

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-51981

(P2012-51981A)

(43) 公開日 平成24年3月15日(2012.3.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09D 11/00 (2006.01)</b>	C09D 11/00	2C056
<b>B41M 5/00 (2006.01)</b>	B41M 5/00 E	2H186
<b>B41J 2/01 (2006.01)</b>	B41M 5/00 A	4J039
	B41J 3/04 1O1Y	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2010-194046 (P2010-194046)	(71) 出願人	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22年8月31日 (2010.8.31)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
		(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
		(72) 発明者	岡崎 秀一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	中川 光平 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		Fターム(参考)	2C056 EA04 EA13 EE17 FC02

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクセット及びインクジェット記録方法

(57) 【要約】

【課題】 画像の光沢均一性及び耐ガス性を高いレベルで両立することができるインクセットなどを提供すること。

【解決手段】 顔料、樹脂A及び樹脂Bを含有するインクと、樹脂Cを含有し、かつ、色材を含有しないクリアインクと、を少なくとも有するインクセットであって、顔料の含有量が0.9質量%以下であり、樹脂Aは顔料の分散に寄与する、酸価が120~220mg KOH/gの樹脂であり、かつ、樹脂Aの含有量が顔料の含有量に対して、0.1倍以上1.0倍以下であり、樹脂Bは顔料の分散に寄与しない、酸価が120~220mg KOH/gの水溶性樹脂であり、かつ、樹脂Bの含有量が顔料の含有量に対して、1.0倍以上15.0倍以下であり、樹脂Cは酸価が120mg KOH/g以上220mg KOH/g以下である樹脂微粒子であることを特徴とするインクセット。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

顔料、樹脂 A 及び樹脂 B を含有するインクと、樹脂 C を含有し、かつ、色材を含有しないクリアインクと、を少なくとも有する、インクジェット用のインクセットであって、  
インク全質量を基準とした前記顔料の含有量（質量％）が、0.9 質量％以下であり、  
前記樹脂 A は前記顔料の分散に相対的に寄与する、酸価が 120 mg KOH / g 以上 220 mg KOH / g 以下の樹脂であり、かつ、インク全質量を基準とした前記樹脂 A の含有量（質量％）が、前記顔料の含有量に対して、0.1 倍以上 1.0 倍以下であり、  
前記樹脂 B は前記顔料の分散に相対的に寄与しない、酸価が 120 mg KOH / g 以上 220 mg KOH / g 以下の水溶性樹脂であり、かつ、インク全質量を基準とした前記樹脂 B の含有量（質量％）が、前記顔料の含有量に対して、1.0 倍以上 15.0 倍以下であり、

10

前記樹脂 C は、酸価が 120 mg KOH / g 以上 220 mg KOH / g 以下である樹脂微粒子であることを特徴とするインクセット。

**【請求項 2】**

インクとクリアインクとを有するインクセットを用いて、記録媒体に画像を記録するインクジェット記録方法であって、

インクを用いて記録媒体に記録を行う工程（I）、及び、クリアインクを記録媒体に付与する工程（II）、を有し、

前記インク及び前記クリアインクとして、請求項 1 に記載のインクセットを構成するインク及びクリアインクを用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

20

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、インクセット及びインクジェット記録方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年、インクジェット記録方法に用いられるインクとして、画像の耐擦過性などの堅牢性を向上することができる顔料を色材として含有するインクが広く使用されるようになってきている。また、画像のハイトーン領域（明るい領域）における粒状感を低減するために、顔料の含有量が低いインク（いわゆる淡インク）も使用されるようになってきている。しかし、記録媒体として例えば光沢紙などに、淡インクを使用して記録されたハイトーン領域では、画像の光沢性が高くなるため、記録媒体の非記録部と記録部との光沢均一性が不十分であるという課題がある。

30

**【0003】**

画像の光沢均一性を向上するために、顔料を含有するインクに加えて、樹脂微粒子を含有するクリアインクを併用する記録方法が提案されている（特許文献 1）。また、分散樹脂を含有するカラーインクと、該分散樹脂と共通の分類に属する樹脂を含有するクリアインクとを併用する記録方法に関する提案もある（特許文献 2）。

**【0004】**

また、顔料インクを用いた場合、画像が記録された記録媒体の表面上には顔料が存在するが、顔料が樹脂などにより十分に保護されていないと、空気中のオゾンや窒素酸化物などの酸化性ガスとの接触により、画像が褪色するという課題もある。画像の耐ガス性の問題は、顔料の含有量が低い淡インクでは特に顕著である。

40

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開 2005 - 052984 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 286428 号公報

**【発明の概要】**

50

**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明者らは、淡インクを使用した場合に生じる、画像の光沢均一性や耐ガス性の低下という各課題を解決するために、上記特許文献1及び2に記載された技術を中心に検討を進めた。しかし、画像の光沢均一性及び耐ガス性を、近年要求される高いレベルで満たすものではないことがわかった。

**【0007】**

特許文献1に記載された樹脂微粒子を含有するクリアインクは、記録媒体上に効率的に樹脂層を設けることができ、記録部(画像)と非記録部の光沢均一性を改善できるが、樹脂微粒子を用いても顔料を十分に保護するのは難しく、耐ガス性は不十分であった。また、特許文献2に記載された記録方法では水溶性の樹脂を使用しているが、水溶性樹脂により画像の耐ガス性を向上するためには、インクが付与された後の記録媒体の表面上において水溶性樹脂を析出させ、顔料を保護する必要がある。しかし、析出しやすい水溶性樹脂は、記録媒体の表面上では析出により画像表面が凸凹となって光沢性を低下させることで、かえって非記録部と記録部との光沢均一性を低下させた。つまり、水溶性樹脂を用いる場合、画像の光沢均一性と耐ガス性はトレードオフの関係にある。

**【0008】**

したがって、本発明の目的は、画像の光沢均一性及び耐ガス性を高いレベルで両立することができるインクセット及びインクジェット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】****【0009】**

上記の目的は、以下の本発明によって解決される。すなわち、本発明にかかるインクセットは、顔料、樹脂A及び樹脂Bを含有するインクと、樹脂Cを含有し、かつ、色材を含有しないクリアインクと、を少なくとも有する、インクジェット用のインクセットであって、インク全質量を基準とした前記顔料の含有量(質量%)が、0.9質量%以下であり、前記樹脂Aは前記顔料の分散に相対的に寄与する、酸価が120mg KOH/g以上220mg KOH/g以下の樹脂であり、かつ、インク全質量を基準とした前記樹脂Aの含有量(質量%)が、前記顔料の含有量に対して、0.1倍以上1.0倍以下であり、

前記樹脂Bは前記顔料の分散に相対的に寄与しない、酸価が120mg KOH/g以上220mg KOH/g以下の水溶性樹脂であり、かつ、インク全質量を基準とした前記樹脂Bの含有量(質量%)が、前記顔料の含有量に対して、1.0倍以上15.0倍以下であり、前記樹脂Cは、酸価が120mg KOH/g以上220mg KOH/g以下である樹脂微粒子であることを特徴とする。

**【発明の効果】****【0010】**

本発明によれば、記録された画像の光沢均一性及び耐ガス性を高いレベルで両立することができるインクセット及びインクジェット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】**

以下に、本発明の好ましい実施の形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。なお、以下の記載において、(メタ)アクリルは、メタクリルとアクリルの一方又は両方を指すものとする。

**【0012】**

本発明者らは顔料の含有量が0.9質量%以下である淡インク(以下、「インク」と記載する)において、画像の光沢性を損なうことなく、耐ガス性を付与するための検討を行った。その結果、ある特定範囲の酸価を有する水溶性樹脂を、記録媒体の表面上に十分に存在させればよいことを見出した。しかし、記録媒体の表面上にこのような樹脂を十分に存在させるためには、顔料の分散に相対的に寄与する樹脂の他に、分散には相対的に寄与しない水溶性樹脂をインクに多く含有させる必要があり、インクジェット特性の面で好ましくないことがわかった。具体的には、各樹脂の酸価が120mg KOH/g以上220

10

20

30

40

50

mg KOH / g 以下であればよいものの、十分な画像の耐ガス性を得るためには、分散には相対的に寄与しない水溶性樹脂を顔料に対して質量比率で20倍以上使用することが必要であった。

【0013】

また、本発明者らは、非記録部（インクを付与していない領域）と記録部（インクで記録した領域）との両方に、樹脂を含有させたクリアインクを付与することで、光沢均一性を高める検討も行った。その結果、クリアインクに使用する樹脂は、インク中の顔料を分散させる樹脂と近い酸価を有し、粒子の形態である樹脂が適していることを見出した。しかし、このような樹脂微粒子を含有するインクを用いて記録した画像を観察したところ、樹脂微粒子を用いても顔料を十分に保護することができず、画像の耐ガス性は向上しないことがわかった。

10

【0014】

そこで、本発明者らがさらに検討を進めた結果、以下のインク及びクリアインクを有するインクセットという構成を見出した。まず、インクは、顔料の含有量が0.9質量%以下であり、顔料の分散に相対的に寄与する樹脂A、及び、顔料の分散に相対的に寄与しない樹脂Bを含有し、また、クリアインクは、樹脂微粒子である樹脂Cを含有するものとする。そして、各樹脂の酸価がいずれも120 mg KOH / g 以上220 mg KOH / g 以下であることで、分散には相対的に寄与しない樹脂Bを顔料に対して質量比率で15.0倍以下の使用量に抑えることができる。かかる構成により、インクジェット方式で記録される画像の光沢均一性及び耐ガス性を高いレベルで両立することが可能になることを見出した。

20

【0015】

上記構成により画像の光沢均一性及び耐ガス性を高いレベルで両立することができる理由を、本発明者らは以下のように推測している。インクジェット用の記録媒体の中でも、光沢紙に分類されるもののほとんどはその表面が酸性である。このような記録媒体に付与された液体中の樹脂は、記録媒体に含まれるカチオン性成分と反応することでその溶解性が低下し、記録媒体の表面上に析出する。

【0016】

カチオン性成分との反応による樹脂の溶解性低下の程度はその酸価に依存する。酸価が低い樹脂は分散安定性に寄与するアニオン性ユニットの割合が低く、カチオン性成分と反応したときの溶解性低下が速やかに起こり、記録媒体の表面上に析出しやすい。また、カチオン性成分との反応により分散安定性が低下した低酸価の樹脂は、凝集による液体の粘度上昇を引き起こすため、レベリング性も低下する。このため、酸価が低い樹脂は記録媒体の表面上に残りやすく、画像表面が凸凹となって光沢性を低下させる。本発明者らの検討の結果、酸価の酸価が120 mg KOH / g 未満であると、画像の光沢性が低下することがわかった。

30

【0017】

逆に、酸価が高い樹脂は、カチオン性成分と反応したときの溶解性低下が遅く、記録媒体へ浸透しやすい。このため、酸価が高い樹脂は記録媒体の表面上に存在する顔料の近傍に効率的に存在することができず、顔料を保護することもできないため、画像の耐ガス性が得られない。その一方で、酸価が高い樹脂は、低酸価の樹脂とは異なり、画像の光沢性を低下させることは少ない。

40

【0018】

しかし、顔料を分散させている樹脂の場合、前述の高酸価の樹脂とは異なる傾向を有することがある。顔料の分散樹脂は、たとえその酸価が高くても顔料粒子に吸着しているため、記録媒体に浸透せずに顔料の近傍に存在しやすい。ただし、顔料の粒子表面への分散樹脂の吸着量には限界があるため、樹脂成分として分散樹脂のみを含有するインクでは、記録した画像の顔料を十分に保護するのは困難と考えられる。

【0019】

樹脂微粒子は粒子の形態であるので、樹脂の酸価によらず記録媒体に浸透せず記録媒体

50

の表面上に効率的に存在することができる。上述の通り、酸価が低い樹脂がカチオン性成分と反応すると、その後クリアインクは固液分離を起こし、樹脂は造膜し、水性媒体は記録媒体に浸透する。これに対して、樹脂微粒子を含有するクリアインクは速やかに固液分離を起こし、樹脂の造膜と水性媒体の浸透が生じる。これは、樹脂が粒子の形態であるため、樹脂成分が溶解していないために粘度が低く、また、粒子の形態であるため水溶性樹脂のような反応を起こさなくても、固液分離が進むためである。このような理由から、樹脂微粒子を含有するクリアインクは、低酸価の樹脂を含有するクリアインクと比較して、より速やかに樹脂を記録媒体の表面上に存在させることができる。

#### 【0020】

さらに、樹脂微粒子の酸価が120mg KOH/g以上220mg KOH/g以下であることで、樹脂微粒子の凝集が抑えられ、画像表面を平滑にすることができる。このため、インクの前記録部にクリアインクを付与することでその部分の光沢性を調整することができる。しかし、樹脂微粒子は粒子の形態であるので、ガス透過性の低いような密な膜を形成することは困難であり、樹脂微粒子を多量に付与しても、画像の耐ガス性を向上させることはできない。

10

#### 【0021】

そして、本発明のインクセットを構成するインク及びクリアインクを用いて画像を記録すると、まず、クリアインク中の樹脂Cが速やかに記録媒体の表面上に樹脂微粒子の層を形成する。その後、樹脂Cによって細孔がふさがれた記録媒体の表面上にさらに樹脂Bが堆積し、膜を形成することで、高いレベルの光沢性を有する画像が得られる。さらに、顔料粒子の近傍には、ガス透過性の低い密な膜が形成され、顔料を保護することができるため、画像の耐ガス性も高いレベルで達成することができる。この際、各樹脂の酸価がいずれも120mg KOH/g以上220mg KOH/g以下であることにより、形成される膜が平滑なものとなる。これは、記録媒体の表面上で膜が形成される際に、各樹脂の特性が類似していることで、レベリング性が発揮されるためであると推測している。

20

#### 【0022】

##### <インクセット>

以下、本発明のインクセットの構成と、それに含まれるインク及びクリアインクに使用する各成分について説明する。本発明のインクセットは、顔料(含有量は0.9質量%以下)と複数種の樹脂を含有するインクと、樹脂微粒子を含有し、かつ、顔料や染料などの色材を含有しないクリアインクと、を少なくとも有するインクジェット用のインクセットである。

30

#### 【0023】

インクの色相は、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラック、レッド、グリーン、及びブルーなどのインクから1種又は2種以上を選択することができる。また、インクセットを構成するインクとして、顔料の含有量が0.9質量%以下であるインクと同じ色相を有し、顔料の含有量が異なる他のインクを用いてもよい。

#### 【0024】

クリアインクは、無色、乳白色、ないしは白色であることが好ましい。特に、純水で50倍(質量倍)に希釈したクリアインクの吸光スペクトルが、400nm乃至800nmの範囲においてピークを有さず、かつ、400nm乃至800nmの範囲におけるabs値が1.0以下であることが好ましい。

40

#### 【0025】

##### (インクに使用する複数種の樹脂)

本発明のインクセットを構成するインクには、樹脂A及び樹脂Bの複数種の樹脂を含有させる。以下、これらの各樹脂について説明する。

#### 【0026】

樹脂Aは顔料を分散するための樹脂分散剤として使用するものであり、それゆえに、樹脂Bと比較して顔料の分散に相対的に寄与するものである。そして、顔料の分散安定性を確保するため、インク全質量を基準とした樹脂Aの含有量A(質量%)は、顔料の含有量

50

Pに対して、0.1倍以上1.0倍以下、つまり、 $A/P$ が0.1以上1.0以下であることを要する。インク中の樹脂Aの含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、0.02質量%以上0.9質量%以下であることが好ましい。

**【0027】**

一方、顔料の分散は樹脂Aが担うため、樹脂Bは顔料の分散に寄与する必要はなく、それゆえに、樹脂Aと比較して顔料の分散に相対的に寄与しないものである。そして、画像の耐ガス性を向上するため、インク全質量を基準とした樹脂Bの含有量B(質量%)は、顔料の含有量Pに対して、1.0倍以上15.0倍以下、つまり、 $B/P$ が1.0以上15.0以下であることを要する。インク中の樹脂Bの含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、0.1質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。

10

**【0028】**

樹脂A及び樹脂Bの酸価はそれぞれ、120mg KOH/g以上220mg KOH/g以下であることが必要である。酸価が120mg KOH/g未満であると、樹脂は記録媒体に浸透しづらいため、その表面上に残るものの、記録媒体に含まれるカチオン性成分と反応した際の凝集力が強く、画像表面が凸凹となって光沢性が低下し、光沢均一性が得られない。また、酸価が220mg KOH/gを超えると、樹脂が記録媒体に浸透しやすいため、記録媒体の表面上に存在する顔料粒子を十分に被覆することができず、画像の耐ガス性が得られない。

**【0029】**

インク中の樹脂A及び樹脂Bの合計含有量 $A+B$ (質量%)は、インク全質量を基準として、0.15質量%以上10.9質量%以下であることが好ましい。また、インクの吐出安定性を十分に得るため、樹脂A及び樹脂Bの重量平均分子量はそれぞれ、5,000以上15,000以下、さらには6,000以上9,000以下であることが好ましい。

20

**【0030】**

インク中において、樹脂Bと比較して、樹脂Aが顔料の分散に相対的に寄与しているか否かは、以下の方法によって判定することができる。まず、インクを20,000rpmで2時間遠心分離を行い、顔料と樹脂分散剤を含む沈降分と、水溶性成分である上澄み分に分離を行う。次に、沈降分から、テトラヒドロフランなどの有機溶剤によりソックスレー抽出を行い、樹脂分散剤と顔料を分離する。このようにして得られた樹脂分散剤について、NMR測定により樹脂組成の分析を行うことで、顔料の分散に相対的に寄与している樹脂の種類を特定することができる。

30

**【0031】**

(クリアインクに使用する樹脂微粒子)

本発明のインクセットを構成するクリアインクには、樹脂Cとして樹脂微粒子を含有させる。クリアインク中の樹脂微粒子(固形分換算)の含有量(質量%)は、クリアインク全質量を基準として、0.1質量%以上15.0質量%以下、さらには0.5質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。

**【0032】**

樹脂Cの酸価は、120mg KOH/g以上220mg KOH/g以下であることが必要である。酸価が120mg KOH/g未満であると、記録媒体に含まれるカチオン性成分との反応した際の凝集力が強く、画像表面が凸凹となって光沢性が低下し、光沢均一性が得られない。また、酸価が220mg KOH/gを超えると、樹脂微粒子の凝集作用が非常に弱くなり、造膜に寄与する樹脂A及び樹脂Bを記録媒体表面上に存在させることができず、耐ガス性が得られない。

40

**【0033】**

本発明においては、記録媒体の細孔径よりも大きい粒子径を有している樹脂微粒子を用いることが好ましい。具体的には、樹脂微粒子の粒子径は、5nm以上400nm以下、さらには50nm以上200nm以下であることが好ましい。

**【0034】**

(各樹脂の構成ユニット)

50

本発明のインクセットにおいて使用する、上記で説明した3種の樹脂はいずれも特定の酸価を有する。したがって、必然的にアニオン性基を有するアニオン性樹脂であることになる。具体的には、アクリル酸系、アルケニルエーテル系、ピロリドン系、ウレタン系、ウレア系、アミド系、エステル系、カーボネート系、エーテル系、エポキシ系、アルコール系など、どのような樹脂としてもよい。ただし、所定の酸価となるようにアニオン性基を有するユニットを有していることを要する。

#### 【0035】

より具体的には、以下に挙げるような疎水性ユニット及び親水性ユニットを有する樹脂であることが好ましい。重合により樹脂を構成する疎水性ユニットとなるモノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族基含有モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ベンジルなどの(メタ)アクリル酸エステル類などが挙げられる。また、重合により樹脂を構成する親水性ユニットとなるモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸などのカルボキシ基を有するモノマー、スチレンスルホン酸、スルホン酸-2-プロピル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸-2-スルホン酸エチル、ブチル(メタ)アクリルアミドスルホン酸などのスルホン酸基を有するモノマー、(メタ)アクリル酸-2-ホスホン酸エチルなどのホスホン酸基を有するモノマーなどのアニオン性基を有するモノマーが挙げられる。さらに、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシ基を有するモノマー、エチレンオキサイド基を有するモノマー、(ポリ)ビニルアルコール、(ポリ)ビニルピロリドンなどのモノマーも使用することができる。

10

20

#### 【0036】

樹脂Aは顔料の分散に相対的に寄与し、また、樹脂Bは顔料の分散に相対的に寄与しないが、各樹脂にこのような作用を持たせるためには、以下のような構成が挙げられる。例えば、樹脂Aの酸価を樹脂Bよりも低くなる組み合わせとすることや、樹脂A及びBの酸価は同等程度とし、樹脂Aの疎水性ユニットを樹脂Bよりも疎水性が高くなる組み合わせとすることなどが挙げられる。したがって、このような関係となるように、樹脂A及び樹脂Bをそれぞれに構成するユニットを選択することが好ましい。もちろん、本発明はこれらの構成に限られるものではない。本発明で規定する酸価の範囲内の樹脂A及びBを使用すれば、顔料分散体を調製する際に使用する樹脂分散剤が顔料の分散に相対的に寄与し、インクの調製の際に使用する樹脂Bが顔料の分散に相対的に寄与しない場合が多いといえる。

30

#### 【0037】

また、樹脂Cは、例えば、疎水性ユニットが占める割合を多くした樹脂や、親水性ユニットのアニオン性基の中和率を低くした樹脂などとして、微粒子の形態であることを満たすように、樹脂Cを構成するユニットを選択することが好ましい。

#### 【0038】

(顔料)

インクに用いる色材は、カーボンブラックなどの無機顔料や有機顔料が挙げられ、インクジェット用のインクに使用可能ないずれの顔料も用いることができる。本発明のインクセットを構成するインクはいわゆる淡インクであるため、インク中の顔料の含有量(質量%)は、インク全質量を基準として、0.9質量%以下であることを要する。一方、顔料の含有量の下限は、0.01質量%以上、さらには0.1質量%以上であることが好ましい。

40

#### 【0039】

本発明においては、インク中における顔料の分散が、上述の樹脂Aの作用によるものでなければならない。樹脂Aにより顔料が分散されていることを満たせば、顔料の分散方式はどのようなものであってもよい。例えば、樹脂分散剤を顔料に物理吸着させて分散する方式、樹脂分散剤を顔料粒子の表面に化学的に結合させて分散する方式、顔料を内包した樹脂とするマイクロカプセルなどを利用することができる。複数の分散方式を併用してもよく、また、本発明の効果を損なわない限り、自己分散顔料などをさらに併用してもよい

50

。

## 【0040】

(水性媒体)

本発明のインクセットを構成するインク及びクリアインクには、水、又は、水及び水溶性有機溶剤の混合媒体である水性媒体を含有させることが好ましい。水としては脱イオン水を用いることが好ましい。また、水溶性有機溶剤としては、アルコール類、グリコール類、グリコールエーテル類、含窒素化合物類などのインクジェット用のインクに使用可能なものをいずれも用いることができ、1種又は2種以上を含有させることができる。インク又はクリアインク中の水溶性有機溶剤の含有量(質量%)は、そ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。また、インク又はクリアインク中の水の含有量(質量%)は、その全質量を基準として、50.0質量%以上97.0質量%以下であることが好ましい。

10

## 【0041】

(その他の成分)

本発明のインクセットを構成するインク及びクリアインクには、上記成分の他に、尿素やその誘導体、糖類やその誘導体、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの常温で固体の水溶性有機化合物を含有させてもよい。インク又はクリアインク中の常温で固体の水溶性有機化合物の含有量(質量%)は、その全質量を基準として、0.1質量%以上20.0質量%以下、さらには3.0質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。また、インク及びクリアインクには必要に応じて、pH調整剤、消泡剤、防錆剤、防腐剤、防黴剤、酸化防止剤、還元防止剤、キレート剤、界面活性剤、その他の樹脂などの種々の添加剤を含有させてもよい。

20

## 【0042】

&lt;インクジェット記録方法&gt;

本発明のインクジェット記録方法は、上記で説明した本発明のインクセットを構成するインクとクリアインクとを用いるインクジェット記録方法であって、以下の工程を有することを特徴とする。すなわち、インクを用いて記録媒体に記録を行う工程(I)、及び、クリアインクを記録媒体に付与する工程(II)、を有する。これらの工程(I)及び工程(II)は、例えば、工程(I)の後に工程(II)を行う場合、工程(II)の後に工程(I)を行う場合、さらにはこれらを組み合わせる場合などが考えられ、どのような順序で行ってもよい。本発明においては、上記工程(I)によりクリアインクが記録媒体に付与される領域と、上記工程(II)によりインクが記録媒体に付与される領域とが、少なくとも一部で重なるようにすることが特に好ましい。

30

## 【0043】

本発明においては、熱エネルギーを利用するインクジェット記録方法を好ましく用いることができる。本発明のインクジェット記録方法は、インク及びクリアインクをそれぞれ収容する収容部と、インク及びクリアインクをそれぞれ吐出するための記録ヘッドとを備えてなるインクジェット記録装置を用いて行うことが好ましい。しかし、装置の構成は特に制限はなく、公知のインクジェット記録装置をいずれも使用できる。

40

## 【実施例】

## 【0044】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、下記実施例によって限定されるものではない。なお、成分の使用量に関して「部」及び「%」と記載しているものは、特に断りのない限り質量基準である。

## 【0045】

&lt;顔料分散体の調製&gt;

顔料20.0部、樹脂水溶液(樹脂固形分の含有量:30.5%)32.8部、及び水47.2部を、0.3mm径のジルコニアビーズの充填率を80%としたビーズミルLMZ2(アシザワファインテック製)に入れ、回転数1,800rpmで5時間分散した。顔料としては、カーボンブラックMA-100(三菱化学製)を用い、樹脂水溶液に含ま

50

れる樹脂は、酸価 195 mg KOH / g のジオンクリル 61 J (BASF 製) である。その後、回転数 5,000 rpm で 30 分間遠心分離を行うことにより凝集成分を除去し、さらにイオン交換水で希釈することで、顔料の含有量が 15.0%、樹脂の含有量が 7.5% である顔料分散体 1 を得た。

【0046】

また、顔料の種類を C.I.ピグメントブルー 15:3、C.I.ピグメントレッド 122、C.I.ピグメントイエロー 74 (それぞれの商品名:トナーシアン BG、トナーマゼンタ E02、ハンザイエロー 5GX B、クラリアント製) に代えた。それ以外は顔料分散体 1 と同様の手順により、顔料の含有量がそれぞれ 15.0% である顔料分散体 2 ~ 4 を得た。

10

【0047】

<水溶性樹脂を含む樹脂水溶液の調製>

ジオンクリル 683 (BASF 製、酸価 160 mg KOH / g) 15.0 部、8 mol / L の水酸化カリウム水溶液 (キシダ化学製) 7.1 部、純水 77.9 部を混合し、ウォーターバスで 70 に加温し、樹脂を溶解した。このようにして、水溶性樹脂 1 を含み、該樹脂の含有量が 15.0% である樹脂水溶液 1 を得た。

【0048】

また、樹脂の種類をジオンクリル 690 (BASF 製、酸価 240 mg KOH / g) に代え、8 mol / L の水酸化カリウム水溶液を 10.7 部、純水を 74.3 部に変更した。それ以外は樹脂水溶液 1 と同様の手順により、水溶性樹脂 2 を含み、該樹脂の含有量が 15.0% である樹脂水溶液 2 を得た。また、樹脂の種類をジオンクリル 586 (BASF 製、酸価 108 mg KOH / g) に代え、8 mol / L の水酸化カリウム水溶液を 4.8 部、純水を 80.2 部に変更した。それ以外は樹脂水溶液 1 と同様の手順により、水溶性樹脂 3 を含み、該樹脂の含有量が 15.0% である樹脂水溶液 3 を得た。

20

【0049】

<樹脂微粒子を含む樹脂水分散液の調製>

攪拌機、還流冷却装置及び窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに 100.0 部の水を添加した後、反応系に窒素ガスを導入し、攪拌下で 80 に昇温させた。これとは別に、水 100.0 部及びラウリル硫酸ナトリウム (乳化剤) 1.0 部と、下記表 1 の左側に示す使用量 (単位:部) の各単量体とを混合し、乳化物を調製した。そして、上記のフラスコ中に、この乳化物と 5% の過硫酸カリウム水溶液 10.0 部を 3 時間かけて滴下した。エージングを 2 時間行った後、適量のイオン交換水で樹脂固形分を調整し、各樹脂微粒子を含有し、該樹脂の含有量が 25.0% である樹脂水分散液をそれぞれ得た。得られた各樹脂微粒子の酸価及び体積平均粒子径の値を下記表 1 の右側に示す。なお、表 1 中、2EHA は 2-エチルヘキシルアクリレート、MMA はメタクリル酸メチル、AA はアクリル酸をそれぞれ示す。

30

【0050】

【表 1】

表1:樹脂微粒子の合成に使用した成分と特性

	単量体の種類と使用量(部)			樹脂微粒子の特性	
	2EHA	MMA	AA	酸価 [mgKOH/g]	体積平均 粒子径[nm]
樹脂微粒子1	20.0	55.6	24.4	190	101
樹脂微粒子2	20.0	62.0	18.0	160	111
樹脂微粒子3	20.0	49.1	30.9	240	98
樹脂微粒子4	20.0	65.9	14.1	110	115

40

【0051】

<インクの調製>

下記表 2 に示す各成分 (単位:%) を混合し、十分に攪拌した後、ポアサイズが 1.2 μm であるメンブレンフィルター (HDCI フィルター; ポール製) にて加圧ろ過することにより各インクを調製した。なお、ジオンクリル 60 J (BASF 製) は酸価 215 mg KOH / g の水溶性樹脂を含み、樹脂固形分の含有量が 34.0% である水溶液、サーフィノール 440 はエアプロダクツ製のノニオン性界面活性剤である。

50

## 【 0 0 5 2 】

## 【 表 2 】

表2:インクの組成

	インクの番号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
顔料分散体1	2.0				2.0	2.0	2.0	2.0
顔料分散体2		2.0						
顔料分散体3			2.0					
顔料分散体4				2.0				
ジョンクリル60J	8.8	8.8	8.8	8.8				
水溶性樹脂1					20.0			
水溶性樹脂2						20.0		
水溶性樹脂3							20.0	
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
エチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
トリエチレングリコールモノアシルエーテル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
サーフィノール440	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
純水	68.2	68.2	68.2	68.2	57.0	57.0	57.0	77.0
顔料の含有量P[%]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
樹脂Aの含有量A[%]	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
樹脂Bの含有量B[%]	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	0.0
A/P[倍]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
B/P[倍]	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	0.0

10

## 【 0 0 5 3 】

## &lt; クリアインクの調製 &gt;

下記表3に示す各成分(単位:%)を混合し、十分に攪拌した後、ポアサイズが1.2 μmであるメンブレンフィルター(HDCIフィルター;ボール製)にて加圧ろ過することにより各クリアインクを調製した。なお、ジョンクリル61J(BASF製)は酸価195 mg KOH/gの水溶性樹脂を含み、樹脂固形分の含有量が30.5%である水溶液、サーフィノール440はエアプロダクツ製のノニオン性界面活性剤である。

20

## 【 0 0 5 4 】

このようにして得られた実施例の各クリアインクは無色、乳白色、ないしは白色であり、色材を含有しないものである。また、実施例の各クリアインクは、純水で50倍(質量倍)に希釈したクリアインクの吸光度を測定した際に、400 nm乃至800 nmの範囲においてピークを有さず、かつ400 nm乃至800 nmの範囲におけるabs値が1.0以下であった。なお、実施例の各クリアインクを記録媒体に付与した結果、これらのクリアインクはいずれも無色透明の膜を形成できるものであった。

## 【 0 0 5 5 】

## 【 表 3 】

表3:クリアインクの組成

	クリアインクの番号				
	1	2	3	4	5
樹脂微粒子1	3.0				
樹脂微粒子2		3.0			
樹脂微粒子3			3.0		
樹脂微粒子4				3.0	
ジョンクリル61J					3.0
グリセリン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
エチレングリコール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
トリエチレングリコールモノアシルエーテル	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
サーフィノール440	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
純水	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0

30

## 【 0 0 5 6 】

## &lt; 評価 &gt;

上記で得られたインク及びクリアインクをそれぞれ充填したインクカートリッジを、下記表4の左側に示すように組み合わせることでインクセットとした。そして、熱エネルギーの作用により液体の吐出を行うインクジェット記録装置(商品名:PIXUS Pro 9500;キヤノン製)のLMインクのポジションにインクを、また、Gインクのポジションにクリアインクを、それぞれセットした。この装置は、解像度が600 dpi x 600 dpiで、1/600 dpi x 1/600 dpiの単位領域に1滴当たりの質量が3.5 ngであるインク滴を8滴付与して記録した画像を、記録デューティが100%である画像と定義とするものである。この記録装置を用いて、記録媒体(キヤノン写真用紙・光沢ゴールド GL-101;キヤノン製)に、以下の画像1及び2の2種類の2 cm x 2 cmサイズのベタ画像を含むパターンを記録した。

40

## 【 0 0 5 7 】

画像1はインクとクリアインクを重ねた画像であり、インクとクリアインクとを同一の

50

画素に付与するようにしたうえで、インクの記録デューティを30%、クリアインクの記録デューティを20%として、8パス片方向でベタ画像の記録を行った。また、画像2はインクのみ、また、画像2は非記録部として記録媒体そのものとした。

【0058】

上記で得られた画像を常温で24時間保存した後、以下の各評価を行った。本発明においては、各評価項目の評価基準でA及びBを許容できるレベル、Cを許容できないレベルとした。

【0059】

(光沢均一性)

観察光源として蛍光灯を用い、照明角度45度、観察角度45度の条件で画像1及び2を目視で観察し、光沢性を比較することで、光沢均一性の評価を行った。評価基準は以下の通りである。評価結果を表4の右側に示した。

- A：画像1及び2の光沢性が同等であった
- B：画像1及び2の光沢性にはわずかに差があった
- C：画像1及び2の光沢性にはかなりの差があった。

【0060】

(耐ガス性)

オゾンウェザーメーター(OMS-HS;スガ試験機製)を用い、温度23℃、相対湿度50%の環境で、オゾン濃度×時間の値が2,000ppm・hrとなるように画像1をオゾンに曝露した。オゾン曝露前後における画像の濃度変化を目視で確認することで、耐ガス性の評価を行った。評価基準は以下の通りである。評価結果を表4の右側に示した。

- A：オゾン曝露前後の濃度変化がなかった
- B：オゾン曝露後の濃度がやや低下した
- C：オゾン曝露後の濃度がかなり低下した。

【0061】

【表4】

表4:インクセットの構成と評価結果

	インクセット		評価結果	
	インクの番号	クリアインクの番号	光沢均一性	耐ガス性
実施例	1	1	A	A
	2	1	A	A
	3	1	A	A
	4	1	A	A
	5	2	A	A
比較例	1	3	A	C
	2	4	B	C
	3	5	C	C
参考例	1	なし	C	C
	2	1	A	C

10

20

30

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H186 AB10 AB33 AB39 AB44 AB53 AB54 AB56 AB57 AB58 BA11  
DA12 FA08 FB11 FB14 FB15 FB16 FB17 FB22 FB25 FB29  
FB48 FB50 FB54 FB57  
4J039 AD06 AD09 AE04 AE05 AE06 AE07 BA04 BC07 BC09 BC12  
BC13 BE01 BE12 BE22 CA03 CA06 EA33 EA40 GA24