

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7459236号
(P7459236)

(45)発行日 令和6年4月1日(2024.4.1)

(24)登録日 令和6年3月22日(2024.3.22)

(51)国際特許分類		F I	
B 4 1 M	5/00 (2006.01)	B 4 1 M	5/00 1 0 0
C 0 9 D	11/30 (2014.01)	B 4 1 M	5/00 1 2 0
B 4 1 J	2/21 (2006.01)	C 0 9 D	11/30
B 4 1 J	2/01 (2006.01)	B 4 1 J	2/21
B 4 1 J	2/14 (2006.01)	B 4 1 J	2/01 5 0 1
請求項の数 9 (全39頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-518093(P2022-518093)	(73)特許権者	306037311
(86)(22)出願日	令和3年4月27日(2021.4.27)		富士フイルム株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/016841		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(87)国際公開番号	WO2021/221069	(74)代理人	110001519
(87)国際公開日	令和3年11月4日(2021.11.4)		弁理士法人太陽国際特許事務所
審査請求日	令和4年9月27日(2022.9.27)	(72)発明者	本郷 悠史
(31)優先権主張番号	特願2020-78680(P2020-78680)		神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
(32)優先日	令和2年4月27日(2020.4.27)		富士フイルム株式会社内
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	篠原 竜児
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		(72)発明者	河合 将晴
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		(72)発明者	井腰 剛生
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 画像記録方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

水、白色顔料及び水溶性有機溶剤である溶剤S1を含有するインクを準備する工程と、インクジェットヘッドから前記インクを、1.0pL以上の液滴量にて吐出することにより、基材上に前記インクを付与する工程と、を含み、

前記インクジェットヘッドにおける前記インクの吐出面を、垂直に立てた状態で前記インク中に2秒間浸漬し、次いで前記吐出面を、前記状態のまま前記インク中から引き上げ、次いで前記吐出面を、前記状態のまま1分間放置した場合に、前記吐出面のうち前記インクが付着している領域の面積の比率が、40面積%以下であり、前記溶剤S1は、前記吐出面に対する接触角が85°以下であり、

前記溶剤S1が、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノメチルエーテルからなる群Xから選択される少なくとも2種を含む、

画像記録方法。

【請求項2】

前記吐出面のうち前記インクが付着している領域の面積の比率が、15面積%以下である、請求項1に記載の画像記録方法。

【請求項 3】

前記溶剤 S 1 の含有量が、前記インクの全量に対し、0.1 質量%～10 質量%である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の画像記録方法。

【請求項 4】

前記インク中における沸点 220℃以上の水溶性有機溶剤の含有量が、5 質量%以下である、請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の画像記録方法。

【請求項 5】

前記インクが、更に、ポリマー分散剤を含有し、
前記ポリマー分散剤が、ブロックポリマー又は架橋構造を有するポリマーを含む、
請求項 1～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の画像記録方法。

10

【請求項 6】

前記インク中における、白色顔料を含む分散粒子の体積基準粒子径分布の標準偏差が、140 nm 以下である、請求項 1～請求項 5 のいずれか 1 項に記載の画像記録方法。

【請求項 7】

前記基材が、非浸透性基材である、請求項 1～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の画像記録方法。

【請求項 8】

前記インクを付与する工程は、前記基材上に前記インクをシングルパス方式により付与する工程である、請求項 1～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の画像記録方法。

【請求項 9】

前記インクジェットヘッドにおいて、前記インクを吐出する吐出孔の直径が、20 μm 以下である、請求項 1～請求項 8 のいずれか 1 項に記載の画像記録方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、画像記録方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、画像記録方法に関し、様々な検討がなされている。

例えば、特許文献 1 には、

30

構造色を観察可能な粒子構造体を形成可能な粒子において、
コア部と、

ポリドーパミンまたはその誘導体から形成される、膜厚が1.0 nm以上10.0 nm 以下のシェル部と、を含み、

波長380 nm以上780 nm以下の光に対する消衰係数が0.1 以下であり、かつ、
波長380 nm以上780 nm以下の光に対する屈折率が1.7 以上である、粒子
が開示されている。

特許文献 1 には、更に、上記粒子を含有するインク、及び、上記インクを用いてインク
ジェット法によって画像を記録する方法も開示されている。

【0003】

40

また、特許文献 2 には、吸収性の低い基材上での印刷適性や吐出安定性に優れ、保存安定性、沈降性、隠蔽性などのインク物性に優れた酸化チタンを顔料とした水性インクジェットインクとして、

少なくとも水、酸化チタン、顔料分散剤、有機溶剤を含有する水性インクジェットインクにおいて、

上記酸化チタンが有機化合物により顔料表面が処理されたものであり、

さらに上記酸化チタンの顔料表面の塩基量が28 μmol/g 以上であり、

さらに上記顔料分散剤が、酸価が5 mg KOH/g 以上150 mg KOH/g 以下である酸性分散剤であり、

さらに上記有機溶剤として沸点が200℃以上265℃以下かつ表面張力が20 mN/

50

m以上30mN/m以下である有機溶剤を少なくとも1種以上含有することを特徴とする、水性インクジェットインクが開示されている。

【0004】

特許文献1：特開2018-2929号公報

特許文献2：特開2015-124348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、インクを用いた画像記録方法において、インクの連続吐出性及び画像の隠蔽性をより向上させることが求められる場合がある。

【0006】

本開示の一態様の課題は、インクの連続吐出性及び画像の隠蔽性に優れる画像記録方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

課題を解決するための具体的手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 水及び白色顔料を含有するインクを準備する工程と、

インクジェットヘッドからインクを、1.0pL以上の液滴量にて吐出することにより、基材上にインクを付与する工程と、
を含み、

インクジェットヘッドにおけるインクの吐出面を、垂直に立てた状態でインク中に2秒間浸漬し、次いで吐出面を、上記状態のままインク中から引き上げ、次いで吐出面を、上記状態のまま1分間放置した場合に、吐出面のうちインクが付着している領域の面積の比率が、40面積%以下である、
画像記録方法。

<2> 吐出面のうちインクが付着している領域の面積の比率が、15面積%以下である、<1>に記載の画像記録方法。

<3> インクは、更に、吐出面に対する接触角が85°以下である水溶性有機溶剤である溶剤S1を含有し、

溶剤S1の含有量が、インクの全量に対し、0.1質量%~10質量%である、

<1>又は<2>に記載の画像記録方法。

<4> 溶剤S1は、吐出面に対する接触角が80°以下である水溶性有機溶剤を含む、<3>に記載の画像記録方法。

<5> 溶剤S1は、吐出面に対する接触角が75°以下である水溶性有機溶剤を含む、<4>に記載の画像記録方法。

<6> 溶剤S1が、アルキレングリコールモノアルキルエーテルを含む、<3>~<5>のいずれか1つに記載の画像記録方法。

<7> 溶剤S1が、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノメチルエーテルからなる群Xから選択される少なくとも1種を含む、<3>~<6>のいずれか1つに記載の画像記録方法。

<8> 溶剤S1が、群Xから選択される少なくとも2種を含む、<7>に記載の画像記録方法。

<9> インク中における沸点220℃以上の水溶性有機溶剤の含有量が、5質量%以下である、<1>~<8>のいずれか1つに記載の画像記録方法。

<10> インクが、更に、ポリマー分散剤を含有し、

ポリマー分散剤が、ブロックポリマー又は架橋構造を有するポリマーを含む、

<1>~<9>のいずれか1つに記載の画像記録方法。

10

20

30

40

50

< 1 1 > インク中における、白色顔料を含む分散粒子の体積基準粒子径分布の標準偏差が、140 nm以下である、< 1 > ~ < 1 0 > のいずれか1つに記載の画像記録方法。

< 1 2 > 基材が、非浸透性基材である、< 1 > ~ < 1 1 > のいずれか1つに記載の画像記録方法。

< 1 3 > インクを付与する工程は、基材上にインクをシングルパス方式により付与する工程である、< 1 > ~ < 1 2 > のいずれか1つに記載の画像記録方法。

< 1 4 > インクジェットヘッドにおいて、インクを吐出する吐出孔の直径が、20 μm以下である、< 1 > ~ < 1 3 > のいずれか1つに記載の画像記録方法。

【発明の効果】

【0008】

本開示の一態様によれば、インクの連続吐出性及び画像の隠蔽性に優れる画像記録方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例における画像の隠蔽性の評価に用いた黒文字画像である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本開示において、「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

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

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよく、また、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

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

本開示において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

【0011】

本開示において、「画像」とは、インクを付与して形成される膜全体を意味し、「画像記録」とは、膜の形成を意味する。

本開示における「画像」の概念には、ベタ画像 (solid image) も包含される。

【0012】

〔画像記録方法〕

本開示の画像記録方法は、

水及び白色顔料を含有するインクを準備する工程（以下、「インク準備工程」ともいう）と、

インクジェットヘッドからインクを1.0 pL（ピコリットル）以上の液滴量にて吐出することにより、基材上にインクを付与する工程（以下、「インク付与工程」ともいう）と、

を含み、

上記インクジェットヘッドにおける上記インクの吐出面を、垂直に立てた状態で上記インク中に2秒間浸漬し、次いで上記吐出面を、上記状態のまま上記インク中から引き上げ、次いで上記吐出面を、上記状態のまま1分間放置（以下、ここまでの操作を「切れ性試験」ともいう）した場合に、上記吐出面のうち上記インクが付着している領域の面積の比率（以下、「切れ性試験後のインク付着率」ともいう）が、40面積%以下である、画像記録方法である。

【0013】

本開示の画像記録方法は、インクの連続吐出性及び画像の隠蔽性に優れる。

かかる効果が奏される理由は、以下のように推測される。

本開示の画像記録方法では、インクが白色顔料を含有すること、及び、インクの液滴量

10

20

30

40

50

が1.0 p L以上であることを両方満足することにより、画像の隠蔽性が向上する。

ここで、画像の隠蔽性とは、画像の性質の一つであって、その画像が記録される下地（例えば、非浸透性基材、非浸透性基材上に記録された有彩色の画像、等）をその画像によって覆い隠す性質を意味する。

【0014】

しかし、インクの液滴量が1.0 p L以上であると、インクの連続吐出性が低下する場合があることが判明した。この理由は、インクの液滴量（即ち、液滴の体積）が大きくなるにつれ、インクジェットヘッドにおける吐出孔（即ち、ノズル）からインクがあふれやすくなり、あふれたインクがインクジェットヘッドにおける吐出面（即ち、ノズル面）に付着しやすくなるためと考えられる。即ち、吐出面に付着したインクに起因し、インクの吐出不良（例えば吐出曲がり等）が発生しやすくなり、インクの連続吐出性が低下しやすくなると考えられる。

10

インクの液滴量が1.0 p L以上である場合の上記問題に関し、本開示の画像記録方法では、切れ性試験後のインク付着率が、40面積%以下である。これにより、インクジェットヘッドの吐出面にインクが付着した場合において、吐出面からのインクの切れ性（即ち、吐出面からのインクの除去されやすさ）が向上する。その結果、インクの液滴量が1.0 p L以上であるにもかかわらず、インクの連続吐出性の低下が抑制される。

本開示の画像記録方法が、インクの連続吐出性及び画像の隠蔽性に優れる理由は、上述したとおりと推測される。

【0015】

20

<切れ性試験後のインク付着率>

本開示において、切れ性試験とは、インクジェットヘッドにおけるインクの吐出面を、垂直に立てた状態でインク中に2秒間浸漬し、次いで上記吐出面を、上記状態のまま上記インク中から引き上げ、次いで上記吐出面を、上記状態のまま1分間放置する操作を意味する。

ここで、吐出面を垂直に立てた状態とは、吐出面の法線方向（即ち、吐出面に対して垂直な方向）が水平方向である状態を意味する。

【0016】

本開示において、切れ性試験後のインク付着率（面積%）は、吐出面からのインク切れ性（除去され易さ）に相関する値である。

30

インクの切れ性に優れる場合には、切れ性試験後の吐出面から、重力によってインクが垂れ落ち、その結果、インクが付着している領域が小さくなり、切れ性試験後のインク付着率が小さくなる。

インクの切れ性が悪い場合には、切れ性試験後の吐出面において、インクが付着したままの領域が大きくなり、切れ性試験後のインク付着率が大きくなる。

【0017】

切れ性試験後のインク付着率（面積%）は、以下のようにして測定する。

切れ性試験後（即ち、上記1分間の放置後）のインクジェットヘッドにおける吐出面の写真を撮影し、得られた写真を2値化処理する。

2値化処理は、例えば、米国国立衛生研究所NIH製の画像解析ソフト「ImageJ」を用いて行う。

40

得られた2値化画像を用い、インクに浸漬されていた吐出面全体の面積に対する、インクが付着している領域の面積の比率（面積%）を求め、切れ性試験後のインク付着率（面積%）とする。

【0018】

本開示において、切れ性試験後のインク付着率は、40面積%以下である。これにより、吐出面からのインクの切れ性にある程度優れるので、吐出面に付着したインクに起因する吐出不良の発生が抑制され、その結果、インクの連続吐出性が向上する。

インクの連続吐出性をより向上させる観点から、切れ性試験後のインク付着率は、好ましくは15面積%以下である。

50

切れ性試験後のインク付着率の下限には特に制限はなく、0面積%であってもよいし、0面積%超（例えば、1面積%、5面積%等）であってもよい。

【0019】

以下、本開示の画像記録方法に含まれ得る各工程について説明する。

【0020】

<インク準備工程>

インク準備工程は、水及び白色顔料を含有するインクを準備する工程である。

インク準備工程は、インクを製造する工程であってもよいし、予め製造されたインクを単に準備するだけの工程であってもよい。

以下、本工程で準備するインクについて説明する。

【0021】

（白色顔料）

インクは、白色顔料を少なくとも1種含有する。

白色顔料としては、特に限定されず公知の白色顔料が用いられるが、例えば、二酸化チタン粒子（ TiO_2 ）、酸化亜鉛粒子、硫酸バリウム粒子、酸化珪素粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化マグネシウム粒子、カルシウムシリケート粒子、炭酸カルシウム粒子、カオリン粒子、タルク粒子、コロイダルシリカ粒子等の無機顔料粒子が挙げられる。また、白色顔料としては、中空の樹脂粒子も挙げられる。

【0022】

白色顔料は、画像の隠蔽性の観点から、二酸化チタン粒子を含むことが特に好ましい。

二酸化チタン粒子は、屈折率が高い粒子であるため、白色顔料が二酸化チタン粒子を含む場合には、画像の隠蔽性がより向上する。

二酸化チタン粒子としては、アナターゼ型二酸化チタン粒子、ルチル型二酸化チタン粒子、ブルックライト型二酸化チタン粒子等が挙げられるが、屈折率の観点から、ルチル型二酸化チタン粒子が好ましい。

また、ルチル型二酸化チタン粒子は、アナターゼ型二酸化チタン粒子及びブルックライト型二酸化チタン粒子と比較して、光触媒作用が弱いいため、インク中の樹脂、樹脂基材等への影響が小さいという利点もある。

【0023】

白色顔料が二酸化チタン粒子を含む場合、白色顔料は、二酸化チタン粒子以外の白色顔料（例えば無機顔料粒子）を含んでいてもよい。

白色顔料が二酸化チタン粒子を含む場合、白色顔料全量に占める二酸化チタン粒子の割合は、20質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがより好ましい。白色顔料全量に占める二酸化チタン粒子の割合の上限は特に限定されず、100質量%以下であればよい。

【0024】

白色顔料の平均一次粒子径としては、画像の隠蔽性をより向上させる観点から、100nm以上が好ましく、150nm以上がより好ましく、200nm以上が更に好ましい。

また、白色顔料の平均一次粒子径としては、インクの分散安定性（例えば、インクをインクジェットインクとして用いた場合の吐出安定性）の観点から、400nm以下であることが好ましく、300nm以下であることがより好ましい。

【0025】

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

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

【0026】

10

20

30

40

50

また、画像の隠蔽性の観点から、白色顔料の屈折率は、2.0以上が好ましい。

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

【0027】

インク中における白色顔料の含有量は、インクの全量に対し、1質量%～20質量%であることが好ましく、3質量%～20質量%であることがより好ましく、5質量%～20質量%であることが更に好ましく、6質量%～20質量%であることが更に好ましく、7質量%～15質量%であることが更に好ましい。

インク中における白色顔料の含有量が、インクの全量に対して1質量%以上である場合には、画像の隠蔽性がより向上する。

10

インク中における白色顔料の含有量が、インクの全量に対して20質量%以下である場合には、インクの連続吐出性がより向上する。

【0028】

(白色顔料を含む分散粒子の体積基準粒子径分布の標準偏差)

本開示において、インク中における白色顔料を含む分散粒子の体積基準粒子径分布の標準偏差は、好ましくは160nm以下であり、より好ましくは150nm以下であり、更に好ましくは140nm以下であり、更に好ましくは130nm以下である。

上記標準偏差が160nm以下である場合には、インク中における粗大粒子の割合が減少し、その結果、インクの連続吐出性がより向上する。

本開示において、インク中における白色顔料を含む分散粒子の体積基準粒子径分布の標準偏差は、1,000倍に希釈したインクを用い、動的散乱法によって測定する。測定装置としては、例えば、日機装社製の粒子径分布測定装置「ナノトラックUPA-EX150」を用いる。

20

インクが後述するポリマー分散剤を含有する場合、上記白色顔料を含む分散粒子は、白色顔料と、白色顔料の表面に相互作用するポリマー分散剤と、を含む分散粒子であると考えられる。

【0029】

(ポリマー分散剤)

インクは、ポリマー分散剤を少なくとも1種含有することが好ましい。

ポリマー分散剤は、白色顔料をインク中に分散させる機能を有する。従って、インクがポリマー分散剤を含有する場合には、インク中における白色顔料の分散性がより向上する。

30

インクがポリマー分散剤を含む場合、インクは、白色顔料と、白色顔料に対して相互作用(例えば吸着)するポリマー分散剤と、を含む分散粒子を含有すると考えられる。

【0030】

本開示において「ポリマー」とは、重量平均分子量(Mw)が1000以上である化合物を意味する。

【0031】

本開示において、重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定された値を意味する。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による測定は、測定装置として、HLC(登録商標)-8020GPC(東ソー社製)を用い、カラムとして、TSKgel(登録商標)Super Multipore HZ-H(4.6mmID×15cm、東ソー社製)を3本用い、溶離液として、THF(テトラヒドロフラン)を用いる。また、測定は、試料濃度を0.45質量%、流速を0.35ml/min、サンプル注入量を10μL、及び測定温度を40℃とし、RI検出器を用いて行う。検量線は、東ソー社製の「標準試料TSK standard, polystyrene」:「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、及び「n-プロピルベンゼン」の8サンプルから作製する。

40

【0032】

ポリマー分散剤としては、公知のものを特に制限なく用いることができる。

50

ポリマー分散剤としては、例えば、
特開 2016-145312 号公報の段落 0080～0096、
国際公開第 2013/180074 号の段落 0078～段落 0108、
等の公知文献に記載のポリマー分散剤を用いることができる。

【0033】

ポリマー分散剤としては、アクリル樹脂が好ましい。

本開示において、アクリル樹脂とは、アクリル酸、アクリル酸の誘導体（例えば、アクリル酸エステル等）、メタクリル酸、及びメタクリル酸の誘導体（例えば、メタクリル酸エステル等）からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む原料モノマーの重合体（単独重合体又は共重合体）を意味する。

【0034】

ポリマー分散剤の重量平均分子量（Mw）は、3,000～100,000 であることが好ましく、4,000～80,000 であることがより好ましく、5,000～60,000 がさらに好ましい。

【0035】

ポリマー分散剤は、吸着基を有する構造単位と、アニオン性基を有する構造単位と、を含むことが好ましい。

【0036】

アニオン性基を有する構造単位は、分散性に寄与する構造単位である。

ポリマー分散剤は、アニオン性基を有する構造単位を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。

アニオン性基としては、酸基及びその塩が挙げられる。

酸基としては、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、等が挙げられ、カルボキシ基が特に好ましい。

酸基の塩としては、アルカリ金属塩が好ましく、ナトリウム塩又はカリウム塩がより好ましい。

アニオン性基を有する構造単位としては、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位、及び、（メタ）アクリル酸の塩に由来する構造単位の少なくとも一方が好ましい。

【0037】

本開示において、化合物 A（例えば（メタ）アクリル酸）に由来する構造単位とは、化合物 A（例えば（メタ）アクリル酸）が重合することによって形成される構造単位を意味する。

【0038】

吸着基を有する構造単位における吸着基は、白色顔料に吸着する機能を有する。

ポリマー分散剤は、吸着基を有する構造単位を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。

吸着基は、

芳香環構造、脂環式構造、及び炭素数 6 以上のアルキル基からなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましく、

芳香環構造及び脂環式構造からなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことがより好ましい。

吸着基を有する構造単位は、吸着基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位であることが好ましい。

【0039】

ポリマー分散剤としては、ランダムポリマー（即ち、ランダム共重合体）であってもよいし、ブロックポリマー（即ち、ブロック共重合体）であってもよいし、架橋構造を有するポリマーであってもよい。

ポリマー分散剤は、ブロックポリマー又は架橋構造を有するポリマーを含むことが好ましい。この場合、ポリマー分散剤は、ブロックポリマーと架橋構造を有するポリマーとを両方含んでいてもよい。

10

20

30

40

50

ポリマー分散剤が、ブロックポリマー又は架橋構造を有するポリマーを含む場合には、インクの連続吐出性がより向上する。この理由は、ポリマー分散剤が、ブロックポリマー又は架橋構造を有するポリマーを含む場合には、インク中において、ポリマー分散剤と白色顔料との相互作用性がより向上し、遊離したポリマー分散剤の発生がより抑制され、その結果、遊離したポリマー分散剤に起因するインクの粘度上昇が抑制されるためと考えられる。

インクの連続吐出性を更に向上させる観点から、ポリマー分散剤は、ブロックポリマーを含むことがより好ましい。

【0040】

ーブロックポリマーー

ブロックポリマーは、疎水性モノマーに由来する構造単位と、アニオン性基を含有するモノマー（以下、「アニオン性基含有モノマー」）に由来する構造単位と、を含むことが好ましい。

ブロックポリマーに含まれる疎水性モノマーに由来する構造単位は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

ブロックポリマーに含まれるアニオン性基含有モノマーに由来する構造単位は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0041】

疎水性モノマーに由来する構造単位としては、芳香環構造又は脂環式構造を有するエチレン性不飽和化合物、及び、炭素数1～20のアルキル基を有する（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0042】

疎水性モノマーに由来する構造単位の含有量は、ブロックポリマーの全量に対して35質量%～95質量%であることが好ましく、50質量%～95質量%であることがより好ましく、70質量%～90質量%であることがさらに好ましい。

【0043】

疎水性モノマーは、白色顔料との吸着性の観点から、芳香環構造又は脂環式構造を有するエチレン性不飽和化合物を含むことが好ましい。

芳香環構造又は脂環式構造を有するエチレン性不飽和化合物に由来する構造単位は、下記式（A）～（F）で表される構造単位からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0044】

10

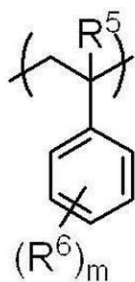
20

30

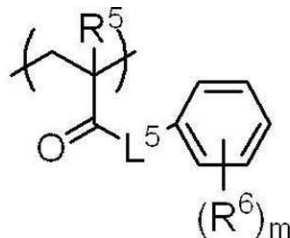
40

50

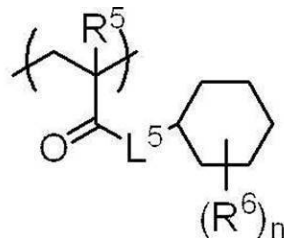
【化 1】



(A)

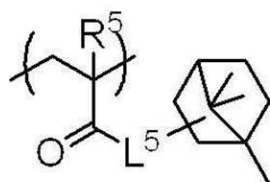


(B)

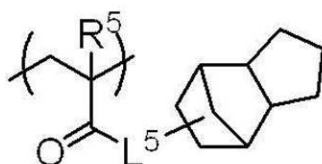


(C)

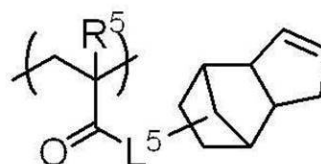
10



(D)



(E)



(F)

20

【0045】

式 (A) ～式 (F) 中、 R^5 はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 R^6 はそれぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を表す。 m は 0 ～ 5 の整数である。 n は 0 ～ 11 の整数である。 L^5 は、炭素数 1 ～ 18 のアルキレン基、炭素数 6 ～ 18 のアリーレン基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、及び $-C(=O)-$ からなる第 1 群から選択される 1 種である 2 価の基、第 1 群から選択される 2 種以上を組み合わせた 2 価の基、又は、単結合を表す。

【0046】

式 (A) ～式 (F) 中、 R^6 は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基又はアルキニル基を表す。

30

【0047】

アルキル基は、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基がより好ましく、メチル基又はエチル基がさらに好ましい。

【0048】

アルケニル基は、炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基が好ましく、炭素数 2 ～ 4 のアルケニル基がより好ましく、炭素数 2 又は 3 のアルケニル基がさらに好ましい。

【0049】

アルキニル基は、炭素数 2 ～ 10 のアルキニル基が好ましく、炭素数 2 ～ 4 のアルキニル基がより好ましく、炭素数 2 又は 3 のアルキニル基がさらに好ましい。

40

【0050】

また、 R^6 は、無置換の基でもよく、置換基で置換された基であってもよい。 R^6 が置換基で置換されている場合、置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子等）、及びアルキル基（例えば、メチル基、エチル基等）が挙げられる。

【0051】

式 (A) 及び式 (B) 中、 m は、ベンゼン環に対する置換基 (R^6) の数を示している。

【0052】

m は、0 ～ 5 の整数であるが、0 ～ 3 の整数が好ましく、0 ～ 2 の整数がより好ましく、0 又は 1 がさらに好ましい。

【0053】

50

式 (C) 中、 n は、シクロヘキサン環に対する置換基 (R^6) の数を示している。

【0054】

n は、 $0 \sim 11$ の整数であるが、 $0 \sim 6$ の整数が好ましく、 $0 \sim 2$ の整数がより好ましく、 0 又は 1 がさらに好ましい。

【0055】

式 (A) ～式 (F) 中、 L^5 は、炭素数 $1 \sim 18$ のアルキレン基、炭素数 $6 \sim 18$ のアリーレン基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、及び $-C(=O)-$ からなる第 1 群から選択される 1 種である 2 価の基、第 1 群から選択される 2 種以上を組み合わせた 2 価の基、又は、単結合を表す。

【0056】

L^5 における炭素数 $1 \sim 18$ のアルキレン基は、直鎖状であってもよいし、分岐構造及び／又は環状構造を有していてもよい。

【0057】

L^5 における炭素数 $1 \sim 18$ のアルキレン基の炭素数は、 $1 \sim 12$ が好ましく、 $1 \sim 6$ がより好ましく、 1 又は 2 がさらに好ましい。

【0058】

炭素数 $6 \sim 18$ のアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基及びトリル基が挙げられる。

【0059】

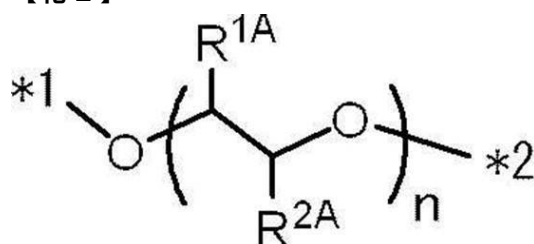
L^5 における炭素数 $6 \sim 18$ のアリーレン基の炭素数は、 $6 \sim 12$ が好ましく、 $6 \sim 10$ がさらに好ましい。

【0060】

L^5 における、「第 1 群から選択される 2 種以上を組み合わせた 2 価の基」は、炭素数 $1 \sim 18$ のアルキレン基及び炭素数 $6 \sim 18$ のアリーレン基のうちの少なくとも 1 つと、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、及び $-C(=O)-$ のうちの少なくとも 1 つと、を組み合わせた 2 価の基であることが好ましく、下記基 (A05) 又は下記基 (A06) が特に好ましい。

【0061】

【化 2】



(A05)



(A06)

【0062】

基 (A05) 中、 R^{1A} 及び R^{2A} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 n は、 $1 \sim 8$ の整数 (好ましくは $1 \sim 4$ の整数、より好ましくは 1 又は 2) を表し、 $*1$ は、カルボニル炭素原子との結合位置を表し、 $*2$ は、非カルボニル炭素原子との結合位置を表す。

【0063】

R^{1A} 及び R^{2A} の一方がメチル基である場合、他方は水素原子であることが好ましい。

基 (A06) 中、 L^6 は、炭素数 $1 \sim 8$ (好ましくは $1 \sim 4$ 、より好ましくは 1 又は 2) のアルキレン基を表し、 $*1$ は、カルボニル炭素原子との結合位置を表し、 $*2$ は、非カルボニル炭素原子との結合位置を表す。

【0064】

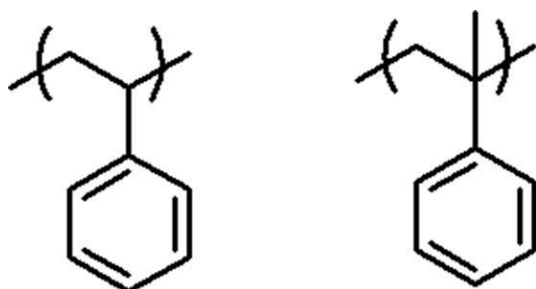
L⁵は、単結合、－Ｏ－、基（ＡＯ５）、又は基（ＡＯ６）が好ましく、単結合又は－Ｏ－がより好ましく、－Ｏ－がさらに好ましい。

【００６５】

以下、式（Ａ）で表される構造単位的具体例を示すが、式（Ａ）で表される構造単位は、以下の具体例には限定されない。

【００６６】

【化３】



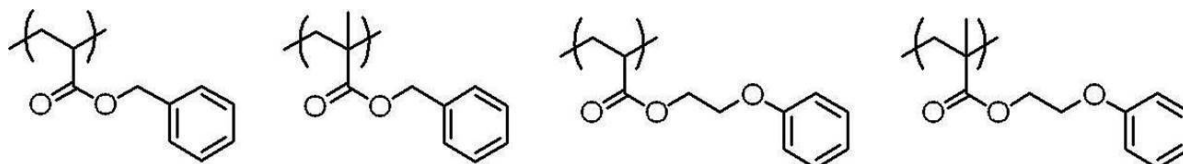
10

【００６７】

以下、式（Ｂ）で表される構造単位的具体例を示すが、式（Ｂ）で表される構造単位は、以下の具体例には限定されない。

【００６８】

【化４】



20

【００６９】

以下、式（Ｃ）で表される構造単位的具体例を示すが、式（Ｃ）で表される構造単位は、以下の具体例には限定されない。

【００７０】

【化５】



30

【００７１】

以下、式（Ｄ）で表される構造単位的具体例を示すが、式（Ｄ）で表される構造単位は、以下の具体例には限定されない。

【００７２】

【化６】



40

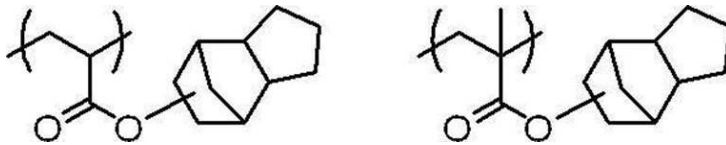
【００７３】

以下、式（Ｅ）で表される構造単位的具体例を示すが、式（Ｅ）で表される構造単位は、以下の具体例には限定されない。

【００７４】

50

【化 7】

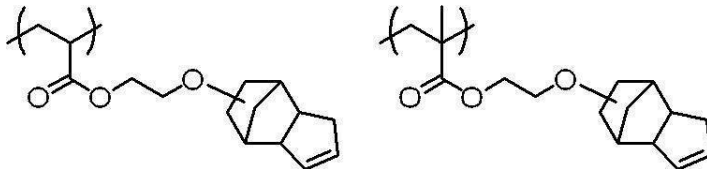


【0075】

以下、式（F）で表される構造単位 of 具体例を示すが、式（F）で表される構造単位は、以下の具体例には限定されない。

【0076】

【化 8】



【0077】

芳香環構造又は脂環式構造を有するエチレン性不飽和化合物に由来する構造単位の含有量は、ブロックポリマーの全量に対して10質量%～90質量%であることが好ましく、20質量%～80質量%であることがより好ましく、30質量%～70質量%であることがさらに好ましく、30質量%～60質量%であることがさらに好ましい。

【0078】

疎水性モノマーに由来する構造単位は、炭素数1～20のアルキル基を有する（メタ）アクリレートを含むことも好ましい。

アルキル基は、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。

炭素数1～20のアルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート及びオクチル（メタ）アクリレートが挙げられる。

【0079】

炭素数1～20のアルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位の含有量は、ブロックポリマーの全量に対して10質量%～90質量%であることが好ましく、20質量%～80質量%であることがより好ましく、30質量%～70質量%であることがさらに好ましく、40質量%～60質量%であることがさらに好ましい。

【0080】

アニオン性基含有モノマーに由来する構造単位において、アニオン性基としては、例えば、カルボキシ基、カルボキシ基の塩、スルホ基、スルホ基の塩、リン酸基、リン酸基の塩、ホスホン酸基及びホスホン酸基の塩が挙げられる。

塩における対イオンとしては；

ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等のアルカリ金属イオン；

カルシウムイオン、マグネシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン；

アンモニウムイオン；

が挙げられる。

中でも、アニオン性基は、カルボキシ基又はカルボキシ基の塩であることが好ましい。

アニオン性基含有モノマーとしては、（メタ）アクリル酸、β-カルボキシエチルアクリレート、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸及びクロトン酸が挙げられる。

中でも、アニオン性基含有モノマーは、（メタ）アクリル酸であることが好ましい。

【0081】

アニオン性基含有モノマーに由来する構造単位の含有量は、ブロックポリマーの全量に対して1質量%～30質量%であることが好ましく、2質量%～25質量%であることが

より好ましく、3質量%～20質量%であることがさらに好ましい。

【0082】

また、ブロックポリマーの酸価は、記録される画像の割れを抑制し、かつ、記録される画像の画質を向上させる観点から、 $8\text{ mg KOH/g} \sim 300\text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $20\text{ mg KOH/g} \sim 250\text{ mg KOH/g}$ がより好ましく、 $80\text{ mg KOH/g} \sim 200\text{ mg KOH/g}$ がさらに好ましく、 $100\text{ mg KOH/g} \sim 150\text{ mg KOH/g}$ が特に好ましい。ブロックポリマーの酸価が 20 mg KOH/g 以上であると、記録される画像の画質がより優れる。また、ブロックポリマーの酸価が 250 mg KOH/g 以下であると、記録される画像の割れがより抑制される。

【0083】

ブロックポリマーの重量平均分子量(Mw)は、特に制限されないが、顔料の分散性の観点から、 $3,000 \sim 100,000$ であることが好ましく、 $4,000 \sim 80,000$ であることがより好ましく、 $5,000 \sim 60,000$ がさらに好ましい。

【0084】

—架橋構造を有するポリマー—

架橋構造を有するポリマーは、分子内に架橋構造を少なくとも1つ有するポリマーであれば特に限定されない。

架橋構造を有するポリマー（以下、「架橋ポリマー」ともいう）は、例えば、未架橋のポリマーを架橋剤によって架橋することによって形成される。

未架橋のポリマーは、水溶性ポリマーであることが好ましい。

【0085】

本開示において、「水溶性」とは、 25°C の蒸留水 100 g に対する溶解量が 1 g 以上である性質を意味する。

「水溶性」としては、 25°C の蒸留水に対する溶解量が、 2 g 以上である性質が好ましく、 5 g 以上である性質がより好ましく、 10 g 以上である性質が更に好ましい。

【0086】

未架橋のポリマーとしては、例えば、ポリビニル、ポリウレタン及びポリエステルが挙げられる。中でも、未架橋のポリマーは、ポリビニルであることが好ましい。

【0087】

未架橋のポリマーは、架橋剤によって架橋可能な官能基を有するポリマーであることが好ましい。架橋可能な官能基としては、カルボキシ基又はその塩、イソシアネート基、及びエポキシ基が挙げられる。

中でも、白色顔料の分散性を向上させる観点から、架橋可能な官能基は、カルボキシ基又はその塩であることが好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。すなわち、未架橋のポリマーは、カルボキシ基を含有するポリマーであることが好ましい。

【0088】

未架橋のポリマーは、カルボキシ基を含有するモノマー（以下、「カルボキシ基含有モノマー」という）に由来する構造単位を含む共重合体であることが好ましい。共重合体に含まれるカルボキシ基含有モノマーに由来する構造単位は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。共重合体は、ランダム共重合体であってもよくブロック共重合体であってもよいが、ランダム共重合体であることが好ましい。

【0089】

カルボキシ基含有モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、 β -カルボキシエチルアクリレート、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸及びクロトン酸が挙げられる。

【0090】

カルボキシ基含有モノマーは、架橋性及び分散性の観点から、(メタ)アクリル酸又は β -カルボキシエチルアクリレートであることが好ましく、(メタ)アクリル酸がより好ましい。

【0091】

未架橋のポリマーに含まれ得る、カルボキシ基含有モノマーに由来する構造単位の含有

10

20

30

40

50

量は、ブロックポリマーの全量に対して1質量%～30質量%であることが好ましく、2質量%～25質量%であることがより好ましく、3質量%～20質量%であることがさらに好ましい。

【0092】

未架橋のポリマーは、カルボキシ基含有モノマーに由来する構造単位以外に、疎水性モノマーに由来する構造単位を含むことが好ましい。

疎水性モノマーに由来する構造単位は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0093】

未架橋のポリマーに含まれ得る疎水性モノマーに由来する構造単位としては、芳香環構造又は脂環式構造を有するエチレン性不飽和化合物に由来する構造単位、及び、炭素数1～20のアルキル基を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位が挙げられる。

未架橋のポリマーに含まれ得るこれらの構造単位の好ましい態様は、ブロックポリマーに含まれ得るこれらの構造単位の好ましい態様と同様である。

【0094】

未架橋のポリマー中、疎水性モノマーに由来する構造単位の含有量は、未架橋のポリマーの全量に対し、35質量%～95質量%であることが好ましく、50質量%～95質量%であることがより好ましく、70質量%～90質量%であることがさらに好ましい。

【0095】

同様に、架橋ポリマー中、疎水性モノマーに由来する構造単位の含有量は、架橋ポリマーの全量に対し、35質量%～95質量%であることが好ましく、50質量%～95質量%であることがより好ましく、70質量%～90質量%であることがさらに好ましい。

【0096】

未架橋のポリマー及び架橋ポリマーは、それぞれ、疎水性モノマーに由来する構造単位として、

ベンゼン環を有する（メタ）アクリレート構成単位と、

炭素数12以上のアルキル基を有する（メタ）アクリレート構成単位と、
を含んでいてもよい。

ベンゼン環を有する（メタ）アクリレート構成単位の含有量は、ポリマー（即ち、未架橋のポリマー又は架橋ポリマー）全量に対し、20質量%～60質量%であることが好ましい。

炭素数12以上のアルキル基を有する（メタ）アクリレート構成単位の含有量は、ポリマー（即ち、未架橋のポリマー又は架橋ポリマー）全量に対し、10質量%～40質量%であることが好ましい。

【0097】

未架橋のポリマーの酸価は、顔料の分散性の観点から、67mg KOH/g～200mg KOH/gが好ましく、67mg KOH/g～150mg KOH/gがより好ましい。本開示において、酸価は、JIS K0070：1992に記載の方法により測定される値である。

【0098】

また、架橋ポリマーの酸価は、記録される画像の割れを抑制し、かつ、記録される画像の画質を向上させる観点から、35mg KOH/g～185mg KOH/gが好ましく、50mg KOH/g～150mg KOH/gがより好ましく、80mg KOH/g～130mg KOH/gがさらに好ましい。架橋ポリマーの酸価が50mg KOH/g以上であると、記録される画像の画質がより優れる。また、架橋ポリマーの酸価が150mg KOH/g以下であると、記録される画像の割れがより抑制される。

【0099】

未架橋のポリマーの重量平均分子量（Mw）は、特に制限されないが、顔料の分散性の観点から、3,000～100,000であることが好ましく、4,000～80,000

10

20

30

40

50

0であることがより好ましく、5, 000～60, 000がさらに好ましく、10, 000～60, 000がさらに好ましい。

【0100】

架橋ポリマーの重量平均分子量(Mw)の好ましい範囲も、未架橋のポリマーの重量平均分子量(Mw)の好ましい範囲と同様である。

【0101】

未架橋のポリマーを架橋する際に用いる架橋剤は、未架橋のポリマー（例えば、カルボキシ基を有するポリマー）との反応部位を2つ以上有する化合物であることが好ましい。架橋剤は、1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。

【0102】

架橋剤と、未架橋のポリマーとの好ましい組み合わせは、2つ以上のエポキシ基を有する化合物（すなわち、2官能以上のエポキシ化合物）と、カルボキシ基を有するポリマーとの組み合わせである。この組み合わせでは、エポキシ基とカルボキシ基との反応により架橋構造が形成される。架橋剤による架橋構造の形成は、未架橋のポリマーによって顔料を分散させた後に行われることが好ましい。

【0103】

2官能以上のエポキシ化合物としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル及びトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルが挙げられる。

【0104】

中でも、2官能以上のエポキシ化合物は、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、又はトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルが好ましい。

【0105】

架橋剤は、市販品であってもよい。

市販品としては、例えば、Denacol EX-321、EX-821、EX-830、EX-850及びEX-851（ナガセケムテックス社製）が挙げられる。

【0106】

架橋剤における反応部位（例えば、エポキシ基）と、未架橋のポリマーにおける反応部位（例えば、カルボキシ基）と、のモル比は、架橋反応速度及び架橋後の分散安定性の観点から、1:1.1～1:10が好ましく、1:1.1～1:5がより好ましく、1:1.1～1:3がさらに好ましい。

【0107】

（水）

インクは、水を含有する。

水の含有量は、インクの全量に対し、好ましくは30質量%以上であり、より好ましくは40質量%以上であり、更に好ましくは50質量%以上であり、更に好ましくは60質量%以上である。

水の含有量の上限は、他の成分の含有量に応じて適宜定まる。水の含有量の上限としては、例えば、90質量%、80質量%等が挙げられる。

【0108】

（水溶性有機溶剤）

インクは、水溶性有機溶剤を少なくとも1種含有することが好ましい。

水溶性有機溶剤の含有量は、インクの全量に対し、5質量%～60質量%であることが好ましく、10質量%～40質量%であることが好ましく、15質量%～30質量%であることがさらに好ましい。

【0109】

10

20

30

40

50

ー 溶剤 S 1 ー

インクは、下記溶剤 S 1 を少なくとも 1 種含むことが好ましい。

溶剤 S 1 は、インクジェットヘッドにおける吐出面（即ちノズル面）に対する接触角が 85° 以下である水溶性有機溶剤である。

インクが溶剤 S 1 を含有する場合には、切れ性試験後のインク付着率が 40 面積% 以下であることをより実現しやすくなり、その結果、インクの連続吐出性がより向上する。

かかる効果が得られる理由は、インクが、吐出面に対して馴染みやすい溶剤 S 1 を含有する場合には、吐出面に付着したインク中において、溶剤 S 1 が吐出面側に配向しやすくなり、その結果、吐出面からのインクの切れ性が向上するためと考えられる。

【0110】

ここで、接触角は、JIS R 3257: 1999 に記載の方法に準拠して測定される、溶剤の液滴と吐出面との接触開始から 1 分経過後の接触角を意味する。溶剤の液滴量は、2 μ L とする。

測定装置としては、例えば、接触角計ドロップマスター DM 700（協和界面科学（株）製）を用いる。

【0111】

インクの全量に対する溶剤 S 1 の含有量は、0.1 質量%～10 質量%であることが好ましい。

これにより、切れ性試験後のインク付着率をより低下させやすく、その結果、インクの連続吐出性がより向上する。

インクの全量に対する溶剤 S 1 の含有量の下限は、より好ましくは 0.5 質量%であり、更に好ましくは 1 質量%である。

インクの全量に対する溶剤 S 1 の含有量の上限は、より好ましくは 8 質量%であり、更に好ましくは 5 質量%である。

【0112】

溶剤 S 1 としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコール、2-エチル-1-ヘキサノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、1, 2-ヘキサジオール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-ジメチルアミノエタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、等が挙げられる。

【0113】

溶剤 S 1 は、吐出面に対する接触角が 80° 以下である水溶性有機溶剤（以下、「溶剤 S 1 A」ともいう）を少なくとも 1 種含むことが好ましい。

溶剤 S 1 中に占める溶剤 S 1 A の割合は、好ましくは 50 質量%以上であり、より好ましくは 60 質量%以上であり、更に好ましくは 80 質量%以上である。

【0114】

溶剤 S 1 A としては、例えば、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、2-エチル-1-ヘキサノール、1-ペンタノール

10

20

30

40

50

ル、1-ヘキサノール、1-オクタノール、1,2-ヘキサンジオール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート、2-ジメチルアミノエタノール、等が挙げられる。

【0115】

溶剤S1は、吐出面に対する接触角が75°以下である水溶性有機溶剤（以下、「溶剤S1B」ともいう）を少なくとも1種含むことが好ましい。

溶剤S1Bの上記接触角は、75°未満であることが好ましい。

溶剤S1中に占める溶剤S1Bの割合は、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上であり、更に好ましくは80質量%以上である。

【0116】

溶剤S1Bとしては、例えば、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、1,2-ヘキサンジオール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート、2-ジメチルアミノエタノール等が挙げられる。

【0117】

溶剤S1は、アルキレングリコールモノアルキルエーテルを少なくとも1種含むことが好ましい。

溶剤S1中に占めるアルキレングリコールモノアルキルエーテルの割合は、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは60質量%以上であり、更に好ましくは80質量%以上である。

【0118】

アルキレングリコールモノアルキルエーテルとして、
好ましくは、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、又はトリエチレングリコールモノブチルエーテルであり、

より好ましくは、溶剤S1Aである、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、又はトリエチレングリコールモノブチルエーテルであり、

更に好ましくは、溶剤S1Bである、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、又はジプロピレングリコールモノメチルエーテルである。

【0119】

溶剤S1は、切れ性試験後のインク付着率をより低下させ、インクの連続吐出性をより向上させる観点から、

エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プ

10

20

30

40

50

ロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノメチルエーテルからなる群 X から選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましく、

上記群 X から選択される少なくとも 2 種を含むことがより好ましい。

上記の好ましい 2 種の組み合わせとして、

プロピレングリコールモノプロピルエーテルとジプロピレングリコールモノメチルエーテルとの組み合わせ、

エチレングリコールモノブチルエーテルとプロピレングリコールモノエチルエーテルとの組み合わせ、

等が挙げられる。

10

【0120】

－沸点 220℃未満の水溶性有機溶剤－

インクは、沸点 220℃未満の水溶性有機溶剤の少なくとも 1 種を含有してもよい。

これにより、インクの乾燥性（即ち、記録される画像の乾燥性）がより向上する。

本開示において、沸点は、1 気圧（101, 325 Pa）下での沸点を意味する。

【0121】

沸点 220℃未満の水溶性有機溶剤は、溶剤 S1 に該当してもよいし、溶剤 S1 に該当しなくてもよい。

【0122】

沸点 220℃未満の水溶性有機溶剤としては、例えば、1, 2-プロパンジオール（別名プロピレングリコール；PG）（沸点 188℃）、1, 3-プロパンジオール（沸点 213℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点 121℃）、エチレングリコール（沸点 197℃）、エチレングリコールモノメチルエーテル（沸点 124℃）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（沸点 133℃）、エチレングリコールモノエチルエーテル（沸点 135℃）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（沸点 149℃）、エチレングリコールモノプロピルエーテル（沸点 151℃）、プロピレングリコールモノブチルエーテル（沸点 170℃）、エチレングリコールモノブチルエーテル（沸点 171℃）、2-エチル-1-ヘキサノール（沸点 187℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点 188℃）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点 162℃）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（沸点 188℃）、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（沸点 175℃）、等が挙げられる。

20

30

【0123】

インクが沸点 220℃未満の水溶性有機溶剤を含有する場合、沸点 220℃未満の水溶性有機溶剤の含有量は、インクの全量に対し、好ましくは 1 質量%～50 質量%であり、より好ましくは 5 質量%～40 質量%であり、更に好ましくは 10 質量%～40 質量%であり、更に好ましくは 15 質量%～35 質量%である。

【0124】

－沸点 220℃以上の水溶性有機溶剤－

インク中における沸点 220℃以上の水溶性有機溶剤（以下、「高沸点溶剤」ともいう）の含有量は、5 質量%以下であることが好ましい。これにより、インクの乾燥性（即ち、記録される画像の乾燥性）がより向上する。

40

ここで、「インク中における沸点 220℃以上の水溶性有機溶剤の含有量が 5 質量%以下である」とは、インクが、沸点 220℃以上の水溶性有機溶剤を含有しない（即ち、インク中における沸点 220℃以上の水溶性有機溶剤の含有量が 0 質量%である）か、又は、含有する場合でも、沸点 220℃以上の水溶性有機溶剤の含有量が、インクの全量に対し、5 質量%以下であることを意味する。

インク中における沸点 220℃以上の水溶性有機溶剤の含有量は、より好ましくは 3 質量%以下であり、更に好ましくは 2 質量%以下であり、更に好ましくは 1 質量%以下であり、更に好ましくは 0 質量%である。

【0125】

50

沸点 220℃ 以上の水溶性有機溶剤としては、例えば、グリセリン（沸点 290℃）、1, 2-ヘキサジオール（HDO）（沸点 223℃）、ジエチレングリコール（沸点 245℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（沸点 230℃）、トリエチレングリコール（沸点 285℃）、ジプロピレングリコール（沸点 232℃）、トリプロピレングリコール（沸点 267℃）、トリメチロールプロパン（沸点 295℃）、2-ピロリドン（沸点 245℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点 243℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点 248℃）、等が挙げられる。

【0126】

（樹脂粒子）

インクは、樹脂粒子を少なくとも 1 種含有することが好ましい。

10

インクが樹脂粒子を含有する場合には、記録される画像の密着性がより向上する。

ここで、樹脂粒子は、樹脂からなる粒子である点で、ポリマー分散剤と区別される。

樹脂粒子を構成する樹脂としては、水不溶性樹脂が好ましい。

インクが樹脂粒子を含有する場合、インクが同質量の水溶性樹脂を含む場合と比較して、インクの粘度上昇がより抑制される。その結果、インクをインクジェットインクとして用いた場合におけるインクジェットヘッドからのインクの吐出性（以下、単に「インクの吐出性」ともいう）がより向上する。

【0127】

「水溶性」の定義及び好ましい範囲は前述したとおりである。

「水不溶性」とは、25℃の蒸留水 100g に対する溶解量が 1g 未満である性質を意味する。

20

【0128】

樹脂粒子のガラス転移温度（即ち、樹脂粒子における樹脂のガラス転移温度）には特に制限はない。

画像の強度をより向上させる観点から、樹脂粒子のガラス転移温度（T_g）は、好ましくは 20℃ 以上であり、より好ましくは 50℃ 以上であり、更に好ましくは 80℃ 以上である。

樹脂粒子の製造適性の観点から、樹脂粒子のガラス転移温度（T_g）は、好ましくは 200℃ 以下であり、より好ましくは 150℃ 以下であり、更に好ましくは 130℃ 以下である。

30

【0129】

樹脂粒子として、好ましくは、アクリル樹脂からなる粒子（以下、アクリル樹脂粒子ともいう）、ポリエステル樹脂からなる粒子（以下、ポリエステル樹脂粒子ともいう）、ポリウレタン樹脂からなる粒子（以下、ポリウレタン樹脂粒子ともいう）、又はポリオレフィン樹脂からなる粒子（以下、ポリオレフィン樹脂粒子ともいう）である。

【0130】

本開示において、ポリエステル樹脂とは、主鎖にエステル結合を含む高分子化合物を意味する。ポリエステル樹脂としては、多価カルボン酸（例えばジカルボン酸）とポリアルコール（例えばジオール）との重縮合物が挙げられる。

本開示において、ポリオレフィン樹脂とは、オレフィンを含む原料モノマーの重合体（単独重合体又は共重合体）を意味する。ポリオレフィン樹脂としては、1 種のオレフィンの重合体、2 種以上のオレフィンの共重合体、1 種以上のオレフィンと 1 種以上のその他のモノマーとの共重合体、等が挙げられる。オレフィンとしては、炭素数 2～30 の α-オレフィンが挙げられる。

40

本開示において、ポリウレタン樹脂とは、ウレタン結合を含む高分子化合物を意味する。

【0131】

インクに含有される樹脂粒子は、画像の密着性及び耐擦性をより向上させる観点から、アクリル樹脂粒子を含むことが好ましい。

インクに含有される樹脂粒子がアクリル樹脂粒子を含む場合、インクに含有される樹脂粒子に占めるアクリル樹脂粒子の比率は、好ましくは 60 質量% 以上であり、より好まし

50

くは80質量%以上であり、更に好ましくは90質量%以上である。

インクに含有される樹脂粒子に占めるアクリル樹脂粒子の比率が60質量%以上である場合には、画像の密着性が更に向上する。

【0132】

樹脂粒子としては、自己分散性樹脂粒子が好ましい。

自己分散性樹脂粒子としては、例えば、特開2016-188345号公報の段落0062～0076、国際公開第2013/180074号の段落0109～0140等に記載の自己分散性ポリマー粒子が挙げられる。

【0133】

樹脂粒子における樹脂は、脂環式構造又は芳香環式構造を含むことが好ましく、脂環式構造を含むことがより好ましい。

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

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

脂環式構造又は芳香環式構造の量としては、例えば、樹脂粒子における樹脂100gあたり0.01mol～1.5molであることが好ましく、0.1mol～1molであることがより好ましい。

【0134】

樹脂粒子における樹脂は、樹脂粒子の水分散性をより向上させる観点から、構造中にイオン性基を有することが好ましい。

イオン性基としては、アニオン性基であってもカチオン性基であってもよいが、アニオン性基が好ましい。

アニオン性基としては、特に限定されないが、カルボキシ基、カルボキシ基の塩、スルホ基、又はスルホ基の塩が好ましい。

【0135】

樹脂粒子における樹脂として、

より好ましくは、ベンジル（メタ）アクリレート単位、フェノキシエチル（メタ）アクリレート単位、及び脂環式構造含有（メタ）アクリレート単位からなる群から選択される少なくとも1種と、（メタ）アクリル酸単位と、を含むアクリル樹脂であり、更に好ましくは、ベンジル（メタ）アクリレート単位、フェノキシエチル（メタ）アクリレート単位、及び脂環式構造含有（メタ）アクリレート単位からなる群から選択される少なくとも1種と、（メタ）アクリル酸単位と、炭素数1～4のアルキル基を含むアルキル（メタ）アクリレート単位と、を含むアクリル樹脂である。

【0136】

脂環式構造含有（メタ）アクリレートとしては、炭素数3～10のシクロアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート（例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート）、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、及びジシクロペンタニル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも1種が好ましく、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、及びジシクロペンタニル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも1種がより好ましい。

【0137】

樹脂粒子における樹脂の酸価としては、自己分散性、画像記録時の凝集性等の観点から、好ましくは25mg KOH/g～100mg KOH/gであり、より好ましくは30mg KOH/g～90mg KOH/gであり、更に好ましくは35mg KOH/g～80mg KOH/gである。

【0138】

樹脂粒子における樹脂の分子量としては、重量平均分子量で1000～30万であるこ

10

20

30

40

50

とが好ましく、2000～20万であることがより好ましく、5000～10万であることが更に好ましい。

重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定される。GPCの詳細については、既述した通りである。

【0139】

樹脂粒子の体積平均粒子径は、1nm～200nmであることが好ましく、3nm～200nmであることがより好ましく、5nm～50nmであることが更に好ましい。

【0140】

インクが樹脂粒子を含有する場合、インクの全量に対する樹脂粒子の含有量は、1質量%～25質量%であることが好ましく、2質量%～20質量%であることがより好ましく、2質量%～15質量%であることが更に好ましく、2質量%～10質量%であることが更に好ましい。

【0141】

（界面活性剤）

インクは、界面活性剤の少なくとも1種を含んでもよい。

界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ベタイン界面活性剤等が挙げられる。

【0142】

好ましい界面活性剤として、ノニオン性界面活性剤の一種である、アセチレングリコール系界面活性剤が挙げられる。

アセチレングリコール系界面活性剤としては、例えば、国際公開第2017/149917号の段落0070～0080に記載されているアセチレングリコール系界面活性剤を用いることができる。

アセチレングリコール系界面活性剤の例としては、

2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオールのポリアルキレンオキシド付加物（好ましくはポリエチレンオキシド付加物）、

3，6-ジメチル-4-オクチン-3，6-ジオールのポリアルキレンオキシド付加物（好ましくはポリエチレンオキシド付加物）、

2，5，8，11-テトラメチル-6-ドデシン-5，8-ジオールのポリアルキレンオキシド付加物（好ましくはポリエチレンオキシド付加物）、

2，5-ジメチル-3-ヘキシン-2，5-ジオールのポリアルキレンオキシド付加物（好ましくはポリエチレンオキシド付加物）

等が挙げられる。

アセチレングリコール系界面活性剤の市販品としては、エアープロダクツ社製又は日信化学工業（株）製のサーフィノールシリーズ（例えば、サーフィノール420、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485）、オルフィンシリーズ（例えば、オルフィンE1010、オルフィンE1020）、ダイノールシリーズ（例えばダイノール604）等；川研ファインケミカル（株）製のアセチレノール等；などが挙げられる。

アセチレングリコール系界面活性剤の市販品は、ダウケミカル社、ゼネラルアニリン社などからも提供されている。

【0143】

界面活性剤は、フッ素系界面活性剤を含むことも好ましい。

フッ素系界面活性剤の市販品としては、Capstone FS-63、Capstone FS-61（Dupont社製）、フタージェント100、フタージェント110、フタージェント150（株式会社ネオス社製）、及びCHEMGUARD S-760P（Chemguard Inc.社製）が挙げられる。

【0144】

界面活性剤としては、特開昭59-157636号公報の第37～38頁及びリサーチディスクロージャーNo. 308119（1989年）に界面活性剤として挙げた化合物

10

20

30

40

50

も挙げられる。また、特開 2003-322926 号、特開 2004-325707 号、特開 2004-309806 号の各公報に記載の、フッ素（フッ化アルキル系）系界面活性剤、シリコン系界面活性剤等も挙げられる。

【0145】

インクが界面活性剤を含む場合、インクにおける界面活性剤の含有量は、インクの表面張力を考慮して適宜調整される。

インクにおける界面活性剤の含有量は、インクの全量に対し、0.01 質量%～5 質量%が好ましく、0.05 質量%～3 質量%がより好ましく、0.1 質量%～2 質量%が更に好ましい。

【0146】

（その他の成分）

インクは、上記成分以外のその他の成分を含有していてもよい。

その他の成分としては、例えば、ケイ酸化合物（例えばコロイダルシリカ）、尿素、尿素誘導体、ワックス、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH 調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散安定剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。

【0147】

（インクの好ましい物性）

インクの粘度は、1.2 mPa・s 以上 15.0 mPa・s 以下であることが好ましく、2 mPa・s 以上 13 mPa・s 未満であることがより好ましく、2.5 mPa・s 以上 10 mPa・s 未満であることが好ましい。

粘度は、粘度計を用い、25℃で測定される値である。

粘度計としては、例えば、VISCOMETER TV-22 型粘度計（東機産業（株）製）を用いることができる。

【0148】

インクの表面張力は、25 mN/m 以上 40 mN/m 以下が好ましく、27 mN/m 以上 37 mN/m 以下がより好ましい。

表面張力は、25℃の温度下で測定される値である。

表面張力の測定は、例えば、Automatic Surface Tensionmeter CBVP-Z（共和界面科学（株）製）を用いて行うことができる。

【0149】

インクの 25℃における pH は、分散安定性の観点から、pH 6～11 が好ましく、pH 7～10 がより好ましく、pH 7～9 が更に好ましい。

インクの 25℃における pH は、市販の pH メーターを用いて測定する。

【0150】

＜インク付与工程＞

インク付与工程は、インクジェットヘッドからインクを、1.0 pL 以上の液滴量にて吐出することにより、基材上にインクを付与する工程である。

【0151】

（基材）

基材としては特に限定されず、公知の基材を使用することができる。

基材としては、例えば、紙基材、樹脂（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙基材、樹脂基材、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等の金属の板）、上述した金属がラミネートされ又は蒸着された紙基材、上述した金属がラミネートされ又は蒸着された樹脂基材、等が挙げられる。

【0152】

また、基材としては、テキスタイル基材も挙げられる。

テキスタイル基材の素材としては、綿、絹、麻、羊毛等の天然繊維；ビスコースレーヨン、レオセル等の化学繊維；ポリエステル、ポリアミド、アクリル等の合成繊維；天然繊維、化学繊維、及び合成繊維からなる群より選ばれる少なくとも 2 種である混合物等が挙

10

20

30

40

50

げられる。テキスタイル基材としては、国際公開第2015/158592号の段落[0039]～[0042]に記載されたテキスタイル基材を用いてもよい。

【0153】

基材として、好ましくは非浸透性基材である。

非浸透性基材とは、ASTM試験法のASTM D570で吸水率（質量%、24hr）が0.2未満である基材を指す。

【0154】

非浸透性基材としては特に制限はないが、樹脂基材が好ましい。

樹脂基材としては、特に制限はなく、例えば熱可塑性樹脂の基材が挙げられる。

樹脂基材としては、例えば、熱可塑性樹脂を、シート状又はフィルム状に成形した基材が挙げられる。

樹脂基材としては、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン、ポリエチレン、又はポリイミドを含む基材が好ましい。

【0155】

樹脂基材は、透明な樹脂基材であっても、着色された樹脂基材であってもよい。

ここで、透明とは、波長400nm～700nmの可視光の透過率が、80%以上（好ましくは90%以上）であることを意味する。

【0156】

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

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

【0157】

樹脂基材は、表面エネルギーを向上させる観点から、表面処理がなされていてもよい。

表面処理としては、コロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理、熱処理、摩耗処理、光照射処理（UV処理）、火炎処理等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0158】

（インクジェットヘッド）

インクジェットヘッドの吐出孔から吐出されるインクの液滴量は、隠蔽性に優れた画像を得る観点から、1.0pL（ピコリットル）以上である。

インクの液滴量は、好ましくは1.5pL以上である。

インクの液滴量の上限は、好ましくは10pLであり、より好ましくは6pLである。

【0159】

インクジェットヘッドにおいて、インクを吐出する吐出孔の直径（即ち、ノズル径）は、好ましくは20μm以下である。

吐出孔の直径が20μm以下であることにより、より精細な画像を記録し得る。

また、一般的には、吐出孔の直径が20μm以下である場合には、インクの連続吐出性が低下しやすい傾向となる。しかし本開示の画像記録方法では、吐出孔の直径が20μm以下である場合であっても、優れた連続吐出性が実現される。

吐出孔の直径は、より好ましくは18μmである。

吐出孔の直径の下限には特に制限はないが、下限として、10μm、11μm、12μm等が挙げられる。

【0160】

インクジェットヘッドの解像度は、好ましくは300dpi以上、より好ましくは600dpi、更に好ましくは800dpiである。

ここで、dpiは、dot per inchの略であり、1inch（1インチ）は2.54cmである。

【0161】

インクジェットヘッドからのインクの吐出方式としては、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマ

10

20

30

40

50

ンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット（登録商標））方式等を適用できる。

また、インクジェットヘッドからのインクの吐出方式として、例えば、特開昭54-59936号公報に記載の方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させる方式も適用できる。

また、インクジェットヘッドからのインクの吐出方式として、特開2003-306623号公報の段落番号0093～0105に記載の方式も適用できる。

【0162】

インクジェットヘッドとしては、例えば、複数の吐出孔を有し、吐出面に撥液膜が設けられているインクジェットヘッドを用いることができる。

このようなインクジェットヘッドについては、例えば、特許第5775485号公報等の公知文献を参照できる。

【0163】

インクジェットヘッドにおける撥液膜は、フッ素化合物を含有することが好ましく、フッ化アルキル基を含む化合物を含有することがより好ましく、パーフルオロアルキルエーテルを含有することが更に好ましい。

撥液膜の厚みとしては特に制限はないが、0.2nm～30nmが好ましく、0.4nm～20nmがより好ましい。

【0164】

インクジェットヘッドとしては、市販品を用いてもよい。

市販品としては、
コニカミノルタ社製のインクジェットヘッド「KM1800i」、
京セラ社製のインクジェットヘッド「KJ4A-AA」、
FUJIFILM Dimatix社製のインクジェットヘッド「Samba G3L」、
等が挙げられる。

【0165】

（インクの付与方式）

インクの付与方式としては、シングルパス方式及びスキャン方式のいずれでもよいが、画像記録速度の観点から、シングルパス方式が好ましい。

ここで、シングルパス方式とは、インクジェットヘッドとして、基材の1辺の全域に対応して吐出孔（ノズル）が配列されているラインヘッドを用い、ラインヘッドを固定配置し、基材を、ラインヘッドの吐出孔の配列方向に対して交差する方向に搬送しながら、搬送中の基材上にインクを付与する方式である。

これに対し、スキャン方式とは、インクジェットヘッドとして、短尺のシリアルヘッドを用い、基材に対し、短尺のシリアルヘッドを走査させてインクを付与する方式である。

【0166】

一般的には、シングルパス方式の画像記録（即ち、インクの付与）では、優れた連続吐出性が求められる。

本開示の画像記録方法によれば、シングルパス方式の画像記録における上記要求が満足される。

【0167】

インク付与工程では、基材上に付与されたインクを加熱乾燥させて画像を得てもよい。

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

インクの加熱乾燥を行うための方法としては、例えば、
基材のインクが付与された面とは反対側からヒータ等で熱を与える方法、
基材のインクが付与された面に温風又は熱風をあてる方法、

10

20

30

40

50

基材のインクが付与された面又は特定インクが付与された面とは反対側から、赤外線ヒータで熱を与える方法、
これらの複数を組み合わせた方法、
等が挙げられる。

【0168】

加熱乾燥時の加熱温度は、55℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、65℃以上が特に好ましい。加熱温度の上限には特に制限はないが、上限としては、例えば100℃が挙げられ、90℃が好ましい。

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

10

【0169】

また、インクの付与前に、あらかじめ基材を加熱してもよい。

加熱温度としては、適宜設定すればよいが、基材の温度を20℃～50℃とすることが好ましく、25℃～40℃とすることがより好ましい。

【0170】

<その他の工程>

本開示の画像記録方法は、インク準備工程及びインク付与工程以外のその他の工程を含んでいてもよい。

その他の工程としては、インク付与工程の前に設けられる工程であって、凝集剤及び水を含む前処理液を基材上に付与する前処理液付与工程が挙げられる。

20

本開示の画像記録方法が前処理液付与工程を含む場合、インク付与工程では、基材上の前処理液が付与された領域上にインクを付与する。

前処理液付与工程については、国際公開第2019/004485号、国際公開第2019/163581号等の公知文献を適宜参照できる。

【0171】

前処理液に含有される凝集剤は、多価金属化合物、有機酸、金属錯体及びカチオン性ポリマーからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましく、有機酸を含むことがより好ましい。

【0172】

前処理液付与工程における前処理液の付与は、塗布法、インクジェット記録方式、浸漬法等の公知の付与方法を適用して行うことができる。

30

塗布法としては、バーコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター等を用いた公知の塗布方法が挙げられる。

【0173】

前処理液付与工程では、基材上に付与された前処理液を、加熱乾燥してもよい。

加熱乾燥の好ましい方法及び条件は、インク付与工程で実施され得るインクの加熱乾燥の好ましい方法及び条件と同様である。

【0174】

〔顔料分散物〕

40

以下、本開示の別の一態様に係る顔料分散物（以下、「顔料分散物X」ともいう）について説明する。

顔料分散物Xは、

水と、

白色顔料と、

ポリマー分散剤と、

アルキレングリコールモノアルキルエーテルである水溶性有機溶剤（X）と、
を含有する。

顔料分散物Xは、インクであることが好ましい。

【0175】

50

顔料分散物 X によれば、本開示の画像記録方法による効果と同様の効果が奏される。

また、顔料分散物 X は、本開示の画像記録方法におけるインクとして好適に用いることができる。

【0176】

顔料分散物 X の好ましい態様は、前述した本開示の画像記録方法における「インク準備工程」の項で説明したインクの好ましい態様と同様である。

【0177】

顔料分散物 X の好ましい態様の一つは、

水と、

二酸化チタン粒子を含む白色顔料と、

ブロックポリマー又は架橋構造を有するポリマーを含むポリマー分散剤と、

エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノメチルエーテルからなる群 X から選択される少なくとも 1 種である水溶性有機溶剤 (X) と、
を含有する顔料分散物である。

【0178】

顔料分散物 X の全量に対する水溶性有機溶剤 (X) の含有量は、0.1 質量%～10 質量%であることが好ましい。

これにより、顔料分散物 X をインクとして用いた場合の連続吐出性がより向上する。

顔料分散物 X の全量に対する水溶性有機溶剤 (X) の含有量の下限は、より好ましくは 0.5 質量%であり、更に好ましくは 1 質量%である。

顔料分散物 X の全量に対する水溶性有機溶剤 (X) の含有量の上限は、より好ましくは 8 質量%である。

【0179】

顔料分散物 X は、沸点 220℃未満の水溶性有機溶剤の少なくとも 1 種を含有することが好ましい。

これにより、顔料分散物 X をインクとして用いた場合の乾燥性 (即ち、記録される画像の乾燥性) がより向上する。

沸点 220℃未満の水溶性有機溶剤は、水溶性有機溶剤 (X) に該当してもよいし、水溶性有機溶剤 (X) に該当しなくてもよい。

【0180】

沸点 220℃未満の水溶性有機溶剤の具体例は、前述した本開示の画像記録方法における「インク準備工程」の項で示したとおりである。

顔料分散物 X の全量に対する沸点 220℃未満の水溶性有機溶剤の含有量の好ましい範囲は、上記「インク準備工程」の項で示した、インクの全量に対する沸点 220℃未満の水溶性有機溶剤の含有量の好ましい範囲と同様である。

顔料分散物 X の全量に対する沸点 220℃以上の水溶性有機溶剤の含有量の好ましい範囲も、上記「インク準備工程」の項で示した、インクの全量に対する沸点 220℃以上の水溶性有機溶剤の含有量の好ましい範囲と同様である。

【実施例】

【0181】

以下、本開示の実施例を示すが、本開示は以下の実施例には限定されない。

以下において、「水」は、特に断りがない限り、イオン交換水を意味する。

【0182】

〔実施例 1〕

＜ポリマー分散剤 (ブロックポリマー 1) の合成＞

特開 2015-83688 号公報の合成例 8 を参照し、ポリマー分散剤としてのブロックポリマー 1 を合成した。詳細を以下に示す。

攪拌機、逆流コンデンサー、温度計、及び窒素導入管を取り付けた1 Lセパラブルフラスコの反応装置に、

ジエチレングリコールジメチルエーテル（266質量部；重合溶媒）、
2-アイオド-2-シアノプロパン（6.2質量部；重合開始化合物）、
メタクリル酸メチル（MMA）（120質量部；モノマー）、
アクリル酸（AA）（28.8質量部；モノマー）、
メタクリル酸シクロヘキシル（CHMA）（67.2質量部；モノマー）、
アゾビスジメチルイソバレロニトリル（以下、「V-65」と略す；ラジカル発生剤）（7.9質量部）、及び
2-tert-ブチル-4,6-ジメチルフェノール（0.7質量部；触媒）
を添加し、窒素を流しながら攪拌した。

10

次に、反応装置内の混合物の温度（反応温度）を70℃に昇温させ、3時間重合させ、MMA/AA/CHMA共重合体を含む重合溶液Aを得た。

3時間後、上記重合溶液Aの一部をサンプリングして固形分を測定したところ、42.0質量%であり、殆どのモノマーが重合していることが確認された。

また、GPCにてMMA/AA/CHMA共重合体の分子量を測定したところ、重量平均分子量（Mw）は7,500であった。

このMMA/AA/CHMA共重合体の酸価は101.0mg KOH/gであった。

【0183】

次に、上記重合溶液Aに、メタクリル酸ベンジル（BzMA）（35.2質量部；モノマー）とV-65（0.3質量部；ラジカル発生剤）との混合物を添加して、70℃で3時間重合させることにより、ポリマー分散剤としてのブロックポリマー1を含む重合溶液Bを得た。

20

ここで、ブロックポリマー1は、MMA/AA/CHMA共重合体であるAブロックと、BzMA単独重合体であるBブロックと、を含むブロックポリマーである。

得られた重合溶液Bの固形分を測定したところ、43.2質量%であり、殆どのモノマーが重合していることが確認された。

また、ブロックポリマー1のMwは8,500であった。

このブロックポリマー1の酸価は、89.3mg KOH/gであった。

【0184】

30

<白色顔料分散液の調製>

上記重合溶液B、白色顔料1（石原産業社製の二酸化チタン顔料「R-930」）、及び水を混合することにより、

白色顔料1（20質量部）、

ポリマー分散剤としてのブロックポリマー1（固形分量として18.5質量部）、及び水（61.5質量部）

からなる混合物を調製した。

得られた混合物に対し、φ1mmジルコニアビーズ及びペイントコンディショナーを用いて4時間分散処理を施し、次いでろ過により粗大粒子を除去することにより、白色顔料ペーストを得た。

40

得られた白色顔料ペースト100質量部に対し、28質量%アンモニア水（2.4部）と水（3.6質量部）とを添加し、高速ディスペーで攪拌することにより、白色顔料分散液（白色顔料濃度50.1質量%、固形分濃度52.6質量%）を得た。

【0185】

<樹脂粒子P1の分散液の調製>

インク中の成分の一つである樹脂粒子P1の分散液を調製した。以下、詳細を示す。

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた2リットル三口フラスコ（反応容器）に、メチルエチルケトン560.0gを仕込んで87℃まで昇温した。次いで反応容器内の還流状態を保ちながら（以下、反応終了まで還流状態を保った）、反応容器内のメチルエチルケトンに対し、メチルメタクリレート220.4g、イソボルニルメタ

50

クリレート 301.6 g、メタクリル酸 58.0 g、メチルエチルケトン 108 g、及び「V-601」（富士フイルム和光純薬（株）製の重合開始剤；ジメチル 2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート））2.32 g からなる混合溶液を、2 時間で滴下が完了するように等速で滴下した。滴下完了後、1 時間攪拌した後に、この 1 時間攪拌後の溶液に対し、下記工程（1）の操作を行った。

工程（1） … 「V-601」1.16 g 及びメチルエチルケトン 6.4 g からなる溶液を加え、2 時間攪拌を行った。

続いて、上記工程（1）の操作を 4 回繰り返し、次いで、さらに「V-601」1.16 g 及びメチルエチルケトン 6.4 g からなる溶液を加えて 3 時間攪拌を続けた（ここまでの操作を、「反応」とする）。

反応終了後、溶液の温度を 65℃ に降温し、イソプロパノール 163.0 g を加えて放冷することにより、共重合体を含む重合溶液（固形分濃度 41.0 質量％）を得た。

次に、得られた重合溶液 317.3 g を秤量し、ここに、イソプロパノール 46.4 g、20 質量％無水マレイン酸水溶液 1.65 g（水溶性酸性化合物、共重合体に対してマレイン酸として 0.3 質量％相当）、及び 2 モル／L の水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液 40.77 g を加え、反応容器内の液体の温度を 70℃ に昇温した。

次に、70℃ に昇温された液体に対し、蒸留水 380 g を 10 mL／分の速度で滴下し、水分散化を行った（分散工程）。

その後、減圧下、反応容器内の液体の温度を 70℃ で 1.5 時間保つことにより、イソプロパノール、メチルエチルケトン、及び蒸留水を合計で 287.0 g 留去した（溶剤除去工程）。得られた液体に対し、プロキセル GXL（S）（アーチ・ケミカルズ・ジャパン（株）製）を 0.278 g（ポリマー固形分に対してベンゾイソチアゾリン-3-オンとして 440 質量 ppm）添加した。

得られた液体を、1 µm のフィルターでろ過し、ろ液を回収することにより、メチルメタクリレート／イソボルニルメタクリレート／メタクリル酸／メタクリル酸ナトリウム（＝70／20／5／5 [質量比]）共重合体からなる樹脂粒子 P1 の水分散液（不揮発分濃度 23.2 質量％）を得た。樹脂粒子 P1 の体積平均粒子径は 5.0 nm であり、樹脂粒子 P1 の重量平均分子量（Mw）は 60000 であった。

【0186】

<白色インクの調製>

上記白色顔料分散液、上記樹脂粒子 P1 の分散液、下記溶剤 S1、下記その他の水溶性有機溶剤、下記界面活性剤、及び水を用い、下記組成の白色インクを調製した。

【0187】

ー白色インクの組成ー

- ・白色顔料 1
- … 12 質量％
- ・ポリマー分散剤としてのブロックポリマー 1
- … 0.6 質量％
- ・プロピレングリコールモノプロピルエーテル（PGmPE）（溶剤 S1）
- … 1.5 質量％
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル（EGmBE）（溶剤 S1）
- … 0.5 質量％
- ・プロピレングリコール（PG）（その他の水溶性有機溶剤）
- … 25 質量％
- ・樹脂粒子 P1
- … 5 質量％
- ・界面活性剤
- … オルフィン E1010（日信化学工業社製のアセチレングリコール系界面活性剤） 0
- ・ 5 質量％
- ・水

10

20

30

40

50

… 合計で100質量%となる残量

【0188】

<画像記録>

上記インクを用い、基材としての二軸延伸ポリプロピレン（OPP）フィルム（厚さ40μm、表面処理：コロナ放電処理、フタムラ化学株式会社製）（非浸透性基材）を用い、以下のようにして画像記録を行った。

（1）記録方法

基材を搬送するための搬送系及び下記インクジェットヘッドを備えたインクジェット記録装置を用い、上記インクジェットヘッドから上記インクを吐出することにより、基材のコロナ放電処理面上にインクをベタ画像状に付与した。基材上に付与されたインクを、80℃で30秒間乾燥させることにより、白色画像であるベタ画像を得た。上記インクの乾燥は、インクが付与された基材をホットプレート上に載置することにより行った。

以上により、基材と、基材上に配置されたベタ画像と、を備える画像記録物を得た。

（2）記録条件

インクジェットヘッド：1200dpi／20inch幅ピエゾフルラインヘッドである、FUJIFILM Dimatix社製のインクジェットヘッド「Samba G3L」である。このインクジェットヘッドにおける吐出孔の直径は20μm以下である。

インクの液滴量：1.8pL

駆動周波数：30kHz（基材の搬送速度：635mm／秒）

インク付与方式：シングルパス方式

【0189】

<測定及び評価>

以下の測定及び評価を実施した。

結果を表1に示す。

【0190】

（インクジェットヘッドの吐出面に対する各溶剤の接触角）

インクの調製に用いる各溶剤（例えば溶剤S1）について、予め、インクジェットヘッドの吐出面に対する各溶剤の接触角を測定した。

接触角は、接触角計ドロップマスターDM700（協和界面科学（株）製）を用い、前述した方法によって測定した。

【0191】

（切れ性試験後のインク付着率の測定）

上記インク及び上記インクジェットヘッドを用い、前述した方法により、切れ性試験を行い、更に、切れ性試験後のインク付着率の測定を行った。

【0192】

（白色顔料の平均一次粒子径の測定）

上記インクを用い、前述した方法により、インク中の白色顔料の平均一次粒子径を測定した。TEMとしては、日本電子株式会社製の透過型電子顕微鏡1200EXを用いた。

【0193】

（白色顔料を含む分散粒子の体積基準粒子径分布の標準偏差の測定）

上記インクを用い、前述した方法により、インク中における、白色顔料を含む分散粒子の体積基準粒子径分布の標準偏差を測定した。測定装置としては、日機装社製の粒子径分布測定装置「ナノトラックUPA-EX150」を用いた。

【0194】

（連続吐出性）

上記インクジェットヘッドから上記インクを、1200dpiのモードで5分間連続吐出し、この操作における吐出不良（例えば吐出曲がり）の箇所数を確認する評価を実施した。

以上の評価を6回実施し、得られた結果に基づき、下記評価基準により、インクの吐出性を評価した。

下記評価基準において、インクの連続吐出性に最も優れるランクは「A A」である。

【0195】

ーインクの連続吐出性の評価基準ー

A A：6回の評価とも、吐出不良の発生が無かった。

A：1回の評価において吐出不良が1箇所のみ発生し、5回の評価では吐出不良の発生が無かった。

B：2回の評価の各々において吐出不良が1箇所のみ発生し、4回の評価では吐出不良の発生が無かった。

C：3回の評価の各々において吐出不良が1箇所のみ発生し、3回の評価では吐出不良の発生が無かった。

D：4回以上の評価の各々において吐出不良が1箇所のみ発生したこと、及び、1回以上の評価の各々において吐出不良が2箇所以上発生したことの少なくとも一方に該当した。

【0196】

(乾燥性)

上記ベタ画像の記録（即ち、80℃での30秒間の乾燥）から5分経過後の上記ベタ画像について、振り子粘弾性試験機（エー・アンド・ディー社製の剛体振り子型物性試験器「RPT-3000W」）を用い、ベタ画像の温度（以下、「サンプル温度」ともいう）を室温から150℃まで昇温速度6.0℃/分で上昇させた時の対数減衰率（%）を測定した。得られた結果に基づき、下記評価基準に従い、画像の乾燥性を評価した。

下記評価基準において、画像の乾燥性に最も優れるランクは「A」である。

【0197】

ー画像の乾燥性の評価基準ー

A：サンプル温度80℃での対数減衰率が4%未満である。

B：サンプル温度80℃での対数減衰率が4%以上6%未満である。

C：サンプル温度80℃での対数減衰率が6%以上10%未満である。

D：サンプル温度80℃での対数減衰率が10%以上15%未満である。

E：サンプル温度80℃での対数減衰率が15%以上である。

【0198】

(隠蔽性)

上記画像記録物におけるベタ画像の隠蔽性を、以下のようにして評価した。

上記画像記録物とは別に、上記OPP基材に対し、市販品のブラックインクジェットインクを用い、2pt（ポイント）、4pt、6pt及び8ptの各々のサイズの黒文字画像（計4個）を記録し、黒文字画像付き基材を得た。4個の黒文字画像は、いずれも、図1に示す黒文字画像とした。

上記画像記録物と黒文字画像付き基材とを、互いの非画像記録面（画像が記録されていない面）が接する向きに重ねて積層物とした。得られた積層物を、ベタ画像が評価者の側に向くようにして30Wの蛍光灯にかざし、ベタ画像を通して、各黒文字画像の細部を視認できるかどうかを確認し、下記評価基準に従い、ベタ画像の隠蔽性を評価した。この際、評価者の目と積層物との距離は20cmとし、積層物から蛍光灯までの距離は2mとした。

下記評価基準において、ベタ画像の隠蔽性に最も優れるランクは、「A」である。

【0199】

ー隠蔽性の評価基準ー

A：2pt、4pt、6pt及び8ptの黒文字画像について、細部を視認できなかった。

B：8ptの黒文字画像の細部を視認できたが、2pt、4pt、及び6ptの黒文字画像の細部については、細部を視認できなかった。

C：6pt及び8ptの黒文字画像の細部を視認できたが、2pt及び4ptの黒文字画像については、細部を視認できなかった。

D：4pt、6pt及び8ptの黒文字画像の細部を視認できたが、2ptの黒文字画像については、細部を視認できなかった。

E : 2 p t、4 p t、6 p t 及び 8 p t の黒文字画像について、細部を視認できた。

【0200】

〔実施例 2、6～12、及び 15〕

溶剤 S 1 の種類及び含有量の組み合わせを、表 1 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

結果を表 1 に示す。

【0201】

表 1 における溶剤の略称の意味は以下のとおりである。

- ・ E G m B E … エチレングリコールモノブチルエーテル
- ・ P G m P E … プロピレングリコールモノプロピルエーテル
- ・ P G m M E … プロピレングリコールモノメチルエーテル
- ・ D P G m M E … ジプロピレングリコールモノメチルエーテル
- ・ D E G m E E … ジエチレングリコールモノエチルエーテル
- ・ T P G … トリプロピレングリコール
- ・ 1-H e x … 1-ヘキサノール
- ・ E G … エチレングリコール
- ・ P G … プロピレングリコール

10

【0202】

〔実施例 3〕

インクジェットヘッドを、京セラ社製のインクジェットヘッド「K J 4 A - A A」に変更したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

20

結果を表 1 に示す。

【0203】

〔実施例 4 及び 5〕

以下の点以外は実施例 1 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

【0204】

－実施例 1 からの相違点－

・ 白色顔料 1（石原産業社製の二酸化チタン顔料「R - 9 3 0」）を、下記白色顔料 2 又は下記白色顔料 3 に変更した。

白色顔料 2 … 石原産業社製の二酸化チタン顔料「C R - 6 0」

30

白色顔料 3 … 石原産業社製の二酸化チタン顔料「P F 6 9 0」

・ 実施例 4 では、白色顔料分散液の調製において、 $\phi 1$ mm ジルコニアビーズを $\phi 0.1$ mm ジルコニアビーズに変更し、かつ、分散時間を 4 時間から 5 時間に変更した。

【0205】

〔実施例 13〕

ポリマー分散剤としてブロックポリマー 1 を用いた白色顔料分散液を、ポリマー分散剤としてランダムポリマー 1 を用いた白色顔料分散液に変更したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。

結果を表 1 に示す。

以下、ポリマー分散剤としてランダムポリマー 1 の合成、及び、ランダムポリマー 1 を用いた白色顔料分散液の調製方法を示す。

40

【0206】

<ランダムポリマー 1（ポリマー分散剤）の合成>

ベンジルメタクリレート 234 g、ステアリルメタクリレート 120 g、メタクリル酸 84 g、ヒドロキシエチルメタクリレート 162 g、及び、2-メルカプトプロピオン酸 3.93 g を混合した溶液 I と、

ｵｰﾌﾞﾁﾙﾍﾞﾙｵｷｼｰ2-ｴﾁﾙﾍｷｻﾉｴｰﾄ（日油化学製パーブチル O）6.2 g をジプロピレングリコール 115 g に溶解させた溶液 II と、
をそれぞれ調製した。

攪拌機及び冷却管を備えた三口フラスコに、ジプロピレングリコール 605 g を加え、

50

窒素雰囲気下で85℃に加熱した。ここに、上記溶液Ⅰを4時間、上記溶液Ⅱを5時間かけて滴下した。

滴下終了後、更に2時間反応させた後、95℃に昇温し、3時間加熱攪拌して未反応のモノマーをすべて反応させた。モノマーの消失は¹H-NMRで確認した。

得られた反応溶液を70℃に加熱し、アミン化合物としてジメチルアミノエタノールを74g添加した後、プロピレングリコール764gを加えて攪拌し、重量平均分子量(Mw)が30000、酸価が112mg KOH/gの、ランダムポリマー1の溶液(固形分量:30質量%)を得た。

得られたポリマーの構成成分を¹H-NMRで確認した。

【0207】

10

<白色顔料分散液の調製>

150質量部のランダムポリマー1を水に溶解し、水酸化カリウム水溶液を用いて、中和後のpHが9、ランダムポリマー1の濃度が約25質量%となるように調製し、ランダムポリマー1の水溶液を得た。

下記の白色顔料分散液の組成の通りに各成分を混合し、得られた混合液に対し、ラボスターミニ LMZ015(アシザワファインテック社製、ビーズ径:0.1mmφ、ジルコニアビーズ、回転速度:10m/秒)を用い、1.5時間分散処理を施し、白色顔料分散液(白色顔料濃度48質量%、固形分濃度50質量%)を得た。

【0208】

20

ー白色顔料分散液の組成ー

- ・ランダムポリマー1の水溶液: 54質量部
- ・白色顔料1(石原産業社製の二酸化チタン顔料「R-930」): 500質量部
- ・プロピレングリコール: 100質量部
- ・水: 全体が1000質量部となる残量

【0209】

〔実施例14〕

ポリマー分散剤としてブロックポリマー1を用いた白色顔料分散液を、ポリマー分散剤として架橋ポリマー1を用いた白色顔料分散液CLに変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行った。

結果を表1に示す。

30

ポリマー分散剤として架橋ポリマー1を用いた白色顔料分散液CLは、特開2009-190379号公報の合成例(段落0071、0072、及び0075)を参照して調製した。以下、詳細を示す。

【0210】

<未架橋の水溶性ポリマー1(ポリマー分散剤)の合成>

攪拌機及び冷却管を備えた2000mlの三口フラスコにジプロピレングリコール(198g)を加え、窒素雰囲気下で85℃に加熱した。

ベンジルメタクリレート(135g)、ステアリルメタクリレート(90g)、メタクリル酸(75g)、及び2-メルカプトプロピオン酸(5.7g)を、ジプロピレングリコール(114g)に溶解させて得られた溶液Ⅰと、

40

ｵｰﾌﾞﾁﾙﾍﾞﾙｵｷｼｰ2-ｴﾁﾙﾍｷｻﾉｴｰﾄ(日油化学製パーブチルO)4.5gをジプロピレングリコール152gに溶解させて得られた溶液Ⅱと、をそれぞれ調製した。

上記三口フラスコに、溶液Ⅰを4時間、溶液Ⅱを5時間かけて滴下した。

滴下終了後、さらに2時間反応させた後、95℃に昇温し、3時間加熱攪拌して未反応モノマーをすべて反応させた。モノマーの消失は¹H-NMRで確認した。

得られた反応溶液を70℃に加熱し、50質量% KOH水溶液を82.9g添加した後、純水833gを加えて攪拌し、未架橋の水溶性ポリマー1の20質量%溶液を得た。

溶媒を減圧除去することにより、Mw8000の、未架橋の水溶性ポリマー1を得た。

【0211】

50

＜未架橋の水溶性ポリマー１を用いた白色顔料分散液Ｎの調製＞

水溶性ポリマー１（１５０質量部）を水に溶かし、次いで水酸化カリウム水溶液を用い、中和後のｐＨが１０．１、水溶性ポリマー１の濃度が３０．６質量％となるように調整し、水溶性ポリマー１の水溶液を得た。

水溶性ポリマー１の水溶液（１４７質量部）に対し、白色顔料１（石原産業社製の二酸化チタン顔料「Ｒ－９３０」）（３００質量部）及び水（３６２質量部）混合し、ビーズミル（０．１mmφジルコニアビーズ）を用いて３時間分散処理を施し、未架橋の水溶性ポリマー１を用いた白色顔料分散液Ｎ（白色顔料濃度５０質量％、固形分濃度５２．５質量％）を得た。

【０２１２】

10

＜架橋ポリマー１を用いた白色顔料分散液ＣＬの調製＞

白色顔料分散液Ｎ（７０質量部）に対し、架橋剤としてのポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（０．３５質量部）を添加し、５０℃にて６時間半反応させ、次いで２５℃に冷却することにより、架橋ポリマー１を用いた白色顔料分散液ＣＬ（白色顔料濃度５０質量％、固形分濃度５２．５質量％）を得た。

架橋ポリマー１は、水溶性ポリマー１が架橋剤としてのポリエチレングリコールジグリシジルエーテルによって架橋されてなる、架橋構造を有するポリマーである。

【０２１３】

〔比較例１〕

吐出面に対する接触角が８５°以下である溶剤Ｓ１を、吐出面に対する接触角が８５°超であるエチレングリコール（ＥＧ）（比較溶剤）に変更したこと以外は実施例１と同様の操作を行った。

20

結果を表１に示す。

切れ性試験後のインク付着率は、４５面積％であった。

【０２１４】

〔比較例２〕

インクジェットヘッドから吐出するインクの液滴量を、０．８pLに変更したこと以外は実施例１と同様の操作を行った。

結果を表１に示す。

【０２１５】

30

40

50

【表 1】

	Dヘッド			インク											評価結果				
	インク 液滴量 (pL)	吐出孔 の直径 (μm)	切れ性 試験後の インク 付着率 (面積%)	白色顔料		ポリマー 分散剤	白色顔料を含む分散粒子 の体積基準 粒子径分布 の標準偏差 (nm)	溶剤S1 or 比較溶剤						その他の水溶性有機溶剤				連続 吐出 性	乾 燥 性
				種類	平均 一次 粒子径 (nm)			種類	吐出面 に対する 接触角 (°)	沸点 (°C)	インク全量 に対する 含有量 (種類別) (質量%)	インク全量 に対する 含有量 (合計) (質量%)	種類	吐出面 に対する 接触角 (°)	沸点 (°C)	インク全量 に対する 含有量 (質量%)			
実施例 1	1.8	17.5	10%	白色 顔料 1	252	ア [®] Dr [®] ポリ [®] R-1	110	EGmBE PGmME	74 71	171 149	0.5% 1.5%	2%	PG	88	188	25%	AA	A	
実施例 2	1.8	17.5	10%	白色 顔料 1	252	ア [®] Dr [®] ポリ [®] R-1	110	EGmBE PGmME	74 70	171 120	0.5% 1.5%	2%	PG	88	188	25%	AA	A	
実施例 3	1.8	12.0	15%	白色 顔料 1	252	ア [®] Dr [®] ポリ [®] R-1	110	DPGmME PGmPE	77 74	188 149	0.5% 1.5%	2%	PG	88	188	25%	AA	A	
実施例 4	1.8	17.5	12%	白色 顔料2	202	ア [®] Dr [®] ポリ [®] R-1	84	EGmBE PGmME	74 70	171 120	0.5% 1.5%	2%	PG	88	188	25%	AA	C	
実施例 5	1.8	17.5	14%	白色 顔料3	240	ア [®] Dr [®] ポリ [®] R-1	153	EGmBE PGmME	74 70	171 120	0.5% 1.5%	2%	PG	88	188	25%	B	A	
実施例 6	1.8	17.5	18%	白色 顔料 1	252	ア [®] Dr [®] ポリ [®] R-1	110	PGmPE	71	149	2%	2%	PG	88	188	25%	A	A	
実施例 7	1.8	17.5	20%	白色 顔料 1	252	ア [®] Dr [®] ポリ [®] R-1	110	EGmBE	74	171	2%	2%	PG	88	188	25%	A	A	
実施例 8	1.8	17.5	31%	白色 顔料 1	252	ア [®] Dr [®] ポリ [®] R-1	110	EGmBE PGmME	74 70	171 120	0.013% 0.037%	0.05%	PG	88	188	25%	C	A	
実施例 9	1.8	17.5	7%	白色 顔料 1	252	ア [®] Dr [®] ポリ [®] R-1	110	EGmBE PGmME	74 70	171 120	1.8% 5.2%	7%	PG	88	188	25%	B	A	
実施例 10	1.8	17.5	7%	白色 顔料 1	252	ア [®] Dr [®] ポリ [®] R-1	110	EGmBE PGmME	74 70	171 120	3% 9%	12%	PG	88	188	25%	C	A	
実施例 11	1.8	17.5	24%	白色 顔料 1	252	ア [®] Dr [®] ポリ [®] R-1	110	DEGmEE	77	202	2%	2%	PG	88	188	25%	B	A	
実施例 12	1.8	17.5	32%	白色 顔料 1	252	ア [®] Dr [®] ポリ [®] R-1	110	TPG	81	267	2%	2%	PG	88	188	25%	C	B	
実施例 13	1.8	17.5	11%	白色 顔料1	252	ミ [®] Gr [®] ポリ [®] R-1	132	EGmBE PGmME	74 70	171 120	0.5% 1.5%	2%	PG	88	188	25%	B	A	
実施例 14	1.8	17.5	10%	白色 顔料1	252	架橋 ポリ [®] R-1	125	EGmBE PGmME	74 70	171 120	0.5% 1.5%	2%	PG	88	188	25%	A	A	
実施例 15	1.8	17.5	10%	白色 顔料 1	252	ア [®] Dr [®] ポリ [®] R-1	110	1-HEX	71	157	2%	2%	PG	88	188	25%	B	A	
比較例 1	1.8	17.5	45%	白色 顔料 1	252	ア [®] Dr [®] ポリ [®] R-1	110	EG (比較溶剤)	95	197	2%	2%	PG	88	188	25%	D	A	
比較例 2	0.8	17.5	10%	白色 顔料 1	252	ア [®] Dr [®] ポリ [®] R-1	110	EGmBE PGmME	74 70	171 120	0.5% 1.5%	2%	PG	88	188	25%	AA	A	

【0216】

表 1 に示すように、インクジェットヘッドから吐出するインクの液滴量が 1.0 pL 以上であり、切れ性試験後のインクの付着率が 40 面積% 以下である実施例 1～15 は、インクの連続吐出性及び隠蔽性に優れていた。

これに対し、切れ性試験後のインクの付着率が 40 面積% 超である比較例 1 では、インクの連続吐出性が低下した。

また、インクジェットヘッドから吐出するインクの液滴量が 1.0 pL 未満である比較例 2 では、インクの連続吐出性は良好であるものの、隠蔽性が低下した。

【0217】

10

20

30

40

50

実施例 1～3 及び 6 のうち、切れ性試験後のインクの付着率が 15 面積% 以下である実施例 1～3 は、インクの連続吐出性により優れていた。

【0218】

実施例 8～10 のうち、インクにおける溶剤 S1（即ち、吐出面に対する接触角が 85° 以下である水溶性有機溶剤）の含有量が、インクの全量に対し、0.1 質量%～10 質量% である実施例 9 は、インクの連続吐出性により優れていた。

【0219】

実施例 11 及び 12 のうち、インクにおける溶剤 S1 が、吐出面に対する接触角が 80° 以下である水溶性有機溶剤を含む実施例 11 は、インクの連続吐出性により優れていた。

【0220】

実施例 7 及び 11 のうち、インクにおける溶剤 S1 が、吐出面に対する接触角が 75° 以下である水溶性有機溶剤を含む実施例 7 は、インクの連続吐出性により優れていた。

【0221】

実施例 1～4、6 及び 7 のうち、溶剤 S1 を少なくとも 2 種含む実施例 1～4 は、インクの連続吐出性により優れていた。

【0222】

実施例 1、2、13、及び 14 のうち、ポリマー分散剤が、ブロックポリマー又は架橋ポリマーを含む実施例 1、2、及び 14 は、インクの連続吐出性により優れていた。

【0223】

実施例 1～5 のうち、インク中の分散粒子の体積基準粒子径分布の標準偏差が、140 nm 以下である実施例 1～4 は、インクの連続吐出性により優れていた。

【0224】

〔実施例 101～115、並びに、比較例 101 及び 102〕

実施例 101～115、並びに、比較例 101 及び 102 として、画像記録において、基材上に下記組成を有する前処理液をベタ状に付与して乾燥させ、基材上の前処理液が付与された領域上にインクを付与して画像を記録したこと以外は、実施例 1～15、並びに、比較例 1 及び 2 と同様の操作を行った。

その結果、実施例 101～115、並びに、比較例 101 及び 102 において、それぞれ、実施例 1～15、並びに、比較例 1 及び 2 と同様の結果が得られた。

【0225】

ー前処理液の組成ー

・Eas tek（登録商標） 1100（イーストマンケミカル社製）〔ポリエステル樹脂粒子〕

…樹脂粒子（固形分）の量として 10 質量%

・グルタル酸（富士フイルム和光純薬（株）製）〔凝集剤〕

…4.1 質量%

・プロピレングリコール（富士フイルム和光純薬（株）製）〔水溶性有機溶剤〕

…10 質量%

・水

…全体で 100 質量% となる残量

【0226】

前処理液の付与及び乾燥の方法は以下のとおりとした。

基材上に前処理液をワイヤーバーコーターを用いて付与した。前処理液の付与量（即ち、面積 1 m² あたりに換算された付与グラム数）は、1.5 g/m² とした。

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

実施例 101～115、並びに、比較例 101 及び 102 では、以上のようにして前処理液の付与及び乾燥が施された領域に対し、インクを付与して画像を記録した。

【0227】

10

20

30

40

50

〔実施例 201～215、並びに、比較例 201 及び 202〕

実施例 201～215、並びに、比較例 201 及び 202 として、画像記録において、基材上に下記組成を有する前処理液をベタ状に付与して乾燥させ、基材上の前処理液が付与された領域上にインクを付与して画像を記録したこと以外は、実施例 1～15、並びに、比較例 1 及び 2 と同様の操作を行った。

その結果、実施例 201～215、並びに、比較例 201 及び 202 において、それぞれ、実施例 1～15、並びに、比較例 1 及び 2 と同様の結果が得られた。

なお、前処理液の付与及び乾燥は、実施例 101 における前処理液の付与及び乾燥と同じ方法で実施した。

【0228】

－前処理液の組成－

・E a s t e k（登録商標） 1100（イーストマンケミカル社製）〔ポリエステル樹脂粒子〕

…樹脂粒子（固形分）の量として 10 質量%

・硫酸アルミニウム

… 2.7 質量%

・プロピレングリコール（富士フイルム和光純薬（株）製）〔水溶性有機溶剤〕

… 10 質量%

・水

…全体で 100 質量%となる残量

【0229】

2020 年 4 月 27 日に出願された日本国特許出願 2020-078680 号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

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

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I		
	B 4 1 J	2/01	2 0 9
	B 4 1 J	2/14	5 0 1
	B 4 1 J	2/01	4 0 1
神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内			
(72)発明者	溝江 大我		
	神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内		
審査官	川口 真隆		
(56)参考文献	特開 2 0 1 9 - 1 8 3 0 6 3 (J P , A)		
	特開 2 0 1 9 - 1 1 1 7 6 3 (J P , A)		
	特開 2 0 1 7 - 2 2 2 7 4 4 (J P , A)		
	国際公開第 2 0 1 9 / 1 8 7 6 6 5 (W O , A 1)		
	国際公開第 2 0 1 7 / 1 3 8 4 3 9 (W O , A 1)		
	特開 2 0 1 8 - 0 9 4 9 0 2 (J P , A)		
(58)調査した分野	(Int.Cl., D B 名)		
	B 4 1 M	5 / 0 0	
	C 0 9 D	1 1 / 3 0	
	B 4 1 J	2 / 2 1	
	B 4 1 J	2 / 0 1	
	B 4 1 J	2 / 1 4	