

(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2010-77259
(P2010-77259A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 9 D 11/00 (2006.01)	C O 9 D 11/00	2 C O 5 6
B 4 1 J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y	2 H 1 8 6
B 4 1 J 2/175 (2006.01)	B 4 1 J 3/04 1 O 2 Z	4 J O 3 9
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 E	
	B 4 1 M 5/00 A	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2008-246531 (P2008-246531)	(71) 出願人	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成20年9月25日 (2008.9.25)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	東條 薫 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

最終頁に続く

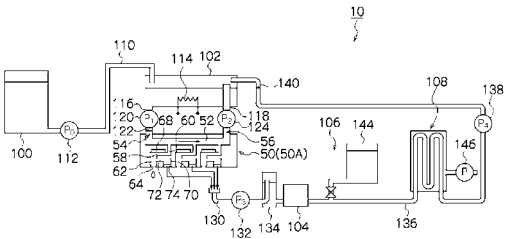
(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 インクの間欠吐出性に優れた画像形成方法を提供する。

【解決手段】 S P 値 2 7 . 5 以下の水溶性溶剤を 7 0 質量 % 以上含む (a) 水溶性溶剤、 (b) 色材、及び (c) 水を少なくとも含むインク組成物と、液滴が吐出されるノズル、複数のノズルと連通する圧力室、及び前記圧力室の壁面を変位させる圧電素子を含む複数の液滴吐出素子、前記複数の液滴吐出素子にそれぞれ供給路を介して連通する共通流路、及び前記複数の液滴吐出素子に還流路を介して連通する前記共通循環路とを有し、前記共通流路から前記複数の液滴吐出素子にインク組成物が供給され、前記共通循環路に循環するインク循環装置とを用いて、前記インク組成物を吐出して記録媒体に画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

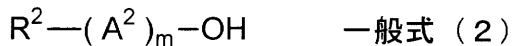
【請求項 1】

S P 値 2 7 . 5 以下の水溶性溶剤を 7 0 質量 % 以上含む (a) 水溶性溶剤、 (b) 色材、及び (c) 水を少なくとも含むインク組成物と、複数の液滴吐出素子、前記複数の液滴吐出素子にそれぞれ供給路を介して連通する共通流路及び前記複数の液滴吐出素子に還流路を介して連通する前記共通循環路を有し、前記共通流路から前記複数の液滴吐出素子にインク組成物が供給され、前記共通循環路に循環するインク循環装置を備えた画像形成装置とを用いて、前記インク組成物を吐出して記録媒体上に画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2】

前記 S P 値 2 7 . 5 以下の水溶性溶剤として、下記一般式 (1) で表される構造を有し、分子量が 1 0 0 ~ 2 1 0 である第 1 の水溶性有機溶剤と、下記一般式 (2) で表される構造を有し、分子量が 2 4 0 ~ 9 0 0 である第 2 の水溶性有機溶剤と、を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【化 1】

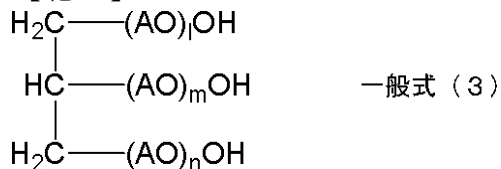


(式中、 R^1 は水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 A^1 はエチレンオキシ基およびプロピレンオキシ基から選ばれる少なくとも 1 種を表し、 n は 1 ~ 3 の整数を表す。 R^2 は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 3 ~ 1 2 の糖アルコールに由来する基を表し、 A^2 はエチレンオキシ基およびプロピレンオキシ基から選ばれる少なくとも 1 種を表し、 m は 3 ~ 2 0 の整数を表す。)

【請求項 3】

前記 S P 値 2 7 . 5 以下の水溶性溶剤が下記一般式 (3) で表される化合物を含むことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の画像形成方法。

【化 2】



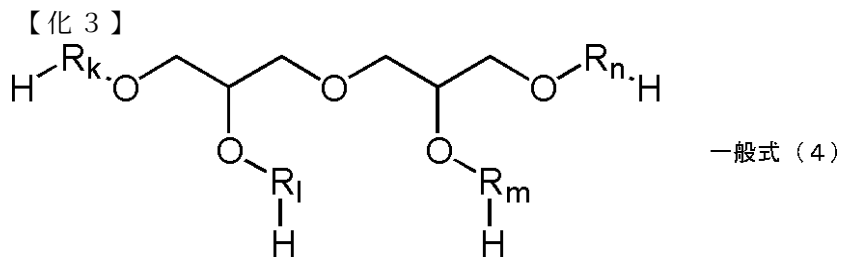
(式中、 l 、 m 、及び n は、それぞれ独立に、1 以上の整数で、かつ、 $l + m + n = 3 \sim 15$ を表す。 AO は、エチレンオキシ及び／又はプロピレンオキシを表す。)

【請求項 4】

前記一般式 (3) で表される化合物の AO がプロピレンオキシであることを特徴とする請求項 3 に記載の画像形成方法。

【請求項 5】

前記 S P 値 2 7 . 5 以下の水溶性溶剤が下記一般式 (4) で表される化合物を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。



(式中、Rは炭素数2～5のアルキレンオキシ基を表し、k、l、m、nはそれぞれアルキレンオキシ基の繰り返し数を示す整数を表し、 $k + l + m + n = 0 \sim 50$ である)

10

【請求項 6】

前記一般式 (4) で表される化合物の R がプロピレンオキシであることを特徴とする請求項 5 に記載の画像形成方法。

【請求項 7】

前記一般式 (2) で表される化合物が一般式 (3) 及び/又は一般式 (4) で表される化合物であることを特徴とする請求項 2～請求項 6 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 8】

前記第 1 の水溶性溶剤と前記第 2 の水溶性溶剤の重量比が 1 : 2～2 : 1 であること特徴とする請求項 2～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

20

【請求項 9】

前記 (a) 水溶性溶剤の総量が、インク組成物全質量の 10～30 質量%であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 10】

前記記録媒体が、原紙とカオリン及び/又は重炭酸カルシウムを含むコート層とを有する塗工紙であることを特徴とする請求項 1～請求項 9 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 11】

前記記録媒体が、アート紙、コート紙、軽量コート紙、又は微塗工紙であることを特徴とする請求項 10 に記載のインクジェット記録方法。

30

【請求項 12】

前記インク組成物は前記共通流路から前記供給路を介してノズルを有する前記複数の液滴吐出素子に供給され、前記ノズルから吐出されなかった前記インク組成物は前記還流路を介して前記共通循環路に循環することを特徴とする請求項 1～請求項 11 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 13】

前記共通流路と前記共通循環路の液体の圧力差を変化させることによって、前記インク組成物の供給量を制御することを特徴とする請求項 1～請求項 12 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【請求項 14】

40

前記インク循環装置の前記供給路が前記圧力室に接続され、前記還流路が前記圧力室と前記ノズルを連通するノズル流路に接続されることを特徴とする請求項 1～請求項 13 のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【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。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方法は、インクジェットヘッドに形成された多数のノズルからそれ

50

ぞれインク滴を打滴することによって記録を行うものであり、記録動作時の騒音が低く、ランニングコストが安く、多種多様な記録媒体に対して高品位な画像を記録できることなどから幅広く利用されている。

【0003】

インクジェット記録方法で記録する際の被記録媒体としては普通紙、コート紙、光沢紙、OHPシート、バックプリントフィルムなど様々なものが市販されているが、一般のオフィスでのビジネス用途では低価格の普通紙を用いることが多い。この際の要求特性としては通常要求される特性を満足しながら、紙に多くのインクを付与された際に生じるカール（紙が反る、丸まる）現象を緩和、抑制することが挙げられる。ここでは記録中のカールはもとより、記録後、水分が乾燥、蒸発して起こる記録後カールの緩和、抑制が重要になってくる。

10

【0004】

このカールの発生を緩和、抑制する方法として、従来からいくつかの方法が提案されている。例えば、特定の分子量の多価アルコールと、水溶性アミド化合物を含有するインクを用い、1滴あたりの液滴サイズ、単位面積あたりの打ち込み量を制御する印字方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

また、低極性の溶剤をインク全重量に対して30%以上含有させた水系インクを使用することでカールを抑制する方法が知られている（例えば、特許文献2参照）。

更に、カール防止剤として特定のアミド化合物を含むインクが提案されている（例えば、特許文献3参照）。

20

【0005】

一方、インクジェット記録方式では、インク中の溶媒が使用温湿度条件で揮発し易いインク（例えば、水を溶媒として用いたインク等）が用いられる場合、印刷中および印刷待機中に、ノズルからインク中の溶媒が揮発してノズル近傍のインクの溶媒濃度が低くなり、インク粘度が上昇するという現象が起きる。ノズル近傍のインク粘度が高くなると、ノズル内部での流体抵抗が大きくなり、吐出インク滴の飛翔体積や飛翔方向にばらつきが生じたり、吐出したりしなくなるなどの吐出不良を起こす。この結果、印刷媒体上のドット位置ずれやドット大きさの誤差、更にはドットの欠けを生じることもある。

【0006】

このような問題に対して、非吐出ノズルと吐出ノズルのインクを印刷中にも常時循環させ、ノズル近傍のインク溶媒の濃度低下を防止する技術が提案されている（例えば、特許文献4～7参照）。

30

【特許文献1】特開2004-209762号公報

【特許文献2】特開2007-152873号公報

【特許文献3】特開平9-176538号公報

【特許文献4】特開昭63-41152号公報

【特許文献5】特開平1-108056号公報

【特許文献6】特表2000-512233号公報

【特許文献7】特表2003-505281号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1に記載の方法では印字方法に大きな制約があり、実用上問題が起きる場合があった。また、特許文献2に記載のインクでは、インクの保存安定性が不十分であった。さらに特許文献3に記載のインクでは、インク吐出性が悪化する傾向があった。また、特許文献4～7では普通紙や塗工紙への印画における記録媒体のカールの抑制が十分ではなかった。

本発明は、インクの間欠吐出性に優れた画像形成方法を提供することを目的とし、該目的の達成を課題とする。

【課題を解決するための手段】

50

【0008】

< 1 >

S P 値 27.5 以下の水溶性溶剤を 70 質量%以上含む (a) 水溶性溶剤、(b) 色材、及び (c) 水を少なくとも含むインク組成物と、複数の液滴吐出素子、前記複数の液滴吐出素子にそれぞれ供給路を介して連通する共通流路及び前記複数の液滴吐出素子に還流路を介して連通する前記共通循環路を有し、前記共通流路から前記複数の液滴吐出素子にインク組成物が供給され、前記共通循環路に循環するインク循環装置を備えた画像形成装置とを用いて、前記インク組成物を吐出して記録媒体上に画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

10

< 2 >

前記 S P 値 27.5 以下の水溶性溶剤として、下記一般式 (1) で表される構造を有し、分子量が 100 ~ 210 である第 1 の水溶性有機溶剤と、下記一般式 (2) で表される構造を有し、分子量が 240 ~ 900 である第 2 の水溶性有機溶剤と、を含むことを特徴とする上記 < 1 > に記載の画像形成方法。

【0009】

【化 1】



20



【0010】

(式中、 R^1 は水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 A^1 はエチレンオキシ基およびプロピレンオキシ基から選ばれる少なくとも 1 種を表し、 n は 1 ~ 3 の整数を表す。 R^2 は水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、または炭素数 3 ~ 12 の糖アルコールに由来する基を表し、 A^2 はエチレンオキシ基およびプロピレンオキシ基から選ばれる少なくとも 1 種を表し、 m は 3 ~ 20 の整数を表す。)

【0011】

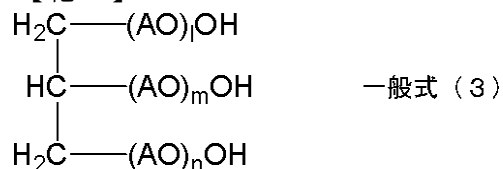
< 3 >

30

前記 S P 値 27.5 以下の水溶性溶剤が下記一般式 (3) で表される化合物を含むことを特徴とする上記 < 1 > または < 2 > に記載の画像形成方法。

【0012】

【化 2】



40

【0013】

(式中、 l 、 m 、及び n は、それぞれ独立に、1 以上の整数で、かつ、 $l + m + n = 3 \sim 15$ を表す。 AO は、エチレンオキシ及び／又はプロピレンオキシを表す。)

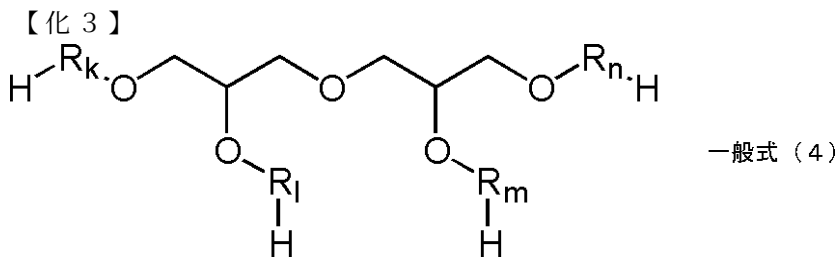
< 4 >

前記一般式 (3) で表される化合物の AO がプロピレンオキシであることを特徴とする上記 < 3 > に記載の画像形成方法。

< 5 >

前記 S P 値 27.5 以下の水溶性溶剤が下記一般式 (4) で表される化合物を含有することを特徴とする上記 < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 項に記載の画像形成方法。

【0014】



(式中、Rは炭素数2～5のアルキレンオキシ基を表し、k、l、m、nはそれぞれアルキレンオキシ基の繰り返し数を示す整数を表し、 $k + l + m + n = 0 \sim 50$ である)

10

【0015】

< 6 >

前記一般式(4)で表される化合物のRがプロピレンオキシであることを特徴とする上記< 5 >に記載の画像形成方法。

< 7 >

前記一般式(2)で表される化合物が一般式(3)及び/又は一般式(4)で表される化合物であることを特徴とする上記< 2 >～< 6 >のいずれか1項に記載の画像形成方法。

< 8 >

前記第1の水溶性溶剤と前記第2の水溶性溶剤の重量比が1：2～2：1であることとする上記< 2 >～< 7 >のいずれか1項に記載の画像形成方法。

20

< 9 >

前記(a)水溶性溶剤の総量が、インク組成物全質量の10～30質量%であることを特徴とする上記< 1 >～< 8 >のいずれか1項に記載の画像形成方法。

< 10 >

前記記録媒体が、原紙とカオリン及び/又は重炭酸カルシウムを含むコート層とを有する塗工紙であることを特徴とする< 1 >～< 9 >のいずれか1項に記載のインクジェット記録方法。

< 11 >

前記記録媒体が、アート紙、コート紙、軽量コート紙、又は微塗工紙であることを特徴とする< 10 >に記載のインクジェット記録方法。

30

< 12 >

前記インク組成物は前記共通流路から前記供給路を介してノズルを有する前記複数の液滴吐出素子に供給され、前記ノズルから吐出されなかった前記インク組成物は前記還流路を介して前記共通循環路に循環することを特徴とする上記< 1 >～< 11 >のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【0016】

< 13 >

前記共通流路と前記共通循環路の液体の圧力差を変化させることによって、前記インク組成物の供給量を制御することを特徴とする上記< 1 >～< 12 >のいずれか1項に記載の画像形成方法。

40

< 14 >

前記インク循環装置の前記供給路が前記圧力室に接続され、前記還流路が前記圧力室と前記ノズルを連通するノズル流路に接続されることを特徴とする上記< 1 >～< 13 >のいずれか1項のいずれか1項に記載の画像形成方法。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、間欠吐出性に優れた画像形成方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

50

本発明の画像形成方法は、SP値27.5以下の水溶性溶剤を70質量%以上含む（a）水溶性溶剤、（b）色材、及び（c）水を少なくとも含むインク組成物と、複数の液滴吐出素子、前記複数の液滴吐出素子にそれぞれ供給路を介して連通する共通流路及び前記複数の液滴吐出素子に還流路を介して連通する前記共通循環路とを有し、前記共通流路から前記複数の液滴吐出素子にインク組成物が供給され、前記共通循環路に循環するインク循環装置を備えた画像形成装置とを用いて、前記インク組成物を吐出して記録媒体上に画像を形成することを特徴とする。

本発明は前記構成とすることにより、インクの間欠吐出性、及び形成された画像のカールの発生の抑制可能な画像形成方法を提供することができる。更に、耐擦性においても優れた画像形成方法とすることができる。

10

【0019】

本発明におけるインク及び画像形成装置について以下に説明する。

【0020】

[インク]

本発明におけるインクは、SP値27.5以下の水溶性溶剤を70質量%以上含む（a）水溶性溶剤、（b）色材、及び（c）水を少なくとも含む。

本発明は、特定の水溶性溶剤を特定量以上含有することにより、カールの発生を顕著に抑制することができる。

本発明におけるインク（以下、インク組成物ともいう。）は、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。また、イエロー、マゼンタ、シアン色調インク以外のレッド、グリーン、ブルー、白色インクやいわゆる印刷分野における特色インク（例えば無色）等を用いることができる。

20

【0021】

（a）水溶性溶剤

本発明における水溶性溶剤は、SP値27.5以下の水溶性溶剤であれば、特に限定されず用いることができるが、中でも、下記の第1の水溶性有機溶剤と第2の水溶性有機溶剤を含むことが好ましい。

尚、本発明において水溶性溶剤又は水溶性有機溶剤とは、100gの水に対して5g以上溶解する溶剤又は有機溶剤を意味する。

30

【0022】

本発明におけるSP値は、溶媒の溶解度パラメーター（SP値）を意味し、分子凝集エネルギーの平方根で表される値である。SP値については、Polymer Handbook（Second Edition）第IV章 Solubility Parameter Valuesに記載があり、その値を本発明におけるSP値とした。また、単位は(MPa)^{1/2}であり、25℃における値を指す。

なお、データの記載がないものについては、R. F. Fedors, Polymer Engineering Science, 14, p147（1967）に記載の方法で計算した値を本発明におけるSP値とした。

40

【0023】

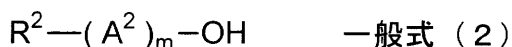
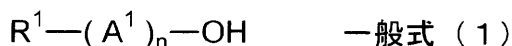
（第1及び第2の水溶性有機溶剤）

本発明における水溶性溶剤はその全溶剤中にSP値27.5以下の水溶性溶剤を70質量%以上含む必要があるが、前記SP値27.5以下の水溶性溶剤の中でも、分子量が100～210で下記一般式（1）で表される構造を有する第1の水溶性有機溶剤と、分子量が240～900で下記一般式（2）で表される構造を有する第2の水溶性有機溶剤とを含むことが好ましい態様である。

本発明において、前記2種の水溶性有機溶剤を含むことにより、インクジェット専用紙以外の普通紙、汎用コート紙等にインクジェット方式で画像記録した場合であっても、カールの発生を顕著に抑制し、インクの保存安定性、吐出安定性を向上させることができる

50

。
【0024】
【化4】



【0025】

10

一般式(1)において R^1 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)を表すが、カール抑制効果の観点から、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

【0026】

また、一般式(2)において R^2 は水素原子、炭素数1～4のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等)、または炭素数3～12の糖アルコールに由来する基を表すが、カール抑制効果の観点から、炭素数1～4のアルキル基または炭素数3～6の糖アルコールに由来する基であることが好ましい。

ここで糖アルコールに由来する基とは、糖アルコールから水酸基を少なくとも一つ取り除いて形成される基を意味する。糖アルコールから除かれる水酸基の位置は特に制限はなく、異なる位置から水酸基が取り除いて形成された2種以上の基からなる混合物であってもよい。また、2以上の水酸基が取り除かれた2価以上の基であってもよい。

20

【0027】

また、一般式(1)及び一般式(2)において A^1 および A^2 はエチレンオキシ基およびプロピレンオキシ基から選ばれる少なくとも1種を表す。 A^1 または A^2 において、エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基が合せて2以上ある場合、エチレンオキシ基またはプロピレンオキシ基のいずれかのみからなってもよく、エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の両方を含んでもよい。更に A^1 または A^2 がエチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の両方を含む場合、ブロック重合体であってもランダム重合体であってもよい。

30

更に一般式(2)において m は3～20の整数を表すが、インクの吐出安定性の観点から、3～12であることが好ましい。

【0028】

本発明における第1の水溶性有機溶剤の分子量は100～210であることが好ましく、120～190であることがより好ましい。分子量が100未満の場合、インクの保存安定性が低下する傾向となり、また分子量が210を超える場合、インクのカール抑制効果が低下する場合がある。

また、第2の水溶性有機溶剤の分子量は240～900であることが好ましく、250～800であることがより好ましい。分子量が900を超えるとインクの粘度が上昇する傾向となり、吐出安定性が低下したり、インクの保存安定性が低下したりする場合がある。また分子量が240未満の場合、吐出安定性が低下したり、インクの保存安定性が低下したりする場合がある。

40

尚、水溶性有機溶媒の分子量は、水溶性有機溶媒が単一の化合物からなる場合には構造式から算出される分子量を意味し、水溶性有機溶媒が複数の化合物の混合物である場合には数平均分子量を意味する。

【0029】

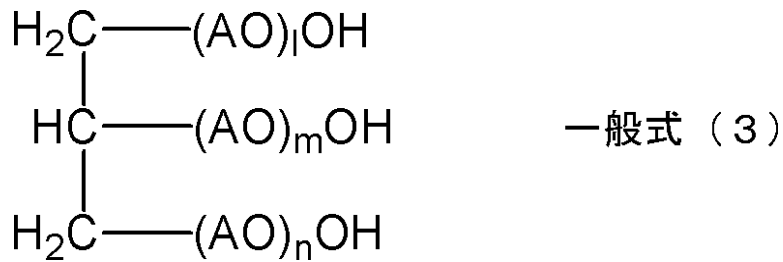
本発明における第2の水溶性有機溶剤である前記一般式(2)で表される化合物は、下記一般式(3)で表される化合物及び／又は一般式(4)であることが好ましい態様である。

まず、一般式(3)で表される化合物について以下に説明する。

50

【0030】

【化5】



【0031】

10

一般式(3)中、 l 、 m 、及び n は、それぞれ独立に、1以上の整数で、かつ、 $l+m+n=3\sim 15$ を表す。

$l+m+n$ が3未満だとカール抑制力が小さく、また15を超えると吐出性が悪化する。

上記の中でも、 $l+m+n$ が3~12が好ましく、3~10がより好ましい。

上記一般式(3)中、AOは、エチレンオキシ及び／又はプロピレンオキシを表すが、中でも、プロピレンオキシ基が好ましい。

前記(AO)_l、(AO)_m、及び(AO)_nの各AOはそれぞれ同一でも異なってもよい。

本発明において一般式(3)で表される水溶性有機溶剤は、カール抑制、保存安定性及び吐出安定性の観点から、AOはプロピレンオキシで、 $l+m+n$ が3~10であることが好ましい。

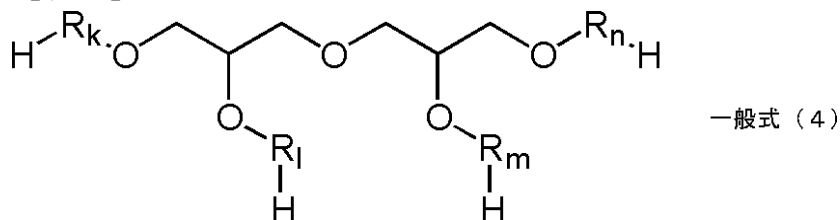
20

【0032】

続いて、一般式(4)で表される化合物について説明する。

【0033】

【化6】



30

【0034】

一般式(4)中、Rは炭素数2~5のアルキレンオキシ基を表すが、カール抑制の観点から、炭素数2~4のアルキレンオキシ基であることが好ましく、炭素数2~3のアルキレンオキシ基であることがより好ましい。

【0035】

また、 k 、 l 、 m 、 n はそれぞれアルキレンオキシ基の繰り返し数を示す整数を表わすが、 $k\sim n$ の総和($k+l+m+n$)は0~50である。 $k\sim n$ の総和としては、カール抑制と保存安定性の観点から、4~40であることが好ましい。

40

本発明において $k\sim n$ の総和が0であるとは、一般式(4)で表される水溶性有機溶剤が、ジグリセリンであることを意味する。また一般式(4)で表される水溶性有機溶剤において、 $k\sim n$ の総和が1であるとは、ジグリセリンの4つの水酸基のうちいずれか1つから水素原子が取り除かれてヒドロキシアルキル基が置換した水溶性有機溶剤であることを意味し、 $k\sim n$ の総和が2であるとは、ジグリセリンの4つの水酸基のうち2つから水素原子が取り除かれてヒドロキシアルキル基がそれぞれ置換した水溶性有機溶剤であるか、ジグリセリンの4つの水酸基のうち1つから水素原子が取り除かれてヒドロキシアルキルオキシアルキル基が置換した水溶性有機溶剤であることを意味する。

【0036】

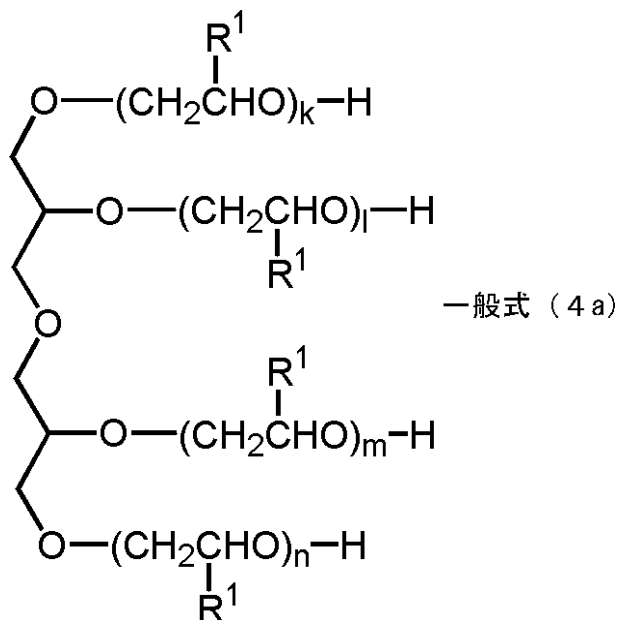
さらに本発明における一般式(4)で表される水溶性有機溶剤は下記一般式(4a)で

50

表される水溶性有機溶剤であることが好ましい。

【0037】

【化7】



10

【0038】

20

式中、 R^1 は水素原子または炭素数 1～3 のアルキル基を表し、 k 、 l 、 m 、 n はそれぞれ繰り返し数を示す整数を表わし、 $k + l + m + n = 0 \sim 50$ である。

本発明においては、カール抑制、保存安定性、および画像変形抑制の観点から、 R^1 が水素原子またはメチル基であって、 $k + l + m + n = 4 \sim 40$ であることが好ましい。

【0039】

一般式 (4) で表される水溶性有機溶剤のうち、 $k \sim n$ の総和が 1 以上の水溶性有機溶剤は、例えば、ジグリセリンの水酸基に酸化アルキレンを付加することで製造することができる。酸化アルキレンが付加する位置には特に制限はなく、ジグリセリンの 4 つの水酸基の全てに付加していても、一部にのみ付加していてもよい。

【0040】

30

本発明において一般式 (4) で表される水溶性有機溶剤は、カール抑制、保存安定性、および画像変形抑制の観点から、 R が炭素数 2～3 のアルキレンオキシ基であって、 k 、 l 、 m 、 n の総和が 4～40 であることが好ましい。

【0041】

本発明における第 1 の水溶性有機溶媒の具体例を以下に示すが本発明はこれに限定されるものではない。尚、SP 値を括弧内に示した。

ジエチレングリコールモノエチルエーテル (DEGmEE) (22.4)

ジエチレングリコールモノブチルエーテル (DEGmBE) (21.5)

ジエチレングリコールジエチルエーテル (DEGdEE) (16.8)

トリエチレングリコールモノブチルエーテル (TEGmBE) (21.1)

40

プロピレングリコールモノエチルエーテル (PGmEE) (22.3)

ジプロピレングリコール (DPG) (27.1)

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (DPGmME) (21.3)

トリプロピレングリコール (TPG) (24.7、例えば PP-200 (三洋化成工業 (株) 製))

ヘptaオキシプロピレングリコール (SP 値 21.2、例えば、PP-400 (三洋化成工業 (株) 製))、

1, 2-ヘキサンジオール (27.4) 等を挙げることができる。

【0042】

更に、本発明における第 2 の水溶性有機溶媒 (一般式 (2)～(4) で表される化合物

50

）の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、S P 値を括弧内に示した。

トリオキシプロピレングリセリルエーテル（26.4、例えばGP-250（三洋化成工業（株）製））

ヘキサオキシプロピレングリセリルエーテル（23.2、例えばGP-400（三洋化成工業（株）製））

ノナオキシプロピレングリセリルエーテル（S P 値21.7、例えば、GP-600（三洋化成工業（株）製））

ヘキサデカオキシプロピレングリセリルエーテル（20.2、例えばGP-1000（三洋化成工業（株）製））

ジオキシエチレンジオキシプロピレンブチルエーテル（20.1、例えば50HB-55（三洋化成工業（株）製））

ペンタオキシエチレンペンタオキシプロピレンブチルエーテル（19.7、例えば50HB-100（三洋化成工業（株）製））

デカオキシエチレンヘプタオキシプロピレンブチルエーテル（19.0、例えば50HB-260（三洋化成工業（株）製））

ドデカオキシエチレンドデカオキシプロピレンブチルエーテル（S P 値18.8、例えば、50HB-400（三洋化成工業（株）製））、

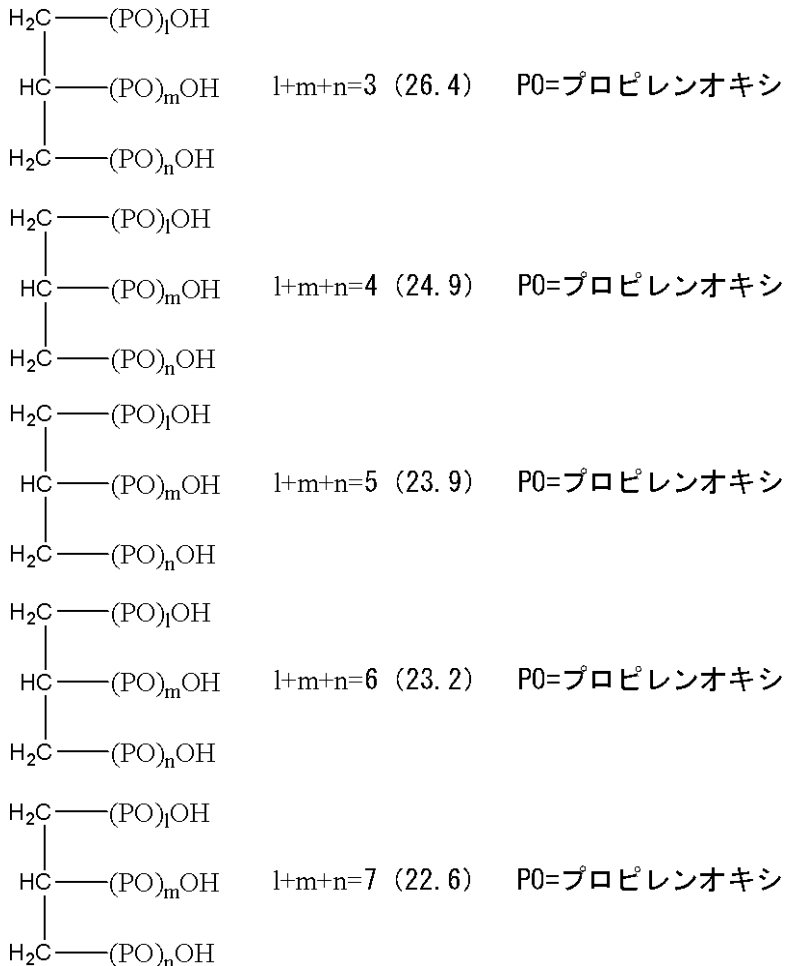
デカオキシエチレントリアコンタオキシプロピレンブチルエーテル（S P 値18.7、例えば、PE-62（三洋化成工業（株）製））、

ペンタコサオキシエチレントリアコンタオキシプロピレンブチルエーテル（S P 値18.8、例えば、PE-64（三洋化成工業（株）製））。

等を挙げることができる。

【0043】

【化8】



【0044】

ジグリセリン、阪本薬品工業社製のポリオキシプロピレンジグリセリルエーテル（SC-Pシリーズ）、ポリオキシエチレンジグリセリルエーテル（SC-Eシリーズ）等である、

POP（4）ジグリセリルエーテル（SP値26.1、例えばSC-P400（阪本薬品工業（株）製））、

POP（9）ジグリセリルエーテル（SP値22.7、例えばSC-P750（阪本薬品工業（株）製））、

POE（20）ジグリセリルエーテル（SP値22.4、例えばSC-E1000（阪本薬品工業（株）製））、

POE（40）ジグリセリルエーテル（SP値21.0、例えばSC-E2000（阪本薬品工業（株）製））

等を挙げることができる。

【0045】

本発明においては、カール抑制効果の観点から、第1の水溶性有機溶剤が、プロピ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、トリエチ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、およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルから選択される少なくとも1種であって、前記第2の水溶性有機溶剤が、プロピレンオキシ基の含有数が3～9であるポリオキシプロピレングリセリルエーテル、および、エチレンオキシ基の含有数とプロピレンオキシ基の含有数の和が3～20であるポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、第1の水溶性有機溶剤が、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、およびジプロピレングリコールから選択される少なくとも1種であって、前記第2の水溶性有機溶剤が、プロピレンオキシ基の含有数が3～6であるポリオキシプロピレングリセリルエーテル、および、エチレンオキシ基の含有数とプロピレンオキシ基の含有数の和が3～12であるポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

【0046】

本発明において、SP値が27.5以下の水溶性有機溶剤のSP値は、カール抑制効果の観点から、16～27.5であることが好ましく、18～26.5であることがより好ましい。

【0047】

また、本発明において、SP値が27.5以下の水溶性有機溶剤の含有率は、全水溶性有機溶剤に対して70質量%以上であるが、カール抑制効果の観点から、全水溶性有機溶剤に対して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い。前記含有率が70質量%未満の場合にはカール抑制効果が低下する。

【0048】

本発明において前記水溶性溶剤の総量は、インク全質量の1～40質量%であることがインク吐出安定性の観点から好ましく、5～30質量%であることがより好ましく、10～30質量%であることが更に好ましく、10～25質量%であることが更に好ましい。

また、前記第1の水溶性有機溶媒の含有量と第2の水溶性有機溶媒の含有量の質量比は1：2～2：1であるが、カール抑制効果の観点から、2：3～3：2であることが好ましく、1：1であることがより好ましい。

【0049】

本発明のインク組成物においては、SP値が27.5以下の水溶性有機溶剤に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、SP値が27.5を超える水溶性有機溶剤（以下、「第3の水溶性有機溶剤」ということがある）を更に含んでもよい。

第3の水溶性有機溶剤を含むことで、乾燥防止効果、湿潤効果または浸透促進効果を、より効果的に得ることができる。

【0050】

また参考のため、S P 値が 27.5 以上に該当する水溶性有機溶剤の例を S P 値と共に示す。

グリセリン (40.97)、ジエチレングリコール (DEG) (30.62)、トリエチレングリコール (TEG) (27.79)、トリメチロールプロパン (28.79)

【0051】

ここで乾燥防止効果、湿潤効果は、ノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止できる効果等を意味する。乾燥防止剤や湿潤剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。

また浸透促進効果は、インクを紙により良く浸透させる効果を意味し、水溶性有機溶剤が好適に使用される。

【0052】

本発明において第3の水溶性有機溶剤の例としては、グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール (DEG)、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、4-メチル-1, 2-ペンタンジオール等のアルカンジオール (多価アルコール類) ; グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等の糖類 ; 糖アルコール類 ; ヒアルロン酸類 ; 尿素類等のいわゆる固体湿潤剤 ; エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1~4のアルキルアルコール類 ; 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ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-isopropylエーテル、ジエチレングリコールモノ-isopropylエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、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-t-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-isopropylエーテル、ジプロピ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モノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-isopropylエーテルなどのグリコールエーテル類 ; 2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホラン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0053】

中でも乾燥防止剤や湿潤剤の目的としては、多価アルコール類が有用であり、例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、テトラエチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0054】

また浸透促進剤の目的としては、ポリオール化合物が好ましく、脂肪族ジオールとしては、例えば、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3, 3-ジメチル-

10

20

30

40

50

1, 2-ブタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジメチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオール、5-ヘキセン-1, 2-ジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオールなどが挙げられる。これらの中でも、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールが好ましい例として挙げることができる。

【0055】

本発明に使用される第3の水溶性有機溶剤は、単独で使用しても、2種類以上混合して使用してもよい。

本発明のインク組成物における全水溶性有機溶剤の含有量としては、インクの保存性と吐出性の観点から、インク組成物の全質量に対して、1~40質量%であることが好ましく、5~30質量%であることがより好ましく、10~25質量%であることが更に好ましい。

【0056】

本発明のインク組成物に使用される水の添加量は特に制限は無いが、好ましくは、10質量%以上99質量%以下であり、より好ましくは、30質量%以上80質量%以下である。更に好ましくは、50質量%以上70質量%以下である。

【0057】

[色材]

本発明におけるインク組成物は、少なくとも1種の色材（以下、「着色剤」ということがある）を含有する。前記色材としては、着色により画像を形成する機能を有するものであればよく、顔料や染料、着色微粒子を使用することができる。中でも水分散性顔料が好ましい。

【0058】

前記水分散性顔料の具体例として、下記(1)~(4)の顔料を挙げることができる。

(1) カプセル化顔料、即ち、ポリマー微粒子に顔料を含有させてなるポリマーエマルジョンであり、より詳しくは、親水性水不溶性の樹脂で顔料を被覆し顔料表面の樹脂層にて親水化することで顔料を水に分散したものである。

(2) 自己分散顔料、即ち、表面に少なくとも1種の親水基を有し、分散剤の不存在下で水分散性及び水溶性の少なくともいずれかを示す顔料、より詳しくは、主にカーボンブラックなどを表面酸化処理して親水化し、顔料単体が水に分散するようにしたものである。

(3) 樹脂分散顔料、即ち、重量平均分子量50,000以下の水溶性高分子化合物により分散された顔料である。

(4) 界面活性剤分散顔料、即ち、界面活性剤により分散された顔料である。

中でも好ましい例として、(1)カプセル化顔料と(2)自己分散顔料を挙げることができる。特に好ましい例として、(1)カプセル化顔料を挙げることができる。

【0059】

カプセル化顔料について詳述する。カプセル化顔料の樹脂は、限定されるものではないが、水と水溶性有機の混合溶媒中で自己分散能または溶解能を有し、かつアニオン性基（酸性）を有する高分子の化合物であるのが好ましい。この樹脂は、通常、数平均分子量が1,000~100,000範囲程度のものが好ましく、3,000~50,000範囲程度のものが特に好ましい。また、この樹脂は有機溶剤に溶解して溶液となるものが好ましい。樹脂の数平均分子量がこの範囲であることにより、顔料における被覆膜として、またはインク組成物における塗膜としての機能を十分に発揮することができる。樹脂は、アルカリ金属や有機アミンの塩の形で使用されることが好ましい。

【0060】

カプセル化顔料の樹脂の具体例としては、熱可塑性、熱硬化性あるいは変性のアクリル系、エポキシ系、ポリウレタン系、ポリエーテル系、ポリアミド系、不飽和ポリエステル系、フェノール系、シリコン系、フッ素系高分子化合物、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポ

10

20

30

40

50

リビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニル系、アルキド樹脂、フタル酸樹脂等のポリエステル系、メラミン樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アミノアルキド共縮合樹脂、ユリア樹脂、尿素樹脂等のアミノ系の材料、あるいはそれらの共重合体または混合物などのアニオン性基を有する材料などが挙げられる。

上記樹脂の中、アニオン性アクリル系樹脂は、例えば、アニオン性基を有するアクリルモノマー（以下、アニオン性基含有アクリルモノマーという）と、更に必要に応じてこれらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを溶媒中で重合して得られる。アニオン性基含有アクリルモノマーとしては、例えば、カルボキシ基、スルホン酸基、ホスホン基からなる群から選ばれる１個以上のアニオン性基を有するアクリルモノマーが挙げられ、これらの中でもカルボキシ基を有するアクリルモノマーが特に好ましい。

10

【0061】

カルボキシ基を有するアクリルモノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げられる。これらの中でもアクリル酸またはメタクリル酸が好ましい。

カプセル化顔料は、上記した成分を用いて、従来の物理的、化学的方法によって製造することができる。本発明の好ましい態様によれば、特開平９－１５１３４２号、特開平１０－１４００６５号、特開平１１－２０９６７２号、特開平１１－１７２１８０号、特開平１０－２５４４０号、または特開平１１－４３６３６号に開示されている方法によって製造することができる。

20

【0062】

本発明においては、色材が転相法によって分散されたカプセル化顔料（水分散性顔料）であることが好ましい。

前記転相法とは、例えば、自己分散能または溶解能を有する樹脂と顔料との混合溶融物を水に分散させる、自己分散化（転相乳化）方法をいう。ここで、混合溶融物とは、溶解せず混合した状態、また溶解して混合した状態、またはこれら両者の状態のいずれの状態をも含むものをいう。「転相法」のより具体的な製造方法は、特開平１０－１４００６５号に開示されているものと同様であってよい。

【0063】

本発明において、自己分散型顔料も好ましい例として挙げることができる。自己分散型顔料とは、顔料表面に多数の親水性官能基および／またはその塩（以降、分散性付与基という）を、直接またはアルキル基、アルキルエーテル基、アリール基等を介して間接的に結合させたもので、分散剤なしに水性媒体中に分散可能な顔料である。ここで「分散剤なしに水性媒体中に分散」とは、顔料を分散させるための分散剤を用いなくても水性媒体中に分散可能な状態をいう。

30

自己分散型顔料を着色剤として含有するインクは、通常顔料を分散させるために含有させる前述のような分散剤を含む必要が無いため、分散剤に起因する消泡性の低下による発泡がほとんど無く吐出安定性に優れるインクが調製しやすい。

自己分散型顔料の表面に結合される分散性付与基としては、 $-COOH$ 、 $-CO$ 、 $-OH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 及び第４級アンモニウム並びにそれらの塩が例示でき、これらは、原料となる顔料に物理的処理または化学的処理を施すことで、分散性付与基または分散性付与基を有する活性種を顔料の表面に結合（グラフト）させることによって製造される。前記物理的処理としては、例えば真空プラズマ処理等が例示できる。また前記化学的処理としては、例えば水中で酸化剤により顔料表面を酸化する湿式酸化法や、 p -アミノ安息香酸を顔料表面に結合させることによりフェニル基を介してカルボキシ基を結合させる方法等が例示できる。

40

本発明においては、次亜ハロゲン酸及び／または次亜ハロゲン酸塩による酸化処理、またはオゾンによる酸化処理により表面処理される自己分散型顔料を好ましい例として挙げることができる。自己分散型顔料としては市販品を利用することも可能であり、マイクロジェットCW-1（商品名；オリエント化学工業（株）製）、CAB-O-JET 200

50

、C A B-O-J E T 3 0 0（以上商品名；キャボット社製）等が例示できる。

【0064】

（顔料）

本発明において用いられる顔料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、有機顔料、無機顔料のいずれであってもよい。

前記有機顔料としては、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、アニリンブラック、などが挙げられる。これらの中でも、アゾ顔料、多環式顔料などがより好ましい。前記アゾ顔料としては、例えば、アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、などが挙げられる。前記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、キノフラロン顔料、などが挙げられる。前記染料キレートとしては、例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート、などが挙げられる。

前記無機顔料としては、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、カーボンブラック、などが挙げられる。これらの中でも、カーボンブラックが特に好ましい。なお、前記カーボンブラックとしては、例えば、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたものが挙げられる。

【0065】

黒色系のものとしては、カーボンブラックの具体例は、Raven 7000、Raven 5750、Raven 5250、Raven 5000 ULTRA II、Raven 3500、Raven 2000、Raven 1500、Raven 1250、Raven 1200、Raven 1190 ULTRA II、Raven 1170、Raven 1255、Raven 1080、Raven 1060、Raven 700（以上コロンビアン・カーボン社製）、Regal 400R、Regal 330R、Regal 660R、Mogul L、Black Pearls L、Monarch 700、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400（以上キャボット社製）、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black 18、Color Black FW200、Color Black S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Printex 140V、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4A、Special Black 4（以上デグッサ社製）、No. 25、No. 33、No. 40、No. 45、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2200B、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100（以上三菱化学社製）等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0066】

本発明において使用可能な有機顔料としては、イエローインクの顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、14C、16、17、24、34、35、37、42、53、55、65、73、74、75、81、83、93、95、97、98、100、101、104、108、109、110、114、117、120、128、129、138、150、151、153、154、155、180等が挙げられる。

【0067】

また、マゼンタインクの顔料としては、C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、48（Ca）、48（Mn）、48：2、48：3、48：4、49、49：1、50、51、52、52：2、

53:1、53、55、57 (Ca)、57:1、60、60:1、63:1、63:2、64、64:1、81、83、87、88、89、90、101 (ベンガラ)、104、105、106、108 (カドミウムレッド)、112、114、122 (キナクリドンマゼンタ)、123、146、149、163、166、168、170、172、177、178、179、184、185、190、193、202、209、219、269等、およびC. I. ピグメントバイオレット19が挙げられ、特に、C. I. ピグメントレッド122が好ましい。

【0068】

また、シアンインクの顔料としては、C. I. ピグメントブルー1、2、3、15、15:1、15:2、15:3、15:34、16、17:1、22、25、56、60、C. I. バットブルー4、60、63等が挙げられ、特に、C. I. ピグメントブルー15:3が好ましい。

上記の顔料は、単独種で使用してもよく、また上記した各群内もしくは各群間より複数種選択してこれらを組み合わせて使用してもよい。

【0069】

(分散剤)

本発明において、カプセル化顔料あるいは樹脂分散顔料で用いられる分散剤としては、ノニオン性化合物、アニオン性化合物、カチオン性化合物、両性化合物等が使用できる。

例えば、 α 、 β -エチレン性不飽和基を有するモノマーの共重合体等が挙げられる。 α 、 β -エチレン性不飽和基を有するモノマーの例としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、酢酸ビニル、酢酸アリル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、クロトン酸エステル、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、マレイン酸ジエステル、フマル酸、フマル酸モノエステル、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホン化ビニルナフタレン、ビニルアルコール、アクリルアミド、メタクリロキシエチルホスフェート、ビスメタクリロキシエチルホスフェート、メタクリロキシエチルフェニルアシドホスフェート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体、ビニルシクロヘキサン、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、芳香族基を置換してもよいアクリル酸アルキルエステル、アクリル酸フェニルエステル、芳香族基を置換してもよいメタクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸フェニルエステル、メタクリル酸シクロアルキルエステル、クロトン酸アルキルエステル、イタコン酸ジアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステル、ビニルアルコール、並びに上記化合物の誘導体等が挙げられる。

【0070】

上記 α 、 β -エチレン性不飽和基を有するモノマーの単独若しくは複数を共重合して得られる共重合体が高分子分散剤として使用される。具体的には、アクリル酸アルキルエステル-アクリル酸共重合体、メタクリル酸アルキルエステル-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸アルキルエステル-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸フェニルエステル-メタクリル酸、スチレン-メタクリル酸シクロヘキシルエステル-メタクリル酸共重合体、スチレン-スチレンスルホン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-メタクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

本発明における分散剤は、重量平均分子量で2,000~60,000のものが好ましい。本発明の分散剤は、顔料に対する添加量比率が、質量比で10%以上100%以下の範囲が好ましい。分散剤添加量としては、20%以上70%以下がより好ましく、更に好ましくは、40%以上50%以下である。

【0071】

本発明におけるインク組成物における色材の含有量としては、画像濃度と画像保存性の

観点から、0.1～15質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがより好ましい。

【0072】

[界面活性剤]

本発明におけるインク組成物は少なくとも1種の界面活性剤を含有することができる。界面活性剤の添加によってインク組成物の表面張力を調整することができる。界面活性剤としてはノニオン、カチオン、アニオン、ベタイン界面活性剤のいずれであってもよい。界面活性剤の添加量は、インクジェットで良好に打滴するために、本発明のインクの表面張力を20～60mN/mに調整する量が好ましく、より好ましくは20～45mN/m、更に好ましくは25～40mN/mに調整できる量である。

本発明における界面活性剤としては、分子内に親水部と疎水部を合わせ持つ構造を有する化合物等が有効に使用することができ、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤のいずれも使用することができる。更には、上記高分子物質（高分子分散剤）を界面活性剤としても使用することもできる。

【0073】

アニオン系界面活性剤の具体例としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、 α -オクチルフェノキシエチルポリオキシエチル硫酸ナトリウム塩等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

ノニオン性界面活性剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、 α -オクチルフェノキシエチルポリオキシエタノール、ノニルフェノキシエチルポリオキシエタノール等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

カチオン性界面活性剤としては、テトラアルキルアンモニウム塩、アルキルアミン塩、ベンザルコニウム塩、アルキルピリジウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられ、具体的には、例えば、ジヒドロキシエチルステアリルアミン、2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド、ステアラミドメチルピリジウムクロライド等が挙げられる。

本発明におけるインク組成物に添加する界面活性剤の量は、特に限定されるものではないが、1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは1～10質量%、更に好ましくは1～3質量%である。

【0074】

[ポリマー粒子]

本発明におけるインク組成物は、少なくとも1種のポリマー粒子を含有することができる。ポリマー粒子を含有することでインク定着性を向上させることができる。

本発明におけるポリマー粒子としては、例えば、熱可塑性、熱硬化性あるいは変性のアクリル系、エポキシ系、ポリウレタン系、ポリエーテル系、ポリアミド系、不飽和ポリエステル系、フェノール系、シリコーン系、又はフッ素系の樹脂、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、又はポリビニルブチラール等のポリビニル系樹脂、アルキド樹脂、フタル酸樹脂等のポリエステル系樹脂、メラミン樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アミノアルキド共縮合樹脂、ユリア樹脂、尿素樹脂等のアミノ系材料、あるいはそれらの共重合体又は混合物などのアニオン性基を有する樹脂の粒子が挙げられる。これらのうち、アニオン性のアクリル系樹脂は、例えば、アニオン性基を有するアクリルモノマー

(アニオン性基含有アクリルモノマー) 及び必要に応じて該アニオン性基含有アクリルモノマーと共重合可能な他のモノマーを溶媒中で重合して得られる。前記アニオン性基含有アクリルモノマーとしては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、及びホスホン基からなる群より選ばれる1以上を有するアクリルモノマーが挙げられ、中でもカルボキシル基を有するアクリルモノマー(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸等)が好ましく、特にアクリル酸又はメタクリル酸が好ましい。

【0075】

本発明におけるポリマー粒子としては、吐出安定性及び色材(特に顔料)を用いた場合の液安定性(特に分散安定性)の観点から、自己分散性ポリマー粒子が好ましく、カルボキシル基を有する自己分散性ポリマー粒子がより好ましい。自己分散性ポリマー粒子とは、他の界面活性剤の不存在下に、ポリマー自身が有する官能基(特に酸性基又はその塩)によって、水性媒体中で分散状態となり得る水不溶性ポリマーであって、遊離の乳化剤を含有しない水不溶性ポリマーの粒子を意味する。

10

【0076】

ここで分散状態とは、水性媒体中に水不溶性ポリマーが液体状態で分散された乳化状態(エマルジョン)、及び、水性媒体中に水不溶性ポリマーが固体状態で分散された分散状態(サスペンション)の両方の状態を含むものである。

本発明における水不溶性ポリマーにおいては、液体組成物としたときの凝集速度と定着性の観点から、水不溶性ポリマーが固体状態で分散された分散状態となりうる水不溶性ポリマーであることが好ましい。

20

【0077】

本発明における自己分散性ポリマー粒子の分散状態とは、水不溶性ポリマー30gを70gの有機溶媒(例えば、メチルエチルケトン)に溶解した溶液、該水不溶性ポリマーの塩生成基を100%中和できる中和剤(塩生成基がアニオン性であれば水酸化ナトリウム、カチオン性であれば酢酸)、及び水200gを混合、攪拌(装置:攪拌羽根付き攪拌装置、回転数200rpm、30分間、25℃)した後、該混合液から該有機溶媒を除去した後でも、分散状態が25℃で少なくとも1週間安定に存在することを目視で確認することができる状態をいう。

【0078】

また、水不溶性ポリマーとは、ポリマーを105℃で2時間乾燥させた後、25℃の水100g中に溶解させたときに、その溶解量が10g以下であるポリマーをいい、その溶解量が好ましくは5g以下、更に好ましくは1g以下である。前記溶解量は、水不溶性ポリマーの塩生成基の種類に応じて、水酸化ナトリウム又は酢酸で100%中和した時の溶解量である。

30

【0079】

前記水性媒体は、水を含んで構成され、必要に応じて親水性有機溶媒を含んでいてもよい。本発明においては、水と水に対して0.2質量%以下の親水性有機溶媒とから構成されることが好ましく、水から構成されることがより好ましい。

【0080】

前記水不溶性ポリマーの主鎖骨格としては、特に制限は無く、例えば、ビニルポリマー、縮合系ポリマー(エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、セルロース、ポリエーテル、ポリウレア、ポリイミド、ポリカーボネート等)を用いることができる。その中で、特にビニルポリマーが好ましい。

40

【0081】

ビニルポリマー及びビニルポリマーを構成するモノマーの好適な例としては、特開2001-181549号公報及び特開2002-88294号公報に記載されているものを挙げることができる。また、解離性基(あるいは解離性基に誘導できる置換基)を有する連鎖移動剤や重合開始剤、イニフーターを用いたビニルモノマーのラジカル重合や、開始剤或いは停止剤のどちらかに解離性基(あるいは解離性基に誘導できる置換基)を有す

50

る化合物を用いたイオン重合によって高分子鎖の末端に解離性基を導入したビニルポリマーも使用できる。

また、縮合系ポリマーと縮合系ポリマーを構成するモノマーの好適な例としては、特開 2001-247787 号公報に記載されているものを挙げるができる。

【0082】

本発明における自己分散性ポリマー粒子は、自己分散性の観点から、親水性の構成単位と芳香族基含有モノマーに由来する構成単位とを含む水不溶性ポリマーを含むことが好ましい。

【0083】

前記親水性の構成単位は、親水性基含有モノマーに由来するものであれば特に制限はなく、1種の親水性基含有モノマーに由来するものであっても、2種以上の親水性基含有モノマーに由来するものであってもよい。前記親水性基としては、特に制限はなく、解離性基であってもノニオン性親水性基であってもよい。

10

本発明において前記親水性基は、自己分散促進の観点、形成された乳化又は分散状態の安定性の観点から、解離性基であることが好ましく、アニオン性の解離基であることがより好ましい。前記解離性基としては、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基などが挙げられ、中でも、インク組成物を構成した場合の定着性の観点から、カルボキシル基が好ましい。

【0084】

本発明における親水性基含有モノマーは、自己分散性と凝集性の観点から、解離性基含有モノマーであることが好ましく、解離性基とエチレン性不飽和結合とを有する解離性基含有モノマーであることが好ましい。

20

解離性基含有モノマーとしては、例えば、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等が挙げられる。

【0085】

不飽和カルボン酸モノマーとして具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられる。不飽和スルホン酸モノマーとして具体的には、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル（メタ）アクリレート、ビス（3-スルホプロピル）-イタコン酸エステル等が挙げられる。不飽和リン酸モノマーとして具体的には、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス（メタクリロキシエチル）ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。

30

上記解離性基含有モノマーの中では、分散安定性、吐出安定性の観点から、不飽和カルボン酸モノマーが好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸がより好ましい。

【0086】

本発明における自己分散性ポリマー粒子は、自己分散性と処理液と接触したときの凝集速度の観点から、カルボキシル基を有するポリマーを含むことが好ましく、カルボキシル基を有し、酸価（mg KOH/g）が25～100であるポリマーを含むことがより好ましい。更に、前記酸価は、自己分散性と処理液と接触したときの凝集速度の観点から、25～80であることがより好ましく、30～65であることが特に好ましい。

40

特に、酸価は、25以上であると自己分散性の安定性が良好になり、100以下であると凝集性が向上する。

【0087】

前記芳香族基含有モノマーは、芳香族基と重合性基とを含む化合物であれば特に制限はない。前記芳香族基は芳香族炭化水素に由来する基であっても、芳香族複素環に由来する基であってもよい。本発明においては水性媒体中での粒子形状安定性の観点から、芳香族炭化水素に由来する芳香族基であることが好ましい。

また前記重合性基は、縮重合性の重合性基であっても、付加重合性の重合性基であって

50

もよい。本発明においては水性媒体中での粒子形状安定性の観点から、付加重合性の重合性基であることが好ましく、エチレン性不飽和結合を含む基であることがより好ましい。

【0088】

本発明における芳香族基含有モノマーは、芳香族炭化水素に由来する芳香族基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマーであることが好ましい。芳香族基含有モノマーは、1種単独でも、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0089】

前記芳香族基含有モノマーとしては、例えば、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、スチレン系モノマー等が挙げられる。中でも、ポリマー鎖の親水性と疎水性のバランスとインク定着性の観点から、芳香族基含有（メタ）アクリレートモノマーが好ましく、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、及びフェニル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも1種がより好ましく、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートが更に好ましい。

なお、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味する。

【0090】

本発明における自己分散性ポリマー粒子は、芳香族基含有（メタ）アクリレートモノマーに由来する構成単位を含み、その含有量が10質量%～95質量%であることが好ましい。芳香族基含有（メタ）アクリレートモノマーの含有量が10質量%～95質量%であることで、自己乳化又は分散状態の安定性が向上し、更にインク粘度の上昇を抑制することができる。

本発明においては、自己分散状態の安定性、芳香環同士の疎水性相互作用による水性媒体中での粒子形状の安定化、粒子の適度な疎水化による水溶性成分量の低下の観点から、15質量%～90質量%であることがより好ましく、15質量%～80質量%であることがより好ましく、25質量%～70質量%であることが特に好ましい。

【0091】

本発明における自己分散性ポリマー粒子は、例えば、芳香族基含有モノマーに由来する構成単位と、解離性基含有モノマーに由来する構成単位とを用いて構成することができる。更に、必要に応じて、その他の構成単位を更に含んでもよい。

【0092】

前記その他の構成単位を形成するモノマーとしては、前記芳香族基含有モノマーと解離性基含有モノマーと共重合可能なモノマーであれば特に制限はない。中でも、ポリマー骨格の柔軟性やガラス転移温度（T_g）制御の容易さの観点から、アルキル基含有モノマーであることが好ましい。

前記アルキル基含有モノマーとしては、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、イソプロピル（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、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等の水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート；N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシブチル（メタ）アクリルアミド等のN-ヒドロキシアルキル（メタ）アクリルアミド；N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-（n-, イソ）ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-メトキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-エトキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-（n-, イソ）ブトキシエチル（メタ）アクリルアミド等のN-アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド等が挙

げられる。

【0093】

本発明における自己分散性ポリマー粒子を構成する水不溶性ポリマーの分子量範囲は、重量平均分子量で、3000～20万であることが好ましく、5000～15万であることがより好ましく、10000～10万であることが更に好ましい。重量平均分子量を3000以上とすることで水溶性成分量を効果的に抑制することができる。また、重量平均分子量を20万以下とすることで、自己分散安定性を高めることができる。

【0094】

なお、重量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ（GPC）で測定される。GPCは、HLC-8020GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとして、TSK gel、Super Multipore HZ-H（東ソー（株）製、4.6mmID×15cm）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、条件としては、試料濃度を0.35/min、流速を0.35ml/min、サンプル注入量を10μl、測定温度を40℃とし、IR検出器を用いて行なう。また、検量線は、東ソー（株）製「標準試料TSK standard, polystyrene」：「F-40」、「F-20」、「F-4」、「F-1」、「A-5000」、「A-2500」、「A-1000」、「n-プロピルベンゼン」の8サンプルから作製する。

【0095】

本発明における自己分散性ポリマー粒子を構成する水不溶性ポリマーは、ポリマーの親疎水性制御の観点から、芳香族基含有（メタ）アクリレートモノマーに由来する構造単位（好ましくは、フェノキシエチル（メタ）アクリレートに由来する構造単位及び／又はベンジル（メタ）アクリレートに由来する構造単位）を共重合比率として自己分散性ポリマー粒子の全質量の15～80質量%を含むことが好ましい。

また、水不溶性ポリマーは、ポリマーの親疎水性制御の観点から、芳香族基含有（メタ）アクリレートモノマーに由来する構成単位を共重合比率として15～80質量%と、カルボキシル基含有モノマーに由来する構成単位と、アルキル基含有モノマーに由来する構成単位（好ましくは、（メタ）アクリル酸のアルキルエステルに由来する構造単位）とを含むことが好ましく、フェノキシエチル（メタ）アクリレートに由来する構造単位及び／又はベンジル（メタ）アクリレートに由来する構造単位を共重合比率として15～80質量%と、カルボキシル基含有モノマーに由来する構成単位と、アルキル基含有モノマーに由来する構成単位（好ましくは、（メタ）アクリル酸の炭素数1～4のアルキルエステルに由来する構造単位）とを含むことがより好ましく、更には加えて、酸価が25～100であって重量平均分子量が3000～20万であることが好ましく、酸価が25～95であって重量平均分子量が5000～15万であることがより好ましい。

【0096】

以下に、自己分散性ポリマー粒子を構成する水不溶性ポリマーの具体例として、例示化合物B-01～B-19を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、括弧内は共重合成分の質量比を表す。

【0097】

B-01：フェノキシエチルアクリレート／メチルメタクリレート／アクリル酸 共重合体（50／45／5）

B-02：フェノキシエチルアクリレート／ベンジルメタクリレート／イソブチルメタクリレート／メタクリル酸 共重合体（30／35／29／6）

B-03：フェノキシエチルメタクリレート／イソブチルメタクリレート／メタクリル酸 共重合体（50／44／6）

B-04：フェノキシエチルアクリレート／メチルメタクリレート／エチルアクリレート／アクリル酸 共重合体（30／55／10／5）

B-05：ベンジルメタクリレート／イソブチルメタクリレート／メタクリル酸 共重合体（35／59／6）

B-06：スチレン／フェノキシエチルアクリレート／メチルメタクリレート／アクリル

酸 共重合体 (10/50/35/5)

B-07: ベンジルアクリレート/メチルメタクリレート/アクリル酸 共重合体 (55/40/5)

B-08: フェノキシエチルメタクリレート/ベンジルアクリレート/メタクリル酸 共重合体 (45/47/8)

B-09: スチレン/フェノキシエチルアクリレート/ブチルメタクリレート/アクリル酸 共重合体 (5/48/40/7)

B-10: ベンジルメタクリレート/イソブチルメタクリレート/シクロヘキシルメタクリレート/メタクリル酸 共重合体 (35/30/30/5)

B-11: フェノキシエチルアクリレート/メチルメタクリレート/ブチルアクリレート/メタクリル酸 共重合体 (12/50/30/8)

B-12: ベンジルアクリレート/イソブチルメタクリレート/アクリル酸 共重合体 (93/2/5)

B-13: スチレン/フェノキシエチルメタクリレート/ブチルアクリレート/アクリル酸 共重合体 (50/5/20/25)

B-14: スチレン/ブチルアクリレート/アクリル酸 共重合体 (62/35/3)

B-15: メチルメタクリレート/フェノキシエチルアクリレート/アクリル酸 共重合体 (45/51/4)

B-16: メチルメタクリレート/フェノキシエチルアクリレート/アクリル酸 共重合体 (45/49/6)

B-17: メチルメタクリレート/フェノキシエチルアクリレート/アクリル酸 共重合体 (45/48/7)

B-18: メチルメタクリレート/フェノキシエチルアクリレート/アクリル酸 共重合体 (45/47/8)

B-19: メチルメタクリレート/フェノキシエチルアクリレート/アクリル酸 共重合体 (45/45/10)

【0098】

本発明における自己分散性ポリマー粒子を構成する水不溶性ポリマーの製造方法としては特に制限はなく、例えば、重合性界面活性剤の存在下に、乳化重合を行い、界面活性剤と水不溶性ポリマーとを共有結合させる方法、上記親水性基含有モノマーと芳香族基含有モノマーとを含むモノマー混合物を溶液重合法、塊状重合法等の公知の重合法により、共重合させる方法を挙げることができる。前記重合法の中でも、凝集速度とインク組成物としたときの打滴安定性の観点から、溶液重合法が好ましく、有機溶媒を用いた溶液重合法がより好ましい。

【0099】

本発明における自己分散性ポリマー粒子は、凝集速度の観点から、有機溶媒中で合成されたポリマーを含み、該ポリマーはカルボキシル基を有し、(好ましくは酸価が20~100であって)該ポリマーのカルボキシル基の一部又は全部は中和され、水を連続相とするポリマー分散物として調製されたものであることが好ましい。すなわち、本発明における自己分散性ポリマー粒子の製造は、有機溶媒中でポリマーを合成する工程と、前記ポリマーのカルボキシル基の少なくとも一部が中和された水性分散物とする分散工程とを設けて行なうことが好ましい。

【0100】

前記分散工程は、次の工程(1)及び工程(2)を含むことが好ましい。

工程(1): ポリマー(水不溶性ポリマー)、有機溶媒、中和剤、及び水性媒体を含有する混合物を、攪拌する工程

工程(2): 前記混合物から前記有機溶媒を除去する工程

【0101】

前記工程(1)は、まずポリマー(水不溶性ポリマー)を有機溶媒に溶解させ、次に中和剤と水性媒体を徐々に加えて混合、攪拌して分散体を得る処理であることが好ましい。

このように、有機溶媒中に溶解した水不溶性ポリマー溶液中に中和剤と水性媒体を添加することで、強いせん断力を必要とせずに、より保存安定性の高い粒径の自己分散性ポリマー粒子を得ることができる。

該混合物の攪拌方法に特に制限はなく、一般に用いられる混合攪拌装置や、必要に応じて超音波分散機や高圧ホモジナイザー等の分散機を用いることができる。

【0102】

有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒及びエーテル系溶媒が好ましく挙げられる。

アルコール系溶媒としては、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、t-ブタノール、エタノール等が挙げられる。ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。これらの溶媒の中では、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒とイソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒が好ましい。また、油系から水系への転相時への極性変化を穏和にする目的で、イソプロピルアルコールとメチルエチルケトンを併用することも好ましい。該溶剤を併用することで、凝集沈降や粒子同士の融着が無く、分散安定性の高い微粒径の自己分散性ポリマー粒子を得ることができる。

【0103】

中和剤は、解離性基の一部又は全部が中和され、自己分散性ポリマーが水中で安定した乳化又は分散状態を形成するために用いられる。本発明の自己分散性ポリマーが解離性基としてアニオン性の解離基（例えば、カルボキシル基）を有する場合、用いられる中和剤としては有機アミン化合物、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物等の塩基性化合物が挙げられる。有機アミン化合物の例としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチル-エタノールアミン、N,N-ジエチル-エタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等が挙げられる。アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。中でも、本発明の自己分散性ポリマー粒子の水中への分散安定化の観点から、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン、トリエタノールアミンが好ましい。

【0104】

これら塩基性化合物は、解離性基100モル%に対して、5～120モル%使用することが好ましく、10～110モル%であることがより好ましく、15～100モル%であることが更に好ましい。15モル%以上とすることで、水中での粒子の分散を安定化する効果が発現し、100モル%以下とすることで、水溶性成分を低下させる効果がある。

【0105】

前記工程（2）においては、前記工程（1）で得られた分散体から、減圧蒸留等の常法により有機溶剤を留去して水系へと転相することで自己分散性ポリマー粒子の水性分散物を得ることができる。得られた水性分散物中の有機溶媒は実質的に除去されており、有機溶媒の量は、好ましくは0.2質量%以下、更に好ましくは0.1質量%以下である。

【0106】

ポリマー粒子（特に自己分散性ポリマー粒子）の平均粒子径は、体積平均粒子径で10～400nmの範囲が好ましく、10～200nmの範囲がより好ましく、10～100nmの範囲が更に好ましく、特に好ましくは10～50nmの範囲である。10nm以上の平均粒子径であることで製造適性が向上する。また、400nm以下の平均粒径とすることで保存安定性が向上する。また、ポリマー粒子の粒径分布に関しては、特に制限はなく、広い粒径分布を持つもの又は単分散の粒径分布を持つもののいずれでもよい。また、

水不溶性粒子を2種以上混合して使用してもよい。

なお、ポリマー粒子の平均粒子径及び粒径分布は、ナノトラック粒度分布測定装置UPA-EX150（日機装（株）製）を用いて、動的光散乱法により体積平均粒径を測定することにより求められるものである。

【0107】

ポリマー粒子（特に自己分散性ポリマー粒子）の液体組成物中における含有量としては、画像の光沢性などの観点から、液体組成物に対して、1～30質量%であることが好ましく、5～15質量%であることがより好ましい。

ポリマー粒子（特に自己分散性ポリマー粒子）は、1種単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0108】

[その他成分]

本発明におけるインク組成物は、その他の添加剤を含有してもよい。その他の添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、褪色防止剤、防黴剤、pH調整剤、防錆剤、酸化防止剤、乳化安定剤、防腐剤、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。

【0109】

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ニッケル錯塩系紫外線吸収剤、などが挙げられる。

【0110】

褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。

【0111】

防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、ソルビン酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウムなどが挙げられる。これらはインク中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0112】

pH調整剤としては、調合されるインク組成物に悪影響を及ぼさずにpHを所望の値に調整できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アルコールアミン類（例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオールなど）、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）、アンモニウム水酸化物（例えば、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物）、ホスホニウム水酸化物、アルカリ金属炭酸塩などが挙げられる。

【0113】

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどが挙げられる。

【0114】

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤（ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む）、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、りん系酸化防止剤などが挙げられる。

【0115】

キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン

10

20

30

40

50

五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0116】

本発明におけるインク組成物の粘度としては、インク組成物の付与をインクジェット方式で行う場合、打滴安定性と凝集速度の観点から、 $1 \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲が好ましく、 $1 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲がより好ましく、 $2 \sim 15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲がさらに好ましく、 $2 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲が特に好ましい。

インク組成物の粘度は、例えば、ブルックフィールド粘度計を用いて測定することができる。

【0117】

[反応液]

本発明において、上記インク組成物と接触することで凝集体の形成が可能な反応液（以下、「処理液」ともいう。）を上記インク組成物と共に用いることができる。特に、本発明の画像形成方法において、インク組成物を付与する前にインクジェット記録媒体に予め付与することにより、反応液とインク組成物とを接触させて、インクの凝集体形成を高速に行うことができる。

前記反応液のインクジェット記録媒体への付与は、インク組成物付与の前後のいずれにおいても可能である。

本発明において、反応液のpHは、インク組成物の凝集速度の観点から、 $1 \sim 6$ であることが好ましく、 $2 \sim 5$ であることがより好ましく、 $3 \sim 5$ であることがさらに好ましい。本発明における処理液は、酸性化合物の少なくとも1種を含んで構成することができる。酸性化合物としては、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、硫酸基、スルホン酸基、スルフィン酸基またはカルボキシル基を有する化合物、あるいはその塩を使用することができる。中でも、水性インク組成物の凝集速度の観点から、リン酸基またはカルボキシル基を有する化合物であることがより好ましく、カルボキシル基を有する化合物であることがさらに好ましい。

【0118】

本発明におけるカルボキシル基を有する化合物としては、ポリアクリル酸、酢酸、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、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、スルホン酸、オルトリン酸、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、若しくはこれらの化合物の誘導体、又はこれらの塩等の中から選ばれることが好ましい。これらの化合物は、1種類で使用されてもよく、2種類以上併用されてもよい。

【0119】

本発明における処理液は、上記酸性化合物に加えて、水系溶媒（例えば、水）を更に含んで構成することができる。

処理液の酸性化合物の含有量としては、凝集効果の観点から、処理液の全質量に対して、 $5 \sim 95$ 質量%であることが好ましく、 $10 \sim 80$ 質量%であることがより好ましい。

【0120】

また、本発明に用いることができる高速凝集性を向上させる反応液の好ましい一例として、多価金属塩あるいはポリアリルアミンを添加した反応液を挙げることができる。液体組成物の成分として、多価金属塩として周期表の2A属のアルカリ土類金属（例えば、マグネシウムとカルシウム）；周期表の3B属の遷移金属（例えば、ランタン）；周期表の3A属からのカチオン（例えば、アルミニウム）；ランタニド類（例えば、ネオジム）；及びポリアリルアミン、ポリアリルアミン誘導体、を挙げることができる。好ましい例として、カルシウムとマグネシウムを挙げることができる。カルシウム又はマグネシウムの対塩として好ましく採用されるアニオンは、カルボン酸塩（蟻酸、酢酸、安息香酸塩など）、硝酸塩、塩化物、及びチオシアン酸塩を挙げることができる。処理液への添加量として、当該塩は約 $1 \sim 10$ 重量%、好ましくは約 $1.5 \sim 7$ 重量%、より好ましくは約 $2 \sim 6$ 重量%の範囲の量で処理液中に存在させることができる。

【0121】

また処理液は、本発明の効果を害しない範囲内で、その他の添加剤を含有してもよい。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、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、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられ、前述の水性インク組成物に含まれるその他の添加剤の具体的な例に示したものが適用できる。

【0122】

本発明における処理液の粘度としては、インク組成物の凝集速度の観点から、 $1 \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲が好ましく、 $1 \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲がより好ましく、 $2 \sim 15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲がさらに好ましく、 $2 \sim 10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲が特に好ましい。

10

また、処理液の表面張力としては、インク組成物の凝集速度の観点から、 $20 \sim 60 \text{ mN/m}$ であることが好ましく、 $20 \sim 45 \text{ mN/m}$ であることがより好ましく、 $25 \sim 40 \text{ mN/m}$ であることがさらに好ましい。

【0123】

[記録媒体]

記録媒体としては、取扱い性、搬送の点で、坪量が $50 \sim 250 \text{ g/m}^2$ であるものが好ましい。より好ましくは、 $70 \sim 150 \text{ g/m}^2$ である。

【0124】

前記記録媒体としては、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好ましい。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や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。塗工紙は、通常の水性インクジェットによる画像形成においては、画像の光沢や擦過耐性など、品質上の問題を生じやすいが、本発明のインクジェット記録方法では、光沢ムラが抑制されて光沢性、耐擦性の良好な画像を得ることができる。

20

【0125】

中でも、コストと光沢性の点で、原紙とカオリン及び／又は重炭酸カルシウムを含むコート層とを有する塗工紙を用いるのが好ましい。より具体的には、アート紙、コート紙、軽量コート紙、又は微塗工紙がより好ましい。

【0126】

前記塗工紙としては、一般に上市されているものを入手して使用できる。例えば、王子製紙製の「OKトップコート+」、「ニューエイジ」、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）などを挙げるができる。

30

【0127】

本発明の画像形成方法は、前述のインク組成物と、複数の液滴吐出素子、前記複数の液滴吐出素子にそれぞれ供給路を介して連通する共通流路及び前記複数の液滴吐出素子に還流路を介して連通する前記共通循環路を有し、前記共通流路から前記複数の液滴吐出素子にインク組成物が供給され、前記共通循環路に循環するインク循環装置とを用いて、前記インク組成物を吐出して画像を形成することの特徴とする。

即ち、本発明は、前記インク組成物と特定の画像形成装置を用いることにより、インク組成物の間欠吐出性に優れた画像形成方法を提供するものである。

40

【0128】

(画像形成装置)

本発明における画像形成装置は、複数の液滴吐出素子、前記複数の液滴吐出素子にそれぞれ供給路を介して連通する共通流路及び前記複数の液滴吐出素子に還流路を介して連通する前記共通循環路を有し、前記共通流路から前記複数の液滴吐出素子にインク組成物が供給され、前記共通循環路に循環するインク循環装置を備えることを特徴とする。

前記構成とすること以外は、特に限定されず公知のその他の装置を備える画像形成装置とすることができる。

本発明の画像形成方法は、前記構成とすることにより、使用するインク組成物は常に循

50

環されるため、待機して使用していないノズルにおいてもノズル近傍のインク組成物粘度が高くなることなく、吐出不良を防止することができる。特に、前述のインク組成物を用いて、間欠吐出した際の不良を顕著に防止することができる。

【0129】

〔インク循環系の構成〕

本発明における画像形成装置の一実施形態であるインクジェット記録装置のインク循環系について説明する。

【0130】

図1は、インクジェット記録装置のインク循環系を示した概略図である。

図1に示すように、インクジェット記録装置10のインク循環系は、記録ヘッド50（50A）、インクタンク100、サブタンク102、溶媒濃度検出器104、溶媒添加装置106、及び脱気装置108から主に構成され、インクタンク100からサブタンク102を介して記録ヘッド50にインク供給が行われ、記録ヘッド50に形成される複数のノズル64からそれぞれインク滴が吐出されるとともに、記録ヘッド50に供給されたインクの一部はヘッド内部を循環してサブタンク102に戻される。

以下、各部の構成について説明する。

【0131】

インクタンク100とサブタンク102を接続する流路110にはポンプ112が設けられている。ポンプ112によって、インクタンク100内のインクがサブタンク102に供給される。ポンプ112はサブタンク102内のインク量が一定となるように制御が行われている。サブタンク102にはインク温度調節用加熱冷却器114が内蔵されており、インク温度調整用加熱冷却器114によってサブタンク102内のインクが所定温度となるように温調することでインク粘度を下げている。例えば、記録ヘッド50内部のインク温度を検出する温度センサ（不図示）が設けられ、記録ヘッド50内部のインク温度が所定温度（例えば55℃）となるように（即ち、所望のインク粘度となるように）、インク温度調整用加熱冷却器114を制御する態様がある。

【0132】

サブタンク102と記録ヘッド50は、第1及び第2の流路116、118により接続されている。記録ヘッド50に形成される共通流路52の一端に形成される第1の供給口54を介して第1の流路116が接続されるとともに、共通流路52の他端に形成される第2の供給口56を介して第2の流路118が接続される。第1の流路116はサブタンク102から記録ヘッド50にインク供給を行うための供給流路であり、ポンプ120及びフィルタ122が設けられる。一方、第2の流路118は記録ヘッド50に供給されたインクの一部をサブタンク102に戻すための循環流路であり、ポンプ124が設けられる。

【0133】

ポンプ120によってサブタンク102内のインクは第1の流路116からフィルタ122を介して記録ヘッド50に供給される。フィルタ122の細かさ（メッシュサイズ）はノズル径よりも小さいことが好ましく、サブタンク102から記録ヘッド50内部に混入した異物がノズル目詰まりを起こすことを未然に防止することができる。例えば、ノズル径よりも10%程度小さなメッシュサイズのフィルタが用いられる。

【0134】

記録ヘッド50に供給されたインクの一部は、共通流路52を経由して、ポンプ124によって第2の流路118からサブタンク102に戻される。図示は省略するが、第2の流路118には、ポンプ124より上流側（記録ヘッド50側）に真空脱気装置を設置する態様もある。

【0135】

共通流路52に連通する各圧力室58にはそれぞれノズル64との連通路であるノズル流路62が設けられている。ノズル流路62には還流路72が設けられ、還流路72を介して共通循環路70に連通している。共通循環路70は不図示の接続流路（図3中符号7

1として記載)を介して回収口74に連通しており、回収口74にはポンプ132に繋がる流路130が接続されている。

【0136】

図2は、記録ヘッド50の内部構造の一例を示した模式図である。図2に示すように、記録ヘッド50には、インク滴の吐出口となるノズル64、圧力室58、供給路60、及び圧力室58の壁面を構成する振動板66を変形させる圧電素子68を含む液滴吐出素子80が複数設けられている。なお、記録ヘッド50の詳細構成については後で説明するが、記録ヘッド50は複数のヘッドユニットを並べて構成されるものであり、各ヘッドユニットに多数の液滴吐出素子80がマトリクス状(2次元的)に配列されている。

【0137】

各圧力室58はそれぞれ供給路60を介して共通流路52に連通しており、共通流路52から各圧力室58に対してそれぞれ対応する供給路60を介してインク供給が行われる。供給路60は、圧力室58から共通流路52への逆流を抑える供給絞りとしても機能する。また、各圧力室58にはそれぞれノズル流路62を介してノズル64が連通している。

【0138】

各圧力室58の壁面を構成する振動板66上には圧電素子68が設けられている。圧電素子68に駆動電圧を印加すると、振動板66の変形に応じて圧力室58の容積が変化する。圧力室58の容積が増加する方向に振動板66が変形すると、ノズル64に形成されるメニスカスがインク流入側(圧力室58側)に引き込まれるとともに、共通流路52内のインクが供給路60を介して圧力室58に吸い込まれリフィルが行われる。一方、圧力室58の容積が減少する方向に振動板66が変形すると、ノズル64のメニスカスはインク吐出側(圧力室58とは反対側)に押し出され、ノズル64からインク滴が吐出される。特に、引きと押しの間隔を圧力室58とインクの流体的な共振周期の $1/4$ にすることが好ましく、引きと押しの振動が重ね合わされて大きな変位を得られ、容易にインク吐出を行うことが可能となる。

【0139】

インク吐出が行われる際、圧力室58内のインクはインク吐出側であるノズル流路62に流れるだけでなく、インク供給側である供給路60にもその一部が流れる。圧力室58からノズル流路62に向かうインク流量と供給路60に向かうインク流量は、それぞれの流路抵抗、イナータンスの比で決まる。一般的なインクジェットヘッドでは、ほぼ1対1となるように各部の寸法が決められている。

【0140】

図3は、記録ヘッド50の詳細構造を示した平面図である。図4は、記録ヘッド50の一部を示した断面図(図3中7-7線に沿う断面図)である。なお、図3では、圧力室58の配置構成に対する理解を容易にするために、振動板66や圧電素子68の図示を省略している。本実施形態の記録ヘッド50は、図3及び図4に示すヘッドユニット51を複数個並べて構成されるものである。もちろん、1つのヘッドユニット51からヘッドが構成されていてもよい。

【0141】

図3に示すように、ヘッドユニット51には、ノズル64や圧力室58を含む液滴吐出素子80がマトリクス状(2次元的)に配列されている。共通流路52は各圧力室58が形成される領域全体に渡って形成されており、共通流路52に開口する第1及び第2の供給口54、56がそれぞれ3つずつ設けられている。

【0142】

また、ヘッドユニット51には、複数の共通循環路70が圧力室列59毎に設けられている。各共通循環路70にはそれぞれ対応する圧力室列59の各圧力室58が連通している。詳しくは、図2に示すように、各圧力室58はそれぞれ対応するノズル流路62及び還流路72を介して連通している。複数の共通循環路70は連通流路71を介して1つに繋がっており、連通流路71には3つの回収口74が形成されている。

10

20

30

40

50

【0143】

図4に示すように、圧力室58の壁面を構成する振動板66上には個別電極69を備えた圧電素子68が設けられている。振動板66は少なくとも表面に電極層（導電層）が形成された導電性基板が用いられ、圧電素子68の共通電極を兼ねている。圧電素子68にはチタン酸ジルコン酸鉛（ピエゾ）等の圧電体が好適に用いられる。

また、振動板66上の圧電素子68を覆うように保護カバー67が設けられており、共通流路52内のインクに対する圧電素子68やその他配線部材（不図示）の絶縁保護が図られている。

【0144】

このように構成される記録ヘッド50において、図3に示すように、共通流路52の上流側に形成される第1の供給口54におけるインクの圧力を P_1 、その下流側に形成される第2の供給口56におけるインクの圧力を P_2 、共通循環路70の一端（より詳しくは連通流路71）に形成される回収口74におけるインクの圧力を P_3 としたとき、次式 $P_1 > P_2 > P_3$ の関係が成立するように各圧力 P_1 、 P_2 、 P_3 が設定又は制御されているとき、共通流路52の上流側から下流側に向かうインクの流れが形成されるとともに、共通流路52から供給路60、圧力室58、ノズル流路62、還流路72を経由して共通循環路70に向かうインクの流れが形成される。なお、一般的に共通流路52の流路断面積は大きく、その流体抵抗は小さいため、第1及び第2の供給口54、56間の圧力差 ΔP は数百～数kPa程度である。

【0145】

共通流路52内を流れるインクの単位時間あたりの流量は、第1及び第2の供給口54、56間のインクの圧力差（ $P_1 - P_2$ ）と共通流路52の流体抵抗から決定することができる。共通流路52の流量は、記録ヘッド50の発熱による温度変化を制御できる量であるとともに、共通流路52内に気泡が入った場合に気泡を流せる流量に設定することが好ましい。どちらの条件も流量を多くすればその条件を満たすことができる。ただし、共通流路52内に乱流が発生しない範囲に設定する必要があるが、一般的なインクジェットヘッドの発熱量と寸法では、まず解がない状態にはならないと考えられる。

【0146】

例えば、ヘッド全吐出状態（描画用に最大周波数、最大吐出体積で吐出を続けた場合の吐出）での単位時間あたりのインク消費量の10～20倍程度が現実的な流速である。2[p1]を40[kHz]で吐出するヘッドが1200[dpi]のノズル密度をもち、1ユニットあたり2インチの長さであると、 $2 \times 2 \times 1200 \times 40000 \text{ [pl/sec]} = 0.192 \text{ [ml/sec]}$ がインク消費量となるので共通流路52を流れるインク量は2～4[ml/sec]程度にする。

【0147】

また、ポンプ120、124によって各供給口54、56に付与される圧力 P_1 、 P_2 は、記録ヘッド50の各ノズル64の開口部に形成されるメニスカスを僅かに引き込むように弱い負圧となっており、大気圧に対し、 $-20 \sim -60 \text{ [mmH}_2\text{O]}$ となっている。

【0148】

一般に、インクジェットヘッドでは、非吐出中のノズルからインクが漏れないように、ノズル部分のインクを、大気圧に対して多少の負圧にすることが一般に行われる。その負圧が強すぎるとメニスカスの表面張力が圧力に負けてノズルから空気を吸い込んでしまう。例えば、直径18[μm]のノズルに表面張力35[mN/m]のインクを使った場合、表面張力の最大値は $1.98 \times 10^{-6} \text{ [N]}$ になるのでノズル単位面積あたりでは8[kN/m²]となる。これは換算すると81[gf/cm²]であるため、負圧が、 $-810 \text{ [mmH}_2\text{O]}$ の状態ではメニスカスとつりあい、これ以上になるとメニスカスが壊れる。しかし、実際のヘッドでは、多数のノズルがあるため、ノズル部分の工作精度、表面粗さや、ノズル部分の撥水処理の欠陥、さらには振動などが原因で、この計算値より低い背圧でメニスカスが壊れる場合が多い。実際に、実験では、前記のような不安定要因の

ため、必ずしも安定した結果は得られないが、 $-100 \sim -400$ [mmH₂O] で壊れる例が多い。そこで、実験から、マージンを見て、背圧の上限は -60 [mmH₂O] に設定している。一方で、下限は、気圧、温度などの環境変化や振動によって、背圧をかけているにもかかわらずインクが漏れたりしないように -20 [mmH₂O] に設定している。いずれの値も、理論的に求めた値ではなく、実験に基づく安定した性能を得られる範囲である。

【0149】

図1に戻り、記録ヘッド50の回収口74には流路130が接続されている。流路130にはポンプ132が設けられており、回収口74と反対側の端部はリザーバタンク134に接続されている。共通流路52から供給路60、圧力室58、ノズル流路62、還流路72、共通循環路70を循環してきたインクは、ポンプ132によって回収口74から流路130を通過してリザーバタンク134に回収される。

10

【0150】

リザーバタンク134とサブタンク102を接続する流路136には、上流側（リザーバタンク134側）から下流側（サブタンク102側）に向かって、溶媒濃度検出器104、溶媒添加装置106、脱気装置108、ポンプ138、及びフィルタ140が順に設けられている。

【0151】

リザーバタンク134内に回収されたインクを流路136を介してサブタンク102に戻す際、まず、溶媒濃度検出器104によって、インクの密度、粘度、流速変化、電気伝導度等から溶媒濃度の検出が行われる。続いて、溶媒添加装置106によって、溶媒濃度検出器104による検出結果に応じて、溶媒タンク144内の溶媒が流路136内のインクに添加される。これにより、圧力室58やノズル流路62を経由した循環インク、特にノズル付近で増粘したインクを適正な粘度に回復することができる。なお、後述するように、溶媒濃度検出器104により検出された溶媒濃度は溶媒濃度制御部（図示無し）に送られ、溶媒濃度制御部によって溶媒添加装置106の駆動が行われる。

20

【0152】

更に、真空ポンプ146が接続された脱気装置108によってインク中の溶存空気量を減らす処理（脱気処理）が行われる。なお、サブタンク102と記録ヘッド50を接続する第2の流路118のポンプ124より上流側（記録ヘッド50側）に真空脱気装置を設ける場合は、脱気装置108は省略される。

30

【0153】

脱気装置108により脱気処理が行われたインクは、ポンプ138によってフィルタ140を介してサブタンク102に戻される。その後、インクタンク100から供給されるインクとともに、記録ヘッド50に対して再び供給される。

【0154】

図1に示したインク循環系の構成によれば、ポンプ132と、溶媒添加装置106や脱気装置108との間にリザーバタンク134が配置されるので、ポンプ132により回収口74に付与される圧力P3に溶媒添加や脱気などの再生処理の影響を与えないようにすることができる。

40

【0155】

（作用）

本発明における画像形成装置の一実施形態であるインクジェット記録装置のインク循環系の作用を図5を用いて説明する。

【0156】

図5は、共通流路52から供給路60を経由して共通循環路70に流れるインクの流れを説明するインクフローの説明図である。

【0157】

図5において、インクタンク（図示なし）より供給されたインクは、まず共通流路（供給側）52に流れる。次に、共通流路（供給側）52から個別の圧力室58へ供給路60を

50

通じてインクが供給される。この供給路 60 はイナータンスが大きくなるように設計されており、吐出時にインクが共通流路(供給側) 52 へ逆流するのを防いでいる。圧力室 58 に導入されたインクは、圧力素子(アクチュエータ) 68 の駆動にともなってノズルより吐出される。また、圧力素子(アクチュエータ) 68 の動作とは別に共通流路(供給側) 52 と共通循環路(循環側) 70 の圧力差により圧力室 58 から共通循環路(循環側) 70 へと循環路 72 を通してインクは流れる。この循環路は吐出時のインクが共通循環路(循環側) 70 へ流れるのを防ぐためにイナータンスが大きくなるように設計されている。共通循環路(循環側) 70 に流れたインクはインクタンクへと帰還する。

インクの流れは、下記表 1 のようになる。

循環における流れは、共通流路(供給側) と共通循環路(循環側) の液体の圧力差によって生じる。また、吐出における流れは圧力素子(アクチュエータ) の発生圧力によって生じる。この急激な流れは、イナータンスの大きな供給路と循環路には殆んど流れが発生しない。

【0158】

【表 1】

[循環に関する流れ]	
共通流路(供給側) → 供給路 → 圧力室 → 循環路 → 共通流路(循環側)	
	× ノズル
[吐出に関する流れ]	
共通流路(供給側) × 供給路 ← 圧力室 → 循環路 × 共通流路(循環側)	
	↓ ノズル

【0159】

上記のようにインクは常時循環していることにより、インクの乾燥による物性変化を抑制し、上記インク循環系を有する本願発明の画像形成方法はインクの間欠吐出性に優れた画像形成方法とすることができる。

【実施例】

【0160】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

【0161】

<実施例 1>

～インク組成物の調製～

[顔料(色材)分散液の調製]

(ポリマー分散剤 P-1 の調製)

攪拌機、冷却管を備えた 1000 ml の三口フラスコにメチルエチルケトン 88 g を加え窒素雰囲気下で 72℃ に加熱し、ここにメチルエチルケトン 50 g にジメチル 2, 2'-アゾビスイソブチレート 0.85 g、ベンジルメタクリレート 60 g、メタクリル酸 10 g、メチルメタクリレート 30 g を溶解した溶液を 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間反応した後メチルエチルケトン 2 g にジメチル 2, 2'-アゾビスイソブチレート 0.42 g を溶解した溶液を加え、78℃ に昇温し 4 時間加熱した。得られた反応溶液は大過剰量のヘキサンに 2 回再沈殿し、析出した樹脂を乾燥してポリマー分散剤 P-1 を 96 g 得た。

得られた樹脂の組成は $^1\text{H-NMR}$ で確認し、GPC より求めた重量平均分子量 (M_w) は 44600 であった。さらに、JIS 規格 (JIS K0070:1992) 記載の方法により、このポリマーの酸価を求めたところ、65.2 mg KOH/g であった。

【0162】

(シアン分散液の調製)

ピグメントブルー 15:3 (大日精化株式会社製 フタロシアニンブルー A220) を 10 部と、上記で得られたポリマー分散剤 P-1 を 5 部と、メチルエチルケトンを 42 部

と、1 mol/L NaOH水溶液を 5.5部と、イオン交換水 87.2部とを混合し、ビーズミルで0.1 mmΦジルコニアビーズを使い、2～6時間分散した。

得られた分散物を減圧下 55℃でメチルエチルケトンを除去し、さらに一部の水を除去することにより、顔料濃度が 10.2質量%のシアン分散液を得た。

上記のようにして、色材としてのシアン分散液を調液した。

【0163】

(樹脂微粒子分散物の調製)

反応容器に、ジョンクリル 537 (濃度 45.9%、BASFジャパン社製) を 2353 g、オレイン酸ナトリウム 1080 g、イオン交換水 167 g の混合溶液を調液した。得られた混合溶液を 13000 rpm、60分間の遠心処理を行い、上澄み液を回収した。

10

得られた回収液の一部を 120℃で2時間真空乾燥し、固形分量を測定したところ、回収液中の固形分濃度 (樹脂微粒子分散物の濃度) は 31%であった。

【0164】

[インク組成物の調製]

上記で得られた色材 (シアン分散液) を用いて、下記インク組成となるように各成分を混合して、インク組成物を調液した。調液したインク組成物をプラスチック製ディスポーザブルシリンジに詰め、PVDF 5μフィルター (ミリポア社製 Millex-SV、直径 25 mm) で濾過して、インク 1 とした。

【0165】

20

(インク 1 の組成)

シアン顔料 (ピグメントブルー 15 : 3)	:	4 %
ポリマー分散剤 P-1	:	2 %
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	:	5 %
(第 1 の水溶性有機溶剤、和光純薬製)		
サンニックス GP-250 (ニューポール GP-250)	:	10 %
(第 2 の水溶性有機溶剤、三洋化成工業 (株) 製)		
オルフィン E1010 (日信化学製、界面活性剤)	:	1 %
イオン交換水	:	78 %

【0166】

30

【表 2】

番号	第一の有機溶剤(a)				第二の有機溶剤(b)				水溶性有機溶剤				樹脂微粒子 分散物	a:b	全溶剤量	全溶剤中の SP値27.5以 下の割合	
	溶剤種	分子量	SP値	含有量	溶剤種	分子量	SP値	含有量	溶剤種	分子量	SP値	含有量					
インク1	DEGmEE	134.2	22.4	8%	GP-250	250	26.4	16%	-	-	-	-	0%	1:2	24%	100%	本発明
インク2	DEGmEE	134.2	22.4	16%	GP-250	250	26.4	8%	-	-	-	-	0%	2:1	24%	100%	本発明
インク3	DEGmBE	162.2	21.5	8%	GP-250	250	26.4	16%	-	-	-	-	0%	1:2	24%	100%	本発明
インク4	TEGmBE	206.3	21.1	8%	GP-400	400	21.2	16%	-	-	-	-	0%	1:2	24%	100%	本発明
インク5	PGmEE	104.2	22.3	8%	GP-250	250	26.4	16%	-	-	-	-	0%	1:2	24%	100%	本発明
インク6	DPG	134.2	27.1	14%	GP-250	250	26.4	14%	-	-	-	-	0%	1:1	28%	100%	本発明
インク7	TEGmBE	206.3	21.1	8%	GP-600	600	21.7	16%	-	-	-	-	0%	1:2	24%	100%	本発明
インク8	DEGmBE	162.2	21.5	8%	SC-P750	750	22.7	16%	-	-	-	-	0%	1:2	24%	100%	本発明
インク9	DEGmEE	134.2	22.4	8%	50HB-260	880	19	16%	-	-	-	-	0%	1:2	24%	100%	本発明
インク10	DEGmEE	134.2	22.4	5%	GP-250	250	26.4	10%	-	-	-	-	8%	1:2	15%	100%	本発明
インク11	DEGmEE	134.2	22.4	5%	GP-400	400	21.2	10%	-	-	-	-	8%	1:2	15%	100%	本発明
インク12	DPG	134.2	27.1	12%	GP-250	250	26.4	12%	-	-	-	-	8%	1:1	24%	100%	本発明
インク13	TEGmBE	206.3	21.1	10%	GP-250	250	26.4	5%	-	-	-	-	10%	1:1	15%	100%	本発明
インク14	DEGmBE	162.2	21.5	4%	SC-P750	750	22.7	8%	-	-	-	-	8%	1:2	12%	100%	本発明
インク15	-	-	-	-	-	-	-	-	グリセリン	92.1	41.0	20%	0%	-	30%	0%	比較例
インク16	DEGmBE	162.2	21.5	3%	GP-250	250	26.4	6%	DEG	106.1	30.6	10%	0%	-	15%	60%	比較例

【0167】

(処理液の調製)

下記表の組成になるように各成分を混合して前処理液を調液した。

【0168】

【表3】

		SP値	処理液 T-1
水溶性有機溶剤	DEGmEE	22.4	15
界面活性剤	オルフィンE1010	—	1
クエン酸		—	15
超純水		—	69

10

* DEGmEE：ジエチレングリコールモノエチルエーテル

【0169】

<評価>

(インクジェット記録装置)

インクジェット記録装置は、下記の設定条件に設定された図1に記載のインクジェット記録装置を用いた。但し、溶媒濃度検出器104、溶媒添加装置106、フィルタ140を用いない装置を用いた。

<設定条件>

- ・サブタンク102内のインク温度：25℃
- ・フィルタ122：メッシュサイズ5μm
- ・ヘッドユニット51：ノズル径18μm、120dpi、1ユニット2cmの長さ
- ・圧電素子68：チタン酸ジルコン酸鉛（ピエゾ）
- ・共通流路52を流れるインク量：2～4ml/sec

20

【0170】

(画像形成)

表4に記載の記録媒体を500mm/秒で所定方向に直線的に移動可能なステージ上に固定し、これに上記で得た処理液をワイヤーバーコーターで約5g/m²の塗布量となるように塗布し、塗布直後に50℃で2秒間乾燥させた。

その後、前記インクジェット記録装置を、固定配置し、記録媒体を副走査方向に定速移動させながらインク液滴量2.4pL、吐出周波数24kHz、解像度1200dpi×600dpiの吐出条件にて、シアンインクをライン方式で吐出し、シアンの画像を印字した。

30

画像の印字直後、50℃で3秒間乾燥させ、更に60℃に加熱された一对の定着ローラ間を通過させ、ニップ圧0.20MPa、ニップ幅4mmにて定着処理を実施し、評価サンプルを得た。

なお、定着ローラは、内部にハロゲンランプが内装されたSUS製の円筒体の芯金の表面がシリコン樹脂で被覆された加熱ロールと、該加熱ローラに圧接する対向ロールとで構成されたものである。

【0171】

尚、インク循環なしの条件では、図1の流路130を物理的に塞いで、還流路72を経由して共通循環路70に向かうインクの流れをなくして画像形成を行った。

40

【0172】

<評価>

(間欠吐出性評価)

上記で得られたインク組成物を用いて、以下のようにしてインクの間欠吐出性を評価した。尚、評価環境は、25℃50%RHであった。

上記インクジェット記録装置を用い、上記インク組成物を1分間連続吐出して上記画像形成方法にて画像形成した後に、60分間吐出を休止した。その後に、再度画像を形成した。

評価は、下記評価項目の合否に基づき、下記評価基準で判定した。画像ムラは光学顕微

50

鏡を用いて目視観察した。尚、吐出率とは、「（吐出が認められるノズル数／全ノズル数）×100（％）」とした。

【0173】

－評価項目－

- （１）吐出率が全ノズルの90％以上である。
- （２）吐出の曲がり角が認められるノズルが全ノズルの10％未満である。
- （３）ベタ画像において画像ムラが見られない。

【0174】

－評価基準－

- A：3項目とも合格の場合
- B：2項目が合格の場合
- C：2項目以上が不合格の場合

10

【0175】

（定着性評価）

上記インク組成物を用いて50％ベタ画像を印画した後に、25℃60％RHに調整した室内において24時間放置した。得られたサンプルについて、下記の耐擦性の評価を行った。

【0176】

<耐擦性>

2cm四方の50％ベタ画像を印画した直後、記録していない記録媒体（記録に用いたものと同じ記録媒体）を重ねて荷重150kg/m²をかけて10往復擦り、記録画像についた傷と、前記記録していない記録媒体（未使用サンプル）の白地部分へのインクの転写度合いを目視で観察し、下記の評価基準にしたがって評価した。

20

－評価基準－

- A：インクの転写は全くなかった。
- B：記録画像に僅かに傷が認められるが、インクの転写はほとんど目立たなかった。
- C：記録画像の傷が顕著である、及び/又はインクの転写が顕著である。

【0177】

（カール性）

表4に記載の記録媒体（例えば、特菱アート（三菱製紙（株）製））をカールしたときに長辺が弧を描くように5×50mmに裁断したサンプルに、塗布バーを用いて4g/m²の塗布量でインク組成物をそれぞれ塗布した。

30

その後、下記のようにしてサンプルの曲率を測定し、下記評価基準に従ってカール性を評価した。その結果を表4に示す。

【0178】

～曲率の測定方法～

インク組成物を塗設した後のサンプルの曲率Cを、25℃、相対湿度50％の環境下で測定した。尚、カール値は、カールを半径Rの円の弧とみなして下記式1のように表わされる。

$$C = 1 / R \text{ (m)} \quad \text{(式1)}$$

40

【0179】

－評価基準－

- A A：塗布して1時間後のサンプルの曲率Cが20を超えなかった。
- A：塗布して1日後のサンプルの曲率Cが20を超えなかった。
- B：塗布して7日後のサンプルの曲率Cが20を超えなかった。
- C：塗布して7日後のサンプルの曲率Cが20を超えていた。

【0180】

<実施例2～16、比較例1～3>

実施例1におけるインク1の調製において、水溶性有機溶剤および樹脂微粒子の含有量を下記表4に示すように変更した以外はインク1と同様にして、インク2～インク16を

50

作製した。

上記により作製したインク 2～16 を用いて、下記表 4 に記載の記録媒体及びインク循環装置によるインク循環の有無条件で実施例 1 と同様に評価し、結果を表 4 に示した。

【0181】

【表 4】

	インク	記録媒体	インク循環	間欠吐出性	耐擦性	カール性
実施例1	インク1	特菱アート	あり	A	B	A
実施例2	インク2	特菱アート	あり	A	B	A
実施例3	インク3	特菱アート	あり	A	B	A
実施例4	インク4	特菱アート	あり	A	B	AA
実施例5	インク5	特菱アート	あり	A	B	A
実施例6	インク6	特菱アート	あり	A	B	A
実施例7	インク7	特菱アート	あり	A	B	AA
実施例8	インク8	特菱アート	あり	A	B	AA
実施例9	インク9	特菱アート	あり	A	B	AA
実施例10	インク10	特菱アート	あり	A	A	A
実施例11	インク11	特菱アート	あり	A	A	A
実施例12	インク11	OKトップコート	あり	A	A	A
実施例13	インク11	ニューエイジ	あり	A	A	A
実施例14	インク12	特菱アート	あり	A	A	AA
実施例15	インク13	特菱アート	あり	A	A	AA
実施例16	インク14	特菱アート	あり	A	A	AA
比較例1	インク15	特菱アート	あり	A	C	C
比較例2	インク16	特菱アート	あり	A	C	C
比較例3	インク11	特菱アート	なし	C	B	A

10

20

【0182】

上記表 4 から明らかな通り、本発明の構成を有するインク組成物及びインク循環装置を用いた実施例は、いずれも間欠吐出性、カール性、耐擦性に優れるものであった。

【図面の簡単な説明】

【0183】

【図 1】インクジェット記録装置のインク循環系を示した概略図である。

【図 2】記録ヘッド 50 の内部構造の一例を示した模式図である。

【図 3】記録ヘッド 50 の詳細構造を示した平面図である。

【図 4】記録ヘッド 50 の一部を示した断面図（図 3 中 7-7 線に沿う断面図）である。

【図 5】共通流路 52 から供給路 60 を経由して共通循環路 70 に流れるインクの流れを説明するインクフローの説明図である。

30

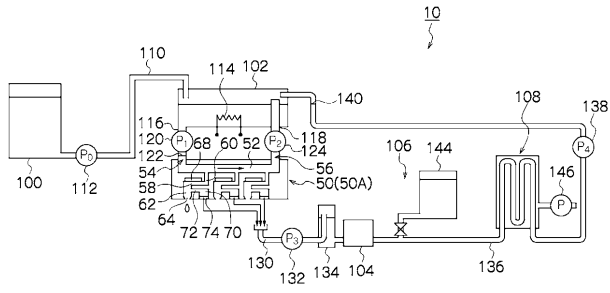
【符号の説明】

【0184】

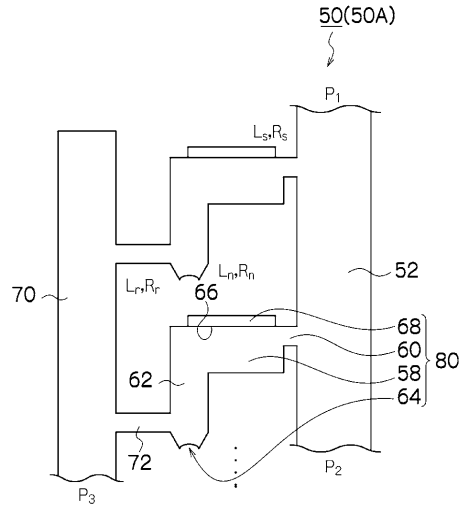
10 インクジェット記録装置、 50 (50A) 記録ヘッド、 51 ヘッドユニット、 52 共通流路、 54 第 1 の供給口、 56 第 2 の供給口、 58 圧力室、 59 圧力室列、 60 供給路、 62 ノズル流路、 64 ノズル、 66 振動板、 68 圧電素子、 69 個別電極、 70 共通循環路、 71 接続流路、 71 連通流路、 72 還流路、 74 回収口、 80 液滴吐出素子、 100 インクタンク、 102 サブタンク、 104 溶媒濃度検出器、 106 溶媒添加装置、 108 脱気装置、 110、130、136 流路、 112、120、124、132、138 ポンプ、 114 インク温度調節用加熱冷却器、 116、118 第 1 及び第 2 の流路、 122、140 フィルタ、 134 リザーバタンク、 144 溶媒タンク、 146 真空ポンプ、 P1 第 1 の供給口 54 におけるインクの圧力、 P2 第 2 の供給口 56 におけるインクの圧力、 P3 回収口 74 におけるインクの圧力

40

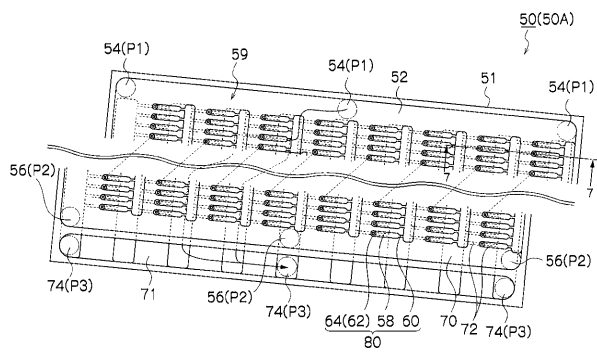
【図 1】



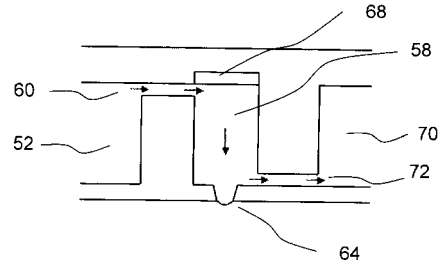
【図 2】



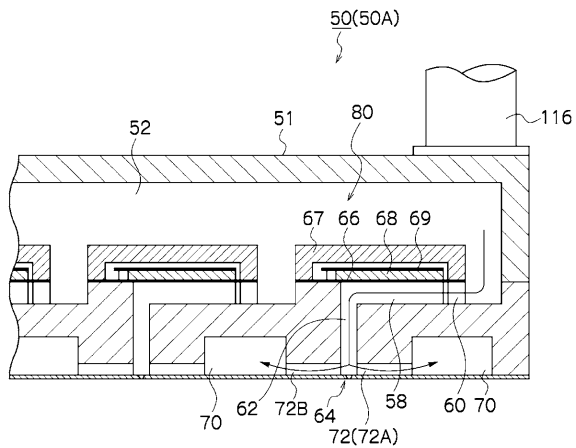
【図 3】



【図 5】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 哲平
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 井腰 剛生
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 新居 欣三
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

F ターム(参考) 2C056 EA14 EA21 EC21 EC29 FA04 FC01 FC06 KB16 KB37
2H186 AB02 AB13 AB54 AB55 AB58 BA08 DA12 FB11 FB16 FB22
FB25 FB29 FB55
4J039 AD04 AD05 AD06 AD07 AD08 AD09 AE02 AE03 AE04 AE05
AE06 AE07 AE08 AE11 BA04 BA13 BA14 BA16 BA18 BC07
BC08 BC09 BC10 BC11 BC12 BC13 BC14 BC15 BC19 BC33
BC34 BC35 BC39 BC50 BC54 BC63 BE01 BE02 BE10 BE11
BE12 BE19 BE22 BE30 CA03 CA06 EA36 EA46 GA24