

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4240375号  
(P4240375)

(45) 発行日 平成21年3月18日(2009.3.18)

(24) 登録日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(51) Int.Cl.		F I
<b>B 4 1 M</b> 5/00 (2006.01)		B 4 1 M 5/00 A
<b>B 4 1 J</b> 2/01 (2006.01)		B 4 1 M 5/00 E
<b>C O 9 D</b> 11/00 (2006.01)		B 4 1 J 3/04 I O 1 Y
		C O 9 D 11/00

請求項の数 16 (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2003-204550 (P2003-204550)	(73) 特許権者	000002369
(22) 出願日	平成15年7月31日(2003.7.31)		セイコーエプソン株式会社
(65) 公開番号	特開2005-47076 (P2005-47076A)		東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(43) 公開日	平成17年2月24日(2005.2.24)	(74) 代理人	100075812
審査請求日	平成18年3月1日(2006.3.1)		弁理士 吉武 賢次
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100094640
			弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝
		(72) 発明者	片岡 修一
			長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体組成物

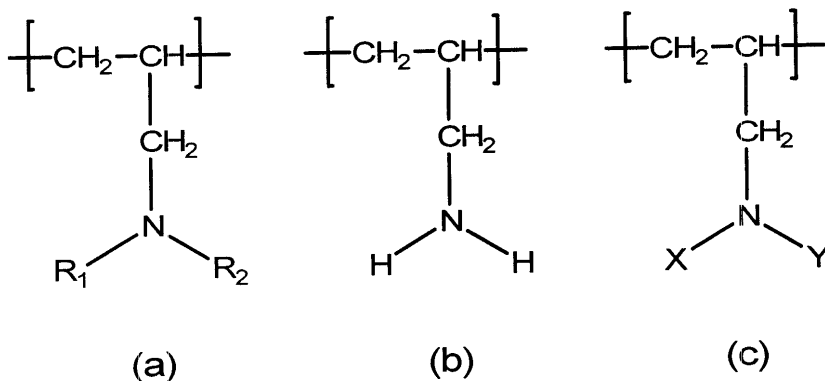
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

変性ポリアリルアミンと、ポリマー微粒子と、有機溶剤と、水とを含んでなり、かつ着色剤を含まず、インク組成物とともに記録媒体に付着させて用いられる、液体組成物であって、

前記変性ポリアリルアミンが、下記式で表される繰り返し単位(a)および(c)、または(a)、(b)、および(c)を含んでなるものである、液体組成物：

【化1】



(式中、

$R_1$  および  $R_2$  は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、

X は下記 (i) ~ (v) のいずれかであり；

(i)  $-CONH_2$ 、

(ii)  $-COOR_3$  (ここで、 $R_3$  は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、またはアリー  
ル基を表す)、

(iii)  $-COR_4$  (ここで、 $R_4$  は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表す)、

(iv)  $-CH_2CH(R_5)-A$  (ここで、 $R_5$  は水素原子またはメチル基を表し  
、A は  $-CONR_6R_7$  ( $R_6$  および  $R_7$  はそれぞれ独立して、水素原子、または、炭素  
数 1 ~ 8 のアルキル基 (このアルキル基は、ヒドロキシ基、ケト基、炭素数 1 ~ 4 のモノ  
アルキルアミノ基、ジ (炭素数 1 ~ 4 のアルキル) アミノ基、またはトリ (炭素数 1 ~ 4  
のアルキル) アンモニウム基からなる群から選択される基により置換されているもよい)  
を表すか、または  $NR_6R_7$  は一緒になってピペリジノ基またはモルホリノ基の環状アミ  
ノ基を表す。)、 $-CN$ 、および  $COOR_8$  (ここで、 $R_8$  は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基  
(このアルキル基は、ヒドロキシ基、ケト基、炭素数 1 ~ 4 のモノアルキルアミノ基、ジ  
(炭素数 1 ~ 4 のアルキル) アミノ基、およびトリ (炭素数 1 ~ 4 のアルキル) アンモニ  
ウム基からなる群から選択される基で置換されているもよい) からなる群から選択される  
ものである)、または、

(v)  $-CH_2CH(OH)-B$  (ここで、B は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基 (この  
アルキル基は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、およびアルケニルオキシ基  
からなる群から選択される基により置換されているもよい) を表す。)、

Y が、上記 X と同じ意味を表すか、または水素原子を表し、

X および Y は、繰り返し単位ごとに同じであっても、異なってもよい。)

【請求項 2】

前記変性ポリアリルアミンが、前記繰り返し単位 (a) を 5 ~ 95 % 含んでなり、かつ  
、前記繰り返し単位 (b) および (c) の総数に対して繰り返し単位 (c) が 60 ~ 100 %  
含まれてなる、請求項 1 に記載の液体組成物。

【請求項 3】

前記変性ポリアリルアミンの重量平均分子量が、5,000 以下である、請求項 1 ~ 3  
のいずれか一項に記載の液体組成物。

【請求項 4】

前記ポリマー微粒子のガラス転移温度点が、50 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれ  
か一項に記載の液体組成物。

【請求項 5】

前記ポリマー微粒子の最低造膜温度が、20 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一  
項に記載の液体組成物。

【請求項 6】

前記ポリマー微粒子が、アニオン性ポリマー微粒子および/またはノニオン性ポリマー  
微粒子である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の液体組成物。

【請求項 7】

前記ポリマー微粒子を水性媒体中で分散させて得たエマルジョンを含んでなる、請求項  
1 ~ 6 のいずれか一項に記載の液体組成物。

【請求項 8】

前記アニオン性ポリマー微粒子を水性媒体中で分散させて得たエマルジョンが、乳化型  
エマルジョン、ゾル型エマルジョン、アニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはその変  
性物、アニオン性ポリプロピレンエマルジョンまたはその変性物、およびこれらの混合物  
からなる群から選択されるものである、請求項 7 に記載の液体組成物。

【請求項 9】

前記ゾル型エマルジョンが、アルカリ可溶性エマルジョンおよび/またはスルホン基含  
有エマルジョンである、請求項 8 に記載の液体組成物。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

前記アルカリ可溶性エマルジョンが、エチレン性不飽和カルボン酸単量体と、該エチレン性不飽和カルボン酸単量体と共重合可能な単量体とを、アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物または共重合性界面活性剤の存在下で重合して得られた重合体を水性媒体中で分散させたものである、請求項 9 に記載の液体組成物。

【請求項 1 1】

前記スルホン基含有エマルジョンが、ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンおよび/または非ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンである、請求項 9 に記載の液体組成物。

【請求項 1 2】

前記ノニオン性ポリマー微粒子を水性媒体中で分散させて得たエマルジョンが、ノニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはその変性物、ノニオン性ポリプロピレンエマルジョンまたはその変性物、およびこれらの混合物とからなる群から選択されるものである、請求項 7 に記載の液体組成物。

10

【請求項 1 3】

前記有機溶剤が、グリコールエーテル系化合物、アルキルジオール系化合物、および多価アルコール系化合物からなる群から選択される一種または二種以上の組合せである、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の液体組成物。

【請求項 1 4】

インクジェット記録方法に用いられる、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の液体組成物。

【請求項 1 5】

20

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の液体組成物と、着色剤と、水溶性有機溶剤と、水とを少なくとも含んでなるインク組成物とを備えてなる、インクセット。

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の液体組成物と、請求項 1 5 に記載のインク組成物とを記録媒体に付着させて記録を行う、インクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】

本発明は、着色剤を含んでなるインク組成物とともに用いられる、着色剤を含まない液体組成物に関する。

30

【0002】

【背景技術】

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、これを紙等の記録媒体に付着させて記録を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置を用いながら、解像度が高く鮮明な画像を高速に印刷することができるという特徴を有する。従来より、このインクジェット記録方法による記録に用いるためのインク組成物が種々提案されている。近年は、より高品質な記録画像への要求が高まってきており、とりわけ記録画像の発色性および光沢性を一層向上させる種々の工夫がなされている。

【0003】

40

高品質の画像を実現するために、インク組成物と共に第二の組成物を記録媒体に付着させて記録を行うことが提案されている。例えば、特開平 9 - 2 0 7 4 2 4 号公報（特許文献 1）および特開平 9 - 2 8 6 9 4 0 号公報（特許文献 2）には、特定組成のインク組成物と、ポリアリルアミンを含んでなる反応液とを記録媒体に付着させるインクジェット記録方法が開示されている。

【0004】

【特許文献 1】

特開平 9 - 2 0 7 4 2 4 号公報

【特許文献 2】

特開平 9 - 2 8 6 9 4 0 号公報

50



らなる群から選択される基により置換されていてもよい)を表す。)、  
 Yが、上記Xと同じ意味を表すか、または水素原子を表し、  
 XおよびYは、繰り返し単位ごとに同じであっても、異なってもよい。)

【0008】

本発明の液体組成物によれば、良好な発色性と光沢性とを維持しながら、保存安定性に優れた記録物を実現することができる。より具体的には、変色し難い画像を実現することができる。

【0009】

【発明の具体的説明】

定義

本明細書において、基または基の一部としてのアルキル基は、直鎖であっても分岐鎖であってもよい。

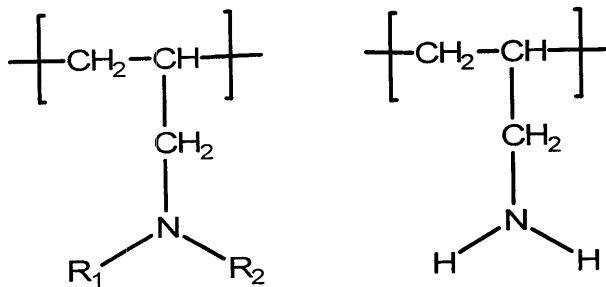
【0010】

変性ポリアリルアミン

本発明による液体組成物が含有する変性ポリアリルアミンは、下記繰り返し単位を含んでなる、すなわちN、N-ジアルキルアリルアミンとアリルアミンとの共重合体を基本構造とするものである。

【0011】

【化3】



(ただし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基を表す。)

本発明において用いられる変性ポリアリルアミンは、アリルアミン繰り返し単位の-NH<sub>2</sub>の一つまたは二つの水素原子が以下の(i)~(v)いずれかに置換されたものをいう。

【0012】

すなわち、(i)-CONH<sub>2</sub>(以下、ウレア変性ポリアリルアミンという)、(ii)-COOR<sub>3</sub>(以下、ウレタン変性ポリアリルアミンという)、(iii)-COR<sub>4</sub>(以下、アシル変性ポリアリルアミンという)、(iv)-CH<sub>2</sub>CH(R<sub>5</sub>)-A(以下、マイケル変性ポリアリルアミンという)、および、(v)-CH<sub>2</sub>CH(OH)-B(以下、アルコール変性ポリアリルアミンという)等が挙げられる。

【0013】

以下、本発明における変性ポリアリルアミンのそれぞれについて説明する。

【0014】

(i)ウレア変性ポリアリルアミン

ウレア変性ポリアリルアミンは、下記繰り返し単位(a)および(c1)、または、(a)、(b)、および(c1)の共重合体である。

【0015】

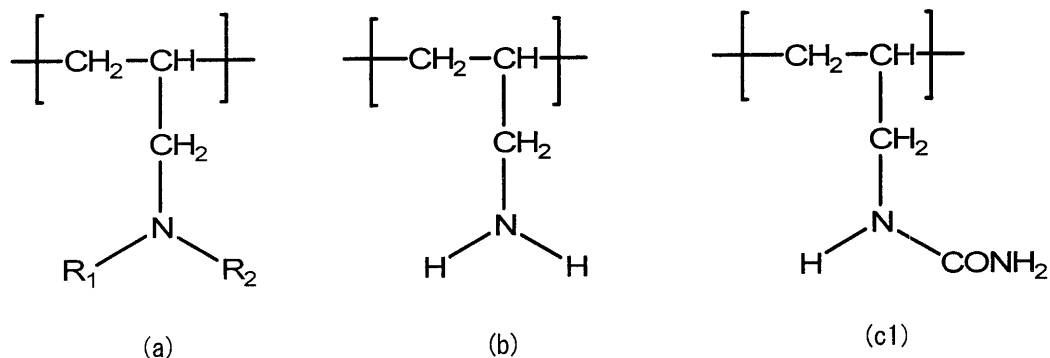
【化4】

10

20

30

40



10

(ここで、 $R_1$  および  $R_2$  は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。)  $R_1$  および  $R_2$  は、同一の基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を例示できるが、メチル基が好ましい。

## 【0016】

また、繰り返し単位 (a) の割合は、変性ポリアリルアミンを構成する全モノマー数に対して、5 ~ 95 % が好ましく、10 ~ 90 % がより好ましく、20 ~ 80 % が特に好ましい。このとき、カルバモイル化度すなわち、繰り返し単位 (b) および (c1) の総数に対する (c1) の割合は、変性ポリアリルアミンの溶解性および安定性の面から、60 ~ 100 % が好ましく、90 ~ 100 % がより好ましく、95 ~ 100 % が特に好ましい。

## 【0017】

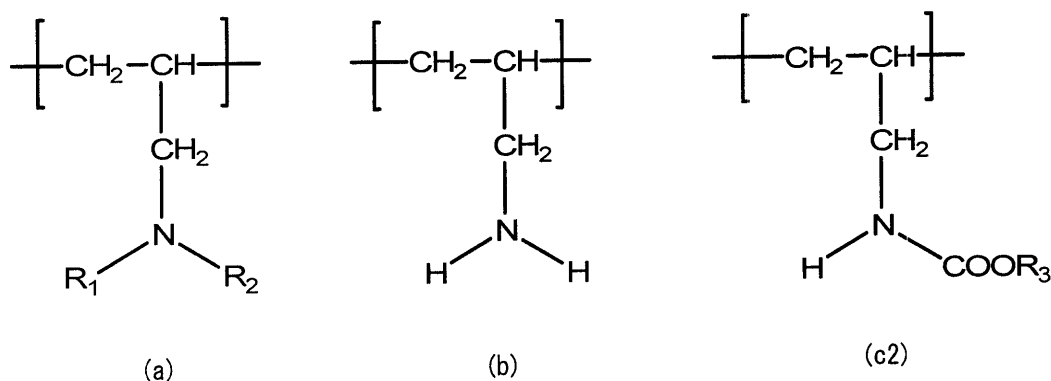
20

(ii) ウレタン変性ポリアリルアミン

ウレタン変性ポリアリルアミンは、下記繰り返し単位 (a) および (c2)、または (a)、(b)、および (c2) の共重合体である。

## 【0018】

## 【化5】



30

(ここで、 $R_1$  および  $R_2$  は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 $R_3$  は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基またはアリール基を表す。)

$R_1$  および  $R_2$  は、同一の基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を例示できるが、メチル基が好ましい。

40

## 【0019】

$R_3$  は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基またはアリール基を表す。 $R_3$  が炭素数 1 ~ 12 のアルキル基である場合は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基といった炭素数 1 ~ 4 の直鎖アルキル基が好ましい。炭素数 1 ~ 12 のアリール基としては、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基が挙げられる。

## 【0020】

また、繰り返し単位 (a) の割合は、変性ポリアリルアミンを構成する全モノマー数に対して、5 ~ 95 % が好ましく、10 ~ 90 % がより好ましく、20 ~ 80 % が特に好ましい。このとき、アルコキシカルボニル化 (またはアリロキシカルボニル化) 度、すなわち、繰り返し単位 (b) および (c2) の総数に対する (c2) の割合は、変性ポリアリル

50

アミンの溶解性および安定性の面から、60～100%が好ましく、90～100%がより好ましく、95～100%が特に好ましい。

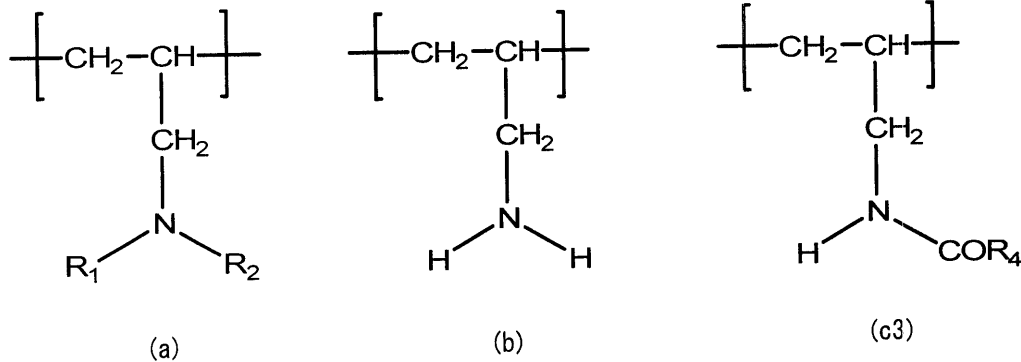
【0021】

(iii) アシル変性ポリアリルアミン

アシル変性ポリアリルアミンは、下記繰り返し単位(a)および(c3)、または(a)、(b)、および(c3)の共重合体である。

【0022】

【化6】



10

(ここで、 $R_1$  および  $R_2$  は、それぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基を表し、 $R_4$  は炭素数1～12のアルキル基を表す。)

$R_1$  および  $R_2$  は、同一の基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が例示できるが、メチル基が好ましい。

【0023】

$R_4$  は炭素数1～12のアルキル基を表し、好ましくはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-ノニル基を例示できる。

【0024】

また、繰り返し単位(a)の割合は、変性ポリアリルアミンを構成する全モノマー数に対して、5～95%が好ましく、10～90%がより好ましく、20～80%が特に好ましい。このとき、アシル化度すなわち、繰り返し単位(b)および(c3)の総数に対する、(c3)の割合は、変性ポリアリルアミンの溶解性および安定性の面から、60～100%が好ましく、90～100%がより好ましく、95～100%が特に好ましい。

【0025】

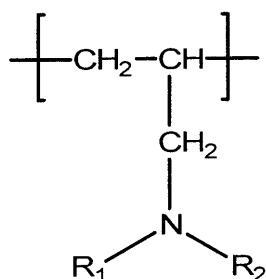
(iv) マイケル変性ポリアリルアミン

マイケル変性ポリアリルアミンは、下記繰り返し単位(a)、(c41)、および/または(c42)の共重合体、または(a)、(b)、(c41)、および/または(c42)の共重合体である。

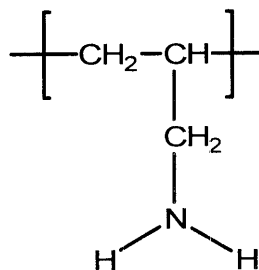
【0026】

【化7】

30

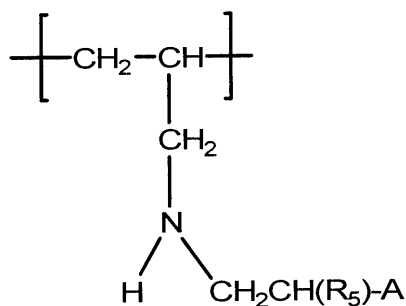


(a)

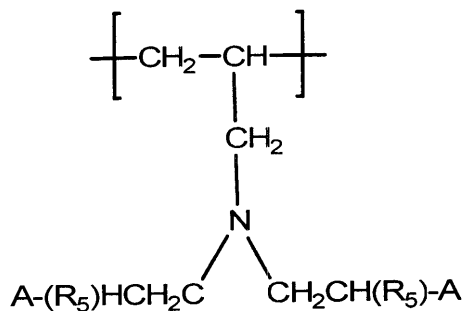


(b)

10



(c41)



(c42)

20

(ここで、 $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 $\text{R}_5$  は水素原子またはメチル基を表し、 $\text{A}$  は  $-\text{CONR}_6\text{R}_7$  ( $\text{R}_6$  および  $\text{R}_7$  はそれぞれ独立して、水素原子、または、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基 (このアルキル基は、ヒドロキシ基、ケト基、炭素数 1 ~ 4 のモノアルキルアミノ基、ジ (炭素数 1 ~ 4 のアルキル) アミノ基、またはトリ (炭素数 1 ~ 4 のアルキル) アンモニウム基からなる群から選択される基により置換されていてもよい) を表すか、または  $\text{NR}_6\text{R}_7$  は一緒になってピペリジノ基またはモルホリノ基の環状アミノ基を表す。)、 $-\text{CN}$ 、および  $\text{COOR}_8$  (ここで、 $\text{R}_8$  は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基 (このアルキル基は、ヒドロキシ基、ケト基、炭素数 1 ~ 4 のモノアルキルアミノ基、ジ (炭素数 1 ~ 4 のアルキル) アミノ基、およびトリ (炭素数 1 ~ 4 のアルキル) アンモニウム基からなる群から選択される基で置換されていてもよい) からなる群から選択されるものである。)

30

$\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  は、同一の基であることが好ましく、メチル基が好ましい。

【0027】

また、基  $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{R}_5)\text{-A}$  は、通常、アクリル化合物のマイケル反応付加体であるが、アクリルアミド付加体タイプ ( $\text{A}$  が  $-\text{CONR}_6\text{R}_7$  タイプ) のときは、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}-n\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CON}(n\text{C}_3\text{H}_7)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}-i\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{O}-n\text{C}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ -モルホリノ基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ -ピペリジノ基、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CONHCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CON}(\text{CH}_3)_2$

40

50

、 $-CH_2CH(CH_3)CONHC_2H_5$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CON(C_2H_5)_2$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CONH-nC_3H_7$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CON(nC_3H_7)_2$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CONH-iC_3H_7$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CONHCH_2O-nC_4H_9$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CONHCH_2OH$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CONHCH_2CH_2N(CH_3)_2$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CONHCH_2CH(CH_3)N(C_2H_5)_2$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CONHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CONHCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CONHCH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CONHCH_2CH_2N^+(C_2H_5)_3$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CONHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CONHCH_2CH_2CH_2N^+(C_2H_5)_3$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CO$ -モルホリノ基、 $-CH_2CH(CH_3)CO$ -ピペリジノ基を例示できる。

10

## 【0028】

また、基 $-CH_2CH_2(R_5)-A$ がアクリロニトリル付加体タイプの場合は、 $-CH_2CH_2CN$ 、および $-CH_2CH(CH_3)CN$ を例示できる。

## 【0029】

さらに、基 $-CH_2CH_2(R_5)-A$ がアクリル酸エステル付加体タイプの場合は、 $-CH_2CH_2COOCH_3$ 、 $-CH_2CH_2COOC_2H_5$ 、 $-CH_2CH_2COOC_3H_7$ 、 $-CH_2CH_2COOC_4H_9$ 、 $-CH_2CH_2COOCH_2CH_2N(CH_3)_2$ 、 $-CH_2CH_2COOCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2$ 、 $-CH_2CH_2COOCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2$ 、 $-CH_2CH_2COOCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3$ 、 $-CH_2CH_2COOCH_2CH_2CH_2N^+(C_2H_5)_3$ 、 $-CH_2CH_2COOCH_2CH_2CH_2N^+(C_2H_5)_3$ を例示できる。

20

## 【0030】

繰り返し単位(a)の割合は、変性ポリアリルアミンを構成する全モノマー数に対して、5~95%が好ましく、10~90%がより好ましく、20~80%が特に好ましい。このとき、マイケル付加体タイプ変換度すなわち、繰り返し単位(b)と(c41)および/または(c42)との総数に対する、(c41)および/または(c42)の割合は、変性ポリアリルアミンの溶解性および安定性の面から、60~100%が好ましく、90~100%がより好ましく、95~100%が特に好ましい。

30

## 【0031】

また、繰り返し単位(c41)および(c42)の総数に対する、(c42)の割合は、廃液の処理の面から、60~100%が好ましく、90~100%がより好ましく、95~100%が特に好ましい。

## 【0032】

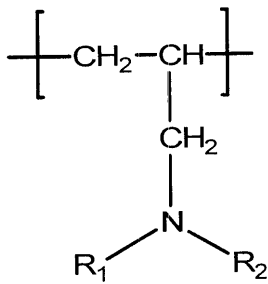
(v)アルコール変性ポリアリルアミン

アルコール変性ポリアリルアミンは、下記繰り返し単位(a)、(c51)、および/または(c52)の共重合体、または(a)、(b)、(c51)、および/または(c52)の共重合体である。

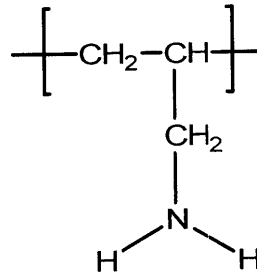
40

## 【0033】

【化8】

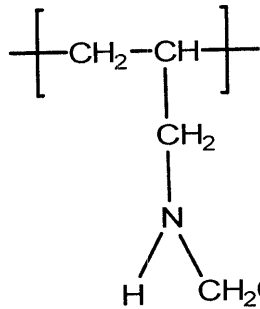


(a)

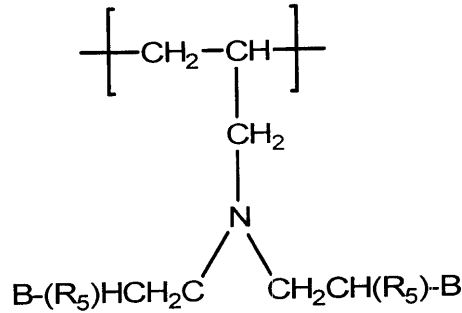


(b)

10



(c51)



(c52)

20

(ここで、 $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表し、 $\text{B}$  は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基 (このアルキル基は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基、およびアルケニルオキシ基からなる群から選択される基により置換されていてもよい) を表す。)

$\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  は、同一の基であることが好ましく、メチル基が好ましい。

【0034】

$\text{B}$  は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 4 のアルキルオキシ基、またはアルケニルオキシ基を含んでも良い炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、メトキシメチル、エトキシメチル基、プロピロキシメチル基、ブトキシメチル基、ペントキシメチル基、ヒドロキシメチル基、(2-プロペニルオキシ)メチル基を例示できる。

30

【0035】

基 -  $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{R}_5)\text{-B}$  は、2-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシペンチル基、2-ヒドロキシヘキシル基、2-ヒドロキシヘプチル基、2-ヒドロキシオクチル基、3-メトキシ-2-ヒドロキシプロピル基、3-エトキシ-2-ヒドロキシプロピル基、3-プロピロキシ-2-ヒドロキシプロピル基、3-(i-プロピロキシ)-2-ヒドロキシプロピル基、3-ブトキシ-2-ヒドロキシプロピル基、3-ペントキシ-2-ヒドロキシプロピル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、3-(2-プロペニル)2-ヒドロキシプロピル基を例示できる。

40

【0036】

繰り返し単位 (a) の割合は、変性ポリアリルアミンを構成する全モノマー数に対して、5 ~ 95% が好ましく、10 ~ 90% がより好ましく、20 ~ 80% が特に好ましい。このとき、ヒドロシアルキル変換度すなわち、繰り返し単位 (b) と (c51) および/または (c52) との総数に対する、(c51) および/または (c52) の割合は、本発明に係る変性ポリアリルアミンの溶解性および安定性の面から、60 ~ 100% が好ましく、90 ~ 100% がより好ましく、95 ~ 100% が特に好ましい。

【0037】

50

また、繰り返し単位 ( c 5 1 ) および ( c 5 2 ) の総数に対する、( c 5 2 ) の割合は、廃液の処理の面から、60 ~ 100 % が好ましく、90 ~ 100 がより好ましく、95 ~ 100 % が特に好ましい。

【 0 0 3 8 】

以上、変性ポリアリルアミンの構造について説明したが、アリルアミンを変性したモノマーユニットが複数ある場合は、全てのモノマーユニットが同一であっても良く、複数種類の異なるモノマーユニットから構成されていても良い。

【 0 0 3 9 】

上記の N , N - ジアルキルアリルアミンとアリルアミンとの共重合体 ( 以下、「原料の共重合体」と記載することがある。 ) は、例えば、W000 / 21901号パンフレットに記載されている方法により合成することができる。原料の共重合体中に含まれる、N , N - ジアルキルアリルアミンモノマー単位としては、N , N - ジメチルアリルアミン、N , N - ジエチルアリルアミン、N , N - ジプロピルアリルアミン、N , N - ジブチルアリルアミンが挙げられる。また、変性物の溶解性の高さから N , N - ジメチルアリルアミンが好適に用いられる。

10

【 0 0 4 0 】

原料の共重合体の重量平均分子量は、5,000以下、より好ましくは200 ~ 3,000であり、特に500 ~ 2,000が好ましい。分子量が上記範囲にあることで、生成する変性ポリアリルアミンがインクを構成する溶媒に良好に溶解し、またインクジェット記録装置に使用されている部品へのアタック性が抑制され、インク流路構成部品を侵すことがなく好ましい。

20

【 0 0 4 1 】

原料の共重合体モノマー比は、5 / 95 ~ 95 / 5 が好ましく、10 / 90 ~ 90 / 10 がより好ましく、20 / 80 ~ 80 / 20 が特に好ましい。

【 0 0 4 2 】

本発明による液体組成物が含有する変性ポリアリルアミンは、原料の共重合体を、アミノ基を炭素数 1 ~ 12 の置換基に置換させうる試薬、たとえば、N - カルバモイル化試薬、アルコキシカルボニル化試薬、アリロキシカルボニル化試薬、アシル化試薬、もしくはマイケル付加反応が可能なアクリル化合物または置換基を有しても良い 1 , 2 - エポキシアルカン化合物、を作用させて、原料の共重合体中にあるアリルアミンモノマーの - NH<sub>2</sub> の水素原子の一部または全部を、「 - NH - 置換基」または / および「 - N - ジ置換基」に変性させることにより、N , N - ジアルキルアリルアミンと N - 置換アリルアミンとの共重合体を得ることができる。

30

【 0 0 4 3 】

本発明において、変性ポリアリルアミンの含有量は、記録物の発色性向上および光沢性向上の観点から適宜決定されてよいが、本発明の好ましい態様によれば、液体組成物中、好ましくは 0 . 1 ~ 30 重量 %、より好ましくは 0 . 1 ~ 10 重量 %、さらに好ましくは 0 . 5 ~ 5 重量 % である。

【 0 0 4 4 】

また、本発明においては、変性ポリアリルアミンと、ポリアリルアミンまたはその誘導体とを混合して添加してもよい。混合して添加する場合には、これらの合計含有量は 0 . 1 ~ 30 重量 % が好ましく、より好ましくは 0 . 1 ~ 10 重量 %、さらに好ましくは 0 . 5 ~ 5 重量 % である。

40

【 0 0 4 5 】

ポリマー微粒子

本発明による液体組成物はポリマー微粒子を含んでなるものである。本発明において、ポリマー微粒子は、好ましくはアニオン性ポリマー微粒子および / またはノニオン性ポリマー微粒子が利用でき、より好ましくは一種以上のアニオン性ポリマー微粒子と一種以上のノニオン性ポリマー微粒子との組合せが利用される。

【 0 0 4 6 】

50

本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、水性媒体中に分散（混合）させて得たエマルジョンとして液体組成物に添加されてなる。エマルジョンとして添加されることにより、液体組成物の製造時安定性と貯蔵安定性とが向上し、より信頼性が高まり、高品位な記録画像が得られる。

【0047】

本発明の好ましい態様によれば、エマルジョンは、乳化型エマルジョン、ゾル型エマルジョン、アニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはその変性物、アニオン性ポリプロピレンエマルジョンまたはその変性物、およびこれらの混合物からなる群から選択される。本発明の態様によれば、アニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはアニオン性ポリプロピレンエマルジョンは、カルボン酸化変性体やスルホン酸化変性体等である。

10

【0048】

ポリマー微粒子は、平均粒子径が10～200nm以下であり、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>；JIS K6900に従い測定）が50以下であり、最低造膜温度（MFT）が20以下であることが好ましく、重量平均分子量（M<sub>w</sub>）が5,000～1,000,000であり、好ましくは6,000～600,000である。

【0049】

本発明において、上記ポリマー微粒子の含有量は、液体組成物全量に対して、好ましくは0.1～20.0重量%、より好ましくは0.2～5.0重量%、さらに好ましくは0.5～3.0重量%である。なお、本明細書中においてポリマー微粒子の含有量は固形分換算量である。

20

【0050】

本発明において、液体組成物は、さらに0.1～30.0重量%のポリエチレンイミンまたはポリアリルアミンとを含んでなることが好ましく、これにより、記録画像の非印刷部分における光沢性の向上を顕著に実現することができる。

【0051】

以下、本発明の好ましい態様における、各ポリマー微粒子について説明する。

【0052】

1. アニオン性ポリマー微粒子

アニオン性ポリマー微粒子を水性媒体中に混合分散させて得たエマルジョンの好ましい具体例としては、乳化型エマルジョン、ゾル型エマルジョン、アニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはその変性物、アニオン性ポリプロピレンエマルジョンまたはその変性物、およびこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられる。これらのエマルジョンについて以下、説明する。

30

【0053】

(1) 乳化型エマルジョン

本発明において、「乳化型」エマルジョンとは、ポリマー微粒子を合成する際に、モノマーを溶媒中に分散させるために界面活性剤を使用するものをいい、エマルジョンを形成するポリマー微粒子の粒径が概ね70μm以上のものをいう。

【0054】

乳化型エマルジョンのガラス転移温度（T<sub>g</sub>；JIS K6900に従い測定）は、光沢性および記録画像の安定性向上の観点から、好ましくは30以下であり、より好ましくは10以下である。

40

【0055】

乳化型エマルジョンを構成するアニオン性ポリマー微粒子の重量平均分子量（M<sub>w</sub>）は、光沢性および記録画像の安定性向上の観点からは、好ましくは100,000～1,000,000であり、より好ましくは400,000～600,000である。重量平均分子量（M<sub>w</sub>）がこの範囲内であることで、貯蔵安定性が高まり、さらに記録画像の非印刷部分における光沢性の向上を図ることができる。

【0056】

乳化型エマルジョンを構成するアニオン性ポリマー微粒子の平均粒子径は、70nm以上

50

であることが好ましく、より好ましくは100～200nmであり、特に好ましくは110～150nm以下である。アニオン性ポリマー微粒子の平均粒子径がこの範囲内であることで、水中においてアニオン性ポリマー微粒子がエマルジョンを形成し易くなり、貯蔵安定性が高まり、高品位な記録画像が得られる。

【0057】

乳化型エマルジョンの最低造膜温度(MFT)は、光沢性向上および記録画像の安定性向上の観点からは、好ましくは20以下、より好ましくは0以下である。最低造膜温度(MFT)がこの範囲内であると、さらに記録画像の非印刷部分における光沢性の向上を図ることができる。

【0058】

(2)ゾル型エマルジョン

本発明において、「ゾル型」エマルジョンとは、ポリマー微粒子を合成する際に、モノマーを溶媒中に分散させるための界面活性剤が実質的に不必要であり、エマルジョンを形成するポリマー微粒子の粒径が概ね70μm以下のものをいう。

【0059】

ゾル型エマルジョンのガラス転移温度(Tg; JIS K6900に従い測定)は、光沢性および記録画像の安定性向上の観点から、好ましくは50以下であり、より好ましくは30以下であり、さらに好ましくは20以下である。

【0060】

ゾル型エマルジョンを構成するアニオン性ポリマー微粒子の重量平均分子量(Mw)は、光沢性向上および記録画像の安定性向上の観点からは、好ましくは1,000～1,000,000であり、より好ましくは3,000～500,000であり、特に好ましくは5,000～15,000である。重量平均分子量(Mw)がこの範囲内であることで、吐出安定性が高まり、さらに記録画像の非印刷部分における光沢性の向上を図ることができる。

【0061】

ゾル型エマルジョンを構成するアニオン性ポリマー微粒子の平均粒子径は、70nm以下であることが好ましく、さらに好ましくは50nm以下である。アニオン性ポリマー微粒子の平均粒子径がこの範囲内であると、水中においてアニオン性ポリマー微粒子がエマルジョンを形成し易くなりゾル型分散状態が安定化し、貯蔵安定性が高まり、高品位な記録画像が得られる。

【0062】

ゾル型エマルジョンの最低造膜温度(MFT)は、光沢性向上および記録画像の安定性向上の観点からは、好ましくは20以下、より好ましくは0以下である。最低造膜温度(MFT)がこの範囲内であると、さらに記録画像の非印刷部分における光沢性の向上を図ることができる。

【0063】

ゾル型エマルジョンの好ましい具体例としては、アルカリ可溶性エマルジョン、スルホン基含有エマルジョンが挙げられる。

【0064】

前記アルカリ可溶性エマルジョンは、塩基、好ましくは無機塩基、より好ましくはアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物により、pHが調整されたものが好ましい。このエマルジョンの酸価は40以下であることが好ましい。

【0065】

アルカリ可溶性エマルジョンは、エチレン性不飽和カルボン酸単量体と、この単量体と共重合可能な単量体とを、アルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物または共重合性界面活性剤の存在下で重合して得られた重合体を水性媒体中で分散させてなるエマルジョンであることが好ましい。

【0066】

エチレン性不飽和カルボン酸単量体は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のエチレン

10

20

30

40

50

性不飽和モノカルボン酸単量体；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ブテントリカルボン酸等のエチレン性不飽和多価カルボン酸単量体；フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノ-2-ヒドロキシプロピル等のエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル単量体；無水マレイン酸、無水シストラコン酸等の多価カルボン酸無水物等を挙げることができ、これらの一種または二種以上の混合物を用いても良い。これらの中では、アクリル酸またはメタクリル酸が特に好ましい。

【0067】

エチレン性不飽和カルボン酸単量体と共重合可能な単量体は、特に限定されず、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸*n*-アミル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリシジル等の(メタ)アクリル酸エステル単量体；(メタ)アクリロニトリル等のシアノ基含有エチレン性不飽和単量体；アリルグリシジリエーテル等のエチレン性不飽和グリシジリエーテル単量体；(メタ)アクリルアミド、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のエチレン性不飽和アミド単量体；1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン等の共役ジエン単量体；酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル単量体などが挙げられ、これらの一種または二種以上の混合物が利用できる。これらの中でも、画像の耐光性と光沢性に優れる点で、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体が好ましく、特に、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル単量体がより好ましい。

【0068】

上記のアルコール性水酸基含有水溶性高分子化合物は、ビニルアルコール系重合体であることが好ましく、具体的には、分子量1,000当たりアルコール性水酸基を5~25個含有しているも水溶性高分子化合物が好ましい。例えば、ポリビニルアルコールやその各種変性物等のビニルアルコール系重合体；酢酸ビニルとアクリル酸、メタクリル酸または無水マレイン酸との共重合体の鹸化物；アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、アルキルヒドロキシアルキルセルロース等のセルロース誘導體；アルキル澱粉、カルボキシメチル澱粉、等の澱粉誘導體；アラビアゴム、トラガントゴム；ポリアルキレングリコール等を挙げることができ、これらの一種または二種以上の混合物を利用できる。

【0069】

共重合性界面活性剤は、分子中に1個以上の重合可能なビニル基を有する界面活性剤であり、例えば、プロペニル-2-エチルヘキシルスルホコハク酸エステルナトリウム、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレン硫酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩、(メタ)アクリル酸ポリオキシエチレンエステルリン酸エステル等のアニオン性重合性界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルベンゼンエーテル(メタ)アクリル酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル(メタ)アクリル酸エステル等のアニオン性重合性界面活性剤を挙げることができ、これらの一種または二種以上の混合物を利用できる。これらの中で、単量体の乳化分散性能および単量体との共重合性のバランスが優れている点で、ポリオキシエチレンアルキルプロペニルエーテル硫酸エステルアンモニウム塩が好ましい。

【0070】

上記スルホン酸基含有エマルジョンは、ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンまたは非ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンであることが好ましい。

【0071】

前記スルホン酸基含有エマルジョンは、後記するモノマーを単独または共重合して得た重合体または共重合体をスルホン化処理して得たもの(特開平11-217525号公報を参照)、またはスルホン化されたモノマーを単独または共重合して得た重合体を水性媒体

10

20

30

40

50

中で分散させて得たエマルジョンが挙げられ、ジエン系モノマーを必須成分とするジエン系スルホン酸基含有エマルジョンまたはジエンモノマーを必須成分としない非ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンとが挙げられる。

【0072】

ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンを得るために使用されるモノマーとしては、ジエン系モノマーと、ジエン系モノマーと併用できる他のモノマーが挙げられる。

【0073】

ジエン系モノマーの具体例としては、炭素数が4～10のジエン系化合物であり、例えば、1,3-ブタジエン、1,2-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,2-ペンタジエン、2,3-ペンタジエン、イソプレン、1,2-ヘキサジエン、1,3-ヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、2,3-ヘキサジエン、2,4-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、1,2-ヘプタジエン、1,3-ヘプタジエン、1,4-ヘプタジエン、1,5-ヘプタジエン、1,6-ヘプタジエン、2,3-ヘプタジエン、2,5-ヘプタジエン、3,4-ヘプタジエン、3,5-ヘプタジエン、シクロヘプタジエン等を挙げることができ、これらの一種または二種以上の混合物を利用できる。

【0074】

ジエン系モノマーと併用できる他のモノマーの具体例としては、スチレン、*i*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、ビニルナフタレンなどの芳香族モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等のモノ或いはジカルボン酸またはジカルボン酸の無水物、(メタ)アクリロニトリルなどのビニルシアン化合物、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルメチルエチルケトン、酢酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸グリシジルなどの不飽和化合物が挙げられ、これらの一種または二種以上の混合物を利用できる。

【0075】

これらの他のモノマーを併用する場合には、ジエン系モノマーの使用量は、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1重量%以上、更に好ましくは5重量%以上である。

【0076】

上記のジエン系モノマーまたはジエン系モノマーと併用できる他のモノマーとを共重合して得られるジエン系共エマルジョンは、ランダム共重合体、ブロック共重合体を含め如何なる共重合体であっても良い。

【0077】

好ましい重合体としては、例えば、イソプレン単独重合体、ブタジエン単独重合体、イソプレン-スチレンランダム共重合体、イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン三元ブロック共重合体、ブタジエン-スチレンランダム共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン三元ブロック共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン三元ブロック共重合体等が挙げられる。より好ましい共重合体としては、例えば、イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン三元ブロック共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン三元ブロック共重合体等が挙げられる。

【0078】

本発明で使用されるジエン系スルホン酸基含有重合体は、上記のジエン系重合体および/またはその前駆モノマーに基づく残存二重結合の一部または全部を水添して得られる重合体を、公知のスルホン化方法、例えば、日本化学会編集、新実験化学講座(14巻I I I . 1773頁)または特開平2-227403号公報等に記載された方法によってスルホン化したものであってもよい。

10

20

30

40

50

## 【0079】

スルホン化剤としては、無水硫酸、硫酸、クロルスルホン酸、発煙硫酸、亜硫酸水素塩（Li塩，Na塩，K塩，Rb塩，Cs塩等）等が挙げられる。スルホン化剤の量は、上記重合体1モルに対して、好ましくは、無水硫酸換算で0.005～1.5モル、より好ましくは、0.01～1.0モルである。

## 【0080】

前記ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンは、上記のようにしてスルホン化された生成物に水および/または塩基性化合物を作用させて得られた状態で使用されるのが好ましい。塩基性化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキシド、アルカリ金属の炭酸塩、アンモニア水、有機金属化合物、アミン類などが挙げられる。塩基性化合物は、一種または二種以上を併用して用いることができる。塩基性化合物の使用量は、使用したスルホン化剤1モルに対して、2モル以下、好ましくは、1.3モル以下である。

10

## 【0081】

非ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンを得るために使用されるモノマーとしては、例えば、アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、またはイソブチレンと三酸化イオウとを反応させて得られるメタクリルスルホン酸等のビニルモノマー、あるいはp-スチレンスルホン酸ナトリウム等のスチレン系単量体（例えば、東ソ（株）製、スピロマー）、あるいは一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}(\text{AO})_n\text{SO}_3\text{Na}$ （A：低級アルキレン基）で表わされるメタクリル酸エステル系単量体（例えば、三洋化成（株）製、エレミノールRS-30）の様なスルホニル基を有するモノマー、および前記モノマーのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が挙げられる。

20

## 【0082】

非ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンは、上記スルホン酸基を有するモノマーにスルホン酸基を含有しないモノマーを共重合させることによっても得られる。

## 【0083】

共重合可能な他のモノマーとしては、スチレン、エチルビニルベンゼン、 $\alpha$ -メチルスチレン、フルオロスチレン、ビニルピリン等の芳香族モノビニル化合物、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $\alpha$ -メタクリロイルオキシエチルヒドロジエンフタレート、N,N'-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアクリル酸エステルモノマー、2-エチルヘキシルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、N,N'-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のメタクリル酸エステルモノマー、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物、シリコン変性モノマー、マクロモノマー等を挙げることができる。さらに、ブタジエン、イソプレンなどの共役二重結合化合物や酢酸ビニル等のビニルエステル化合物、4-メチル-1-ペンテン、その他の $\alpha$ -オレフィン化合物が挙げられる。共重合可能なモノマーのうちでは、スチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリルが好ましい。

30

## 【0084】

共重合可能なモノマーの使用量は、重合性モノマーの通常1～93重量%、好ましくは、5～80重量%である。

40

## 【0085】

非ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンは、上記のスルホン酸基含有モノマーまたは、スルホン酸基含有モノマーと共重合可能な他のモノマーとを、例えば、水あるいは有機溶媒などの重合用溶媒の中で、ラジカル重合開始剤、連鎖移動剤等を使用してラジカル重合する。

## 【0086】

上記の非ジエン系モノマーを共重合して得られる非ジエン系スルホン酸基含有エマルジョンは、ランダム共重合体、ブロック共重合体を含め如何なる共重合体であっても良い。

50

## 【 0 0 8 7 】

( 3 ) アニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはその変性物、およびアニオン性ポリプロピレンエマルジョンまたはその変性物

アニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはその変性物、およびアニオン性ポリプロピレンエマルジョンまたはその変性物の融点は、光沢性および記録画像の安定性向上の観点からは、好ましくは70 以上である。また、これらの粒子径は200 nm以下が好ましく、平均粒子径は160 nm以下が好ましい。

## 【 0 0 8 8 】

アニオン性ポリエチレンエマルジョンは市販品を利用でき、例えばビックケミー・ジャパン社から、AQUACER507等として入手できる。AQUACER507は、アニオン性の酸化高密度ポリエチレンエマルジョンで、融点が130度、pHが10、粒子径が100 nm～200 nmであり、平均粒子径は150 nmである。

10

## 【 0 0 8 9 】

## 2. ノニオン性ポリマー微粒子

ノニオン性ポリマー微粒子を水性媒体中に混合分散させて得たエマルジョンの具体例としては、ノニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはその変性物、ノニオン性ポリプロピレンエマルジョンまたはその変性物、およびこれらの混合物からなる群から選択されるものが挙げられる。

## 【 0 0 9 0 】

ノニオン性ポリエチレンエマルジョンまたはその変性物、あるいはポリプロピレンエマルジョンまたはその変性物の融点は、光沢性向上および記録画像の安定性向上の観点からは、好ましくは70 以上である。また、粒子径は200 nm以下が好ましく、平均粒子径は160 nm以下が好ましい。

20

## 【 0 0 9 1 】

これらのエマルジョンは市販品を利用でき、例えばビックケミー・ジャパン社から、AQUACER513、AQUACER593、AQUACER543等として入手できる。

## 【 0 0 9 2 】

AQUACER513は、ノニオン性の酸化高密度ポリエチレンエマルジョンで、融点が130、pHが9、粒子径が100～200 nmであり、平均粒子径は150 nmである。また、AQUACER593は、ノニオン性の酸化高密度ポリプロピレンエマルジョンで、融点が160、pHが9、粒子径が100～200 nmであり、平均粒子径は150 nmである。また、AQUACER543は、AQUACER593にノニルフェールが配合されているものである。

30

## 【 0 0 9 3 】

水および有機溶剤

本発明における液体組成物は、水と有機溶剤とを含んでなるものである。

## 【 0 0 9 4 】

水は、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水等の純水、または超純水を用いることができる。また、紫外線照射、または過酸化水素添加などにより滅菌した水を用いることにより、インク組成物を長期保存する場合にカビやバクテリアの発生を防止することができるので好適である。

40

## 【 0 0 9 5 】

本発明による液体組成物に含まれる有機溶剤としては、グリコールエーテル系化合物やアルキルジオール系化合物や多価アルコール系化合物等が挙げられる。これら化合物を有機溶剤として用いることにより、目詰まり性と吐出安定性とに優れ、発色性と光沢性とを著しく低下させることなく、記録画像の画像品質を高めることができる。

## 【 0 0 9 6 】

これら化合物の含有量(複数種を混合する場合にはその総量)は、画像品質の向上の観点から、液体組成物中好ましくは1.0重量%以上、70重量%以下であり、より好ましくは10～50重量%である。

50

## 【0097】

グリコールエーテル系化合物としては、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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メチルエーテル等が挙げられる。特に、トリエチレングリコールモノブチルエーテルが好適である。

## 【0098】

グリコールエーテル系化合物の含有量は、液体組成物中好ましくは0.1~30.0重量%であり、より好ましくは1.0~20.0重量%であり、特に好ましくは、2.0~10.0重量%である。

## 【0099】

アルキルジオール系化合物としては、1,2-ヘキサジオール、1,2-ペンタンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール等が挙げられる。特に、1,2-ヘキサジオールが好適である。

## 【0100】

アルキルジオール系化合物の含有量は、液体組成物中好ましくは0.1重量%~30.0重量%であり、より好ましくは1.0~20.0重量%であり、特に好ましくは、2.0~10.0重量%である。

## 【0101】

多価アルコール系化合物としては、グリセリン、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、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、ジプロピレングリコール、テトラエチレングリコール等の水溶性の有機溶剤が挙げられる。特に、グリセリンが好適である。

## 【0102】

多価アルコール系化合物の含有量は、液体組成物中、好ましくは0.1~50.0重量%であり、より好ましくは1.0~40.0重量%であり、特に好ましくは、8.0~30.0重量%である。

## 【0103】

本発明による液体組成物は、さらに、アセチレングリコール系化合物、アセチレンアルコール系化合物、またはポリシロキサン系化合物のいずれかを界面活性剤として含有することができる。これにより、発色性と光沢性とを著しく劣化させることなく、液体組成物の吐出安定性を高めることができる。

## 【0104】

界面活性剤の含有量は、液体組成物中、好ましくは0.1~10.0重量%であり、より好ましくは0.1~3.0重量%であり、特に好ましくは、0.3~2.0重量%である。

## 【0105】

また、界面活性剤の添加の結果、液体組成物の表面張力は、浸透性向上の観点から、好ましくは15~45 dy n / c mであり、より好ましくは20~40 dy n / c mであり、特に好ましくは25~35 dy n / c mである。

## 【0106】

本発明において、界面活性剤として好ましく用いられるアセチレングリコール系化合物としては、オルフィンE1010、STG、Y(何れも商品名、日信化学社製)、サーフィノール82、104、440、465、485(何れも商品名、Air Products and Chemicals Inc.製)等の市販品を用いることができる。

## 【0107】

本発明において好ましく用いられるセチレンアルコール系化合物としては、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3オール、2,4-ジメチル-5-ヘキシン-3-オール、サーフィノール61(商品名、Air Products and Chemicals Inc.製)等を用いることができる。

10

20

30

40

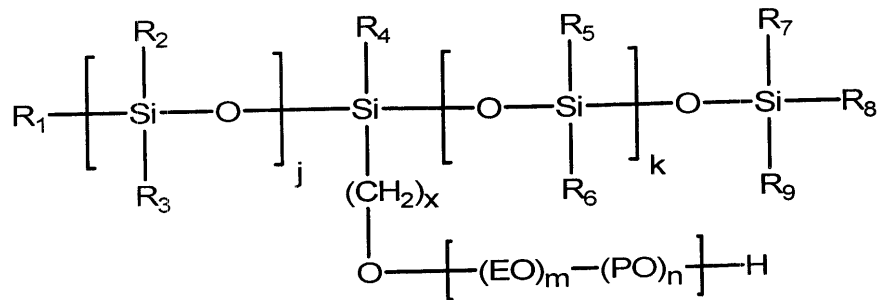
50

## 【0108】

本発明において好ましく用いられるポリシロキサン系化合物としては、下記一般式で表わされる化合物等を用いることができる。

## 【0109】

## 【化9】



10

(ここで、 $R_1 \sim R_9$ は、独立して $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、 $j$ 、 $k$ および $x$ は独立して1以上の整数を表し、EOはエチレンオキシ基を表し、POはプロピレンオキシ基を表し、 $m$ および $n$ は0以上の整数を表すが、 $m+n$ は1以上の整数を表し、繰り返し単位EOおよびPOは、その順序は問わず、ランダムであってもブロックであってもよい。) 具体的には、ビックケミー・ジャパン社製のBYK347、同348等が使用できる。

## 【0110】

## その他の成分

本発明による液体組成物は、必要に応じてインクジェット記録用の水性インク組成物に一般的に用いられている溶媒をさらに含むことができる。そのような溶媒としては、2-ピロリドン、トリエタノールアミン、糖等が挙げられる。

20

## 【0111】

糖の具体例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類(三糖類および四糖類を含む)ならびに多糖類が挙げられ、好ましくはグルコース、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、ソルビット、マルトース、セロピオース、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が挙げられる。ここで多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 $\beta$ -シクロデキストリン、セルロース等自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖(例えば、糖アルコール(一般化学式 $\text{HOCCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (ここで、 $n=2 \sim 5$ の整数を表す)で表わされる)、酸化糖(例えば、アルドン酸、ウロン酸等)、アミノ酸、チオ糖等が挙げられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビット等が挙げられる。また市販品としては、HS-300、500(林原商事の登録商標)等入手することができる。

30

## 【0112】

本発明による液体組成物は、ノズルの目詰まり防止剤、防腐剤、酸化防止剤、導電率調整剤、pH調整剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、酸素吸収剤、紫外線吸収剤、キレート剤などをさらに添加することができる。

40

## 【0113】

防腐剤の具体例としては、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ジベンジソチアゾリン-3-オン(アビシア社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXL-2、プロキセルTN)などが挙げられる。

## 【0114】

さらに、pH調整剤、溶解助剤、または酸化防止剤の具体例としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリン等のアミン類およびそれら

50

の変性体、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化アンモニウム、四級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウムなど）、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他磷酸塩等、あるいはN-メチル-2-ピロリドン、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩を挙げることができる。また、紫外線吸収剤の具体例としては、チバガイギーのTinuvin 328、900、1130、384、292、123、144、622、770、292、Irgacor 252、153、Irganox 1010、1076、1035、MD1024、ランタニドの酸化物が挙げられる。キレート剤の具体例としては、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)が挙げられる。

10

## 【0115】

また、粘度および記録物上での滲みを調整する目的で、アルコール等の有機溶剤を含有しても良い。その具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、i-ブタノール、n-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。

## 【0116】

高沸点有機溶剤の含有量は、液体組成物中、好ましくは0.1~30.0重量%であり、より好ましくは1.0~10.0重量%であり、特に好ましくは2.0~5.0重量%である。

20

## 【0117】

インク組成物

本発明の別の態様におけるインクジェット記録方法は、前記液体組成物およびインク組成物をそれぞれ記録媒体に印刷して行われるものである。当該インク組成物は、着色剤と水と水溶性有機溶剤とを少なくとも含んでなるのもである。以下、インク組成物を構成する各成分について説明する。

## 【0118】

## 1. 着色剤

インク組成物は、着色剤として顔料または染料が用いられ、好ましくは顔料を用いる。顔料としては、無機顔料、有機顔料が利用できる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、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カーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料(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を含む)、多環式顔料(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、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)、顔料キレート(例えば、塩基性顔料型キレート、酸性顔料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

30

## 【0119】

黒インクとして使用されるカーボンブラックとしては、三菱化学製のNo. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No. 2200B等が、コロンビア社製のRaven 5750、5250、5000、3500、1255、700等が、キャボット社製のRegal 400R、330R、660R、Mogul L、Monarch 700、800、880、900、1000、1100、1300、1400等が、デグッサ社製のColor Black FW1、FW2、FW2V、FW18、FW200、S150、S160、S170、Printex 35、U、V、140U、Special Black 6、5、4A、4等が挙げられる。

40

## 【0120】

イエローインクに使用される顔料としては、C.I.ピグメントイエロー1、2、3、12、13、14C、16、17、24、34、35、37、53、55、65、73、7

50

4、75、81、83、93、94、95、97、98、108、109、110、113、114、116、117、120、128、129、133、138、139、147、150、151、153、154、155、156、167、172、173、180、185、195等が挙げられる。

【0121】

マゼンタインクに使用される顔料としては、C.I.ピグメントレッド1、2、3、5、7、9、10、11、12、14、17、18、23、30、31、38、42、48(Ca)、48(Mn)、57(Ca)、57:1、67、88、112、114、122、123、144、147、149、150、151、166、168、170、171、175、176、177、178、179、184、185、187、202、209、219、224、245等と、C.I.ピグメントバイオレット19が挙げられる。

10

【0122】

シアンインクに使用される顔料としては、C.I.ピグメントブルー1、2、3、15:1、15:2、15:3、15:4、15:5、15:34、16、18、22、25、60、65、66、C.I.パットブルー4、60等が挙げられる。

【0123】

レッドインクに使用される顔料としては、C.I.ピグメントレッド17、49:2、112、149、177、178、188、255、264等が挙げられる。

【0124】

バイオレットインクに使用される顔料としては、C.I.ピグメントバイオレット3、9、19、23、31、32、33、36、38、43、50等が挙げられる。

20

【0125】

これらの顔料の粒径は、200nm以下が好ましく、さらに好ましくは100nm以下である。

【0126】

顔料の含有量は、インク組成物中、0.01~10重量%、好ましくは0.1~6.0重量%、より好ましくは0.5~4.0重量%である。

【0127】

また、上記着色剤としての顔料は、分散剤を用いて顔料の分散液としてインクに添加されることが好ましい。分散剤としては、天然高分子が挙げられる。その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、アルブミンなどのタンパク質類、アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類、サポニンなどのグルコシド類、アルギン酸、アルギン酸プロピレングリコールエステルアルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体等が挙げられる。

30

【0128】

上記分散剤としては合成高分子が好ましくは挙げられ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチレン-アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-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、酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体等の酢酸ビニル系共重合体およびそれらの塩が挙げられる。

40

【0129】

これらの中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、お

50

よび疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましい。共重合体はランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。また、上記の塩としては、ジエチルアミン、アンモニア、エチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、モルホリン等との塩が挙げられる。

#### 【0130】

これらの共重合体は、重量平均分子量が1,000~1,000,000程度であり、好ましくは3,000~500,000程度であり、より好ましくは5,000~300,000である。

10

#### 【0131】

顔料として、下記の自己分散型顔料を用いる場合には、分散剤を添加しなくてもよいが、自己分散型顔料を用いない場合には、前記分散剤の含有量は、0.001~14.0重量%、好ましくは0.01~9.0重量%であり、特に0.05~6.0重量%が好ましい。

#### 【0132】

本発明によるインク組成物は、着色剤として、分散剤なしに水に分散および/または溶解が可能なものとされた顔料、即ち、一般に自己分散型顔料と言われるものを好ましくは利用できる。この顔料は、その表面に、カルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、またはスルホン基の少なくとも一種の官能基またはその塩が結合するような表面処理により、分散剤なしに水に分散および/または溶解が可能とされたものである。具体的には、真空プラズマなどの物理的処理や化学的処理（例えば、次亜塩素酸、スルホン酸などによる酸化処理）により、官能基または官能基を含んだ分子を顔料の表面にグラフトさせることによって得ることができる。本発明において、一つの顔料粒子にグラフトされる官能基は単一でも複数種であってもよい。グラフトされる官能基の種類およびその程度は、インク中での分散安定性、色濃度、およびインクジェットヘッド前面での乾燥性等を考慮しながら適宜決定されてよい。自己分散型顔料に利用される顔料は上記した顔料と同様であって良い。

20

#### 【0133】

本発明において、顔料が分散剤なしに水中に安定に存在している状態を「分散および/または溶解」と表現する。物質が溶解しているか、分散しているのかを明確に区別することが困難な場合も少なくない。本発明にあっては、分散剤なしに水中に安定に存在しうる顔料である限り、その状態が分散か、溶解かを問わず、そのような顔料が利用可能である。よって、本明細書において、分散剤なしに水中に安定に存在しうる顔料をも着色剤ということがあるが、顔料が分散状態にあるものまでも排除することを意味するものではない。

30

#### 【0134】

##### 2. 水、有機溶剤、およびその他の成分

本発明によるインク組成物は、水と水溶性有機溶剤とを含んでなる。水、有機溶剤、およびその他の成分は、上記の液体組成物と同様とすることができる。

#### 【0135】

上記インク組成物は、常法によって調製することができ、例えば、前記の各成分を適当な方法で分散、および混合することによって製造することができる。好ましくは、先ず、イオン交換水と、顔料と、分散剤と、有機溶剤とを、必要に応じて、その他の成分を適当な分散機（例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、オングミルなど）で混合し、均一な顔料分散液を調製する。次いで、イオン交換水と、有機溶剤と、必要に応じてその他の成分とを常温で十分に攪拌してインク溶媒を調製する。このインク溶媒を適当な攪拌機で攪拌した状態のところ前に前記顔料分散液を徐々に滴下して十分に攪拌する。十分に攪拌した後に、目詰まりの原因となる粗大粒子および異物を除去するために濾過を行って目的のインク組成物を得る。

40

50

## 【0136】

また、自己分散型顔料を着色剤として用いる場合には、顔料を表面処理し顔料自体を分散状態とする以外は、上記と同様にしてインク組成物を得ることができる。

## 【0137】

インクカートリッジ

発明の別の態様によれば、上記液体組成物を収容したインクカートリッジが提供される。このインクカートリッジは、液体組成物のみを単独で収容して構成してもよく、液体組成物とインク組成物との双方を収容して構成されてよい。

## 【0138】

## 【実施例】

本発明を以下の実施例等によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例等に限定されるものではない。

## 【0139】

以下、ポリアリルアミンを「PAA」と、アリルアミンを「AA」と記載することもある。また、特に断りのない限り「%」とは重量%を表すものとする。

## 【0140】

1. 変性ポリアリルアミンの製造製造例 1変性PAA-1 (N, N-ジメチルAAとAAとの共重合体(5/5))の製造

かき混ぜ機、ジムロート還流器、および温度計を備えた2000mlの四つ口セパラブルフラスコ中に、濃度63.45%のN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩水溶液431.24gと濃度58.11%のモノアリルアミン塩酸塩水溶液362.25gを仕込んだ。そのモノマー水溶液を60に加熱し、ラジカル開始剤として2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩146.45gを添加し、120時間の重合を行った。

## 【0141】

重合終了後、氷冷下で濃度50%の水酸化ナトリウム水溶液332.78gを滴下し塩酸を中和した。中和終了後、減圧下(80mmHg)、50で未反応モノマーを留去した。

## 【0142】

ここで得られた溶液を、電気透析に付し、脱塩し、濃度14.35%のフリータイプのN, N-ジメチルアリルアミンとアリルアミンとの共重合体(共重合比5:5)水溶液1914.97gを得た。

## 【0143】

共重合体水溶液の一部を塩酸塩にし、アセトン溶媒により再沈し、共重合体塩酸塩を得た。元素分析の結果はC=44.80、H=9.12、N=12.58であった。これらの値は計算値C=44.66、H=9.37、N=13.02と一致した。

## 【0144】

製造例 2変性PAA-2 (N, N-ジメチルAAとカルバモイル化AAとの共重合体(5/5))の製造

かき混ぜ機、ジムロート還流器、および温度計を備えた1000mlの4つ口セパラブルフラスコ中に、製造例1において得られた濃度14.35%のフリータイプのN, N-ジメチルアリルアミンとアリルアミンとの共重合体水溶液421.29gを仕込み、氷冷下で濃度35%の塩酸88.65gを滴下した。引き続き、50に加熱し、濃度7.5%のシアン酸ナトリウム水溶液368.37gを滴下し、24時間の反応を行った。

## 【0145】

反応終了後、氷冷下で濃度50%の水酸化ナトリウム34.00gを滴下し、未反応の塩酸を中和した。

## 【0146】

ここで得られた溶液を、電気透析に付し、脱塩し、濃度10.30%のフリータイプのN

10

20

30

40

50

、N - ジメチルアリルアミンとカルバモイル化アリルアミンとの共重合体（共重合比 5 : 5、）水溶液 729.61 g（収率 95%）を得た。この共重合体の重量平均分子量は 1200 であった。

【0147】

この共重合体を濃縮して固体とし、各種溶媒への 10% での溶解性を調べた。その結果、この重合体は、アセトン、アセトニトリルには不溶であったが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、DMSO、DMF に溶解した。この結果は、本発明の共重合体が、アリルアミン重合体に比べ有機溶媒にも溶解することを示している。

【0148】

共重合体水溶液の一部を塩酸塩にし、アセトン溶媒により再沈し、共重合体塩酸塩を得た。この結果は、本発明の変性ポリアリルアミンがカチオン性ポリマーになりうることを示している。

10

【0149】

元素分析の結果は C = 48.96、H = 8.58、N = 18.64 であった。これらの値は計算値 C = 48.75、H = 9.09、N = 18.95 と一致した。また、共重合体塩酸塩を中和滴定よりカルバモイル化モル分率を算出した結果、47.89% であり、元素分析の結果とほぼ一致した。

【0150】

製造例 3 a

変性 PAA - 3 a (N, N - ジメチル AA とメトキシカルボニル化 AA との共重合体 (5 / 5)) の製造

20

かき混ぜ機、ジムロート還流器、および温度計を備えた 1000 ml の 4 つ口セパラブルフラスコ中に、製造例 1 により製造した濃度 14.35% のフリータイプの N, N - ジメチルアリルアミンとアリルアミンとの共重合体水溶液 421.29 g を仕込み、50 に加温し、純度 99% の炭酸ジメチル 38.67 g を滴下し、24 時間の反応を行なった。

【0151】

反応終了後、減圧下 (80 mmHg)、50 で副生したメタノールを留去し、濃度 21.98 wt% のフリータイプの N, N - ジメチルアリルアミンとメトキシカルボニル化アリルアミンとの共重合体（共重合比 5 : 5）水溶液 383.85 g（収率 99%）を得た。この共重合体の重量平均分子量は 1300 であった。

30

【0152】

共重合体水溶液の一部を塩酸塩にし、アセトン溶媒により再沈し、共重合体塩酸塩を得た。元素分析の結果は C = 50.31、H = 8.93、N = 11.37 であった。これらの値は計算値 C = 50.73、H = 8.94、N = 11.83 と一致した。また、共重合体塩酸塩を中和滴定よりメトキシカルボニル化モル分率を算出した結果、49.46% であり、元素分析の結果とほぼ一致した。

【0153】

製造例 3 b

変性 PAA - 3 b (N, N - ジメチル AA とメトキシカルボニル化 AA との共重合体 (3 / 7)) の製造

40

製造例 1 において、N, N - ジメチルアリルアミン塩酸塩水溶液（濃度 63.45 wt%）の量を 258.75 g、およびモノアリルアミン塩酸塩水溶液（濃度 58.11 wt%）の量を 507.15 g とした以外は、製造例 1 と同様に操作して、濃度 14.27 wt% のフリータイプの N, N - ジメチルアリルアミンとアリルアミンとの共重合体（共重合比 3 : 7）水溶液 1978.93 g を得た。

【0154】

次に、製造例 3 a において、製造例 1 により製造したフリータイプの N, N - ジメチルアリルアミンとアリルアミンとの共重合体水溶液の代わりに上記で得られた濃度 14.27 wt% のフリータイプの N, N - ジメチルアリルアミンとアリルアミンとの共重合体（共重合比 3 : 7）水溶液 390.23 g および炭酸ジメチル 54.14 g を用いた以外は、

50

製造例 3 a と同様に操作して、濃度 22.12 wt % のフリータイプの N, N - ジメチルアリルアミンとメトキシカルボニル化アリルアミンとの共重合体 ( 共重合比 3 : 7 ) 水溶液 406.02 g ( 収率 100 % ) を得た。この共重合体の重量平均分子量は 1300 であった。

【 0155 】

#### 製造例 3 c

変性 PAA - 3 c ( N, N - ジメチル AA とメトキシカルボニル化 AA との共重合体 ( 7 / 3 ) ) の製造

製造例 1 において、N, N - ジメチルアリルアミン塩酸塩水溶液 ( 濃度 63.45 wt % ) の量を 603.74 g、およびモノアリルアミン塩酸塩水溶液 ( 濃度 58.11 wt % ) の量を 217.35 g とした以外は、製造例 1 と同様に操作して、濃度 14.20 wt % のフリータイプの N, N - ジメチルアリルアミンとアリルアミンとの共重合体 ( 共重合比 7 : 3 ) 水溶液 2045.55 g を得た。

【 0156 】

次に、上記で得られた濃度 14.20 wt % のフリータイプの N, N - ジメチルアリルアミンとアリルアミンとの共重合体水溶液 459.32 g および炭酸ジメチル 22.08 g を用いた以外は、製造例 3 a と同様に操作して、濃度 15.08 wt % のフリータイプの N, N - ジメチルアリルアミンとメトキシカルボニル化アリルアミンとの共重合体 ( 共重合比 7 : 3 ) 水溶液 359.63 g ( 収率 99 % ) を得た。この共重合体の重量平均分子量は 1200 であった。

【 0157 】

#### 製造例 4

変性 PAA - 4 ( N, N - ジメチル AA とアセチル化 AA との共重合体 ( 5 / 5 ) ) の製造

かき混ぜ機、ジムロート還流器、温度計を備えた 500 ml の 4 つ口セパラブルフラスコ中に、製造例 1 により製造した濃度 14.35 % のフリータイプの N, N - ジメチルアリルアミンとアリルアミンとの共重合体水溶液 421.29 g を仕込んだ。氷冷下で純度 98 % の無水酢酸 44.27 g からアリルアミンの 1 / 2 モル量だけ滴下し、濃度 50 % の水酸化ナトリウム 34.00 g を副生した酢酸のモル量だけ中和し、この操作の繰り返しで全量を滴下し、24 時間の反応を行った。

【 0158 】

ここで得られた溶液を、電気透析に付し、脱塩し、濃度 14.94 % のフリータイプの N, N - ジメチルアリルアミンとアセチル化アリルアミンとの共重合体 ( 共重合比 5 : 5 ) 水溶液 522.50 g ( 100 % ) を得た。この共重合体の重量平均分子量は 1200 であった。

【 0159 】

共重合体水溶液の一部を塩酸塩にし、アセトン溶媒により再沈し、共重合体塩酸塩を得た。元素分析の結果は C = 54.12、H = 9.26、N = 12.47 であった。これらの値は計算値 C = 54.41、H = 9.59、N = 12.69 と一致した。また、共重合体塩酸塩を中和滴定よりアセチル化モル分率を算出した結果、50.12 % であり、元素分析の結果とほぼ一致した。

【 0160 】

#### 製造例 5

変性 PAA - 5 ( N, N - ジメチル AA とモノカルバモイルエチル化 AA との共重合体 ( 5 / 5 ) ) の製造

かき混ぜ機、ジムロート還流器、および温度計を備えた 500 ml の 4 つ口セパラブルフラスコ中に、製造例 1 により製造した濃度 14.35 % のフリータイプの N, N - ジメチルアリルアミンとアリルアミンとの共重合体水溶液 421.29 g を仕込み、50 に加温し、濃度 50 % のアクリルアミド 60.42 g を滴下し、24 時間の反応を行った。

【 0161 】

濃度 18.82% のフリータイプの N, N - ジメチルアリルアミンとカルバモイルエチル化アリルアミンとの共重合体 (共重合比 5 : 5) 水溶液 465.52 g (97%) を得た。この共重合体の重量平均分子量は 1200 であった。

【0162】

共重合体水溶液の一部を塩酸塩にし、アセトン溶媒により再沈し、共重合体塩酸塩を得た。元素分析の結果は C = 45.84、H = 8.69、N = 14.38 であった。これらの値は計算値 C = 46.16、H = 8.80、N = 14.68 と一致した。また、共重合体塩酸塩を中和滴定よりモノプロピルアミド化モル分率を算出した結果、48.15% であり、元素分析の結果とほぼ一致した。

【0163】

製造例 6

変性 PAA - 6 (N, N - ジメチル AA とジカルバモイルエチル化 AA との共重合体 (5 / 5) ) の製造

製造例 5 において、アクリルアミド 120.83 g を用いた以外は、製造例 5 と同様に操作して、濃度 22.30% のフリータイプの N, N - ジメチルアリルアミンとジカルバモイルエチル化アリルアミンとの共重合体 (共重合比 5 : 5) 水溶液 521.09 g (96%) を得た。この共重合体の重量平均分子量は 1200 であった。

【0164】

共重合体水溶液の一部を塩酸塩にし、アセトン溶媒により再沈し、共重合体塩酸塩を得た。元素分析の結果は C = 46.68、H = 8.23、N = 15.41 であった。これらの値は計算値 C = 47.00、H = 8.48、N = 15.62 と一致した。また、共重合体塩酸塩を中和滴定よりジプロピルアミド化モル分率を算出した結果、48.06% であり、元素分析の結果とほぼ一致した。

【0165】

製造例 7

変性 PAA - 7 (N, N - ジメチル AA とモノエトキシ - 2 - ヒドロキシプロピル化 AA との共重合体 (5 / 5) ) の製造

かき混ぜ機、ゴムロート還流器、および温度計を備えた 500 ml の 4 つ口セパラブルガラスコ中に、製造例 1 により製造した濃度 14.35% のフリータイプの N, N - ジメチルアリルアミンとアリルアミンとの共重合体水溶液 421.29 g を仕込み、50 に加温し、純度 100% のエチルグリシジルエーテル 43.41 g を滴下し、24 時間の反応を行った。

【0166】

濃度 22.35% のフリータイプの N, N - ジメチルアリルアミンとモノエトキシ - 2 - ヒドロキシプロピル化アリルアミンとの共重合体 (共重合比 5 : 5) 水溶液 463.95 g (100%) を得た。この共重合体の重量平均分子量は 1200 であった。

【0167】

共重合体水溶液の一部を塩酸塩にし、アセトン溶媒により再沈し、共重合体塩酸塩を得た。元素分析の結果は C = 49.44、H = 9.41、N = 8.59 であった。これらの値は計算値 C = 49.21、H = 9.53、N = 8.83 と一致した。また、共重合体塩酸塩を中和滴定よりモノエトキシ - 2 - ヒドロキシプロピル化モル分率を算出した結果、50.23% であり、元素分析の結果とほぼ一致した。

【0168】

製造例 8

変性 PAA - 8 (N, N - ジメチル AA とジエトキシ - 2 - ヒドロキシプロピル化 AA との共重合体 (5 / 5) ) の製造

製造例 7 において、エチルグリシジルエーテル 86.81 g を用いた以外は、製造例 7 と同様に操作して、濃度 28.98% のフリータイプの N, N - ジメチルアリルアミンとジエトキシ - 2 - ヒドロキシプロピル化アリルアミンとの共重合体 (共重合比 5 : 5) 水溶液 504.19 g (99%) を得た。この共重合体の重量平均分子量は 1200 であった

10

20

30

40

50

。

## 【0169】

共重合体水溶液の一部を塩酸塩にし、アセトン溶媒により再沈し、共重合体塩酸塩を得た。元素分析の結果はC = 61.78、H = 11.11、N = 7.89であった。これらの値は計算値C = 61.57、H = 11.20、N = 8.01と一致した。また、共重合体塩酸塩を中和滴定よりモノエトキシ-2-ヒドロキシプロピル化モル分率を算出した結果、49.62%であり、元素分析の結果とほぼ一致した。

## 【0170】

製造例9

変性PAA-9(N, N-ジメチルAAと、カルバモイル化AAと、AAとの三元共重合体(5/3/2))の製造

製造例2において、シアン酸ナトリウム水溶液221.02gおよび水酸化ナトリウム水溶液54.40gを用いた以外は、製造例2と同様に操作して、濃度11.65%のフリータイプのN, N-ジメチルア릴アミンとカルバモイル化ア릴アミンおよびア릴アミンとの三元共重合体水溶液606.48g(収率99%)を得た。この共重合体の重量平均分子量は1200であった。

## 【0171】

製造例10

変性PAA-10(N, N-ジメチルAAと、メトキシカルボニル化AAと、AAとの三元共重合体(5/3/2))の製造

製造例3aにおいて、炭酸ジメチル23.20gを用いた以外は、製造例3aと同様に操作して、濃度19.25%のフリータイプのN, N-ジメチルア릴アミンとメトキシカルボニル化ア릴アミンおよびア릴アミンとの三元共重合体水溶液390.46g(収率100%)を得た。この共重合体の重量平均分子量は1200であった。

## 【0172】

製造例11

変性PAA-10(N, N-ジメチルAAと、アセチル化AAと、AAとの三元共重合体(5/3/2))の製造

製造例4において、無水酢酸26.56gおよび水酸化ナトリウム水溶液20.40gを用いた以外は、製造例4と同様に操作して、濃度13.58%のフリータイプのN, N-ジメチルア릴アミンとアセチル化ア릴アミンおよびア릴アミンとの三元共重合体水溶液523.48g(100%)を得た。この共重合体の重量平均分子量は1200であった。

## 【0173】

製造例12

変性PAA-12(N, N-ジメチルAAと、モノカルバモイルエチル化AAと、AAとの三元共重合体(5/3/2))の製造

製造例5において、アクリルアミド36.25gを用いた以外は、製造例5と同様に操作して、濃度17.17%のフリータイプのN, N-ジメチルア릴アミンとモノカルバモイルエチル化ア릴アミンおよびア릴アミンとの三元共重合体水溶液455.93g(100%)を得た。この共重合体の重量平均分子量は1200であった。

## 【0174】

製造例13

変性PAA-13(N, N-ジメチルAAと、モノエトキシ-2-ヒドロキシプロピル化AAと、AAとの三元共重合体(5/3/2))の製造

製造例7において、エチルグリシジルエーテル26.04gを用いた以外は、製造例7と同様に操作して、濃度19.34%のフリータイプのN, N-ジメチルア릴アミンとモノエトキシ-2-ヒドロキシプロピル化ア릴アミンおよびア릴アミンとの三元共重合体水溶液447.07g(100%)を得た。この共重合体の重量平均分子量は1200であった。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 7 5 】

2. 重合体の重量平均分子量の測定

製造例において得られた変性ポリアリルアミンの重量平均分子量 (Mw) は、日立 L - 6000 型高速液体クロマトグラフを使用し、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC 法) によって測定した。溶離液流路ポンプは日立 L - 6000、検出器はショーデックス RI SE - 61 示差屈折率検出器、カラムはアサヒパックの水系ゲル濾過タイプの GS - 220HQ (排除限界分子量 3,000) と GS - 620HQ (排除限界分子量 200万) とをダブルに接続したものをを用いた。サンプルは溶離液で 0.5 g / 100 ml の濃度に調整し、20 μl を用いた。溶離液には、0.4 mol / l の塩化ナトリウム水溶液を使用した。カラム温度は 30 で、流速は 1.0 ml / 分で実施した。標準サンプルとして分子量 106、194、440、600、1470、4100、7100、10300、12600、23000 などのポリエチレングリコールを用いて校正曲線を求め、その校正曲線を基に重合体の Mw を求めた。

10

## 【 0 1 7 6 】

3. ポリマー微粒子の調整

下記に従い、各ポリマー微粒子を調製した。ポリマー微粒子のガラス転移温度 Tg は JIS K 6900 に従い測定し、濁度は濁度計 (日本電色工業製 WATER - ANALYZER 2000) を用いて、セル幅 10 mm にて測定した。

## 【 0 1 7 7 】

(1) 乳化型エマルジョン

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、及び温度計を備えた反応容器に、イオン交換水 900 g およびラウリル硫酸ナトリウム 3 g を仕込み、攪拌下に窒素置換しながら 70 まで昇温した。内温を 70 に保ち、重合開始剤として過硫酸カリウム 4 g を添加し、溶解後、予め、イオン交換水 450 g、ラウリル硫酸ナトリウム 3 g にアクリルアミド 20 g にスチレン 300 g、ブチルアクリレート 640 g、及びメタクリル酸 30 g を攪拌下に加えて作成した乳化物を、反応溶液内に連続的に 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、3 時間の熟成を行った。得られた乳化型エマルジョンを常温まで冷却した後、イオン交換水と水酸化ナトリウム水溶液を添加して固形分 40%、pH 8 に調整した。

20

## 【 0 1 7 8 】

この乳化型エマルジョン中のポリマー微粒子について、ガラス転移温度 (Tg) が 15、平均粒子径が 130 nm、重量平均分子量 (Mw) が 50 万、最低造膜温度 (MFT) が 0、濁度が 30 mg / l 以上であった。

30

## 【 0 1 7 9 】

(2) ゾル型エマルジョン (アルカリ可溶性エマルジョン)

攪拌機、還流コンデンサー、滴下装置、及び温度計を備えた反応容器に、イオン交換水 130 部と過硫酸カリウム 2 部を仕込み、80 に昇温した。予め、イオン交換水 280 部、エチルアクリレート 55 部、メチルアクリレート 37 部、メタクリル酸 6 部、分子量調整剤としてチオグリコール酸オクチル 3 部、及びポリビニルアルコール 2.5 部を攪拌下に加えて作成した単量体混合物の分散物を 4 時間かけて連続添加して重合させた。連続添加終了後、80 で 30 分間反応を行った。

40

## 【 0 1 8 0 】

次いで、仕込みのメタクリル酸と当モルの水酸化ナトリウムに相当する量の 10% 水酸化ナトリウム水溶液を反応器に添加し、さらに 80 で 1 時間熱処理した後に、適量のイオン交換水を加えて固形分濃度 15% のアルカリ可溶性エマルジョンを得た。このアルカリ可溶性エマルジョンの酸価は 40、pH は 9.2 であった。

## 【 0 1 8 1 】

このアルカリ可溶性エマルジョン中のポリマー微粒子は、ガラス転移温度 Tg (JIS K 6900 に従い測定) が 25、平均粒子径が 50 nm 以下、重量平均分子量 (Mw) が 1.1 万、最低造膜温度 (MFT) が 15、濁度が 30 mg / l 以下であった。

## 【 0 1 8 2 】

50

(3) ゾル型エマルジョン(スルホン基含有エマルジョン)

ガラス製反応容器にジオキサン100gを入れ、これに無水硫酸11.8gを25℃の内温を保ちながら添加し、2時間攪拌して、無水硫酸-ジオキサン錯体を得た。

【0183】

次に、スチレン/イソプレン/スチレン3元ブロック共重合体(10/80/10重量比、 $M_w = 100000$ )100gのTHF溶液(濃度=15%)中に上記で得た錯体全量を、内温25℃に保ちながら添加し、さらに2時間攪拌を続けて溶液とした。

【0184】

水1200g、水酸化ナトリウム7.1g、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1gをフラスコに入れ、内温を40℃に保った。この中に、上記溶液の全量を40℃に内温を保ちつつ1時間で滴下した。滴下後、40℃で2時間攪拌した後、減圧蒸留により、水を残しつつ溶剤を除去し、濃度15%のスルホン基含有エマルジョンを得た。固形分中のスルホン酸含量は1.2mmol/gであった。

10

【0185】

このスルホン基含有エマルジョンエマルジョン中のポリマー微粒子は、ガラス転移温度 $T_g$ が25℃、平均粒子径が50nm以下、重量平均分子量( $M_w$ )が1万、最低造膜温度(MFT)が15℃、濁度が30mg/l以下であった。

【0186】

4. 液体組成物の調整

下記の各組成からなる液体組成物を調製した。

20

【0187】

実施例1a

変性PAA-2	5.0% (固形分換算)
乳化型エマルジョン	2.0% (固形分換算)
グリセリン	25.0%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	3.0%
オルフィンE1010	0.3%
水	残量

【0188】

実施例1b

実施例1aにおいて、乳化型エマルジョンをゾル型エマルジョン(アルカリ可溶性エマルジョン)に代えた以外は、実施例1aと同様にして実施例1bの液体組成物を得た。

30

【0189】

実施例1c

実施例1aにおいて、乳化型エマルジョンをゾル型エマルジョン(スルホン基含有エマルジョン)に代えた以外は、実施例1aと同様にして実施例1cの液体組成物を得た。

【0190】

実施例1d

実施例1aにおいて、乳化型エマルジョンを変性ポリプロピレンエマルジョンであるAQUACER593(ビックケミー・ジャパン製)に代えた以外は、実施例1aと同様にして実施例1dの液体組成物を得た。

40

【0191】

実施例2a~12

実施例1cにおいて、変性PAA-2を変性PAA-3a~13に代えた以外は、実施例1cと同様にして実施例2a~12の液体組成物を得た。

【0192】

実施例13

変性PAA-2	2.4% (固形分換算)
AQUACER593(ビックケミー・ジャパン製)	1.5% (固形分換算)
グリセリン	28.0%

50

トリエチレングリコールモノブチルエーテル	3.0%
オルフィンE1010	0.3%
水	残量

## 【0193】

実施例14

変性PAA-2	2.4% (固形分換算)
AQUACER513 (ビックケミー・ジャパン製)	1.5% (固形分換算)
グリセリン	28.0%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	3.0%
オルフィンE1010	0.3%
水	残量

10

## 【0194】

比較例1

下記の各組成からなる液体組成物を実施例1aと同様にして調製した。

無変性PAA (日東紡績株式会社製のPAA-01)	5.0% (固形分換算)
グリセリン	25.0%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	3.0%
オルフィンE1010	0.3%
水	残量

20

## 【0195】

比較例2

比較例1において、無変性PAAを変性PAA-1に代えた以外は、比較例1と同様にして比較例2の液体組成物を得た。

## 【0196】

比較例3

比較例1において、無変性PAAをジメチル変性PAA (ジメチルAAのモノマー数: AAのモノマー数が、95:5~100:0で、かつそれ以外の変性AAモノマーを含まないもの) に代えた以外は、比較例1と同様にして比較例3の液体組成物を得た。

## 【0197】

比較例4

比較例1において、無変性PAAを添加しない以外は、比較例1と同様にして比較例4の液体組成物を得た。

30

## 【0198】

比較例5

下記の各組成からなる液体組成物を実施例1aと同様にして調製した。

変性PAA-1	2.4% (固形分換算)
グリセリン	28.0%
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	3.0%
オルフィンE1010	0.3%
水	残量

40

## 【0199】

上記の液体組成物の表面張力を協和界面科学社製CBVP-Zにより測定したところ、実施例の1~12の液体組成物および比較例の1~4の液体組成物とのいずれも25~35 dyn/cmであった。

## 【0200】

5. インク組成物の調製

下記の表1に示す各インク組成物を次の操作によって調製した。まず、顔料と樹脂 (スチレン-アクリル酸共重合体) とを混合し、サンドミル (安川製作所製) 中でガラスビーズ (直径1.7mm、混合物の1.5倍量 (重量)) とともに2時間分散させた。その後ガラスビーズを取り除き、他の添加物を加え、常温で20分間攪拌した。10μmのメンブ

50

ランフィルターでろ過し、顔料インクを得た。

【0201】

【表1】

インク組成物	イエロー	マゼンダ	シアン	ブラック
C.I.ピグメントイエロー 74	3.0	—	—	—
C.I.ピグメントレッド 202	—	3.0	—	—
C.I.ピグメントブルー 15:3	—	—	3.0	—
カーボンブラック	—	—	—	3.0
スチレンアクリル酸共重合体	1.0	1.0	1.0	1.0
オルフィンE1010	0.5	0.5	0.5	0.5
グリセリン	15.0	15.0	15.0	15.0
TEGmBE	5.0	5.0	5.0	5.0
トリエタノールアミン	0.9	0.9	0.9	0.9
水	残量	残量	残量	残量
合計	100.0	100.0	100.0	100.0

表中、

TEGmBE : トリエチレングリコールモノブチルエーテル  
 オルフィン E1010 : アセチレングリコール系界面活性剤 (日信化学工業製)

【0202】

#### 4. 評価試験

##### (1) 光沢度試験

実施例 1 a ~ 1 4 および比較例 1 ~ 5 における各液体組成物と、インク組成物とをインクジェットプリンタ (セイコーエプソン株式会社製; MC - 2 0 0 0) に充填し、インクジェット専用紙 (セイコーエプソン株式会社製; PM 写真用紙) に、7 2 0 × 7 2 0 d p i にて、D u t y 4 0 % で印刷を行った。

【0203】

なお、「d u t y」とは、下式で算出される値である。

$$d u t y (\%) = \text{実印刷ドット数} / (\text{縦解像度} \times \text{横解像度}) \times 1 0 0$$

(式中、「実印刷ドット数」は単位面積当たりの実印刷ドット数であり、「縦解像度」お

10

20

30

40

50

よび「横解像度」はそれぞれ単位面積当たりの解像度である。100% dutyとは、画素に対する単色の最大インク重量を意味する。) )

【0204】

得られたそれぞれの記録物の光沢度を次のようにして試験した。村上色材研究社製「GP-200」を用い、12V50W、入射光束絞り直径1mm、反射光絞り直径1.5mm、ND10フィルター、入射角度45度、煽り角度0度で、標準鏡面板を42.5として、光沢度の最高値を測定した。光沢度の最高値が高いほど、光沢付与性が高いことを示す。

【0205】

結果を以下の基準で評価した。

- S : 最高光沢度が50以上
- AA : 最高光沢度が45以上
- A : 最高光沢度が40以上
- B : 最高光沢度が30以上、40未満
- C : 最高光沢度が20以上、30未満
- D : 最高光沢度が10以上、20未満
- E : 最高光沢度が10未満

【0206】

評価結果は表2および表3に示される通りであった。実施例では、液体組成物を印字することにより、非印字部の光沢性が向上した。

【0207】

(2) 発色性試験(普通紙)

実施例1a~14および比較例1~5における各液体組成物とインク組成物とをインクジェットプリンタ(セイコーエプソン株式会社製; MC-2000)に充填し、普通紙(Xerox4024)に、720x720dpiで印刷した。このとき、インク組成物を70% dutyで、これとほぼ同時に液体組成物を10% dutyで印刷した。

【0208】

得られた記録物の光学濃度を測定した。光学濃度は、グレッグ社製グレッグ・マクベスSPM50を用いて、D50光源、フィルターなし、視野角2°にて測定した。

【0209】

結果を以下の基準に従い評価した。

- AA : 着色されていない部分が目視により確認し難く、液体組成物を印字しない場合よりもOD値の増加が0.06以上ある。
- A : 着色されていない部分が目視により確認し難く、液体組成物を印字しない場合よりもOD値の増加が0.03以上ある。
- B : 着色されていない部分が目視により容易に確認でき、液体組成物を印字しない場合よりもOD値の増加が0.03以上ない。

【0210】

評価結果を表2および表3に示す。実施例では、着色されていない部分が目視により確認し難くなり、また、OD値が0.03以上増加した。

【0211】

(3) 不織布が無いキャップの廃液処理性能試験

実施例1a~14および比較例1~5における各液体組成物とインク組成物とをインクジェットプリンタ(セイコーエプソン株式会社製; MC-2000)に充填した後、記録ヘッドのクリーニング(プリンタのクリーニングボタンを1回押す)と、ノズルチェックパターンの印刷とを繰り返した。この試験操作を10回行い、ノズルチェックパターンが正常に印刷されているかを評価し、また、キャップ内の廃液の状態を観察した。10回の試験操作全てにおいてノズルチェックパターンが正常に印刷されていた液体組成物については、さらに90回の試験操作を行い、チェックパターンが正常に印刷されているかを評価し、またキャップ内の廃液の状態を観察した。さらに、90回の試験操作全てにおいてノズ

10

20

30

40

50

ルチェックパターンが正常に印刷されていた液体組成物については、40 の環境下でさらにこの試験操作を100回行い、同様に評価した。

【0212】

以上の結果を以下の基準に従い評価した。

S : 40度の環境下で、試験操作100回全てにおいて、チェックパターンが正常に印刷されており、キャップ内に廃液の滞留がない。

AA : 20度の環境下で、試験操作100回全てにおいて、チェックパターンが正常に印刷されており、キャップ内に廃液の滞留がない。

A : 20度の環境下で、試験操作10回全てにおいて、チェックパターンが正常に印刷されており、キャップ内に廃液の滞留がない。

B : 20度の環境下で、試験操作10回全てにおいて、チェックパターンが正常に印刷されているが、キャップ内に廃液の滞留が若干ある。

C : 20度の環境下で、10回の試験操作においてチェックパターンが正常に印刷できないときがあり、キャップ内に廃液の滞留がある。

【0213】

評価結果は表2および表3に示される通りであった。実施例では、廃液処理性能が優れており、良好なクリーニングが実施できていることがわかる。

【0214】

(4) 不織布が有るキャップの廃液処理性能評価

インクジェットプリンタのキャップに不織布を取り付け、評価(3)と同様の評価を行った。その評価結果は表2および表3に示される通りであった。実施例では、廃液処理性能が優れており、良好なクリーニングが実施できていることがわかる。

【0215】

(5) 印字安定性評価

実施例1a~14および比較例1~5における各液体組成物とインク組成物とをインクジェットプリンタ(セイコーエプソン株式会社製; MC-2000)に充填した後、40の環境下で、720\*720dpiでDuty100%をA4のPM写真用紙に200枚連続印字した。その後、クリーニングすることなく、ノズルチェックパターンを印刷した。さらに、下記評価基準において、Aであった場合には引き続き400枚連続印字(合計で600枚)し、その後、クリーニングすることなく、ノズルチェックパターンを印刷した。それを以下の基準に従い評価した。

AA : 200枚連続印字後と600枚連続印字後のチェックパターンの両方が、正常に印刷されている。

A : 200枚連続印字後のチェックパターンは、正常に印刷されているが、合計600枚連続印字後のチェックパターンは、正常に印刷されていない。

B : 200枚連続印字後のチェックパターンが正常に印刷されていない。

【0216】

評価結果は表2および表3に示される通りであった。

【0217】

【表2】

10

20

30

40

	変成 PAA		変成 PAA モノマー組成比				ポリマー—微粒子
	製造例	含有量 (%)	無変性 AA	ジメチル AA 変成	その他の変性成分		
実施例 1 a	変成 PAA-2	5.0	0	5	5 (ウレア変成)	乳化型エマルジョン	
実施例 1 b	変成 PAA-2	5.0	0	5	5 (ウレア変成)	アルカリ可溶性エマルジョン	
実施例 1 c	変成 PAA-2	5.0	0	5	5 (ウレア変成)	スルホン酸基含有エマルジョン	
実施例 1 d	変成 PAA-2	5.0	0	5	5 (ウレア変成)	AQUACER593	
実施例 2 a	変成 PAA-3a	5.0	0	5	5 (ウレタン変成)	スルホン酸基含有エマルジョン	
実施例 2 b	変成 PAA-3b	5.0	0	3	7 (ウレタン変成)	スルホン酸基含有エマルジョン	
実施例 2 c	変成 PAA-3c	5.0	0	7	3 (ウレタン変成)	スルホン酸基含有エマルジョン	
実施例 3	変成 PAA-4	5.0	0	5	5 (アシル変成)	スルホン酸基含有エマルジョン	
実施例 4	変成 PAA-5	5.0	0	5	5 (マイケル付加変性モノ置換)	スルホン酸基含有エマルジョン	
実施例 5	変成 PAA-6	5.0	0	5	5 (マイケル付加変性ジ置換)	スルホン酸基含有エマルジョン	
実施例 6	変成 PAA-7	5.0	0	5	5 (アルコール変性モノ置換)	スルホン酸基含有エマルジョン	
実施例 7	変成 PAA-8	5.0	0	5	5 (アルコール変性ジ置換)	スルホン酸基含有エマルジョン	
実施例 8	変成 PAA-9	5.0	2	5	3 (ウレア変性)	スルホン酸基含有エマルジョン	
実施例 9	変成 PAA-10	5.0	2	5	3 (ウレタン変性)	スルホン酸基含有エマルジョン	
実施例 1 0	変成 PAA-11	5.0	2	5	3 (アシル変性)	スルホン酸基含有エマルジョン	
実施例 1 1	変成 PAA-12	5.0	2	5	3 (マイケル付加変性モノ置換)	スルホン酸基含有エマルジョン	
実施例 1 2	変成 PAA-13	5.0	2	5	3 (アルコール変性モノ置換)	スルホン酸基含有エマルジョン	
実施例 1 3	変成 PAA-2	2.4	0	5	5 (ウレア変成)	AQUACER593	
実施例 1 4	変成 PAA-2	2.4	0	5	5 (ウレア変成)	AQUACER513	
比較例 1	無変成 PAA-1	5.0	10	0	0	—	
比較例 2	変成 PAA-1	5.0	5	5	0	—	
比較例 3	ジメチル変成 PAA	5.0	0~0.5	9.5~10	0	—	
比較例 4	—	0	0	0	0	—	
比較例 5	変成 PAA-1	2.4	5	5	0	—	

【 0 2 1 8 】

【 冊 3 】

	評価				
	光沢度	発色性	廃液処理性能 (不織布無し)	廃液処理性能 (不織布有り)	印字安定性
実施例 1 a	AA	AA	S	AA	AA
実施例 1 b	AA	AA	S	AA	AA
実施例 1 c	AA	AA	S	AA	AA
実施例 1 d	AA	AA	S	AA	AA
実施例 2 a	AA	AA	S	AA	AA
実施例 2 b	AA	AA	S	AA	AA
実施例 2 c	AA	AA	S	AA	A
実施例 3	AA	AA	S	AA	AA
実施例 4	AA	AA	AA	A	AA
実施例 5	AA	AA	S	AA	AA
実施例 6	AA	AA	AA	A	AA
実施例 7	AA	AA	S	AA	AA
実施例 8	AA	AA	AA	A	AA
実施例 9	AA	AA	AA	A	AA
実施例 1 0	AA	AA	AA	A	AA
実施例 1 1	AA	AA	AA	A	AA
実施例 1 2	AA	AA	AA	A	AA
実施例 1 3	AA	A	S	AA	AA
実施例 1 4	AA	A	S	AA	AA
比較例 1	C	AA	A	B	A
比較例 2	C	AA	A	A	A
比較例 3	C	AA	AA	A	B
比較例 4	E	B	A	A	A
比較例 5	C	A	A	A	A

10

20

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 竹本清彦  
長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

審査官 川村大輔

(56)参考文献 特開2002-337442(JP,A)  
特開平08-174997(JP,A)  
特開平08-020720(JP,A)  
特開平08-081611(JP,A)  
特開平10-095107(JP,A)  
特開平08-282086(JP,A)  
特開平08-020161(JP,A)  
特開2002-201385(JP,A)  
特開2000-263921(JP,A)  
特開2002-302627(JP,A)  
特開2000-034432(JP,A)  
特開2002-137376(JP,A)  
特開2001-315425(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
B41M 5/00、5/50、5/52