

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6415168号
(P6415168)

(45) 発行日 平成30年10月31日(2018.10.31)

(24) 登録日 平成30年10月12日(2018.10.12)

(51) Int.Cl.	F 1
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 1 3 2
B 4 1 J 2/01 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 1 2 0
C 0 9 D 11/326 (2014.01)	B 4 1 J 2/01 1 2 3
C 0 9 D 11/54 (2014.01)	B 4 1 J 2/01 5 0 1
	C 0 9 D 11/326
請求項の数 6 (全 15 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2014-159532 (P2014-159532)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成26年8月5日(2014.8.5)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2015-51628 (P2015-51628A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成27年3月19日(2015.3.19)	(72) 発明者	加地 麻美子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
審査請求日	平成29年8月4日(2017.8.4)	(72) 発明者	今井 貴志 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2013-162390 (P2013-162390)	審査官	野田 定文
(32) 優先日	平成25年8月5日(2013.8.5)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 画像記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

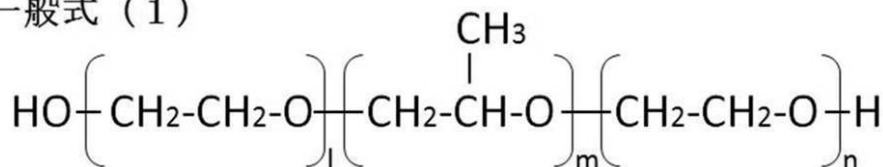
顔料及び樹脂粒子を含有するインクを記録媒体に付与する工程と、前記インク中の前記顔料の分散状態を不安定化させる液体組成物を、前記インクを付与する領域と少なくとも一部で重なるように前記記録媒体に付与する工程と、を有する画像記録方法であって、

前記液体組成物が、下記一般式(1)で表される化合物及び下記一般式(2)で表される化合物から選択される少なくとも1種の界面活性剤を、液体組成物全質量を基準として30質量%以上70質量%以下含有し、

前記インク中の前記樹脂粒子の含有量が、インク全質量を基準として1.0質量%以上であることを特徴とする画像記録方法。

【化1】

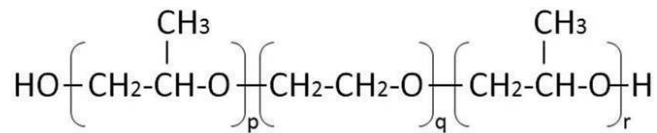
一般式(1)



(一般式(1)において、l+nは3以上45以下であり、mは16以上57以下である。)

【化 2】

一般式 (2)



(一般式(2)において、 $p + r$ は25以上50以下であり、 q は8以上25以下である。)

10

【請求項 2】

前記インク中の前記樹脂粒子が、アニオン性樹脂粒子である請求項1に記載の画像記録方法。

【請求項 3】

前記記録媒体へ付与される、前記インクに由来する前記樹脂粒子の付与量100質量部に対して、前記液体組成物に由来する前記界面活性剤の付与量が、4質量部以上160質量部以下である請求項1又は2に記載の画像記録方法。

【請求項 4】

前記顔料は、前記インク中において分散している請求項1乃至3の何れか1項に記載の画像記録方法。

20

【請求項 5】

前記液体組成物は前記インク中の前記顔料の分散状態を不安定化させる反応剤を含有する請求項1乃至4の何れか1項に記載の画像記録方法。

【請求項 6】

前記反応剤が、多価金属イオン及び有機酸から選択される少なくとも1種である請求項5に記載の画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は画像記録方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来、画像記録方法において、顔料インクとインク中の顔料の分散状態を不安定化させる反応剤を含有する液体組成物を用いた2液反応システムが検討されている。2液反応システムの中でも、樹脂粒子を含有するインクを用いた画像記録方法が検討されている(特許文献1~4)。

【0003】

一方、液体組成物を用いず、インク自身が反応する性質を利用して高濃度、高画質の記録を行う画像記録方法(1液反応システム)も検討されている(特許文献5)。特許文献5には、顔料と樹脂粒子とエチレンオキサイド構造とプロピレンオキサイド構造とを有するブロック共重合体を含有するインクを用いた画像記録方法が開示されている。このブロック共重合体は特定の温度(ゲル化温度)以上に加熱するとゲル化反応をする性質を有するため、ゲル化温度以上に加熱された記録媒体に上記インクを付与することで、インクを高速で凝集させることが記載されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平7-32721号公報

【特許文献2】特開2010-31267号公報

【特許文献3】特開2010-46918号公報

50

【特許文献4】特開2011-178033号公報

【特許文献5】特開2012-92317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、本発明者らの検討によると、特許文献1～4に記載の従来の2液反応システムを用いた画像記録方法では、近年求められるような高速記録を行った際に、高いレベルの画質の画像が得られなかった。また、特許文献5に記載の方法は記録媒体の加熱工程が必須となるため、装置が大型化しやすい。

【0006】

したがって、本発明の目的は、高速記録を行った際に、加熱工程などを設けずとも、画質が高い画像が得られるような2液反応システムの画像記録方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

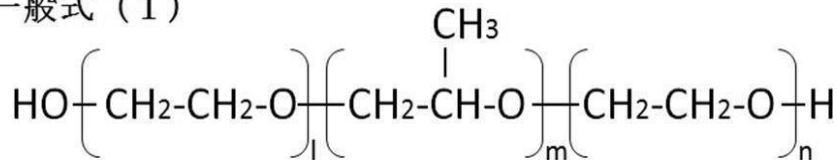
【0007】

上記の目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明の画像記録方法は、顔料及び樹脂粒子を含有するインクを記録媒体に付与する工程と、前記インク中の前記顔料の分散状態を不安定化させる液体組成物を、前記インクを付与する領域と少なくとも一部で重なるように前記記録媒体に付与する工程と、を有し、前記液体組成物が、下記一般式(1)で表される化合物及び下記一般式(2)で表される化合物から選択される少なくとも1種の界面活性剤を、液体組成物全質量を基準として30質量%以上70質量%以下含有し、前記インク中の前記樹脂粒子の含有量が、インク全質量を基準として1.0質量%以上であることを特徴とする。

【0008】

【化1】

一般式(1)

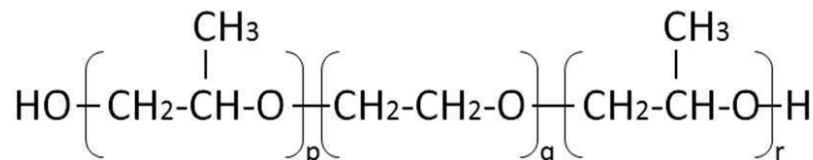


(一般式(1)において、 $1+n$ は3以上45以下であり、 m は16以上57以下である。)

【0009】

【化2】

一般式(2)



(一般式(2)において、 $p+r$ は25以上50以下であり、 q は8以上25以下である。)

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、得られる画像の画質が高い画像記録方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

10

20

30

40

50

以下、好適な実施の形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。

【0012】

本発明者らは先ず、従来の2液反応システムを用いた画像記録方法では、近年求められるような高速記録を行った際に高いレベルの画質の画像が得られなかった原因について検討を行った。結果を以下に説明する。

【0013】

従来の2液反応システムを用いた画像記録方法は、滲みやブリーディングを効果的に抑制するために、インクと液体組成物との反応性が高くなるように設計されている。具体的には、インクと液体組成物が接触した際に、記録媒体において顔料が素早く凝集するように、インクや液体組成物の組成が調製されている。高速記録を行うと、インクが付与されるタイミングと液体組成物が付与されるタイミングが非常に近く、インクと液体組成物が互いに液体状態で混合する場合がある。このとき、インクと液体組成物との反応性が高過ぎると、顔料が凝集する際に体積収縮が発生し、体積収縮した顔料の凝集体がインクと液体組成物の付与領域内を移動してしまい、記録媒体の所望の領域とずれた領域に顔料が定着してしまう現象（画像移動現象）が生じることが分かった。

10

【0014】

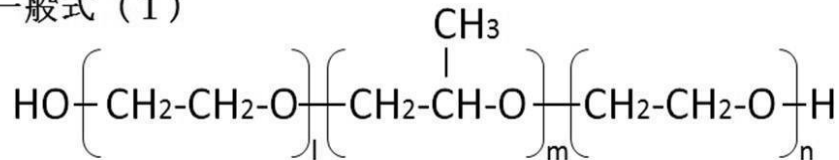
本発明者らがこの画像移動現象を抑制するための方法について検討したところ、本願発明の構成に至ったものである。具体的には、顔料及び樹脂粒子を含有するインクと共に用いる液体組成物が、下記一般式(1)で表される化合物及び下記一般式(2)で表される化合物から選択される少なくとも1種の界面活性剤（以下、「一般式(1)及び/又は(2)の界面活性剤」ともいう)を、液体組成物全質量を基準として5質量%以上含有する。

20

【0015】

【化3】

一般式(1)



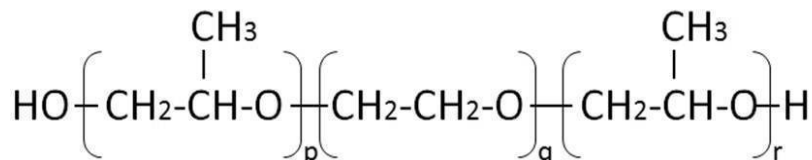
30

(一般式(1)において、 $1 + n$ は3以上45以下であり、 m は16以上57以下である。)

【0016】

【化4】

一般式(2)



40

(一般式(2)において、 $p + r$ は25以上50以下であり、 q は8以上25以下である。)

【0017】

この構成によって、本発明の効果が得られるメカニズムを以下に示す。

【0018】

上記一般式(1)及び(2)で表される界面活性剤は、親水性が高いエチレンオキサイド構造($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)と、親水性が低いプロピレンオキサイド構造($\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}$

50

H₃)O)を有するため界面活性作用を示すが、一般的な界面活性剤よりも界面活性作用が弱いため、顔料や樹脂粒子と共に存在すると、気液界面に配向するよりも顔料や樹脂粒子の表面に吸着して存在しやすい。そのため、インクと液体組成物が混合した際には、インクに由来する顔料及び樹脂粒子は、その表面に液体組成物に由来する一般式(1)及び/又は(2)の界面活性剤が吸着した状態で、凝集反応を示す。このとき、凝集反応自体は素早く起きるが、凝集物は顔料や樹脂粒子の間に上記界面活性剤を取り込んだ状態で存在するため、体積収縮が発生しにくい。このようにして、画像移動現象を抑制していると考えられる。

【0019】

本発明者らの検討によると、液体組成物が、一般式(1)及び/又は(2)の界面活性剤を6.0質量%以上含有し、かつ、インク中の樹脂粒子の含有量が1.0質量%以上であるときに画像移動現象の抑制効果が得られることが分かった。一般式(1)及び/又は(2)の界面活性剤の含有量が6.0質量%より小さかったり、インク中の樹脂粒子の含有量が1.0質量%より小さかったりすると、体積収縮が抑制できず画像移動現象が発生してしまう。

【0020】

以上のメカニズムのように、各構成が相乗的に効果を及ぼし合うことによって、本発明の効果を達成することが可能となる。

【0021】

[画像記録方法]

本発明の画像記録方法は、インクを記録媒体に付与する工程(A)と、液体組成物をインクを付与する領域と少なくとも一部で重なるように記録媒体に付与する工程(B)と、を有する。

【0022】

本発明において、インクの記録媒体への付与手段は、記録信号に応じて、インクジェット方式の記録ヘッドからインクを吐出させて記録媒体に記録を行う工程を有するインクジェット記録方法であることが好ましい。特に、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方式のインクジェット記録方法が好ましい。また、液体組成物の記録媒体への付与手段としては、インクジェット方式や塗布方式などが挙げられる。塗布方式としては、例えば、ローラーコーティング法、パーコーティング法、スプレーコーティング法などが挙げられる。尚、本発明における「記録」とは、光沢紙や普通紙などの記録媒体に対して記録する態様、ガラス、プラスチック、フィルムなどの非浸透性の記録媒体に対してプリントを行う態様を含む。

【0023】

本発明においては、工程(A)の後に工程(B)を行っても、工程(B)の後に工程(A)を行っても構わない。また、同じ工程を2回以上行うような場合、例えば、工程(A) 工程(B) 工程(A)や、工程(B) 工程(A) 工程(B)でも構わない。特に、工程(B)の後に工程(A)を行う過程を含む方が画質の向上効果が大きく、より好ましい。

【0024】

[インクジェット用インクと液体組成物のセット]

本発明において、液体組成物と組み合わせて用いるインクについての限定は特になく、シアンインク、マゼンタインク、イエローインク、ブラックインクなどを用いることができる。以下、本発明の画像記録方法及びインクと液体組成物のセットに用いるインク及び液体組成物について説明する。尚、以下「(メタ)アクリル酸」、「(メタ)アクリレート」と記載した場合は、それぞれ「アクリル酸、メタクリル酸」、「アクリレート、メタクリレート」を示すものとする。

【0025】

<インク>

本発明の画像記録方法に用いるインクは、顔料と樹脂粒子を含有する。

10

20

30

40

50

【0026】

(樹脂粒子)

本発明において、「樹脂粒子」とは、粒径を有する状態で溶媒中に分散して存在する樹脂を意味する。本発明において、樹脂粒子の50%累積体積平均粒径(D_{50})は、10nm以上1,000nm以下であることが好ましい。また、100nm以上500nm以下であることがより好ましい。尚、本発明において樹脂粒子の D_{50} は、以下の方法で測定する。樹脂粒子分散体を純水で50倍(体積基準)に希釈し、UPA-EX150(日機装製)を使用して、SetZero:30s、測定回数:3回、測定時間:180秒、屈折率:1.5の測定条件で測定する。

【0027】

また、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)により得られるポリスチレン換算の重量平均分子量は、1,000以上2,000,000以下であることが好ましい。

【0028】

本発明の画像記録方法において、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1.0質量%以上である必要がある。更には、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1.0質量%以上50.0質量%以下であることが好ましく、2.0質量%以上40.0質量%以下であることがより好ましい。

【0029】

また、本発明の画像記録方法において、インク中の樹脂粒子の含有量(質量%)は、顔料のインク全質量を基準とした含有量(質量%)に対して、質量比率で0.2倍以上20倍以下であることが好ましい。

【0030】

本発明において、樹脂粒子としては、上述の樹脂粒子の定義を満たすものであれば、何れのものもインクに使用することができる。樹脂粒子に用いられるモノマーとしては、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法などで重合可能なモノマーであれば何れのものも用いることが可能である。モノマーの違いによって、例えば、アクリル系、酢酸ビニル系、エステル系、エチレン系、ウレタン系、合成ゴム系、塩化ビニル系、塩化ビニリデン系、オレフィン系などの樹脂粒子が挙げられるが、中でも、アクリル樹脂粒子、ウレタン樹脂粒子を用いることが好ましい。

【0031】

本発明においては、樹脂粒子はアニオン性樹脂粒子であることが好ましい。樹脂粒子がアニオン性であることで、後述する液体組成物中の反応剤と反応し、樹脂粒子の凝集がより促進されるためである。

【0032】

アクリル樹脂粒子に具体的に使用可能なモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、アンゲリカ酸、イタコン酸、フマル酸などの、-不飽和カルボン酸及びその塩;エチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、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、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、マレイン酸モノブチル、イタコン酸ジメチルなどの、-不飽和カルボン酸のエステル化合物; (メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルプロピル(メタ)アクリルアミド、イソプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、マレイン酸モノアミド、ク

10

20

30

40

50

ロトン酸メチルアミドなどの、 C_2 - 不飽和カルボン酸のアルキルアミド化合物；スチレン、 C_6 - メチルスチレン、フェニル酢酸ビニル、ベンジル（メタ）アクリレート、2 - フェノキシエチル（メタ）アクリレートなどのアリアル基を有する、 C_2 - エチレン性不飽和化合物；エチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレートなどの多官能アルコールのエステル化合物などが挙げられる。これらは、単一のモノマーが重合した単重合体でもよく、2種以上のモノマーが重合した共重合体でもよい。樹脂粒子が共重合体の場合は、ランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。中でも、親水性のモノマーと疎水性のモノマーを用いた樹脂粒子が好ましい。親水性モノマーとしては、 C_2 、 C_6 - 不飽和カルボン酸及びその塩が挙げられ、疎水性モノマーとしては、 C_2 、 C_6 - 不飽和カルボン酸のエステル化合物やアリアル基を有する、 C_2 - エチレン性不飽和化合物が挙げられる。

10

【0033】

ウレタン樹脂粒子は、2つ以上のイソシアネート基を有する化合物であるポリイソシアネートと、2つ以上のヒドロキシル基を有する化合物であるポリオール化合物を反応させて合成する樹脂粒子である。本発明においては、上記樹脂粒子の条件を満たすものであれば、公知のポリイソシアネート化合物と公知のポリオール化合物を反応させて得られるウレタン樹脂粒子を何れも用いることができる。

【0034】

一方、樹脂粒子の構造としては、単層構造の樹脂粒子と、コアシェル構造などの複層構造の樹脂粒子が挙げられる。本発明においては、複層構造の樹脂粒子を用いることが好ましい。特に、コアシェル構造を有する樹脂粒子を用いることがより好ましい。樹脂粒子がコアシェル構造を有することで、コア部分とシェル部分とで明確に機能分離される。このようなコアシェル構造を有する樹脂粒子は、単層構造の樹脂粒子と比較して、より多くの機能をインクに付与することができるという利点がある。

20

【0035】

(顔料)

本発明において、顔料は従来公知のものを何れも使用することができる。顔料の含有量（質量％）としては、インク全質量を基準として、0.5質量％以上15.0質量％以下が好ましく、更には1.0質量％以上10.0質量％以下とするのがより好ましい。

【0036】

本発明において、顔料の分散方法としては、分散剤として樹脂を用いる樹脂分散タイプの顔料（樹脂分散剤を使用した樹脂分散顔料、顔料粒子の表面を樹脂で被覆したマイクロカプセル顔料、顔料粒子の表面に樹脂を含む有機基が化学的に結合した樹脂結合顔料）や顔料粒子の表面に親水性基を導入した自己分散タイプの顔料（自己分散顔料）が挙げられる。無論、分散方法の異なる顔料を併用することも可能である。具体的な顔料としては、カーボンブラックや有機顔料を用いることが好ましい。また、顔料は1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、インクに使用する顔料が前記樹脂分散タイプの顔料であるときは、樹脂を分散剤として用いる。分散剤として用いる樹脂は親水性部位と疎水性部位を共に有することが好ましい。具体的には、アクリル酸やメタクリル酸などカルボキシル基を有するモノマーを用いて重合したアクリル樹脂；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重合したウレタン樹脂などが挙げられる。

30

40

【0037】

また、分散剤として用いる樹脂の酸価は50mg KOH/g以上550mg KOH/g以下であることが好ましい。また、分散剤として用いる樹脂のGPCにより得られるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は、1,000以上50,000以下であることが好ましい。

【0038】

また、インク中の樹脂分散剤の含有量（質量％）は、インク全質量を基準として、0.1質量％以上10.0質量％以下、更には、0.2質量％以上4.0質量％以下であることが好ましい。また、樹脂分散剤の含有量（質量％）が、顔料の含有量（質量％）に対し

50

て、質量比率で0.1倍以上3.0倍以下であることが好ましい。

【0039】

(水性媒体)

本発明のインクは、水、又は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を用いることができる。水溶性有機溶剤の含有量(質量%)は、インク的全質量を基準として、3.0質量%以上50.0質量%以下であることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、従来、一般的に用いられているものを何れも用いることができる。例えば、アルコール類、グリコール類、アルキレン基の炭素原子数が2乃至6の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が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。水は脱イオン水(イオン交換水)を用いることが好ましい。水の含有量(質量%)は、インク的全質量を基準として、50.0質量%以上95.0質量%以下であることが好ましい。

10

【0040】

(その他の成分)

本発明のインクは、上記の成分以外にも必要に応じて、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの多価アルコール類や、尿素、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してもよい。更に、本発明のインクは、必要に応じて、界面活性剤、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤、及び上記樹脂粒子以外の樹脂などの種々の添加剤を含有してもよい。

20

【0041】

<液体組成物>

本発明において、液体組成物は、インクで記録した画像に影響を及ぼさないために、無色、乳白色、又は白色であることが好ましい。そのため、可視光の波長域である400nm乃至800nmの波長域における最大吸光度と最小吸光度の比(最大吸光度/最小吸光度)が1.0以上2.0以下であることが好ましい。これは、可視光の波長域において、吸光度のピークを実質的に有さないか、有していてもピークの強度が極めて小さいことを意味する。更に、本発明において、液体組成物は色材を含有しないことが好ましい。吸光度は、非希釈の液体組成物を用いて、日立ダブルビーム分光光度計U-2900(日立ハイテクノロジーズ製)によって測定すればよい。尚、このとき、液体組成物を希釈して吸光度を測定してもよい。これは、液体組成物の最大吸光度と最小吸光度の値は共に希釈倍率に比例するため、最大吸光度と最小吸光度の比(最大吸光度/最小吸光度)の値は希釈倍率に依存しないからである。

30

【0042】

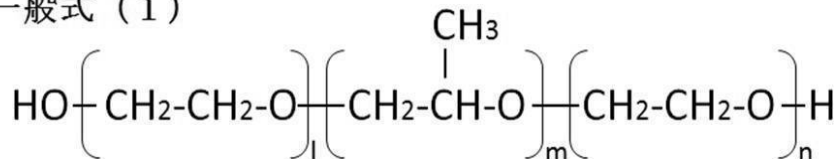
(一般式(1)及び(2)で表される界面活性剤)

本発明における一般式(1)及び(2)で表される界面活性剤はエチレンオキサイド構造とプロピレンオキサイド構造のブロック共重合体である。

【0043】

【化5】

一般式(1)



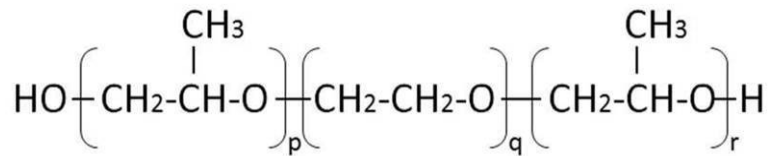
40

一般式(1)において、1+nは3以上45以下であり、mは16以上57以下である。

【0044】

【化6】

一般式(2)



一般式(2)において、 $p + r$ は25以上50以下であり、 q は8以上25以下である。

【0045】

本発明においては、一般式(1)の界面活性剤を用いることがより好ましく、更には、一般式(1)において、 $l + n$ が3以上15以下であり、 m が16以上31以下であることが特に好ましい。

【0046】

本発明において、液体組成物中の上記一般式(1)及び(2)の界面活性剤の含有量(質量%)は、上述の通り、液体組成物全質量を基準として6.0質量%以上である必要がある。更には、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましい。また、インクと液体組成物の反応性の観点から、70質量%以下であることが好ましい。即ち、液体組成物中の界面活性剤の含有量が、液体組成物全質量を基準として20質量%以上70質量%以下であることが好ましい。

【0047】

また、本発明において、記録媒体へ付与されるインクに由来する樹脂粒子の付与量100質量部に対して、液体組成物に由来する上記一般式(1)及び(2)の界面活性剤の付与量が、4質量部以上160質量部以下であることが好ましく、15質量部以上140質量部以下であることがより好ましい。

【0048】

(反応剤)

本発明において、液体組成物はインク中の顔料の分散状態を不安定化させる反応剤を含有してもよい。反応剤としては、従来公知の化合物を用いることができるが、中でも、多価金属イオン及び有機酸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。また、複数の種類の反応剤を液体組成物に含有させることも好ましい。

【0049】

多価金属イオンの具体例としては、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、及び Zn^{2+} などの二価の金属イオン； Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Y^{3+} 、及び Al^{3+} などの三価の金属イオンなどを挙げることができる。本発明において、前記多価金属イオンは水酸化物、塩化物などの塩の形態で液体組成物に添加することができ、解離して生じるイオンとして用いられてもよい。本発明において、多価金属イオンの含有量(質量%)は、液体組成物全質量を基準として、3質量%以上90質量%以下であることが好ましい。

【0050】

また、有機酸の具体例としては、シュウ酸、ポリアクリル酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、レブリン酸、コハク酸、グルタル酸、グルタミン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ピリジンカルボン酸、クマリン酸、チオフェンカルボン酸、ニコチン酸、オキシコハク酸、ジオキシコハク酸などを挙げることができる。本発明において、有機酸の含有量(質量%)は、液体組成物全質量を基準として、3質量%以上99質量%以下であることが好ましい。

【0051】

(水性媒体)

本発明の液体組成物は、水、又は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒である水性媒体を用いることができる。水溶性有機溶剤の含有量（質量％）は、液体組成物の全質量を基準として、3.0質量％以上50.0質量％以下であることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、従来、一般的に用いられているものを何れも用いることができる。例えば、アルコール類、グリコール類、アルキレン基の炭素原子数が2乃至6の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が挙げられる。これらの水溶性有機溶剤は、必要に応じて1種又は2種以上を用いることができる。水は脱イオン水（イオン交換水）を用いることが好ましい。水の含有量（質量％）は、液体組成物の全質量を基準として、50.0質量％以上95.0質量％以下であることが好ましい。

10

【0052】

（その他の成分）

本発明の液体組成物は、上記の成分以外にも必要に応じて、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの多価アルコール類や、尿素、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してもよい。更に、本発明の液体組成物は、必要に応じて、上記一般式（1）及び（2）で表される化合物以外の界面活性剤、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、キレート化剤、及び樹脂などの種々の添加剤を含有してもよい。

【実施例】

【0053】

20

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明する。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。尚、以下の実施例の記載において、「部」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

【0054】

〔インクの調製〕

<顔料分散体の調製>

（ブラック顔料分散体の調製）

カーボンブラック（製品名：モナク1100、キャボット製）10部、樹脂水溶液（スチレン-アクリル酸エチル-アクリル酸共重合体、酸価150、重量平均分子量8,000、樹脂の含有量が20.0質量％の水溶液を水酸化カリウム水溶液で中和したもの）15部、純水75部を混合し、バッチ式縦型サンドミル（アイメックス製）に仕込み、0.3mm径のジルコニアビーズを200部充填し、水冷しつつ、5時間分散処理を行った。この分散液を遠心分離して、粗大粒子を除去した後、顔料の含有量が10.0質量％のブラック顔料分散体を得た。

30

【0055】

（シアン顔料分散体の調製）

カーボンブラックにかえてC.I.ピグメントブルー15:3を用いた以外は上記（ブラック顔料分散体の調製）と同様にして、顔料の含有量が10.0質量％のシアン顔料分散体を得た。

【0056】

40

（マゼンタ顔料分散体の調製）

カーボンブラックにかえてC.I.ピグメントレッド122を用いた以外は上記（ブラック顔料分散体の調製）と同様にして、顔料の含有量が10.0質量％のマゼンタ顔料分散体を得た。

【0057】

<樹脂粒子分散体の調製>

エチルメタクリレート18部、2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)2部、n-ヘキサデカン2部を混合し、0.5時間攪拌した。この混合物を、スチレン-アクリル酸ブチル-アクリル酸共重合体（酸価：130mg KOH/g、重量平均分子量：7,000）の6%水溶液78部に滴下して、0.5時間攪拌した。次に超音波照射機で

50

超音波を3時間照射した。続いて、窒素雰囲気下で80℃、4時間重合反応を行い、室温冷却後にろ過して、樹脂の含有量が40.0質量%である樹脂粒子分散体を調製した。樹脂粒子の重量平均分子量は250,000、平均粒径(D₅₀)は200nmであった。

【0058】

<界面活性剤の用意>

表1及び表2に示す界面活性剤を用意した。尚、製品名に「フルロニック」が付くものは何れもアデカ製の界面活性剤である。また、ニューポールPE-78は三洋化成製の界面活性剤である。

【0059】

【表1】

一般式(1)で表される界面活性剤

界面活性剤No.	一般式(1)		
	製品名	エチレンオキサイド構造 l+n	プロピレンオキサイド構造 m
	$\text{HO} \left[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \right]_l \left[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O} \right]_m \left[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \right]_n \text{H}$		
界面活性剤1-1	フルロニックL31	3.0	16.4
界面活性剤1-2	フルロニックL34	14.0	16.4
界面活性剤1-3	フルロニックL61	5.3	30.2
界面活性剤1-4	フルロニックP84	43.9	38.8
界面活性剤1-5	フルロニックP103	37.1	56.0
界面活性剤1-6	フルロニックL101	12.1	56.0
界面活性剤1-7	フルロニックP85	53.0	38.8
界面活性剤1-8	フルロニックP123	40.5	66.4
界面活性剤1-9	フルロニックL23	6.0	12.4
界面活性剤1-10	ニューポールPE-78	150.0	35.0

【0060】

【表2】

一般式(2)で表される界面活性剤

界面活性剤No.	一般式(2)		
	製品名	エチレンオキサイド構造 q	プロピレンオキサイド構造 p+r
	$\text{HO} \left[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O} \right]_p \left[\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O} \right]_q \left[\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-O} \right]_r \text{H}$		
界面活性剤2-1	フルロニック25R-2	16.6	47.4
界面活性剤2-2	フルロニック17R-2	16.6	30.2

【0061】

<インクの調製>

(ブラックインクの調製)

上記で得られた樹脂粒子分散体、及び、顔料分散体を下記各成分と混合した。尚、イオン交換水の残部は、インクを構成する全成分の合計が100.0質量%となる量のことである。

- ・顔料分散体(色材の含有量は10.0質量%) 30.0質量%
- ・樹脂粒子分散体(樹脂の含有量が30.0質量%) 表3のX質量%
- ・グリセリン 10.0質量%
- ・アセチレノールE100(界面活性剤:川研ファインケミカル製) 1.0質量%
- ・イオン交換水 残部

10

20

30

40

50

これを十分攪拌して分散した後、ポアサイズ 3.0 μm のマイクロフィルター（富士フィルム製）にて加圧ろ過を行い、ブラックインク 1～6 を調製した。

【0062】

【表3】

ブラックインクの調製条件

ブラックインクNo.	樹脂粒子分散体		
	種類	含有量 X	樹脂粒子 固形分 の含有量
ブラックインク1	樹脂粒子分散体1	16.7	5.0
ブラックインク2	樹脂粒子分散体1	33.2	10.0
ブラックインク3	樹脂粒子分散体2	16.7	5.0
ブラックインク4	-	0	0
ブラックインク5	樹脂粒子分散体1	3.3	1.0
ブラックインク6	樹脂粒子分散体1	2.0	0.6

10

【0063】

（シアンインク、マゼンタインクの調製）

ブラック顔料分散体にかえてシアン顔料分散体又はマゼンタ顔料分散体を用いた以外は上記（ブラックインクの調製）と同様にして、シアンインク 1～6 及びマゼンタインク 1～6 をそれぞれ調製した。

20

【0064】

〔液体組成物の調製〕

下記各成分を混合し、これを十分攪拌して分散した後、ポアサイズ 3.0 μm のマイクロフィルター（富士フィルム製）にて加圧ろ過を行い、液体組成物を調製した。尚、イオン交換水の残部は、液体組成物を構成する全成分の合計が 100.0 質量%となる量のことである。

- ・反応剤（表4参照） 表4のY質量%
- ・水酸化カリウム（中和剤） 3.0質量%
- ・界面活性剤（表4参照） 表4のZ質量%
- ・アセチレノールE100（界面活性剤：川研ファインケミカル製） 1.0質量%
- ・イオン交換水 残部

30

【0065】

【表4】

液体組成物の調製条件

液体組成物No.	反応剤		一般式(1)、(2)で表される 界面活性剤	
	種類	含有量 Y	種類	含有量 Z
液体組成物1	グルタル酸	21.0	界面活性剤1-1	40.0
液体組成物2	グルタル酸	21.0	界面活性剤1-2	40.0
液体組成物3	グルタル酸	21.0	界面活性剤1-3	40.0
液体組成物4	グルタル酸	21.0	界面活性剤1-4	40.0
液体組成物5	グルタル酸	21.0	界面活性剤1-5	40.0
液体組成物6	グルタル酸	21.0	界面活性剤1-6	40.0
液体組成物7	グルタル酸	21.0	界面活性剤2-1	40.0
液体組成物8	グルタル酸	21.0	界面活性剤2-2	40.0
液体組成物9	グルタル酸	21.0	界面活性剤1-1	5.0
液体組成物10	グルタル酸	21.0	界面活性剤1-1	20.0
液体組成物11	グルタル酸	21.0	界面活性剤1-1	70.0
液体組成物12	グルタル酸	21.0	界面活性剤1-1	75.0
液体組成物13	レブリン酸	42.0	界面活性剤1-1	40.0
液体組成物14	マロン酸	21.0	界面活性剤1-1	40.0
液体組成物15	塩化カルシウム	21.0	界面活性剤1-1	40.0
液体組成物16	グルタル酸	21.0	-	0
液体組成物17	グルタル酸	21.0	界面活性剤1-7	40.0
液体組成物18	グルタル酸	21.0	界面活性剤1-8	40.0
液体組成物19	グルタル酸	21.0	界面活性剤1-9	40.0
液体組成物20	グルタル酸	21.0	界面活性剤1-10	40.0
液体組成物21	グルタル酸	21.0	界面活性剤1-1	3.0
液体組成物22	グルタル酸	21.0	界面活性剤1-1	6.0

10

20

【0066】

[画像の評価]

上記で得られたインクをインクカートリッジに充填し、画像記録装置に装着した。尚、本実施例で用いた画像記録装置では、解像度1,200dpi×1,200dpiで1/1,200インチ×1/1,200インチの単位領域に3.0n(ナノ)gのインク滴を1滴付与する条件を、記録デューティが100%であると定義される。後述の方法で画像を記録し、ドット径のばらつきと画像移動の発生を確認することで、画像の画質を評価した。評価方法及び評価基準は以下の通りである。尚、本発明においては下記のドット径のばらつきと画像移動の発生の評価において、何れかにCランク又はDランクがある場合を画質が低く、許容できないレベルとした。それぞれ結果を表5に示す。

30

【0067】

(ドット径のばらつき)

上記画像記録装置を用いて、先ず、上記で得られた液体組成物を、塗布ローラーを用いて、記録媒体：パールコート(三菱製紙製)に1.0g/m²の塗布量で塗布した。そして、液体組成物を塗布した記録媒体に、インクジェット方式の記録ヘッドから、シアンインクを吐出し、記録デューティが100%の画像(5cm×5cmのベタ画像)を記録した。更に、シアンインクのベタ画像が記録されている領域と記録されていない領域にそれぞれブラックインクを付与した。そして、シアンインクのベタ画像が記録されている領域におけるブラックインクのドット径d₁と記録されていない領域におけるブラックインクのドット径d₂とを測定し、ドット径比率(=100×|d₁-d₂|/d₁)を算出し、以下の基準で評価した。

40

AA：ドット径比率が5未満であった

A：ドット径比率が5以上10未満であった

B：ドット径比率が10以上15未満であった

50

C：ドット径比率が15以上20未満であった

D：ドット径比率が20以上であった。

【0068】

(画像移動の発生)

上記画像記録装置を用いて、先ず、上記で得られた液体組成物を、塗布ローラーを用いて、記録媒体：パールコート（三菱製紙製）に 1.0 g/m^2 の塗布量で塗布した。そして、液体組成物を塗布した記録媒体に、インクジェット方式の記録ヘッドから、ブラックインク、シアンインク、マゼンタインクを吐出し、記録デューティが300%（各インクがの記録デューティが100%）の画像（5cm×5cmのベタ画像）を記録した。得られた画像を顕微鏡で観察し、色抜けが発生しているかどうかを確認した。尚、画像移動が発生した場合、ベタ画像中に色抜けが発生する。評価基準は以下の通りである。

A：色抜けが発生していなかった

B：色抜けが発生している部分があったが、気にならないレベルであった

C：色抜けが顕著に発生していた。

【0069】

【表5】

インクと液体組成物の組合せと評価結果

実施例No.	ブラックインクNo.	シアンインクNo.	マゼンタインクNo.	液体組成物No.	評価結果	
					ドット径のぼらつき	画像移動の発生
実施例1	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物1	A	A
実施例2	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物2	A	A
実施例3	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物3	A	A
実施例4	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物4	B	A
実施例5	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物5	B	A
実施例6	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物6	B	A
実施例7	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物7	A	B
実施例8	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物8	A	B
実施例9	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物10	A	A
実施例10	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物11	A	A
実施例11	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物12	B	A
実施例12	ブラックインク2	シアンインク2	マゼンタインク2	液体組成物1	A	A
実施例13	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物13	A	A
実施例14	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物14	A	A
実施例15	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物15	A	B
実施例16	ブラックインク3	シアンインク3	マゼンタインク3	液体組成物1	A	A
実施例17	ブラックインク5	シアンインク5	マゼンタインク5	液体組成物1	A	B
実施例18	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物22	B	A
比較例1	ブラックインク4	シアンインク4	マゼンタインク4	液体組成物1	D	C
比較例2	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物16	D	C
比較例3	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物17	C	B
比較例4	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物18	D	C
比較例5	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物19	C	C
比較例6	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物20	D	B
比較例7	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物21	D	B
比較例8	ブラックインク6	シアンインク6	マゼンタインク6	液体組成物1	D	B
比較例9	ブラックインク1	シアンインク1	マゼンタインク1	液体組成物9	C	A

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 11/54

(56)参考文献 特開2010-052262(JP,A)
特開2011-178033(JP,A)
特開2006-131730(JP,A)
国際公開第2010/100972(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 4 1 M	5 / 0 0	-	5 / 5 2
B 4 1 J	2 / 0 1	-	2 / 2 1 5
C 0 9 D	1 1 / 0 0	-	1 1 / 5 4