(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年5月25日(25.05.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/090046 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 11/30 (2014.01) *B41J 2/01* (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/039170

(22) 国際出願日： 2022年10月20日(20.10.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-186578 2021年11月16日(16.11.2021) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 村井 大午(**MURAI, Daigo**); 〒2588577 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 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** INKJET INK AND IMAGE-RECORDING METHOD

(54) 発明の名称： インクジェットインク及び画像記録方法

(57) **Abstract:** An inkjet ink that includes water and an organic solvent A having a surface tension of 20.0-29.0 mN/m, a ClogP value of 0.10-1.60, and a boiling point of 80-140°C, the content of the solvent A being 1-20 mass% relative to the total amount of ink and the dynamic surface tension at 10 msec being 28.0-38.0 mN/m; and an image-recording method.

(57) 要約：水と、表面張力が２０．０ｍＮ／ｍ～２９．０ｍＮ／ｍであり、ＣｌｏｇＰ値が０．１０～１．６０であり、沸点が８０℃～１４０℃である有機溶剤Ａと、を含み、有機溶剤Ａの含有量は、インクの全量に対して、１質量％～２０質量％であり、１０ミリ秒時の動的表面張力が２８．０ｍＮ／ｍ～３８．０ｍＮ／ｍである、インクジェットインク及び画像記録方法。

WO 2023/090046 A1

明　細　書

発明の名称 ： インクジェットインク及び画像記録方法

技術分野

[0001]　本開示は、インクジェットインク及び画像記録方法に関する。

背景技術

[0002]　近年、水を含む水性インクを用いて画像を記録する方法において、得られる画像記録物の各種性能の向上が検討されている。

[0003]　例えば、特開２０２０－１０５３１０号公報には、着色剤、バインダー樹脂（Ａ）、界面活性剤、及び、水溶性有機溶剤を含有する水性インクジェットインキであって、着色剤が、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１８５を含み、バインダー樹脂（Ａ）が、酸価が１～８０ｍｇＫＯＨ／ｇであるバインダー樹脂（ａ－１）を含み、１気圧下における沸点が２４０℃以上である水溶性有機溶剤の含有量が、インクジェットインキ全量に対し８質量％以下である、水性インクジェットインキが記載されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　しかしながら、インクの吐出性の向上、並びに、得られる画像記録物における画像の粒状性の向上及び滲みの抑制が求められる場合がある。

[0005]　本開示はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の一実施形態によれば、吐出性に優れ、かつ、粒状性に優れ、滲みが抑制された画像を記録することができるインク及び画像記録方法が提供される。

課題を解決するための手段

[0006]　本開示は、以下の態様を含む。

[0007]＜１＞水と、表面張力が２０．０ｍＮ／ｍ～２９．０ｍＮ／ｍであり、ＣｌｏｇＰ値が０．１０～１．６０であり、沸点が８０℃～１４０℃である有機溶剤Ａと、を含み、有機溶剤Ａの含有量は、インクジェットインクの全量に対して、１質量％～２０質量％であり、１０ミリ秒時の動的表面張力が２８

．０ｍＮ／ｍ～３８．０ｍＮ／ｍである、インクジェットインク。

＜２＞沸点が１５０℃～２５０℃である有機溶剤Ｂをさらに含み、有機溶剤Ｂの含有量は、インクジェットインクの全量に対して、１０質量％～３５質量％である、＜１＞に記載のインクジェットインク。

＜３＞有機溶剤Ａ及び有機溶剤Ｂの合計含有量に占める有機溶剤Ａの含有量の割合は、５質量％～５０質量％である、＜２＞に記載のインクジェットインク。

＜４＞有機溶剤Ａは、炭素数４又は５のモノアルコールである、＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載のインクジェットインク。

＜５＞有機溶剤Ａは、直鎖状のモノアルコールである、＜１＞～＜４＞のいずれか１つに記載のインクジェットインク。

＜６＞シリコーン系界面活性剤をさらに含む、＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載のインクジェットインク。

＜７＞基材上に、＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載のインクジェットインクをインクジェット記録方式を用いて付与して画像を記録する工程を含む、画像記録方法。

発明の効果

[0008] 本発明の一実施形態によれば、吐出性に優れ、かつ、粒状性に優れ、滲みが抑制された画像を記録することができるインクジェットインク及び画像記録方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示のインクジェットインク及び画像記録方法について詳細に説明する。

[0010] 本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

本明細書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い。また、本明細書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、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0011] 本明細書において、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には、特に断らない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

本明細書において、２以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本明細書において、「工程」という語は、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、その工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0012] 本明細書において、「画像」とは、膜全般を意味し、「画像記録」とは、画像（すなわち、膜）の形成を意味する。また、本明細書における「画像」の概念には、ベタ画像（ｓｏｌｉｄ　ｉｍａｇｅ）も包含される。

[0013] 本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの両方を包含する概念であり、「（メタ）アクリロイル基」はアクリロイル基及びメタクリロイル基の両方を包含する概念であり、「（メタ）アクリル酸」はアクリル酸及びメタクリル酸の両方を包含する概念である。

[0014] 本明細書において、「インクジェットインク」とは、インクジェット記録方式で画像記録を行うためのインクである。

[0015] ［インクジェットインク］

本開示に係るインクジェットインク（以下、単に「インク」という）は、水と、表面張力が２０．０ｍＮ／ｍ～２９．０ｍＮ／ｍであり、ＣｌｏｇＰ値が０．１０～１．６０であり、沸点が８０℃～１４０℃である有機溶剤Ａと、を含み、有機溶剤Ａの含有量は、インクの全量に対して、１質量％～２０質量％であり、１０ミリ秒後の動的表面張力が２８．０ｍＮ／ｍ～３８．０ｍＮ／ｍである。

[0016] 本発明者らが鋭意検討した結果、本開示に係るインクによれば、吐出性に

優れ、かつ、粒状性に優れ、滲みが抑制された画像を記録することができることを見出した。このような効果が得られる理由は、以下のように推測される。

[0017] 記録媒体上にインクを付与すると、記録媒体上に着弾したインクは、表面張力の低い有機溶剤が気液界面に集まることにより、動的表面張力が時間とともに低下する。その後、乾燥により、インクに含まれる水が蒸発していくと、表面張力の低い有機溶剤がインクの内部に移動し、低下した動的表面張力が上昇する傾向にある。従来、例えば、第１のインクを用いてベタ画像を記録し、ベタ画像の上に、第２のインクを用いて線画像を記録する際に、線画像の滲みが発生する場合があった。これは、先に着弾した第１インクの動的表面張力がいったん低下した後に上昇することにより、後から着弾した第２のインクの動的表面張力よりも高くなるため、相対的に動的表面張力の低い第２インクが相対的に動的表面張力の高いインク第１インクに引き寄せられ、滲みが発生したと推測される。また、従来、インク用いて画像を記録する際に、着弾干渉が発生する場合があった。着弾干渉とは、先に着弾したインク滴と、後に着弾したインク滴とが合一する現象をいう。着弾干渉が生じると、画像濃度にムラができ、画像がざらついた印象となる。画像のざらつきは、「粒状性」ともいう。

[0018] これに対して、本開示に係るインクは、表面張力が２０．０ｍＮ／ｍ～２９．０ｍＮ／ｍであり、ＣｌｏｇＰ値が０．１～１．６であり、かつ、沸点が８０℃～１４０℃である有機溶剤Ａを含む。有機溶剤ＡのＣｌｏｇＰ値が０．１以上であるため気液界面に集まりやすい。さらに、表面張力が２０．０ｍＮ／ｍ～２９．０ｍＮ／ｍであるため、インクの動的表面張力を短時間で低下させることができ、着弾干渉が抑制され、粒状性に優れた画像が得られる。

一方、有機溶剤ＡのＣｌｏｇＰ値が１．６以下であるため、インクの分散性が向上し、吐出性に優れる。

また、有機溶剤Ａの沸点が８０℃～１４０℃であるため、有機溶剤Ａによ

って着弾干渉が抑制された後に、インクに含まれる水が蒸発していくと共に、有機溶剤Ａも揮発する。これにより、乾燥がさらに進んだ際にインク内部に移動することなく、従来のような動的表面張力の上昇が抑制される。ベタ画像の上に線画像を記録する際に、先に着弾した第１インクの動的表面張力の上昇が抑制されることで、先に着弾した第１インクの動的表面張力と後から着弾した第２インクの動的表面張力との差が小さくなるため、滲みが抑制される。

[0019] 特開２０２０－１０５３１０号公報に記載のインクには、有機溶剤Ａは含まれておらず、本開示の効果は得られないと考えられる。

[0020] 以下、本開示に係るインクに含まれる各成分について説明する。

[0021] ＜水＞

本開示に係るインクは、水を含有する。

水の含有量は、インクの全量に対して、４０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、６０質量％以上であることがさらに好ましい。また、水の含有量の上限値は特に限定されないが、９５質量％以下であることが好ましく、９０質量％以下であることがより好ましく、８０質量％以下であることがさらに好ましい。

[0022] ＜有機溶剤Ａ＞

本開示に係るインクは、表面張力が２０．０ｍＮ／ｍ～２９．０ｍＮ／ｍであり、ＣｌｏｇＰ値が０．１～１．６であり、沸点が８０℃～１４０℃である有機溶剤Ａを含有する。

[0023] （表面張力）

有機溶剤Ａの表面張力は、２０．０ｍＮ／ｍ～２９．０ｍＮ／ｍであり、２０．０ｍＮ／ｍ～２６．０ｍＮ／ｍであることがより好ましく、２２．０ｍＮ／ｍ～２６．０ｍＮ／ｍであることがさらに好ましい。表面張力は、表面張力計を用いて２５℃で測定され、例えば、協和界面科学社製の自動表面張力計（製品名「ＤＹ－３００」）を用いて、プレート法によって測定される。

[0024] （ＣｌｏｇＰ値）

有機溶剤ＡのＣｌｏｇＰ値は０．１～１．６である。ＣｌｏｇＰ値は、化合物の疎水性を表すパラメータである。ＣｌｏｇＰ値が高いほど、化合物の疎水性が高いことを示す。

[0025] 本開示において、ＣｌｏｇＰ値は、ｐｅｒｋｉｎｅｌｍｅｒ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｃｓ社製のＣｈｅｍＤｒａｗ（登録商標）Ｐｒｏｆｅｓｓｉｏａｌ（ver.16.0.1.4）を使用して計算される。

[0026] （沸点）

有機溶剤Ａの沸点は８０℃～１４０℃である。本開示において、沸点は、１気圧（１０１，３２５Ｐａ）下での沸点を意味する。

[0027] 表１～表３に、有機溶剤として知られる化合物の表面張力、ＣｌｏｇＰ値、及び沸点を示す。

[0028] 有機溶剤Ａとしては、例えば、表１～表３に示す化合物の中で、表面張力が２０．０ｍＮ／ｍ～２９．０ｍＮ／ｍであり、ＣｌｏｇＰ値が０．１～１．６であり、沸点が８０℃～１４０℃である化合物が挙げられる。

[0029]

[表1]

	名称	沸点(℃)	表面張力(mN/m)	ClogP値
モノアルコール	メタノール	64	22.5	-0.76
	エタノール	78	22.4	-0.24
	2-プロパノール	82	23	0.07
	1-プロパノール	97	23.3	0.29
	tert-ブチルアルコール	83	20.7	0.47
	2-ブタノール	99	22.6	0.60
	2-メチルプロパノール	108	22.6	0.69
	1-ブタノール	117	24.6	0.82
	2-メチル-2-ブタノール	102	21.8	1.00
	2,2-ジメチル-1-プロパノール	114	25	1.09
	3-メチル-2-ブタノール	112	24.2	1.00
	3-ペンタノール	115	25.7	1.13
	2-ペンタノール	119	22.9	1.13
	2-メチル-1-ブタノール	128	25.7	1.22
	3-メチル-1-ブタノール	132	25.7	1.22
	1-ペンタノール	138	23.8	1.35
	4-メチル-2-ペンタノール	131	22.8	1.53
	1-ヘキサノール	157	26.2	1.88
	2-エチル-1ヘキサノール	185	27.7	2.81
	1-オクタノール	195	27.5	2.94

[0030]

[表2]

	名称	沸点(℃)	表面張力(mN/m)	ClogP値
ジオール	プロピレングリコール	188	36.7	-1.06
	1,2-ブタンジオール	193	36	-0.53
	1,3-ブチレングリコール	208	36.1	-0.73
	1,2-ペンタンジオール	206	27.2	0.00
	1,2-ヘキサンジオール	223	25.02	0.53
	1,2-オクタンジオール	295	19.9	1.59
	ジエチレングリコール	245	44.9	-1.30

[0031]

[表3]

	名称	沸点(℃)	表面張力(mN/m)	ClogP値
アルキレングリコールモノアルキルエーテル	エチレングリコールモノメチルエーテル	124	31.8	-0.61
	プロピレングリコールモノメチルエーテル	121	27.7	-0.30
	エチレングリコールモノエチルエーテル	135	28.2	-0.22
	エチレングリコールモノイソプロピルエーテル	144	30	0.09
	エチレングリコールモノプロピルエーテル	150	28	0.31
	プロピレングリコールモノプロピルエーテル	150	25.9	0.62
	エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル	152	26.3	0.49
	エチレングリコールモノイソブチルエーテル	160	26.1	0.71
	エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	171	27	0.84
	プロピレングリコールモノ-tert-ブチルエーテル	151	24.2	0.80
	プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	170	26.3	1.15
	エチレングリコールモノヘキシルエーテル	208	27.7	1.90
	エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル	229	25.8	2.83
ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル	ジエチレングリコールモノエチルエーテル	202	31.8	-0.39
	ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル	229	30	0.54
	ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル	230	30	0.67
	ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル	258	29.6	1.72
	トリエチレングリコールモノブチルエーテル	280	31.4	0.49
	ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル	272	29	2.65
トリオール	グリセリン	290	64.9	-1.54

[0032] 中でも、有機溶剤Ａは、炭素数４又は５のモノアルコールであることが好ましい。炭素数４又は５のモノアルコールとしては、例えば、１－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、２－ブタノール、２－メチルプロパノール、２－メチル－２－ブタノール、２，２－ジメチル－１－プロパノール、３－メチル－２－ブタノール、２－メチル－１－ブタノール、３－メチル－１－ブタノール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、及び３－ペンタノ

ールが挙げられる。

[0033] なお、モノアルコールとは、水酸基を１つ有する化合物である。モノアルコールには、アルキレングリコールモノアルキルエーテル及びポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルは含まれない。

[0034] 炭素数４又は５のモノアルコールは、インクの表面張力を低下させる機能と、インクから揮発する機能とが最適である。そのため、炭素数４又は５のモノアルコールがインクに含まれていると、粒状性に優れ、滲みの抑制された画像が得られる。

[0035] また、有機溶剤Ａは、直鎖状のモノアルコールであることが好ましい。直鎖状のモノアルコールとしては、例えば、１－プロパノール、１－ブタノール、及び１－ペンタノールが挙げられる。

[0036] 直鎖状のモノアルコールは、インクの気液界面に並びやすく、界面活性能が高い。そのため、他の化合物と比較して少ない含有量でインクの表面張力を低下させることができる。直鎖状のモルアルコールは疎水的な有機溶剤であるが、含有量を少なくすることができるため、インクが疎水的になりにくい。したがって、インクの疎水化による分散性の低下が抑制され、凝集物の発生が抑制される。その結果、インクの吐出性が向上する。

[0037] 上記理由により、特に、有機溶剤Ａは、炭素数４又は５の直鎖状のモノアルコールであることが好ましい。すなわち、有機溶剤Ａは、１－ブタノール又は１－ペンタノールであることが特に好ましい。

[0038] ＜有機溶剤Ｂ＞

本開示に係るインクは、有機溶剤Ａ以外に、沸点が１５０℃～２５０℃である有機溶剤Ｂをさらに含み、有機溶剤Ｂの含有量は、インクの全量に対して、１０質量％～３５質量％であることが好ましい。

[0039] 有機溶剤Ｂとしては、例えば、表１～表３に示す化合物の中で、沸点が１５０℃～２５０℃である化合物が挙げられる。

[0040] 有機溶剤Ｂの含有量が１０質量％以上であると、インクの吐出性が向上する。一方、有機溶剤Ｂの含有量が３５質量％以下であると、インクの乾燥性

が向上する。

[0041] インクの吐出性及び乾燥性をより向上させる観点から、有機溶剤Ｂの含有量は、インクの全量に対して、１５質量％～３０質量％であることがより好ましい。

[0042] 有機溶剤Ｂの沸点は、インクの吐出性及び乾燥性をより向上させる観点から、１５０℃～２５０℃であり、１６０℃～２４０℃であることがより好ましく、１７０℃～２３０℃であることがさらに好ましい。

[0043] 有機溶剤Ｂとして、例えば、アルキレングリコール、アルキレングリコールモノアルキルエーテル、アルキレングリコールジアルキルエーテル、及び含窒素複素環化合物が挙げられる。中でも、有機溶剤Ｂは、プロピレングリコール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコール、Ｎ－メチルピロリドン、ジプロピレングリコール、又はジエチレングリコールであることが好ましい。

[0044] インクが有機溶剤Ａ及び有機溶剤Ｂを含む場合に、有機溶剤Ａ及び有機溶剤Ｂの合計含有量に占める有機溶剤Ａの含有量の割合は、５質量％～５０質量％であることが好ましい。上記割合が５質量％以上であると、有機溶剤Ａがインクの気液界面に偏在しやすく、画像の粒状性が向上し、滲みがより抑制される。一方、上記割合が５０質量％以下であると、ノズル内部でインクの表面張力及び粘度が一定に保持されやすく、吐出性が向上する。

[0045] 吐出性をより向上させ、かつ、粒状性により優れ、滲みがより抑制された画像を得る観点から、上記割合は、１０質量％～４０質量％であることがより好ましく、１５質量％～３０質量％であることがさらに好ましい。

[0046] 本開示に係るインクは、有機溶剤Ａ及び有機溶剤Ｂ以外の有機溶剤を含有してもよい。本開示に係るインクが、有機溶剤Ａ及び有機溶剤Ｂを含む場合に、インクに含まれる全ての有機溶剤の合計含有量に占める有機溶剤Ａ及び有機溶剤Ｂの合計含有量の割合は、８０質量％以上であることが好ましく、

９０質量％以上であることがより好ましく、１００質量％であることがさらに好ましい。

[0047] ＜色材＞

本開示に係るインクは、色材を含有することが好ましい。

色材としては、染料及び顔料が挙げられる。中でも、耐熱性、耐光性、耐水性等の耐久性の観点から、色材は、顔料であることが好ましい。

[0048] 色材として顔料を用いる場合、顔料は顔料分散液としてインクに含有させることができる。顔料分散液は、顔料を分散剤を用いて液状媒体中に分散させることにより得られる液体であり、顔料、分散剤及び液状媒体を少なくとも含む。分散剤の詳細については後述する。また、液状媒体は、水であってもよく、有機溶剤であってもよい。

[0049] 顔料は、有機顔料であってもよく、無機顔料であってもよい。

[0050] 有機顔料としては、例えば、アゾ顔料、多環式顔料、染料キレート、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、及びアニリンブラックが挙げられる。中でも、有機顔料は、アゾ顔料、又は多環式顔料が好ましい。

アゾ顔料としては、例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、及びキレートアゾ顔料が挙げられる。

多環式顔料としては、例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、及びキノフタロン顔料が挙げられる。

染料キレートとしては、例えば、塩基性染料型キレート、及び酸性染料型キレートが挙げられる。

[0051] 無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、バリウムイエロー、カドミウムレッド、クロムイエロー、及びカーボンブラックが挙げられる。

[0052] 顔料としては、例えば、伊藤征司郎編「顔料の辞典」（２０００年刊）、Ｗ．Ｈｅｒｂｓｔ，Ｋ．Ｈｕｎｇｅｒ「Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ　Ｏｒｇａｎ

ｉｃ　Ｐｉｇｍｅｎｔｓ」、特開２００２－１２６０７号公報、特開２００２－１８８０２５号公報、特開２００３－２６９７８号公報、及び特開２００３－３４２５０３号公報に記載の顔料が挙げられる。

[0053] 顔料の体積平均粒子径は、１０ｎｍ～２００ｎｍが好ましく、２０ｎｍ～１８０ｎｍがより好ましく、３０ｎｍ～１５０ｎｍがさらに好ましい。体積平均粒子径が２００ｎｍ以下であると、色再現性が良好になり、インクジェット記録方式で画像を記録する場合に吐出性が向上する。また、体積平均粒子径が１０ｎｍ以上であると、耐光性が良好になる。

[0054] また、顔料の粒径分布は特に限定されず、広い粒径分布又は単分散性の粒径分布のいずれであってもよい。また、単分散性の粒径分布を持つ顔料を２種以上混合して用いてもよい。

[0055] 顔料の体積平均粒子径及び粒径分布は、粒度分布測定装置（例えば、日機装社製のマイクロトラックＵＰＡ（登録商標）ＥＸ１５０）によって測定される値である。

[0056] 色材の含有量は、インクの全量に対して、１質量％～２０質量％であることが好ましく、１質量％～１０質量％であることがより好ましい。

[0057] ＜顔料分散剤＞

本開示に係るインクが顔料を含む場合、顔料を水中で分散させるため、本開示に係るインクは顔料分散剤を含むことが好ましい。本開示において、顔料分散剤とは、顔料を分散させる機能を有する化合物である。顔料の表面に顔料分散剤が吸着し、顔料の表面の少なくとも一部が被覆されることにより、顔料が水中で分散することができる。なお、顔料として、顔料分散剤が存在しなくても水中で分散することが可能な自己分散性顔料を用いる場合には、インクは、顔料分散剤を含まなくてもよい。

[0058] インクに含まれる顔料分散剤の形態は特に限定されず、ランダムポリマー、ブロックポリマー、及びグラフトポリマーのいずれであってもよい。また、顔料分散剤は、架橋構造を有するポリマーであってもよい。中でも、顔料分散剤は、架橋構造を有するポリマーであることが好ましい。顔料分散剤が

架橋構造を有するポリマーであると、顔料分散剤が顔料の表面から脱離にしにくいと考えられ、顔料の分散安定性が高い。

[0059] 本開示において、ポリマーとは、重量平均分子量が１０００以上の化合物のこという。

[0060] 本開示において、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。

[0061] 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。

[0062] インクに含まれるポリマーが架橋構造を有しているか否かについては、例えば、以下の方法で判定することができる。まず、インクに対して溶剤抽出等の分離方法を用いて、ポリマーを分離する。分離したポリマーについて、核磁気共鳴法（ＮＭＲ）、赤外分光法（ＩＲ）、熱分析法等の各種分析方法を用いて分析することにより、架橋構造の有無を総合的に判定することができる。

[0063] 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（以下、「未架橋ポリマー」ともいう）を架橋剤によって架橋することによって形成される。未架橋ポリマーは、水溶性ポリマー

であることが好ましい。

[0064] 本開示において、「水溶性」とは、２５℃の水１００ｇに対して１ｇ以上溶解する性質を意味する。「水溶性」として、好ましくは、２５℃の水１００ｇに対して３ｇ以上（より好ましくは１０ｇ以上）溶解する性質である。

[0065] なお、未架橋ポリマーが水溶性であっても、架橋ポリマーは、必ずしも水溶性であるとは限らない。

[0066] 未架橋ポリマーとしては、ビニル樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、及びポリエステル樹脂が挙げられる。中でも、未架橋ポリマーは、アクリル樹脂であることが好ましい。

[0067] 未架橋ポリマーは、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、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。

[0068] 未架橋ポリマーは、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。

[0069] 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。

[0070] 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。

[0071] カルボキシ基含有モノマーに由来する構造単位の含有量は、未架橋ポリマ

ーの全量に対し、５質量％～４０質量％であることが好ましく、１０質量％～３５質量％であることがより好ましく、１０質量％～３０質量％であることがさらに好ましい。

[0072] 未架橋ポリマーは、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。共重合体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。

[0073] 疎水性モノマーとしては、炭素数１～２０のアルキル基を有する（メタ）アクリレート、芳香環を有する（メタ）アクリレート（例えば、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等）、スチレン、及びスチレン誘導体が挙げられる。

[0074] 疎水性モノマーに由来する構造単位の含有量は、未架橋ポリマーの全量に対し、６０質量％～９５質量％であることが好ましく、６５質量％～９０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。

[0075] 未架橋ポリマーは、カルボキシ基含有モノマーに由来する構造単位と、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及び芳香環を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位の少なくとも一方と、を含むランダム共重合体であることが好ましく、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位と、芳香環を有する（メタ）アクリレートに由来する構造単位と、を含むランダム共重合体であることがより好ましく、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位と、ベンジル（メタ）アクリレートに由来する構造単位と、を含む共重合体であることがさらに好ましい。

[0076] 未架橋ポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は、特に制限されないが、白色顔料の分散性の観点から、３，０００～３００，０００であることが好ましく、５，０００～２００，０００であることがより好ましく、７，０００～１００，０００がさらに好ましい。

[0077] 架橋ポリマーの重量平均分子量の好ましい範囲も、未架橋ポリマーの重量

平均分子量の好ましい範囲と同様である。

[0078] 未架橋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。

[0079] 架橋剤と、未架橋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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 顔料と、顔料分散剤との混合比は、質量基準で、１：０．０２～１：２が好ましく、１：０．０３～１：１．５がより好ましく、１：０．０４～１：１がさらに好ましい。

[0085] ＜樹脂＞

本開示に係るインクは、水溶性樹脂及び樹脂粒子の少なくとも一方である樹脂（以下、「樹脂成分（Ｘ）」ともいう）を含有していてもよい。

樹脂成分（Ｘ）は、少なくとも１種の樹脂粒子であってもよいし、少なくとも１種の水溶性樹脂であってもよいし、少なくとも１種の樹脂粒子と少なくとも１種の水溶性樹脂との組み合わせであってもよい。

[0086] 樹脂粒子として、好ましくは、非水溶性樹脂からなる粒子である。

非水溶性樹脂における「非水溶性」とは、２５℃の水１００ｇに対する溶解量が１ｇ未満である性質を意味する。

[0087] 樹脂成分（Ｘ）の含有量は、インクの全量に対して、１質量％～１０質量％であることが好ましい。

樹脂成分（Ｘ）の含有量が１質量％以上であると、インクの増粘効果が得られやすい。

樹脂成分（Ｘ）の含有量が１０質量％以下であると、インクの吐出性がより向上する。

[0088] －水溶性樹脂－

吐出性を向上させる観点から、樹脂成分（Ｘ）は、水溶性樹脂を含むことが好ましい。

[0089] －水溶性樹脂Ｘ１－

樹脂成分（Ｘ）が水溶性樹脂を含む場合、水溶性樹脂は、炭素数１～３のアルキル基、アニオン性基、及び環状構造を含む水溶性樹脂Ｘ１を含むことが好ましい。

[0090] 水溶性樹脂が水溶性樹脂Ｘ１を含む場合、水溶性樹脂の全量中に占める水溶性樹脂Ｘ１の割合は、好ましくは５０質量％～１００質量％であり、より

好ましくは６０質量％～１００質量％であり、更に好ましくは８０質量％～１００質量％である。

水溶性樹脂が水溶性樹脂Ｘ１を含む場合、樹脂成分（Ｘ）の全量中に占める水溶性樹脂Ｘ１の割合は、好ましくは５０質量％～１００質量％であり、より好ましくは６０質量％～１００質量％であり、更に好ましくは８０質量％～１００質量％である。

[0091] －炭素数１～３のアルキル基－

水溶性樹脂Ｘ１における炭素数１～３のアルキル基は、メチル基、エチル基、又はプロピル基（即ち、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基）であり、好ましくはメチル基又はエチル基であり、より好ましくはメチル基である。

水溶性樹脂Ｘ１は、炭素数１～３のアルキル基を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。

[0092] 水溶性樹脂Ｘ１における炭素数１～３のアルキル基は、炭素数１～３のアルキル基を含む重合性モノマーを重合させることにより水溶性樹脂Ｘ１の構造中に導入されてもよい。

即ち、水溶性樹脂Ｘ１は、炭素数１～３のアルキル基を含む重合性モノマー由来の構造単位を含んでもよい。

[0093] 炭素数１～３のアルキル基を含む重合性モノマーは、アルキルエステル構造中のアルキル基の炭素数が１～３である（メタ）アクリル酸アルキルエステル〔以下、「（メタ）アクリル酸Ｃ１－３アルキルエステル」ともいう〕が好ましい。

[0094] （メタ）アクリル酸Ｃ１－３アルキルエステルは、具体的には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、又は（メタ）アクリル酸ｉ－プロピルである。

（メタ）アクリル酸Ｃ１－３アルキルエステルとしては、（メタ）アクリル酸メチル又は（メタ）アクリル酸エチルが好ましく、（メタ）アクリル酸メチルがより好ましい。

また、（メタ）アクリル酸Ｃ１－３アルキルエステルとしては、メタクリ

ル酸Ｃ１－３アルキルエステルが好ましい。

[0095] 水溶性樹脂Ｘ１が（メタ）アクリル酸Ｃ１－３アルキルエステル単位を含む場合、水溶性樹脂Ｘ１における（メタ）アクリル酸Ｃ１－３アルキルエステル単位は、１種のみであってもよいし２種以上であってもよい。

水溶性樹脂Ｘ１における（メタ）アクリル酸Ｃ１－３アルキルエステル単位の含有量は、水溶性樹脂Ｘ１の全量に対し、３質量％～８０質量％であることが好ましく、３質量％～５０質量％であることがより好ましく、５質量％～５０質量％であることが更に好ましい。

[0096] －アニオン性基－

水溶性樹脂Ｘ１におけるアニオン性基としては、酸基（例えば、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基等）、及び、酸基の塩（例えば、カルボキシ基の塩、スルホ基の塩、リン酸基の塩）が挙げられる。

水溶性樹脂Ｘ１に含まれるアニオン性基は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

水溶性樹脂Ｘ１は、アニオン性基として、酸基と酸基の塩とを両方含んでいてもよい。

[0097] 酸基の塩（例えば、カルボキシ基の塩、スルホ基の塩、及びリン酸基の塩）は、酸基（例えば、カルボキシ基、スルホ基、及びリン酸基）が中和剤によって中和されることにより形成され得る。

酸基の中和は、酸基を含む重合性モノマーを重合させる前に行ってもよいし、上記重合性モノマーを重合させた後に行ってもよい。

酸基を中和するための中和剤としては、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物等の無機塩基、及び、有機アミン等の有機塩基が挙げられる。

アルカリ金属としては、例えば、カリウム（Ｋ）、及びナトリウム（Ｎａ）が挙げられる。

アルカリ土類金属としては、例えば、カルシウム（Ｃａ）及びマグネシウム（Ｍｇ）が挙げられる。

アルカリ金属の水酸化物としては、例えば、水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムが挙げられる。

アルカリ土類金属の水酸化物としては、水酸化カルシウム及び水酸化マグネシウムが挙げられる。

有機アミンとしては、例えば、アンモニア、１級アミン（例えば、エチルアミン、モノエタノールアミン等）、２級アミン（例えば、ジエチルアミン、エチレンジアミン等）、３級アミン（例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、イソプロピルエチルアミン、ピロリジン、ピペリジン等）、４級アンモニウム塩が挙げられる。中でも、有機アミンとしては、保存安定性の観点から、沸点が８０℃以上である有機アミンが好ましい。

保存安定性の観点から、中和剤としては、アルカリ金属の水酸化物又は有機アミンが好ましく、アルカリ金属の水酸化物又は沸点が８０℃以上である有機アミンがより好ましい。

沸点が８０℃以上である有機アミンとしては、例えば、エチレンジアミン（１１７℃）、トリエチルアミン（９０℃）、モノエタノールアミン（１７０℃）、トリエタノールアミン（２０８℃）、イソプロピルエチルアミン（１２７℃）、ピロリジン（８７℃）、及びピペリジン（１０６℃）が挙げられる。

[0098] 水溶性樹脂Ｘ１は、アニオン性基として、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩の少なくとも一方を含むことが好ましい。

この場合、カルボキシ基及びカルボキシ基の塩の合計に対するカルボキシ基の塩の割合（モル％；以下、中和度ともいう）は、好ましくは４０モル％以上であり、５０モル％以上が好ましく、６０モル％以上がより好ましく、８０モル％以上が更に好ましい。

また、中和度の上限は、１００モル％とすることができる。

[0099] 水溶性樹脂Ｘ１に含まれ得るアニオン性基は、アニオン性基を含む重合性モノマーを重合させること（及び、必要に応じ、中和剤によって中和すること）により水溶性樹脂Ｘ１の構造中に導入されてもよい。

即ち、水溶性樹脂Ｘ１は、アニオン性基を含む重合性モノマー由来の構造単位を含んでもよい。

アニオン性基を含む重合性モノマーとしては、（メタ）アクリル酸が特に好ましい。

[0100] 水溶性樹脂Ｘ１がアニオン性基を含む重合性モノマー（例えば、（メタ）アクリル酸）由来の構造単位を含む場合、アニオン性基を含む重合性モノマー由来の構造単位の含有量は、水溶性樹脂Ｘ１の全量に対して、５質量％～４０質量％が好ましく、８質量％～２０質量％がより好ましい。

[0101] 水溶性樹脂Ｘ１における環状構造は、芳香環及び脂肪族環の少なくとも一方を含むことが好ましく、芳香環を含むことがより好ましい。

水溶性樹脂Ｘ１は、環状構造を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。

[0102] 本開示において、芳香環とは、芳香族性をもつ環状不飽和環を意味する。

芳香環としては、例えば；

ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピレン環等の芳香族炭化水素環；及び

ピリジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾリル環、アクリドン環等の複素芳香族環が挙げられる。

中でも、芳香環は、芳香族炭化水素環であることが好ましい。

[0103] 水溶性樹脂Ｘ１における環状構造が芳香環を含む場合、芳香環は、芳香環を含む重合性モノマーの重合により、水溶性樹脂Ｘ１の構造中に導入され得る。

芳香環を含む重合性モノマーとしては、芳香環及びエチレン性不飽和二重結合を含む重合性モノマーが好ましく、芳香環を含むビニル重合性モノマーがより好ましい。

芳香環を含む重合性モノマーの例としては、スチレン、メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルピリジン、ジアリルフタレート、及び、芳香環を含む（メタ）アクリレート（例えば、ベンジルアクリレート、フェノキシエ

チルアクリレート等）が挙げられる。

[0104] 芳香環を含む重合性モノマーは、無置換でもよいし、置換基で置換された置換重合性モノマーでもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、カルボン酸基、及び水酸基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。

アルキル基としては、炭素数１～１２（好ましくは炭素数１～８）のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びヘキシル基が挙げられる。アルキル基は、無置換でもよいし、上記と同様の置換基を有していてもよい。

[0105] 水溶性樹脂Ｘ１に含まれ得る、芳香環を含む重合性モノマー由来の構造単位の具体例は、前述した顔料分散樹脂に含まれ得る、芳香環を含む重合性モノマー由来の構造単位の具体例と同様である。

[0106] 水溶性樹脂Ｘ１における環状構造（例えば芳香環）を含む重合性モノマー由来の構造単位の含有量は、水溶性樹脂Ｘ１の全量に対し、５０質量％～８５質量％が好ましく、６０質量％～８０質量％がより好ましい。

[0107] 水溶性樹脂Ｘ１は、（メタ）アクリル酸Ｃ１－３アルキルエステル〔即ち、アルキルエステル構造中のアルキル基の炭素数が１～３である（メタ）アクリル酸アルキルエステル〕に由来する構造単位と、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位と、環状構造を含む重合性モノマーに由来する構造単位と、を含むことが特に好ましい。

この態様における各構造単位の好ましい含有量は、それぞれ、前述したとおりである。

上記態様において、「（メタ）アクリル酸に由来する構造単位」の概念は、（メタ）アクリル酸の重合によって得られる構造単位（即ち、カルボキシ基を含む構造単位）と、（メタ）アクリル酸の重合及び中和によって得られる構造単位（即ち、カルボキシ基の塩を含む構造単位）（ここで、中和は、重合前に行っても重合後に行ってもよい）と、の両方を包含する。

[0108] 水溶性樹脂Ｘ１の重量平均分子量は、５，０００～１００，０００であることが好ましい。水溶性樹脂Ｘ１の重量平均分子量が上記範囲であると、画像のにじみ及びブロッキングがより抑制される。また、インクの吐出性により優れる。

水溶性樹脂Ｘ１の重量平均分子量としては、インクの吐出性の点で、１０，０００～８０，０００がより好ましく、１０，０００～３０，０００が更に好ましい。

[0109] －樹脂粒子－

樹脂成分（Ｘ）は、樹脂粒子を含んでいてもよい。

ここで、樹脂粒子は、樹脂からなる粒子である点で、顔料分散剤と区別される。

樹脂粒子を構成する樹脂としては、前述した通り、非水溶性樹脂が好ましい。

[0110] 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。

[0111] 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。

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。

[0112] 樹脂粒子は、アクリル樹脂粒子を含むことが好ましい。

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。

[0113] 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等に記載の公知の樹脂粒子を用いることができる。

[0114] 樹脂粒子を構成する樹脂の、重量平均分子量の好ましい範囲は、それぞれ、水溶性樹脂Ｘ１の、重量平均分子量の好ましい範囲と同様である。

[0115] ＜界面活性剤＞

本開示に係るインクは、界面活性剤を含有することが好ましい。界面活性剤の種類は特に限定されず、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、及びノニオン性界面活性剤のいずれであってもよい。また、界面活性剤としては、例えば、アクリル系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、及びシリコーン系界面活性剤が挙げられる。

[0116] 従来、例えば、第１のインクを用いてベタ画像を記録し、ベタ画像の上に、第２のインクを用いて線画像を記録する際に、線画像の滲みが発生する場合があった。これは、先に着弾した第１インクの動的表面張力がいったん低下した後に上昇することにより、後から着弾した第２のインクの動的表面張力よりも高くなるため、相対的に動的表面張力の低い第２インクが相対的に動的表面張力の高いインク第１インクに引き寄せられ、滲みが発生したと推測される。

[0117] 本開示に係るインクは、シリコーン系界面活性剤を含有することが好ましい。シリコーン系界面活性剤は界面活性能が高いため、乾燥が進行しても、界面活性能が失われにくく、動的表面張力が低下したまま維持される。よって、先に着弾した第１のインクと後から着弾した第２のインクとの間で動的

表面張力との差が小さくなるため、画像の滲みが抑制される。

[0118] シリコーン系界面活性剤とは、シロキサン構造を含む界面活性剤である。シリコーン系界面活性剤としては、例えば、ＢＹＫ－３０２、ＢＹＫ－３０７、ＢＹＫ－３３１、ＢＹＫ－３３３、ＢＹＫ－３４５、ＢＹＫ－３４７、ＢＹＫ－３４８、ＢＹＫ－３４９、ＢＹＫ－３７８、ＢＹＫ－３４００、ＢＹＫ－３４５０、ＢＹＫ－３４５１、ＢＹＫ－３４５５、及びＢＹＫ－３７６０（以上、ＢＹＫ社製）；並びに、ＫＦ－３５１Ａ、ＫＦ－３５２Ａ、ＫＦ－３５３、ＫＦ－３５４Ｌ、ＫＦ－３５５Ａ、ＫＦ－６１５Ａ、ＫＦ－９４５、ＫＦ－６４０、ＫＦ－６４２、ＫＦ－６４３、ＫＦ－６４４、ＫＦ－６０１１、ＫＦ－６０１２、ＫＦ－６０１５、ＫＦ－６０１７、及びＫＦ－６０２０（以上、信越化学工業社製）が挙げられる。

[0119] 界面活性剤の含有量は、インクの全量に対して、０．１質量％～５質量％であることが好ましく、０．５質量％～３質量％であることがより好ましい。

[0120] ＜添加剤＞

本開示に係るインクは、必要に応じて、共増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、褪色防止剤、導電性塩、塩基性化合物等の添加剤を含有してもよい。

[0121] ＜インクの物性＞

〔動的表面張力〕

本開示に係るインクは、１０ミリ秒時の動的表面張力が２８．０ｍＮ／ｍ～３８．０ｍＮ／ｍであり、３０．０ｍＮ／ｍ～３５．０ｍＮ／ｍであることが好ましい。

[0122] 本開示において、１０ミリ秒時の動的表面張力は、温度２３℃、相対湿度５５％の環境下、最大泡圧法によって測定される。１０ミリ秒時の動的表面張力は、例えば、バブルプレッシャー式動的表面張力計（製品名「ＢＰ１００」、ＫＲＵＳＳ社製）を用いて測定される。１０ミリ秒時の動的表面張力とは、インク中に挿入されたプローブ細管から気泡を連続的に吐出させ、プローブ細管の先端内で新しい界面が生成した時点（０ミリ秒）から最大泡圧

となるまでの時間が１０ミリ秒である時における最大泡圧から算出された表面張力のことをいう。

[0123] １０ミリ秒時の動的表面張力は、インク滴が記録媒体に着弾する瞬間の動的表面張力に最も近い値である。１０ミリ秒時の動的表面張力が３８．０ｍＮ／ｍ以下であると、記録媒体上にインク滴が拡がり、着弾干渉を抑制することができる。画像濃度のムラが生じにくく、粒状性により優れた画像を得ることができる。一方、１０ミリ秒時の動的表面張力が２８．０ｍＮ／ｍ以上であると、記録媒体上にインク滴が拡がりすぎず、滲みが抑制された画像が得られる。

[0124] 〔粘度〕

本開示に係るインクの粘度は、１．２ｍＰａ・ｓ～１５．０ｍＰａ・ｓであることが好ましく、２．０ｍＰａ・ｓ～１３．０ｍＰａ・ｓ以下であることがより好ましく、２．５ｍＰａ・ｓ～１０．０ｍＰａ・ｓ以下であることがさらに好ましい。

[0125] インクの粘度は、回転式粘度計、例えば、東機産業社製の製品名「ＶＩＳＣＯＭＥＴＥＲ　ＴＶ－２２」を用いて３０℃の温度下で測定される。

[0126] 〔ｐＨ〕

本開示に係るインクのｐＨは、インクの保存安定性の観点から、６．０～１１．０であることが好ましく、７．０～１０．０であることがより好ましく、７．０～９．０であることがさらに好ましい。

[0127] インクのｐＨは、ｐＨメータ、例えば、東亜ＤＤＫ社製の製品名「ＷＭ－５０ＥＧ」を用いて２５℃の温度下で測定される。

[0128] ［画像記録方法］

本開示に係る画像記録方法は、本開示に係るインクをインクジェット記録方式を用いて記録媒体上に付与して画像を記録する工程を含む。

また、本開示に係る画像記録方法は、必要に応じて、記録媒体に付与されたインク中の水、有機溶剤Ａ等の揮発成分を乾燥除去する工程（以下、「インク乾燥工程」ともいう。）等の他の工程をさらに有してもよい。

[0129]（記録媒体）

本開示に係る画像記録方法において用いられる記録媒体は、特に限定されず、例えば、一般のオフセット印刷などに用いられるいわゆる塗工紙が挙げられる。塗工紙は、セルロースを主体とした一般に表面処理されていない上質紙、中性紙等の表面にコート材を塗布してコート層を設けたものである。

[0130] 塗工紙は、一般に上市されているものであってもよい。例えば、塗工紙として、一般印刷用塗工紙を用いることができ、具体的には、王子製紙製の「ＯＫトップコート＋」、日本製紙社製の「オーロラコート」、「ユーライト」等のコート紙（Ａ２、Ｂ２）、及び三菱製紙社製の「特菱アート」等のアート紙（Ａ１）が挙げられる。

[0131] 記録媒体は、低吸水性記録媒体又は非吸水性記録媒体であってもよい。

本開示において、低吸水性記録媒体とは、水の吸収係数Ｋａが０．０５ｍＬ／ｍ^2・ｍｓ$^{1/2}$～０．５ｍＬ／ｍ^2・ｍｓ$^{1/2}$であるものをいい、０．１ｍＬ／ｍ^2・ｍｓ$^{1/2}$～０．４ｍＬ／ｍ^2・ｍｓ$^{1/2}$であることが好ましく、０．２ｍＬ／ｍ^2・ｍｓ$^{1/2}$～０．３ｍＬ／ｍ^2・ｍｓ$^{1/2}$であることがより好ましい。

また、非吸水性記録媒体とは、水の吸収係数Ｋａが０．０５ｍＬ／ｍ^2・ｍｓ$^{1/2}$未満であるものをいう。

水の吸収係数Ｋａは、ＪＡＰＡＮ　ＴＡＰＰＩ　紙パルプ試験方法Ｎｏ．５１：２０００（発行：紙パルプ技術協会）に記載されているものと同義であり、具体的には、吸収係数Ｋａは、自動走査吸液計ＫＭ５００Ｗｉｎ（熊谷理機社製）を用いて接触時間１００ｍｓと接触時間９００ｍｓにおける水の転移量の差から算出されるものである。

[0132] 非吸収性記録媒体は、樹脂基材であることが好ましい。樹脂基材としては、例えば、熱可塑性樹脂をシート状に成形した基材が挙げられる。

樹脂基材は、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、ポリイミドを含むことが好ましい。

樹脂基材は、透明な樹脂基材であってもよく、着色された樹脂基材であっ

てもよく、少なくとも一部に金属蒸着処理等がなされていてもよい。

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、印刷物の生産性の観点から、シート状の樹脂基材を巻き取ることによりロールが形成可能な樹脂基材であることがより好ましい。

[0133] （インクジェット記録方式）

インクジェット記録方式は、画像を記録し得る方式であれば特に限定されず、公知の方式を用いることができる。インクジェット記録方式としては、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、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（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、及び、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））方式が挙げられる。

[0134] インクジェット記録方式に用いるインクジェットヘッドとしては、短尺のシリアルヘッドを用い、ヘッドを基材の幅方向に走査させながら記録を行なうシャトル方式と、基材の１辺の全域に対応して記録素子が配列されているラインヘッドを用いたライン方式とが挙げられる。

[0135] ライン方式では、記録素子の配列方向と交差する方向に基材を走査させることで基材の全面にパターン形成を行なうことができ、短尺ヘッドを走査するキャリッジ等の搬送系が不要となる。また、ライン方式では、キャリッジの移動と基材との複雑な走査制御が不要になり、基材だけが移動するので、シャトル方式と比べて記録速度の高速化が実現できる。

[0136] インクジェットヘッドから吐出されるインクの打滴量は、１ｐＬ（ピコリットル）～１００ｐＬであることが好ましく、３ｐＬ～８０ｐＬであることがより好ましく、３ｐＬ～５０ｐＬであることがさらに好ましい。

実施例

[0137] 以下、実施例により本発明の実施形態を詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。

[0138] 実施例及び比較例において、シアンインク及びマゼンタインクを調製した。シアンインク及びマゼンタインクを調製するにあたり、あらかじめ、シアン顔料分散液、マゼンタ顔料分散液、及び水溶性樹脂の水溶液を調製した。

[0139] ＜シアン顔料分散液の調製＞

－樹脂分散剤Ｑ－１の合成－

メタクリル酸（１７２質量部）と、ベンジルメタクリレート（８２８質量部）と、イソプロパノール（３７５質量部）とを混合することにより、モノマー供給組成物を調製した。また、２，２－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）（２２．０５質量部）と、イソプロパノール（１８７．５質量部）とを混合することにより、開始剤供給組成物を調製した。

次に、イソプロパノール（１８７．５質量部）を窒素雰囲気下、８０℃に加温し、そこに、上記モノマー供給組成物及び上記開始剤供給組成物の混合物を２時間かけて滴下した。滴下終了後、得られた溶液を更に４時間、８０℃に保った後、２５℃まで冷却した。冷却後、溶媒を減圧除去することにより、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート共重合体を得た。共重合体は、重量平均分子量が約３０，０００であり、酸価が１１２ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0140] －シアン顔料分散液ＱＣ１の調製－

得られた共重合体（１５０質量部）中のメタクリル酸量の０．８当量を、水酸化カリウム水溶液を用いて中和した。その後、イオン交換水を加えて、樹脂分散剤の濃度が２５質量％となるように調整し、樹脂分散剤Ｑ－１の水溶液を得た。

樹脂分散剤Ｑ－１の水溶液（１２４質量部）と、ピグメントブルー１５：３（シアン顔料）（４８質量部）と、水（７５質量部）と、ジプロピレングリコール（３０質量部）とを混合し、ビーズミル（ビーズ径０．１ｍｍφ、ジルコニアビーズ）で分散することにより、シアン顔料が樹脂分散剤Ｑ－１によって分散された分散液（未架橋分散液）を得た。シアン顔料の顔料濃度は１５質量％であった。

この未架橋分散液（１３６質量部）に、架橋剤（製品名「Ｄｅｎａｃｏｌ ＥＸ－３２１」、ナガセケムテックス社製）（１．３質量部）と、ホウ酸水溶液（ホウ酸濃度：４質量％）（１４．３質量部）とを添加し、５０℃にて６時間半反応させた後、２５℃に冷却することにより、樹脂分散剤Ｑ－１が架橋剤によって架橋された。これにより、シアン顔料が架橋樹脂１によって分散された分散液（架橋分散液）を得た。なお、架橋樹脂１は、樹脂分散剤Ｑ－１の架橋体である。次に、得られた架橋分散液にイオン交換水を加え、撹拌型ウルトラホルダー（ＡＤＶＡＮＴＥＣ社製）及び限外ろ過フィルター（ＡＤＶＡＮＴＥＣ社製、分画分子量５万、Ｑ０５０００７６Ｅウルトラフィルター）を用いて限外ろ過を行った。架橋分散液中のジプロピレングリコール濃度が０．１質量％以下となるように精製した後、顔料濃度が１５質量％となるまで濃縮することにより、シアン顔料が架橋樹脂１によって分散されたシアン顔料分散液ＱＣ１（シアン顔料濃度１５質量％）を得た。

[0141] ＜マゼンタ顔料分散液の調製＞

ピグメントブルー１５：３（シアン顔料）を、同質量のピグメントレッド１２２（マゼンタ顔料）に変更したこと以外はシアン顔料分散液の調製と同様の操作を行い、マゼンタ顔料が架橋樹脂１によって分散されたマゼンタ顔料分散液ＱＭ１（顔料濃度１５質量％）を得た。

[0142] ＜水溶性樹脂〔ＭＡＡ／ＭＭＡ／ＩＢＯＭＡ〕の水溶液の調製＞

攪拌機、温度計、還流冷却管、及び窒素ガス導入管を備えた５００ミリリットル三口フラスコに、プロピレングリコール（３５ｇ）を仕込んで、窒素気流下で９０℃まで昇温した。ここに、重合開始剤であるジメチル－２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）（製品名「Ｖ－６０１」、富士フイルム和光純薬株式会社製）５．５５ｇ、メタクリル酸（ＭＡＡ）１０．７ｇ、メチルメタクリレート（ＭＭＡ）６９．３ｇ、イソボルニルメタクリレート（ＩＢＯＭＡ）２０．０ｇ、ドデシルメルカプタン１．６３ｇ、及びプロピレングリコール６５．００ｇを混合した混合溶液を、等速で２時間で滴下した。混合溶液の滴下完了後、１時間攪拌した。続いて、得られた反応

混合物に、Ｖ－６０１を１．８５ｇと、プロピレングリコール２４．６２ｇとを混合した混合溶液を加え、さらに１．５時間攪拌した。得られた反応混合物にプロピレングリコール１２０．２１ｇを添加した後、５０質量％水酸化ナトリウム水溶液８．５６ｇを滴下ロートで滴下し、水溶性樹脂〔ＭＡＡ／ＭＭＡ／ＩＢＯＭＡ〕の溶液（固形分濃度３０質量％）を得た。

[0143] 水溶性樹脂〔ＭＡＡ／ＭＭＡ／ＩＢＯＭＡ〕は、酸価が６０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、ＣｌｏｇＰ値が１．４０であり、重量平均分子量（Ｍｗ）が１５，０００であり、ガラス転移温度（Ｔｇ）が１２７℃であった。

[0144] ＜シアンインク＞

以下の成分を混合し、１μｍフィルターを用いて粗大粒子を除去することにより、シアンインクを得た。

・シアン顔料分散液ＱＣ１　…　シアン顔料濃度として３質量％となる量（架橋樹脂被覆シアン顔料の含有量として５．１質量％となる量）

・水溶性樹脂〔ＭＡＡ／ＭＭＡ／ＩＢＯＭＡ〕の水溶液　…　固形分濃度として４質量％となる量

・表４に示す各有機溶剤　…　表４に示す各含有量（質量％）

・表４に示す界面活性剤　…　表４に示す各含有量（質量％）

・水　…　合計で１００質量％となる残量

なお、表４に示す各有機溶剤とは、有機溶剤Ａ、有機溶剤Ｂ、及びその他の有機溶剤を意味する。表４に示す界面活性剤において、「シリコーン系」は、シリコーン系界面活性剤（製品名「ＢＹＫ－３４７」、ＢＹＫ社製）を意味する。「アセチレン系」は、アセチレン系界面活性剤（製品名「サーフィノール４２０」、日信化学工業社製）を意味する。

＜マゼンタインク＞

以下の成分を混合し、１μｍフィルターを用いて粗大粒子を除去することにより、マゼンタインクを得た。

・マゼンタ顔料分散液ＱＭ１　…　マゼンタ顔料濃度として５質量％となる量（架橋樹脂被覆マゼンタ顔料の含有量として８．５質量％となる量）

・水溶性樹脂〔ＭＡＡ／ＭＭＡ／ＩＢＯＭＡ〕　…　固形分濃度として４質量％となる量・表４に示す各有機溶剤　…　表４に示す各含有量（質量％）

・表４に示す界面活性剤　…　１質量％

・水　…　合計で１００質量％となる残量

[0145]　表４に示す有機溶剤Ａ、有機溶剤Ｂ、及びその他の有機溶剤の詳細は、以下のとおりである。

[0146]（有機溶剤Ａ）

有機溶剤Ａは、表面張力が２０．０ｍＮ／ｍ～２９．０ｍＮ／ｍであり、ＣｌｏｇＰ値が０．１～１．６であり、沸点が８０℃～１４０℃の有機溶剤である。

[0147]・１－ＢｕＯＨ：１－ブタノール

・３－ＰｅＯＨ：３－ペンタノール

・１－ＰｒＯＨ：１－プロパノール

・４－Ｍｅ－２－ＰｅＯＨ：４－メチル－２－ペンタノール

[0148]（有機溶剤Ｂ）

有機溶剤Ｂは、沸点が１５０℃～２５０℃の有機溶剤である。

[0149]・ＰＧ：プロピレングリコール

・１，２－ＢＤ：１，２－ブタンジオール

・ＤＥＧｍＥＥ：ジエチレングリコールモノエチルエーテル

[0150]（その他の有機溶剤）

その他の有機溶剤は、上記有機溶剤Ａ及び上記有機溶剤Ｂに該当しない有機溶剤である。

[0151]・ＩＰＡ：イソプロパノール

・ＥＧｍＥＥ：エチレングリコールモノエチルエーテル

・２－Ｅｔ－１－ＨｘＯＨ：２－エチル－１－ヘキサノール

・１，２－ＨＤ：１，２－ヘキサンジオール

・ＥｔＯＨ：エタノール

・ＥＧｍＭＥ：エチレングリコールモノメチルエーテル

・２－ピロリドン

・ＰＧｍＭＥ：プロピレングリコールモノメチルエーテル

・グリセリン

[0152] 表４中、種別の欄において、有機溶剤Ａに該当する場合には「Ａ」、有機溶剤Ｂに該当する場合には「Ｂ」、その他の有機溶剤に該当する場合には「その他」と記載した。「有機溶剤Ａの割合」は、有機溶剤Ａ及び有機溶剤Ｂの合計含有量に占める有機溶剤Ａの含有量の割合を意味する。

[0153] シアンインク及びマゼンタインクの１０ミリ秒（１０ｍｓ）時の動的表面張力は、温度２３℃、相対湿度５５％の環境下、最大泡圧法により、バブルプレッシャー式動的表面張力計（製品名「ＢＰ１００」、ＫＲＵＳＳ社製）を用いて測定した。測定結果を表４に示す。

[0154] 調製したシアンインク及びマゼンタインクを用いて、粒状性、滲み、吐出性、及び乾燥性の評価を行った。評価方法は、以下のとおりである。評価結果を表４に示す。

[0155] ＜粒状性＞

記録媒体としてコート紙（商品名「ＯＫトップコート＋」、王子製紙社製）上に、基材の移動方向に対して傾斜させて配置されたラインヘッド（リコー社製のプリンターヘッドＧＥＬＪＥＴ　ＧＸ５０００）を用い、解像度１２００×１２００ｄｐｉ（dots per inch）、吐出量２．６ｐＬ、記録デューティ８０％にて、調製したインクを付与し、画像記録を行った。得られた画像記録物の画像を目視で観察することにより、画像の粒状性を評価した。評価基準は以下のとおりである。３以上は、実用上許容できる範囲である。

５：画像全体にざらつきが見られず、均一であった。

４：画像にわずかに微小なざらつきが見られるが、全体としてはほぼ均一であった。

３：画像に微小なざらつきが見られた。

２：画像にざらつきが多く目立っていた。

１：画像に強い濃淡をもったざらつきが多く発生し、不均一であった。

[0156] ＜滲み＞

記録媒体として、コート紙（商品名「ＯＫトップコート＋」、王子製紙社製）を２枚準備した。１枚目の記録媒体上に、基材の移動方向に対して傾斜させて配置されたラインヘッド（リコー社製のプリンターヘッドＧＥＬＪＥＴ　ＧＸ５０００）を用い、調製したシアンインクを付与してシアンベタ画像を記録した。得られたシアンベタ画像上に、マゼンタインクを２５ｐｉｘｅｌの線幅画像状に付与してマゼンタ線幅画像を記録した。

また、２枚目の記録媒体上に、調製したマゼンタインクを付与してマゼンタベタ画像を記録した。得られたマゼンタベタ画像上に、シアンインクを２５ｐｉｘｅｌの線幅画像状に付与してシアン線幅画像を記録した。

シアンインク及びマゼンタインクはそれぞれ、シングルパス方式により、下記吐出条件で吐出した。

－吐出条件－

・ヘッド：１，２００ｄｐｉ（ｄｏｔ　ｐｅｒ　ｉｎｃｈ、１ｉｎｃｈ　＝　２．５４ｃｍ）／２０ｉｎｃｈ幅ピエゾフルラインヘッド

・吐出量：２．６ｐＬ

・駆動周波数：３０ｋＨｚ（記録媒体搬送速度６３５ｍｍ／ｓｅｃ）

シアンベタ画像上に記録されたマゼンタ線幅画像の線幅と、マゼンタベタ画像上に記録されたシアン線幅画像の線幅とを、マイクロスコープによって測定した。

マゼンタ線幅画像の線幅の測定結果と、１２００ｄｐｉ・２５ｐｉｘｅｌの理論上線幅５２９．２μｍと、の差（以下、「線幅差Ｍ」ともいう）を算出した。また、シアン線幅画像の線幅の測定結果と、１２００ｄｐｉ・２５ｐｉｘｅｌの理論上線幅５２９．２μｍと、の差（以下、「線幅差Ｃ」ともいう）を算出した。線幅差Ｍ及び線幅差Ｃに基づき、滲みを評価した。評価基準は以下のとおりである。

４：線幅差Ｍ及び線幅差Ｃのうち大きい方が２００μｍ未満であった。

３：線幅差Ｍ及び線幅差Ｃのうち大きい方が２００μｍ以上３００μｍ未満

であった。

２：線幅差Ｍ及び線幅差Ｃのうち大きい方が３００μｍ以上５００μｍ未満であった。

１：線幅差Ｍ及び線幅差Ｃのうち大きい方が５００μｍ以上であった。

[0157] ＜吐出性＞

記録媒体としてコート紙（商品名「ＯＫトップコート＋」、王子製紙社製）上に、基材の移動方向に対して傾斜させて配置されたラインヘッド（リコー社製のプリンターヘッドＧＥＬＪＥＴ　ＧＸ５０００）を用い、解像度１２００×１２００ｄｐｉ（dots per inch）、吐出量２．６ｐＬで、調製したインクを付与し、画像記録を行った。解像度１２００ｄｐｉ（ｄｏｔ　ｐｅｒ　ｉｎｃｈ）でベタ画像を１枚記録した。画像記録終了後、インクジェット記録装置を、温度２５℃、相対湿度５０％の環境下で１０分間放置した。１０分後、上記と同様に、ベタ画像を１枚記録した。この際、インクジェットヘッドにおける全ノズル数に対するインクが吐出されないノズルの数の割合（以下、「不吐ノズル率」ともいう）を算出した。不吐ノズル率に基づいて、インクの吐出性を評価した。評価基準は以下のとおりである。

５：上記不吐ノズル率が２０％未満である。

４：上記不吐ノズル率が２０％以上４０％未満である。

３：上記不吐ノズル率が４０％以上６０％未満である。

２：上記不吐ノズル率が６０％以上８０％未満である。

１：上記不吐ノズル率が８０％以上である。

[0158] ＜乾燥性＞

記録媒体としてコート紙（商品名「ＯＫトップコート＋」、王子製紙社製）上に、基材の移動方向に対して傾斜させて配置されたラインヘッド（リコー社製のプリンターヘッドＧＥＬＪＥＴ　ＧＸ５０００）を用い、調製したインクを付与し、画像記録を行った。解像度１２００ｄｐｉ（ｄｏｔ　ｐｅｒ　ｉｎｃｈ）でベタ画像を２枚記録した。２枚の画像記録物を、ベタ画像同士が接する向きで重ね合わせた。この状態で、２枚の画像記録物を、画像

記録物と同サイズの鉄板を用い、加重０．５ｋｇ／ｃｍ^2、温度３０℃、１分の条件で加圧し、ベタ画像同士を密着させた。２枚の画像記録物を剥がした後、ベタ画像の状態を目視で観察した。剥がれの際の音、及び、ベタ画像の状態に基づいて、乾燥性を評価した。評価基準は以下のとおりである。

５：ベタ画像の剥がれ及び転写が無く、かつ、剥がす際に音が生じない。

４：ベタ画像の剥がれ及び転写が無いが、剥がす際に音が生じる。

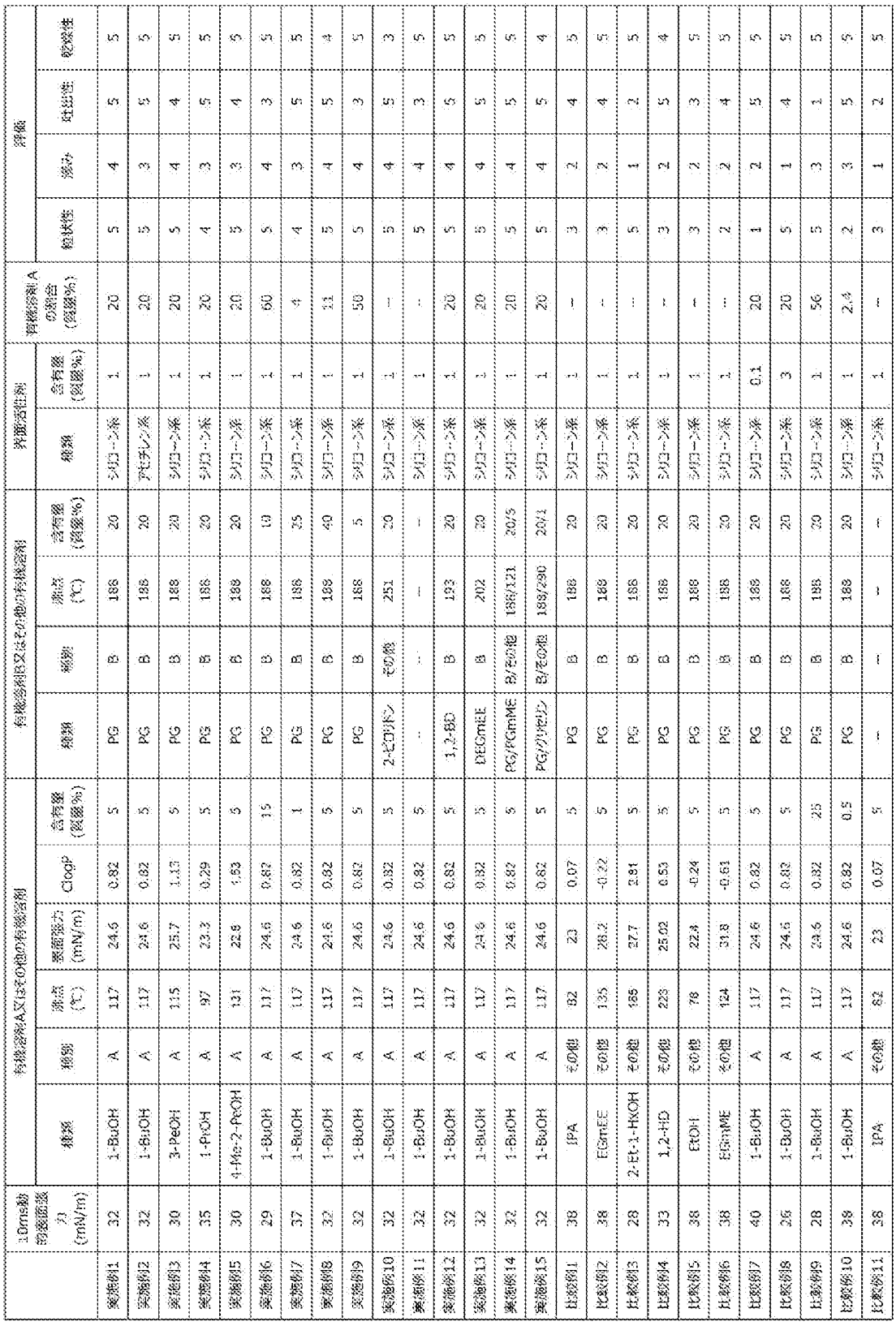
３：ベタ画像の剥がれが無いが、若干の転写（画像全体に対し２０面積%以下）が見られる。

２：ベタ画像の剥がれが無いが、転写（画像全体に対し２０面積%超）が見られる。

１：ベタ画像の大部分が剥がれる。

[0159]

[表4]



	1.0ms動的表面張力 (mN/m)	有機溶剤A又はその他の有機溶剤						有機溶剤B又はその他の有機溶剤					界面活性剤		有機溶剤Aの割合 (質量%)	評価			
		種類	種別	沸点 (℃)	表面張力 (mN/m)	ClogP	含有量 (質量%)	種類	種別	沸点 (℃)	含有量 (質量%)	種類	含有量 (質量%)		粒状性	浸み	吐出性	乾燥性
実施例1	32	1-BuOH	A	117	24.6	0.82	5	PG	B	188	20	シリコーン系	1	20	5	4	5	5
実施例2	32	1-BuOH	A	117	24.6	0.82	5	PG	B	188	20	アセチレン系	1	20	5	3	5	5
実施例3	30	3-PeOH	A	115	25.7	1.13	5	PG	B	188	20	シリコーン系	1	20	5	4	4	5
実施例4	35	1-PrOH	A	97	23.3	0.29	5	PG	B	188	20	シリコーン系	1	20	4	3	5	5
実施例5	30	4-Me-2-PeOH	A	131	22.8	1.53	5	PG	B	188	20	シリコーン系	1	20	5	3	4	5
実施例6	29	1-BuOH	A	117	24.6	0.82	15	PG	B	188	10	シリコーン系	1	60	5	4	3	5
実施例7	37	1-BuOH	A	117	24.6	0.82	1	PG	B	188	25	シリコーン系	1	4	4	3	5	5
実施例8	32	1-BuOH	A	117	24.6	0.82	5	PG	B	188	40	シリコーン系	1	11	5	4	5	4
実施例9	32	1-BuOH	A	117	24.6	0.82	5	PG	B	188	5	シリコーン系	1	50	5	4	3	5
実施例10	32	1-BuOH	A	117	24.6	0.82	5	2-EtOHN	その他	251	20	シリコーン系	1	—	5	4	5	3
実施例11	32	1-BuOH	A	117	24.6	0.82	5	--	--	--	--	シリコーン系	1	--	5	4	3	5
実施例12	32	1-BuOH	A	117	24.6	0.82	5	1,2-BD	B	193	20	シリコーン系	1	20	5	4	5	5
実施例13	32	1-BuOH	A	117	24.6	0.82	5	DEGmEE	B	202	20	シリコーン系	1	20	5	4	5	5
実施例14	32	1-BuOH	A	117	24.6	0.82	5	PG/PGmME	B/その他	188/121	20/5	シリコーン系	1	20	5	4	5	5
実施例15	32	1-BuOH	A	117	24.6	0.82	5	PG/グリセリン	B/その他	188/290	20/1	シリコーン系	1	20	5	4	5	4
比較例1	38	IPA	その他	82	23	0.07	5	PG	B	188	20	シリコーン系	1	—	3	2	4	5
比較例2	38	EGmEE	その他	135	28.2	-0.22	5	PG	B	188	20	シリコーン系	1	--	3	2	4	5
比較例3	28	2-Et-1-HxOH	その他	185	27.7	2.91	5	PG	B	188	20	シリコーン系	1	--	5	1	2	5
比較例4	33	1,2-HD	その他	223	25.02	0.53	5	PG	B	188	20	シリコーン系	1	--	3	2	5	4
比較例5	38	EtOH	その他	78	22.4	-0.24	5	PG	B	188	20	シリコーン系	1	—	3	2	3	5
比較例6	38	EGmME	その他	124	31.8	-0.61	5	PG	B	188	20	シリコーン系	1	--	2	2	4	5
比較例7	40	1-BuOH	A	117	24.6	0.82	5	PG	B	188	20	シリコーン系	0.1	20	1	2	5	5
比較例8	26	1-BuOH	A	117	24.6	0.82	5	PG	B	188	20	シリコーン系	3	20	5	1	4	5
比較例9	28	1-BuOH	A	117	24.6	0.82	25	PG	B	188	20	シリコーン系	1	56	5	3	1	5
比較例10	39	1-BuOH	A	117	24.6	0.82	0.5	PG	B	188	20	シリコーン系	1	2.4	2	3	5	5
比較例11	38	IPA	その他	82	23	0.07	5	--	--	--	--	シリコーン系	1	--	3	1	2	5

[0160] 表４に示すように、実施例１～実施例１５のインクは、水と、有機溶剤Ａ

と、を含み、有機溶剤Ａの含有量は、インクの全量に対して、１質量％～２０質量％であり、１０ミリ秒時の動的表面張力が２８．０ｍＮ／ｍ～３８．０ｍＮ／ｍであるため、吐出性に優れ、かつ、得られる画像は、粒状性に優れ、滲みが抑制されることが分かった。

[0161] 一方、比較例１～比較例６、及び比較例１１は、有機溶剤Ａが含まれないため、画像の滲みが確認された。

[0162] 比較例７では、１０ミリ秒時の動的表面張力が３８．０ｍＮ／ｍ超であるため、画像の粒状性に劣ることが分かった。

[0163] 比較例８では、１０ミリ秒時の動的表面張力が２８．０ｍＮ／ｍ未満であるため、画像の滲みが確認された。

[0164] 比較例９では、有機溶剤Ａの含有量が２０質量％超であるため、吐出性に劣ることが分かった。

[0165] 比較例１０では、有機溶剤Ａの含有量が１質量％未満であるため、画像の粒状性に劣ることが分かった。

[0166] 実施例１では、有機溶剤Ｂの含有量が１０質量％以上であるため、実施例９及び実施例１１と比較して、吐出性に優れることが分かった。

[0167] 実施例１では、有機溶剤Ｂの含有量が３５質量％以下であるため、実施例８と比較して、乾燥性に優れることが分かった。

[0168] 実施例１では、有機溶剤Ａ及び有機溶剤Ｂの合計含有量に占める有機溶剤Ａの含有量の割合が５質量％以上であるため、実施例７と比較して、画像の粒状性に優れ、滲みが抑制されることが分かった。

[0169] 実施例１では、有機溶剤Ａ及び有機溶剤Ｂの合計含有量に占める有機溶剤Ａの含有量の割合が５０質量％以下であるため、実施例６と比較して、吐出性に優れることが分かった。

[0170] 実施例１では、炭素数４又は５のモノアルコールが含まれるため、実施例４と比較して、画像の粒状性に優れ、滲みが抑制されることが分かった。また、実施例１では、実施例５と比較して、吐出性に優れ、かつ、画像の粒状性に優れることが分かった。

[0171] 実施例１では、直鎖状のモノアルコールが含まれるため、実施例３と比較して、吐出性に優れることが分かった。また、実施例１では、実施例５と比較して、吐出性に優れ、かつ、画像の粒状性に優れることが分かった。

[0172] 実施例１では、シリコーン系界面活性剤が含まれるため、実施例２と比較して、画像の滲みが抑制されることが分かった。

[0173] なお、２０２１年１１月１６日に出願された日本国特許出願２０２１－１８６５７８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。また、本明細書に記載された全ての文献、特許出願および技術規格は、個々の文献、特許出願、およ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、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 水と、

表面張力が２０．０ｍＮ／ｍ～２９．０ｍＮ／ｍであり、ＣｌｏｇＰ値が０．１０～１．６０であり、沸点が８０℃～１４０℃である有機溶剤Ａと、

を含み、

前記有機溶剤Ａの含有量は、インクジェットインクの全量に対して、１質量％～２０質量％であり、

１０ミリ秒時の動的表面張力が２８．０ｍＮ／ｍ～３８．０ｍＮ／ｍである、インクジェットインク。

[請求項2] 沸点が１５０℃～２５０℃である有機溶剤Ｂをさらに含み、

前記有機溶剤Ｂの含有量は、インクジェットインクの全量に対して、１０質量％～３５質量％である、請求項１に記載のインクジェットインク。

[請求項3] 前記有機溶剤Ａ及び前記有機溶剤Ｂの合計含有量に占める前記有機溶剤Ａの含有量の割合は、５質量％～５０質量％である、請求項２に記載のインクジェットインク。

[請求項4] 前記有機溶剤Ａは、炭素数４又は５のモノアルコールである、請求項１～請求項３のいずれか１項に記載のインクジェットインク。

[請求項5] 前記有機溶剤Ａは、直鎖状のモノアルコールである、請求項１～請求項４のいずれか１項に記載のインクジェットインク。

[請求項6] シリコーン系界面活性剤をさらに含む、請求項１～請求項５のいずれか１項に記載のインクジェットインク。

[請求項7] 基材上に、請求項１～請求項６のいずれか１項に記載のインクジェットインクをインクジェット記録方式を用いて記録媒体上に付与して画像を記録する工程を含む、画像記録方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/039170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 11/30(2014.01)i; ***B41M 5/00***(2006.01)i; ***B41J 2/01***(2006.01)i
FI: C09D11/30; B41M5/00 120; B41J2/01 501

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B41J2/01; C09D11/30; B41M5/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-188721 A (CANON INC) 02 September 2010 (2010-09-02) claims, paragraphs [0063]-[0072], [0089]-[0115], etc.	1-5, 7
Y	claims, paragraphs [0063]-[0072], [0089]-[0115], etc.	6
X	CN 106905769 A (QINGDAO AGRICULTURAL UNIVERSITY) 30 June 2017 (2017-06-30) claims, paragraphs [0004]-[0012], etc.	1-5, 7
Y	claims, paragraphs [0004]-[0012], etc.	6
Y	JP 2020-132802 A (SEIKO EPSON CORP) 31 August 2020 (2020-08-31) claims, paragraphs [0105]-[0107], [0200]-[0235], etc.	6
Y	JP 2021-021003 A (RICOH CO LTD) 18 February 2021 (2021-02-18) claims, paragraphs [0035]-[0036], [0079]-[0108], etc.	6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 December 2022	**10 January 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/039170

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2010-188721 A	02 September 2010	WO 2010/084893 A1 claims, p. 33, line 1 to p. 37, line 5, p. 44, line 5 to p. 55, line 21, etc. US 2011/0234667 A1	
CN 106905769 A	30 June 2017	(Family: none)	
JP 2020-132802 A	31 August 2020	US 2020/0270473 A1 claims, paragraphs [0118]-[0122], [0214]-[0272], etc.	
JP 2021-021003 A	18 February 2021	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/039170

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09D 11/30(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; B41J 2/01(2006.01)i
FI: C09D11/30; B41M5/00 120; B41J2/01 501

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B41J2/01; C09D11/30; B41M5/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2010-188721 A (キヤノン株式会社) 02.09.2010 (2010-09-02) 特許請求の範囲、段落[0063]-[0072], [0089]-[0115]等	1-5, 7
Y	特許請求の範囲、段落[0063]-[0072], [0089]-[0115]等	6
X	CN 106905769 A (QINGDAO AGRICULTURAL UNIVERSITY) 30.06.2017 (2017-06-30) 特許請求の範囲、段落[0004]-[0012]等	1-5, 7
Y	特許請求の範囲、段落[0004]-[0012]等	6
Y	JP 2020-132802 A (セイコーエプソン株式会社) 31.08.2020 (2020-08-31) 特許請求の範囲、段落[0105]-[0107], [0200]-[0235]等	6
Y	JP 2021-021003 A (株式会社リコー) 18.02.2021 (2021-02-18) 特許請求の範囲、段落[0035]-[0036], [0079]-[0108]等	6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
20.12.2022	10.01.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
井上　恵理 4Z 4767

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/039170

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2010-188721 A	02.09.2010	WO 2010/084893 A1 CLAIMS, 第３３ページ１行－第３７ページ５行、第４４ページ５行－第５５ページ２１行等 US 2011/0234667 A1	
CN 106905769 A	30.06.2017	（ファミリーなし）	
JP 2020-132802 A	31.08.2020	US 2020/0270473 A1 CLAIMS, 段落[0118]-[0122], [0214]-[0272]等	
JP 2021-021003 A	18.02.2021	（ファミリーなし）	