{*2}		6.0	6.0	6.0	6.0
グリセリン		20.0	20.0	20.0	20.0
ポリエチレングリコール ^{*3}		6.0	6.0	6.0	6.0
イオン交換水		63.0	63.0	63.0	63.0

*1: 自己分散顔料分散体
(キャボット製、固形分量として)

*2: 商品名「タラックW5661」
(三井化学製、固形分量として)

*3: 数平均分子量=1,000

【0081】

(液体組成物 Y' - 1、M' - 1、C' - 1、K' - 1 の調製)

液体組成物 Y - 1、M - 1、C - 1、K - 1 各 99 部に、界面活性剤 (商品名「アセチレノール E 40」、川研ファインケミカル製、HLB 値 = 9.5、臨界ミセル濃度 0.2%) 1 部をそれぞれ添加した。これにより、以下に示す液体組成物 Y' - 1、M' - 1、C' - 1、K' - 1 を調製した。

液体組成物 Y' - 1 = 液体組成物 Y - 1 [99 部] + 界面活性剤 [1 部]

液体組成物 M' - 1 = 液体組成物 M - 1 [99 部] + 界面活性剤 [1 部]

液体組成物 C' - 1 = 液体組成物 C - 1 [99 部] + 界面活性剤 [1 部]

液体組成物 K' - 1 = 液体組成物 K - 1 [99 部] + 界面活性剤 [1 部]

【0082】

(液体組成物 Y' - 1、M' - 1、C' - 1、K' - 1 の流れ込みの関係)

ピエゾ型のインクジェットヘッド (商品名「KJ4」、京セラ製、ノズル密度 600 dpi) を備えたインクジェット記録装置を用意した。このインクジェット記録装置を使用し、2 種類の液体組成物の記録領域 (ベタ画像) が互いに接触するように配置された画像を評価用記録媒体に記録した。なお、評価用記録媒体としては、商品名「OK トップコート+」(王子製紙製、水に対する吸収係数 $Ka = 0.18 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ 、坪量 105 g/m^2) を用いた。記録条件は、温度 23℃、相対湿度 55%、インク吐出周波数 40 kHz、記録媒体の搬送速度 100 m/分、記録時のインク吐出体積 = 1 ドット当たり約 12 pL とした。上記のインクジェット記録装置では、解像度 600 dpi × 600 dpi で 1/600 インチ × 1/600 インチの単位領域に 12 ng のインク滴を 1 ドット付与する条件を、記録デューティーが 100% であると定義する。記録した画像を常温で 24 時間保存した後、画像の境界を目視で確認し、流れ込みの関係を確認した。結果を表 2 に示す。

【0083】

10

20

30

40

表2: 流れ込みの関係

流れ込まれる側	流れ込む側
液体組成物K'-1	液体組成物Y'-1
	液体組成物M'-1
	液体組成物C'-1
液体組成物C'-1	液体組成物Y'-1
	液体組成物M'-1
液体組成物M'-1	液体組成物Y'-1

10

【0084】

(インク中の界面活性剤の含有量の決定)

インクY-1、M-1、C-1、K-1中の界面活性剤の含有量(部)を、液体組成物と界面活性剤の合計(インク全体)100部に対して、それぞれ V_Y 、 V_M 、 V_C 、 V_K とする。そして、以下に示す(1)~(3)の手順にしたがってインク中の界面活性剤の含有量(V_Y 、 V_M 、 V_C 、 V_K)を決定した。

【0085】

(1) V_K の決定

表2に示す流れ込みの関係及び[条件A]を考慮すると、 V_Y 、 V_M 、 V_C 、 V_K の関係は以下ようになる。したがって、まず $V_K = 1.0$ 部と決定した

20

$$V_K < V_C < V_M < V_Y$$

【0086】

(2) V_C の決定

V_Y 、 V_M 、 V_C の関係は以下ようになる。

$$1.0 < V_C < V_M < V_Y$$

そして、液体組成物Y-1、M-1、C-1に、界面活性剤(商品名「アセチレノールE40」) V_C 部をそれぞれ添加して、以下に示す液体組成物Y''-1、M''-1、C''-1を調製した。

液体組成物Y''-1 = 液体組成物Y-1 [100 - V_C 部] + 界面活性剤 [V_C 部]

液体組成物M''-1 = 液体組成物M-1 [100 - V_C 部] + 界面活性剤 [V_C 部]

30

液体組成物C''-1 = 液体組成物C-1 [100 - V_C 部] + 界面活性剤 [V_C 部]

【0087】

次いで、前述の同様の方法により、表3に示す流れ込みの関係を満たす V_C を調べたところ「1.1部」であることがわかった。

【0088】

表3: 流れ込みの関係

流れ込まれる側	流れ込む側
液体組成物Y''-1	液体組成物C''-1
液体組成物M''-1	

40

【0089】

(3) V_Y 、 V_M の決定

上記の「(2) V_C の決定」と同様にして、 V_Y 、 V_M を調べたところ、 V_M が「1.3部」であり、 V_Y が「1.4部」であることがわかった。

【0090】

(インクセットの調製)

上記の方法にしたがって決定した界面活性剤の含有量に基づき、液体組成物Y-1、M-1、C-1、K-1に界面活性剤(商品名「アセチレノールE40」)をそれぞれ添加した。これにより、以下に示すインクY-1、M-1、C-1、K-1で構成されるイン

50

クセットを調製した。

インク Y - 1 = 液体組成物 Y - 1 [98 . 6 部] + 界面活性剤 [1 . 4 部]

インク M - 1 = 液体組成物 M - 1 [98 . 7 部] + 界面活性剤 [1 . 3 部]

インク C - 1 = 液体組成物 C - 1 [98 . 9 部] + 界面活性剤 [1 . 1 部]

インク K - 1 = 液体組成物 K - 1 [99 . 0 部] + 界面活性剤 [1 . 0 部]

【 0 0 9 1 】

(画像の記録 (印刷物 1 の作製))

ピエゾ型のインクジェットヘッド (商品名「 K J 4 」、京セラ製、ノズル密度 600 dpi) を備えたインクジェット記録装置を用意した。このインクジェット記録装置を使用し、水に対する吸収係数 K_a が $0.1 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ 以上 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{ms}^{-1/2}$ 以下である記録媒体に、4種類のインクの記録領域 (ベタ画像) が互いに接触するように配置された画像を記録した。なお、記録媒体としては、商品名「 OK トップコート + 」 (王子製紙製、坪量 $105 \text{ g} / \text{m}^2$) を用いた。記録条件は、温度 70 °C、相対湿度 55 %、インク吐出周波数 40 kHz、記録媒体の搬送速度 100 m / 分、記録時のインク吐出体積 = 1 ドット当たり約 12 pL とした。上記のインクジェット記録装置では、解像度 600 dpi × 600 dpi で 1 / 600 インチ × 1 / 600 インチの単位領域に 12 ng のインク滴を 1 ドット付与する条件を、記録デューティーが 100 % であると定義する。記録した画像を常温で 24 時間保存して、印刷物 1 を得た。

【 0 0 9 2 】

< 実施例 2 >

界面活性剤を商品名「ダイノール 800」 (エアプロダクツ製、HLB 値 = 8、臨界ミセル濃度 0.1 %) に変更したこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして界面活性剤の含有量を決定した。そして、以下に示すインク Y - 2、M - 2、C - 2、K - 2 で構成されるインクセットを調製した。さらに、調製したインクセットを使用し、前述の実施例 1 と同様の手順で画像を記録して印刷物 2 を得た。

インク Y - 2 = 液体組成物 Y - 1 [98 . 2 部] + 界面活性剤 [1 . 8 部]

インク M - 2 = 液体組成物 M - 1 [98 . 4 部] + 界面活性剤 [1 . 6 部]

インク C - 2 = 液体組成物 C - 1 [98 . 7 部] + 界面活性剤 [1 . 3 部]

インク K - 2 = 液体組成物 K - 1 [99 . 0 部] + 界面活性剤 [1 . 0 部]

【 0 0 9 3 】

< 実施例 3 >

界面活性剤を商品名「アセチレノール E60」 (川研ファインケミカル製、HLB 値 = 12.3、臨界ミセル濃度 0.2 %) に変更したこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして界面活性剤の含有量を決定した。そして、以下に示すインク Y - 3、M - 3、C - 3、K - 3 で構成されるインクセットを調製した。さらに、調製したインクセットを使用し、前述の実施例 1 と同様の手順で画像を記録して印刷物 3 を得た。

インク Y - 3 = 液体組成物 Y - 1 [98 . 5 部] + 界面活性剤 [1 . 5 部]

インク M - 3 = 液体組成物 M - 1 [98 . 7 部] + 界面活性剤 [1 . 3 部]

インク C - 3 = 液体組成物 C - 1 [98 . 9 部] + 界面活性剤 [1 . 1 部]

インク K - 3 = 液体組成物 K - 1 [99 . 0 部] + 界面活性剤 [1 . 0 部]

【 0 0 9 4 】

< 実施例 4 >

表 4 に示す液体組成物 Y - 2、M - 2、C - 2、K - 2 を用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして界面活性剤の含有量を決定した。そして、以下に示すインク Y - 4、M - 4、C - 4、K - 4 で構成されるインクセットを調製した。さらに、調製したインクセットを使用し、前述の実施例 1 と同様の手順で画像を記録して印刷物 4 を得た。

インク Y - 4 = 液体組成物 Y - 2 [98 . 1 部] + 界面活性剤 [1 . 9 部]

インク M - 4 = 液体組成物 M - 2 [98 . 3 部] + 界面活性剤 [1 . 7 部]

インク C - 4 = 液体組成物 C - 2 [98 . 6 部] + 界面活性剤 [1 . 4 部]

インク K - 4 = 液体組成物 K - 2 [99 . 0 部] + 界面活性剤 [1 . 0 部]

【 0 0 9 5 】

表4: 液体組成物の調製 (単位:部)

		液体組成物			
		Y-2	M-2	C-2	K-2
顔料 *1	Cab-o-jet470Y	5.0	-	-	-
	Cab-o-jet465M	-	5.0	-	-
	Cab-o-jet450C	-	-	5.0	-
	Cab-o-jet400	-	-	-	5.0
アクリル樹脂分散体 *4		6.0	6.0	6.0	6.0
グリセリン		20.0	20.0	20.0	20.0
ポリエチレングリコール *3		6.0	6.0	6.0	6.0
イオン交換水		63.0	63.0	63.0	63.0

* 1: 自己分散顔料分散体
(キャボット製、固形分量として)

* 3: 数平均分子量=1,000

* 4: 商品名「Neo Cryl BT-9」
(DSM Coating Resins製、固形分量として)

【 0 0 9 6 】

< 実施例 5 >

表 5 に示す液体組成物 Y - 3、M - 3、C - 3、K - 3 を用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして界面活性剤の含有量を決定した。そして、以下に示すインク Y - 5、M - 5、C - 5、K - 5 で構成されるインクセットを調製した。さらに、調製したインクセットを使用し、前述の実施例 1 と同様の手順で画像を記録して印刷物 5 を得た。

インク Y - 5 = 液体組成物 Y - 3 [9 8 . 1 部] + 界面活性剤 [1 . 9 部]

インク M - 5 = 液体組成物 M - 3 [9 8 . 3 部] + 界面活性剤 [1 . 7 部]

インク C - 5 = 液体組成物 C - 3 [9 8 . 6 部] + 界面活性剤 [1 . 4 部]

インク K - 5 = 液体組成物 K - 3 [9 9 . 0 部] + 界面活性剤 [1 . 0 部]

【 0 0 9 7 】

表5: 液体組成物の調製 (単位:部)

		液体組成物			
		Y-3	M-3	C-3	K-3
顔料 *1	Cab-o-jet470Y	5.0	-	-	-
	Cab-o-jet465M	-	5.0	-	-
	Cab-o-jet450C	-	-	5.0	-
	Cab-o-jet400	-	-	-	5.0
ポリウレタン樹脂分散体 *5		6.0	6.0	6.0	6.0
グリセリン		20.0	20.0	20.0	20.0
ポリエチレングリコール *3		6.0	6.0	6.0	6.0
イオン交換水		63.0	63.0	63.0	63.0

* 1: 自己分散顔料分散体
(キャボット製、固形分量として)

* 3: 数平均分子量=1,000

* 5: 商品名「U9380」
(Alberdingk製、固形分量として)

【 0 0 9 8 】

< 実施例 6 >

画像記録時の温度を 23 としたこと以外は、前述の実施例 1 と同様の手順で画像を記録して印刷物 6 を得た。

【 0 0 9 9 】

< 実施例 7 >

画像記録時の温度を 55 としたこと以外は、前述の実施例 1 と同様の手順で画像を記録して印刷物 7 を得た。

【 0 1 0 0 】

< 実施例 8 >

画像記録時のインク吐出周波数を 20 kHz とし、記録媒体の搬送速度を 50 m / 分としたこと以外は、前述の実施例 1 と同様の手順で画像を記録して印刷物 8 を得た。

【 0 1 0 1 】

< 実施例 9 >

記録媒体として、商品名「OK プリンス 64」(王子製紙製、水に対する吸収係数 K_a 12.5 mL · m⁻² · m s^{-1/2}、坪量 64 g / m²) を用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様の手順で画像を記録して印刷物 9 を得た。

【 0 1 0 2 】

< 実施例 10 >

界面活性剤を商品名「エマルゲン E 106」(花王製、HLB 値 = 10.5、臨界ミセル濃度 0.1%) に変更したこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして界面活性剤の含有量を決定した。そして、以下に示すインク Y - 10、M - 10、C - 10、K - 10 で構成されるインクセットを調製した。さらに、調製したインクセットを使用し、前述の実施例 1 と同様の手順で画像を記録して印刷物 10 を得た。

インク Y - 10 = 液体組成物 Y - 1 [98.4 部] + 界面活性剤 [1.6 部]

インク M - 10 = 液体組成物 M - 1 [98.6 部] + 界面活性剤 [1.4 部]

インク C - 10 = 液体組成物 C - 1 [98.8 部] + 界面活性剤 [1.2 部]

インク K - 10 = 液体組成物 K - 1 [99.0 部] + 界面活性剤 [1.0 部]

【 0 1 0 3 】

< 実施例 11 >

インク K - 11 中の、インク全体 100 部に対する界面活性剤の含有量 V_K を「0.50 部」に決定したこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして界面活性剤の含有量を決定した。そして、以下に示すインク Y - 11、M - 11、C - 11、K - 11 で構成されるインクセットを調製した。さらに、調製したインクセットを使用し、前述の実施例 1 と同様の手順で画像を記録して印刷物 11 を得た。

インク Y - 11 = 液体組成物 Y - 1 [99.05 部] + 界面活性剤 [0.95 部]

インク M - 11 = 液体組成物 M - 1 [99.15 部] + 界面活性剤 [0.85 部]

インク C - 11 = 液体組成物 C - 1 [99.30 部] + 界面活性剤 [0.70 部]

インク K - 11 = 液体組成物 K - 1 [99.50 部] + 界面活性剤 [0.50 部]

【 0 1 0 4 】

< 比較例 1 >

界面活性剤の含有量を変更したこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして、以下に示すインク Y - 12、M - 12、C - 12、K - 12 で構成されるインクセットを調製した。さらに、調製したインクセットを使用し、前述の実施例 1 と同様の手順で画像を記録して印刷物 12 を得た。

インク Y - 12 = 液体組成物 Y - 1 [99.0 部] + 界面活性剤 [1.0 部]

インク M - 12 = 液体組成物 M - 1 [98.6 部] + 界面活性剤 [1.4 部]

インク C - 12 = 液体組成物 C - 1 [98.3 部] + 界面活性剤 [1.7 部]

インク K - 12 = 液体組成物 K - 1 [98.1 部] + 界面活性剤 [1.9 部]

【 0 1 0 5 】

< 比較例 2 >

界面活性剤を商品名「アセチレノール E 1 0 0」（川研ファインケミカル製、HLB 値 = 1 4、臨界ミセル濃度 = 1 % 以上）に変更したこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして界面活性剤の含有量を決定した。そして、以下に示すインク Y - 1 3、M - 1 3、C - 1 3、K - 1 3 で構成されるインクセットを調製した。さらに、調製したインクセットを使用し、前述の実施例 1 と同様の手順で画像を記録して印刷物 1 3 を得た。

インク Y - 1 3 = 液体組成物 Y - 1 [9 8 . 0 部] + 界面活性剤 [2 . 0 部]

インク M - 1 3 = 液体組成物 M - 1 [9 8 . 2 部] + 界面活性剤 [1 . 8 部]

インク C - 1 3 = 液体組成物 C - 1 [9 8 . 5 部] + 界面活性剤 [1 . 5 部]

インク K - 1 3 = 液体組成物 K - 1 [9 9 . 0 部] + 界面活性剤 [1 . 0 部]

10

【 0 1 0 6 】

< 比較例 3 >

インク K - 1 4 中の、インク全体 1 0 0 部に対する界面活性剤の含有量 V_K を「0 . 1 0 部」に決定したこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして界面活性剤の含有量を決定した。そして、以下に示すインク Y - 1 4、M - 1 4、C - 1 4、K - 1 4 で構成されるインクセットを調製した。さらに、調製したインクセットを使用し、前述の実施例 1 と同様の手順で画像を記録して印刷物 1 4 を得た。

インク Y - 1 4 = 液体組成物 Y - 1 [9 9 . 8 1 部] + 界面活性剤 [0 . 1 9 部]

インク M - 1 4 = 液体組成物 M - 1 [9 9 . 8 3 部] + 界面活性剤 [0 . 1 7 部]

インク C - 1 4 = 液体組成物 C - 1 [9 9 . 8 6 部] + 界面活性剤 [0 . 1 4 部]

インク K - 1 4 = 液体組成物 K - 1 [9 9 . 9 0 部] + 界面活性剤 [0 . 1 0 部]

20

【 0 1 0 7 】

< 比較例 4 >

表 6 に示す液体組成物 Y - 4、M - 4、C - 4、K - 4 を用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にして界面活性剤の含有量を決定した。そして、以下に示すインク Y - 1 5、M - 1 5、C - 1 5、K - 1 5 で構成されるインクセットを調製した。しかし、調製したインクセットを構成するインクには界面活性剤が溶解せず、分離している様子が観察された。

インク Y - 1 5 = 液体組成物 Y - 4 [9 8 . 1 部] + 界面活性剤 [1 . 9 部]

インク M - 1 5 = 液体組成物 M - 4 [9 8 . 3 部] + 界面活性剤 [1 . 7 部]

インク C - 1 5 = 液体組成物 C - 4 [9 8 . 6 部] + 界面活性剤 [1 . 4 部]

インク K - 1 5 = 液体組成物 K - 4 [9 9 . 0 部] + 界面活性剤 [1 . 0 部]

30

【 0 1 0 8 】

表6: 液体組成物の調製

(単位:部)

		液体組成物			
		Y-4	M-4	C-4	K-4
顔料 *1	Cab-o-jet470Y	5.0	-	-	-
	Cab-o-jet465M	-	5.0	-	-
	Cab-o-jet450C	-	-	5.0	-
	Cab-o-jet400	-	-	-	5.0
グリセリン		20.0	20.0	20.0	20.0
ポリエチレングリコール *3		6.0	6.0	6.0	6.0
イオン交換水		69.0	69.0	69.0	69.0

40

* 1: 自己分散顔料分散体
(キャボット製、固形分量として)

* 3: 数平均分子量 = 1,000

【 0 1 0 9 】

50

< 比較例 5 >

界面活性剤を商品名「F S 3 1 0 0」(フッ素系界面活性剤、デュポン製、HLB値 = 9.8、臨界ミセル濃度 0.1%)に変更したこと以外は、前述の実施例 1 と同様にし、界面活性剤の含有量を決定した。そして、以下に示すインク Y - 1 6、M - 1 6、C - 1 6、K - 1 6 で構成されるインクセットを調製した。さらに、調製したインクセットを使用し、前述の実施例 1 と同様の手順で画像を記録して印刷物 1 6 を得た。

インク Y - 1 6 = 液体組成物 Y - 1 [9 8 . 3 部] + 界面活性剤 [1 . 7 部]

インク M - 1 6 = 液体組成物 M - 1 [9 8 . 5 部] + 界面活性剤 [1 . 5 部]

インク C - 1 6 = 液体組成物 C - 1 [9 8 . 8 部] + 界面活性剤 [1 . 2 部]

インク K - 1 6 = 液体組成物 K - 1 [9 9 . 0 部] + 界面活性剤 [1 . 0 部]

10

【 0 1 1 0 】

< 比較例 6 >

表 7 に示す液体組成物 Y - 5、M - 5、C - 5、K - 5 を用いたこと以外は、前述の実施例 1 と同様にし、界面活性剤の含有量を決定した。そして、以下に示すインク Y - 1 7、M - 1 7、C - 1 7、K - 1 7 で構成されるインクセットを調製した。しかし、調製したインクセットを構成するインクには界面活性剤が溶解せず、分離している様子が観察された。

インク Y - 1 7 = 液体組成物 Y - 4 [9 8 . 1 部] + 界面活性剤 [1 . 9 部]

インク M - 1 7 = 液体組成物 M - 4 [9 8 . 3 部] + 界面活性剤 [1 . 7 部]

インク C - 1 7 = 液体組成物 C - 4 [9 8 . 6 部] + 界面活性剤 [1 . 4 部]

インク K - 1 7 = 液体組成物 K - 4 [9 9 . 0 部] + 界面活性剤 [1 . 0 部]

20

【 0 1 1 1 】

表7: 液体組成物の調製

(単位:部)

		液体組成物			
		Y-5	M-5	C-5	K-5
顔料 *1	Cab-o-jet470Y	5.0	-	-	-
	Cab-o-jet465M	-	5.0	-	-
	Cab-o-jet450C	-	-	5.0	-
	Cab-o-jet400	-	-	-	5.0
水溶性アクリル樹脂 *6		6.0	6.0	6.0	6.0
グリセリン		20.0	20.0	20.0	20.0
ポリエチレングリコール *3		6.0	6.0	6.0	6.0
イオン交換水		63.0	63.0	63.0	63.0

30

* 1: 自己分散顔料分散体
(キャボット製、固形分量として)

* 3: 数平均分子量=1,000

* 6: 商品名「ジョンクリル60J」
(BASF製、固形分量として)

40

【 0 1 1 2 】

< 評価 >

以下に示す各評価項目の評価基準のうち、「A」を好ましいレベル、「B」を許容できるレベル、「C」を許容できないレベルとした。また、「-」は評価できない又は評価に値せず、許容できないレベルであることを意味する。評価結果を表 8 に示す。

【 0 1 1 3 】

(インク化の可否)

調製したインクセットを構成するインクの状態を目視で確認し、以下に示す評価基準にしたがってインク化の可否を評価した。

50

A：全ての材料が均一に溶解又は分散した状態になった。

C：分離して表面に浮く成分や沈殿する成分が確認された。

【0114】

(連続吐出性)

10分間連続して印刷し続けて各印刷物を作製し、以下に示す評価基準にしたがって連続吐出性を評価した。

A：ドット抜けによるスジが全く発生しなかった。

B：全体の1%以下のノズルでドット抜けによるスジが発生した。

C：全体の1%を超えるノズルでドット抜けによるスジが発生した。

【0115】

(撥き)

反射濃度計(商品名「RD19I」、グレッグマクベス製)を使用して、作製した印刷物中の黒色印刷領域における最も濃い部分と最も薄い部分の光学濃度をそれぞれ測定し、以下に示す評価基準にしたがって撥きを評価した。

A：最も濃い部分の光学濃度と、最も薄い部分の光学濃度との差が、0.05以下である。

B：最も濃い部分の光学濃度と、最も薄い部分の光学濃度との差が、0.05を超えて0.1以下である。

C：最も濃い部分の光学濃度と、最も薄い部分の光学濃度との差が、0.1を超える。

【0116】

(滲み(ブリード))

作製した印刷物中の色間の境界からインクが流れ込んだ先端までの距離を測定し、以下に示す評価基準にしたがって滲み(ブリード)を評価した。

A：流れ込んだ先端までの距離が、0.2mm以下であった。

B：流れ込んだ先端までの距離が、0.2mmより大きく、1.0mm以下であった。

C：流れ込んだ先端までの距離が、1.0mmより大きかった。

【0117】

表8:評価結果

	印刷物	インク化の可否	連続吐出性	撥き	滲み(ブリード)
実施例1	1	A	A	A	A
実施例2	2	A	A	A	A
実施例3	3	A	A	B	A
実施例4	4	A	A	A	A
実施例5	5	A	A	A	A
実施例6	6	A	A	B	B
実施例7	7	A	A	B	A
実施例8	8	A	B	A	A
実施例9	9	A	A	A	B
実施例10	10	A	A	A	B
実施例11	11	A	A	A	B
比較例1	12	A	A	A	C
比較例2	13	A	A	C	-
比較例3	14	A	A	A	C
比較例4	-	C	-	-	-
比較例5	16	A	C	A	-
比較例6	-	C	-	-	-

10

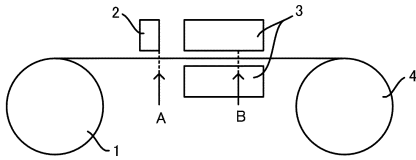
20

30

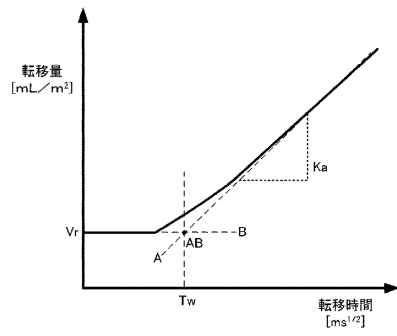
40

50

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 B 4 1 J 2/01 1 2 5
 B 4 1 J 2/01 3 0 5

(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 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 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 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
 (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

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開2016-112886(JP,A)
 特開平10-100530(JP,A)
 特開2006-008858(JP,A)
 特開2015-009478(JP,A)
 特開2015-193082(JP,A)
 特表2016-513740(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 9 D 1 1 / 0 0 - 1 7 / 0 0
 B 4 1 J 2 / 0 1
 B 4 1 M 5 / 0 0
 J a p i o - G P G / F X